

S-элементы 1 группы

У элементов Ia группы на внешнем уровне их атомов имеется по 1 электрону Li - 2s¹; Na - 3s¹; K - 4s¹ и т.д. Во всех соединениях щелочные металлы проявляют степень окисления +1.

1. В пределах группы сверху вниз увеличивается радиус атомов. Соответственно уменьшается сила связи валентных электронов с ядром и электроотрицательность элементов (Li - 0,98; Na - 0,93; K - 0,82; Rb - 0,82; Cs - 0,79). Щелочные металлы легко отдают электроны, проявляя восстановительные свойства.

2. Активность (восстановительные свойства) щелочных металлов растет от лития к францию. Так, Li разлагает воду без плавления, Na и K плавятся и плавают на поверхности воды, Rb - Cs разлагают воду с воспламенением (горит выделяющийся водород).

3. Щелочные металлы с водородом образуют гидриды ионного типа, а с галогенами - соли с ионным типом связей.

4. Щелочные металлы образуют оксиды типа Э₂O и гидроксиды типа ЭОН. Сила оснований растет от LiOH до CsOH как и их растворимость (LiOH - 12,9, NaOH - 114, CsOH - 320 г/100 г воды).

5. Из-за больших радиусов ионов и отсутствия d-электронов щелочные металлы не образуют комплексных соединений.

Аномальные свойства лития

У Li небольшой атомный радиус и электроны сильнее притягиваются к ядру. В соединениях лития более заметен вклад ковалентности, чем у других щелочных металлов. Он медленно разлагает воду. Из всех щелочных металлов только литий сгорает на воздухе с образованием нормального оксида, с азотом литий без нагревания образует нитриды. Гидроксид лития основание средней силы, тогда как гидроксиды других щелочных металлов - сильные основания.

Распространение в природе

Природный натрий представлен стабильным изотопом ²³Na, а природный калий - смесью трех изотопов ³⁹K - 93,1%, ⁴⁰K - 0,01%, ⁴¹K - 0,8%. Содержание натрия и калия в земной коре составляет по 2,6%. В свободном виде натрий и калий не встречаются. Наиболее распространенное соединение натрия - хлорид натрия, содержащийся в морской воде (около 27 г/л), а также встречающийся в виде залежей каменной соли. Известен мирабилит Na₂SO₄·10H₂O (глауберова соль, воды Кара-Богаз-Гола).

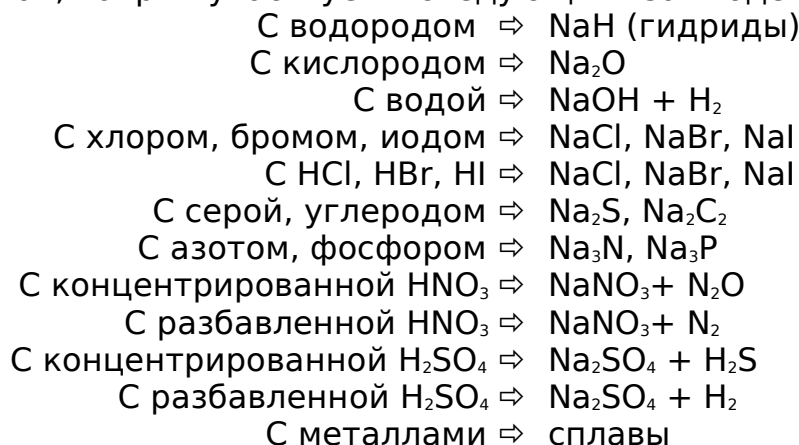
Соли калия редко образуют крупные месторождения. В Западной Украине и Соликамске имеются месторождения сильвинита (NaCl · KCl), карналита - (KCl · MgCl₂ · 6H₂O), каинита (KCl · MgSO₄ · 3H₂O). Много натрия и калия содержится в составе силикатов и алюмосиликатов (шпаты).

