



Щелочные металлы: Элементы первой группы

Оглавление

Первые представления об элементах 1-ой и 2-ой группы.....	3
Свойства элементов 1-ой группы.....	4
Свойства щелочных металлов.....	7
Минералы щелочных металлов.....	9
Получение щелочных металлов.....	10
Применение щелочных металлов.....	11
Взаимодействие щелочных металлов с простыми веществами.....	13
Взаимодействие щелочных металлов со сложными веществами.....	16
Особые свойства лития.....	18
Особые свойства рубидия и цезия.....	20
Галогениды щелочных металлов.....	21
Оксиды, пероксиды и гидроксиды щелочных металлов.....	22
Получение соды и щелочи.....	25
Малорастворимые соли.....	28
Комплексы щелочных металлов.....	29

Первые представления об элементах 1-ой и 2-ой группы

Тема сегодняшней лекции — элементы первой группы, или щелочные металлы. Мы немножко поговорим о том, что такое s-блок, и перейдем к обсуждению химии элементов 1-ой группы. Рассматривать эту группу и все последующие мы будем по такой очередности: свойства элементов, свойства простых веществ, их химические свойства, затем классы соединений, которые они образуют, а также поговорим об особенных соединениях и основных тенденциях в изменениях их свойств.

	H				(H)	He				
s-металлы	Li	Be			B	C	N	O	F	Ne
	Na	Mg			Al	Si	P	S	Cl	Ar
	K	Ca	d-block		Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
	Rb	Sr		In	Sn	Sb	Te	I	Xe	
	Cs	Ba		Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn	
Fr	Ra									

Щелочные металлы

Щелочноземельные металлы

Активнi

На рисунке изображена часть периодической таблицы, которая представлена как выжимка из длиннопериодической формы, где можно явно видеть s-блок и p-блок периодической таблицы. d-блок показан сжатым квадратиком, хотя, конечно, по масштабам он намного больше (в него входит 30 элементов). f-блок здесь не указан, но, как Вы знаете, он находится ниже. То, что Вы видите на этой картинке, — это набор элементов, о которых мы будем говорить в самое ближайшее время.

Итак, работаем с s-блоком. В него формально входит водород, потому что он также является s-элементом, и затем элементы, составляющие первую и вторую группу. Они являются металлами, свойства которых более менее похожи, хотя и не одинаковые. s-блок разделяется на некоторые подблоки. Элементы с лития по цезий называются **щелочными металлами**. Формально к этой группе нужно было бы отнести еще и франций (конечно, он туда и относится), но рассматривать его химию — дело совершенно неблагоприятное, потому что это крайне неустойчивый элемент (самый живучий его изотоп имеет время полураспада около 20 минут). Вторая группа менее однородна. Как

Вы видите, здесь, среди элементов с бериллия по барий, выделяют группу **щелочноземельных металлов** (к ним относят кальций, стронций, барий). Нетрудно заметить, что групповое название трех элементов второй группы очень похоже на групповое название элементов первой группы, что может говорить о том, что щелочноземельные металлы «дружат» своими свойствами с щелочными металлами. По крайней

мере, щелочноземельные металлы образуют более-менее растворимые в воде **основания**, которые являются **сильными щелочами**.

Иногда к блоку щелочноземельных металлов приплюсовывают магний. Это очень спорное замечание, потому что $Mg(OH)_2$ уже не является такой сильной щелочью. Бериллий вообще проявляет обособленные свойства, причину проявления которых мы рассмотрим позже.

Свойства элементов 1-ой группы

Сейчас мы переходим к обсуждению того, что представляют собой элементы первой группы, или щелочные металлы от лития до цезия.

Давайте разберемся, почему элементы этой группы получили такое название. Дело в том, что гидроксиды этих металлов являются **едкими щелочами**, поэтому сами металлы получили соответствующее название — **щелочные**.

	Li	Na	K	Rb	Cs
Электр. конф.	$[He]2s^1$	$[Ne]3s^1$	$[Ar]4s^1$	$[Kr]5s^1$	$[Xe]6s^1$
R_M (Å)	1.52	1.86	2.31	2.44	2.62
R_{M^+} (Å)	0.74	1.02	1.38	1.49	1.70
I_1 (эВ)	5.38	5.12	4.33	4.17	3.90
χ^P	0.98	0.93	0.82	0.82	0.70
χ^{A-R}	0.97	1.01	0.91	0.89	0.86
С.О.	0, +1	0, +1	0, +1	0, +1	0, +1

Итак, давайте повторим еще раз. В эту группу входят: **литий, натрий, калий, рубидий, цезий**. У них у всех очень простая электронная конфигурация, смысл которой заключается в следующем: существует один электрон на s-орбитали, которая следует за заполненным электронным уровнем, предшествующего этому металлу инертного газа. Поэтому и принцип построения химии этих элементов очень прост: один электрон очень легко убрать, потому что он не так хорошо связан с ядром. Формально говоря, один электрон можно и прибавить, чтобы завершить электронную конфигурацию, но по энергетическим соображениям это сделать намного труднее, потому что электрон нужно посадить на ту же орбиталь, на которой уже есть электрон (надо преодолеть **межэлектронное отталкивание**) и произвести **спаривание электронов** (а этот процесс крайне энергетически не выгоден).

Теперь давайте поглядим на атомные и ионные радиусы, которые растут по мере движения по подгруппе сверху вниз. Посмотрим в графическом изображении тенденцию изменения атомного радиуса (рис.1).

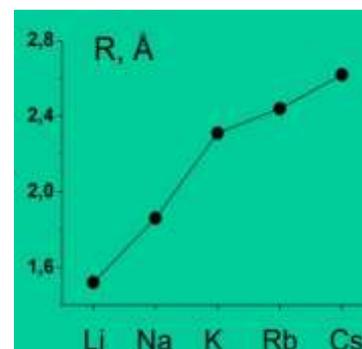


Рис. 1

Здесь следует отметить, что как бы мы ни старались, а построить прямую в координатах радиус/номер периода нахождения металла не получится. Переход от натрия к калию, — это разница всего в восемь элементов, но подъем на графике координатной кривой получается достаточно крутым. Переход от калия к рубидию, — это разница в 18 элементов, здесь приращение оказывается не таким уж и большим. **В чем же дело?** Причину нужно искать в таблице Менделеева, в её строении. Если посмотреть, что такое переход от калия к рубидию, то хорошо видно, что между калием и рубидием находятся d-элементы четвертого периода, так называемые 3d-элементы. 3d-орбитали формируются, заполняются электронами, но проблема в том, что валентная s-орбиталь начинает «затягиваться» под этот d-подуровень. Всё это приводит к так называемому **d-сжатию**.

Если мы говорим об изменении радиуса, то параллельно удобно рассматривать изменение первого потенциала ионизации (рис.2).

Вообще, сам по себе, для щелочных металлов первый потенциал ионизации не велик, поэтому атомы легко ионизируются с образованием $M(+)$. Первый потенциал ионизации падает от лития к натрию, затем сильнее к калию, а затем к рубидию и цезию. Если сравнить тенденции, связанные с изменением радиуса, опираясь на периодическую таблицу, то затем очень легко объяснить, почему именно таким образом меняется первый потенциал ионизации. Если полезем посмотреть значения для второго потенциала ионизации, то увидим, что они очень высоки. Поэтому в реально осуществимых условиях ион $M(2+)$ не образуется.

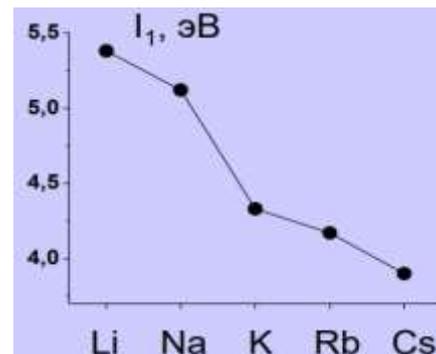


Рис. 2

А что же с ионным радиусом? Обратите внимание, что ионные радиусы щелочных металлов в газовой фазе существенно меньше металлических, что связано с потерей единственного валентного электрона, но они все равно закономерно возрастают от $Li(+)$ до $Cs(+)$. Так-с, а если эти ионы отправить в воду? Вы же понимаете, что в отличие от газовой фазы, они уже будут не свободными, а **гидратированными** (злая вода в силу своей полярности облепит собой несчастные катионы).

Итак, атомный радиус увеличился, ионный радиус увеличился, так, поди, и гидратированный радиус будет увеличиваться?! Но не торопитесь, т.к. сейчас нас ждет неприятный сюрприз. На маленьком катионе лития сконцентрируется чудовищно сильный положительный заряд, на который, как пчелы на мед, слетится огромное количество молекул воды, настолько огромное, что все они не уместятся. Ну, теперь, как Вы догадались, чтобы молекулы воды и катион лития могли нормально провзаимодействовать, катион лития надо «растянуть», сделать больше. В итоге эти молекулы так растягивают катион лития, что даже катион цезия в гидратированном виде становится меньше!

Расчеты показали, что катион лития в растворе окружен 26 молекулами воды, из которых лишь 4 находятся в первой координационной сфере. Кстати, поэтому-то мно-

гие соли лития, в том числе хлорид, перхлорат и сульфат, а также гидроксид выделяются из растворов в виде кристаллогидратов. Хлорид $\text{LiCl}\cdot\text{H}_2\text{O}$ обезвоживается при 95, $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ — при 110, а $\text{LiClO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ — лишь при 150 °С. Помните это при написании химической олимпиады!

