

MASARYKOVA UNIVERZITA
PEDAGOGICKÁ FAKULTA

KATEDRA FYZIKY, CHEMIE A ODBORNÉHO VZDĚLÁVÁNÍ



Alkalické kovy

Anorganická chemie 2
(3. semestr)

Vypracovala: Anita Sobotková (457424)

Vyučující: doc. RNDr. Luděk Jančář, CSc.

*Čestně prohlašuji, že jsem tuto práci vypracovala samostatně a pouze za využití pramenů,
zmíněných v závěru práce.*

1 Charakteristika skupiny, postavení v PSP, výskyt v přírodě

1.1 Charakteristika skupiny

IUPAC Periodic Table of the Elements

The image shows the IUPAC Periodic Table of the Elements. The first group (Group 1) is highlighted with a red border. This group includes Hydrogen (H), Lithium (Li), Sodium (Na), Potassium (K), Rubidium (Rb), Caesium (Cs), and Francium (Fr). A key indicates that the atomic number is the top number, the symbol is the middle letter(s), and the name is the bottom text. The table also lists conventional atomic weights and standard atomic weights for many elements.



57 La lanthanum 138,91	58 Ce cerium 140,12	59 Pr praseodymium 140,91	60 Nd neodymium 144,24	61 Pm promethium	62 Sm samarium 150,36(2)	63 Eu europium 151,96	64 Gd gadolinium 157,25(3)	65 Tb terbium 158,93	66 Dy dysprosium 162,50	67 Ho holmium 164,93	68 Er erbium 167,26	69 Tm thulium 168,93	70 Yb ytterbium 173,05	71 Lu lutetium 174,97
89 Ac actinium 227,04	90 Th thorium 232,04	91 Pa protactinium 231,04	92 U uranium 238,03	93 Np neptunium	94 Pu plutonium	95 Am americium	96 Cm curium	97 Bk berkelium	98 Cf californium	99 Es einsteinium	100 Fm fermium	101 Md mendelevium	102 No nobelium	103 Lr lawrencium

For notes and updates to this table, see www.iupac.org. This version is dated 28 November 2016. Copyright © 2016 IUPAC, the International Union of Pure and Applied Chemistry.

Obrázek 1 Periodická soustava prvků

První skupina periodické soustavy prvků obsahuje lithium, sodík, draslík, rubidium, cesium a francium. Tyto prvky jsou souhrnně označovány jako alkalické kovy. Elektronová konfigurace valenční sféry všech alkalických kovů v základním stavu je ns^1 . Jediný valenční elektron je k jádru poután velmi slabě, proto mají tyto prvky tendenci ho při reakcích odštěpovat a tvořit kationty.

Z	Značka prvku	A_r (g/mol)	Elektronová konfigurace	Elektronegativita	Teplota tání (°C)	Teplota varu (°C)	Ox. Číslo
3	Li	6,94	[He] $2s^1$	1,0	179	1340	I
11	Na	22,99	[Ne] $3s^1$	0,9	97,8	883	I
19	K	39,10	[Ar] $4s^1$	0,8	63,5	760	I
37	Rb	85,47	[Kr] $5s^1$	0,8	39,0	696	I
55	Cs	132,91	[Xe] $6s^1$	0,7	28,45	708	I
87	Fr	(223)	[Rn] $7s^1$	0,7	-	-	I

Tab. 1 Tabulka základních údajů o alkalických kovech

Všechny alkalické kovy jsou silně elektronpozitivní a jejich reaktivita stoupá s rostoucím protonovým číslem. Dále s rostoucím protonovým číslem klesá ionizační energie a roste atomový poloměr. S rostoucím protonovým číslem se také zeslabují vazby mezi atomy a roste schopnost kationtů stabilizovat sloučeniny s velkými anionty.

1.2 Historie

Lithium bylo objeveno v roce 1817 Johanem Augustem Arfvedsonem. Pojmenoval ho R. W. E. Bunsen podle názvu v nerostu, řec. *lithos* – kámen. Sodík, stejně jako draslík, objevil v roce 1807 sir Humphrey Davy. Latinský název sodíku, *natrium*, bylo odvozeno z arabského *natron* – což je souhrnný název pro sodu a potaž, popřípadě z egyptského *neter* – rostlinný popel. Latinský název draslíku, *kalium*, vzniklo od slova *alkali*, z arabského *qualjan* – rostlinný popel. Český název sodíku a draslíku vymyslel J. S. Presl. Sodík je odvozen od sody a draslík od drasla.

