

KOVY ALKALICKÝCH ZEMIN

- Kovy alkalických zemin tvoří v periodické soustavě prvků skupinu 2 – chemické vlastnosti plynou z postavení prvků ve skupině a uplatňují se i vlastnosti plynoucí z úhlopříčných vztahů
- Jejich elektronová konfigurace je ns^2

Vazebné možnosti atomů:

- Vyplývají z konfigurace valenční sféry – oba jejich elektrony jsou volně poutány
- K odtržení dochází dvojím způsobem: a) téměř úplným (vznik iontového pojítka)
b) částečným (tvorba kovalentní vazby)
- Jejich odtržením získává elektronový obal atomu konfiguraci nejbližšího vzácného plynu - oxidační stabilní stav = II.

VÁPŇÍK (Ca, latinsky Calcium)

Chemické vlastnosti a reakce:

- Poměrně měkký, lehký, reaktivní kov
- V kapalném amoniaku se rozpouští za vzniku tmavěmodrého roztoku
- Vápník patří mezi lepší vodiče elektrického proudu a tepla
- Snadno se rozpouští ve zředěných minerálních kyselinách $\text{Ca} + 2\text{HCl} \rightarrow \text{CaCl}_2 + \text{H}_2$
- Prudce reaguje s vodou za vzniku hydroxidu a vývoje vodíku
 $\text{Ca} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Ca(OH)}_2 + \text{H}_2$
- Při teplotě nad 200°C reaguje s vodní párou za vzniku oxidu a hydridu
 $2\text{Ca} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CaO} + \text{CaH}_2$
- S fluorem reaguje již za laboratorní teploty, s ostatními halogeny se přímo slučuje až při teplotách nad 200°C
- S kyslíkem reaguje při teplotě nad 300°C, s uhlíkem se slučuje při teplotě nad 550°C
- S amoniakem reaguje za vzniku hexaaminvápenatého komplexu
 $\text{Ca} + 6\text{NH}_3 \rightarrow [\text{Ca(NH}_3)_6]$

Sloučeniny:

- Ve sloučeninách se vyskytuje výhradně v oxidačním stupni II
- Vodné roztoky solí vápníku jsou bezbarvé, nerozpustné sloučeniny vápníku jsou bílé
- Mezi barevné výjimky patří **CaCrO₄ – chroman vápenatý** (žlutá barva),
Ca₃(BO₃)₂ – boritan vápenatý (modrá barva), **CaSi₂ – silicid vápenatý** (černá barva)

Výskyt vápníku v přírodě:

- Elementární vápník se v přírodě nevyskytuje
- Vápník je třetí nejrozšířenější kov a pátý nejrozšířenější prvek v přírodě
- Mezi důležité užitkové nerosty vápníku jsou minerály **kalcit (vápenec) CaCO₃**,
dolomit CaCO₃*MgCO₃, **anhydrit (sádrovec) CaSO₄*2H₂O**, **fluorit (kazivec) CaF₂**

Výroba vápníku:

- Vápník se vyrábí elektrolýzou taveniny svých halogenidů; základní surovinou je **CaCl₂ (chlorid vápenatý)**

Využití:

- Využívá se jako součást některých slitin nebo jako redukční činidlo pro výrobu kovů ze skupiny lanthanoidů
- Obrovský význam mají sloučeniny vápníku pro výrobu stavebních materiálů (cement, sádra, vápno)
- **CaO₂ (peroxid vápníku)** se používá jako hnojivo
- **Ca(MnO₄)₂ (manganistan vápenatý)** je složkou bělicích zubních past
- Vápník má obrovský význam pro lidský organismus: je nejdůležitější látkou při tvorbě kostí a zubů, ovlivňuje srážlivost krve; nedostatek vápníku může způsobit poruchy růstu u dětí a u dospělých způsobuje řídnutí a měknutí kostí

STRONCIUM (Sr, latinsky Strontium)

Chemické vlastnosti a reakce stroncia:

- Šedobílý, lesklý a poměrně měkký kov
- Sr reaguje s neoxidujícími kyselinami za vzniku strontnaté soli a vývoje vodíku
$$\text{Sr} + 2\text{HCl} \rightarrow \text{SrCl}_2 + \text{H}_2$$
- Sr je značně reaktivní prvek
- Oxidační číslo je Sr^{2+}
- Stroncidy jsou nestabilní sloučeniny, které působí jako silná redukční činidla

Výskyt stroncia v přírodě:

- Volné stroncium v přírodě není
- Důležité minerály stroncia jsou **SrSO₄ (celestin)** a **SrCO₃ (stroncianit)**
- Nejvyšší obsah stroncia má SrF₂ (fluorid strontnatý)

Výroba stroncia:

- Pro průmyslovou výrobu je hlavním zdrojem stroncia Sr(NO₃)₂ (dusičnan strontnatý)
- Výroba kovového stroncia se provádí elektrolýzou tavenin jeho halogenidů nebo aluminotermickou redukcí oxidu strontnatého $3\text{SrO} + 2\text{Al} \rightarrow 3\text{Sr} + \text{Al}_2\text{O}_3$

Praktické využití:

- Kovové stroncium je součástí některých lehkých slitin
- **SrCl₂ (chlorid strontnatý)** se používá do zubních past pro lidi s citlivými zuby
- **Dusičnan strontnatý Sr(NO₃)₂, bromid strontnatý SrBr₂ a chlorečnan strontnatý Sr(ClO₃)₂** se využívají v pyrotechnice – barví plamen intenzivně červeně
- **SrO₂ (peroxid strontnatý)** se používá jako bělidlo
- Radioaktivní izotop ⁹⁰Sr je silný zdroj beta záření a využívá se v radioterapii

BARYUM (Ba, latinsky Barium)

Chemické vlastnosti a reakce barya:

- Šedobílý, lesklý a měkký kov
- Chemicky značně **reaktivní prvek** s elektropozitivním charakterem
- **Hoří na vzduchu** za vzniku oxidu BaO, peroxidu BaO₂ a nitridu Ba₃N₂
- **S vodou bouřlivě reaguje** za vzniku hydroxidu Ba(OH)₂ a vývoje vodíku
- Dobře se rozpouští ve zředěných minerálních kyselinách:
$$\text{Ba} + 2\text{HCl} \rightarrow \text{BaCl}_2 + \text{H}_2$$
$$4\text{Ba} + 10\text{HNO}_3 \rightarrow 4\text{Ba}(\text{NO}_3)_2 + \text{N}_2\text{O} + 5\text{H}_2\text{O}$$
- Se všemi halogeny se přímo slučuje při teplotě nad 100°C, se sírou reaguje při teplotě 150°C, s vodíkem tvoří hydrid při teplotě okolo 300°C, s uhlíkem se slučuje při teplotě nad 500°C, s amoniakem reaguje za vzniku hexaaminbarnatého komplexu již za teploty -40°C, pokud je reakce barya s amoniakem katalyzována platinou, nevzniká uvedený komplex, ale amid:
$$\text{Ba} + 6\text{NH}_3 \rightarrow [\text{Ba}(\text{NH}_3)_6]$$
$$\text{Ba} + 2\text{NH}_3 \rightarrow \text{Ba}(\text{NH}_2)_2 + \text{H}_2$$
- Práškové baryum může být pyroforní
- Všechny rozpustné sloučeniny barya jsou **jedovaté**
- Krystalický **chloristan barnatý** Ba(ClO₄)₂·3H₂O se vyznačuje extrémně **dobrou rozpustností ve vodě** (ve 100 g vody se při teplotě 100°C rozpustí 6785 g této soli)
- Tabulka rozpustnosti barnatých solí: kvalitativní důkaz barnatých iontů se provádí přidávkem roztoku dichromanu draselného K₂Cr₂O₇, v neutrálním prostředí vzniká žlutý chroman barnatý BaCrO₄ (jedna z mála barevných sloučenin barya)
- Analytické stanovení barya - komplexometrickou titrací na indikátor eriochromová čerň (v alkalickém prostředí (pH=10-11) je bod ekvivalence indikován barevným přechodem indikátoru z červené na modrou), pokud je při chelatometrickém stanovení barya použita methythymolová modř (ekvivalentní bod je indikován barevným přechodem z modré na šedou)

Výskyt barya v přírodě:

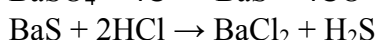
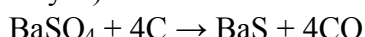
- **V přírodě se elementární baryum nevyskytuje**
- **Výskyt** je znám pouze **ve sloučeninách**, ve kterých vystupuje **výhradně jako dvoumocný kation Ba²⁺**
- Obsah barya v zemské kůře se pohybuje okolo 0,1 % hmot
- Přírodní baryum je směsí **7 izotopů**, nejvyšší zastoupení (71,7 %) má izotop ¹³⁹Ba
- Nejznámějšími minerály jsou: baryt BaSO₄, witherit BaCO₃ a nitrobaryt Ba(NO₃)₂, benitoid BaTiSi₃O (ve šperkařství jako náhrada diamantu)
- Nejvyšší obsah barya (78,33 % Ba) ze všech nerostů má frankdicksonit BaF₂
- Celkem popsáno asi 300 nerostů s obsahem barya

