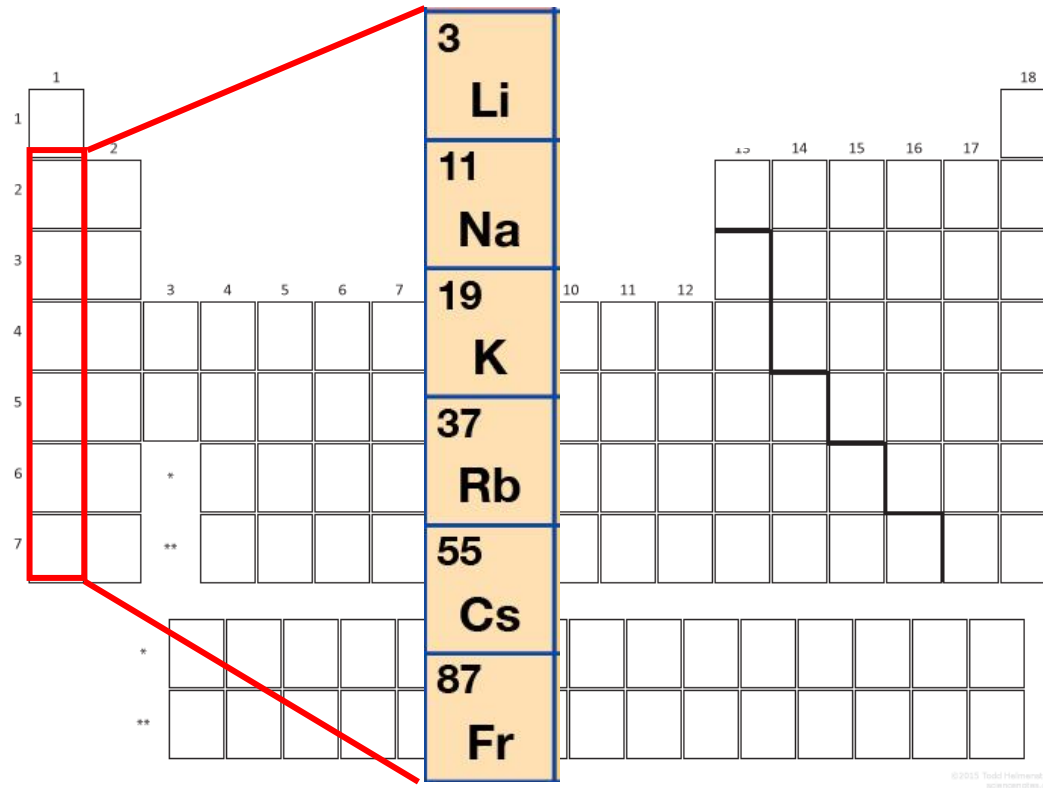


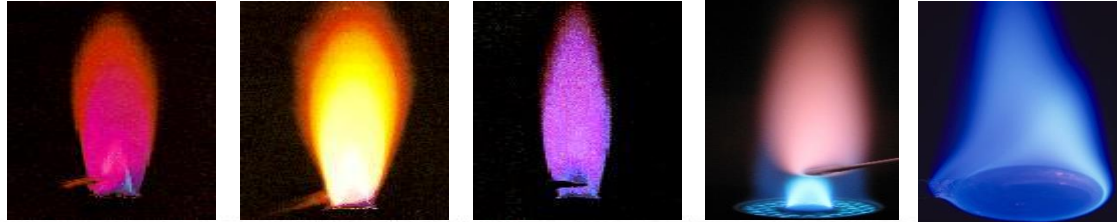
7. ALKALIJSKI METALI



A periodic table with the alkali metal column highlighted in orange. A red box highlights the first two columns (groups 1 and 2), and red lines connect the top and bottom corners of this box to the top and bottom corners of the orange-highlighted column. The alkali metals shown are Li (3), Na (11), K (19), Rb (37), Cs (55), and Fr (87). The table includes atomic numbers, element symbols, and group numbers (1-18). Asterisks and double asterisks are present in the lower-left section of the table.

