

Общая и неорганическая химия
ЛЕКЦИИ

Лекция 12. **Общие свойства металлов.**

Щелочные и щелочноземельные металлы.

Л.Полинг писал [1]: “Металл можно определить как вещество, хорошо проводящее электричество и теплоту, отличающееся характерным блеском, который называется металлическим; из металлов можно ковать листы (благодаря особому свойству – ковкости) и вытягивать проволоку (благодаря пластичности); дополнительно можно отметить, что электропроводность таких веществ возрастает с понижением температуры.

...
 Можно утверждать, что одной из характерных особенностей металла является то, что каждый атом имеет много соседних атомов; число кратчайших расстояний между атомами превышает число валентных электронов”.

Относительная активность распространенных металлов [2]

| | | | | | |
|---|-------------------------------------|--|--|---|---|
| Оксиды не восстанавливаются водородом | K | Реагируют с холодной водой с выделением водорода | | | |
| | Ba | | | | |
| | Sr | | | | |
| | Ca | | | | |
| | Na | | | | |
| | Li | | | | |
| | Mg | | | | |
| | Al | | | | |
| | Mn | | | | |
| | Zn | | | | |
| Оксиды восстанавливаются до металла водородом | Cr | Реагируют с водяным паром с выделением водорода | | | |
| | Fe | | | | |
| | Cd | | | | |
| | Co | | | | |
| | Ni | | | | |
| | Sn | | | Реагируют с кислотами с выделением водорода | |
| | Pb | | | | |
| | H | | | | |
| | Sb | | | | |
| | As | | | | Реагируют с кислородом с образованием оксидов |
| Bi | | | | | |
| Cu | | | | | |
| Hg | | | | | |
| Ag | Оксиды получают косвенными методами | | | | |
| Pd | | | | | |
| Pt | | | | | |
| Au | | | | | |
| Оксиды разлагаются при нагревании | | | | | |
| | | | | | |
| | | | | | |
| | | | | | |

Наиболее ковкий и пластичный металл – золото. Из него получают полупрозрачную (голубоватую на просвет) фольгу толщиной 0,0002 мм, а из 1 г золота можно вытянуть проволоку диаметром 0,002 мм и длиной 3420 м.

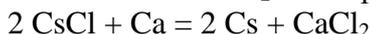
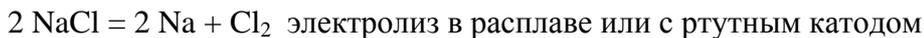
Элементы IA группы – щелочные металлы

Свойства простых веществ [3,4]

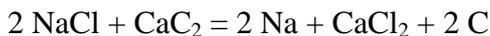
| | Li | Na | K | Rb | Cs |
|----------------------------------|-------------------|--------------------------------|-----------------|------------------|------------------|
| Температура плавления, °С | 180 | 98 | 64 | 38,4 | 28,4 |
| Температура кипения, °С | 1345 | 883 | 774 | 688 | 678 |
| Радиус атома, пм (10^{-12} м) | 155 | 189 | 236 | 248 | 268 |
| Радиус иона Э^+ , пм | 68 | 98 | 133 | 149 | 165 |
| Плотность, г/см ³ | 0,53 | 0,97 | 0,86 | 1,53 | 1,88 |
| Продукт горения в O ₂ | Li ₂ O | Na ₂ O ₂ | KO ₂ | RbO ₂ | CsO ₂ |

Радиус атома кислорода равен 75 пм, а иона O²⁻ составляет 132 пм. Соотношение размеров благоприятствует образованию пероксидов и надпероксидов щелочных металлов.

Металлические литий, натрий и калий **получают** электролизом расплава солей (хлоридов), а рубидий и цезий – восстановлением в вакууме при нагревании их хлоридов кальцием:



В небольших масштабах используется также вакуум-термическое получение натрия и калия:

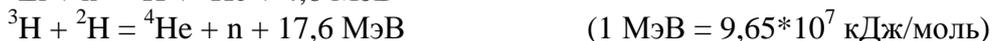
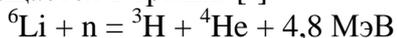


Активные щелочные металлы выделяются в вакуум-термических процессах благодаря своей высокой летучести (их пары удаляются из зоны реакции).

Сверхсекретный литий

Идея первой конструкции водородной бомбы типа "слойка", пришла на ум сначала Эдварду Теллеру, потом в 1948 А.Д.Сахарову, затем британским ученым. Но будучи тупиковой ветвью развития термоядерных систем, отмерла в СССР после американских тестов Ivy Mike и Castle Bravo. По схеме "слойка" в Советском Союзе создана бомба РДС-6с. Испытание прошло 12 августа 1953 – на полгода раньше, чем в США. Параметры: 400 кт с тритиевым усилением; 40 кт – триггер (ядерная бомба-запал), 60-80 кт синтез, остальное - деление урановых оболочек; всего 250 кт без трития.