Физические и химические свойства

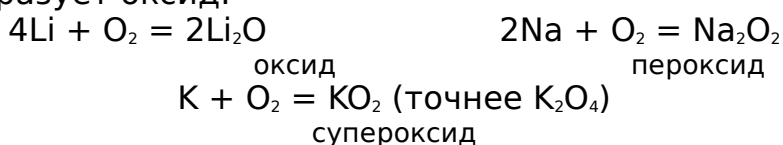
Натрий и калий - серебристо-белые мягкие металлы, плавятся при 98° и 64°С. Соли Na окрашивают пламя в желтый цвет, K - в фиолетовый, Li - в карминово-красный. Эти элементы качественно и количественно определяют по интенсивности окраски пламени на пламенном фотометре.

Щелочные металлы самые активные из всех металлов. Они легко отдают свои электроны и являются наиболее сильными восстановителями.

Так, натрий участвует в следующих взаимодействиях:



1. Взаимодействие с кислородом идет с образованием пероксидов. Только литий образует оксид.



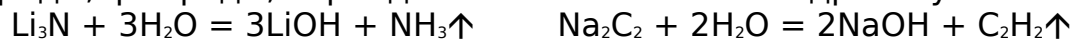
2. Взаимодействие с галогенами. Щелочные металлы сгорают в атмосфере хлора и фтора и легко соединяются с бромом или иодом при обычной температуре.



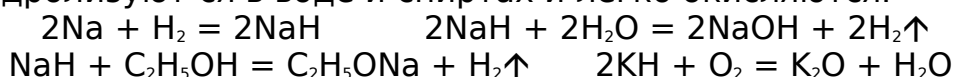
3. Взаимодействие с другими неметаллами. Щелочные металлы непосредственно соединяются с серой, фосфором, а при нагревании - с азотом и углеродом.



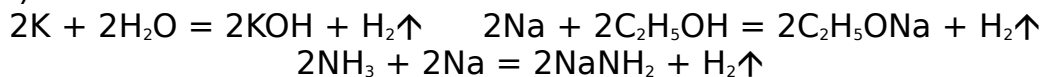
Нитриды, фосфиды, карбиды нестойкие и легко гидролизуются:



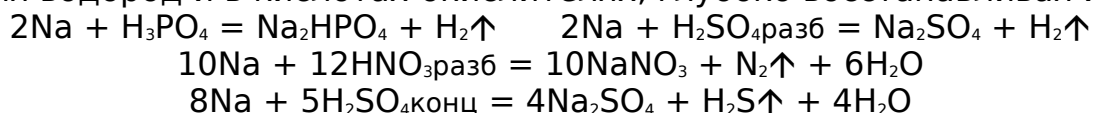
4. Взаимодействие с водородом. При нагревании щелочных металлов с водородом образуются гидриды с ионной кристаллической решеткой. Гидриды гидролизуются в воде и спиртах и легко окисляются.



5. Щелочные металлы разлагают воду, спирты и аммиак (они настолько сильные восстановители, что окисляются водой, спиртами и аммиаком)



6. Щелочные металлы растворяются в кислотах-неокислителях вытесняя водород и в кислотах-окислителях, глубоко восстанавливая их.



7. Щелочные металлы вытесняют из расплавов солей или оксидов менее активные металлы:



Получение и применение натрия и калия

Щелочные металлы не восстанавливаются из природных соединений углем, оксидом углерода, водородом. Их получают - электролизом расплавов солей или гидроксидов;



Калий можно получать электролизом, но более дешевым является способ вытеснения этого металла из расплавов натрия;

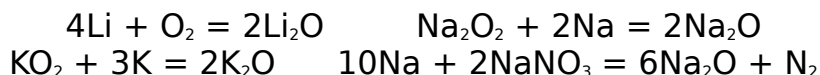


Применение натрия и калия

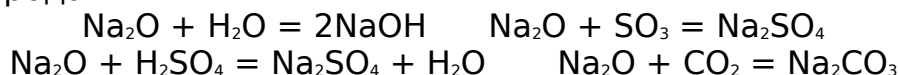
1. Получение пероксидов.
2. Сплав натрия и калия - теплоноситель в ядерных электростанциях.
3. Получение металлоорганических соединений.

