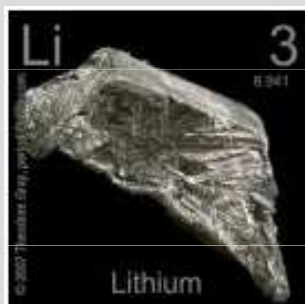


Alkalické kovy, ns¹

Lithium, sodík, draslík, rubidium, cesium, francium

- Alkalické kovy jsou stříbřité kovy, na čerstvém řezu lesklé, pouze cesium má zlatožlutý odstín.
- Je nutno uchovávat v inertním rozpouštědle (alifatické uhlovodíky, parafinový olej, petrolej) nebo **v inertní atmosféře (Cs)**
- Všechny prvky této skupiny jsou silně **elektropozitivní**
- **cesium je nejelektropozitivnější prvek** (nepočítáme-li radioaktivní francium).



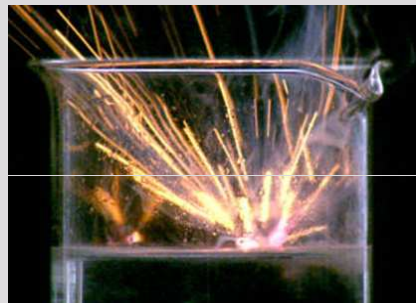
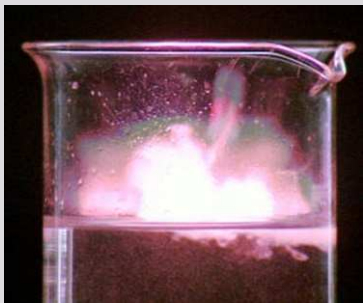
Některé vlastnosti alkalických kovů

Prvek	Li	Na	K	Rb	Cs	Fr
atomové číslo	3	11	19	37	55	87
hustota	0,534	0,968	0,856	1,532	1,90	?
teplota tání °C	180,5	97,8	63,2	39,0	28,5	27
teplota varu °C	1347	881,4	765,5	688	705	667
kovový poloměr (pm)	152	186	227	248	265	?
iontový poloměr (pro k.č. 6, pm)	76	102	138	152	167	180
I. ionizační energie (eV)	5,390	5,138	4,339	4,176	3,893	4,0
II. ionizační energie (eV)	75,62	47,29	31,81	27,36	23,4	?
elektronegativita (Allred-Rochow)	0,97	1,01	0,91	0,89	0,86	0,86



Měkké kovy – dají se krájet nožem

Redukční vlastnosti



Barvení plamene



Výskyt v minerálech

Li

lepidolit $\text{K}_2\text{Li}_3\text{Al}_4\text{Si}_7\text{O}_{21}(\text{OH},\text{F})_3$
spodumen $\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$

Na



K

halit NaCl

trona $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{NaHCO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

kryolit Na_3AlF_6

chilský ledek NaNO_3

karnalit $\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

kainit $\text{KCl} \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

sylvín KCl

Rb

lepidolit

Cs

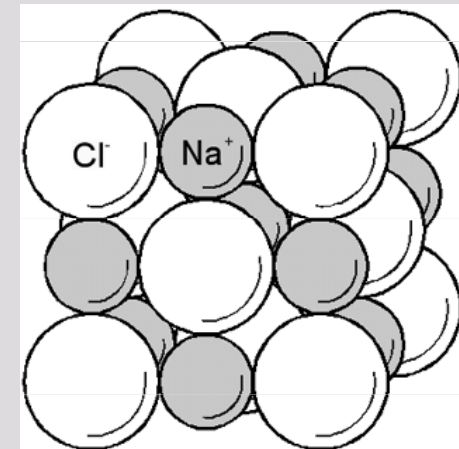
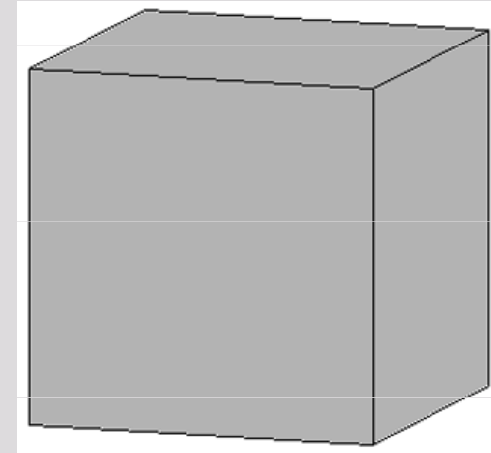
pollucit $\text{Cs}_4\text{Al}_4\text{Si}_9\text{O}_{26} \cdot \text{H}_2\text{O}$



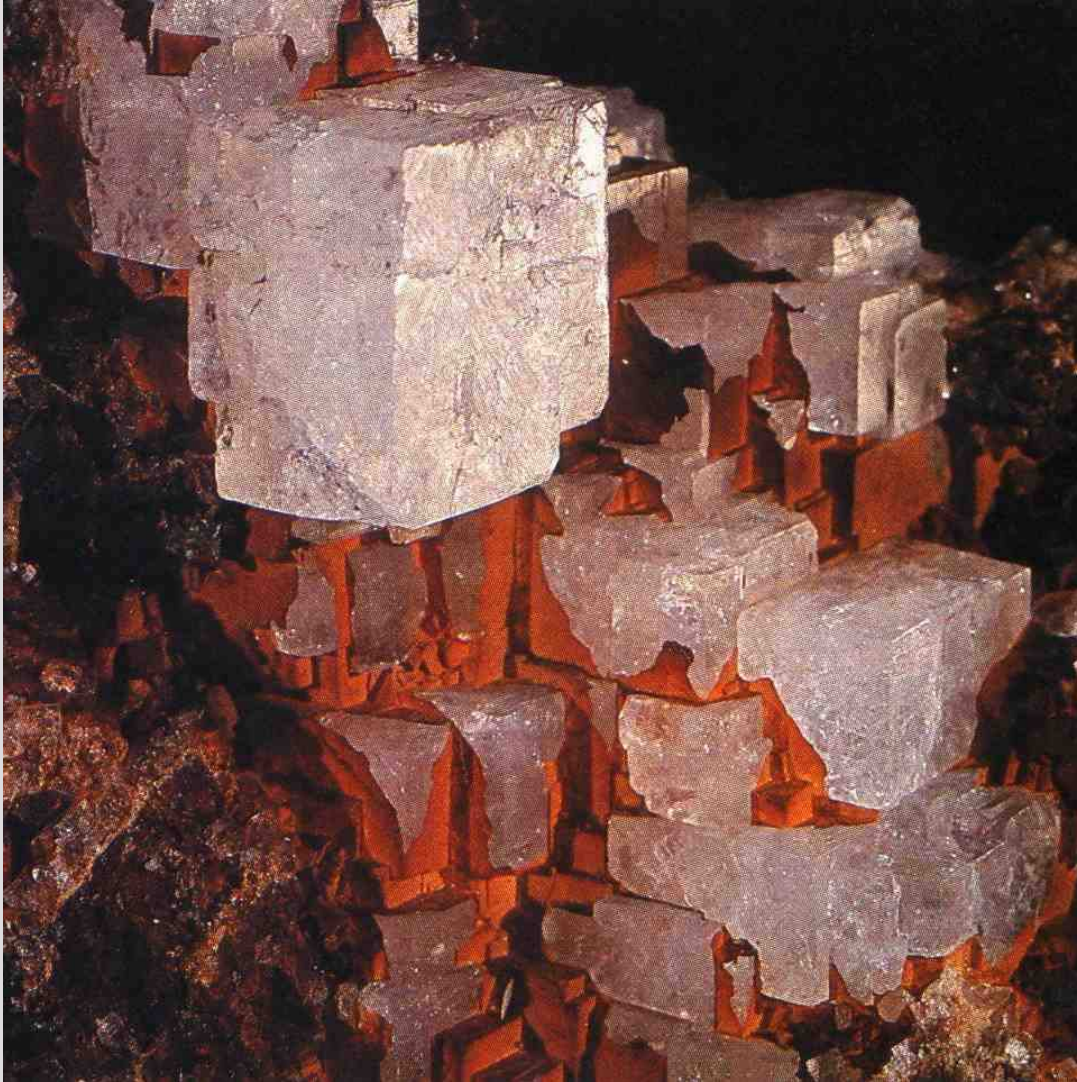
(jezero Bernic, Manitoba)