Различие радиусов гидратированных ионов приводит к разнице в биологической роли щелочных металлов. Так, обладающие небольшим радиусом ионы калия (а также рубидия и цезия) проходят сквозь клеточную мембрану и накапливаются внутри клетки, а имеющие большой размер ионы натрия (и лития) — снаружи. Близость свойств ионов натрия и лития обуславливает их взаимозаменяемость в организме.

Следующая картинка показывает тенденцию в изменении относительной электроотрицательности (рис.3):

Черным цветом показана относительная электроотрицательность по Полингу, красным — по Оллреду-Рохову. Различие в них такое: электроотрицательность по Полингу — это экспериментальные значения (это та электроотрицательность, которая взята из термодинамических данных), по Оллреду-Рохову она расчетная и учитывает электронное строение, константу экранирования и эффективный заряд. Но, в общем, можно сказать, что электроотрицательность от лития к цезию существенным образом падает, несмотря на то, что эти две кривые явным образом не совпадают. Падение электроотрицательности означает следующее: чем ниже металл в периодической таблице,

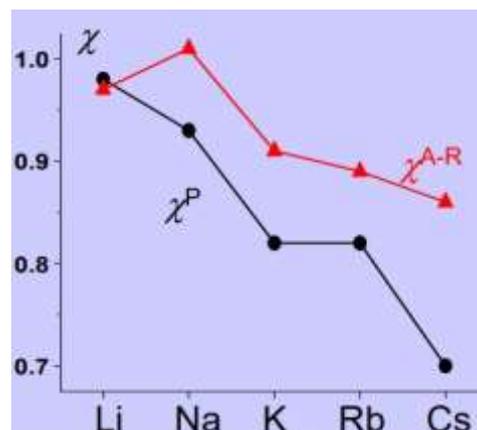


Рис. 3

тем больше он стремится отдать свои электроны, образуя связь с другими элементами.

Если мы говорим о том, что, например, щелочные металлы вступают во взаимодействие с галогенами, то, можно сказать, что цезий легче отдаст свой электрон в пользу электронной оболочки галогена, чтобы образовать ионную связь, чем, например, литий. «Легче», «тяжелее» — это, конечно, хорошие слова, но если мы посмотрим на абсолютную шкалу, на сами значения электроотрицательностей, то увидим, что они все меньше единицы. Это говорит о том, что **все щелочные металлы электроотрицательными элементами не являются**. Иногда используется противоположный термин, немного жаргонный, — «электроположительные металлы». Термин «электроположительные металлы» мог бы относиться ко всем представителям элементов 1-ой группы.

Также отметим, что есть такое понятие, как основные степени окисления. Они, кстати, тут абсолютно понятные: 0 (когда речь идет о свободном металле) и +1 (так и хочется сказать, что эта степень окисления относится ко всем соединениям). Конечно, нельзя считать, что +1 относится ко всем соединениям, т.к. есть своего рода исключения, о которых мы поговорим чуть позже.

Свойства щелочных металлов

Переходим к свойствам металлов, т.е. простых веществ.

	Li	Na	K	Rb	Cs
Т.пл. (°C)	180	98	64	40	29
Т.кип. (°C)	1342	883	759	688	671
d (г/см ³)	0.53	0.97	0.86	1.53	1.90
E _{M+/M} (В)	-3.04	-2.71	-2.94	-2.92	-3.03
$\Delta_{\text{ат}}\text{H}^0_{298}$ (кДж/моль)	161	108	90	82	78
E _{M-M} (кДж/моль)	110	74	55	49	44

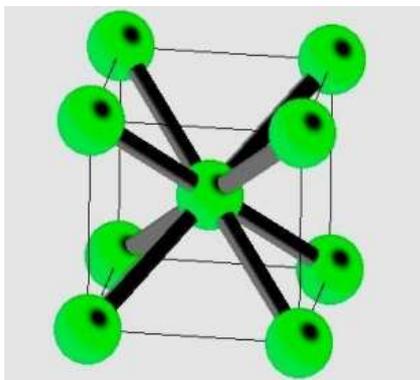
Цвет в пламени Красный Желтый Фиолетовый Розовый Голубой

Активация JV
раздел "Параметры"

Эти металлы мягкие, их очень легко разрезать скальпелем. Также они не всегда могут находиться в твердом состоянии. Если Вы посмотрите на температуру плавления цезия и еще учтете возможность переохлаждения, то легко понять, почему расплавленный цезий, запаянный в ампулу, долгое время остается жидким. Кстати, переохладить можно и рубидий и наблюдать ампулы с жидким рубидием. Наблюдать нужно очень осторожно, т.к. жидкий рубидий и цезий страшно реакционноспособны, и вскрытие ампулы в неконтролируемых условиях может привести к возгоранию или даже взрыву.

Отметим, что температуры кипения и плавления этих металлов плавно убывают (рис.4).

Понятно, что если эти металлы имеют одну кристаллическую структуру (а в данном случае это правда? только за исключением лития), то можно очень легко представить себе следующее.



Электронів мало, валентний електрон один. Центральний атом повинен образувати восьми хімічних зв'язків з оточуючими його сусідами, а електрон тільки один. Понятно, що в металах відбувається вільне переміщення електронів (ведь була навіть модель електронного газу), і воно тим легше, чим більше вільного простору. Якщо ми збільшимо розмір атома, збільшимо радіус, то ми ослабимо зв'язок між цими умовно атомними сферами, їх взаємодія буде все гірше і гірше, тому невелике підвищення температури призводить до колева-

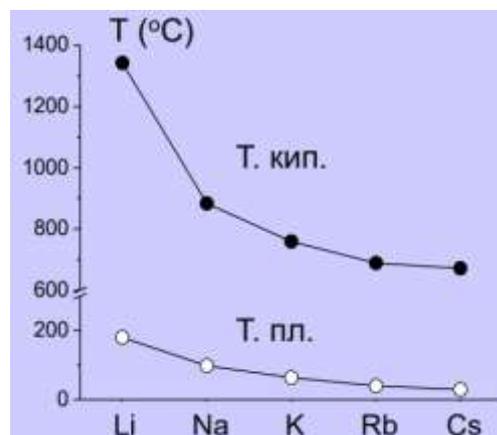


Рис. 4

небольшое повышение температуры приводит к колеба-

ниям атомов, и они перестают соблюдать эту пространственную конфигурацию, дальнейший порядок теряется, образуется жидкое вещество.

Металлы очень легкие! Посмотрите на плотность, и Вы увидите, что три металла из пяти легче воды. То есть, если бы они с водой не взаимодействовали, то они бы на ней плавали.

Посмотрим на электродные потенциалы (рис.5).

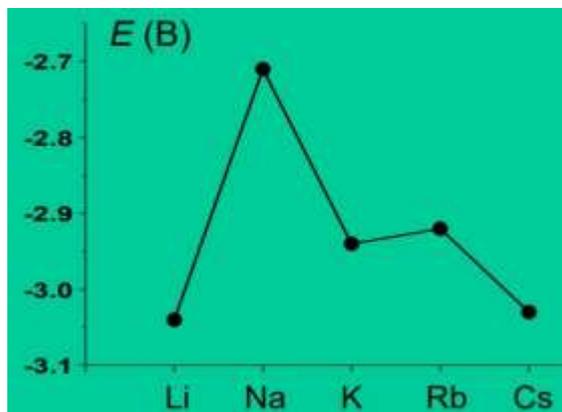


Рис. 5

Это очень сильно отрицательные величины, но систематики, на первый взгляд, в этих потенциалах нет! Её нет как таковой, потому что при анализе потенциалов необходимо учитывать некоторые его составляющие. Ведь потенциал мы рассматриваем в водном растворе, значит, мы еще учитываем гидратацию, энергию разрушения кристаллической решетки и т.д. Каким-то образом все эти энергии наслаиваются друг на друга и образуют такой необычный по форме график.

Энергия атомизации очень мала. Это понятно, потому что довольно легко разрушить кристаллическую структуру. Энергия связи внутри решетки тоже очень невелика — для цезия это всего лишь 44 кДж/моль.

Последнее важное свойство, которое мы рассматриваем, — это окраска пламени. Почему мы её видим? Дело в том, что щелочные металлы, находясь в состоянии одноатомного пара, при тепловом воздействии переходят в возбужденное состояние: валентный электрон с s-подуровня переходит на p- и d-подуровень. Такое состояние крайне неустойчиво, и атом возвращается в основное состояние, испуская квант света определенной длины волны. Если его энергия оказывается в видимой части спектра и имеет высокую интенсивность, это приводит к появлению окраски.

Минералы щелочных металлов

Щелочные металлы каким-то образом присутствуют в природе, а ведь еще их как-то добывают. Здесь приведен некоторый список минералов, которые существуют у лития, натрия, калия. Сразу отметим, что рубидий и цезий своих значительных минералов не имеют, эти металлы в основном сопутствуют калию.