Оксиды щелочных металлов

Li_2O получают прямым окислением, остальные оксиды - из пероксидов или иным путем:

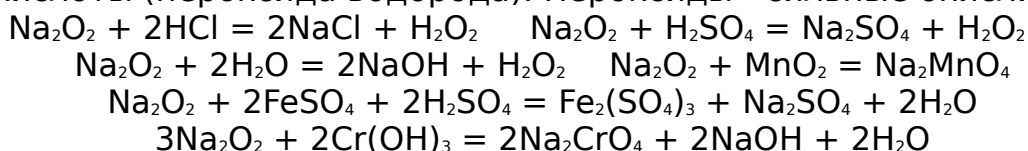


Оксиды натрия и калия имеют выраженные основные свойства. Усиление основных свойств происходит от Li_2O до Cs_2O . Жадно поглощают диоксид углерода.

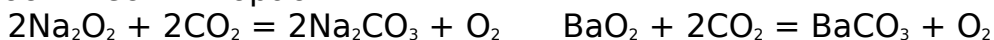


Пероксиды щелочных металлов

Пероксиды - твердые кристаллические вещества, ведут себя как соли слабой кислоты (пероксида водорода). Пероксиды - сильные окислители.



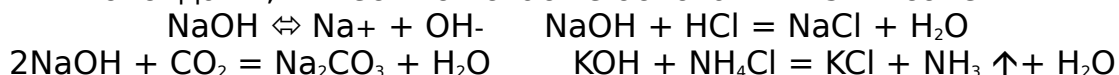
Пероксиды используются для регенерации воздуха в подводных лодках и космических кораблях.



Гидроксиды щелочных металлов

NaOH - едкий натр (каустическая сода); KOH - едкое кали. Это твердые, белые непрозрачные вещества. При растворении в воде выделяется большое количество тепла из-за образования гидратов. Гидроксиды натрия и калия устойчивы к нагреванию и плавятся без разложения на воду и оксид.

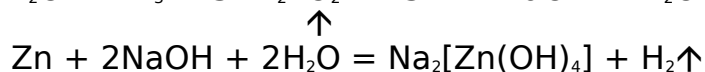
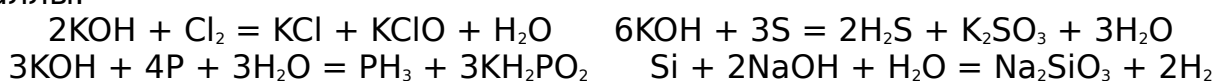
Сильные основания и практически полностью диссоциируют в водных растворах, вступают в реакцию нейтрализации, соединяются с кислотными оксидами, вытесняют слабые основания из их солей.



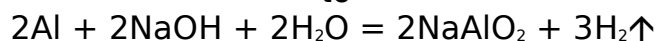
Щелочи вытесняют из солей амфотерных металлов осадки амфотерных гидроксидов, которые при дальнейшем прибавлении щелочи растворяются вследствие образования комплексных солей:



В щелочах растворяются некоторые неметаллы и амфотерные металлы:



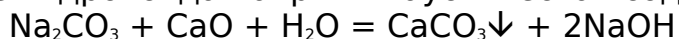
to



Гидроксиды натрия и калия получают электролизом водных растворов их солей:



Старый способ получения из соды основан на смещении равновесия реакции вправо из-за плохой растворимости карбоната кальция. Этот метод дал название гидроксиду натрия - каустическая сода.



Гидроксиды натрия и калия применяют для очистки нефтепродуктов, в производстве мыла, бумаги, искусственного шелка и пр. Их используют как осушители аммиака, органических аминов, углеводородов, неорганических оснований. Но гидроксиды нельзя использовать для удаления воды из газов, взаимодействующих со щелочами (CO_2 , SO_2 , NO_2 , SO_3 , HCl , HBr , HF , H_2S , Cl_2 , Br_2).

Соли натрия и калия

Соли натрия и калия почти все легко растворимы (труднорастворимыми солями калия является перхлорат KClO_4).

