

LITOWCE



Struktura elektronowa litowców

Pierwiastek	Symbol	Struktura elektronowa
Lit	Li	[He] 2s ¹
Sód	Na	[Ne] 3s ¹
Potas	K	[Ar] 4s ¹
Rubid	Rb	[Kr] 5s ¹
Cez	Cs	[Xe] 6s ¹
Frans	Fr	[Rn] 7s ¹

Rozpowszechnienie pierwiastków we wszechświecie

Pierwiastek	Rozpowszechnienie (Si=1)
Wodór	40000
Hel	3100
Tlen	22
Neon	8.6
Azot	6.6
Węgiel	3.5
Krzem	1
Magnez	0.91
Żelazo	0.60
Siarka	0.38

Rozpowszechnienie pierwiastków w skorupie ziemskiej

Pierwiastek	Stężenie (ppm)
Tlen	464000
Krzem	282000
Glin	83200
Żelazo	56300
Wapń	41500
Sód	23600
Magnez	23300
Potas	20900
Tytan	5700
Wodór	1400

Woda morską jako źródło soli litowców

Związki chemiczne	Zawartość [%]
Chlorek sodu	2.7
Sole magnezu	0.13
Chlorek potasu	0.07
Sole wapnia	0.042
Sole bromu	0.001
Sole boru	0.00001

Ze względu na bardzo dobrą rozpuszczalność wielu prostych soli sodu i potasu, związki tych pierwiastków dominują w wodzie morskiej.

Właściwości fizykochemiczne litowców

Pierwiastek	Promień kowalencyjny [Å]	Promień jonowy [Å]	Gęstość [g/cm ³]	Energia jonizacji [kJ/mol]	Elektroujemność	Temperatura topnienia [°C]	Zawartość w skorupie ziemskiej [ppm]
Lit	1.23	0.60	0.54	520	1.0	181	65
Sód	1.57	0.95	0.97	496	0.9	98	23600
Potas	2.03	1.33	0.86	419	0.8	63	20900
Rubid	2.16	1.48	1.53	403	0.8	39	310
Cez	2.35	1.69	1.87	375	0.7	29	7

Porównanie promieni kowalencyjnych pierwiastków w układzie okresowym

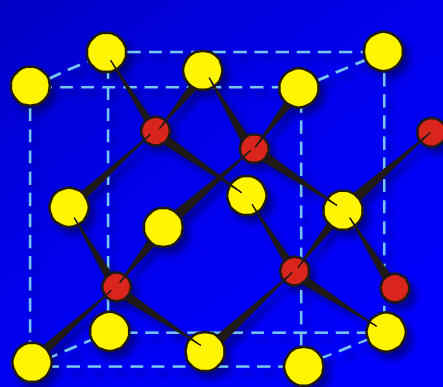
Grupa \ Okres	I	II											III	IV	V	VI	VII	0	
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	
1	H • ~030																H • ~030	He • 1.20	
2	Li • 1.23	Be • 0.89											B • 0.80	C • 0.77	N • 0.74	O • 0.74	F • 0.72	Ne • 1.60	
3	Na • 1.57	Mg • 1.36											Al • 1.25	Si • 1.17	P • 1.10	S • 1.04	Cl • 0.99	Ar • 1.91	
4	K • 2.03	Ca • 1.74	Sc • 1.44	Ti • 1.32	V • 1.22	Cr • 1.17	Mn • 1.17	Fe • 1.17	Co • 1.16	Ni • 1.15	Cu • 1.17	Zn • 1.25	Ga • 1.25	Ge • 1.22	As • 1.21	Se • 1.14	Br • 1.14	Kr • 2.00	
5	Rb • 2.16	Sr • 1.91	Y • 1.62	Zr • 1.45	Nb • 1.34	Mo • 1.29	Tc - -	Ru • 1.24	Rh • 1.25	Pd • 1.28	Ag • 1.34	Cd • 1.41	In • 1.50	Sn • 1.40	Sb • 1.41	Te • 1.37	I • 1.33	Xe • 2.20	
6	Cs • 2.35	Ba • 1.98	La • 1.69	Hf • 1.44	Ta • 1.34	W • 1.30	Re • 1.28	Os • 1.26	Ir • 1.26	Pt • 1.29	Au • 1.34	Hg • 1.44	Tl • 1.55	Pb • 1.46	Bi • 1.52	Po	At	Rn	
7	Fr	Ra	Ac																