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

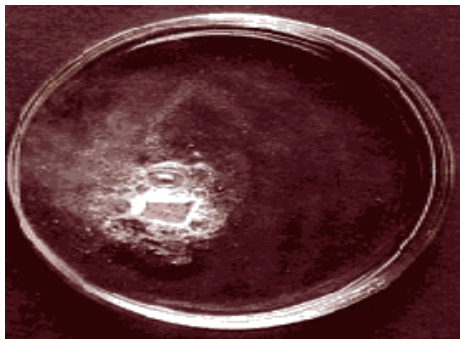
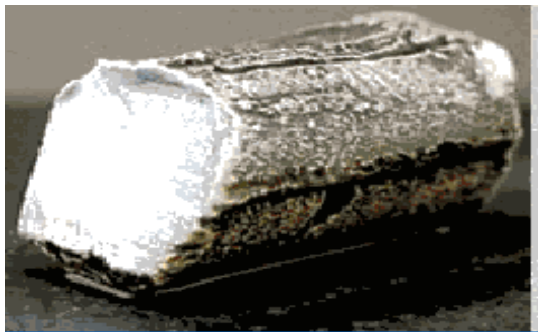
ALKALIJSKI METALI



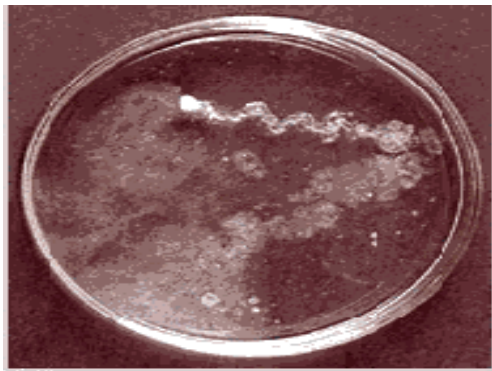
	Li	Na	K	Rb	Cs
Zastup. %	0,0065	2,83	2,59	0,028	$3,2 \cdot 10^{-4}$
Gustoća gcm^{-3}	0,534	0,97	0,87	1,53	1,873
T.T. (°C)	180,5	97,8	63,7	38,5	28,5
T.V. (°C)	1326	883	756	688	690
E_i (kJ/mol)	520,1(I) 7296(II)	495,7(I) 4563(II)	418,7(I) 3069(II)	402,9(I) 2640(II)	375,6(I) 2260(II)
Elektronski afinitet (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)

+ Fr - 1939.

● LITIJ



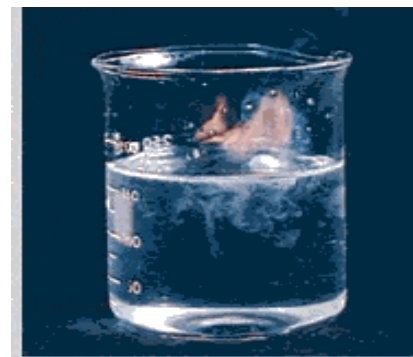
● NATRIJ



● KALIJ

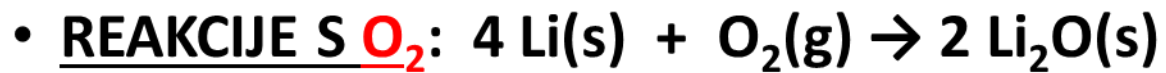
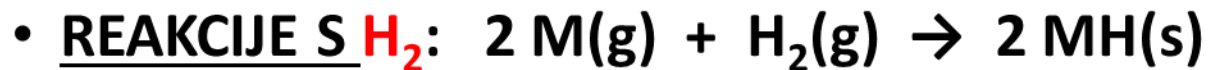


● RUBIDIJ



● CEZIJ

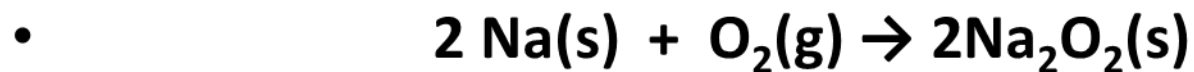




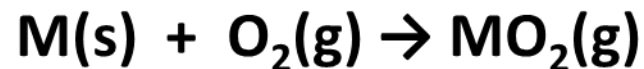
(tragovi Li_2O_2)

