

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 минеральных источниках 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 (46 % мировых экзогенных запасов) и подземные воды (до 10 мг/л).



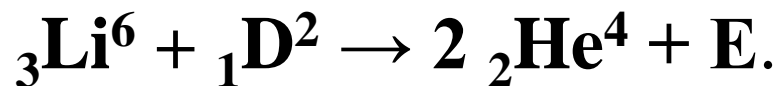
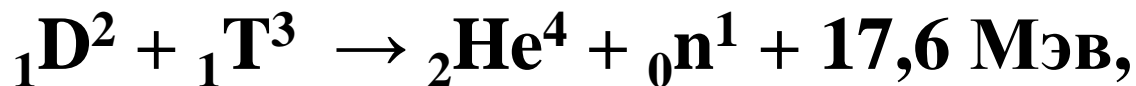
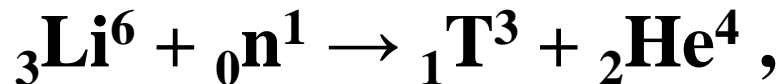
Общие запасы Li_2O в недрах и водах (кроме вод Мирового океана) около 24 млн. т.

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 (${}_3\text{Li}^6$);
- 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.

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 ⁰ _(h) , 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

Общая характеристика лития

- Главная А подгруппа I группы Периодической системы Д.И. Менделеева
- Щелочной элемент.
- Степень окисления +1 (M^+)
- От Li \rightarrow Cs усиление металлич. св-в.

Li проявляет св-ва ЩМ, но значительно отличается от своих аналогов:

- Бóльшая сила притяжения электрона
- Ион Li^+ *практически не поляризуется*
- Наивысшая *поляризующая способность* среди ЩМ

\Rightarrow **низкая способность стабилизировать большие ионы** (низкая стабильность карбоната лития).

- Тенденция к образованию соединений со значительной ковалентностью связей

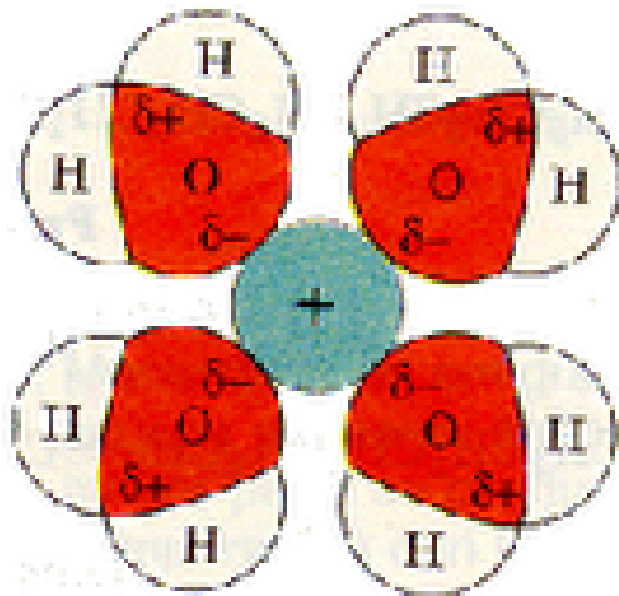
\Rightarrow редко выступает в роли внешнесферного иона, чаще – как центральный атом комплекса $[LiA_n]^{(n-1)-}$

- **Меньшая реакционная способность** по сравн. с аналогами:
 - горение на воздухе (Li_2O),
 - р-ция с водородом (400-600 °С),
 - р-ция с водой

 - **В р-рах** ион Li^+ **сильно сольватирован**, его гидратное число больше, чем у др. ЩМ
- ⇒ **сходство Li с Mg - диагональная периодичность** (низкая р-римосьть карбоната, фосфата, фторида лития).
- **Кристаллич. решетка Li (ОЦК, к.ч.8) более прочная**, чем у др. ЩМ (малый ионный радиус)
- ⇒ более высокие темп-ры плавления, кипения, большая твердость.