Lantanowce	Ce • 1.65	Pr • 1.65	Nd • 1.64	Pm - -	Sm • 1.66	Eu • 1.85	Gd • 1.61	Tb • 1.59	Dy • 1.59	Ho • 1.58	Er • 1.57	Tm • 1.56	Yb • 1.70	Lu • 1.56
------------	-----------------	-----------------	-----------------	--------------	-----------------	-----------------	-----------------	-----------------	-----------------	-----------------	-----------------	-----------------	-----------------	-----------------

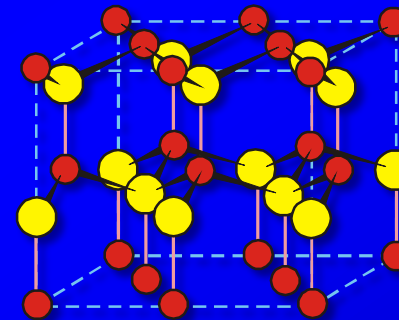
Jonowe sieci krystaliczne dla związków typu AB

Sole litowców – pierwiastków o charakterze wybitnie elektrododatnim – mają najczęściej budowę jonową. Związki typu AB krystalizują zazwyczaj w jednej z trzech podstawowych struktur: **ZnS (blenda cynkowa lub wurcyt)**, **NaCl** lub **CsCl**.

Struktura siarczku cynku:

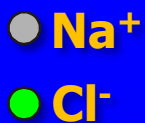
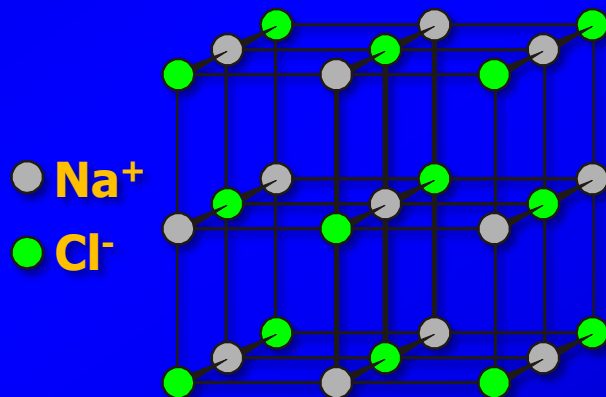


blenda cynkowa

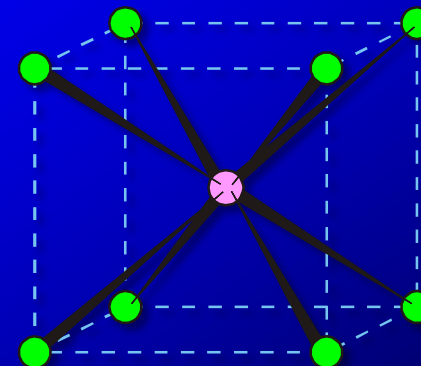


wurcyt

Struktura NaCl



Struktura CsCl



Układy i sieci krystalograficzne metali – informacje ogólne

- A1 (RSC) – regularna ściennie centrowana**
- A2 (RPC) regularna przestrzennie centrowana**
- A3 (HZ) heksagonalna zwarta**

Metale nie krystalizują w układach jednoskośnym i trójskośnym.

W metalach występuje tzw. „wiązanie metaliczne”.

Zależność struktur metali od ich położenia w układzie okresowym

Li	Be											
Na	Mg											
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	
Fr	Ra	Ac	Th	Pa	U							

 struktura regularna przestrzennie centrowana

 struktura heksagonalna zwarta

 struktura regularna zwarta

Standardowe potencjały elektrodowe litowców

Pierwiastek	Potencjał standardowy E_0 [V]
Lit	-3.05
Sód	-2.71
Potas	-2.93
Rubid	-2.92
Cez	-2.92

Litowce to najbardziej reaktywne pierwiastki chemiczne (najsilniejsze reduktory).

Lit ma najniższy potencjał standardowy, bo ma bardzo wysoką energię hydratacji.