Li Сподумен $\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$	K Сильвин KCl
Na Галит NaCl	Карналлит $\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
Мирабилит $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	Сильвинит $\text{KCl} \cdot \text{NaCl}$
Чилийская селитра NaNO_3	Rb, Cs
Бура $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	Сопутствуют калию
Криолит Na_3AlF_6	



Галит



Чилийская селитра

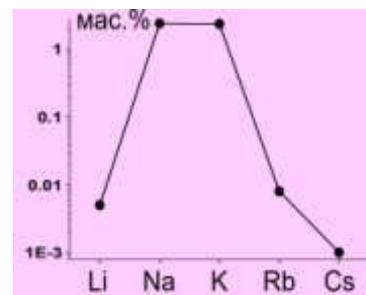
Все эти минералы делятся на два типа. Первый тип минералов — **солеобразующие**, они наиболее характерны для натрия и калия. На правом рисунке показан фрагмент озера, где добывают NaNO_3 в Чили. На левой картинке показан галит (NaCl), который порой бывает очень красивым, стеклообразным.

У калия тоже много минералов: сильвин, карналлит, сильвинит. Разумеется, например, сильвин, сильвинит — это нечистые NaCl и KCl , они содержат примеси других элементов, поэтому имеют очень красивую окраску.

Другой тип минералов в основном характерен для лития, но известен также для калия и натрия, — это минералы **силикатной группы**. Например, для лития существует минерал сподумен $\text{LiAl}(\text{Si}_2\text{O}_6)$. Известны силикаты, связанные с натрием и калием — ортоклаз $\text{K}(\text{AlSi}_3\text{O}_8)$, мусковит $\text{KAl}_2(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})(\text{OH})_2$. Есть очень странные минералы, которые сочетают в себе силикаты и соли, такие как сульфаты и хлориды, например, минерал лазурит. Он содержит и литий, и натрий, но поскольку он также имеет полисульфидные включения, то обладает интенсивным сине-фиолетовым цветом.

Вот из этих минералов добывают металлы, но добывают в разных количествах в соответствии с тем, сколько их находится в природе:

Добывают все пять элементов. Рубидий и цезий намного дороже, потому что их нужно извлекать в малых количествах из тех руд, где они находятся в виде примесей к солям калия. Литий существует отдельно, его производство никак не связано с производством остальных металлов. Кстати, натрий существенно дешевле калия, это связано с технологией его получения. Надо отметить, что соединений франция в природе почти нет.



Получение щелочных металлов

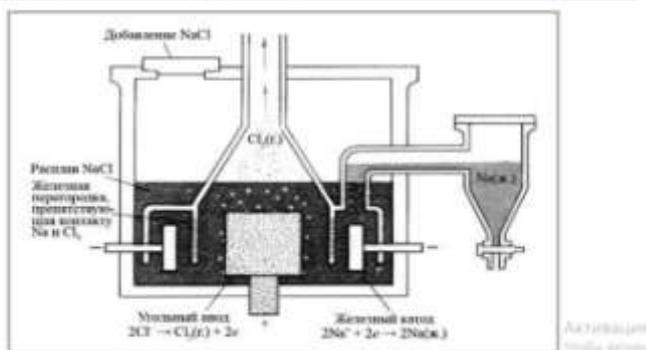
Промышленное получение натрия разработано очень хорошо. Это так называемый **процесс Даунса**. Суть его заключается в том, что происходит электролиз расплава хлоридов натрия и кальция при температуре $580\text{ }^{\circ}\text{C}$. Причина добавления хлорида кальция — понизить температуру плавления хлорида натрия, который иначе будет плавиться при $801\text{ }^{\circ}\text{C}$:

Промышленное получение натрия (процесс Даунса):

Электролиз расплава $\text{NaCl} + \text{CaCl}_2$ при $580\text{ }^{\circ}\text{C}$

На катоде: $\text{Na}^+(\text{ж}) + \text{e}^- = \text{Na}(\text{ж})$

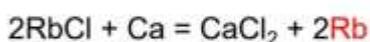
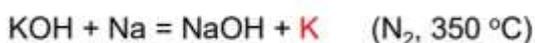
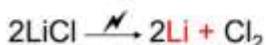
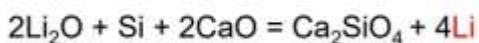
На аноде: $2\text{Cl}^-(\text{ж}) = \text{Cl}_2(\text{г}) + 2\text{e}^-$



Зачем вообще нужно понижать температуру? Зачем нужна эта эвтектическая смесь? Ясно, что натрий — это агрессивный химикат: чем выше температура, тем сильнее этот товарищ будет показывать свою агрессивность. Также, чем выше температура, тем труднее его собрать живым и невредимым. Поэтому температуру стараются понижать. А сам процесс очень простой: на катоде выделяется жидкий натрий, на аноде выделяется хлор в виде газа, затем они разделяются в пространстве, натрий поднимается за счет того, что он легкий, а затем собирается. Сталь при получении натрия используется специальная: она сделана таким образом, чтобы химическая устойчивость была настолько высока, чтобы натрий даже при повышенной температуре на неё не действовал.

Что касается других металлов, то у них есть свои методы получения:

Получение других щелочных металлов:



Кристаллы Cs

Применение щелочных металлов

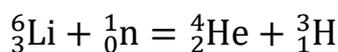
Литий. Довольно широко используется в качестве припайки к алюминию и соответствующих алюминиевых сплавов, которые, в свою очередь, идут на производство различного рода конструкций. Соли лития используются в химических источниках тока. Где же используется гидроксид лития? Его молярная масса составляет 24 г/моль, на единицу массы — это самый лучший поглотитель CO_2 . Зачем это нужно? Подводная лодка, космический корабль. Гидроксид лития там просто незаменим, именно там, где нужно максимум поглощения, минимум массы. Итак, **LiOH — лучший поглотитель CO_2 .**

Также соли лития довольно узкое применение в психиатрии. Они прописываются в основном людям, страдающим всяческими психическими расстройствами.

Теперь немножко расскажу о том, почему работы по разделению изотопов лития были страшно засекречены, и зачем это всё было нужно? Кстати, у лития два основных изотопа: 6 и 7. Я надеюсь, всем понятно, что разделить их легко, потому что у них колоссальная разница в массе. Т.е. достаточно сделать газообразное соединение лития, накачать его в башню и оставить. Тогда молекулы с литием-7 останутся внизу, а с литием-6 — вверху. Зачем всё это было нужно?

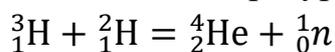
Гидрид лития (где литий-6, а водород-2) — это начинка водородной бомбы. Так, теперь два слова о том, что происходит (происходило, слава тебе Господи) при взрыве водородной бомбы. В роли детонатора водородной бомбы была всегда плутониевая или урановая бомба.

Внутри водородной бомбы взрывается ядерная бомба, возникает поток нейтронов и идет следующая реакция:



Нейтрон сливается с ядром лития-6, в результате получается гелий-4 и нуклид водорода-3 (тритий). Смотрите: у нас теперь есть дейтерий и тритий. При взрыве ядерной бомбы создаются чудовищные давления и температуры (при протекании термоядерной реакции произведение температуры на давление должно составлять порядок 10^{10} в 13-15 степени, страшно представить, что это такое).

В условиях этих огромных давлений и температур происходит следующая реакция:



Сливаются ядра 3-его и 2-го водорода, получается ядро гелия (вот оно необычное, т.к. образуется с колоссальным дефектом массы. Куда девается масса? Превращается в энергию!) и радостно вылетает нейтрон. В этом процессе выделяется **огромная энергия**, которая на порядки больше, чем при ядерном взрыве.

Натрий. В ряде процессов играет роль восстановителя, в расплавленном виде используется в контуре охлаждения ядерного реактора.

Из воспоминаний Соловьева С.Н. «В одной из ядерных стран была испорчена партия натрия порядка 3 тонн (видимо, хранили неправильно, он оброс пленкой). Не нашли лучшего решения, как поднять эту партию вертолетом и бросить в глухом месте в озеро. Взрыв водорода был слышен на 100 км. Количество щелочи, которое при этом получилось, достаточно, чтобы вся рыба всплыла брюхом кверху».

Гидроксид натрия, карбонат натрия — нейтрализация промышленных стоков, чистящие и моющие составы, производство мыла и моющих средств. Это самые широко используемые соединения после серной кислоты.

Гидриды и комплексные гидриды являются мощными восстановителями в органической химии.

Хлорид калия и нитрат калия входят в состав типичных распространенных калиевых удобрений.

Наконец, отметим, что у **цезия** самая маленькая работа выхода электрона, т.к. у него практически самая маленькая электроотрицательность. Он до сих пор используется в **фотоэлементах**.

Взаимодействие щелочных металлов с простыми веществами

1. Взаимодействие с кислородом.

В соприкосновении с воздухом свежие разрезы натрия и калия (в меньшей степени и лития) тотчас покрываются рыхлой пленкой продуктов окисления.

Литий образует нормальный оксид: $4\text{Li} + \text{O}_2 = 2\text{Li}_2\text{O}$, натрий образуется пероксид при нагревании порядка 350 градусов: $2\text{Na} + \text{O}_2 = \text{Na}_2\text{O}_2$. Калий, рубидий и цезий в этих условиях образуют надпероксиды: $\text{Me} + \text{O}_2 = \text{MeO}_2$ ($\text{Me} = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$)

Пероксиды и надпероксиды имеют специфическую окраску. Если пероксид натрия – вещество белого цвета, то соединения калия, рубидия, цезия окрашены. Они окрашены в оранжевый цвет (или желто-оранжевый, кто как воспринимает). Но для химика это важная подсказка: если Вы видите, что образец калия покрыт оранжевыми или желто-оранжевыми кристаллами, то берете «ноги в руки» и несёте его на утилизацию. Таким образом, им пользоваться уже нельзя, т.к. надпероксид – потенциально опасное вещество.