Těžba a zásoby:

- V roce 2012 dosáhla světová těžba barytu hodnoty 8,4 Mt
- Na území ČR jsou 3 výhradní evidovaná ložiska barytu (Běstvina, Bohousová, Křižanovice) s nebilanční zásobou 569 kt, veškerá tuzemská spotřeba barya je kryta dovozem

Výroba a využití barya:

- **Výroba barya se provádí tavnou elektrolýzou fluoridu nebo chloridu:** nejprve se provede redukce barytu uhlíkem (redukce barytu se provádí v elektrické peci při teplotě 950-1100°C a jejím produktem je rozpustný sulfid barnatý, který se reakcí s kyselinou fluorovodíkovou nebo chlorovodíkovou převede na příslušný halogenid potřebný k tavné elektrolýze):



- Dalším způsobem je **redukce oxidu barnatého hliníkem nebo křemíkem:**
$$3\text{BaO} + 2\text{Al} \rightarrow 3\text{Ba} + \text{Al}_2\text{O}_3$$
$$3\text{BaO} + \text{Si} \rightarrow 2\text{Ba} + \text{BaSiO}_3$$
- Baryum se používá jako **složka** některých **slitin** (s niklem - kabely k zapalovacím svíčkám), k výrobě bílých pigmentů, plniva plastických hmot a k ochranným nátěrům proti RTG a radioaktivnímu záření
- **Páry barya - redukční činidlo při přípravě** protaktinia, neptunia i některých dalších **transuranů**
- Značný význam má baryum, ve formě tzv. **YBCO** (Yttrium Baryum Copper Oxide) oxidů, při výzkumu a **vývoji supravodičů**

Sloučeniny barya:

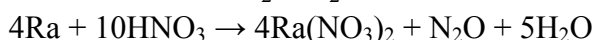
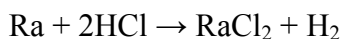
- Síran barnatý **BaSO₄** - **kontrastní látka při radiodiagnostických metodách** v medicíně, bílý pigment a plnivo
- Siřičitan barnatý **BaSO₃** - **bělidlo papíru**
- Boritan barnatý Ba(BO₂)₂ - UV stabilizátor PVC a k výrobě optických součástí pracujících v UV části spektra
- Titaničitan barnatý **BaTiO₃** (piezoelektrické vlastnosti) - **k výrobě mikrofonů a dielektrikum v kondenzátorech**
- Peroxid barnatý **BaO₂** (také na **výrobu peroxidu vodíku**), dusičnan barnatý Ba(NO₃)₂ (také důležitým analytickým činidlem pro určení některých aniontů), chlorečnan barnatý Ba(ClO₃)₂ a chloristan barnatý Ba(ClO₄)₂ - pyrotechnika - barví plamen zeleně
- Uhličitan barnatý **BaCO₃** - jako jed na krysy a spolu s hydroxidem barnatým **Ba(OH)₂** - **katalyzátor při přípravě** některých **cyklických ketonů** (příprava cyklopentanonu cyklizací kyseliny adipové)
- Oxid barnatý **BaO** - ve sklářství **k úpravě indexu lomu** a jako **katalyzátor** některých **organických reakcí**
- Chlorid barnatý **BaCl₂** a bromid barnatý **BaBr₂** - pro snížení obsahu radia při chemickém čištění **odpadních důlních vod** po těžbě uranu
- Fluorid barnatý **BaF₂** - k **výrobě detektorů rentgenového a gama záření**
- Manganan barnatý BaMnO₄ - modrý pigment - manganová modř

- Železan barnatý BaFeO_4 - **oxidační činidlo v organické chemii**
- Chroman barnatý BaCrO_4 - pigment baryová žlut', inhibitor koroze a **katalyzátor dehydratace alkanů**
- Octan barnatý $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Ba}$ - **mořidlo při barvení tkanin, sušidlo nátěrových hmot**
- Azid barnatý $\text{Ba}(\text{N}_3)_2$ - laboratorní příprava čistého dusíku a jako výchozí látka pro přípravu dalších azidů
- Chlornan barnatý $\text{Ba}(\text{ClO})_2$ - **bělící činidlo a antiseptikum**
- Ferit BaFe - k výrobě permanentních **magnetů**