Właściwości chemiczne litowców – utlenianie metali powietrzem

Na powietrzu (w warunkach normalnych) lit tworzy azotek a inne litowce – tlenki:



Podczas spalania w powietrzu lit tworzy normalny tlenek, sód – nadtlenek, natomiast potas i dalsze litowce – ponadtlenek:



Właściwości chemiczne litowców – reakcje metali, azotku litu i tlenków z wodą

W reakcjach litowców z wodą powstają wodorotlenki i wydzielają się wodór:



W reakcji azotku litu z wodą powstaje amoniak:



Produktami reakcji normalnych tlenków litowców z wodą są wodorotlenki:



W reakcjach nadtlenków litowców z wodą powstają wodorotlenki i nadtlenek wodoru:



W reakcjach ponadtlenków litowców z wodą powstają wodorotlenki, nadtlenek wodoru i tlen:



Tlenki litowców Me_2O mają wybitnie zasadowy charakter.

Nadtlenki i ponadtlenki litowców (Me_2O_2 , MeO_2) są silnymi utleniaczami.

Właściwości chemiczne litowców – reakcje metali z siarką

W reakcjach z siarką wszystkie litowce tworzą siarczki i wielosiarczki:



(dokładniej – uwzględniając budowę siarki: $4\text{Me} + \text{S}_8 \rightarrow 2\text{Me}_2\text{S}_4$)

Mogą powstawać wielosiarczki o wzorze:



Właściwości chemiczne litowców – reakcje metali z wodorem

W reakcjach litowców z wodorem powstają wodorki MeH o budowie jonowej (Me^+H^-):



Wodorki litowców są silnymi reduktorami – reagują z wodą z wydzieleniem wodoru:



Popularnymi reduktorami w chemii organicznej są wodorki kompleksowe, np. wodorek litowo-glinowy ($\text{Li}[\text{AlH}_4]$) lub sodowo-borowy ($\text{Na}[\text{BH}_4]$):



Przykłady redukującego działania wodorków kompleksowych:



Właściwości fizykochemiczne litowców - hydratacja

Podatność jonów metali alkalicznych na hydratację maleje w szeregu:



Zgodnie z charakterem zmiany podatności jonów litowców do hydratowania, zmienia się też ich podatność do tworzenia uwodnionych soli. Uwodnione są wszystkie sole litu, bardzo liczne sole sodu i niewiele soli potasu. Sole rubidu, cezu i fransu są zawsze bezwodne.

Właściwości fizykochemiczne litowców – rozpuszczalność związków w wodzie

Wszystkie proste sole litowców (z pewnymi wyjątkami dla litu) są dobrze rozpuszczalne w wodzie. Oznacza to, że energia sieciowa tych soli jest mniejsza od energii hydratacji.

Wśród nielicznych trudno rozpuszczalnych soli litowców można wymienić:

Lit: Li_2CO_3 , Li_3PO_4 , LiF , LiOH (słabo rozpuszczalny)

Sód: $\text{NaZnUO}_2(\text{CH}_3\text{COO})_9 \cdot \text{H}_2\text{O}$

Potas: KClO_4 , $\text{K}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$, $\text{K}[\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]$

Rubid: $\text{Rb}[\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]$

Cez: $\text{Cs}[\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]$

Właściwości fizykochemiczne litowców – roztwory metali w ciekłym amoniaku

Wszystkie metale alkaliczne, a także Ca, Sr i Ba z II grupy głównej oraz Eu i Yb spośród lantanowców, tworzą łatwo stężone roztwory w ciekłym amoniaku.

Pierwiastek	Rozpuszczalność [g metalu/100g NH ₃]	Przewodnictwo [1/(Ω•cm)]
Lit	10	
Sód	25	0.5•10 ⁴
Potas	49	0.45•10 ⁴

Roztwory te lepiej przewodzą prąd niż roztwory wodne jakichkolwiek elektrolitów. Ich przewodnictwo jest porównywalne z przewodnictwem czystych metali (np. przewodnictwo rtęci wynosi 1.0•10⁴ 1/(Ω•cm)).

Trwałość tlenowych soli litowców

Ze względu na silnie elektrododatni charakter litowców, ich sole tlenowe mają budowę jonową i dlatego są bardzo trwałe (zwłaszcza siarczany i fosforany).

Węglany litowców, przed rozłożeniem się w temp. około 1000 °C, ulegają stopieniu (węglan litu jest najmniej trwały). Trwałe są też wodorowęglany litowców (poza wodorowęglanem litu, który nie istnieje w postaci stałej). Węglany i wodorowęglany litowców (poza solami litu) są dobrze rozpuszczalne w wodzie.