-

P, Δ, O_2



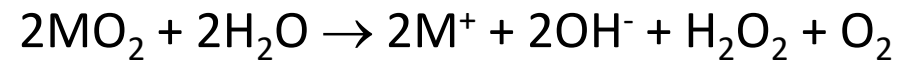
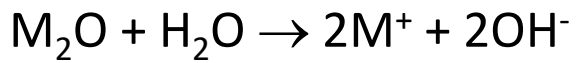
($\rightarrow NaO_2$)



$M = K, Rb, Cs$



Oksidi, peroksidi, superoksidi



Alkalijski kationi u vodenim otopinama

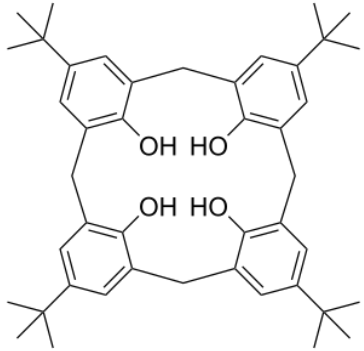
- Bezbojne soli s bezbojnim otopinama (osim ako anion nije uzrok boje)
- $M^+(aq)$ – dobro solvatirani (litij najbolje). Rijetko kristaliziraju kao hidrati.
- Gotovo sve soli dobro topljive u vodi s rijetkim iznimkama:
 1. litijeve (rijetko i natrijeve) soli s bazičnim anionima (fluorid, karbonat...)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

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

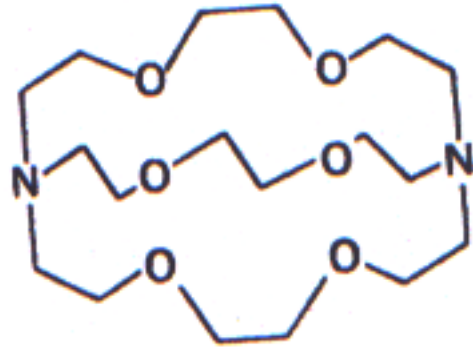
0,13 g LiF	1,3 g Li ₂ CO ₃	59,8 g LiClO ₄	39,4 g LiBPh ₄
4,5 g NaF	34,1 g Na ₂ CO ₃	209,6 g NaClO ₄	52,0 g NaBPh ₄
102 g KF	120 g K ₂ CO ₃	1,5 g KClO ₄	1,8·10⁻⁵ g KBPh ₄
106 g RbF	450 g Rb ₂ CO ₃	1,3 g RbClO ₄	3,8·10⁻² g RbBPh ₄
573 g CsF	>260 g Cs ₂ CO ₃	1,9 g CsClO ₄	4,3·10⁻² g CsBPh ₄

Kompleksi alkalijskih metala

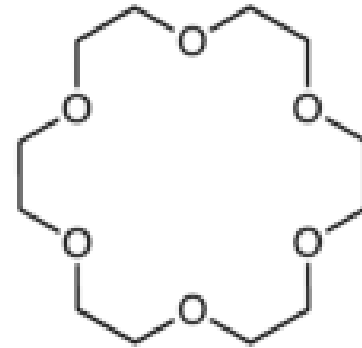
- Polidentatni ligandi s velikim brojem donornih (kisikovih) atoma: krunasti eteri, kaliksareni, kriptandi...