Хлорид натрия - приправа к пище, сырье для получения натрия, гидроксида натрия, хлора, соляной кислоты, соды. Карбонат натрия (Na_2CO_3 - кальцинированная сода, $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ - кристаллическая сода и гидрокарбонат натрия - NaHCO_3 - питьевая сода). Карбонат натрия в растворах гидролизует:



Поэтому в растворах карбонатов среда щелочная (выявляется лакмусом и фенолфталеином), а в растворе гидрокарбонатов щелочную среду фенолфталеином обнаружить нельзя, только лакмусом, как более чувствительным индикатором.

Сульфат натрия - Na_2SO_4 и его кристаллическая соль $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ - применяют в производстве стекла и соды, в медицине как слабительное.

Соли калия более дорогие, чем соли натрия и используются как удобрение, т.к. доступного для растений калия в почве недостаточно (неионообменный калий связан в силикатах и алюмосиликатах).

Применяются следующие калийные удобрения:

1. Сырые соли - используют в размолотом виде - сильвинит $\text{KCl} \cdot \text{NaCl}$, каинит $\text{MgSO}_4 \cdot \text{KCl} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, карналлит $\text{MgCl}_2 \cdot \text{KCl} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и другие.

2. Концентрированные соли, получают переработкой сырых солей. Наиболее часто используют хлорид или сульфат калия, а также нитрат калия (калийную селитру).

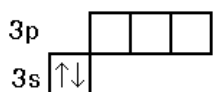
Калия хлорид получают из сильвинита или карналлита. Получение основано на растворении карналлита в воде и упаривании растворов. Вследствие более низкой растворимости первым кристаллизуется хлорид калия.

Древесная и торфяная зола - содержит поташ (K_2CO_3).

S-элементы 2 группы

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА. К щелочноземельным металлам обычно относят кальций, стронций и барий, поскольку их оксиды (земли) при растворении в воде дают щелочи. Оксиды бериллия и магния в воде не растворяются. Иногда и все металлы из 2А группы называют щелочноземельными. На внешнем уровне атомы имеют 2 электрона ($Be - 2s^2$, $Mg - 3s^2$, $Ca - 4s^2$ и т.д.).

При возбуждении s-электроны переходят на p-подуровень и тогда возможно образование двух связей (валентность равна двум). В соединениях металлы проявляют степень окисления +2.



Магний

1. Щелочноземельные металлы сильные восстановители, хотя и уступают щелочным металлам. Восстановительные свойства растут сверху вниз, что совпадает с увеличением атомных радиусов ($Be - 0,113$ нм, $Ba - 0,221$ нм) и ослаблением связи электронов с ядром. Так, Be и Mg разлагают воду очень медленно, а Ca , Sr , Ba бурно.

2. На воздухе Be и Mg покрываются защитной пленкой и сгорают при только при поджигании, тогда как Ca , Sr , Ba самовоспламеняются при контакте с воздухом.

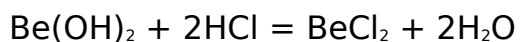
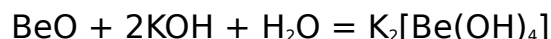
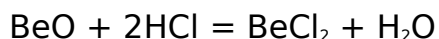
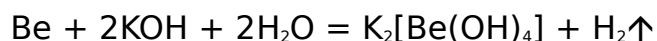
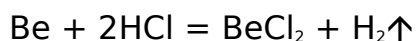
3. Оксиды Be и Mg нерастворимы в воде и гидроксиды Be и Mg получают косвенным путем, тогда как оксиды Ca , Sr , Ba соединяясь с водой, образуют гидроксиды. Оксид бериллия имеет амфотерные свойства, остальные оксиды - основные свойства.

4. $Be(OH)_2$ и $Mg(OH)_2$ почти нерастворимы в воде (0,02 и 2 мг на 100 г). Растворимость $Ca(OH)_2$, $Sr(OH)_2$, $Ba(OH)_2$ составляет 0,1, 0,7 и 3,4 г. При этом $Be(OH)_2$ - амфотерный гидроксид, $Mg(OH)_2$, - слабое основание, $Ca(OH)_2$, $Sr(OH)_2$, $Ba(OH)_2$ - сильные основания.