Ввиду этого щелочные металлы хранят обычно под слоем керосина. Натрий и калий, нагретые на воздухе, легко загораются, а рубидий и цезий самовоспламеняются уже при обычной температуре.

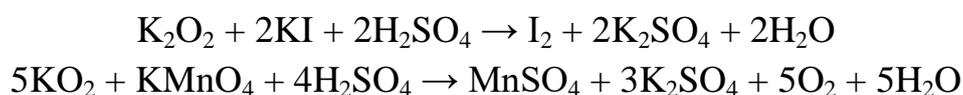
Ещё более опасные вещества — озониды. Но, слава тебе Господи, они не могут образоваться сами по себе, скажем, действием кислорода воздуха на металлический калий, цезий, рубидий, даже если Вы проводите реакцию в грозовую погоду, и озон образовался естественным путем. Они образуются иначе — действием озона на твердый гидроксид:



Активационный барьер этой реакции невелик — всего лишь 3 ккал/моль, что говорит о том, что реакция протекает достаточно легко. Сам озонид калия представляет собой красное кристаллическое вещество и является сильнейшим окислителем. При хранении KO_3 медленно разлагается: $2\text{KO}_3 = 2\text{KO}_2 + \text{O}_2 + 11$ ккал.

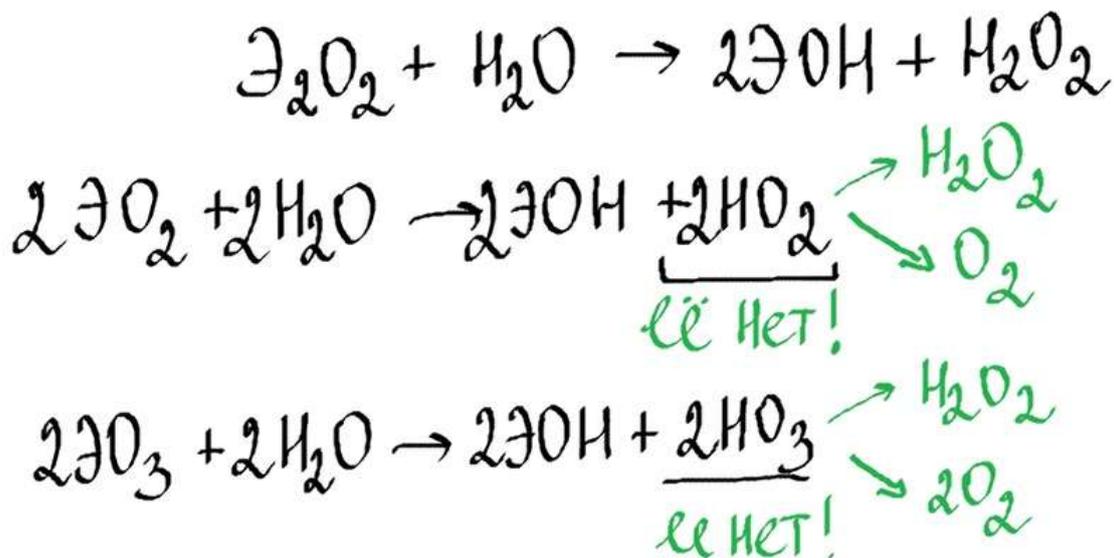
Озониды — взрывчатые вещества. Надо отметить, что озониды известны для калия, рубидия, цезия. Озониды лития и натрия не формируются в таких условиях, и, по всей видимости, озониды лития и натрия до сих пор неизвестны.

Пероксиды, надпероксиды, озониды содержат кислород в промежуточной степени окисления, поэтому обладают двойственной окислительно-восстановительной активностью, т.е. могут быть как окислителями (если в реакцию с ними вступают легко окисляемые соединения, например, анион иода), так и восстановителями (при контакте с сильными окислителями) — в этом случае продуктом их окисления является молекулярный кислород:



Пероксиды, надпероксиды, озониды можно до некоторой степени рассматривать как соли очень слабых кислот. В случае пероксида — это реально существующая кислота H_2O_2 , а в случае надпероксидов и озонидов — это неспособные к существованию в реальной жизни HO_2 и HO_3 .

Поскольку это соли слабых кислот, то, естественно, мы должны напрямь извилины и вспомнить, что такие соединения **обязаны гидролизаться по аниону**, при этом в некоторых случаях еще идет и диспропорционирование:



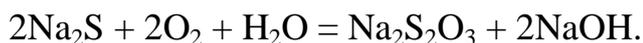
В случае пероксида в результате гидролиза образуется щелочь и H_2O_2 , а в случае надпероксида и озонида возможно получение смеси веществ, в которой обязательно будет и перекись водорода, и кислород.

2. Взаимодействие с серой.

Опыт проводится при растирании щелочных металлов с порошком серы. Данная реакция в результате заканчивается взрывом: $2\text{Me} + \text{S} = \text{Me}_2\text{S}$.

Возможно образование полисульфида. Для получения чистого сульфида натрия реакцию проводят **в жидком аммиаке**.

Следует отметить, что сульфиды всех щелочных металлов представляют собой белые твердые вещества, постепенно разлагающиеся на воздухе. Они растворимы в воде и для них известны следующие кристаллогидраты: $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, $\text{K}_2\text{S} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{Rb}_2\text{S} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cs}_2\text{S} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. В результате гидролиза их растворы имеют сильнощелочную среду. Под действием кислорода воздуха постепенно идет окисление с образованием тиосульфата:

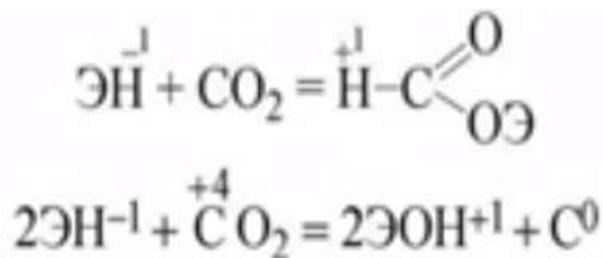


3. Взаимодействие с водородом.

При нагревании в атмосфере водорода литий и его аналоги образуют гидриды (ЭН), имеющие характер типичных солей: катион Э и анион Н.



Гидриды — это очень мощные восстановители. При контакте с водой они бурно выделяют **водород**: $\text{ЭН} + \text{H}_2\text{O} = \text{ЭОН} + \text{H}_2$. Также гидриды могут восстановить углекислый газ до сажи, либо до соединений, где углерод проявляет степень окисления ниже, чем +4:

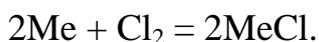


Энергия кристаллической решетки гидридов уменьшается при увеличении радиуса катиона. Поэтому устойчивость гидридов возрастает в ряду: $\text{КН} — \text{NaН} — \text{LiН}$. Гидрид лития плавится без разложения при 688°C , а гидриды натрия и калия разлагаются уже при 350°C . Это можно использовать для очистки лития от следов натрия и калия.

4. Взаимодействие с галогенами.

Фтор не рассматриваем, слишком активный.

При наличии следов влаги щелочные металлы воспламеняются в атмосфере хлора:



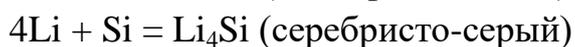
Честно говоря, галогениды щелочных металлов простой реакцией металла с галогеном не получают, ведь, на самом деле, гораздо проще получить галогениды реакциями карбонатов с соответствующими кислотами. Но, в принципе, такие реакции существуют. Взаимодействие цезия, рубидия и калия с жидким бромом сопровождается сильным взрывом, тогда как Na и Li при обычных температурах реагируют только поверхностно. С йодом реакции протекают подобным образом, но менее энергично. Во всех случаях взаимодействия с галогенами приводят к ЭГ.

5. Взаимодействие с азотом.

В обычных условиях возможна реакция $6\text{Li} + \text{N}_2 = 2\text{Li}_3\text{N}$, которая протекает достаточно медленно. Её скорость увеличивается лишь при температуре порядка 300°C . Возможна реакция с натрием. Она протекает исключительно при электрическом разряде при нуле градусах по Цельсию. Получившийся нитрид натрия присоединяет к себе азот и образует азид натрия: $\text{Na}_3\text{N} + 4\text{N}_2 = 3\text{NaN}_3$.

Тяжелые щелочные металлы нитридов не образуют. Устойчивость нитридов возрастает с уменьшением размера катиона металла.

6. Взаимодействие с кремнием.

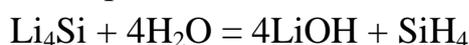


обе реакции протекают при 600°C по Цельсию

Следует иметь в виду, что силициды типа MeSi чрезвычайно чувствительны к влаге, а их взаимодействие с водой имеет взрывной характер:



Гидролиз остальных силицидов проходит относительно спокойно:

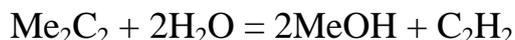


7. Взаимодействие с углеродом.