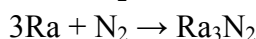
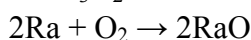
RADIUM (Ra, latinsky Radium)

Chemické vlastnosti a reakce:

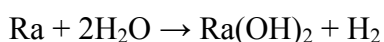
- Bílý, lesklý, radioaktivní kov, chemickými vlastnostmi podobný baryu
- V minerálních kyselinách se rozpouští za vzniku radnaté soli a vývoje vodíku, výjimkou je reakce radia se zředěnou kyselinou dusičnou, při které se vodík neuvolňuje:



- **Při zahřátí na teplotu 100°C na vzduchu radium hoří** za vzniku oxidu radnatého RaO a nitridu radnatého Ra₃N₂:



- **S vodou reaguje** kovové radium **prudce** za vývoje vodíku a za vzniku hydroxidu radnatého:



- **Reakce s fluorem a chlorem nastává** za vzniku fluoridu radnatého RaF₂ a chloridu radnatého RaCl₂ již **za laboratorní teploty**, **se sírou** se slučuje na sulfid radnatý RaS **při teplotě 150°C**
- **Ve sloučeninách** vystupuje radium v **oxidačním stupni II** jako radnatý kation **Ra²⁺**
- Radnaté soli, s výjimkou dusičnanu radnatého Ra(NO₃)₂, jsou velmi **málo rozpustné ve vodě**, obvykle bezbarvé, s výjimkou žlutého chromanu radnatého RaCrO₄ (na vzduchu modře světélkují a bezbarvý plamen zbarvují intenzivně karmínově červeně)

Výskyt v přírodě:

- Radium se **v přírodě** vyskytuje **společně s radonem**, velmi **vzácně** jako **součást rud uranu**, z kterých se složitým postupem ve velmi malém množství získává (1 t uranu obsahuje průměrně 330 mg radia)
- Radium je **obsaženo v důlních vodách uranových dolů** (např. ve vodách čerpaných ze střední a východní části příbramského ložiska uranové rudy dosahuje aktivita radia hodnoty až 1200 mBq/l)
- Pro **objev** radia měla zásadní **význam těžba uranových rud a výroba uranových barev v Jáchymově** (právě v odpadu z jáchymovské továrny na uranové barvy objevila **M. Curie** v roce **1898** nový prvek – radium)
- **V kovové formě** bylo radium připraveno až v roce **1910** (M. Curie, A. Debierne) **elektrolýzou** taveniny chloridu radnatého **RaCl₂** - **na rtuťové katodě** se radium vyloučilo ve formě **amalgamu**, ze kterého bylo získáno **destilací** ve vodíkové atmosféře (později bylo kovové radium připraveno také **termickým rozkladem** azidu **Ra(N₃)₂** a **vakuovou redukcí** oxidu **RaO hliníkem** při teplotě **1200°C**)
- Známým nerostem radia je radiobaryt (Ba,Ra)SO₄

Výroba a využití radia:

- **Čisté kovové radium se nevyrábí, pro technické a léčebné využití se používají pouze jeho sloučeniny**

- **Rudný koncentrát** s obsahem radia se **oxidačně praží** (tím dojde k **odstranění síry a arsenu**) - výpražek se **rozpustí v kyselině sírové** a **působením chloridu barnatého se vysráží radium**
- **Oddělování radia od barya** klasickou **Curieovou metodou** je založeno na **frakční krystalizaci** (závislé na rozdílné rozpustnosti chloridů radia a barya - roztok chloridů se odpařuje, až do **vzniku zárodečných krystalů** - po ochlazení se objeví shluky krystalů bohatší na radium - krystaly se oddělí, a celý postup se několikrát opakuje, až roztok žádné radium neobsahuje)
- Moderní **ruský postup** oddělování radia od barya využívá **frakční srážení radia chromanem barnatým BaCrO_4**
- **Praktické využití** nachází radium jako **zdroj radioaktivního záření** pro léčebné, diagnostické i další účely

Porovnání s alkalickými kovy:

- Rozdíl v chemickém chování nejlehčího a nejtěžšího prvku skupiny je větší, než u alkalických kovů
- Elektronegativita je vyšší u lehčích kovů skupiny 2, než u alkalických kovů (kovy alkalických zemin jsou schopné vytvářet kovalentní vazby i s elektronegativnějšími vazebnými partnery)