Термоядерный заряд – дейтерид лития-6 ⁶Li²H (7,3% легкого изотопа в природном литии). Под действием нейтронов плутониевого “запала” литий превращается в тритий [5]:

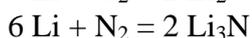
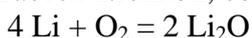


На 8 г дейтерида лития выделяется $2,16 \cdot 10^9$ кДж, а 1 килотонна (10^3 т) тритила соответствует примерно $4,2 \cdot 10^9$ кДж или 15,5 г дейтерида лития.

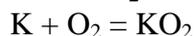
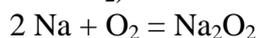
Демонстрации:

Реакция щелочных металлов (Li, Na, K) и кальция с водой.

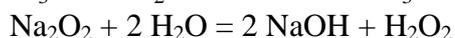
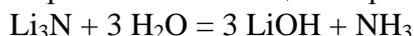
На воздухе литий активно реагирует не только с кислородом, но и с азотом и покрывается пленкой, состоящей из Li₃N (до 75%) и Li₂O.



Остальные щелочные металлы образуют пероксиды (Na_2O_2) и надпероксиды (K_2O_4 или KO_2).



Перечисленные вещества реагируют с водой:



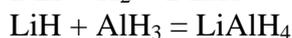
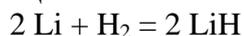
Еще одна секретная смесь

Для регенерации воздуха на подводных лодках и космических кораблях, в изолирующих противогазах и дыхательных аппаратах боевых пловцов (подводных диверсантов) использовалась смесь “оксон”:



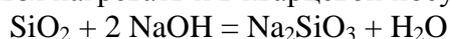
В настоящее время это стандартная начинка регенерирующих патронов изолирующих противогазов для пожарных.

Щелочные металлы реагируют при нагревании с водородом, образуя гидриды:



Гидрид и алюмогидрид лития используются как сильные восстановители.

Гидроксиды щелочных металлов разъедают стеклянную и фарфоровую посуду, их нельзя нагревать и в кварцевой посуде:



Гидроксиды натрия и калия не отщепляют воду при нагревании вплоть до температур их кипения (более 1300°C).

Некоторые соединения натрия называют **содами**:

а) кальцинированная сода, безводная сода, бельевая сода
или просто сода – карбонат натрия Na_2CO_3 ;

б) кристаллическая сода – кристаллогидрат карбоната натрия $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$;

в) двууглекислая или питьевая – гидрокарбонат натрия NaHCO_3 ;

г) гидроксид натрия NaOH называют каустической содой или каустиком (от греческого $\kappa\alpha\upsilon\sigma\tau\iota\kappa\omicron\varsigma$ – каустикос – жгучий, едкий).

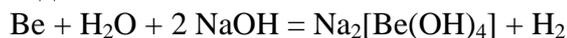
Элементы IIА группы

Свойства простых веществ [6]

| | Be | Mg | Ca | Sr | Ba |
|---|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| Температура плавления, $^\circ\text{C}$ | 1284 | 650 | 850 | 770 | 710 |
| Температура кипения, $^\circ\text{C}$ | 2970 | 1120 | 1487 | 1368 | 1635 |
| Радиус атома, пм (10^{-12} м) | 113 | 160 | 197 | 215 | 221 |
| Радиус иона Э^{2+} , пм | 34 | 74 | 104 | 120 | 138 |

Бериллий и магний широко используют в сплавах. Бериллиевые бронзы – упругие сплавы меди с 0,5-3% бериллия; в авиационных сплавах (плотность 1,8) содержится 85-90% магния (“электрон”).

Бериллий отличается от остальных металлов ПА группы – не реагирует с водородом и водой, зато растворяется в щелочах, поскольку образует амфотерный гидроксид:



Магний активно реагирует с азотом:



Растворимость гидроксидов [7]

| | Be(OH)₂ | Mg(OH)₂ | Ca(OH)₂ | Sr(OH)₂ | Ba(OH)₂ |
|---|---------------------------|---------------------------|---------------------------|---------------------------|---------------------------|
| Произведение растворимости | $2 \cdot 10^{-15}$ | $1,3 \cdot 10^{-10}$ | $8 \cdot 10^{-6}$ | $3,4 \cdot 10^{-4}$ | $8 \cdot 10^{-3}$ |
| Растворимость, моль/л (20 ⁰ С) | $8 \cdot 10^{-6}$ | $5 \cdot 10^{-4}$ | $2 \cdot 10^{-2}$ | $7 \cdot 10^{-2}$ | $2 \cdot 10^{-1}$ |
| Растворимость, г/л | $3,4 \cdot 10^{-4}$ | $2,9 \cdot 10^{-2}$ | 1,5 | 8,5 | 34,2 |

По таблице – вопрос для коллоквиума: для какого (каких) из перечисленных гидроксидов понятие ПР уже не совсем корректно?