Карбиды образуются только при участии лития и натрия. Это карбиды состава Me_2C_2 , бесцветные кристаллические вещества. Выход у таких реакций маленький.

Калий, рубидий, цезий (тяжелые щелочные металлы) с углеродом образуют, так называемые, включения: C_nM ($n = 8, 24, 36, 48, 60\dots$). В этих соединениях щелочной металл занимает пространство между слоями графита.

Карбид лития и натрия взаимодействует с водой:

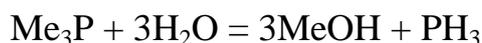


(медленный доступ воды, иначе взрыв - мало не покажется).

8. Взаимодействие с фосфором.



Фосфиды подвергаются гидролизу:



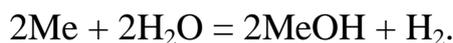
9. Амальгамы

Сплавы щелочных (и других) металлов со ртутью называют амальгамами. Амальгама натрия - удобный восстановитель при проведении синтеза в водном растворе, так как она, в отличие от металла, спокойно разлагается водой. Обычно амальгаму готовят, постепенно добавляя мелконарезанный натрий к сухой ртути и осторожно перетирая смесь в ступке. Амальгама натрия находит широкое применение в лабораторной практике в качестве восстановителя. В состав амальгамы натрия входят различные интерметаллиды, например, Na_5Hg_8 , Na_3Hg . Амальгамы, содержащие более 2% натрия при комнатной температуре, становятся твердыми.

Взаимодействие щелочных металлов со сложными веществами

1. Взаимодействие с водой.

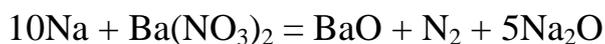
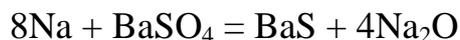
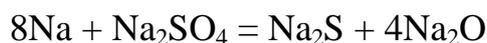
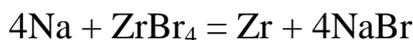
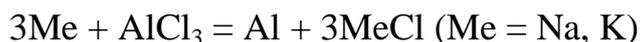
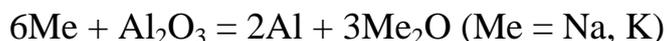
Все щелочные металлы взаимодействуют с водой, выделяя водород:



Эта экзотермическая реакция протекает очень быстро, натрий часто воспламеняется, а более тяжелые металлы реагируют со взрывом. Относительно низкая активность лития по отношению к воде определяется прежде всего кинетическими, а не термодинамическими причинами: литий более твердый из щелочных металлов и имеет самую высокую температуру плавления, поэтому он медленнее дробится на капли и реагирует спокойнее других щелочных металлов.

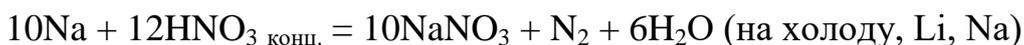
Литий, натрий, калий хранят под слоем органического растворителя непродолжительное время. Диффузия воздуха через слой растворителя вызывает окисление поверхности натрия и калия с образованием перекисных соединений. Если такой металл начать резать, можно инициировать реакцию между пероксидом натрия и натрием. Поэтому для продолжительного хранения лучше использовать запаянные ампулы.

2. Взаимодействие с солями и оксидами:



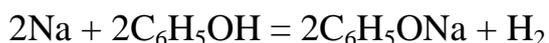
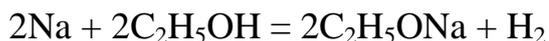
3. Взаимодействие с кислотами.

Щелочные металлы активно взаимодействуют с кислотами, но т.к. эти реакции часто протекают очень бурно, то они не имеют практического значения:



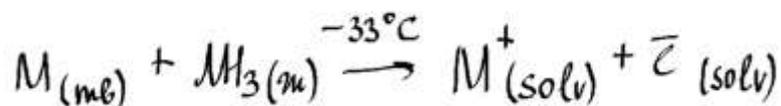
Однако при использовании концентрированных кислот металл покрывается на поверхности пленкой соли, нерастворимой в этой безводной среде, что препятствует дальнейшему протеканию процесса.

4. Взаимодействие с органическими веществами.



5. Взаимодействие с аммиаком.

Если мы возьмем щелочной металл (например, натрий) в твердом виде, возьмем жидкий аммиак (не раствор, а именно сжиженный: температура сжижения аммиака составляет около -33°C), а затем в жидкий аммиак кинем кусочек натрия, то услышим хлопок, возможно даже увидим небольшую вспышку, поскольку данная реакция сильно экзотермичная. Происходит следующая вещь: из металла получается сольватированный аммиаком катион, и электрон, который отдает металл для того, чтобы перейти в катион, также сольватируется аммиаком:



В результате этого взаимодействия мы будем наблюдать растворение металла и образование темно-синего раствора. Ясно, что такой раствор будет обладать достаточно низкой электропроводностью, т.к. электрон не свободный, а сольватированный молекулами аммиака, которые, кстати, между собой будут образовывать устойчивые водородные связи.

Если теперь в этот раствор мы добавим катализатор (например, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), то тут же образуется амид натрия, и выделится газообразный водород.

Особые свойства лития

Давайте перейдем к особенностям лития. Если говорить о совокупности щелочных металлов (от лития до цезия), то, наверное, можно сказать следующее: есть некоторая специфика лития, связанная с тем, что при заряде +1 у него довольно маленький радиус, и, поэтому **плотность заряда немножко больше**. Также нужно отметить, что литий очень маленький, значит, **очень жесткий**, мало поляризуемый. Из-за этого есть некоторые свойства, которые не сильно, но все-таки отделяют его от остальных щелочных металлов.

Одна из очень интересных реакций заключается в том, что литий образует нитрид лития Li_3N ($6\text{Li} + \text{N}_2 = 2\text{Li}_3\text{N}$), вещество красно-коричневого цвета. Остальные щелочные металлы при нормальных условиях не реагируют с азотом, заставить их это делать можно только лишь при хорошем нагревании. Почему? На самом деле, это определяется кинетическими причинами, а не термодинамическими.

Вот, например, если взять натрий и калий, сделать из них жидкую эвтектику, то она тоже будет реагировать с азотом, образуя некоторую субстанцию сине-фиолетового цвета, которая представляет собой некоторый совместный нитрид натрия и калия. Поэтому те, кто работают с веществами в инертной атмосфере, знают, что натрий-калиевую эвтектику никогда не хранят в азотном боксе, хранят в аргоновом (в азотном боксе она будет вступать в реакцию с азотом).

Еще одна особенность лития заключается в том, что он очень хорошо реагирует с углем и образует карбиды. Они не очень устойчивы, гигроскопичны, но, тем не менее факт заключается в том, что они образуются.

Еще одна интересная особенность лития заключается в том, что он способен образовывать довольно большое количество плохо растворимых в воде соединений. Это, например, фосфат или моногидрофосфат (дигидрофосфат, кстати, растворим в воде). Эти соли достаточно легко получить обменными реакциями. Еще одно известное и малорастворимое соединение – фторид лития. Плохой растворимостью этого соединения пользуются в препаративной химии. Также плохо растворим карбонат лития. Всё это связано с тем, что у данных солей наблюдается очень большое значение энергии кристаллической решетки.

Еще одно свойство, которое отличает литий от всех прочих металлов первой группы — это свойство разложения некоторых соединений при нагревании. Например, гидроксид лития при нагревании распадается на оксид лития и воду, карбонат лития распадается на оксид и углекислый газ. Данное явление происходит, так как получающийся оксид лития невероятно термодинамически устойчив (энергия его кристаллической решетки составляет 2900 кДж/моль, поэтому можно с уверенностью сказать, что движущая сила этой реакции — энергетический фактор). **Это главное отличие лития от других щелочных металлов.**

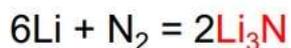
Еще отмечают, что **литий не образует квасцов**. Но это уже не такое отличие, потому что натрий очень плохо образует эти квасцы, они характерны для калия, рубидия и цезия.

Кстати, если Вы не знаете, пару слов о том, что такое квасцы. Оказывается, сульфаты щелочных металлов любят образовывать с сульфатами трехвалентных металлов двойные соли-кристаллогидраты, они называются **квасцы**. Состав их всегда такой: $\text{Э}^+\text{Э}^{+3}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ (например: $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ – алюмокалиевые квасцы). Давайте объясним, почему именно 12! Очевидно, катион щелочного металла держит 6 молекул воды, катион-трёшка держит 6 молекул. Почему Э^{3+} держит 6 молекул — это понятно (наше с вами мнемоническое правило: $3 \cdot 2 = 6$). А почему вдруг Э^+ так разошелся? Ведь по-нашему мнемоническому правилу координационное число (к.ч.) должно быть $1 \cdot 2 = 2$. Но таких координационных чисел в водном растворе почти не бывает: там основное 6, изредка 4. Отсюда его устройство такое: аква-ионы, сшитые мостиками SO_4 .

Какие можно привести примеры? Алюмокалиевые квасцы, хромокалиевые квасцы и т.д. Квасцы — это широко распространенная форма соединений в химии. Также нужно отметить, что у слова «квасцы» нет единственного числа! Моя блестящая олимпиадница почему-то все время говорила: «алюмокалиевый квасец». И когда я её одергивал, она отвечала примерно так: «Андрей, ну как же так? Когда их много — они квасцы, а когда один — он квасец». Нет, у этого слова нет единственного числа!