Bardzo trwałe są azotany litowców, ale silnie ogrzewane rozkładają się do azotynów:



Azotan litu rozkłada się łatwiej od pozostałych, tworząc przy tym tlenek litu:



Związki litowców z węglem

Lit ogrzewany z węglem tworzy węglík litu:



Inne litowce podobne związki tworzą podczas ogrzewania z acetylenem:



Podczas ich hydrolizy powstaje acetylen, dlatego nazywane są acetylenkami (przez analogię do nazw soli typowych kwasów beztlenowych):



Potas, rubid i cez tworzą niestechiometryczne, barwne węgliki międzywęzłowe z grafitem (C_{60}Me , C_{36}Me , C_8Me , gdzie $\text{Me}=\text{K}$, Rb , Cs).

Związki organiczne litowców

Litowce tworzą sole z kwasami karboksylowymi:



Litowce mogą tworzyć wiele związków alkilowych i arylowych. Organiczne związki litu są kowalencyjne (m.in. rozpuszczają się w eterze):

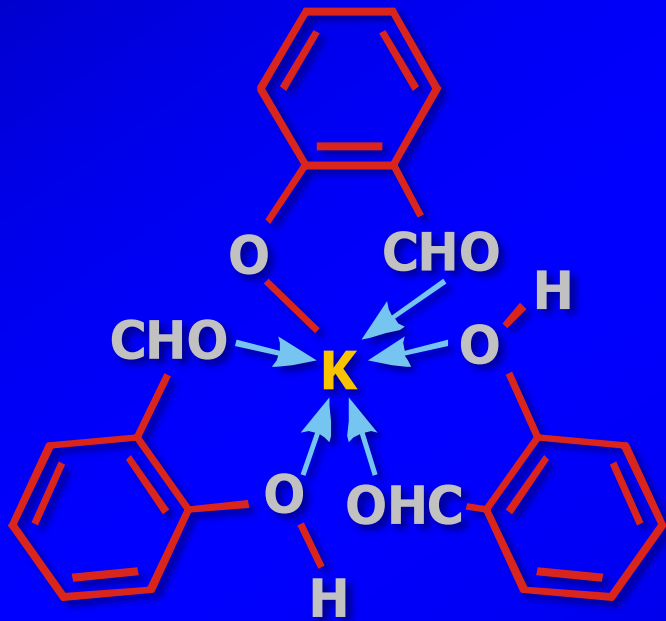


Alkilowe związki Na, K, Rb i Cs mają budowę jonową (Me^+R^-) - można je otrzymywać ze związków alkilortęciowych:

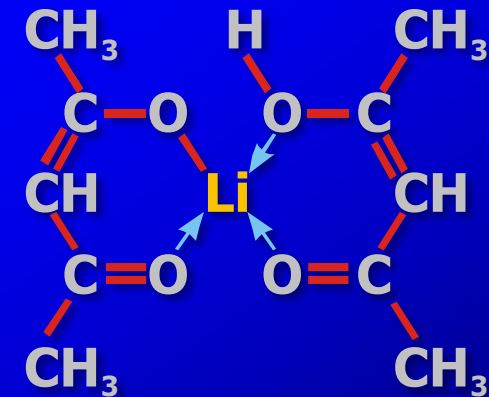


Kompleksy metali alkalicznych

Jony litowców są zbyt duże aby tworzyć trwałe kompleksy z typowymi ligandami nieorganicznymi, mogą jednak tworzyć kompleksy chelatowe ze związkami organicznymi (np. z aldehydem salicylowym i acetyloacetonem). W takich chelatach liczba koordynacyjna litowca wynosi zazwyczaj 4 lub 6:



aldehyd salicylowy – K^+



acetyloaceton – Li^+

Odmienność właściwości litu i jego związków

Lit ma względnie wysokie temperatury topnienia i wrzenia, i podwyższoną twardość.

Lit najmniej energicznie daje z tlenem normalny tlenek, a wyższe tlenki ma nietrwałe.

Lit jest najmniej elektrododatni z litowców, dlatego Li_2CO_3 , LiNO_3 i LiOH są mniej trwałe, a LiHCO_3 nie istnieje w postaci stałej.

Lit tworzy azotek Li_3N i jonowy węglik Li_2C_2 w bezpośredniej reakcji z węglem (podobieństwo do pierwiastków II grupy głównej).

Lit ma większą od innych litowców tendencję do tworzenia kompleksów (m.in. tworzy akwakompleksy, a jodek aminalitu $[\text{Li}(\text{NH}_3)_4]\text{I}$ istnieje w stanie stałym).