Fr

HALIT NaCl



KRYOLIT



SYLVÍN



Reaktivita alkalických kovů

Chemie je relativně jednoduchá a souvisí se snadným vznikem

ox. stavu **+ I**, výjimečně i **-I** (např. v natridech)

- tvorba především iontových sloučenin
- pouze u lithia se pozoruje častěji kovalentnější charakter vazeb
- chemie lithia se značně podobá chemii hořčíku (**diagonální podobnost**)

Li^+ 76 pm Mg^{2+} 72 pm Na^+ 102 pm

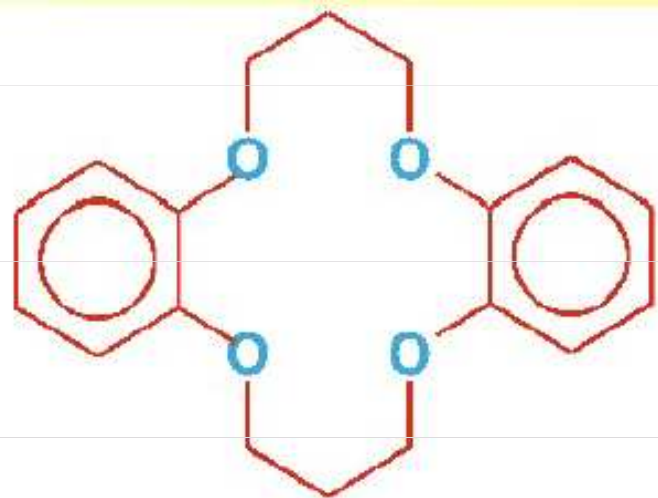
- tvorba komplexů není typická, nejznámější jsou komplexy s makrocyclickými ligandy (**crowny, kryptandy**)
- existence **Na^-** je možná v komplexech v podobě makrobicyklických kryptátů

např. **$[\text{Na}(\text{krypt})]^+\text{Na}^-$**

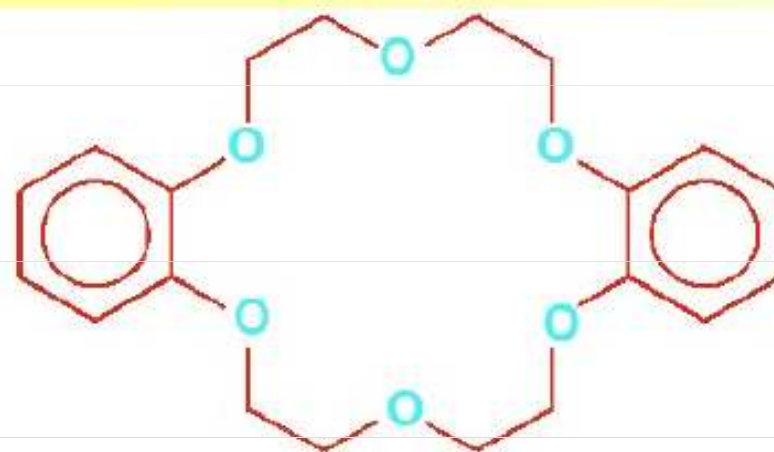
(vznikají reakcí kovového Na v přítomnosti aminu a makrocyclického ligandu a tvoří krystaly, kde centrální atom je uzavřen do trojrozměrné klece z donorových atomů makrocyclického ligandu)

Komplexy alkalických kovů s makrocyclickými ligandy

Crown-ethery

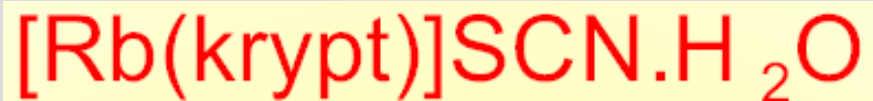


Dibenzo-14-crown-4

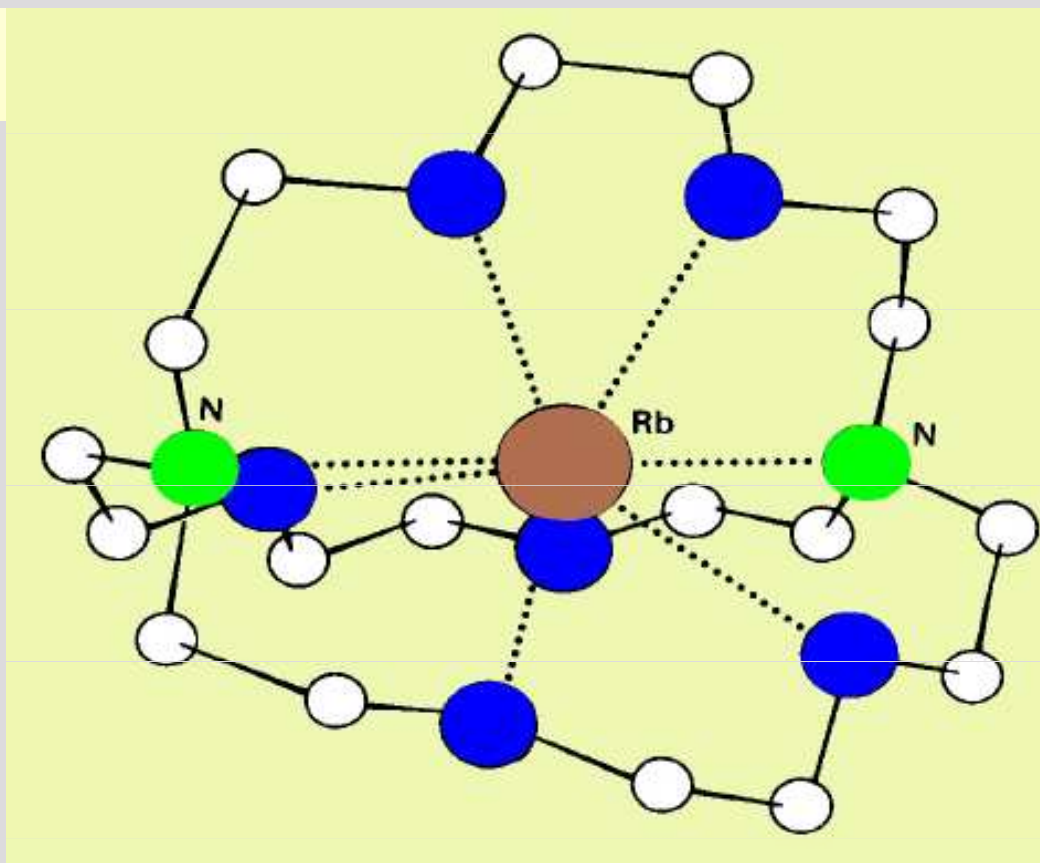
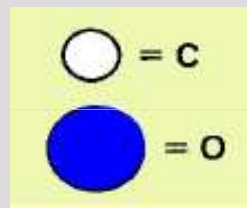
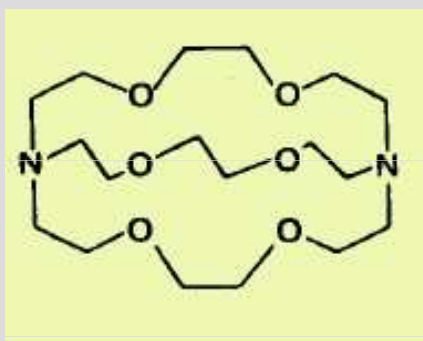