Rubidium stejně jako cesium bylo objeveno Robertem Wilhelmem Bunsenem a Gustavem Robertem Kirchhoffem, ovšem rubidium bylo objeveno v roce 1861 a cesium již o rok dříve, tedy v roce 1860. R. W. E. Bunsen pojmenoval rubidium z latinského slova *rubidus* - tmavě červený, podle barvy dvou charakteristických čar v emisním spektru. Cesium bylo taktéž pojmenováno podle charakteristických čar v emisním spektru, z latinského *caesius* – šedomodrý. Pojmenováno bylo R. W. E. Bunsenem a G. R. Kirchhoffem. Francium bylo objeveno v roce 1939 Margueritou Catherine Pereyovou, která jej pojmenovala podle své vlasti Francie.

1.3 Výskyt v přírodě

Alkalické kovy se v přírodě vyskytují zpravidla ve sloučeninách. Sodík a draslík patří mezi nejrozšířenější prvky vůbec a mezi biogenní prvky přítomné v tělech organismů (vyskytují se i v rostlinách a mořské a minerální vodě).

Lithium se vyskytuje ve sloučeninách zpravidla jako jednomocné. Obsah lithia v zemské kůře je asi 65 ppm. V přírodě je zastoupeno dvěma stabilními izotopy, a to ${}^6\text{Li}$, ${}^7\text{Li}$. Uměle byly vytvořeny izotopy s nukleonovými čísly 5–11. Celkem bylo popsáno okolo 131 nerostů s obsahem lithia. Důležitými minerály lithia jsou například lepidolit ($\text{K}(\text{Li},\text{Al})_3(\text{Si},\text{Al})_4\text{O}_{10}(\text{OH},\text{F})_2$), cinvaldit ($\text{K}(\text{Li},\text{Fe},\text{Al})_3[(\text{F},\text{OH})_2\text{AlSi}_3\text{O}_{10}]$), a další. Největší obsah lithia obsahuje griceit (LiF), a to 26,76 % Li. V ČR se nacházejí významné zásoby

lithia, v podobě žil cinvalditu v kyselých žulách v okolí Cínovce a Krupky. Ukrývají asi 140 000 tun lithia.

Sodík se vyskytuje ve formě bezbarvého, jednomocného kationtu ve sloučeninách. Obsah sodíku v zemské kůře je 2,34 %. Je to čtvrtý nejrozšířenější kov a šestý nejrozšířenější prvek na Zemi. Přírodní sodík je zastoupen jedním stabilním izotopem ^{23}Na . Uměle bylo připraveno dalších patnáct izotopů s nukleonovými čísly 20-35. Popsáno bylo asi 1029 nerostů s obsahem sodíku. Nejznámější je například halit (NaCl) nebo soda (Na_2CO_3). Nejvíce sodíku je obsaženo ve villiaumitu (NaF), a to 55 % Na.

Draslík je v přírodě vázaný ve sloučeninách, ve formě jednomocného kationtu. Obsah draslíku v zemské kůře je asi 2,35 %. V přírodě je zastoupen dvěma stabilními izotopy, ^{39}K , ^{41}K a radioaktivním ^{40}K . Uměle bylo připraveno sedmnáct izotopů s nukleonovými čísly 35-54. Znamé nerosty, které obsahují draslík jsou například sylvín (KCl), arkanit (K_2SO_4) a další. Nejvyšší obsah draslíku má minerál karobit (KF), 67,3 %.

Rubidium se vyskytuje ve sloučeninách jako jednomocný kationt. Průměrný obsah rubidia v zemské kůře je 78 ppm. V přírodě má stabilní izotop ^{85}Rb a radioaktivní izotop ^{87}Rb . Bylo připraveno, umělou cestou, dalších 27 izotopů s nukleonovými čísly 74-102. Nerosty, které obsahují Rb jsou například, rubiclin ($(\text{Rb},\text{K})\text{AlSi}_3\text{O}_8$) nebo averjevít ($(\text{Cu}_5(\text{VO}_4)_2\text{O}_2 \cdot (\text{Cs},\text{Rb},\text{K})_4\text{Cl}$). Největší obsah rubidia se nachází v ramanitu ($\text{Rb}[\text{B}_5\text{O}_6(\text{OH})_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), a to 25,17 %.