Традиционная техническая проблема – **жесткость воды**, связанная с наличием в ней ионов Mg^{2+} и Ca^{2+} . Из гидрокарбонатов и сульфатов на стенках нагревательных котлов и труб с горячей водой оседают карбонаты магния и кальция и сульфат кальция. Особенно мешают они работе лабораторных дистилляторов.



Содержание в живом организме и биологическое действие

Содержание в организме человека, % [8]

| Li | Na | K | Rb | Cs | Be | Mg | Ca | Sr | Ba |
|-------------|-----------|----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| $10^{-4}\%$ | 0,08 | 0,23 | 10^{-5} | 10^{-4} | 10^{-7} | 0,027 | 1,4 | 10^{-3} | 10^{-5} |

Во внеклеточной жидкости содержится в 5 раз больше ионов натрия, чем внутри клеток. Изотонический раствор (“физиологическая жидкость”) содержит 0,9% хлорида натрия, его применяют для инъекций, промывания ран и глаз и т.п. Гипертонические растворы (3-10% хлорида натрия) используют как примочки при лечении гнойных ран (“вытягивание” гноя).

98% ионов калия в организме находится внутри клеток и только 2% во внеклеточной жидкости.

В день человеку нужно 2,5-5 г калия. В 100 г кураги до 2 г калия. В 100 г жареной картошки – до 0,5 г калия.

Во внутриклеточных ферментативных реакциях АТФ и АДФ участвуют в виде магниевых комплексов. Бериллий образует гораздо более прочные комплексы с производными фосфорной кислоты, чем магний, поэтому соли бериллия ядовиты.

Ежедневно человеку требуется 300-400 мг магния. Он попадает в организм с хлебом (90 мг магния на 100 г хлеба), крупой (в 100 г овсяной крупы до 115 мг магния), орехами (до 230 мг магния на 100 г орехов).

Кроме построения костей и зубов на основе гидроксилпатита $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$, катионы кальция активно участвуют в свертывании крови, передаче нервных импульсов, сокращении мышц.

В сутки взрослому человеку нужно потреблять около 1 г кальция. В 100 г твердых сыров содержится 750 мг кальция; в 100 г молока – 120 мг кальция; в 100 г капусты – до 50 мг.

Библиография к лекции 12

1. . Полинг Л. Общая химия 3-е изд. – М.: Мир, 1974. – 846 с., с.506-507
2. . Holtzclaw H.F., Robinson W.R., Odom J.D. General Chemistry with Qualitative Analysis 9-th Edition, D.C. Heath and Company, 1991, – 1098 pp., p.381
3. . См. также в Интернет: http://school-sector.relarn.ru/nsm/chemistry/Rus/Data/Text/Ch2_8-2.html
4. . Здесь и далее использованы данные: Эмсли Дж. Элементы: Пер. с англ. – М.: Мир, 1993. – 256 с.
5. . Популярная библиотека химических элементов 3-е изд., Кн.1 – М.: “Наука”, 1983. – 575 с. , с.22, 46
6. . См. также в Интернет: http://school-sector.relarn.ru/nsm/chemistry/Rus/Data/Text/Ch2_8-3.html
7. . Ахметов Н.С. Общая и неорганическая химия: Учеб. для химико-технол. вузов. – 2-е изд. – М.: Высш. шк., 1988. – 640 с., с.457
8. . Общая химия. Биофизическая химия. Химия биогенных элементов: Учеб. для вузов. Ю.А.Ершов, В.А.Попков, А.С.Берлянд и др. – 2-е изд. – М.: Высш. шк., 2000. – 560 с., с.235-252

¹. Полинг Л. Общая химия 3-е изд. – М.: Мир, 1974. – 846 с., с.506-507

². Holtzclaw H.F., Robinson W.R., Odom J.D. General Chemistry with Qualitative Analysis 9-th Edition, D.C. Heath and Company, 1991, – 1098 pp., p.381

³. См. также в Интернет: http://school-sector.relarn.ru/nsm/chemistry/Rus/Data/Text/Ch2_8-2.html

⁴. Здесь и далее использованы данные: Эмсли Дж. Элементы: Пер. с англ. – М.: Мир, 1993. – 256 с.

⁵. Популярная библиотека химических элементов 3-е изд., Кн.1 – М.: “Наука”, 1983. – 575 с. , с.22, 46

⁶. См. также в Интернет: http://school-sector.relarn.ru/nsm/chemistry/Rus/Data/Text/Ch2_8-3.html

⁷. Ахметов Н.С. Общая и неорганическая химия: Учеб. для химико-технол. вузов. – 2-е изд. – М.: Высш. шк., 1988. – 640 с., с.457

⁸. Общая химия. Биофизическая химия. Химия биогенных элементов: Учеб. для вузов. Ю.А.Ершов, В.А.Попков, А.С.Берлянд и др. – 2-е изд. – М.: Высш. шк., 2000. – 560 с., с.235-252