Dibenzo-18-crown-6

Komplexy alkalických kovů s makrocyclickými ligandy (kryptandy)



A)



B)



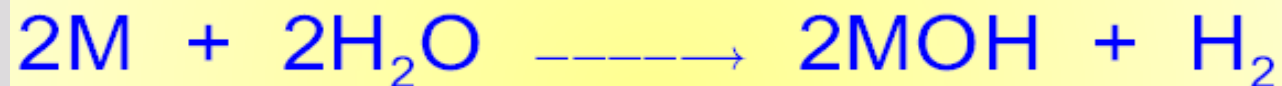
natrid (resp. sodid)

Typické reakce alkalických kovů

- reakce s většinou prvků probíhají přímo
- na vzduchu se kovy pokrývají vrstvičkou oxidačních produktů – oxidy, peroxidy, hyperoxidy, hydroxidy, uhličitany alkalických kovů

Redukční účinky alkalických kovů

Reakce s vodou



Reakce nekovových halogenidů

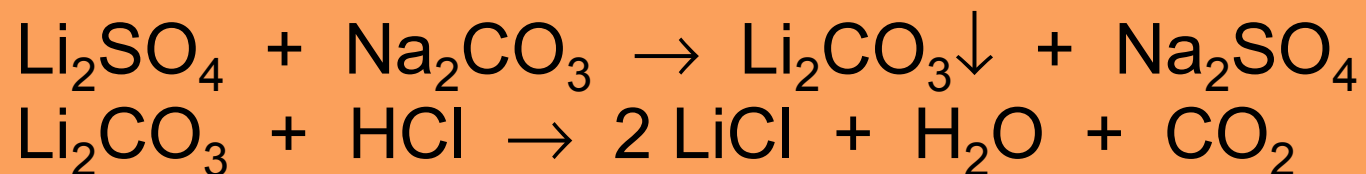


Výroba lithia

Lithium: elektrolýza taveniny **LiCl** (55 %) a KCl (45 %) při teplotě 450 °C

Výroba LiCl

- vyžíhaný spodumen se extrahuje konc. kyselinou sírovou a síran lithný se převede na chlorid lithný



- spodumen se žihá s vápencem a louží se pak vodou ... LiOH, který se s HCl převede na chlorid lithný

Li má **nejnižší hustotu vůbec**

jeho slitiny s hořčíkem a hliníkem (např. tzv. LA141 o složení 14 % Li, 1 % Al a 85 % Mg) slouží jako **konstrukční materiál v kosmické technice.**

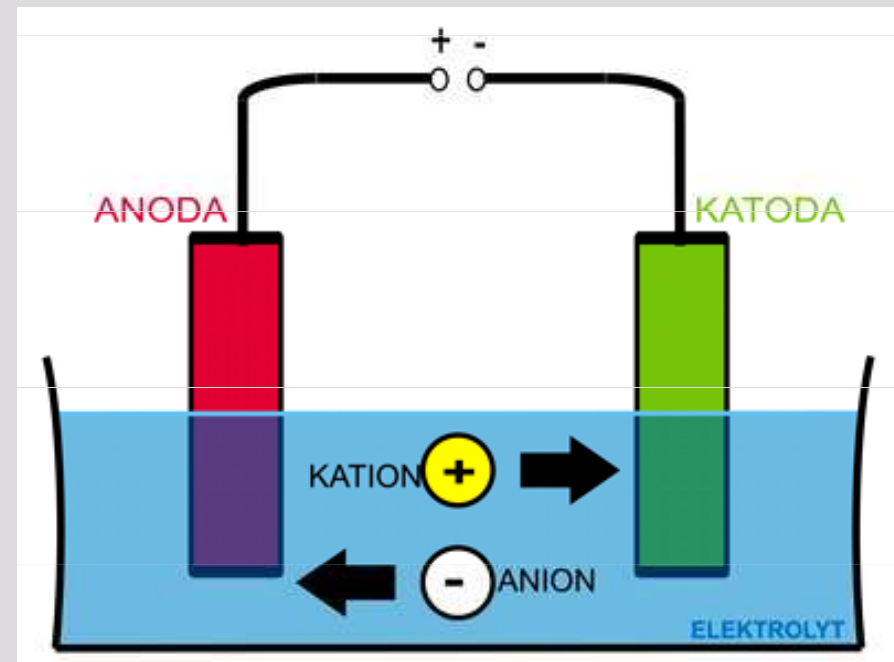
Elektrolýza taveniny NaCl

Katoda:

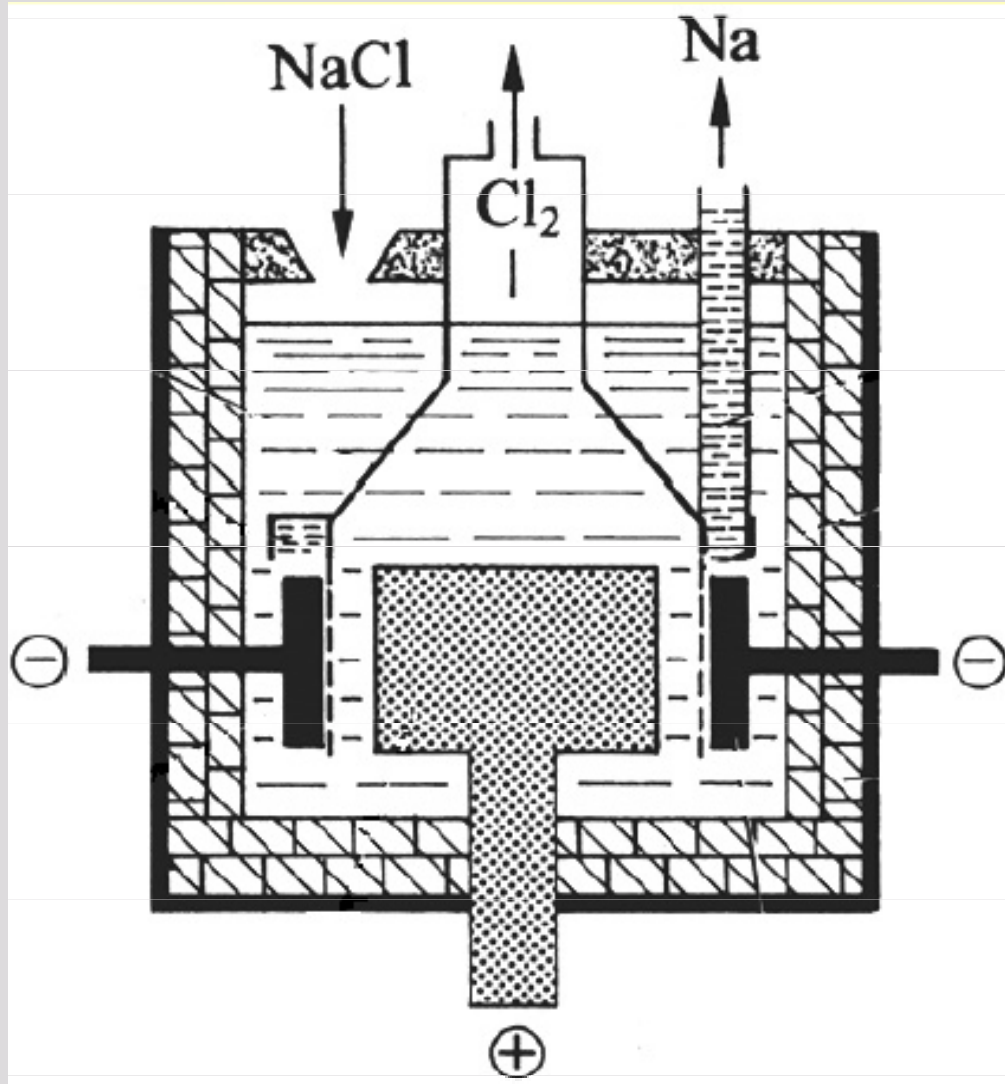
- je záporná elektroda
- putují k ní kationty
- dochází na ní k redukci
- $\text{Na}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{Na}$