5. Галогениды хорошо растворимы в воде, но растворимость сульфатов падает сверху вниз. Так, в 100 г воды растворяется 35,6 г $MgSO_4$, но только 0,2 г $CaSO_4$, 0,01 г $SrSO_4$ и 0,0002 г $BaSO_4$.

6. Растворимость карбонатов снижается сверху вниз. $MgCO_3$ - 0,06 г на 100 г воды, $BaCO_3$ всего - 0,002г. Термическая устойчивость карбонатов растет сверху вниз: Если $BeCO_3$ разлагается при 100° , $MgCO_3$ - при 350° , то $CaCO_3$ - при 900° , $SrCO_3$ - 1290° $BaCO_3$ - при 1350° .

БЕРИЛЛИЙ - имеет более выраженные ковалентные (неметаллические) свойства, чем другие элементы 2А группы. И сам бериллий, его оксид и гидроксид имеют амфотерные свойства.



МАГНИЙ И КАЛЬЦИЙ

ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ. Содержание магния и кальция в земной коре 2,1 и 3,6%. Минералы **магния** - $MgCO_3 \cdot CaCO_3$ - доломит, $MgCO_3$ - магнезит, $KCl \cdot MgCl_2 \cdot 6H_2O$ - карналлит; $MgSO_4 \cdot KCl \cdot 3H_2O$ - каинит. Минералы **кальция**: $CaCO_3$ - кальцит (известняк, мел, мрамор), $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ - гипс, $Ca_3(PO_4)_2$ - фосфорит, $3Ca_3(PO_4)_2 \cdot CaF_2$ - апатит.

Магний и кальций - серебристо-белые металлы плавятся при 651 и 851°C. Кальций и его соли окрашивают пламя в кирпично-красный цвет.

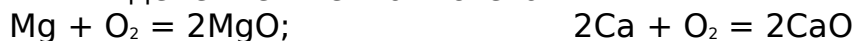
ПОЛУЧЕНИЕ. Кальций и магний получают электролизом расплава хлорида кальция или хлорида магния или алюмотермическим методом.



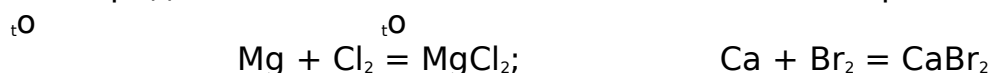
ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КАЛЬЦИЯ И МАГНИЯ.

В соединениях оба металла проявляют степень окисления +2. При этом кальций более активен, чем магний, хотя и уступает стронцию и барию.

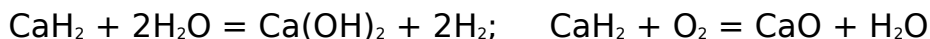
1. Взаимодействие с кислородом идет с воспламенением и выделением тепла и света.



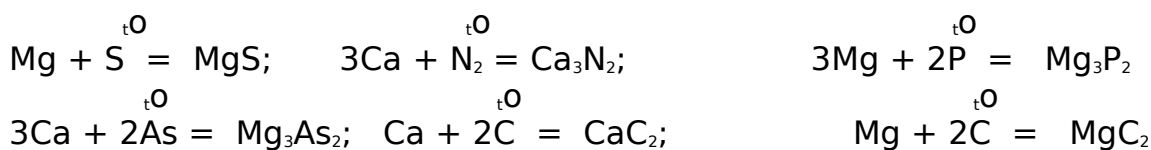
2. Взаимодействие с галогенами. Фтор соединяется с Ca и Mg непосредственно, остальные галогены только при нагревании.



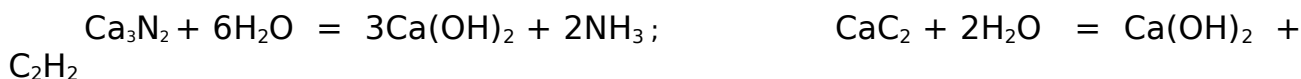
3. При нагревании Ca и Mg образует с водородом гидриды, которые легко гидролизуются и окисляются.



