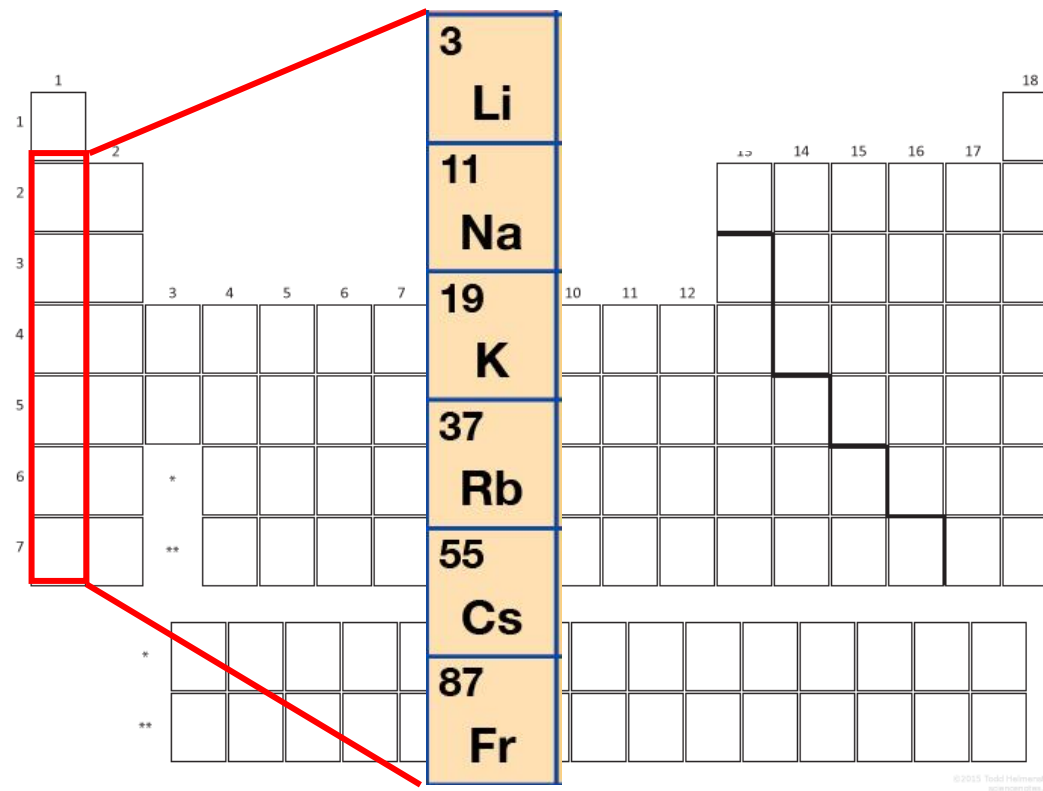


7. ALKALIJSKI METALI

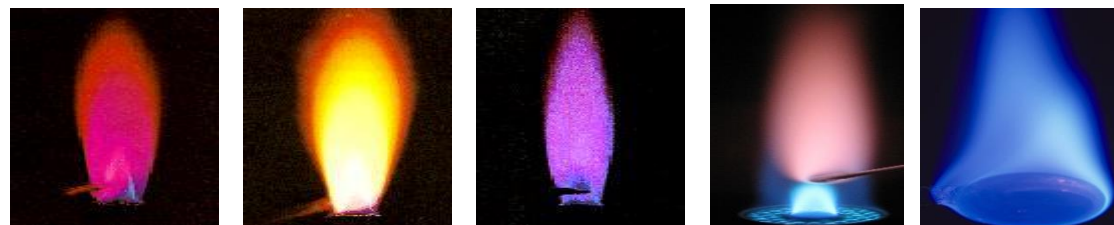


A periodic table with the alkali metal column highlighted in orange. The highlighted elements are Lithium (Li), Sodium (Na), Potassium (K), Rubidium (Rb), Cesium (Cs), and Francium (Fr). A red box on the left side of the table, spanning rows 2 to 7, is connected by red lines to the top and bottom of the highlighted column. The periodic table includes standard group and period numbering.