- Ион лития обладает большей гидратацией по сравнению с ионами др. ЩМ

⇒ аномально *высокое значение электродного потенциала для водного р-ра*



Качественная реакция на литий





Соединения лития

Гидрид лития LiH

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

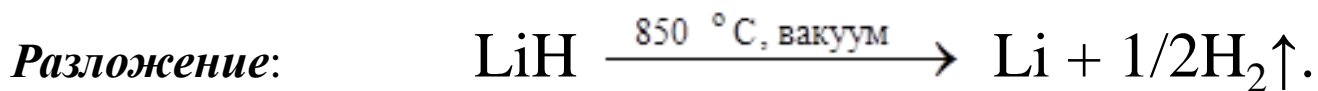
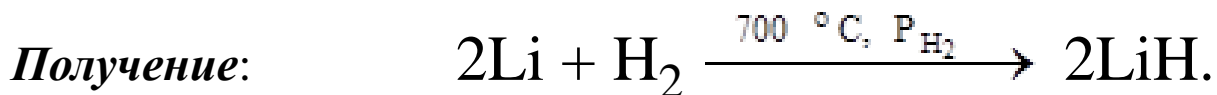
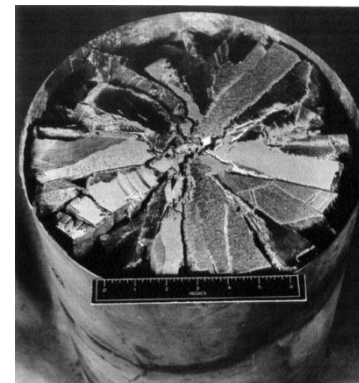
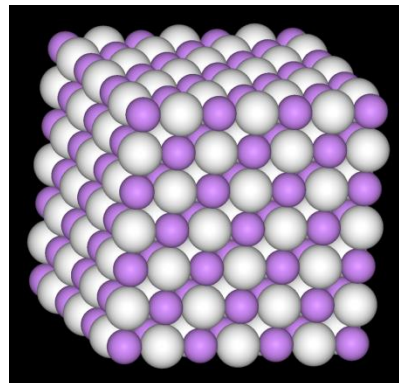
Плотность $d = 0,776 \text{ г/см}^3$;

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

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.

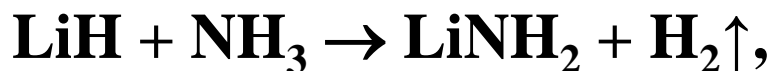
- с водой: $\text{LiH} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{LiOH} + \text{H}_2\uparrow$ (бурно).

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

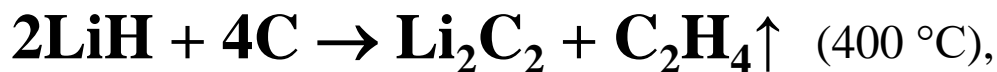
** При разложении 1 кг LiBH₄ водой выделяется 4,1 м³ водорода.

- с азотом: $3\text{LiH} + \text{N}_2 \rightarrow \text{Li}_3\text{N} + \text{NH}_3\uparrow$ (500 °C),

- 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 $d = 2,013 \text{ г/см}^3$;

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

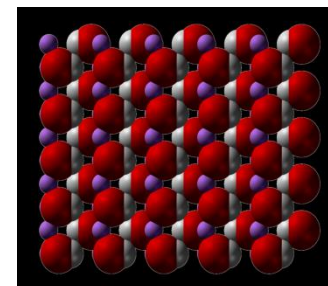
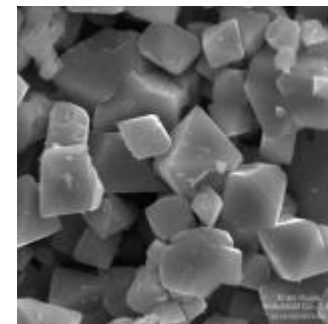
$t_{\text{пл.}} = 1570 \text{ }^\circ\text{C}$;

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

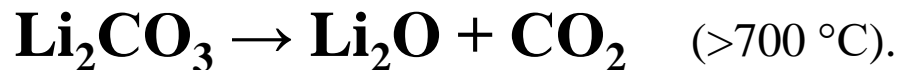
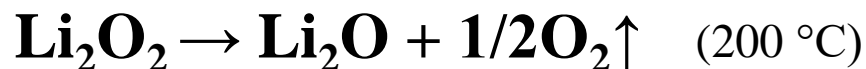
$t_{\text{субл.}} = 1000 \text{ }^\circ\text{C}$,

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%).

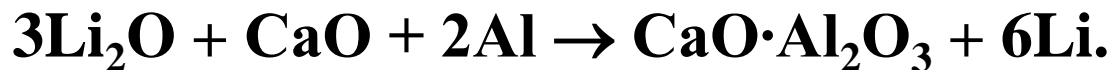
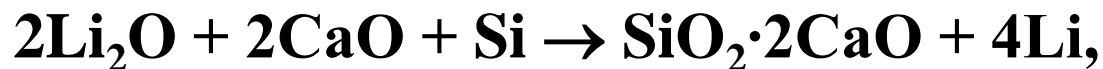
Реагирует со многими оксидами. С оксидами ряда металлов дает оксометаллы, двойные и тройные оксиды.

Соединения с оксидами переходных металлов: LiNbO_3 , LiTaO_3 .

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).

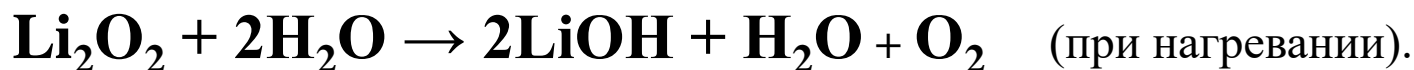
Плотность $d = 2,363 \text{ г/см}^3$;

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

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 разбавл. кислотами реакции протекают аналогично.

Поглощает CO ($40\text{-}70 \text{ }^\circ\text{C}$) и CO_2 ($>200 \text{ }^\circ\text{C}$).

Применение:

- для получения чистого оксида лития,
- 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.

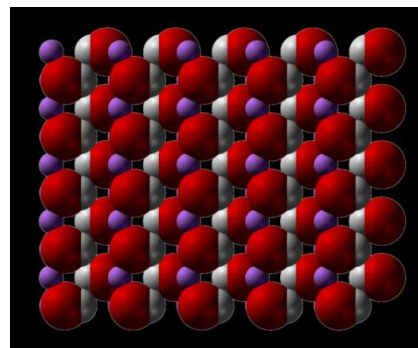
Плотность $d = 1,46 \text{ г/см}^3$;

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

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

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

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



Малогигроскопичен.

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

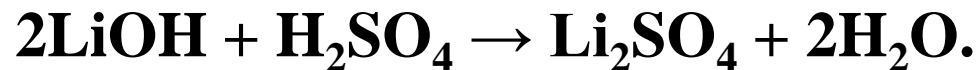
для NaOH – 29,8 моль/л.

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

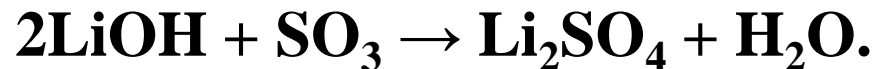
2) $\text{Li}_2\text{SO}_4 + \text{Ca}(\text{OH})_2 \rightarrow 2 \text{LiOH} + \text{CaSO}_4 \downarrow$,

3) Электролиз хлорида лития на ртутном катоде.

С кислотами:



С кислотными оксидами:



На воздухе сильно карбонизируется.

При нагревании (800 °С) в инертной атмосфере (H₂):



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	Кристр-ра	Плотность г/см ³	Температура плавления, °С	Температура кипения, °С	Температура начала испарения, °С	Растворимость г/100 г Н ₂ О
LiF	б/цв белый	Кубич.	2,635	848	1861	1200	0,13 (0°С)
LiCl	белый	Кубич.	2,068	607	1382	>800	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 (0,13 г/100 г H₂O).

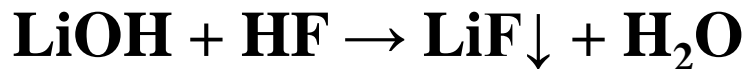
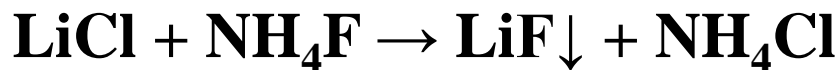
В присутствии NH₄OH и NH₄F р-римость уменьшается.

Из водных растворов кристаллизуется в б/в состоянии.