Подведем итог:

1. Литий реагирует с азотом, образуя устойчивый нитрид

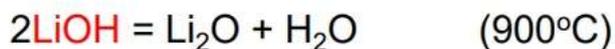


2. Литий реагирует с углем, образуя карбиды Li_2C_2 и Li_4C_3

3. Фторид, карбонат и фосфат лития плохо растворимы в воде



4. Гидроксид и карбонат лития разлагаются при нагревании в твердой фазе



5. Литий не образует квасцов

Активация \\
Чтобы активир
раздел "Парам

Особые свойства рубидия и цезия

Рубидий с цезием способны образовывать совершенно необычные соединения. Обычно говорят так: «калий, рубидий и цезий очень похожи друг на друга». Одно существенное различие заключается в том, что рубидий и цезий образуют так называемые **субоксиды**, а калий — нет.

Субоксиды — это соединения с очень странными формулами: Rb_9O_2 , Rb_6O , $Cs_{11}O_3$, Cs_4O , Cs_7O , — и это только примеры этих соединений. Они имеют необычную молекулярную структуру (рис.6).

В любом субоксиде можно найти некоторые кластерные фрагменты, которые, взаимодействуя между собой, выдают электроны в зону проводимости, поэтому имеют металлические свойства.

Вместо того, чтобы говорить, что рубидий и цезий в этих соединениях имеют некоторую промежуточную степень окисления (между 0 и +1), говорят иначе: в этих соединениях есть цезий (или рубидий) в степени окисления +1, нормальный кислород -2 и некоторое количество электронов, которые своим отрицательным зарядом компенсируют тот самый валентный дисбаланс.

Металлический цезий способен присоединять этилен с образованием твёрдого коричневого продукта состава $C_2H_4Cs_2$. Это соединение разлагается водой с образованием этана и гидроксида цезия. В реакцию с бензолом цезий вступает медленно уже при обычных температурах, образуя чёрный осадок C_6H_5Cs , который воспламеняется на воздухе. Рубидий реагирует подобным же образом, но лишь при $70^\circ C$.

Скорее всего, как мы установили с товарищем, данная реакция будет проводиться в полярном растворителе (например, диэтиловом эфире), который сольватирует катионы цезия, вырывая их из решетки. **Другие щелочные металлы с бензолом не взаимодействуют.**

Отметим также, что при действии углекислого газа на осажденный в вакууме тонкий слой цезия образуется синее вещество состава Cs_2CO_2 . Т.к. оно гидролизуется по схеме

$Cs_2CO_2 + H_2O = CsOH + CsCOOH$, его строение должно отвечать формуле:

Т.е. вполне можно рассмотреть это соединение как продукт замещения на цезий обоих атомов водорода муравьиной кислоты. Нагревание под вакуумом сопровождается частичным отщеплением цезия с образованием его оксалата: $2CsCOOCs = 2Cs + Cs_2C_2O_4$.

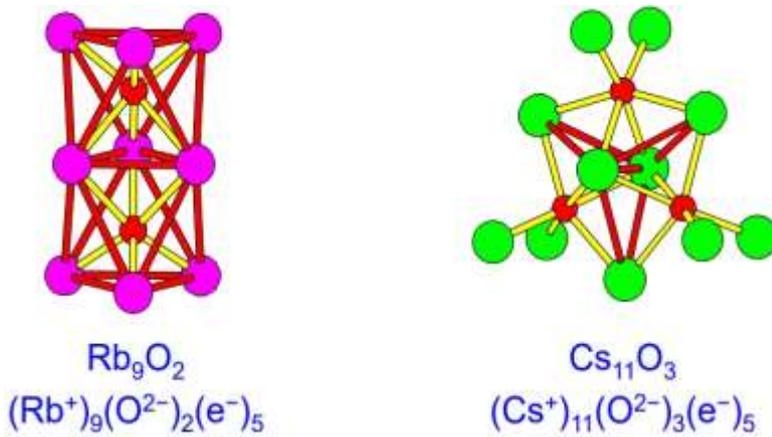
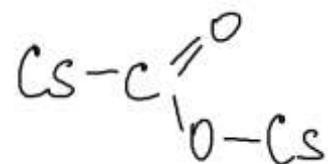
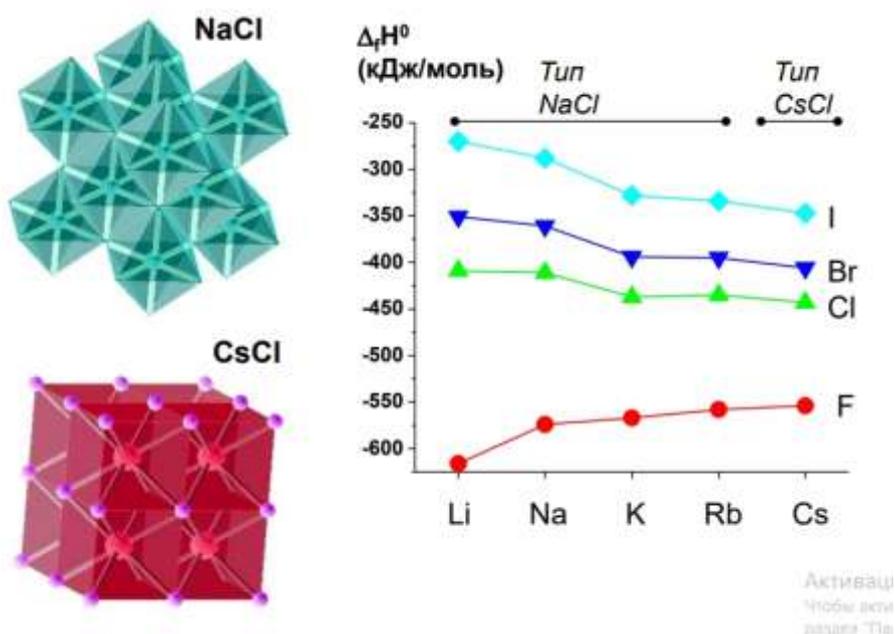


Рис. 6



Галогениды щелочных металлов

Перейдем к типам соединений, которые образуют щелочные металлы и начнем с галогенидов. Галогениды щелочных металлов по структуре делятся на два типа. Если мы возьмем все щелочные металлы (от рубидия до лития), то все их галогениды будут относиться к структурному типу хлорида натрия NaCl (галита). Если же взять цезий, то все его галогениды будут относиться к другому структурному типу — типу CsCl. Различие между этими структурными типами очень существенно. Дело всё в том, что у хлорида натрия каждый атом металла окружен шестью галогенами, образующими октаэдр. Если мы возьмем хлорид цезия, то окажется, что здесь каждый атом металла окружен восемью атомами галогена, которые образуют куб вокруг цезия. Т.е. при переходе через границу Rb-Cs возрастает координационное число металла.



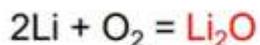
Если говорить о том, как взаимодействуют между собой галоген и щелочной металл, какая там связь, то нужно сказать так — связь там преимущественно ионная. Говорят, что если взять фторид лития, то доля ионности в его связи составляет примерно 85%, то есть перераспределение электронной плотности мало. Благодаря этому можно представить себе так: литий отдал свой электрон галогену (в данном случае фтору) для того, чтобы литий оказался катионом с оболочкой инертного газа и фтор оказался анионом с оболочкой другого инертного газа. Перераспределение электронной плотности между этими оболочками составляет не более 15%.

Если посмотреть на величины энтальпий образования, то хорошо видно, что фторид лития — самое термодинамически устойчивое вещество. И вообще, устойчивость фторидов чуть-чуть падает при переходе от натрия к цезию (переход от натрия к цезию приводит к чуть более деформированным оболочкам, значит, устойчивость соединений будет слегка уменьшаться). Если взять другие анионы (брома, хлора, йода), то можно заметить обратную тенденцию: соединения цезия более устойчивы, т.к. деформируемые оболочки лучше друг с другом взаимодействуют, образуя высокую прочность.

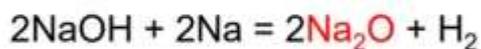
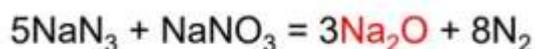
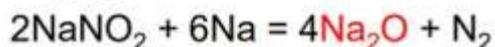
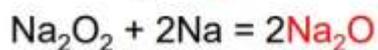
Оксиды, пероксиды и гидроксиды щелочных металлов

Сначала речь пойдет об оксидах. Удивительный факт: кислород — электроотрицательный элемент, щелочной металл — электроположительный, а оксиды образуются легко только в случае лития. Прямое взаимодействие лития и кислорода приводит к оксиду, в то время как оксиды других щелочных металлов нужно получать косвенными путями, потому что их взаимодействие с кислородом приводит к пероксидам или надпероксидам. Поэтому разработаны методы получения оксидов щелочных металлов.