Cesium je v přírodě zastoupeno jedním stabilním izotopem ^{133}Cs . Uměle bylo připraveno 67 izotopů s nukleonovými čísly 112-151. Obsah cesia v zemské kůře je 3 ppm. Minerály, které obsahují cesium jsou například, avogadrit ($(\text{K}, \text{Cs})\text{BF}_4$) nebo polucit ($\text{Cs}_2(\text{AlSi}_2\text{O}_6)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$). Nejvyšší obsah cesia se nachází v pauzovitu (CsFe_2S_3), 35,92 %.

Francium vzniká v přírodě radioaktivním rozpadem aktinia. Jeho nejstabilnější izotop ^{223}Fr má poločas rozpadu 21 minut.

2 Elektronová konfigurace, vazebné možnosti

Alkalické kovy se vyznačují malými hodnotami elektronegativity. Nejmenší elektronegativitu mají prvky v dolní části tabulky a směrem nahoru elektronegativita alkalických kovů stoupá.

Energeticky nejvýhodnější způsob tvorby vazby mezi atomy alkalických kovů a jiných, elektronegativnějších prvků je vznik iontové vazby. Alkalické kovy mají ve svých sloučeninách výhradně kladný oxidační stav I, kdy elektronová konfigurace iontů je stejná jako elektronová konfigurace nejbližších vzácných plynů. Dále mohou alkalické kovy tvořit

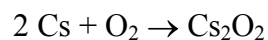
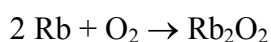
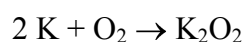
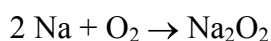
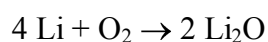
kovalentní vazby v případě, že jejich vazebný partner je málo elektronegativní prvek. Příkladem jsou téměř všechny fosfidy alkalických kovů. Výhradně nepolární kovalentní vazby tvoří alkalické kovy ve svých dvouatomových molekulách, přítomných v plynné fázi. V tuhých nebo kapalných elementárních alkalických kovech se uplatňuje kovová vazba.

3 Chemické vlastnosti

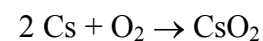
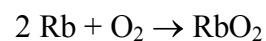
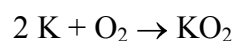
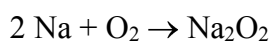
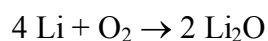
Jsou to měkké, stříbrolesklé kovy, kromě cesia, které je nazlátlé. Dají se krájet nožem. Na Mohsově stupnici mají hodnotu tvrdosti menší než 1. Mají malou mechanickou pevnost a nízký bod tání, dobře vedou teplo a elektrický proud. Jejich hustota je nízká, proto jsou lehké a teoreticky by plavaly na vodě, s vodou ovšem bouřlivě reagují. Charakteristickým znakem alkalických kovů je vysoká reaktivita prvků v základním stavu, vzrůstající od lithia k cesiu. Jsou to nejreaktivnější kovy. Z těchto důvodů se musejí uchovávat v láhvi pod inertním rozpouštědlem, většinou petrolejem.

Všechny alkalické kovy na vzduchu oxidují na svém povrchu. Spalováním jednotlivých alkalických kovů na vzduchu a v proudu čistého kyslíku vznikají rozdílné produkty. Pouze při hoření lithia vzniká oxid lithný. Při hoření Na a ostatních alkalických kovů vznikají peroxidy. U draslíku, rubidia a cesia mohou vznikat až hyperoxidy.

Spalování alkalických kovů na vzduchu:



Spalování alkalických kovů v proudu čistého kyslíku:

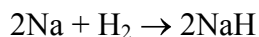


Všechny spalovací reakce jsou exotermické děje, provázené intenzivním světelným zářením, které má charakteristickou barvu pro jednotlivé prvky. Význačnou vlastností alkalických kovů je tedy, že barví plamen kahanu – lithium karmínově, sodík žlutě, draslík červenofialově.



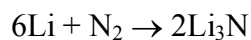
Obrázek 2 Alkalické kovy v plameni

Alkalické kovy mají výrazné redukční vlastnosti, které lze doložit reakcemi s plynným vodíkem za vyšších teplot, což vede ke vzniku iontových hydridů. Například reakce sodíku s vodíkem za vzniku hydridu:

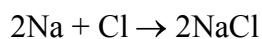


Tyto hydridy jsou krystalické pevné látky. Jejich reaktivita roste od lithia k cesiu. Prudce reagují s vodou za vzniku hydroxidu a vodíku.

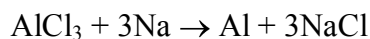
S dusíkem reaguje pouze lithium za vyšších teplot, za vzniku nitridu lithného:



Bouřlivě reagují s halogeny za vzniku halogenidů. Reakce jsou často provázeny světelným efektem nebo výbuchem. Například reakce sodíku s chlorem:



Alkalické kovy dokáží z halogenidů jiných kovů vyredukovat příslušný kov. Například:

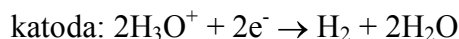
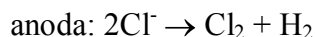
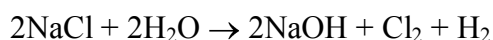


Přímou reakcí alkalických kovů se sírou vznikají sulfidy. Tyto látky jsou dobře rozpustné ve vodě. S křemíkem a uhlíkem reaguje pouze lithium, za vzniku disilicidu hexalithia Li_6S_2 , acetylidu lithného Li_2C_2 . Z vody vyredukuje vodík, což probíhá nejpomaleji u lithia, sodík se u reakce taví a ostatní alkalické kovy při reakci hoří. Alkalické kovy redukuje vodík i z dalších sloučenin. Například z alkoholů za vzniku alkoholátů, z amoniaku za vzniku amidů a z acetyleny za vzniku acetylidů.

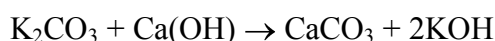
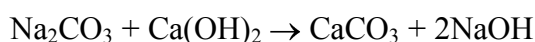
4 Sloučeniny

Mezi nejvýznamnější sloučeniny alkalických kovů patří hydroxidy, což jsou látky, které mají schopnost snadno pohlcovat a udržovat vzdušnou vlhkost a jsou silně žíravé. Roztoky hydroxidů jsou silné zásady. Významnými zástupci hydroxidů jsou například NaOH nebo KOH. Oba tyto zástupci jsou základními laboratorními i průmyslovými chemikáliemi. Vyrábějí se elektrolýzou vodných roztoků chloridu sodného popřípadě chloridu draselného nebo tzv. kaustifikací z uhličitánů.

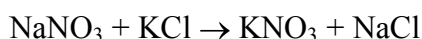
Elektrolýza chloridu sodného:



Kaustifikace:



Další skupinou sloučenin jsou soli. Z nich je nejvýznamnější NaCl, což je surovina v chemickém průmyslu a konzervační látka v potravinářském průmyslu. KNO_3 , které se používá jako průmyslové hnojivo se připravuje konverzí dusičnanu sodného s chloridem draselným, dle následující reakce:



Dusičnan sodný (NaNO_3) se vyskytuje v čilském ledku. Ve 20. letech byl významným dusíkatým hnojivem a hlavní surovinou pro výrobu kyseliny dusičné. Dusičnany alkalických kovů se při vyšších teplotách rozkládají na dusitany a kyslík. Vzniklé dusitany jsou zpravidla

bílé, krystalické látky. Dobře pohlcují vzdušnou vlhkost a jsou dobře rozpustné ve vodě. Nejvýznamnější z nich je dusitan sodný (NaNO_2), který se vyrábí zaváděním oxidů dusíku do roztoku uhličitanu sodného. Dusitan sodný se využívá k výrobě barviv a ke konzervování masa.

Uhličitan sodný (Na_2CO_3) neboli soda, se vyrábí Solvayovým způsobem. Do nasyceného vodného roztoku chloridu sodného (tzv. solanky) nasycené amoniakem se zavádí za studena oxid uhličitý, za vzniku hydrogenuhličitanu sodného:



Získaný hydrogenuhličitan sodný se při teplotě $150\text{ }^\circ\text{C}$ rozkládá, za vzniku uhličitanu sodného, vody a oxidu uhličitého:



Na_2SO_4 , které se používá na výrobu papíru a v textilním průmyslu, NaHCO_3 , jako užívací soda a náplň hasicích přístrojů, Na_2CO_3 , k výrobě skla, mýdel, ke změkčování vody a v textilním průmyslu a potaš K_2CO_3 , při výrobě mýdel, skla a v textilním průmyslu.