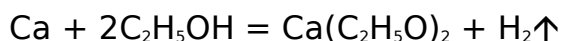
4. При нагревании оба металла взаимодействуют с другими неметаллами:



Нитриды, сульфиды и карбиды кальция и магния подвержены гидролизу:



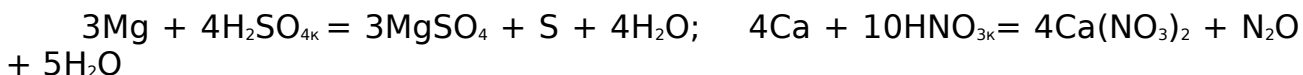
5. Бериллий и магний с водой и спиртами взаимодействуют только при нагревании, тогда как кальций бурно вытесняет из них водород.



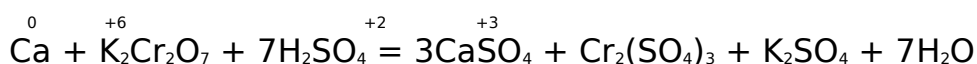
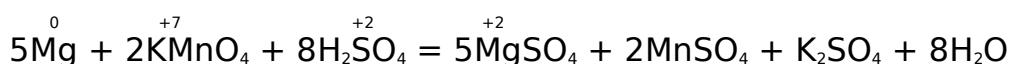
6. Магний и кальций отнимают кислород у оксидов менее активных металлов.



7. Из кислот-неокислителей магний и кальций вытесняют водород, а кислоты-окислители эти металлы глубоко восстанавливают.

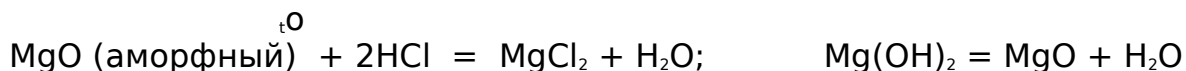


8. Кальций и магний легко окисляются растворами окислителей:

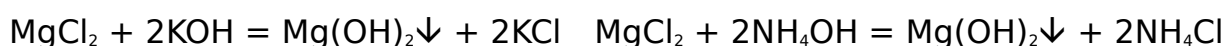


ОКСИДЫ ГИДРОКСИДЫ КАЛЬЦИЯ И МАГНИЯ.

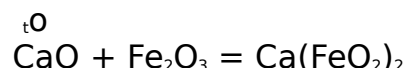
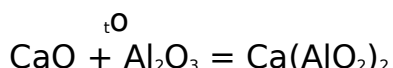
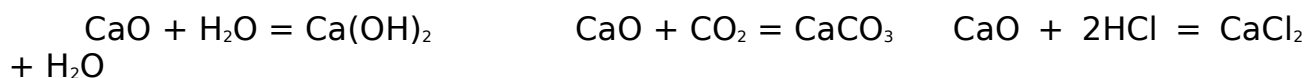
Оксид магния - **MgO** - белый порошок, тугоплавкий (огнеупор), нерастворимый в воде и кислотах и только аморфная форма оксида магния медленно взаимодействует с кислотами. Получают оксид магния нагреванием гидроксида магния.



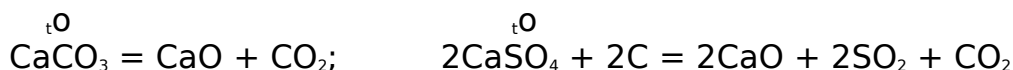
Гидроксид магния - **Mg(OH)₂** - малорастворимое и малодиссоциирующее основание. Получают действием щелочей на соли магния. При пропускании диоксида углерода через его раствор выпадает осадок карбоната магния, который в дальнейшем растворяется при избытке CO₂.



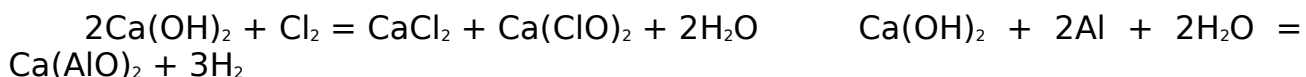
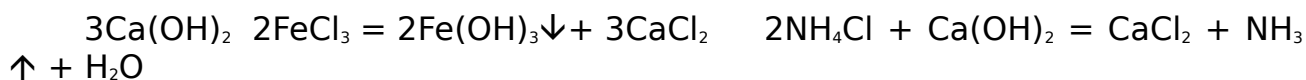
Оксид кальция - **CaO** - негашенная известь. Белое тугоплавкое вещество с выраженными основными свойствами (образует с водой гидроксид, реагирует с кислотными оксидами, кислотами и амфотерными оксидами).