Anoda:

- je kladná elektroda
- jsou k ní přitahovány anionty
- dochází na ní k oxidaci
- $\text{Cl}^- - \text{e}^- \rightarrow \text{Cl}$; $2\text{Cl} \rightarrow \text{Cl}_2$



Výroba (průmyslová) sodíku

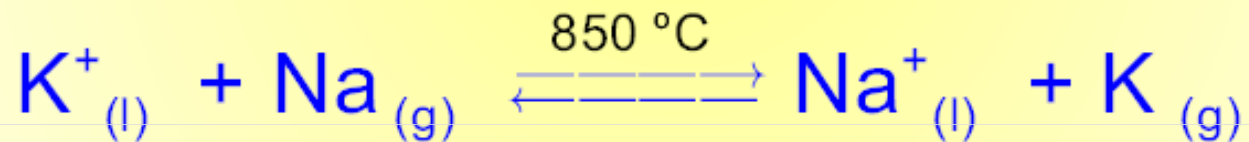


elektrolýza taveniny
 $\text{NaCl} / \text{CaCl}_2$ při
teplotě $580\text{ }^\circ\text{C}$
(samotný NaCl taje
při $808\text{ }^\circ\text{C}$)

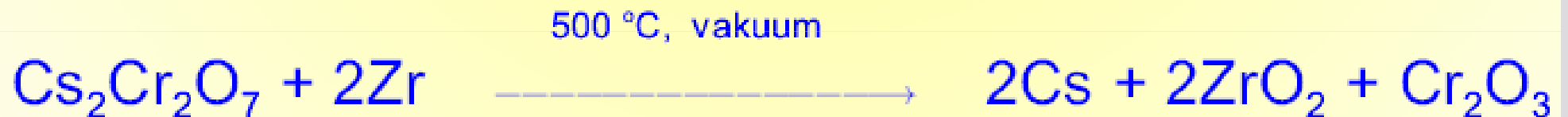
Výroba ostatních alkalických kovů

Draslík:

1. elektrolýza KCl ,
2. redukce taveniny **KCl** sodíkem



Cesium: redukce taveniny **dichromanu cesného** zirkoniem



Sloučeniny:

- hydridy, karbidy a organokovové sloučeniny
- peroxidy
- hyperoxidy (superoxidy)
- halogenidy
- sulfidy
- hydroxidy
- uhličitany, hydrogenuhlčitany
- aj.



Hydridy alkalických kovů

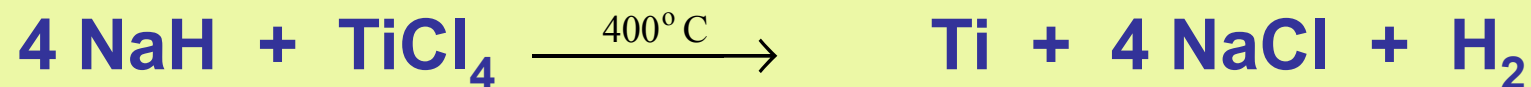
Vznikají přímou syntézou
(nejstálejší je LiH)



Redukční účinky:



Reakce LiH je živá, s NaH a dalšími až explozivní



Výroba mravenčanu sodného



Tvorba komplexních hydridů (význam v organické syntéze)



Karbidy alkalických kovů a organokovové sloučeniny

Příprava acetylidů $M + C_2H_2 \longrightarrow M_2C_2$ u Li existuje i $LiHC_2$

Příprava alkyl a aryl lithia (**používají se alkyzacím a arylacím**)



butyllithium



Např. fenyllithium

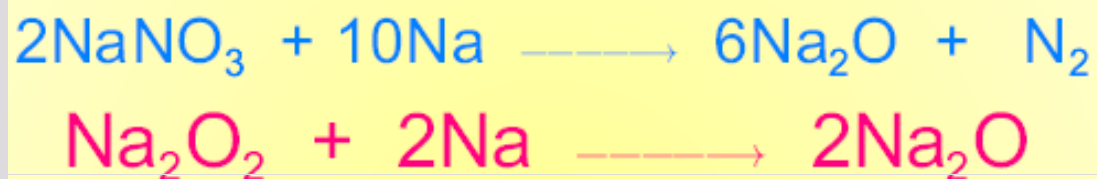
- reakční rozpouštědla jsou pro alkyl(aryl) deriváty lithia jsou **petrolether, cyklohexan, benzen, diethylether**
- jsou velice citlivé na vodu a vzdušnou vlhkost, ale i na vzdušný kyslík a oxid uhličitý.
- pracuje se s nimi výhradně v **inertní atmosféře**.

Sloučeniny alkalických kovů s kyslíkem

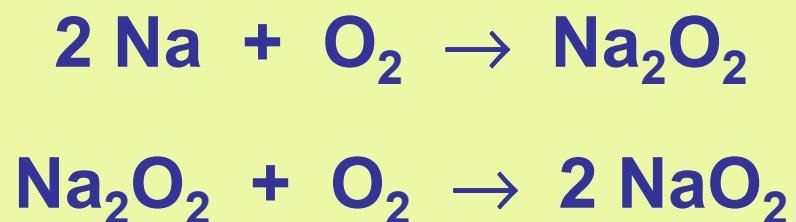
Alkalické kovy tvoří s kyslíkem: oxidy (O^{2-}), peroxidy (O_2^{2-}), hyperoxidy (O_2^-), příp. suboxidy

M_2O	M_2O_2	MO_2	MO_3	M_2O_3	suboxidy
Li	Na	K, Rb, Cs			Rb, Cs
					$(M^+)_4(O_2^{2-})(O_2^-)_2$

Výroba Na_2O



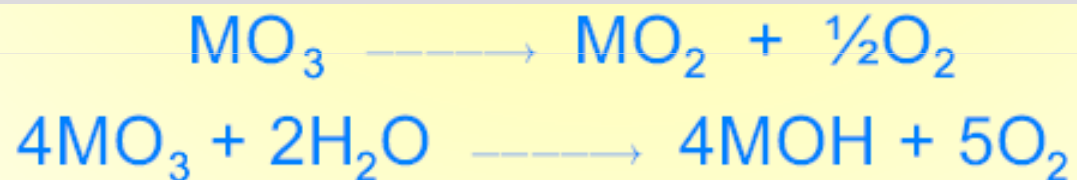
Výroba peroxidu
a hyperoxidu sodného



Vznik ozonidů

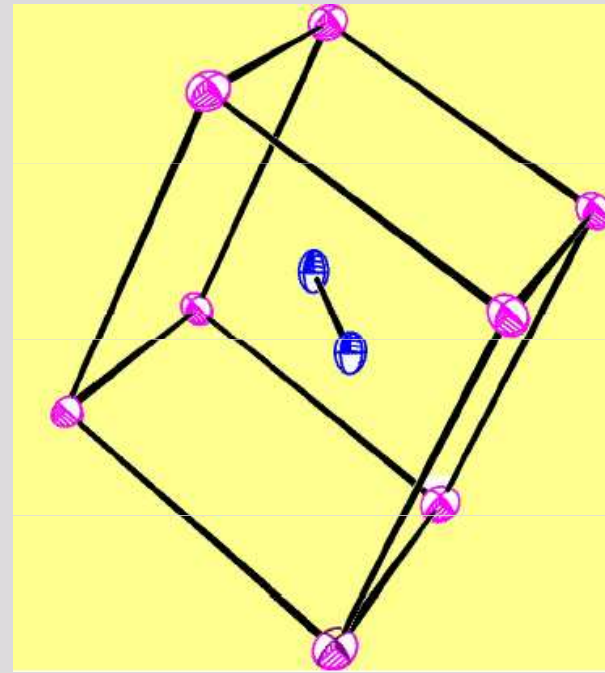
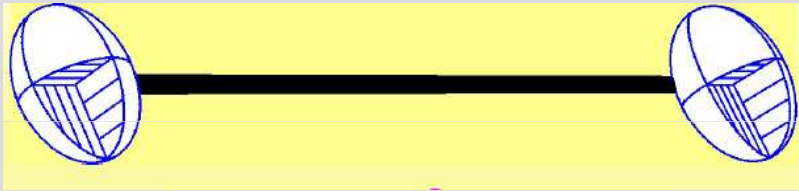


Reakce ozonidů

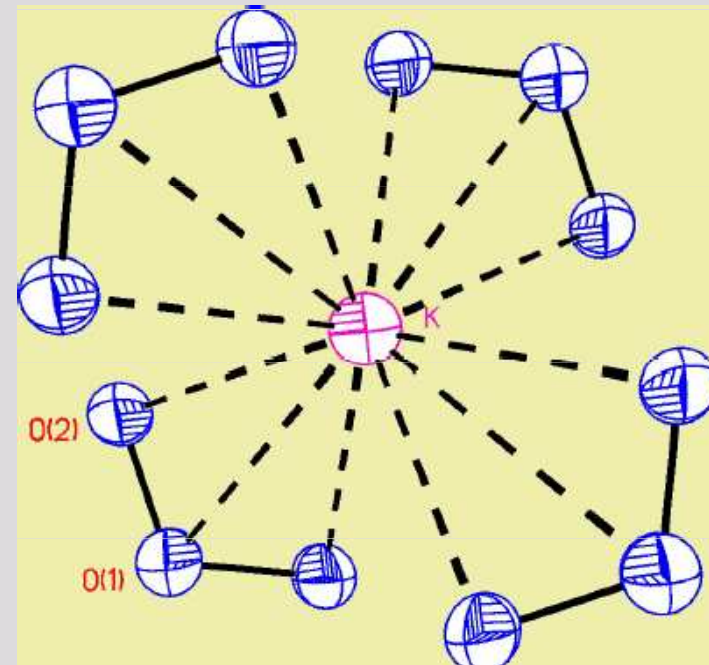
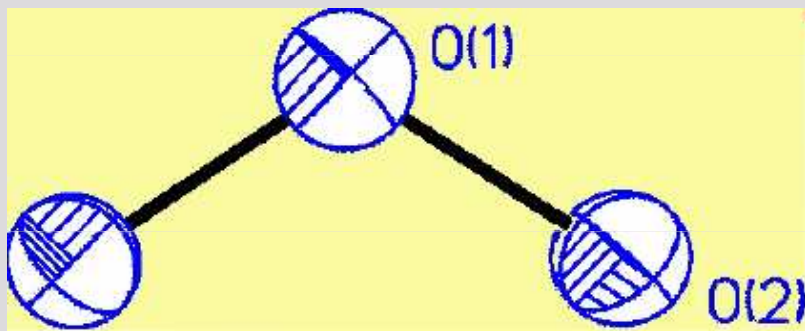


Struktury některých kyslíkatých sloučenin

Hyperoxid KO_2



Ozonid KO_3

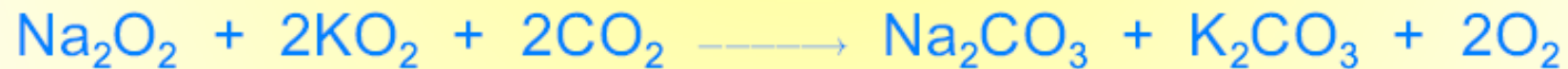
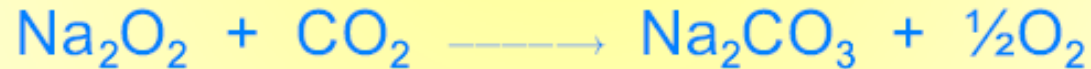


Další praktické aplikace kyslíkatých sloučenin sodíku

Reakce peroxidu sodíku s vodou vede k přípravě peroxidu vodíku



Reakce peroxidu sodíku s CO_2 vede k přípravě uhličitánů alkalických kovů



Reakce peroxidu sodíku s CO a s CO_2 jsou využívány v **dýchacích přístrojích** (hasiči, ponorky, kosmické lodě):



Sloučeniny alkalických kovů se sírou

Na_2S	KHS	M_2S_x	Li	Na	K, Rb, Cs
			$x = 2$	5	6

Sulfidy alkalických kovů jsou:

- ❖ rozpustné ve vodě
- ❖ krystalují s mnoha molekulami vody
- ❖ podléhají ve vodném roztoku procesu zv. **hydrolýza solí**

Soli alkalických kovů

Obecné vlastnosti:

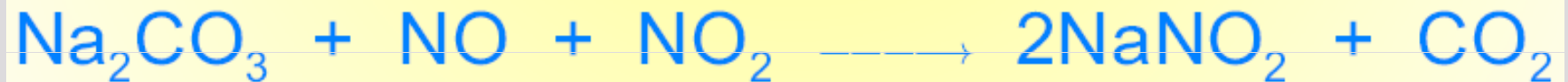
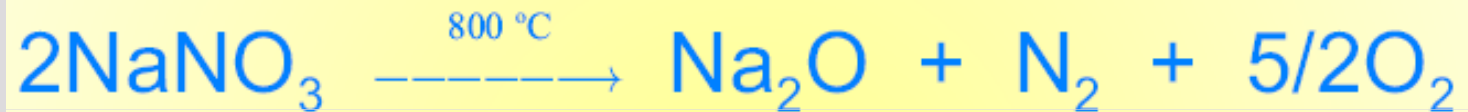
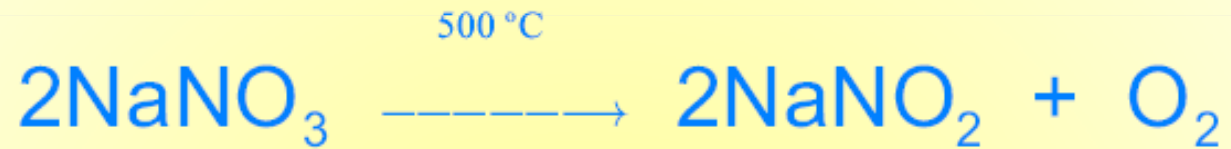
- kationty jsou bezbarvé
- chemické vlastnosti solí alkalických kovů jsou ve velké většině dány charakterem **centrálního atomu aniontové složky (tedy i jejich barva)**
- vznikají nejčastěji **neutralizací** příslušných kyselin a odpovídajícími hydroxidy alkalických kovů
- většina těchto solí je **dobře rozpustná ve vodě**, kde se chovají jako silné elektrolyty
- soli slabých kyselin jsou částečně hydrolyzovány
- analyticky využitelné málo rozpustné **soli sodné** jsou pouze hexahydroxoantimoničnan sodný $\text{Na}[\text{Sb}(\text{OH})_6]$ a octan sodno-zinečnato-uranylový $\text{NaZn}(\text{UO}_2)_3(\text{CH}_3\text{COO})_9 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.
- **ostatní ionty alkalických kovů** je možno srážet jako **chloristany, hexanitrokobaltitany, tetrafenylboritany, případně hexachloroplatičitany.**

Soli alkalických kovů

Obecné vlastnosti:

- kationty jsou bezbarvé
- chemické vlastnosti solí alkalických kovů jsou ve velké většině dány charakterem **centrálního atomu aniontové složky (tedy i jejich barva)**
- vznikají nejčastěji **neutralizací** příslušných kyselin a odpovídajícími hydroxidy alkalických kovů
- většina těchto solí je **dobře rozpustná ve vodě**, kde se chovají jako silné elektrolyty
- soli slabých kyselin jsou ve vodných roztocích částečně hydrolyzovány
- K, Rb, Cs, je možno srážet jako **chloristany, protože jsou málo rozpustné**

Dusičnany alkalických kovů



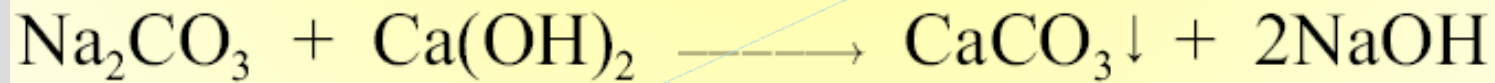
Halogenidy alkalických kovů

Existují všechny

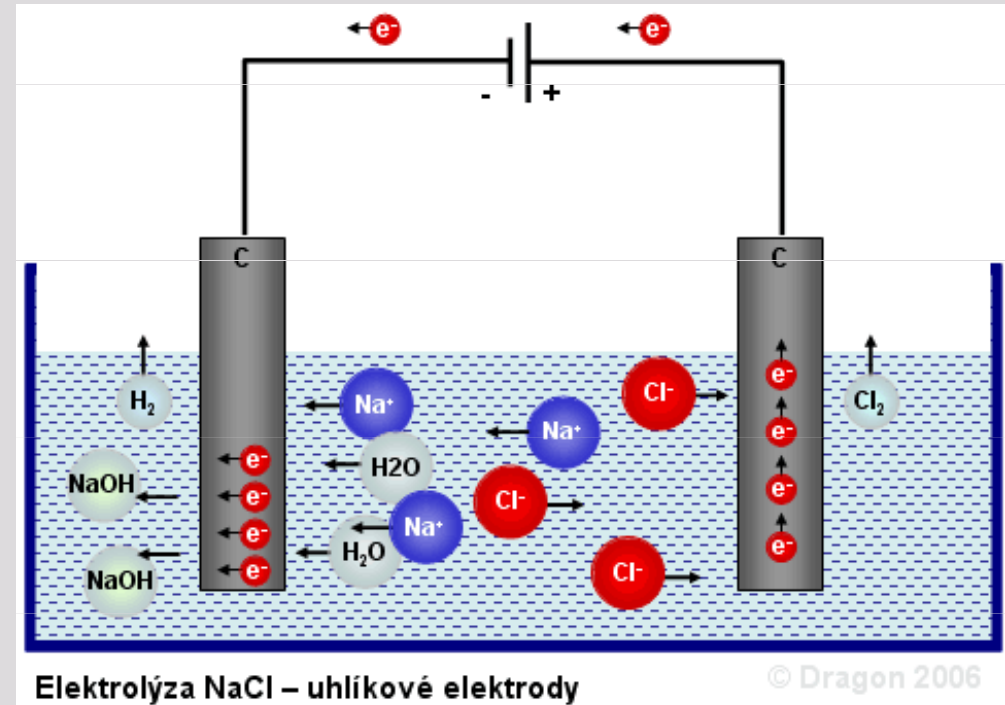
Technicky důležité sloučeniny alkalických kovů

Hydroxid sodný

a) Výroba NaOH kaustifikací sody – **dnes je zastaralá a nepoužívá se**



b) Výroba NaOH elektrolýzou solanky (až 70% roztok NaCl ve vodě)



Možná komplikace – vzniklý chlor se mísí s roztokem NaOH. Za tepla pak vzniká **chlorečnan sodný**. Proto se katodový a anodový prostor oddělují např. diafragmou nebo membránou.

Metoda diafragmová

Metoda amalgámová

Metoda membránová

V České republice se používá **amalgamová metoda**.

Nejstarší metoda: amalgamová

Nejmodernější: membránová

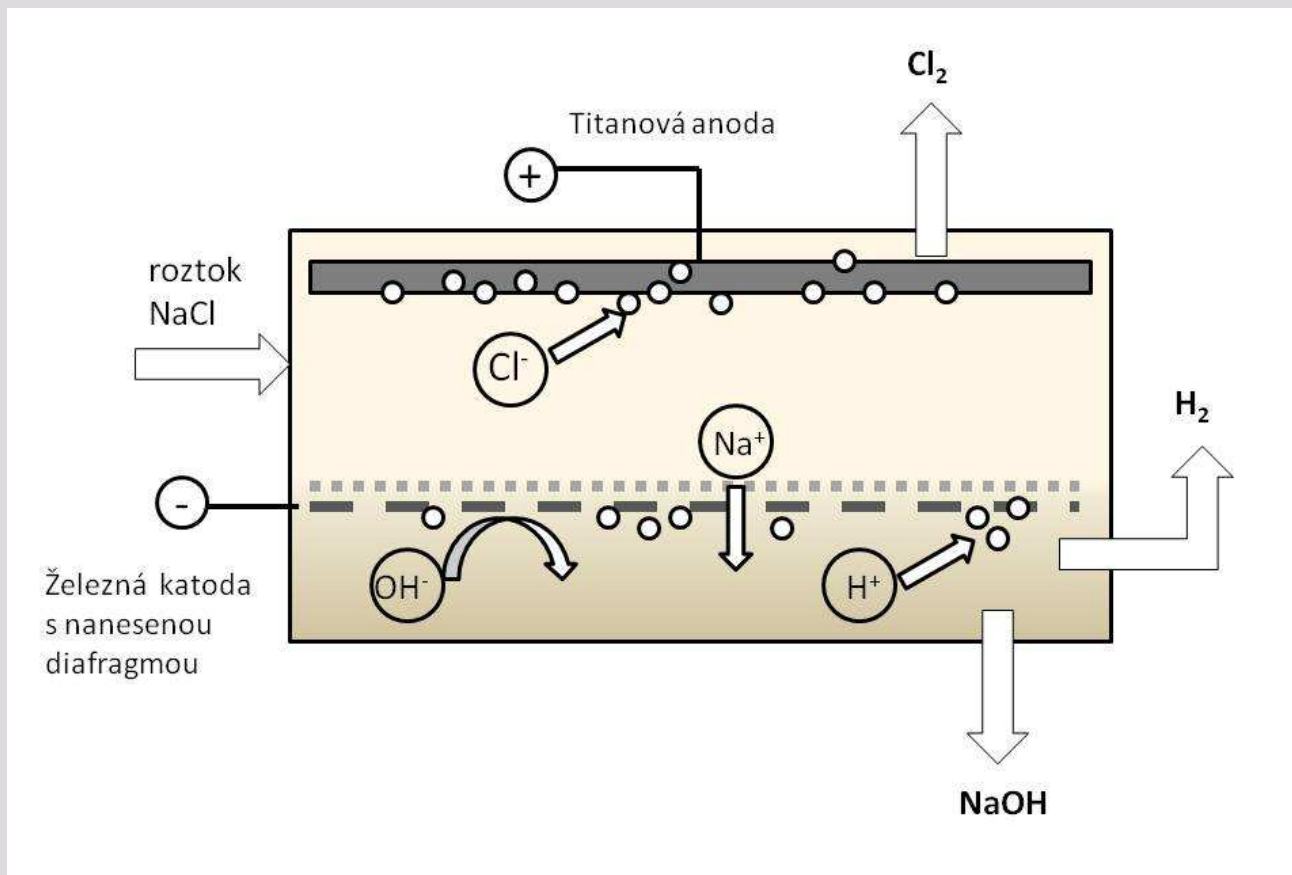
Diafragmová metoda výroby NaOH

Diafragma:

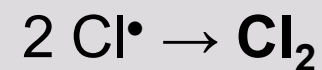
- odděluje katodový a anodový prostor
- umožňuje migraci sodných iontů
- zabraňuje reagování produktů elektrolýzy
- nanesena na železné katodě
- starší diafragmy vyrobeny z grafitu
- novější typy vyrobeny titanu, pokryté TiO_2 nebo RuO_2