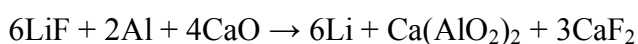
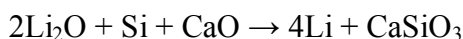
5 Příprava a výroba

Alkalické kovy se průmyslově vyrábějí elektrolýzou tavenin jejich chloridů nebo hydroxidů, kdy se alkalické kovy vylučují na záporné katodě.

5.1 Výroba lithia

Výroba lithia se provádí tavnou elektrolýzou směsi chloridu lithného a chloridu draselného při $420\text{ }^\circ\text{C}$. Na železné katodě se vylučuje téměř čisté lithium s malou příměsí draslíku.

Někdy se provádí metalotermická výroba lithia redukcí oxidu lithného křemíkem nebo redukcí fluoridu lithného hliníkem. Metalotermická výroba probíhá při teplotách okolo $1000\text{ }^\circ\text{C}$ za přítomnosti oxidu vápenatého jako struskotvorné přísady:

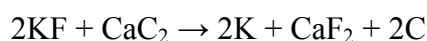


5.2 Výroba sodíku

Výroba sodíku se provádí elektrolýzou taveniny chloridu sodného nebo hydroxidu sodného – Castnerův proces výroby sodíku. Provádí se při teplotě 600-650 °C, za přítomnosti fluoridu sodného, který snižuje teplotu tání chloridu. Na grafitové anodě se vylučuje chlor, tekutý sodík se vylučuje na železné katodě.

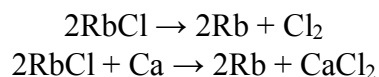
5.3 Výroba draslíku

Průmyslová výroba draslíku se provádí termickou redukcí taveniny chloridu draselného kovovým sodíkem nebo redukcí fluoridu draselného karbidem vápníku – Greisheimerův proces výroby draslíku. Griesheimerův proces redukce probíhá podle rovnice:

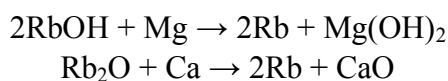


5.4 Výroba rubidia

Výroba rubidia se provádí tavnou elektrolýzou chloridu rubidného nebo jeho termickou redukcí vápníkem:



Mezi další způsoby výroby rubidia patří redukce hydroxidu rubidného hořčíkem nebo redukce oxidu rubidného vápníkem:



5.5 Výroba cesia

Výroba cesia se provádí tavnou elektrolýzou chloridu nebo hydroxidu cesného. Produktem loužení není čistý chlorid cesný, ale směs CsSbCl_4 , Cs_2ICl a $[\text{CS}_2(\text{CeCl}_6)]$, ze kterých se čistý chlorid cesný připravuje frakční krystalizací a následnou hydrolyzou. Další možností je alkalické tavení rudy se směsí CaCO_3 a CaCl_2 nebo Na_2CO_3 a NaCl . Produktem alkalického tavení je Cs_2CO_3 , který se reakcí s HCl převádí na chlorid cesný.

Dalším způsobem výroby cesia je loužení polucitu v 40% kyselině sírové, cesium přejde do roztoku ve formě kamence $\text{Cs}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$. Posledním způsobem výroby je přímá

redukce policitu pomocí sodíku, draslíku, vápníku nebo zirkonia, redukce probíhá ve vakuu nebo ve velmi zředěné atmosféře argonu při teplotách mezi 640 - 700°C. Produktem je kovové cesium o čistotě přesahující 98%, hlavní znečišťující příměsí je rubidium. Kovové cesium je také možné získat redukcí uhličitanu, hydroxidu nebo hlinitanu roztaveným hořčíkem ve vodíkové atmosféře nebo redukcí vápníkem ve vakuu. V minulosti se kovové cesium připravovalo také redukcí chromanu cesného kovovým zirkoniem.