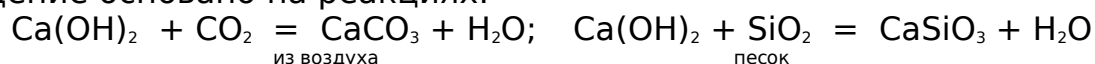
Получают обжигом известняка или восстановлением сульфата кальция.



Гидроксид кальция **Ca(OH)₂** - гашеная известь (пушенка), получают при взаимодействии оксида кальция с водой. Сильное основание, кроме того растворяет некоторые неметаллы и амфотерные металлы.



Гашеная известь входит в состав строительного раствора. Затвердение основано на реакциях:



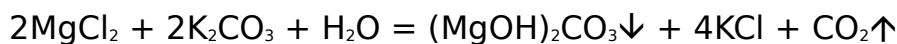
При пропускании диоксида углерода через раствор Ca(OH)₂ (известковую воду) выпадает осадок карбоната кальция, который при дальнейшем пропускании CO₂ растворяется вследствие образования растворимого гидрокарбоната кальция.



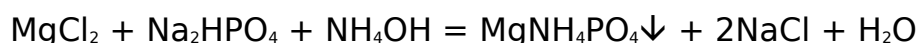
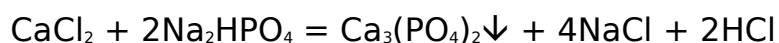
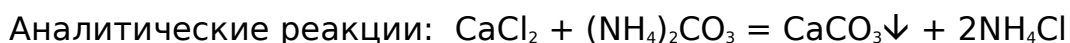
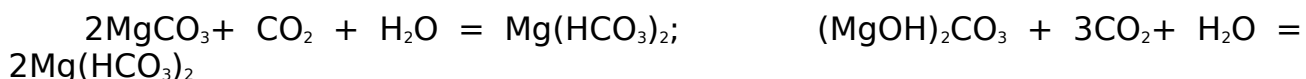
СОЛИ КАЛЬЦИЯ И МАГНИЯ

Хлориды, бромиды, нитраты, сульфиды кальция и магния и сульфат магния хорошо растворимы в воде. Сульфат кальция, карбонаты, фосфаты, гидрофосфаты кальция и магния плохо растворимы в воде, тогда как гидрокарбонаты и дигидрофосфаты растворимы хорошо.

Сульфид кальция гидролизуеться по аниону, а сульфид магния - по аниону и катиону. Хлорид и карбонат магния гидролизуются - по катиону, хлорид кальция не гидролизуеться, карбонат кальция малорастворим.



Гидрокарбонат магния получают из карбоната магния или гидроксикарбоната магния (основного карбоната), пропуская CO₂.

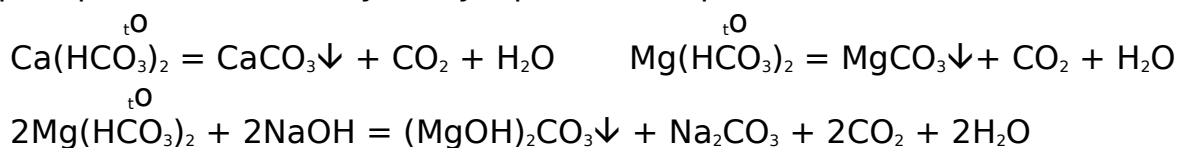


ЖЕСТКОСТЬ ВОДЫ.

Жесткость воды - это комплекс свойств воды обусловленный содержанием в ней ионов кальция и магния. Жесткая вода имеет недостатки - 1) в котлах и трубах образует накипь; 2) ухудшает моющие свойства мыла из-за образования нерастворимых кальциевых и магниевых солей жирных кислот; 3) резко усиливает коррозию металлов и бетонных конструкций; 4) в жесткой воде плохо разваривается мясо.