1																	18
2																	
3																	
4																	
5																	
6		*															
7		**															
		*															
		**															

© 2015 Todd Helmenstine
sciencememes.org

ALKALIJSKI METALI



	Li	Na	K	Rb	Cs
Zastup. %	0,0065	2,83	2,59	0,028	$3,2 \cdot 10^{-4}$
Gustoća gcm^{-3}	0,534	0,97	0,87	1,53	1,873
T.T. (°C)	180,5	97,8	63,7	38,5	28,5
T.V. (°C)	1326	883	756	688	690
E_i (kJ/mol)	520,1(I) 7296(II)	495,7(I) 4563(II)	418,7(I) 3069(II)	402,9(I) 2640(II)	375,6(I) 2260(II)
Elektronski afinitet (kJmol^{-1})	59,8	52,9	48,3	46,9	45,5
Elektroneg ativnost	0,98	0,93	0,82	0,82	0,79
Atomski radijus (Å)	1,52	1,85	2,31	2,46	2,63
Ionski radijus (Å)	0,74 (K.B.=6)	1,02 (K.B.=6)	1,38 (K.B.=6)	1,49 (K.B.=6)	1,70 (K.B.=8)

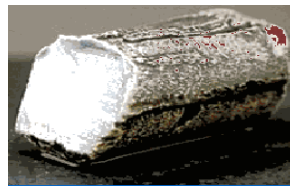
Litij

od grč. *λίθος* = kamen

1800. José Bonifácio de Andrada e Silva u Švedskoj otkrio mineral petalit ($\text{LiAlSi}_4\text{O}_{10}$), 1814. Johan August Arfwedson otkrio u petalitu novi metal

Godišnja proizvodnja ca 450-500 kt

Baterije, keramika, elektronika, maziva (litijski sapuni), metalurgija, pirotehnika, medicina (Li_2CO_3); ^6Li – fuzijsko gorivo



Eksplzija $^6\text{Li}^2\text{H}$ (*Castle Bravo*, Bikini, 1954.)

Natrij

od lat. *natrium*, od grč. *νίτρον*, od egipat.  = trona (prirodna smjesa natrijevog karbonata u hidrogenkarbonata)

1807. Sir Humphry Davy, elektrolizom taline NaOH

Oko 2,3% u zemljinoj kori i biogeni element (posvuda prisutan)

Godišnja proizvodnja elementarnog natrija oko 100 kt (većinom elektrolizom NaCl(l))

Za proizvodnju NaBH_4 , NaN_3 , indiga, ..., sredstvo za prijenos topline (u nuklearnim reaktorima)



Natrijska rasvjeta

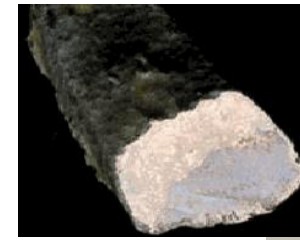
Kalij

od lat. *alkalia* = lužina, od arab. *القَالِيَة* = (biljni) pepeo

1807. Sir Humphry Davy, elektrolizom taline KOH

Glavni izvor – potaša (prirodni nečisti karbonat), elementrni

Gnojiva (NPK), medicina, sapuni, izolacija aniona čije au natrijeve soli topljivije (klorat, perklorat, permanganat,...)



Ilustracija Liebigovog *Zakona minimuma*

Rubidij

od lat. *rubidus* = (tamno) crven

1861. R. Bunsen i G. Kirchhoff – tamno crvena linija u emisijskom spektru uzorka lepidolita ($K(Li,Al)_3(Al,Si)_4O_{10}(F,OH)_2$) – iz 150 kg rude izolirali ca 300 g Rb_2O

Godišnja proizvodnja 2-4 t (u glavnom nusprodukt uz proizvodnju cezija)

Dobivanje elementarnog destilacijom smjese soli ($RbCl$) sa Ca ili Li.