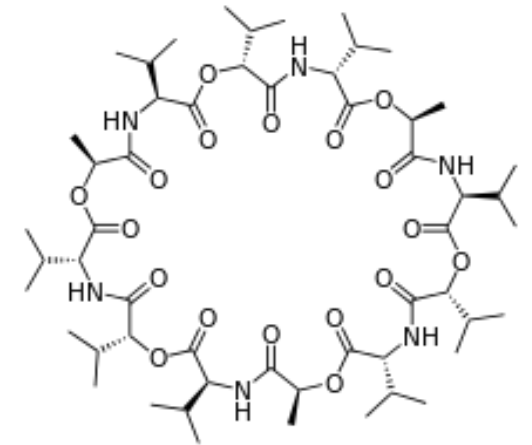
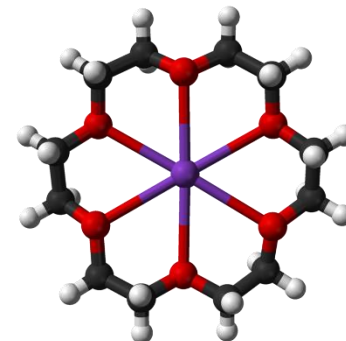
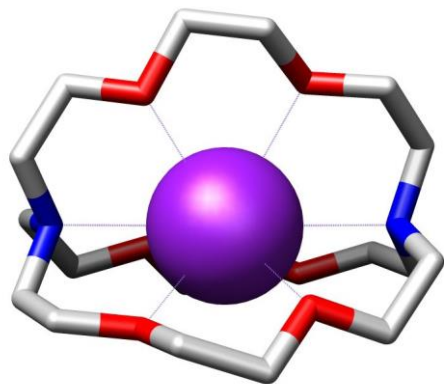
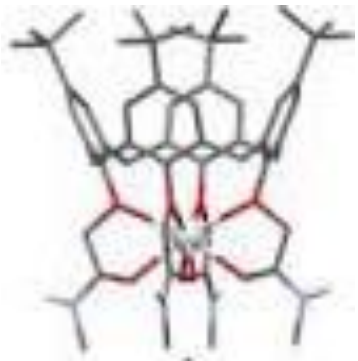
kaliks[4]aren



[2.2.2]-kriptand



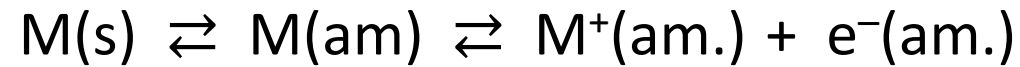
18-kruna-6-eter



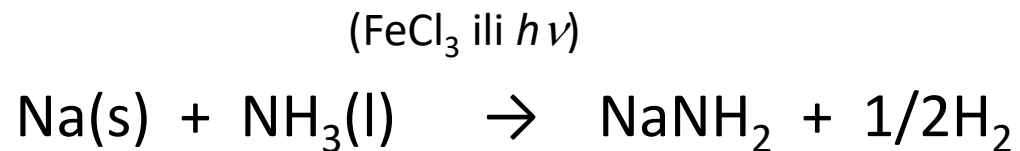
VALINOMICIN – prirodni ionofor, specifično kompleksira kalijev kation (natrijev 10^5 puta slabije) i pomaže njegov prijenos u biološkim sustavima.

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))



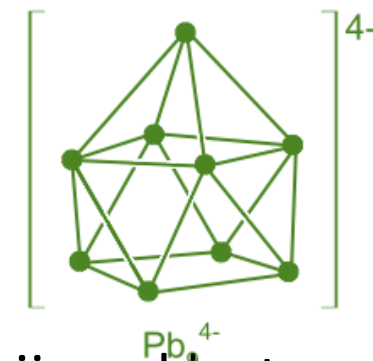
Intermetalnim spojevi alkalijskih metala

- 1891. Johansen:

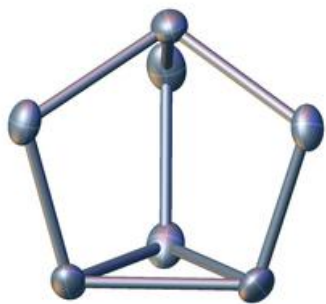


- 1907. Kraus \rightarrow elektroliza “zelene otopine Na i Pb u $\text{NH}_3(\text{l})$ ” \rightarrow anoda: Pb

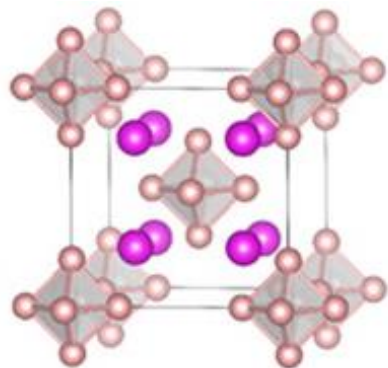
- 1930. E. Zintl \rightarrow određen sastav produkta reakcije Na/Pb u tekućem amonijaku $\rightarrow \text{Na}_4\text{Pb}_9$ – sadrži anion Pb_9^{4-}