Жесткость выражается количеством (ммоль/л) ионов Ca^{2+} и Mg^{2+} в 1 л воды. Содержание этих ионов в мягкой воде - до 2 ммоль/л, в воде средней жесткости - от 2 до 4 ммоль/л, в жесткой воде выше 4 ммоль/л.

ВРЕМЕННАЯ ЖЕСТКОСТЬ воды обусловлена наличием в воде гидрокарбонатов магния и кальция. Ее устраняют путем кипячения. Гидрокарбонат магния лучше устраняется при подщелачивании:



Временную жесткость воды обычно устраняют следующими методами:

1. Известковой способ: $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2 + \text{Ca}(\text{OH})_2 = 2\text{CaCO}_3\downarrow + 2\text{H}_2\text{O}$
 $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2 + \text{Ca}(\text{OH})_2 = 2\text{CaCO}_3\downarrow + \text{Mg}(\text{OH})_2\downarrow + 2\text{H}_2\text{O}$
2. Содовый способ: $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2 + \text{Na}_2\text{CO}_3 = \text{CaCO}_3\downarrow + 2\text{NaHCO}_3$
 $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2 + \text{Na}_2\text{CO}_3 = \text{MgCO}_3\downarrow + 2\text{NaHCO}_3$
3. Натронный способ: $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2 + 2\text{NaOH} = \text{CaCO}_3\downarrow + 2\text{Na}_2\text{CO}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$
 $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2 + \text{Na}_2\text{CO}_3 = \text{MgCO}_3\downarrow + \text{Na}_2\text{CO}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$

ПОСТОЯННАЯ (НЕКАРБОНАТНАЯ) ЖЕСТКОСТЬ воды обусловлена наличием сульфатов, хлоридов и других солей магния и кальция. При кипячении не устраняется.

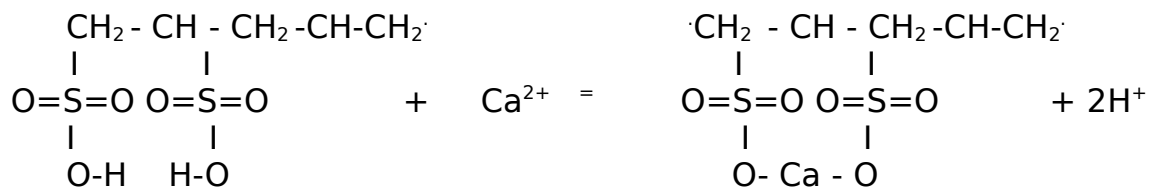
Постоянную жесткость воды устраняют следующими способами:

1. Содовый способ: $\text{CaSO}_4 + \text{Na}_2\text{CO}_3 = \text{CaCO}_3\downarrow + \text{Na}_2\text{SO}_4$
 $\text{MgSO}_4 + \text{Na}_2\text{CO}_3 = \text{MgCO}_3\downarrow + \text{Na}_2\text{SO}_4$
2. Фосфатный способ: $3\text{CaSO}_4 + 2\text{Na}_3\text{PO}_4 = \text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2\downarrow + 3\text{Na}_2\text{SO}_4$
 $3\text{MgSO}_4 + 2\text{Na}_3\text{PO}_4 = \text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2\downarrow + 3\text{Na}_2\text{SO}_4$

3. Ионный обмен - используются ионообменные смолы, или минералы. Катиониты обменивают ион водорода (HКt) либо ион натрия (Na_2Kt) на ионы кальция и магния.



Ионообменники - это полимерные или минеральные материалы с закрепленными анионными (катиониты) или катионными (аниониты) группами и которые способны обменивать свои ионы на ионы среды. Катиониты чаще всего содержат остатки серной, фосфорной или органических кислот пришитые к органическому полимеру. Часто в качестве катионитов используют природные минералы - алюмосиликаты общего состава $\text{Na}_2[\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}]$, которые обменивают иона натрия на ионы кальция или магния.



катионит, H⁺-форма

катионит, Ca²⁺-форма

ОБЩАЯ ЖЕСТКОСТЬ воды - это сумма временной и постоянной жесткости.