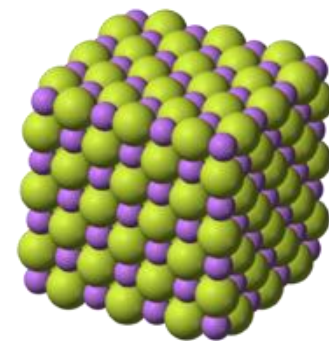


Получение: 1) $\text{Li} + \text{F}_2 \rightarrow \text{LiF}$ (нагревание),

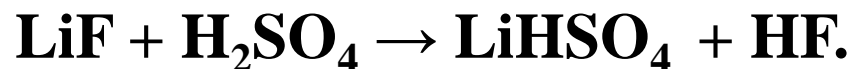
2) в водных растворах (обменные реакции):



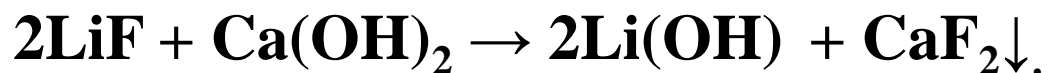
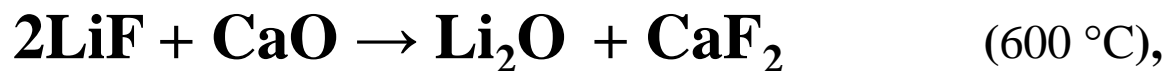
С фтористоводородной кислотой конц.:



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.

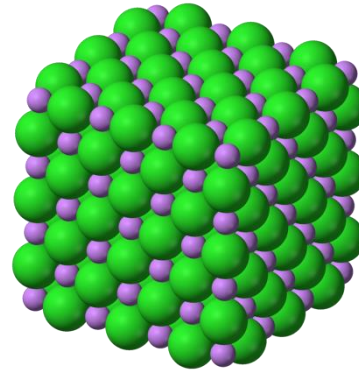
Хорошо растворяется в воде.

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

При 94°C ↓ б/в соль.

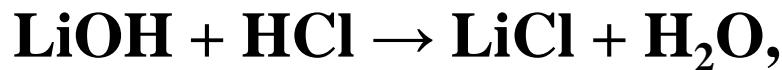
Моногидрат $\text{LiCl} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (наиб. устойчив)

растворяется в этаноле и др. органических р-рителях.

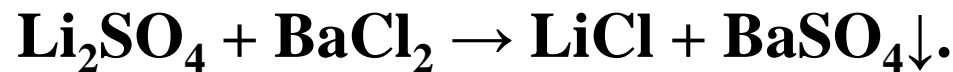


Получение: 1) $2\text{Li} + \text{Cl}_2 \rightarrow 2\text{LiCl}$ (нагревание),

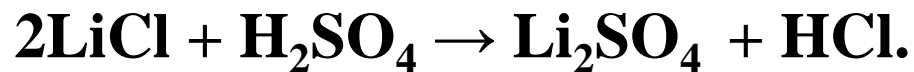
2) в водных растворах:



3) обменная реакция:



С сильными кислотами:



С хлоридами щелочных металлов образует легкоплавкие сплавы:



В растворах жидкого аммиака образует ионы $[\text{Li}(\text{NH}_3)_4]^+$.

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

Применение:

- сырьё для получения металлического Li электролитическим методом;
- сырьё 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

Б/цв кристаллы (моноклинная сингония).

Плотность $d = 2,11 \text{ г/см}^3$;

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

$P_{\text{дисс.}} = 760 \text{ мм рт. ст. при } 1270 \text{ }^\circ\text{C}$.



Зависимость растворимости Li_2CO_3 и K_2CO_3 от температуры

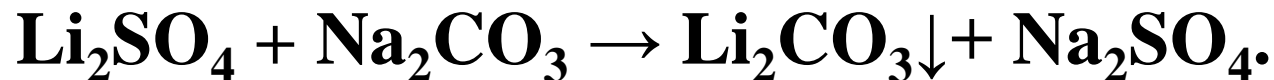
$t, ^\circ\text{C}$		20	50	100
Растворимость г/100 г H_2O	Li_2CO_3	1,33	1,18	0,66
	K_2CO_3	110	121	156

В присутствии карбонатов ЦМ р-римость ↓.

Гидрокарбонат существует только в р-ре, в тв. виде не выделен.

Получение:

- 1) **карбонизация оксида, гидроксида**
- 2) **обменные реакции** (карбонаты натрия или калия с р-римыми солями лития LiCl , LiNO_3 , Li_2SO_4) в водных р-рах при $90\text{ }^\circ\text{C}$:



- Разлагается разб. минеральными к-тами.
- С оксидами Al и Si \rightarrow различные **алюминаты и полисиликаты** (ситаллы)
- Более активными металлами восстанавливается до мет. Li:



Применение:

- промежуточное соединение в технологии литья, исходное вещество для синтеза других производных литья;
- компонент составов при производстве керамики, ситаллов, электроизоляционного фарфора, термостойких керамических покрытий (в т. ч. 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.

**Стекла с добавкой карбоната лития обладают повышенной проницаемостью для ультрафиолетового излучения*

***Добавка карбоната лития повышает производительность алюминиевых электролизеров*

Сульфат лития Li_2SO_4

Бесцветные кристаллы:

моногидрат $Li_2SO_4 \cdot H_2O$ – 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;

$t_{пл.} = 859$ °С.



Зависимость растворимости Li_2SO_4 в воде от температуры

t, °С	0	20	30	40	75	100	150
Р-римость г/100 г H ₂ O	36	34,7	34,1	33,6	31,9	30,9	29,3

Получение: растворение в серной к-те карбоната, оксида, гидроксида.

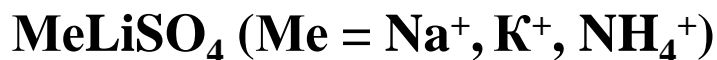
Из водных р-ров ↓ моногидрат $Li_2SO_4 \cdot H_2O$,

для получения б/в соли его прокалывают при 500 °С

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



- С сульфатами др. ЩМ дает двойные соли типа:



- При н.у. не образует соед. типа квасцов

Применение:

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

Нитрат лития LiNO_3

Б/цв кристаллы (гексагональная решетка).

Плотность $d = 2,38 \text{ г/см}^3$;

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

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

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

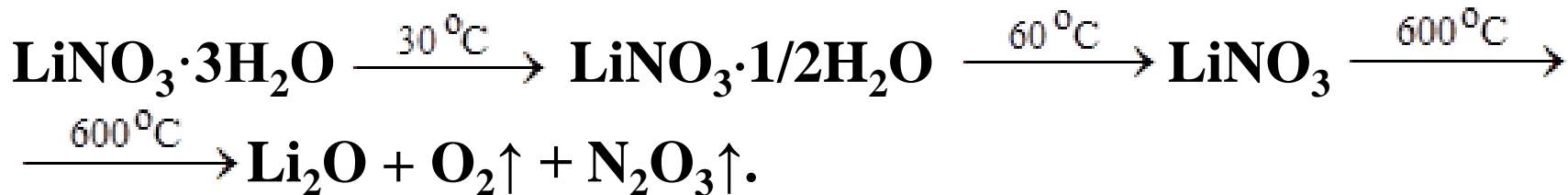
• Гигроскопичен, растворимость в воде:

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 р-ров $\downarrow \text{LiNO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (н.у.):



• Р-руется в орг. р-рителях, в жидком аммиаке.

Получение:

карбонат, оксид или гидроксид лития + азотная к-та



Фосфат лития $\text{Li}_3(\text{PO}_4)$

Белое крист. вещество.

Плотность $d = 2,537 \text{ г/см}^3$;

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

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

Термически устойчив, плавится без разложения.

- *Труднорастворим, растворимость в воде (г/100 г H_2O):*

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

- При н.у. $\downarrow \text{Li}_3\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Li}_3\text{PO}_4 \text{ б/в}$ (при $100-120 \text{ }^\circ\text{C}$).

- Легко разлагается сильными к-тами

- Из конц. по H_3PO_4 р-ров $\downarrow \text{LiH}_2\text{PO}_4$, его р-римость больше, чем у среднего фосфата \Rightarrow для предотвращения образования кислой соли избыток к-ты нейтрализуют хорошо р-римым NaOH .

Применение:

- для извлечения Li из сильно разбавл-х р-ров.

- как промежуточный продукт при промышленном получении лития.