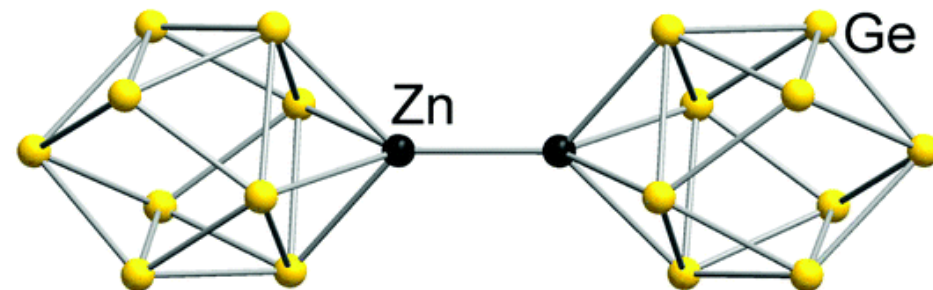
Većina poslije-prijelaznih metala i polumetala (grupe 13-16) sklona tvoriti nabijene klustere (kationske i anionske – cf. Bi_9^{5+}); anionski klusteri u glavnom nastaju reakcijom elemenata s amonijačnim otopinama alkalijskih i zemnoalkalijskih metala.



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



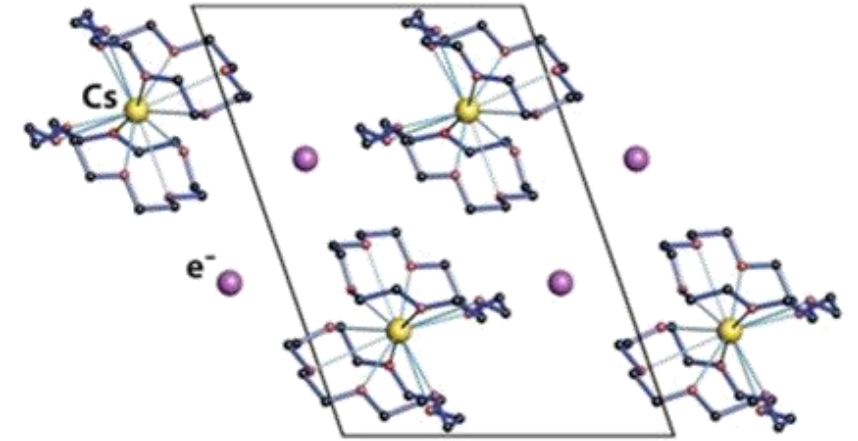
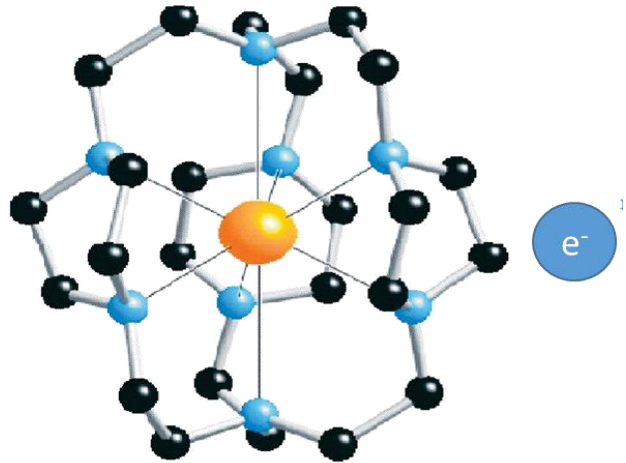
Na_4Al_6 s anionima $[\text{Al}_6\text{C}]^{4-}$



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

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

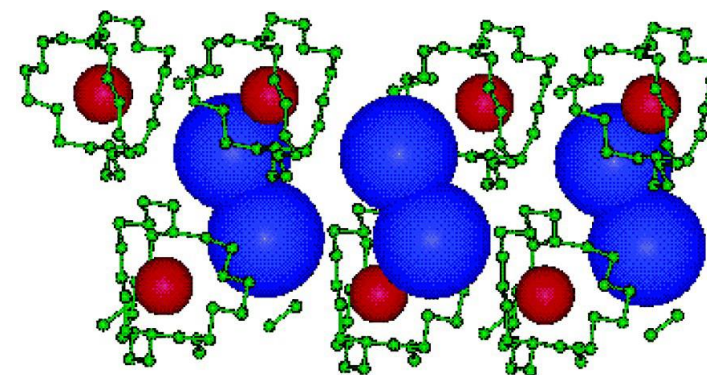
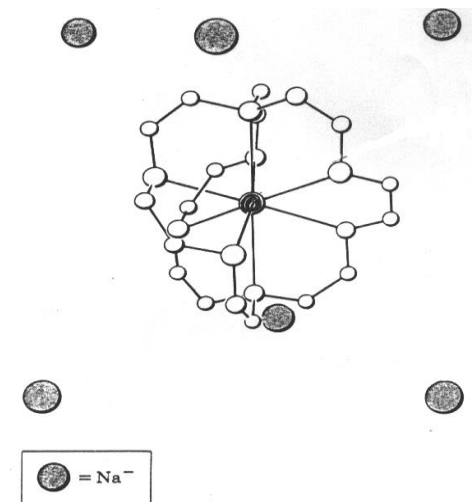
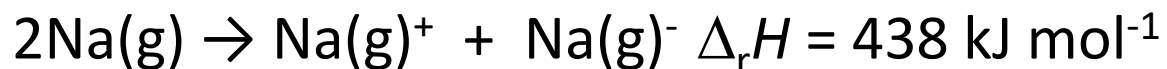
Anioni alkalijskih metala – ALKALIDI

- 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

Li⁺C211 · Na⁻
Na⁺C221 · Na⁻
Na⁺C222 · Na^{-b}
K⁺C222 · Na⁻
K⁺C222 · e^{-b}
K⁺C222 · K⁻
K⁺C222 · Rb⁻
Rb⁺C222 · Na⁻
Rb⁺C222 · Rb⁻
Cs⁺C222 · Cs^{-b}

Cs⁺C322 · Na⁻
K⁺(12C4)₂ · Na⁻
K⁺(15C5)₂ · Na⁻
K⁺(15C5)₂ · e⁻
K⁺(15C5)₂ · K^{-b}
Rb⁺(15C5)₂ · Na^{-b}
Rb⁺(15C5)₂ · e⁻
Rb⁺(15C5)₂ · Rb⁻
Cs⁺(15C5)₂ · Na⁻
Cs⁺(15C5)₂ · e⁻

Cs⁺(15C5)₂ · K⁻
K⁺18C6 · Na⁻
Rb⁺18C6 · Na⁻
Cs⁺(18C6)₂ · Na^{-b}
Cs⁺(18C6)₂ · e^{-b}
Cs⁺(18C6)₂ · K⁻
Cs⁺(18C6)₂ · Rb⁻
Cs⁺(18C6)₂ · Cs^{-b}
K⁺(HMHCY) · 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)

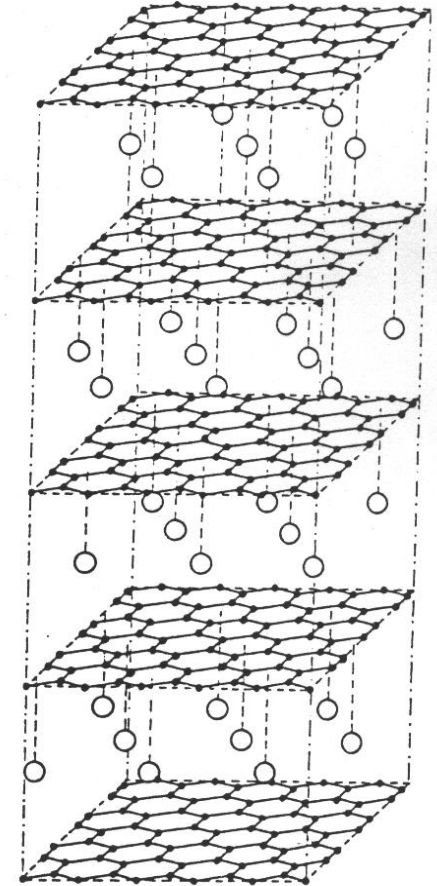
-ako je $M = K$, $x = 8, 24, 36, 48$ i 60

-ako je $M = Na$, jako nestabilni

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

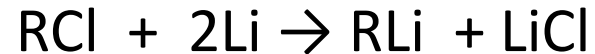
razmak među slojevima u grafitu $3,25 \text{ \AA}$ → u **C_8K** $5,43 \text{ \AA}$

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



ORGANOMETALNI SPOJEVI ALKALIJSKI METALA

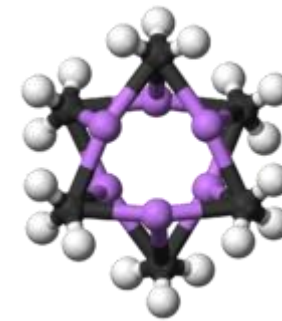
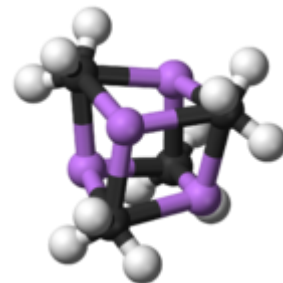
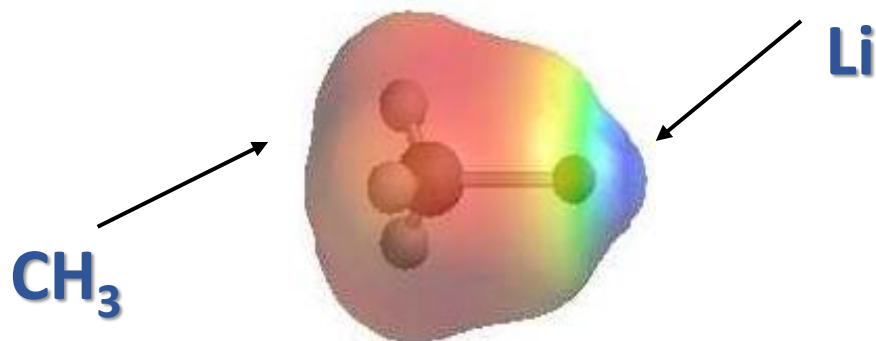
- Organometalni spoj-veza metal ugljik
- Litijevi organometalni spojevi: primjena u organskoj i anorganskoj kemiji
- Veza M-C oko 2,5 puta slabija od veze M-N ili M-O: omogućen prijenos alkilnih i arilnih skupina



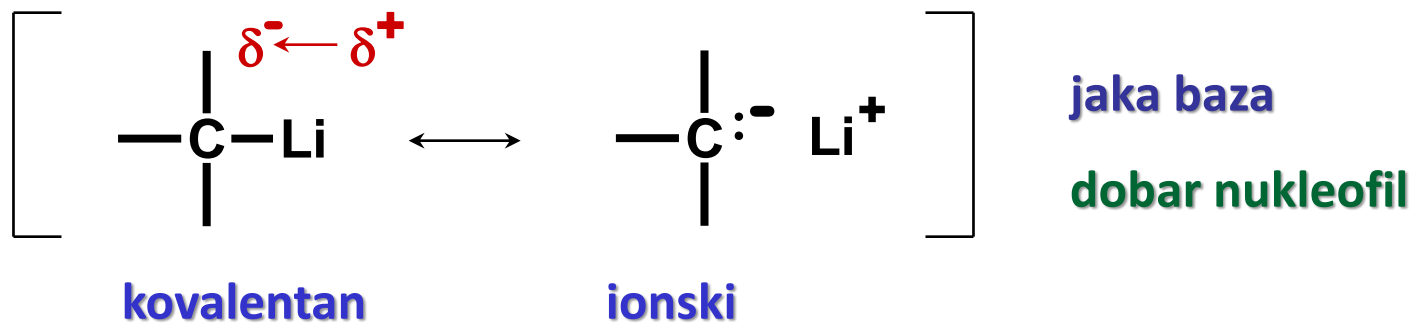
(Za M = Li veza djelomično kovalentna, inače skoro sasvim ionska – eterska otopina benzil-natrija vodi struju, metil-litija ne)

- 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

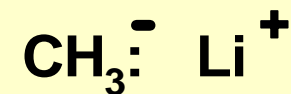


REAKCIJE ORGANOLITIJEVIH SPOJEVA



jaka baza

dober nukleofil



Jake baze reagiraju s kiselinama