Rubidijem obojan vatromet

Cezij

od lat. *caesium* = slavo-siv (*sinj*)

1860. R. Bunsen i G. Kirchhoff – svijetlo plava crvena linija u emisijskom spektru uzorka mineralne vode iz Bad Dürkheima

Godišnja proizvodnja (spojeva) ca 20-40 t, većinom iz polucita
 $((\text{Cs}, \text{Na})_2\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{12} \cdot 2\text{H}_2\text{O})$

Cezijev formijat (aditiv u tekućinama za visokotlačno bušenje), trifluoracetat za centrifugiranje, halogenidi kao scintilatori, atomski satovi (definicija sekunde).

Elementarni Cs – redukcija spojeva elementarnim Li, Ca ili Ba; elektroliza cijanida; piroliza azida; žarenje bikromata s cirkonijem u vakuumu



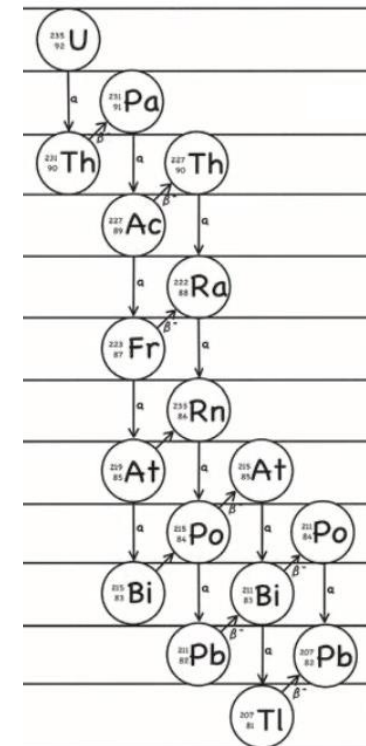
Francij

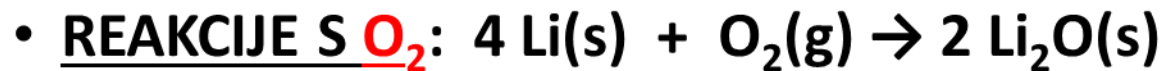
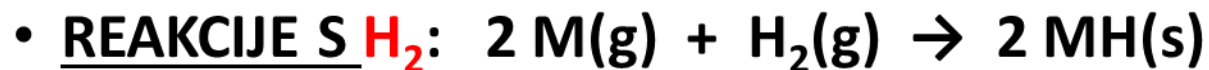
od Francia (= Francuska).

1939. Marguerite Perey – ^{223}Fr ($t_{1/2} = 22 \text{ min}$) u uzorku ^{227}Ac

Oko 30 g u zemljinoj kori (u raspadnom nizu uranija)

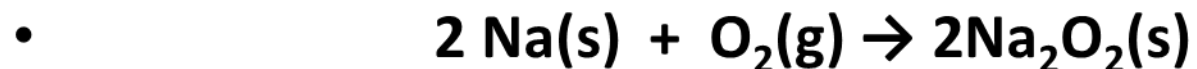
Dobivanje bombardiranjem zlata jezgrama kisika





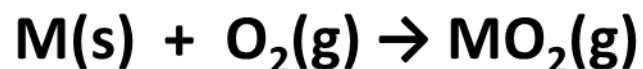
(tragovi Li_2O_2)

-



$\text{P, } \Delta, \text{O}_2$

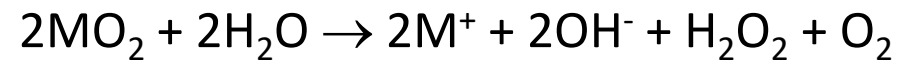
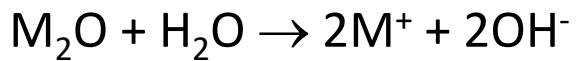
($\rightarrow \text{NaO}_2$)



$\text{M} = \text{K, Rb, Cs}$



Oksidi, peroksidi, superoksidi



Alkalijski kationi u vodenim otopinama

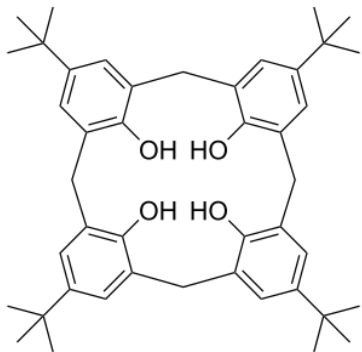
- Bezbojne soli s bezbojnim otopinama (osim ako anion nije uzrok boje)
- $M^+(aq)$ – dobro solvatirani (litij najbolje). Rijetko kristaliziraju kao hidrati.
- Gotovo sve soli dobro topljive u vodi s rijetkim iznimkama:
 1. litijeve (rijetko i natrijeve) soli s bazičnim anionima (fluorid, karbonat...) i
 2. soli težih alkalijskih kationa s velikim i nebazičnim anionima (tetrafenilborat, perklorat...)

Npr, u 100 mL vode pri 25 °C otapa se:

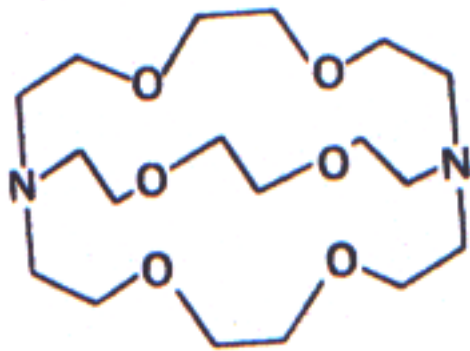
0,13 g LiF	1,3 g Li ₂ CO ₃	59,8 g LiClO ₄	39,4 g LiBPh ₄
4,5 g NaF	34,1 g Na ₂ CO ₃	209,6 g NaClO ₄	52,0 g NaBPh ₄
102 g KF	120 g K ₂ CO ₃	1,5 g KClO ₄	$1,8 \cdot 10^{-5}$ g KBPh ₄
106 g RbF	450 g Rb ₂ CO ₃	1,3 g RbClO ₄	$3,8 \cdot 10^{-2}$ g RbBPh ₄
573 g CsF	>260 g Cs ₂ CO ₃	1,9 g CsClO ₄	$4,3 \cdot 10^{-2}$ g CsBPh ₄

Kompleksi alkalijskih metala

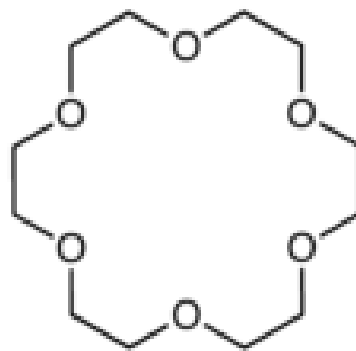
- Polidentatni ligandi s velikim brojem donornih (kisikovih) atoma: krunasti eteri, kaliksareni, kriptandi...



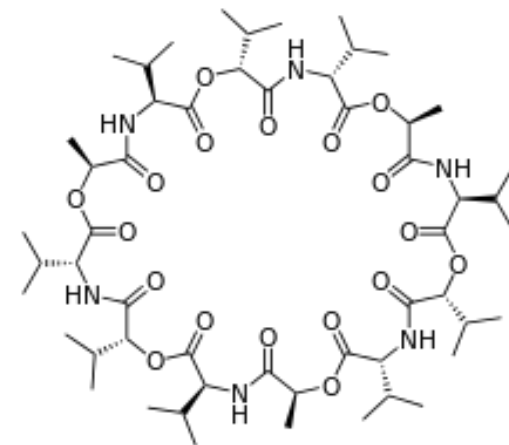
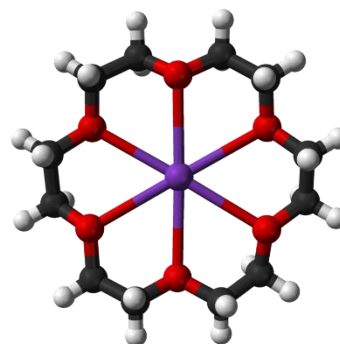
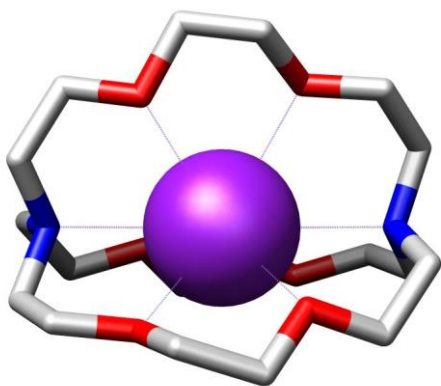
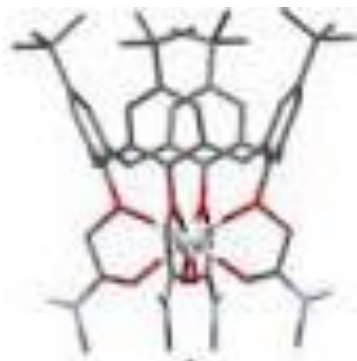
kaliks[4]aren



[2.2.2]-kriptand



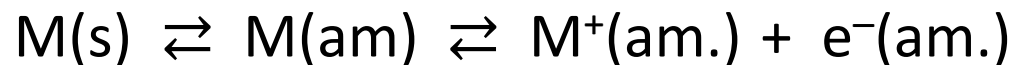
18-kruna-6-eter



VALINOMICIN – prirodni ionofor, specifično kompleksira kalijev kation (natrijev 10^5 puta slabije) i pomaže njegov prijenos u biološkim sustavima.

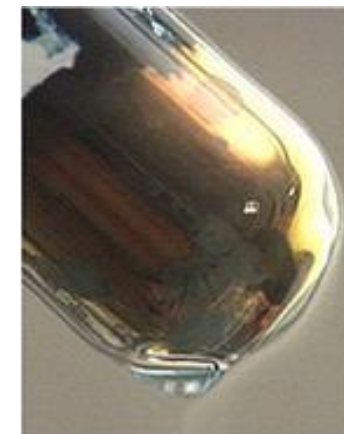
Alkalijski metali u tekućem amonijaku

- **plavo obojene otopine** ukoliko su razrijeđene; umjereno stabilne na temperaturama na kojima je amonijak tekućina



- vode struju, paramagnetične → solvatizirani elektroni otopina ima manju gustoću od čistog otapala
- konc. otopine iznad 3 mol dm⁻³: **brončana boja** i metalni sjaj (svojstva slična M(l))

(FeCl₃ ili $h\nu$)



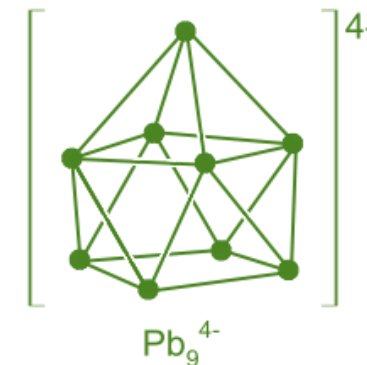
Intermetalnim spojevi alkalijskih metala

- 1891. Johansen:

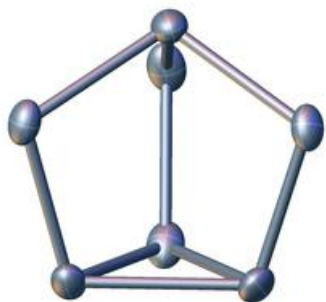


- 1907. Kraus $\rightarrow$ elektroliza “zelene otopine Na i Pb u $\text{NH}_3(\text{l})$ ” $\rightarrow$ anoda: Pb

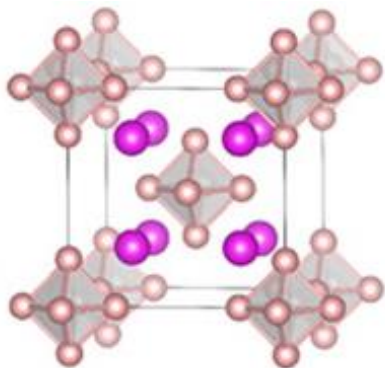
- 1930. E. Zintl $\rightarrow$ određen sastav produkta reakcije Na/Pb u tekućem amonijaku $\rightarrow \text{Na}_4\text{Pb}_9$ – sadrži anion Pb_9^{4-}



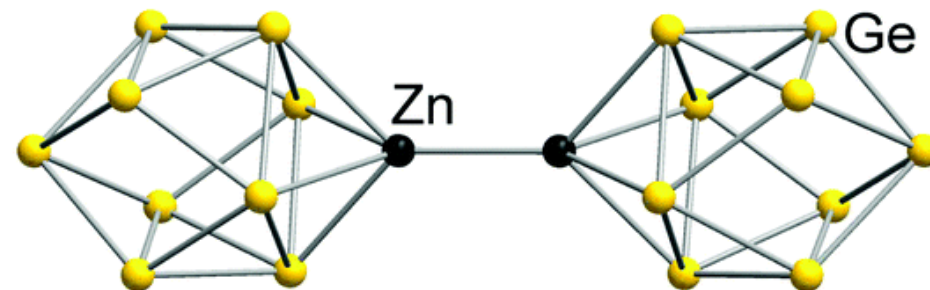
Većina poslije-prijelaznih metala i polumetala (grupe 13-16) sklona tvoriti nabijene klustere (kationske i anionske – cf. Bi_9^{5+}); anionski klusteri u glavnom nastaju reakcijom elemenata s amonijskim otopinama alkalijskih i zemnoalkalijskih metala.



$[\text{As}_7]^{3-}$ u Cs_2NaAs_7 .



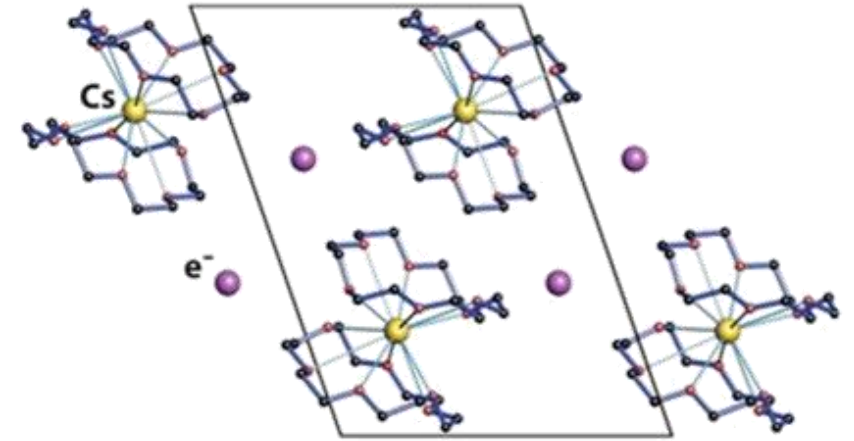
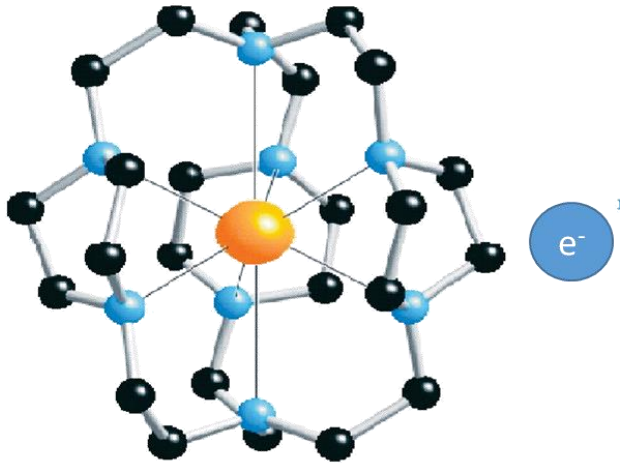
Na_4CAI_6 s anionima $[\text{Al}_6\text{C}]^{4-}$



$[\text{Ge}_9\text{Zn-ZnGe}_9]^{6-}$

Elektron kao anion – elektridi

Dodatkom liganda koji može vezati alkalijski kation u plavu otopinu alkalijskog metala u amonijaku i opreznim otparavanjem viška otapala – neprozirni kristali metalnog sjaja, dobri vodiči



Prva kristalna struktura elektrida: $[\text{Cs}^+(\text{18-kruna-6})_2]\text{e}^-$

S. B. Dawes i sur., J. Am. Soc., 1986, 108, 3534-3535.

Prvi elektrid stabilan na sobnoj temperature $[\text{Na}^+(\text{tri-pip-aza } \mathbf{222})]\text{e}^-$

J. L- Dye, *Acc. Chem. Res.*, **2009**, 42 (10), pp 1564–1572

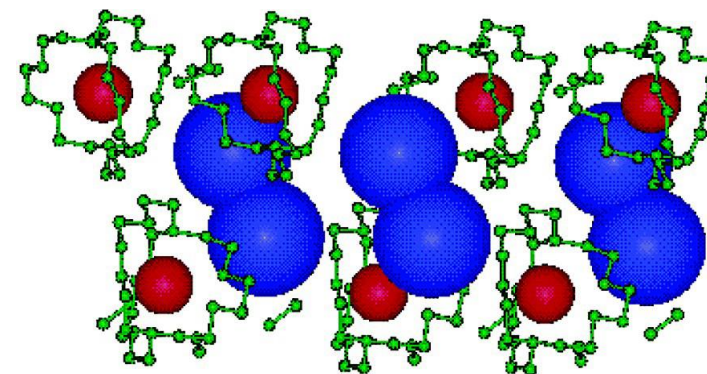
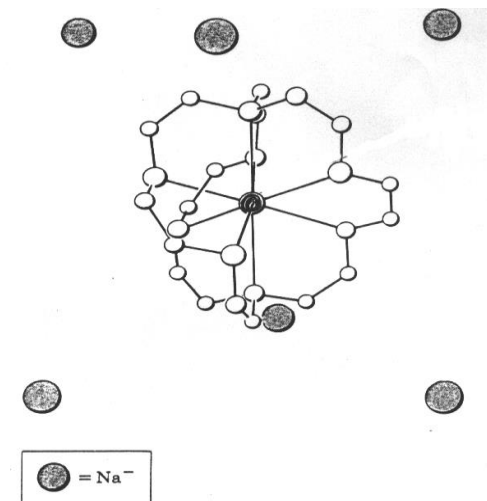
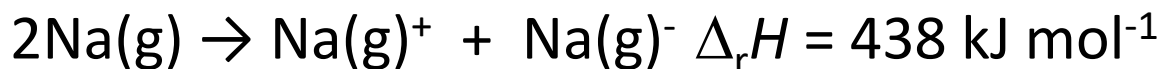
Anioni alkalijskih metala – ALKALIDI

- Otopine alkalijskih metala u alkilaminima → različiti apsorpcijski spektri
- Dijamagnetizam očekivan za konfiguraciju s^2 iona M^-



- Žute ili narančaste boje

- Endotermni



(Azakriptand)barijev natrid: prvi alkalid s zemnoalkalijskim kationom koji sadrži dimer $(\text{Na}_2)^{2-}$

M. Redko, i sur., *J. Am. Chem. Soc.*, 2003, 125 (8), 2259–2263

Elektridi vs. Alkalidi

$\text{Li}^+ \text{C211} \cdot \text{Na}^-$
 $\text{Na}^+ \text{C221} \cdot \text{Na}^-$
 $\text{Na}^+ \text{C222} \cdot \text{Na}^{-b}$
 $\text{K}^+ \text{C222} \cdot \text{Na}^-$
 $\text{K}^+ \text{C222} \cdot \text{e}^{-b}$
 $\text{K}^+ \text{C222} \cdot \text{K}^-$
 $\text{K}^+ \text{C222} \cdot \text{Rb}^-$
 $\text{Rb}^+ \text{C222} \cdot \text{Na}^-$
 $\text{Rb}^+ \text{C222} \cdot \text{Rb}^-$
 $\text{Cs}^+ \text{C222} \cdot \text{Cs}^{-b}$

$\text{Cs}^+ \text{C322} \cdot \text{Na}^-$
 $\text{K}^+ (12\text{C4})_2 \cdot \text{Na}^-$
 $\text{K}^+ (15\text{C5})_2 \cdot \text{Na}^-$
 $\text{K}^+ (15\text{C5})_2 \cdot \text{e}^-$
 $\text{K}^+ (15\text{C5})_2 \cdot \text{K}^{-b}$
 $\text{Rb}^+ (15\text{C5})_2 \cdot \text{Na}^{-b}$
 $\text{Rb}^+ (15\text{C5})_2 \cdot \text{e}^-$
 $\text{Rb}^+ (15\text{C5})_2 \cdot \text{Rb}^-$
 $\text{Cs}^+ (15\text{C5})_2 \cdot \text{Na}^-$
 $\text{Cs}^+ (15\text{C5})_2 \cdot \text{e}^-$

$\text{Cs}^+ (15\text{C5})_2 \cdot \text{K}^-$
 $\text{K}^+ 18\text{C6} \cdot \text{Na}^-$
 $\text{Rb}^+ 18\text{C6} \cdot \text{Na}^-$
 $\text{Cs}^+ (18\text{C6})_2 \cdot \text{Na}^{-b}$
 $\text{Cs}^+ (18\text{C6})_2 \cdot \text{e}^{-b}$
 $\text{Cs}^+ (18\text{C6})_2 \cdot \text{K}^-$
 $\text{Cs}^+ (18\text{C6})_2 \cdot \text{Rb}^-$
 $\text{Cs}^+ (18\text{C6})_2 \cdot \text{Cs}^{-b}$
 $\text{K}^+ (\text{HMHCY}) \cdot \text{Na}^{-b}$

INTERKALACIJSKI SPOJEVI S GRAFITOM

Interkalacija (umetanje) atoma, iona i molekula između slojeva grafita.

S alkalijskim metalima → spojevi opće formule C_xM (kationi M^+ između slojeva s delokaliziranim nabojem)

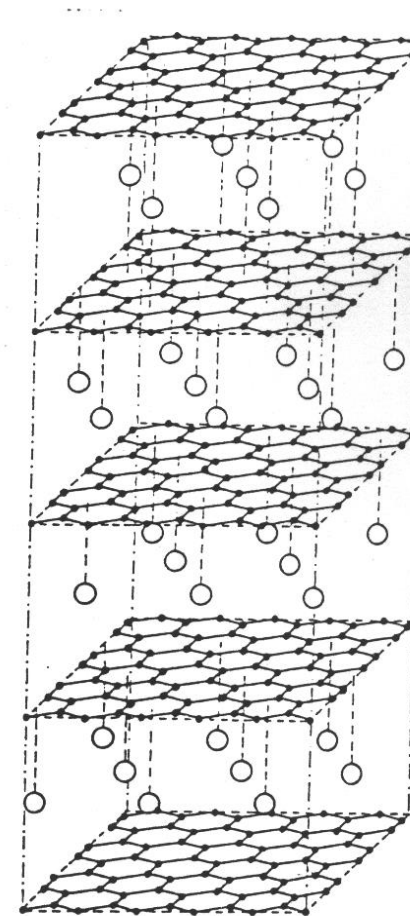
-ako je $M = K$, $x = 8, 24, 36, 48$ i 60

-ako je $M = Na$, jako nestabilni

-ako je $M = Li$, $x = 6, 12, 18$

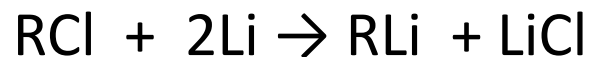
razmak među slojevima u grafitu $3,25 \text{ \AA}$ → u **C_8K** $5,43 \text{ \AA}$

- poluvodiči, supravodljivi pri niskim temperaturama, pogodni materijali za alkalijske baterije



ORGANOMETALNI SPOJEVI ALKALIJSKI METALA

- Organometalni spoj-veza metal ugljik
- Litijevi organometalni spojevi: primjena u organskoj i anorganskoj kemiji
- Veza M-C oko 2,5 puta slabija od veze M-N ili M-O: omogućen prijenos alkilnih i arilnih skupina



(Za M = Li veza djelomično kovalentna, inače skoro sasvim ionska – eterska otopina benzil-natrija vodi struju, metil-litija ne)

- Organolitijevi spojevi reaktivni → na zraku ili u kontaktu s vlagom se zapale
 - Koordinacijski brojevi: 2-6 ali 4 najčešći
 - $(LiCH_3)_n \rightarrow$ tetramer ili heksamer