Li_2CO_3 , Li_3PO_4 i LiF są nierozpuszczalne w wodzie, a LiOH jest trudno rozpuszczalny (podobieństwo do magnezu).

Kowalencyjne halogenki i związki alkilowe litu są rozpuszczalne w rozpuszczalnikach organicznych (podobieństwo do magnezu).

Jony i związki litu są dużo lepiej hydratowane niż jony innych litowców i ich związki.

Otrzymywanie litowców

Litowce to najsilniejsze reduktory – nie można ich otrzymać przez redukcję tlenków. Otrzymywane są przez elektrolizę wodnych roztworów ich soli - katoda elektrolizera musi być rtęciowa, aby mógł tworzyć się amalgamat (metal jest zanieczyszczony).

Sód produkuje się metodą Castnera-Kellnera:



Czyste litowce otrzymuje się przez elektrolizę stopionych halogenków w obecności CaCl_2 jako topnika.

Otrzymywanie sodu:

- metoda Downsa (elektroliza stopionego NaCl)
- metoda Castnera (elektroliza stopionego NaOH)

Otrzymywanie potasu:

- elektroliza stopionego KCl
- przepuszczanie par sodu nad stopionym KCl



Najważniejsze związki litowców – główne produkty przemysłu sodowego

Soda (Na_2CO_3) – dwie metody produkcji wielkoprzemysłowej:

Leblanca ($\text{NaCl} \rightarrow \text{Na}_2\text{S}; \text{Na}_2\text{S} + \text{CaCO}_3 \rightarrow \text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{CaS}$)

Solvaya ($\text{NaCl} + \text{CaCO}_3 \rightarrow \text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{CaCl}_2$)

Zużycie sody: przemysł chemiczny (33%), szklarski (26%), mydlarski i środków do prania (16%).

Ług sodowy (NaOH) – podstawowy związek sodu, produkowany przez elektrolizę wodnego roztworu NaCl (łącznie z chlorem):



Inne ważne związki litowców

Azotany (KNO_3 , NaNO_3) – przemysł zapalczany, pirotechniczny, spożywczy, farmaceutyczny, szklarski i ceramiczny, nawozów naturalnych i sztucznych.

Fosforany (głównie sodowe) – zmiękczenie wody, przemysł środków do prania i czyszczenia, przemysł spożywczy (pirofosforany).

Sole fluorowe (głównie sodowe): NaF – produkcja środków ochrony roślin, impregnacja drewna, metalurgia glinu; Na_3AlF_6 (kriolit) – metalurgia glinu, przemysł emalierski i szklarski.

Chlorany (głównie sodowe) – do wybielania i dezynfekcji (NaClO , NaClO_2), do utleniania (NaClO_3), przemysł pirotechniczny (NaClO_4).

Sole potasowe (sylwinit – $\text{KCl} + \text{NaCl}$, karnalit - $\text{KCl}\cdot\text{MgCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$, K_2SO_4 , leonit i szenit – odpowiednio $\text{K}_2\text{SO}_4\cdot\text{MgSO}_4\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ i $\text{K}_2\text{SO}_4\cdot\text{MgSO}_4\cdot 6\text{H}_2\text{O}$) – całość przerabiana na KCl nawozowy.

Sól kamienna (NaCl) – stosowana bezpośrednio lub po oczyszczeniu w warzelniach, głównie jako sól jadalna i surowiec przemysłowy.

Naturalne glinokrzemiany sodowe (np. analcym – $\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 4\text{SiO}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$) – jonity do zmiękczenia wody.

Kaoliny, gliny i skalenie (skalenie: ortoklaz – $\text{K}[\text{AlSi}_3\text{O}_8]$, albit - $\text{K}[\text{AlSi}_3\text{O}_8]$) – surowce w przemyśle materiałów ceramicznych.

Na_2O , K_2O , Li_2O oraz Rb_2O , Cs_2O (często Na_2CO_3) – topniki w przemyśle szklarskim.
 Na_2SO_4 , KNO_3 , NaNO_3 , $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7\cdot 10\text{H}_2\text{O}$ – topniki i substancje klarujące szkło.

Wykresy korozyjne litowców

Szereg napięciowy charakteryzuje właściwości redox poszczególnych pierwiastków w środowisku silnie kwaśnym. Poszerzeniem tej charakterystyki na wszystkie roztwory wodne są wykresy korozyjne (wykresy Pourbaix).

Wykres Pourbaix dla potasu:

