

Химия редких элементов

ЛИТИЙ

История открытия и применение

- 1) 1817 г. – открыт** – Ю.А. Арфведзон в минерале *петалите* (позже – в *сподумене* и *лепидолите*);
И.Я. Берцелиус – в минеральном сырье из Европы.
- 2) 1818 г. – получен в свободном виде** – Г. Дэви (электролитическое разложение гидроксида).
- 3) 1855 г. – получен в значительном количестве** – Р.В. Бунзен и А. Маттисен (электролитическое разложение расплава хлорида лития).

Содержание в земной коре: $6,5 \cdot 10^{-3} \%$.

Основные минералы: петалит, сподумен, лепидолит, амблигонит.



петалит



сподумен



лепидолит



амблигонит

Межзернистая рапа соленосных отложений (41% мировых экзогенных запасов) и подземные воды (до 10 мг/л).



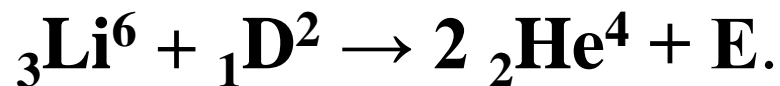
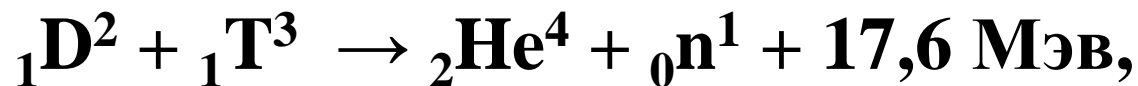
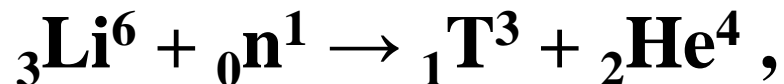
Общие запасы Li_2O в недрах и водах (кроме вод Мирового океана) около 24 млн. т.

Изотопы лития

| ИЗОТОП | Содержание в природной смеси, % | Сечение захвата тепловых нейтронов, барн |
|---------------------------------------|---------------------------------|--|
| ${}^6_3\text{Li}$ | 7,52 | 910 |
| ${}^7_3\text{Li}$ | 92,48 | 0,33 |
| ${}^8_3\text{Li}$, ${}^9_3\text{Li}$ | - | |

Применение лития

1. Термоядерная энергетика:



2. Ядерная энергетика:

- регулирующие стержни в системе защиты реакторов (${}_3\text{Li}^6$);
- жидкометаллический теплоноситель (${}_3\text{Li}^7$)

.

Применение лития

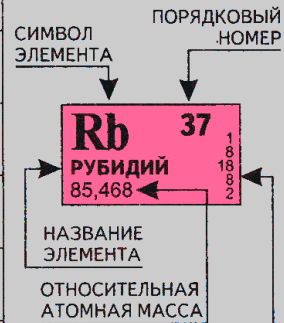
3. Получение мет. алюминия.
4. Оптика, керамическая промышленность
5. Черная металлургия.
6. Цветная металлургия.
6. Химическая промышленность: катализаторы, стабилизаторы пластмасс, смазки.
7. Производство аккумуляторов.
8. Поглотители газов. «Хранение» водорода.
9. Сельское хозяйство.
10. Радиоэлектроника, легкая и пищевая промышленность, медицина и др.

Общая характеристика физических и химических свойств лития

www.calc.ru



Д.И. Менделеев
1834–1907



РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ЭЛЕКТРОНОВ ПО СЛОЯМ

- s-элементы
- p-элементы
- d-элементы
- f-элементы

ПЕРИОДИЧЕСКАЯ СИСТЕМА ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ Д.И.МЕНДЕЛЕЕВА

| Периоды | Ряды | ГРУППЫ ЭЛЕМЕНТОВ | | | | | | | | | | | | | | | | Энергетические уровни | |
|-------------------------------|------|---------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|--------------------------------|-----------------------------------|--------------------------------|---------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|---------------------------------|--------------------------------|---|-----|---|------|--|------------------------------|------------------------------|
| | | I | | II | | III | | IV | | V | | VI | | VII | | VIII | | | a |
| | | а | б | а | б | а | б | а | б | а | б | а | б | а | б | б | | | |
| 1 | 1 | H ВОДОРОД 1,008 | | | | | | | | | | | | | | | | He ГЕЛИЙ 4,003 | 2 |
| 2 | 2 | Li ЛИТИЙ 6,941 | Be БЕРИЛЛИЙ 9,0122 | B БОР 10,811 | C УГЛЕРОД 12,011 | N АЗОТ 14,007 | O КИСЛОРОД 15,999 | F ФТОР 18,998 | | | | | | | | | | Ne НЕОН 20,179 | 10 |
| 3 | 3 | Na НАТРИЙ 22,99 | Mg МАГНИЙ 24,312 | Al АЛЮМИНИЙ 26,092 | Si КРЕМНИЙ 28,086 | P ФОСФОР 30,974 | S СЕРА 32,064 | Cl ХЛОР 35,453 | | | | | | | | | | Ar АРГОН 39,948 | 18 |
| 4 | 4 | K КАЛИЙ 39,102 | Ca КАЛЬЦИЙ 40,08 | Sc СКАНДИЙ 44,956 | Ti ТИТАН 47,956 | V ВАНАДИЙ 50,941 | Cr ХРОМ 51,996 | Mn МАРГАНЕЦ 54,938 | Fe ЖЕЛЕЗО 55,849 | Co КОБАЛЬТ 58,933 | Ni НИКЕЛЬ 58,7 | | | | | | | | |
| | 5 | Cu МЕДЬ 63,546 | Zn ЦИНК 65,37 | Ga ГАЛЛИЙ 69,72 | Ge ГЕРМАНИЙ 72,59 | As МЫШЬЯК 74,922 | Se СЕЛЕН 78,96 | Br БРОМ 79,904 | | | | | | | | | | | Kr КРИПТОН 83,8 |
| 5 | 6 | Rb РУБИДИЙ 85,468 | Sr СТРОНЦИЙ 87,62 | Y ИТРИЙ 88,906 | Zr ЦИРКОНИЙ 91,22 | Nb НИОБИЙ 92,906 | Mo МОЛИБДЕН 95,94 | Tc ТЕХНЕЦИЙ [99] | Ru РУТЕНИЙ 101,07 | Rh РОДИЙ 102,906 | Pd ПАЛЛАДИЙ 106,4 | | | | | | | | |
| | 7 | Ag СЕРЕБРО 107,868 | Cd КАДМИЙ 112,41 | In ИНДИЙ 114,82 | Sn ОЛОВО 118,69 | Sb СУРЬМА 121,75 | Te ТЕЛЛУР 127,6 | I ИОД 126,905 | | | | | | | | | | | Xe КСЕНОН 131,3 |
| 6 | 8 | Cs ЦЕЗИЙ 132,905 | Ba БАРИЙ 137,34 | 57–71 ЛАНТАНОИДЫ | | Hf ГАФНИЙ 178,49 | Ta ТАНТАЛ 180,948 | W ВОЛЬФРАМ 183,85 | Re РЕНИЙ 186,207 | Os ОСМИЙ 190,2 | Ir ИРИДИЙ 192,22 | Pt ПЛАТИНА 195,09 | | | | | | | |
| | 9 | Au ЗОЛОТО 196,967 | Hg РУТЬ 200,59 | Tl ТАЛЛИЙ 204,37 | Pb СВИНЕЦ 207,19 | Bi ВИСМУТ 208,98 | Po ПОЛОНИЙ [210] | At АСТАТ [210] | | | | | | | | | | | Rn РАДОН [222] |
| 7 | 10 | Fr ФРАНЦИЙ [223] | Ra РАДИЙ [226] | 89–103 АКТИНОИДЫ | | Rf РЕЗЕРФОРДИЙ [261] | Db ДУБИЙ [262] | Sg СИБОРГИЙ [263] | Bh БОРИЙ [262] | Hn ХАНИЙ [265] | Mt МЕЙТНЕРИЙ [268] | 110 | | | | | | | |
| ВЫСШИЕ ОКСИДЫ | | R_2O | RO | R_2O_3 | RO_2 | R_2O_5 | RO_3 | R_2O_7 | RO_4 | | | | | | | | | | |
| ЛЕТУЧИЕ ВОДОРОДНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ | | | | | RH_4 | RH_3 | H_2R | HR | | | | | | | | | | | |

ЛАНТАНОИДЫ

| | | | | | | | | | | | | | | |
|----------------------------|--------------------------|-------------------------------|---------------------------|----------------------------|---------------------------|----------------------------|------------------------------|----------------------------|-----------------------------|----------------------------|--------------------------|---------------------------|-----------------------------|----------------------------|
| 57 La ЛАНТАН 138,906 | 58 Ce ЦЕРИЙ 140,12 | 59 Pr ПРАЗЕОДИМ 140,908 | 60 Nd НЕОДИМ 144,24 | 61 Pm ПРОМЕТИЙ [145] | 62 Sm САМАРИЙ 150,4 | 63 Eu ЕВРОПИЙ 151,96 | 64 Gd ГАДОЛИНИЙ 157,25 | 65 Tb ТЕРБИЙ 158,926 | 66 Dy ДИСПРОЗИЙ 162,5 | 67 Ho ГОЛЬМИЙ 164,93 | 68 Er ЭРБИЙ 167,26 | 69 Tm ТУЛИЙ 168,934 | 70 Yb ИТТЕРБИЙ 173,04 | 71 Lu ЛЮТЕЦИЙ 174,97 |
|----------------------------|--------------------------|-------------------------------|---------------------------|----------------------------|---------------------------|----------------------------|------------------------------|----------------------------|-----------------------------|----------------------------|--------------------------|---------------------------|-----------------------------|----------------------------|

АКТИНОИДЫ

| | | | | | | | | | | | | | | |
|---------------------------|---------------------------|-------------------------------|------------------------|----------------------------|----------------------------|----------------------------|-------------------------|---------------------------|------------------------------|------------------------------|---------------------------|-------------------------------|----------------------------|------------------------------|
| 89 Ac АКТИНИЙ [227] | 90 Th ТОРИЙ 232,038 | 91 Pa ПРОТАКТИНИЙ [231] | 92 U УРАН 238,29 | 93 Np НЕПУТНИЙ [237] | 94 Pu ПЛУТОНИЙ [244] | 95 Am АМЕРИЦИЙ [243] | 96 Cm КЮРИЙ [247] | 97 Bk БЕРКЛИЙ [247] | 98 Cf КАЛИБОРНИЙ [251] | 99 Es ЭЙНШТЕЙНИЙ [254] | 100 Fm ФЕРМИЙ [257] | 101 Md МЕНДЕЛЕВИЙ [258] | 102 No НОБЕЛИЙ [259] | 103 Lr ЛОУРЕНСИЙ [260] |
|---------------------------|---------------------------|-------------------------------|------------------------|----------------------------|----------------------------|----------------------------|-------------------------|---------------------------|------------------------------|------------------------------|---------------------------|-------------------------------|----------------------------|------------------------------|

Свойства Li, Na, K, Rb, Cs

| Свойства | Li | Na | K | Rb | Cs |
|--|-------|-------|-------|-------|--------|
| Атомный номер Z | 3 | 11 | 19 | 37 | 55 |
| Атомная масса | 6,94 | 22,99 | 39,10 | 85,47 | 132,91 |
| Плотность d, г/см ³ | 0,53 | 0,97 | 0,86 | 1,52 | 1,89 |
| Температура плавления, °С | 180,5 | 99,7 | 63,7 | 39 | 28,6 |
| Температура кипения, °С | 1317 | 880 | 762,2 | 698 | 670 |
| Энергия ионизации, эВ: | | | | | |
| J ₁ | 5,39 | 5,18 | 4,35 | 4,15 | 3,96 |
| J ₂ | 75,66 | 47,26 | 31,60 | 27,26 | 23,11 |
| Работа выхода электрона A, эВ | 2,36 | 2,33 | 2,26 | 2,13 | 1,93 |
| Атомный радиус r _a , нм | 0,155 | 0,189 | 0,236 | 0,248 | 0,268 |
| Ионный радиус (к.ч.б) r _M ⁺ , нм | 0,090 | 0,116 | 0,152 | 0,166 | 0,181 |
| Радиус гидратированного иона r _{M⁺·ag} , нм ^{*)} | 0,340 | 0,276 | 0,232 | 0,228 | 0,229 |
| Гидратное число иона ^{*)} M ⁺ | 25,3 | 16,6 | 10,5 | 10,0 | 9,9 |
| Энтальпия гидратации иона M ⁺ -ΔH _(h) ⁰ , ккал/моль | 124,2 | 96,9 | 76,9 | 71,9 | 66,2 |
| Сечение захвата тепловых нейтронов, барн ^{**)} | 71 | 4 | 3,7 | 12 | 50 |
| Электродный потенциал (расплав) E ₂₉₈ , В | -2,10 | -2,43 | -2,61 | -2,74 | -2,91 |
| Электродный потенциал (водн. раствор) E ₂₉₈ , В | -3,05 | -2,71 | -2,92 | -2,93 | -2,92 |
| Удельная теплоемкость (20 °С), Дж/ (г·град) | 3,39 | 1,20 | 0,74 | 0,33 | 0,21 |

- Li – элемент главной А подгруппы I группы Периодической системы Д.И. Менделеева.

- ЩЭ легко образуют ионы M^+

| <i>Свойства</i> | <i>Li</i> | <i>Na</i> | <i>K</i> | <i>Rb</i> | <i>Cs</i> |
|-------------------------------|-------------|-----------|----------|-----------|-----------|
| <i>Энергия ионизации, эВ:</i> | | | | | |
| J_1 | 5,39 | 5,18 | 4,35 | 4,15 | 3,96 |
| J_2 | 75,66 | 47,26 | 31,60 | 27,26 | 23,11 |

- От Li к Cs – общие закономерности, связанные с усилением металлических свойств.

- Аномальные свойства лития – следствие (главным образом) небольших размеров его атома и иона

| <i>Свойства</i> | <i>Li</i> | <i>Na</i> | <i>K</i> | <i>Rb</i> | <i>Cs</i> |
|---|--------------|--------------|---------------|--------------|--------------|
| <i>Атомный радиус r_0, нм</i> | <i>0,155</i> | <i>0,189</i> | <i>0,236</i> | <i>0,248</i> | <i>0,268</i> |
| <i>Ионный радиус (к.ч.б) r_M^+, нм</i> | <i>0,090</i> | <i>0,116</i> | <i>0,152,</i> | <i>0,166</i> | <i>0,181</i> |
| <i>Энергия ионизации, эВ:</i> | | | | | |
| <i>J_1</i> | <i>5,39</i> | <i>5,18</i> | <i>4,35</i> | <i>4,15</i> | <i>3,96</i> |
| <i>J_2</i> | <i>75,66</i> | <i>47,26</i> | <i>31,60</i> | <i>27,26</i> | <i>23,11</i> |

- Li практически не поляризуется, а поляризующая способность является наивысшей среди ионов ЩЭ.
- Li менее реакционноспособен, чем его аналоги (ЩЭ).
- В соединениях – значительная ковалентность связей

В растворах ион лития сильно сольватирован

| <i>Свойства</i> | <i>Li</i> | <i>Na</i> | <i>K</i> | <i>Rb</i> | <i>Cs</i> |
|--|--------------|-----------|----------|-----------|-----------|
| <i>Радиус гидратированного иона</i> $r_{M^+ \cdot ag}$, нм | 0,340 | 0,276 | 0,232 | 0,228 | 0,229 |
| <i>Гидратное число иона M^+</i> | 25,3 | 16,6 | 10,5 | 10,0 | 9,9 |
| <i>Энтальпия гидратации иона M^+</i> $-\Delta H^0_{(h)}$, ккал/моль | 124,2 | 96,9 | 76,9 | 71,9 | 66,2 |

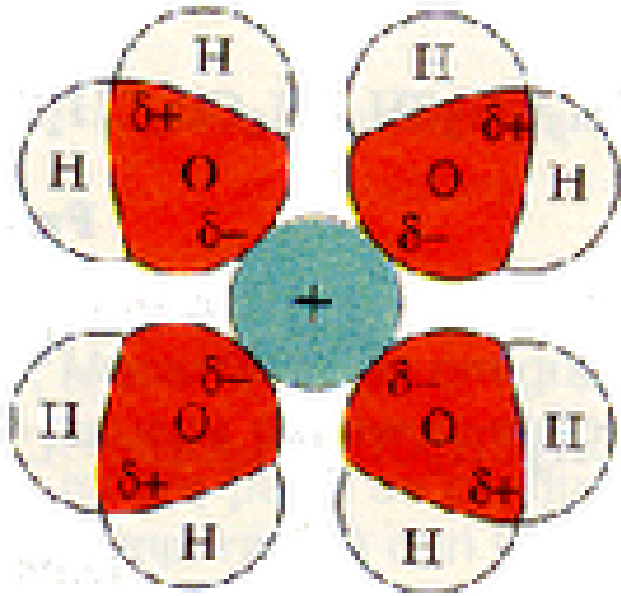
⇒ сходство Li с Mg («*Диагональная периодичность*»):

- *взаимный изоморфизм ионов Li^+ и Mg^{2+}*
- *Li непосредственно реагирует с азотом, образуя нитрид при комнатной температуре;*
- *малая растворимость фторида, фосфата и карбоната лития по сравнению с солями аналогов;*
- *меньшая термическая устойчивость некот. солей (карбонат, гидроксид, гидросульфит).*

- ЩЭ в комплексных соединениях (КС) в качестве внешнесферных ионов,
- *Li как внешнесферный ион – крайне редко.*
- Устойчивость таких КС от Li к Cs ↑

Свойства Li, Na, K, Rb, Cs

| Свойства | Li | Na | K | Rb | Cs |
|--|-------|-------|-------|-------|--------|
| Атомный номер Z | 3 | 11 | 19 | 37 | 55 |
| Атомная масса | 6,94 | 22,99 | 39,10 | 85,47 | 132,91 |
| Плотность d, г/см ³ | 0,53 | 0,97 | 0,86 | 1,52 | 1,89 |
| Температура плавления, °С | 180,5 | 99,7 | 63,7 | 39 | 28,6 |
| Температура кипения, °С | 1317 | 880 | 762,2 | 698 | 670 |
| Энергия ионизации, эВ: | | | | | |
| J ₁ | 5,39 | 5,18 | 4,35 | 4,15 | 3,96 |
| J ₂ | 75,66 | 47,26 | 31,60 | 27,26 | 23,11 |
| Работа выхода электрона A, эВ | 2,36 | 2,33 | 2,26 | 2,13 | 1,93 |
| Атомный радиус r _a , нм | 0,155 | 0,189 | 0,236 | 0,248 | 0,268 |
| Ионный радиус (к.ч.б) r _M ⁺ , нм | 0,090 | 0,116 | 0,152 | 0,166 | 0,181 |
| Радиус гидратированного иона r _{M⁺·ag} , нм ^{*)} | 0,340 | 0,276 | 0,232 | 0,228 | 0,229 |
| Гидратное число иона ^{*)} M ⁺ | 25,3 | 16,6 | 10,5 | 10,0 | 9,9 |
| Энтальпия гидратации иона M ⁺ -ΔH _(h) ⁰ , ккал/моль | 124,2 | 96,9 | 76,9 | 71,9 | 66,2 |
| Сечение захвата тепловых нейтронов, барн ^{**)} | 71 | 4 | 3,7 | 12 | 50 |
| Электродный потенциал (расплав) E ₂₉₈ , В | -2,10 | -2,43 | -2,61 | -2,74 | -2,91 |
| Электродный потенциал (водн. раствор) E ₂₉₈ , В | -3,05 | -2,71 | -2,92 | -2,93 | -2,92 |
| Удельная теплоемкость (20 °С), Дж/ (г·град) | 3,39 | 1,20 | 0,74 | 0,33 | 0,21 |





Физические свойства лития

Самый легкий металл:

- ПЛОТНОСТЬ ТВЕРДОГО (20 °С) 0,534 г/см³,
- ПЛОТНОСТЬ ЖИДКОГО (200 °С) – 0,507 г/см³.

Некоторые термодинамические свойства лития:

- $\Delta H_{\text{пл}}^0 = 0,717$ ккал/моль;
- $\Delta H_{\text{возг.}}^0 = 38,046$ ккал/моль (298,15 К);
- $C_p^0 = 5,937$ кал/(моль·К);
- $S_{298}^0 = 6,955$ кал/(моль·К);
- Теплопроводность: при 0°С 246,0 Вт/(м·К),
- при 427 °С 172,2 Вт/(м·К) ;
- Электропроводность: при 0°С 8,12 мкОм·см,
- при 227 °С 25,55 мкОм·см.
- **Парамагнетик.**

Соединения лития

Гидрид лития LiH

Белый, лёгкий порошок. Под действием излучения от видимого до рентгеновского кристаллы окрашиваются в интенсивный голубой цвет.

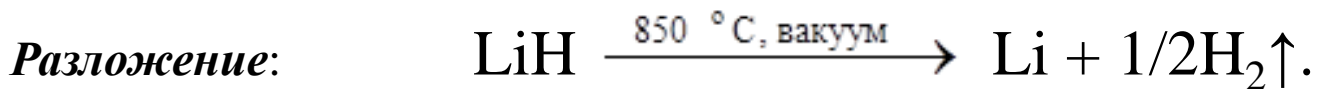
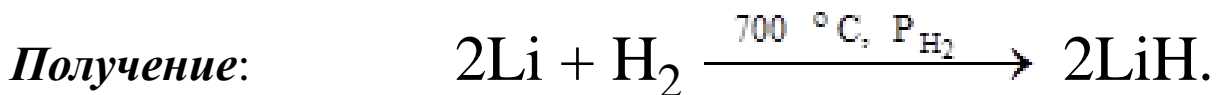
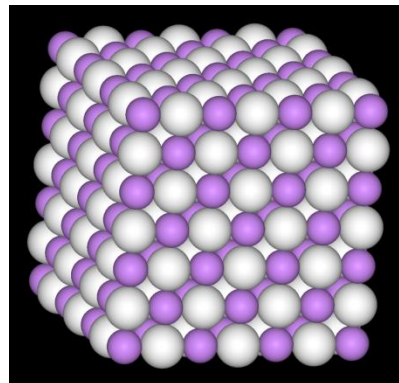
Плотность $d = 0,776 \text{ г/см}^3$;

$\Delta H^0 = -90,7 \text{ кДж/моль}$;

плавится при температуре $680 - 700 \text{ }^\circ\text{C}$

в отсутствие воздуха почти

без разложения на элементы.



Двойные гидриды: LiAlH_4 , LiBH_4 и др.

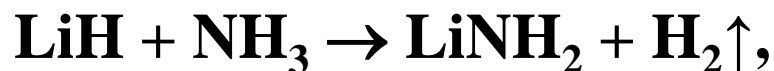
- с водой: $\text{LiH} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{LiOH} + \text{H}_2\uparrow$ (бурно).

* При разложении 1 кг LiH водой выделяется 2,8 м³ водорода.

** При разложении 1 кг LiBH₂ водой выделяется 4,1 м³ водорода.

- с азотом: $3\text{LiH} + \text{N}_2 \rightarrow \text{Li}_3\text{N} + \text{NH}_3\uparrow$ (800 °С),

- с жидким аммиаком образуется амид:



- с другими неметаллами (C, P, S, Si):



- с оксидами металлов и неметаллов:



Применение:

LiH - как осушитель, как сырье для производства **LiAlH₄**, как охладитель в ядерных реакторах, как легкий и портативный источник водорода для аэростатов и спасательного снаряжения;

LiBH₄ - как источник водорода; вместе с LiH как добавка к ракетному топливу с целью увеличения его эффективности и стабильности горения;

LiAlH₄ - в органическом синтезе как гидрирующий агент и как восстановитель.

Нитрид лития Li_3N

Зеленовато-чёрные или тёмно-красные кристаллы гексагональной сингонии.

Плотность $d = 1,28 \text{ г/см}^3$;

$\Delta H^0 = -164,0 \text{ кДж/моль}$;

$t_{\text{пл.}} = 845 \text{ }^\circ\text{C}$.



Получение: $\text{Li} + \text{N}_2 \rightarrow \text{Li}_3\text{N}$, (20-250 °C),

$\text{LiH} + \text{N}_2 \rightarrow \text{Li}_3\text{N} + \text{NH}_3$ (800 °C).

Разложение: $\text{Li}_3\text{N} \rightarrow \text{Li} + \text{N}_2$ (400 °C, вакуум).

- с водой: $\text{Li}_3\text{N} + 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow 3\text{LiOH} + \text{NH}_3\uparrow$,

- с водородом: $\text{Li}_3\text{N} + 3\text{H}_2 \leftrightarrow 3\text{LiH} + \text{NH}_3\uparrow$ (через Li_2NH , LiNH_2).

Смешанные нитриды: Li_3AlN_2 , Li_5TiN_3 , LiZnN и др.

Применение: иногда используется в качестве компонента для пиротехнических составов.

Оксид лития Li_2O

Плотность $d = 2,013 \text{ г/см}^3$;

$\Delta H^0 = -595,8 \text{ кДж/моль}$;

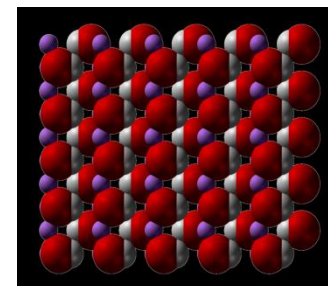
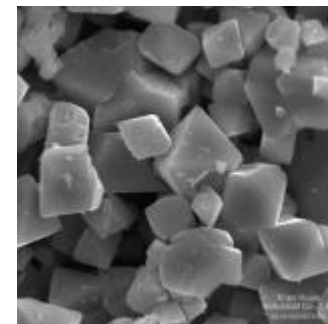
$t_{\text{пл.}} = 1570 \text{ }^\circ\text{C}$;

$t_{\text{кип.}} = 2600 \text{ }^\circ\text{C}$.

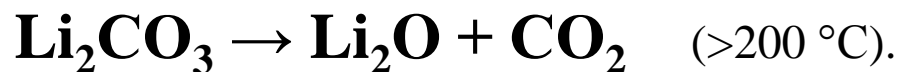
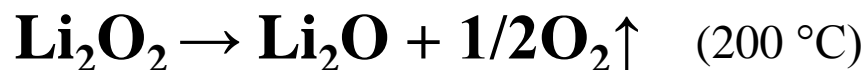
$t_{\text{субл.}} = 1000 \text{ }^\circ\text{C}$,

в газообразном состоянии

частично диссоциирует.



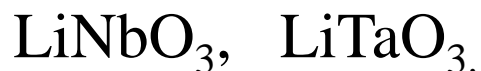
Получение:



Не взаимодействует с водородом, кислородом, углеродом, монооксидом углерода даже при нагревании.

Корродирует многие металлы: до $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ к нему устойчивы Ni, Pt, Au; выше $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ – только сплав Pt с Rh (40%).

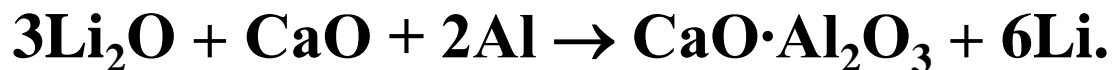
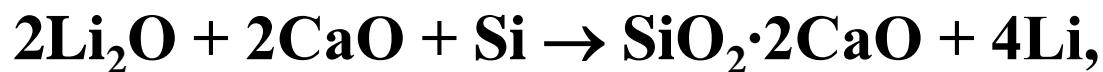
Реагирует со многими оксидами. С оксидами ряда металлов дает оксометаллы, двойные и тройные оксиды. **Соединения с оксидами переходных металлов:**



Реагирует с водой (жидкой и парами); поглощает CO₂.

С кислотами: **Li₂O + HCl → 2LiCl + H₂O.**

Восстанавливается до металлического лития некоторыми металлами (Mg, Al, Mn) и неметаллами:



Применение:

- компонент в производстве специальных стёкол (с небольшим температурным коэффициентом линейного расширения и рентгенопрозрачных);
- компонент глазурей и эмалей, повышающий их химическую и термическую стойкость, прочность и снижающий вязкость расплавов;
- кондиционирование воздуха;
- в термобарьерных покрытиях вместе с иттрием и цирконием.

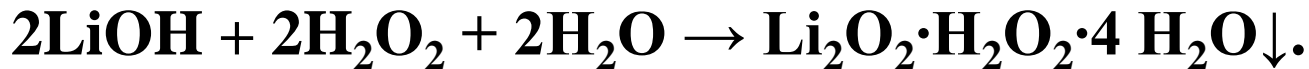
Пероксид лития Li_2O_2

Мелкие белые кристаллы (тетрагональная сингония).

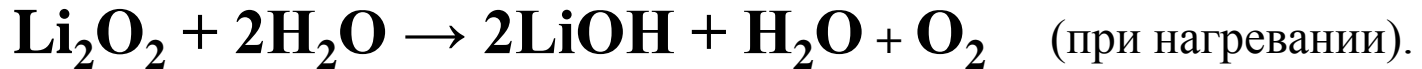
Плотность $d = 2,363 \text{ г/см}^3$;

$t_{\text{разл.}} = 175 (198) \text{ }^\circ\text{C}$.

Получение (в этаноле):



С водой: $\text{Li}_2\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{LiOH} + \text{H}_2\text{O}_2$ (низкие температуры),



С кислотами реакции протекают аналогично.

Применение:

- добавка к стеклам, глазурям и эмалям для повышения их термостойкости, уменьшения вязкости расплавов и коэффициента термического расширения,
- в поглотителях углекислоты, используемых в космических кораблях.

Гидроксид лития $\text{Li}(\text{OH})$

Бесцветные кристаллы с тетрагональной решёткой.

Плотность $d = 1,46 \text{ г/см}^3$;

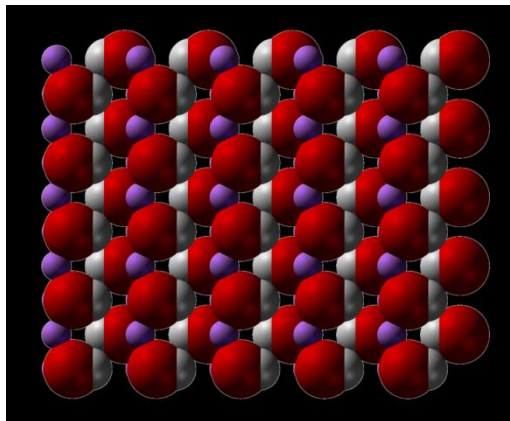
$\Delta H^0 = -595,8 \text{ кДж/моль}$;

$t_{\text{пл.}} = 462 \text{ }^\circ\text{C}$;

$t_{\text{кип.}} = 1500 (925) \text{ }^\circ\text{C}$,

$t_{\text{разл.}} = 930 \text{ }^\circ\text{C} (500-1000 \text{ }^\circ\text{C})$.

Малогигроскопичен.



Растворимость в воде: 5,4 моль/л (30 °C),

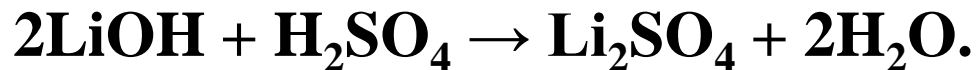
для NaOH – 29,8 моль/л.

Получение: 1) $\text{Li}_2\text{SO}_4 + 2\text{KOH} = \text{K}_2\text{SO}_4 + 2\text{LiOH}$,

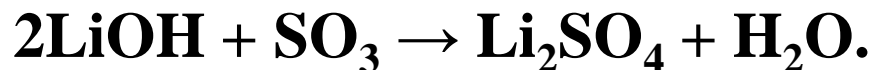
2) $\text{Li}_2\text{SO}_4 + \text{Ca}(\text{OH})_2 \rightarrow 2 \text{LiOH} + \text{CaSO}_4 \downarrow$,

3) Электролиз хлорида лития на ртутном катоде.

С кислотами:



С кислотными оксидами:



При нагревании (800 °С) в инертной атмосфере (Н₂):



Применение:

- для получения солей лития;
- компонент электролитов в щелочных аккумуляторах;
- поглотитель углекислого газа в противогазах, подводных лодках и космических кораблях;
- как катализатор полимеризации;
- в стекольной и керамической промышленности;
- при производстве водоупорных смазочных материалов, обладающих механической стабильностью в широком диапазоне температур.

Галогениды лития

| Соединение | цвет | Крист. структура | Плотность г/см ³ | Температура плавления, °С | Температура кипения, °С | Температура начала испарения, °С | Растворимость г/100 г Н ₂ О |
|-------------|-------|------------------|-----------------------------|---------------------------|-------------------------|----------------------------------|---|
| LiF | белый | Кубич. | 2,635 | 848 | 1861 | 1200 | 0,13 (0°С) |
| LiCl | белый | Кубич. | 2,068 | 607 | 1382 | 1000 | 69,2(0°С) 83,2 (20°С) 124,8 (100°С) |
| LiBr | б/цв | Кубич. | 3,464 | 552 | 1310 | | 143 (0°С) |
| LiI | б/цв | Кубич. | 4,06 | 453 | 1170 | | 151 (0°С) |

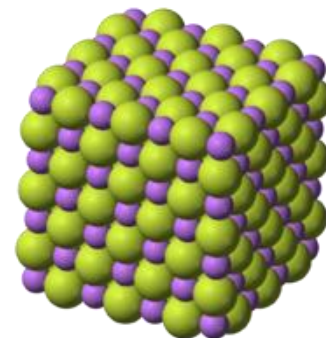
Фторид лития LiF

Белый порошок или прозрачные бесцветные кристаллы, (кубическая сингония).

Негигроскопичен, плохо растворим в воде.

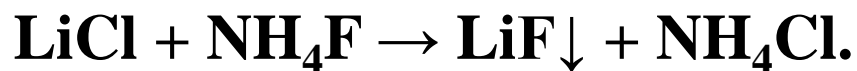
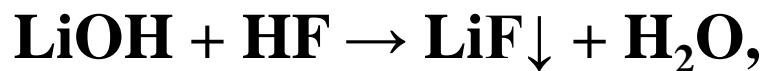
В присутствии NH_3 и особенно NH_4F растворимость уменьшается.

Из водных растворов кристаллизуется в безводном состоянии.



Получение: 1) $\text{Li} + \text{F}_2 \rightarrow \text{LiF}$ (нагревание),

2) в водных растворах (обменные реакции):

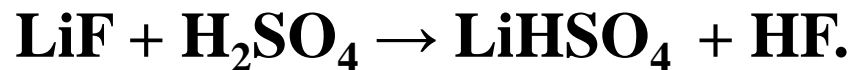


С фтористоводородной кислотой конц.:

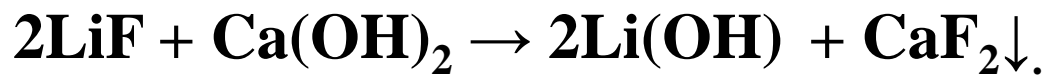
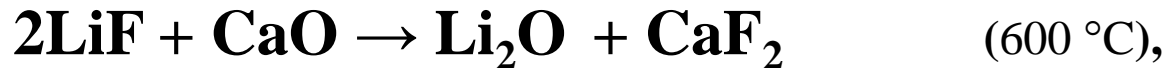


Монокристалл LiF

С сильными концентрированными кислотами:



С оксидами и гидроксидами щелочноземельных металлов:



Применение:

- изготовление специальных стекол (обладает очень высокой прозрачностью от ультрафиолетовой до инфракрасной области спектра);
- добавка к электролиту KF–HF (1–2 %) для получения элементарного фтора с целью уменьшения приэлектродной поляризации;
- для измерения доз облучения методом термолюминесцентной дозиметрии;
- монокристаллы фторида лития – для рентгеновских монохроматоров и для изготовления высокоэффективных (КПД 80 %) лазеров.

Хлорид лития LiCl

Белое кристаллическое вещество
(кубическая сингония).

Гигроскопичен, расплывается на воздухе.

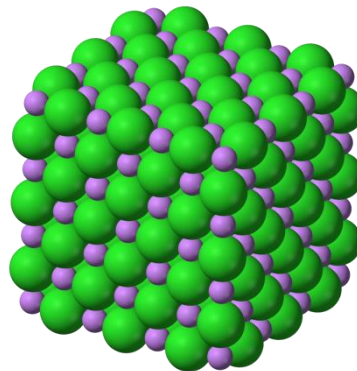
Хорошо растворяется в воде.

Образует кристаллогидраты $\text{LiCl} \cdot n\text{H}_2\text{O}$,
где $n=1-3$.

При 94°C выделяется безводная соль.

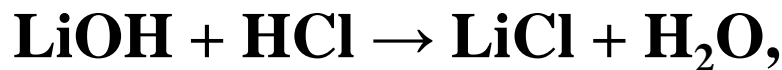
Моногидрат $\text{LiCl} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (наиболее устойчив)

растворяется в этаноле и других органических растворителях.

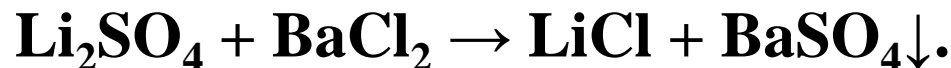


Получение: 1) $2\text{Li} + \text{Cl}_2 \rightarrow 2\text{LiCl}$ (нагревание),

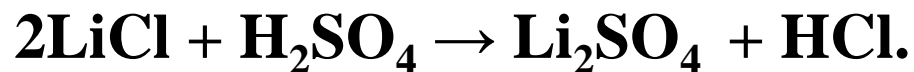
2) в водных растворах:



3) обменная реакция:



С сильными кислотами:



С хлоридами щелочных металлов образует легкоплавкие сплавы:

$\text{LiCl} \cdot \text{NaCl}$, $\text{LiCl} \cdot 2\text{NaCl}$, $\text{LiCl} \cdot \text{KCl}$, $\text{LiCl} \cdot \text{RbCl}$, $\text{LiCl} \cdot \text{CsCl}$.

В растворах жидкого аммиака образует ионы $[\text{Li}(\text{NO}_3)_4]^+$.

Твердый безводный хлорид лития поглощает из воздуха пары NH_3 , образуя аммиакаты $\text{LiCl} \cdot n\text{NH}_3$ ($n=1-4$).

Применение:

- сырье для получения металлического Li электролитическим методом;
- сырье для получения других соединений Li;
- компонент поглотителей влаги, CO_2 и паров органических веществ в кондиционерах для промышленных помещений;
- катализатор в органическом синтезе;
- твердый электролит в химических источниках тока для имплантированных кардиостимуляторов;
- компонент легких сплавов, флюсов для металлов, пайки изделий из Mg и Al.

Карбонат лития Li_2CO_3

Бесцветные кристаллы (моноклинная сингония).

Плотность $d = 2,11 \text{ г/см}^3$;

$t_{\text{пл.}} = 732 \text{ }^\circ\text{C}$,

Термически менее устойчив по сравнению с карбонатами других щелочных металлов: при температуре плавления начинается разложение, давление диссоциации равно 760 мм рт.ст. при $1270 \text{ }^\circ\text{C}$.



Зависимость растворимости Li_2CO_3 и K_2CO_3 от температуры

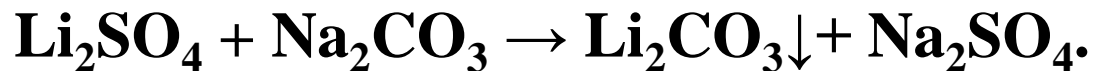
| $t, ^\circ\text{C}$ | | 20 | 50 | 100 |
|---|--------------------------|------|------|------|
| Растворимость г/100 г H_2O | Li_2CO_3 | 1,33 | 1,18 | 0,66 |
| | K_2CO_3 | 110 | 121 | 156 |

В присутствии карбонатов щелочных металлов растворимость уменьшается.

Гидрокарбонат существует только в растворе, в твердом виде не выделен.

Получение: 1) карбонизация оксида, гидроксида

2) **обменные реакции** (карбонаты натрия или калия с растворимыми солями лития LiCl , LiNO_3 , Li_2SO_4) в водных растворах при $90\text{ }^\circ\text{C}$:



Разлагается разбавленными минеральными кислотами.

Более активными металлами восстанавливается до металлического лития:



Применение:

- промежуточное соединение в технологии лития, исходное вещество для синтеза других производных лития;
- компонент составов при производстве керамики, ситаллов, электроизоляционного фарфора, термостойких керамических покрытий (в том числе для камер сгорания и сопел реактивных двигателей);
- составное вещество глазурей, эмалей, кислотоупорных покрытий, грунтовок для алюминия, чугуна, листовой стали;
- компонент стекол для придания прочности, сопротивляемости к коррозии*;
- в алюминиевой промышленности в качестве флюса; как флюс для пайки алюминия и магния;
- компонент пиротехнических составов;
- цементной промышленности как добавка, ускоряющая твердение цементных растворов;
- в психиатрии как фармакологическое средство для лечения депрессий и маниакально-депрессивных психозов.

Сульфат лития Li_2SO_4

Бесцветные кристаллы:

моногидрат $\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ – моноклинная сингония,
безводный Li_2SO_4 – α (монокл.), β (гексагон.),
 γ (>575 °С кубич.).

Плотность $d = 2,221$ г/см³;

$\Delta H^0 = -1436,0$ кДж/моль;

$t_{\text{пл.}} = 859$ °С.



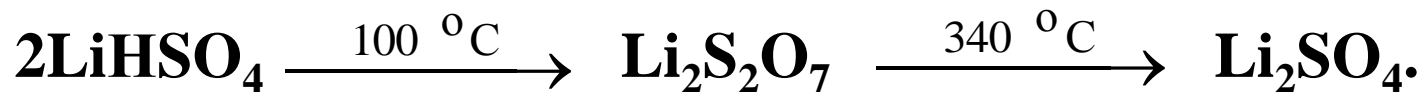
Зависимость растворимости Li_2SO_4 в воде от температуры

| t, °С | 0 | 20 | 30 | 40 | 75 | 100 | 150 |
|---|----|------|------|------|------|------|------|
| Растворимость г/100 г H_2O | 36 | 34,7 | 34,1 | 33,6 | 31,9 | 30,9 | 29,3 |

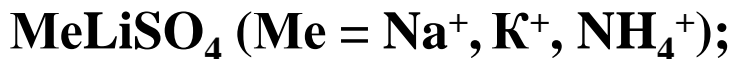
Получение: растворение в серной кислоте карбоната, гидроксида.

Из водных растворов выделяется моногидрат $\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, для получения безводной соли его прокаливают при 500 °С

С серной кислотой (52-86%) образует гидросульфат LiHSO_4 .



С сульфатами других металлов Li_2SO_4 дает двойные соли типа:



Применение:

- в промышленной сульфатной схеме переработки при вскрытии концентратов литиевых руд;
- исходное соединение для получения других соединений лития.

Нитрат лития LiNO_3

Бесцветные кристаллы (гексагональная решетка).

Плотность $d = 2,38 \text{ г/см}^3$;

$\Delta H^0 = -483,1 \text{ кДж/моль}$;

$t_{\text{пл.}} = 255 \text{ }^\circ\text{C}$;

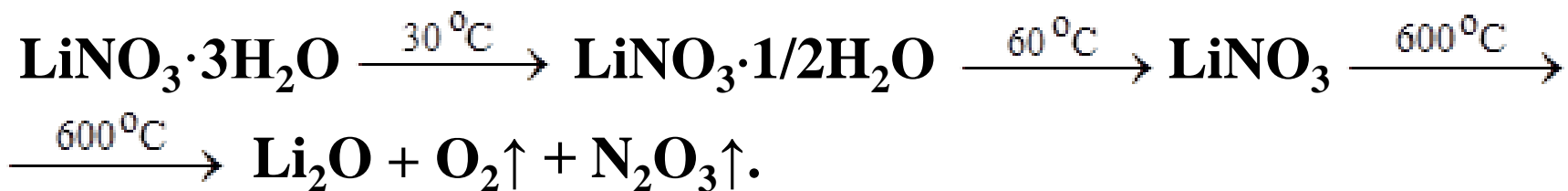
$t_{\text{кип.}} = 873 \text{ }^\circ\text{C}$.

Гигроскопичен, растворимость в воде:

при $20 \text{ }^\circ\text{C}$ – 72,8, при $75 \text{ }^\circ\text{C}$ – 194 г/100 г H_2O ;

образует пересыщенные растворы.

Из водных растворов кристаллизуется тригидрат $\text{LiNO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$:



Получение: взаимодействие карбоната, оксида или гидроксида лития с азотной кислотой.

Фосфат лития $Li_3(PO_4)$

Белое кристаллическое вещество.

Плотность $d = 2,537 \text{ г/см}^3$;

$\Delta H^0 = -2095 \text{ кДж/моль}$;

$t_{\text{пл.}} = 837 (1205) \text{ }^\circ\text{C}$;

Труднорастворим, растворимость в воде:

при $0 \text{ }^\circ\text{C} - 72,80,022$, при $20 \text{ }^\circ\text{C} - 0,030 \text{ г/100 г H}_2\text{O}$.

Кристаллизуется в виде кристаллогидратов с 2 или 0,5 молекулами воды, обезвоживается при $100-120 \text{ }^\circ\text{C}$. Термически устойчив, плавится без разложения. Из концентрированных по H_3PO_4 растворов выделяется кислый дигидрофосфат лития LiH_2PO_4 , растворимость которого больше, чем у среднего фосфата, поэтому для предотвращения образования кислой соли избыток кислоты нейтрализуют хорошо растворимым NaOH .

Применение:

как промежуточный продукт при промышленном получении лития.