Obrázky převzaty ze skript Prášilová, Kameníček

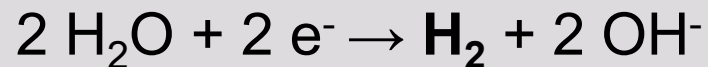
Diafragmová metoda výroby NaOH



Anoda:



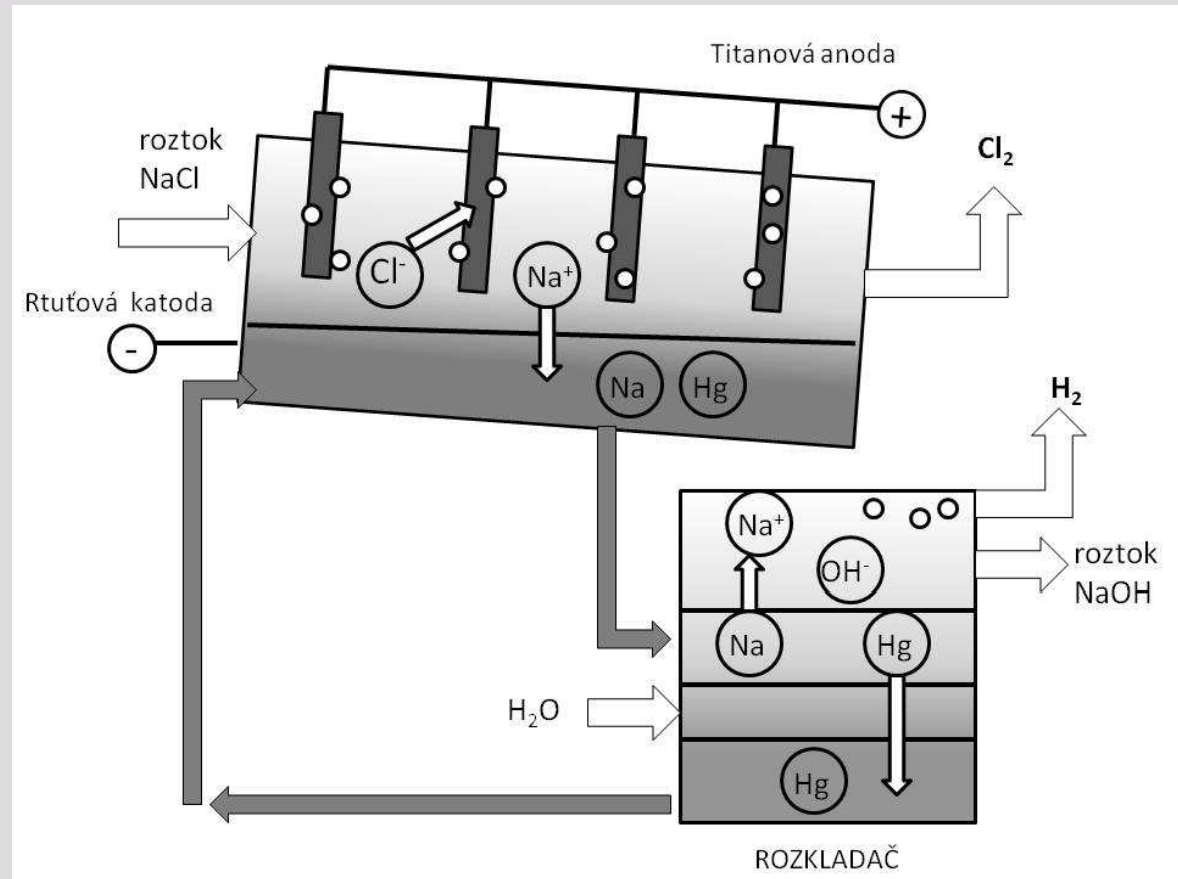
Katoda:



Amalgamový způsob výroby NaOH

- zařízení má dvě části: **elektrolyzér** a **rozkladač**
- **katoda** je z kapalné rtuti
- **anoda** bývá grafitová nebo z titanu, pokrytá TiO_2 nebo RuO_2
- Na^+ ionty migrují ke rtuťové katodě – vzniká sodíkový amalgam
- sodíkový amalgam je veden do rozkladné nádoby s vodou, kde se uvolňují Na^+ ionty a vzniká NaOH
- regenerovaná rtuť se opět používá

Amalgamový způsob výroby NaOH



Katoda: $2 \text{Na}^+ + 2 \text{e}^- + 2x \text{Hg} \rightarrow 2 \text{NaHg}_x$ (tzv. sodíkový amalgám)

Rozkladná nádoba: $2 \text{NaHg}_x + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2x \text{Hg} + 2 \text{NaOH} + \text{H}_2$

Anoda: $2 \text{Cl}^- \rightarrow 2 \text{Cl}^\bullet + 2 \text{e}^-$ $2 \text{Cl}^\bullet \rightarrow \text{Cl}_2$

Porovnání diafragmové a amalgamové metody

	Diafragmový způsob	Amalgamový způsob
Přítomnost iontů	Na^+ , Cl^- , H_3O^+ , OH^-	Na^+ , Cl^- , H_3O^+ , OH^-
Anoda (+)	titanová (pokrytá TiO_2 , RuO_2)	titanová (pokrytá TiO_2 , RuO_2)
Katoda (-)	železná	rtuťová (kapalná)
Oddělení prostoru anody a katody	porézní přepážkou (dříve karcinogenní azbest, dnes tkaniny, keramické materiály)	prostory nejsou odděleny další procesy probíhají v tzv. rozkladné nádobě
Reakce probíhající na anodě (+)	$2 \text{Cl}^- \rightarrow 2 \text{Cl}^\bullet + 2 \text{e}^-$ $2 \text{Cl}^\bullet \rightarrow \text{Cl}_2$	$2 \text{Cl}^- \rightarrow 2 \text{Cl}^\bullet + 2 \text{e}^-$ $2 \text{Cl}^\bullet \rightarrow \text{Cl}_2$
Reakce probíhající na katodě (-)	$2 \text{H}_2\text{O} + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{H}_2 + 2 \text{OH}^-$ $2 \text{Na}^+ + 2 \text{OH}^- \rightarrow 2 \text{NaOH}$	$2 \text{Na}^+ + 2 \text{e}^- + 2x \text{Hg} \rightarrow 2 \text{NaHg}_x$ (tzv. sodíkový amalgám)
Doprovodné reakce		v rozkladné nádobě: $2 \text{NaHg}_x + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2x \text{Hg} + 2 \text{NaOH} + \text{H}_2$
Produkty	Cl_2 , H_2 , NaOH	Cl_2 , H_2 , NaOH

Membránová metoda výroby NaOH

- **iontově selektivní membrány**
- propouští sodné ionty a vodu
- výsledný roztok NaOH je pouze minimálně znečištěn přítomností NaCl

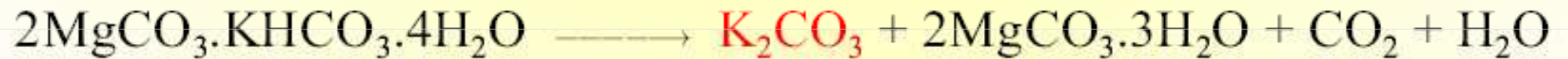
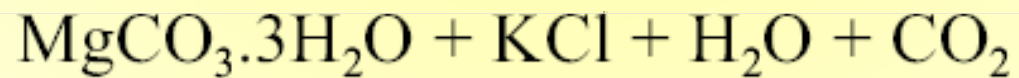