6 Použití a využití

Lithium ve formě uhličitanu lithného se využívá v keramickém a sklářském průmyslu například, pro snižování bodu tání. Uhličitan lithný a oxid lithný jsou složkou glazur pro vypalování keramiky. Roztok bromidu lithného se používá jako náhrada freonů v chladících zařízeních. Katalyzátory na bázi lithia se používají pro výrobu kaučuku, plastů a farmaceutik. Fosforečnan lithno-železnatý se využívá k výrobě anod do Li-Ion článků. Hydridy lithia se používají jako redukční činidla v organické chemii. Dusičnan lithný a chlorečnan lithný se využívá v pyrotechnice, barví plamen do karmínové. Křemičitan lithný je složkou v prostředcích pro vytvrzování betonových ploch. Fluorid lithný se používá k výrobě laboratorních a měřících přístrojů, pracujících v oblasti UV. Tantalitan lithný a niobitan lithný se používají k výrobě detektorů pohybu.

Sodík se používá jako redukční činidlo při výrobě titanu a zirkonia Krollovým postupem. Dále se používá do některých slitin a ro výrobu sodíkových výbojek. Azid sodný se využívá jako složka iniciačních náloží do airbagů v automobilech. Peroxid sodný a dusičnan sodný se využívají v pyrotechnice, hlavně kvůli tomu, že barví plamen sytě žlutě. Oxid sodný se používá k odchlupování kůží v koželužství. Kyanid sodný se používá k loužení zlata. Jodid sodný se používá k výrobě halogenidových výbojek. Disodná sůl kyseliny ethylendiamintetraoctové (chelaton 3) se využívá v analytické chemii jako činidlo chelatometrického stanovení některých kovových prvků.

Draslík ve formě dusičnanu draselného se dříve používal pro výrobu střelného prachu. Kyanatan draselný se používá k výrobě herbicidu a využívá se ve veterinární medicíně. Acetát draselný se používá jako konzervant E 261 v potravinářství. Sulfid draselný se využívá v kožním lékařství. Pentasulfid didraselný se používá k výrobě léčiv. Velmi důležitá je biologická role draslíku v lidském organismu.

Rubidium, respektive soli rubidia se zřídka používaly v pyrotechnice, protože barví plamen na nachovou barvu. Kovové rubidium se používá při výrobě fotočlánků. Rubidium se

používá jako součást atomových hodin v satelitech GPS. Oxid rubidný se používá ve sklářství jako přísada pro zvýšení tvrdosti skla.

Cesium, ve formě KCsSb se používá k výrobě fotoelektrických článků do přístrojů pro noční vidění. Hydroxid cesný je hlavní složkou leptacích lázní při výrobě polovodičů a slouží k odsiřování některých druhů těžké ropy. Chlorid cesný se používá jako protijed při otravách sloučeninami arsenu. Dusičnan cesný se používá v pyrotechnice, protože barví plamen do modře. Radioaktivní izotop ^{137}Cs se využívá v medicíně a při radiační sterilizaci potravin.

7 Zdroje

1. Jančář, L. (2017). *Periodická soustava prvků*. Brno: Masarykova univerzita.
2. Barthelny, David. Mineral Species containing Lithium. In: *Mineralogy database* [online]. 2017 [cit. 2017-11-2]. Dostupné z: <http://webmineral.com/>
3. Lithium, sodík, draslík, rubidium, cesium, francium, [online], [cit. 2017]. Dostupné z www.prvky.com
4. Klikorka, J., Hájek, B., & Votinský, J. (1989). *Obecná a anorganická chemie: celostátní vysokoškolská učebnice pro vysoké školy chemicko-technologické* (2., nezm. vyd.). Praha: Státní nakladatelství technické literatury.
5. Banýr, J. a kolektiv, (2001), *Chemie pro střední školy* (dotisk, 2.vyd.), Olomouc: MTZ-Tiskárna Olomouc a.s. ISBN 80-85937-46-8
6. Mareček, A., Honza, J. (2005). *Chemie pro čtyřletá gymnázia* (3. opravené vydání), Olomouc: Vydavatelství Olomouc s. r. o. ISBN 80-7182-055-5
7. Kotlík, B., Růžičková, K., (2005), *Chemie I. v kostce* (4. vydání), Havlíčkův Brod: Fragment DTP s. r. o.