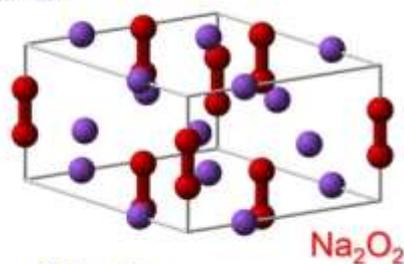
1. Получение оксидов:



только для Li



аналогично Rb, Cs

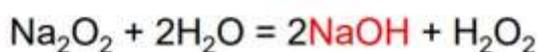
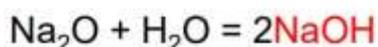


Для получения оксида натрия приведены четыре реакции, каждую из которых можно использовать. Всё зависит от того, какая у Вас аппаратура. Если будете брать натрий, то Вам надо придумать что-то такое, что при нагревании не будет с ним взаимодействовать. Если Вы избегаете натрия (реакция азидов с нитратом), то нужно иметь в виду, что окислитель с восстановителем взаимодействуют бурно, и азид не терпит присутствия переходных металлов (азиды переходных металлов, а также азиды таких металлов, как, например, свинец, обладают взрывчатыми свойствами).

Следует отметить, что получение оксидов калия, рубидия, цезия — довольно сложный процесс, но общая идея такая же: берут надпероксид KO_2 (кстати, иногда его еще называют суперпероксидом) и проводят реакцию с калием. Для рубидия и цезия этот процесс аналогичен. Чем тяжелее щелочной металл, тем сложнее с ним работать, и, значит, тем сложнее получить обычный нормальный оксид.

Дальше надо иметь в виду, что любой оксид и пероксид гигроскопичны и реагируют с водой:

2. Взаимодействие оксидов и пероксидов с водой:

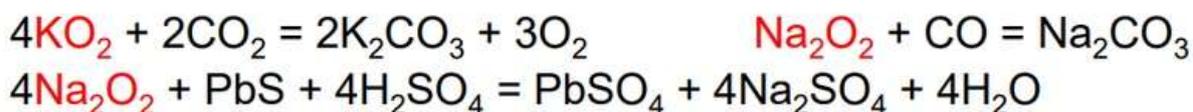


Оксид при реакции с водой образует просто щелочь, пероксид образует щелочь и пероксид водорода, а надпероксид, помимо этих двух компонентов, образует еще и кислород. Но результат один: **какое бы Вы кислородное производное не взяли, Вы всегда получите щелочь.**

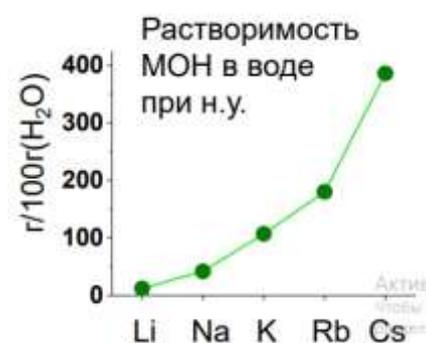
Пероксиды — хорошие окислители. Естественно, не из-за щелочного металла, а из-за своего аниона, и, как таковые, довольно часто используются в различных сферах химии или химических приложениях. Одно из самых известных, — это использование пероксидов или надпероксидов для улавливания CO. Эти реакции приводят к образованию безвредных карбонатов. Если будете улавливать CO₂, то, одновременно, можно регенерировать кислород. Реакции подобного типа используются там, где есть замкнутые помещения. Например, регенерация кислорода на подводных лодках производится с помощью пероксидных регенераторов. Это происходит, если подводная лодка долго не может всплыть, и где-то нужно взять кислород, чтобы дышать. Как ни странно, его можно взять из выдыхаемого углекислого газа.

Есть и в чистом виде химические приложения. Например, с помощью пероксида натрия можно окислить сульфид свинца до сульфата:

3. Окислительные свойства пероксидов:

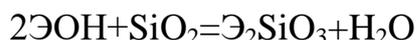


Если вернуться теперь к гидроксидам, то нужно сказать следующее: гидроксид лития не очень хорошо растворим в воде, а при высокой температуре разлагается. В то же время все остальные гидроксиды (от натрия до цезия) хорошо растворимы в воде, и при этом они плавятся без разложения. Посмотрим на график, который показывает, как увеличивается растворимость гидроксидов по мере того, как тяжелее становится щелочной металл:



Если у гидроксида лития растворимость составляет несколько грамм в 100 г воды, то переходя к соединениям натрия, калия, рубидия и цезия, мы, в конце концов, повышаем растворимость до невероятных значений. Если взять 100 г воды (100 мл воды), то можно в ней растворить 400 г гидроксида цезия.

Вообще, гидроксиды щелочных металлов легкоплавкие, агрессивные (руку обжигают), жадно поглощают воду (открытая банка с гранулами KOH, NaOH плавает на глазах), легко поглощают углекислый газ из воздуха, разрушают стекло:



Тем не менее, мы все время храним растворы щелочей в стеклянной посуде, а потом говорим: «Что ж они мутные такие?». Да потому что силикат потом гидролизуется и получаются ошметки кремниевой кислоты.

Естественно, что эти гидроксиды работают как щелочи. Давайте обратим внимание на то, каким образом можно объяснить, как изменяется сила щелочей при переходе от LiOH к CsOH.

Во-первых, когда мы переходим от лития к цезию, мы увеличиваем радиус катиона. Значит, расстояние между катионом щелочного металла и ОН-группой существенным образом увеличивается. Увеличение расстояния, в свою очередь, приводит к тому, что становится легче провести электролитическую диссоциацию:



Важно отметить, что когда мы говорим о взаимодействии металлов с водой, мы не очень зациклены на взаимном расположении катионов $M(+)$.

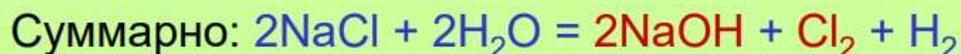
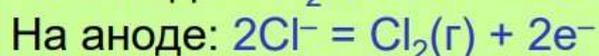
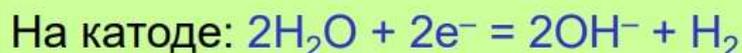
Получение соды и щелочи

Теперь поговорим о двух промышленных процессах, очень важных в химии щелочных металлов, а точнее – в химии натрия.

Первый важный процесс — хлоралкалиновое производство:

Хлоралкалиновое производство:

Электролиз раствора NaCl с инертным анодом и диафрагмой



Хлоралкалиновое производство — это электрохимический процесс, с помощью которого из хлорида натрия получают гидроксид натрия и хлор. Называется он хлоралкалиновым процессом, потому что исторически сложилось так, что этот процесс применялся для промышленного получения сразу двух компонентов: газообразного хлора и гидроксида натрия. Поэтому в данном процессе очень жёстко определено, что в два раза по эквиваленту получается больше гидроксида натрия, чем хлора, а также Вы имеете жестко определенное соотношение между продуктами, которое изменить нельзя.

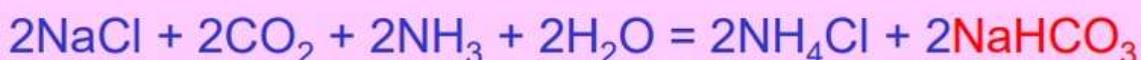
Суть процесса заключается в том, что проводится электролиз насыщенного раствора с инертным анодом и диафрагмой, разделяющей катодное и анодное пространство. На катоде разряжается вода с образованием OH^- и H_2 , а на аноде происходит разрядка хлора с образованием газообразного хлора. Затем из Na^+ и образовавшихся на катоде OH^- , собственно говоря, и образуется NaOH.

Второй важный процесс, который до сих пор имеет существенное промышленное значение, несмотря на то, что ему почти уже 100 лет, называется **процессом Сольвэ**:

Получение соды методом Сольвэ

(свыше 30 млн. тонн в год):

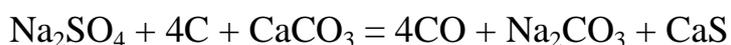
1. Насыщение рассола аммиаком и углекислым газом



2. Разложение бикарбоната натрия



Следует отметить, что до разработки этого метода, соду производили способом Н. Леблана. Он заключался в прокаливании при 1000°C обезвоженного мирабилита с углем и известняком:

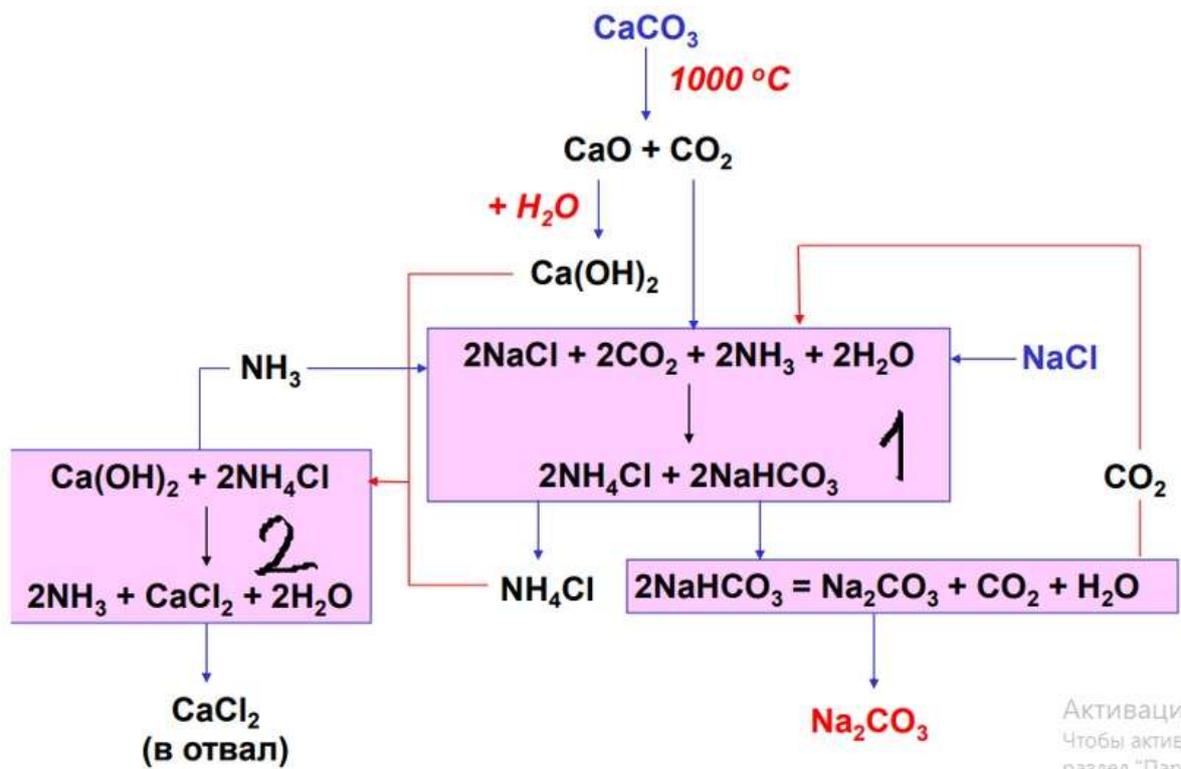


Полученный твердый продукт обрабатывали горячей водой, при этом сода переходила в раствор, а сульфид кальция связывается с известью CaO (которая образовалась при разложении части известняка), превращаясь в нерастворимый твёрдый остаток.

В 1861 году бельгийский инженер Э. Сольвэ взял патент на производство соды по аммиачному способу. Разработанный им метод быстро вытеснил сульфатный метод Леблана.

По данным на 2010 год, методом Сольвэ получали около 30 млн тонн соды в год. Смысл процесса с химической точки зрения очень прост. Вы берете тот же самый хлорид натрия, делаете его раствор в воде (так называемый рассол), насыщаете его аммиаком и углекислым газом для того, чтобы происходила реакция в пункте 1, приводящая к образованию бикарбоната натрия. Этот бикарбонат имеет достаточно плохую растворимость. Его можно выделить в осадок, а затем разложить и получить карбонат натрия. Вторая стадия, т.е. разложение бикарбоната натрия, называется **кальцинацией**, поэтому получающаяся сода Na₂CO₃ называется **кальцинированной**.

Кстати, еще вот что хочу сказать. Когда будете покупать соду для чистки ванны, раковины и т.д., не лопухнитесь! Стоимость кальцинированной соды от обычной соды (Na₂CO₃·10H₂O) не сильно отличается. Молярная масса Na₂CO₃ составляет 106 г/моль, а 10H₂O — 10*18 = 180 г/моль. Получается, что в «обычной соде» самой соды меньше половины. Поэтому покупать надо только кальцинированную соду, именно Na₂CO₃! А зачем воду-то покупать? Я и так её могу налить. Казалось бы, с химической точки зрения процесс очень простой и не требует никаких пояснений. На самом деле, с точки зрения технологии, это очень интересная, разветвленная и очень логичная схема химического производства, основанного на свойствах некоторых соединений:

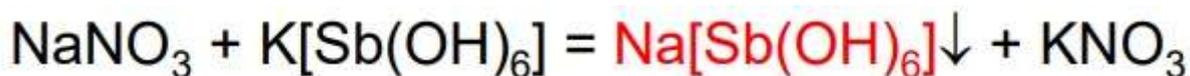


Этот процесс начинается с двух основных исходных веществ. Красный прямоугольник (1) показывает основную химическую реакцию, в которую вводят рассол — концентрированный раствор NaCl в воде. С другой стороны, подают еще одно очень распространенное в природе вещество — CaCO₃. Его разлагают при температуре около 1000 гр. по Цельсию на простую известь (оксид кальция) и углекислый газ, который, в свою очередь, поступает в рассол. Однако оставшийся CaO не является отходом производства, его смешивают с водой, получается Ca(OH)₂ (не раствор, а взвесь вместе с раствором, потому что растворимость Ca(OH)₂ очень мала). Когда в основном процессе получается побочный продукт хлорид аммония, его смешивают с этим Ca(OH)₂ и проводят реакцию, уравнение которой записано в прямоугольнике (2). CaCl₂ собирают в отвал, а получившийся аммиак снова поступает в основной процесс.

С другой стороны, продукт основного процесса — это бикарбонат натрия. Его собирают, разлагают, получают основной продукт — Na₂CO₃, но ведь выделяется углекислый газ, который, в свою очередь, снова поступает в основной процесс! В результате получается, что в производстве из хлорида натрия и карбоната кальция, Вы получаете нужный Вам продукт (Na₂CO₃, т.е. соду) и одновременно CaCl₂. Формально говоря, CaCl₂ идёт в отвал, т.к. является отходом, но, на самом деле, это тоже нужный продукт. Причем получается именно технический CaCl₂ (это не тот CaCl₂, который можно взять и использовать в качестве осушителя, например, в практикуме), по которому мы с вами всю зиму ходим (это антиобледенитель, им посыпают дороги, когда становится скользко). Очень логично придуманная цепочка процесса, не правда ли?

Малорастворимые соли

Давайте обратим внимание еще на некоторые соединения щелочных металлов. Дело всё в том, что только литий образует много нерастворимых солей. Их можно перечислять очень долго, причем растворимость этих многих нерастворимых солей (или так называемых нерастворимых солей) довольно существенна. Например, фосфат лития можно в значительном количестве растворить, но, когда, скажем, Вы проводите реакцию нитрата лития и фосфата натрия, Вы всё равно увидите выпадение осадка. Если взять натрий, калий, рубидий и цезий, то нерастворимые соединения начинают иметь определенную ценность. Например, для натрия нерастворим гексагидроксиантимонат:

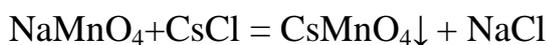
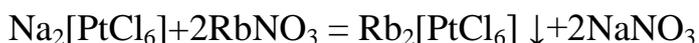
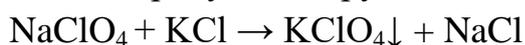


Эту реакцию даже иногда использовали в старые времена (сейчас уже отпала необходимость в ней), чтобы количественно определять содержание натрия в тех или иных растворенных в воде образцах.

Вторая интересная соль, которая с натрием выпадает в осадок, — это, так называемая, соль ацетат-уранил-цинка-натрия. Это соединение выпадает в осадок в виде желтого гексагидрата. Оно, кстати, раньше тоже использовалось в аналитической химии, потому что его очень легко было увидеть, поэтому качественный анализ на присутствие натрия в растворе можно было проводить с таким комплексом:



Затем есть нерастворимые соли калия, рубидия и цезия, которые, как правило, однотипны и растворимость этих солей по ряду калий-рубидий-цезий падает:



На самом деле, нерастворимых в воде солей калия, рубидия и цезия довольно много. Например, известен такой платиновый комплекс — гексахлороплатинат. Если при нем катион калия, рубидия, цезия, то гексахлороплатинат выпадает в осадок, а если катионом является литий или натрий - он растворим в воде.

Комплексы щелочных металлов

Немного поговорим о комплексах щелочных металлов.

Щелочные металлы удивительны тем, что они практически не образуют комплексов. Но, блин, о чём тогда говорить? На самом деле, мои дорогие друзья, есть о чём!

Когда я говорю «не образуют комплексов», я подразумеваю, что они не образуют комплексов за счет ковалентной связи. Есть другой метод заставить щелочной металл войти в состав комплексного соединения: надо его в это комплексное соединение запихнуть и закрыть. Для этих целей служат очень специфические лиганды, например, **краун-эфиры**:

Здесь, например, показано соединение, которое кратко называется 18-краун-6. Каждая вершина на изгибе представляет собой CH_2 -группу. Эти CH_2 -группы попарно связаны через кислород, образуя такую циклическую молекулу. Кислороды, относительно друг друга, образуют немножко сплюснутый октаэдр. Если в этот краун попадет катион калия, возникнет очень прочный комплекс. Почему? Потому что этот краун захватит катион калия и больше не отпустит (из геометрических соображений, а вовсе не потому, что там есть какая-то хорошая химическая связь).

Результат, к которому приводит такое геометрическое образование, может быть совершенно фантастическим. Если взять эвтектику Na-K, конечно, без доступа воды и кислорода воздуха (например, в современных сухих боксах), пустить в реакцию с криптандом (с более сложным, чем краун-эфиром лигандом) в каком-то инертном растворителе (типа диметилформамида) то, с одной стороны, получим комплекс калия с этим криптандом (катион, а в виде аниона будет выступать $\text{Na}(-)$). Натрий войдет в отрицательную степень окисления в этом соединении. Как это можно объяснить? У натрия на $3s$ -орбитали есть один электрон, в принципе, туда можно подставить еще один и получить конфигурацию $3s^2$. Сделать это очень трудно, для этого нужны какие-то особые условия — этим особым условием явилось образование вот таких вот комплексов.

С цезием это может привести к образованию соединений под названием **электриды**, когда электрон является анионом, а катион — комплексом.