Hala s membránovými elektrolyzéry

<http://electrochem.cwru.edu/encycl/art-b01-brine.htm>

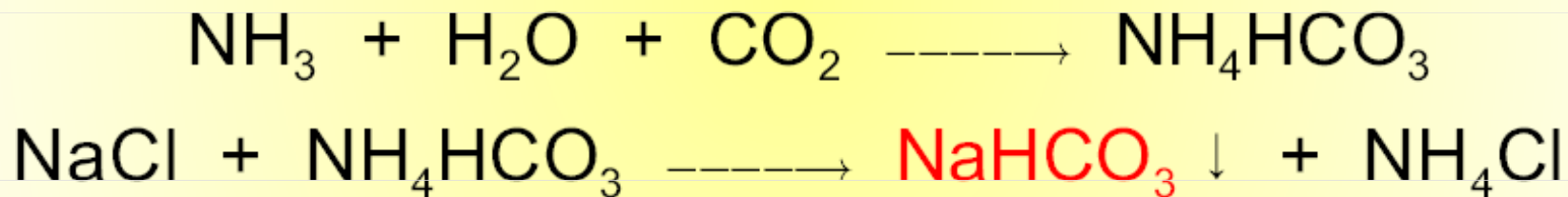
Technicky důležité sloučeniny alkalických kovů

Potaš (Engelova metoda)



Technicky důležité sloučeniny alkalických kovů

Soda (Solvayův způsob) ze solanky (cca 70% roztok NaCl)



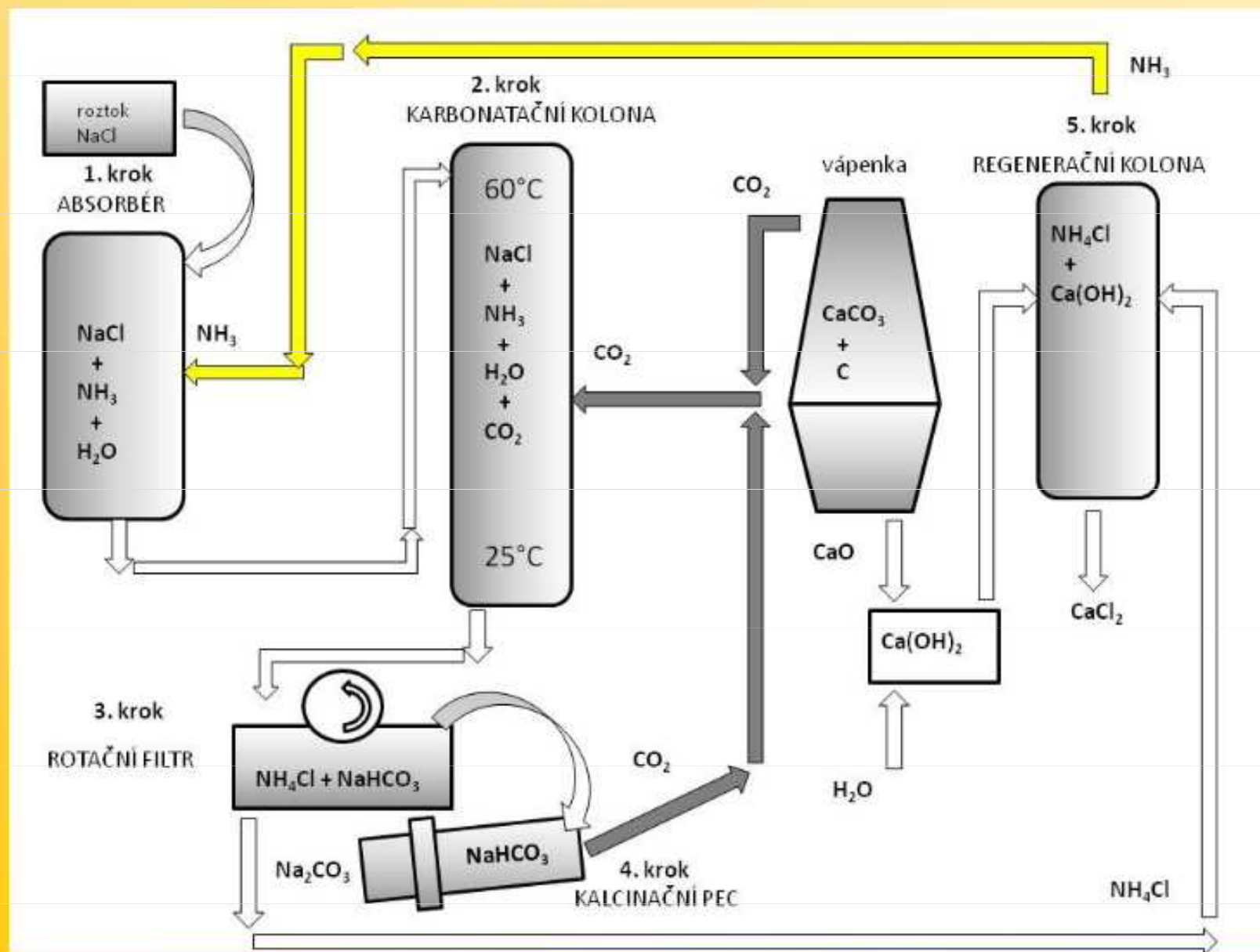
NaHCO₃ se termicky rozkládá (kalcinuje) na Na₂CO₃

Pozn: k salmiaku se přidá Ca(OH)₂ uvolněný NH₃ se zavede zpět do výroby.

⇒ **jediným odpadem je tedy CaCl₂** – slouží jako součást posypového materiálu silnic.

Potaš (výroba Engelovou metodou)

Solvayův způsob výroby – celkové schéma



Použití sody

Dříve

- výroba NaOH (kaustifikací sody)
- výroba CO₂ pro sycení nápojů
- výroba papíru
- sklářský průmysl
- výroba mýdel

Nyní

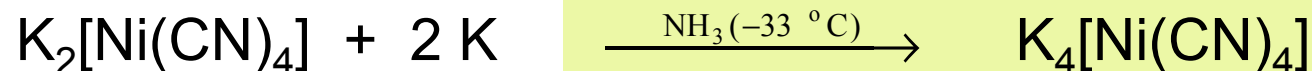
- výroba papíru
- sklářský průmysl
- potravinářství
- výroba detergentů
- změkčování vody

Sloučeniny alkalických kovů s dusíkem

Lithium tvoří s dusíkem přímou reakcí Li_3N a Li_2NH

Roztoky alkalických kovů v kapalném amoniaku:

- vznikají rozpuštěním alkalického kovu v kapalném amoniaku jako **intenzivně modré roztoky**
- mají velmi silné redukční účinky a jsou mnohostrannými redukčními činidly, použitelnými v mnoha případech, kdy jiné prostředky selhávají



- z barvy, magnetických a elektrických vlastností lze usoudit na přítomnost **solvatovaných elektronů**, které jsou obklopeny dvěma až třemi molekulami amoniaku
- roztoky nejsou příliš stálé a přecházejí na amidy



Pozn.: Podobné roztoky vznikají i při rozpouštění alkalických kovů v aminech, polyetherech apod.

Sloučeniny alkalických kovů a jejich použití:

- K_2O_2 a Na_2O_2 - bělicí účinky
- NaOH , KOH – žíraviny, odmašťování kovů, výroba celulózy, tuků, plastů
- NaHCO_3 – jedlá soda, bílá krystalická látka, proti překyselení žaludku, kypřicí prášek do těsta, šumivé přípravky, sněhové hasicí přístroje
- Na_2CO_3 – soda se využívá při výrobě skla, v textilním a papírenském průmyslu.
- K_2CO_3 – potaš, výroba mýdel a chemického skla
- NaCl , KCl – domácnost, hnojiva
- KNO_3 – hnojiva
- NaNO_3 – chilský ledek, hnojiva (pozn. $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ – ostravský ledek)
- NaClO_3 – travex, ničí trávu a plevel
- KMnO_4 – hypermangan, fialová krystalická látka oxidačních vlastností, desinfekce

