

2. skupina PS, ns^2

Beryllium, hořčík, vápník, stroncium, baryum, (radium)



Kovy alkalických zemin

- **typické kovy**
- **chemie Be a Mg se poněkud liší od chemie alkalických zemin**
- **Be tvoří řadu sloučenin s kovalentní vazbou**
- **elektropozitivita ve skupině roste směrem dolů**
- **typický oxidační stupeň $II+$**

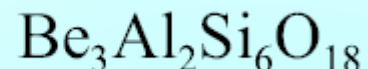
Některé vlastnosti prvků 2. skupiny PS

Prvek	Be	Mg	Ca	Sr	Ba	Ra
atomové číslo	4	12	20	38	56	88
hustota (g/cm ³)	1,848	1,738	1,55	2,63	3,62	5,5
teplota tání C	1287	649	839	768	727	700
teplota varu C	2500	1105	1494	1381	(1850)	(1700)
kovový poloměr [pm]	112	160	197	215	222	?
I. ionizační energie [eV]	9,32	4,64	6,11	5,69	5,21	5,28
II. ionizační energie[eV]	18,21	15,03	11,87	10,98	9,95	10,10
elektronegativita (Allred-Rochow)	1,47	1,20	1,04	0,99	0,97	0,97

Beryllium

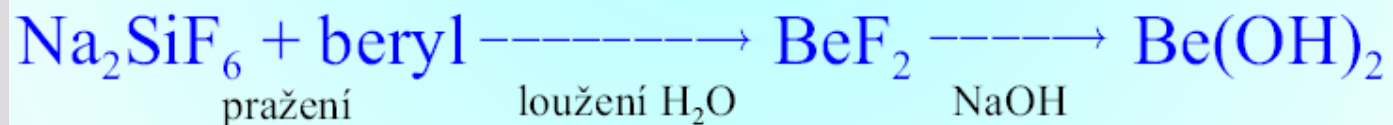
Výskyt beryllia:

Beryl

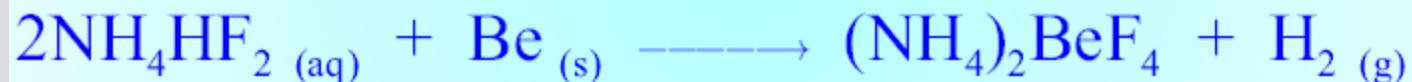


smaragd 2 % Cr

Výroba beryllia:


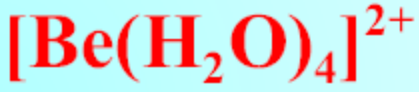


(Ize použít i kryolit Na_3AlF_6)



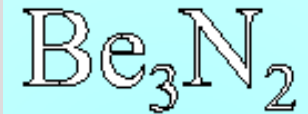
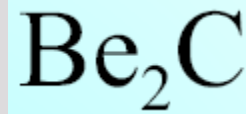
berylliové bronzy Be/Cu

Vlastnosti beryllia

- t.t. 1300 °C
- Chemie Be se podobá chemii Al – **diagonální podobnost**
- S vodou reaguje neochotně (pokrývá se vrstvičkou tvorby špatně rozpustného hydroxidu na povrchu)
- Rozpouští se v kyselinách za vzniku H₂, ve vodných roztocích neexistuje,  ale pouze v podobě hydratovaných iontů 
- V konc. HNO₃ se pasivuje
- Rozpouští se a roztocích alkalických hydroxidů – **je amfoterní**
- V přítomnosti ligandů tvoří ochotně tetraedrické komplexy – **SP³ (T_d)**
- **Rozpustné sloučeniny beryllia jsou jedovaté !!**

Sloučeniny beryllia

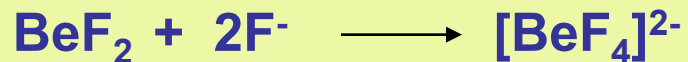
Jednoduché sloučeniny beryllia:



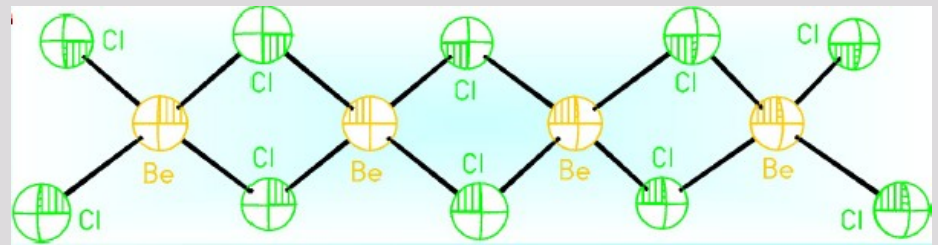
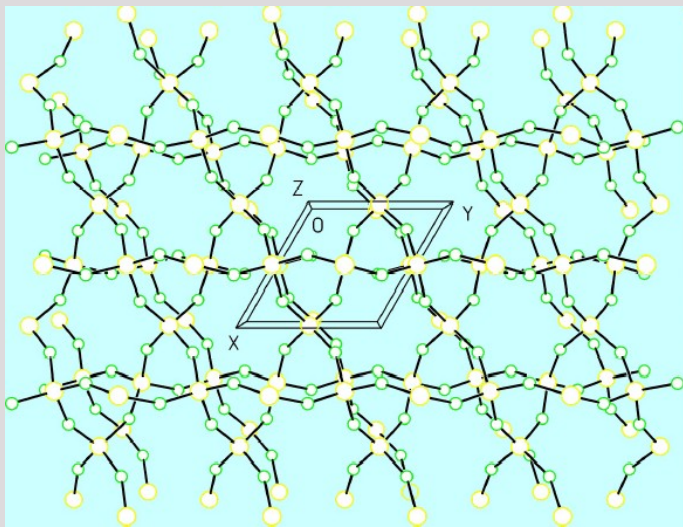
b.t. 2570 °C

Mohsova stupnice tvrdosti 9

Halogenidy beryllia

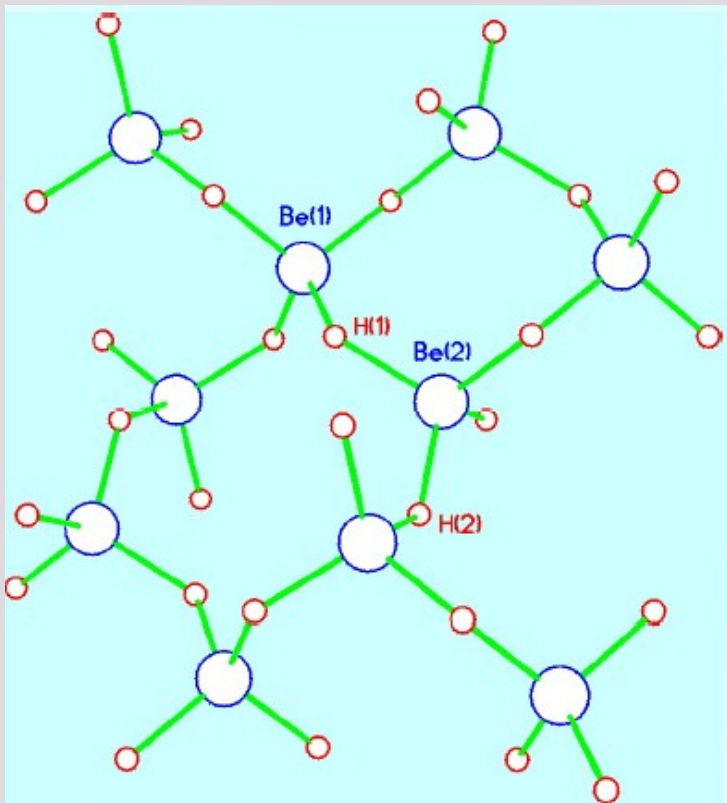


Ostatní halogenidy se připravují
přímou syntézou nebo reakcí se
suchým HHal



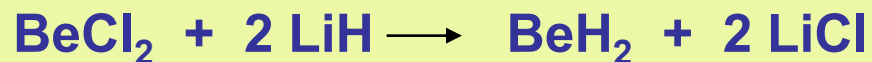
Sloučeniny beryllia

Hydrid beryllnatý

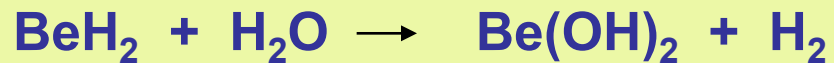


vysoce polymerní

Příprava: (nelze připravit přímou syntézou)



Hydrolýza:



Solvolýza: zde konkrétně methanolýza

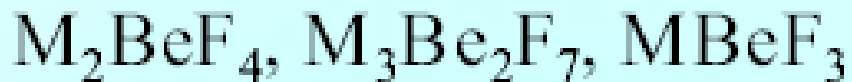


Komplexní sloučeniny beryllia

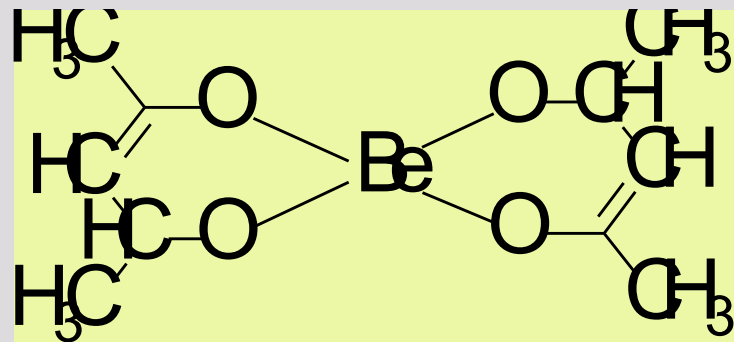
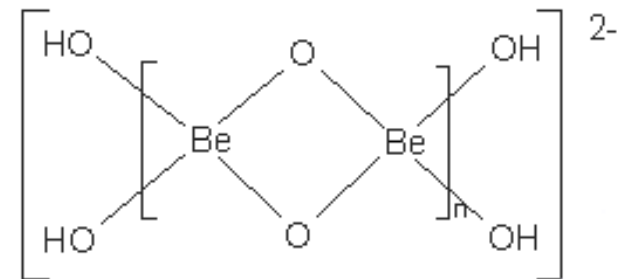
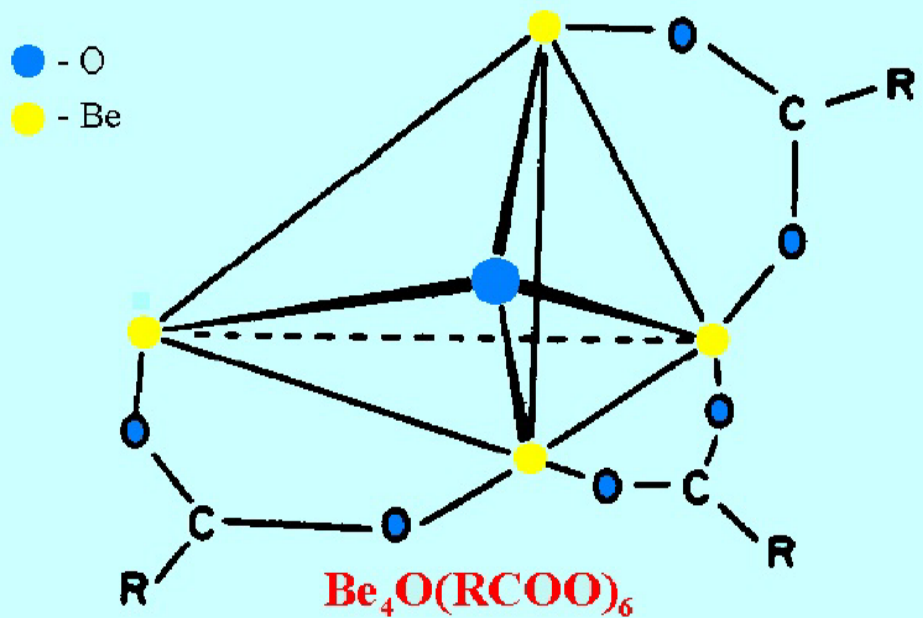
Ve vodě sloučeniny beryllnaté pomalu hydrolyzují:



Komplexní fluoridy:



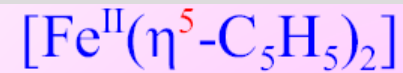
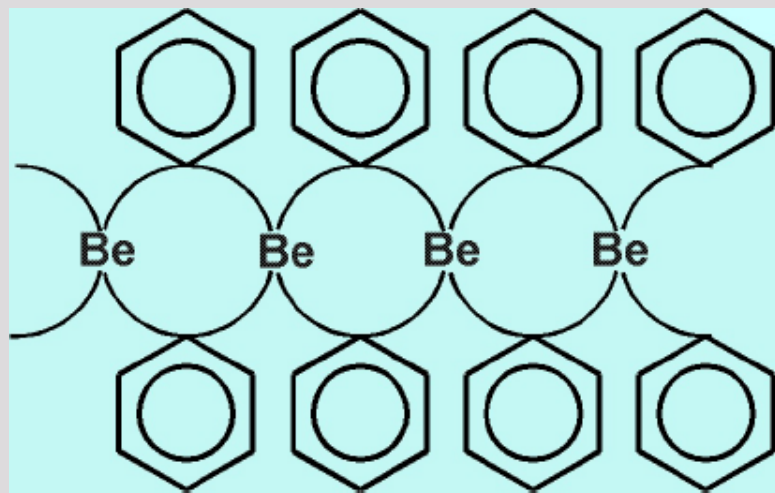
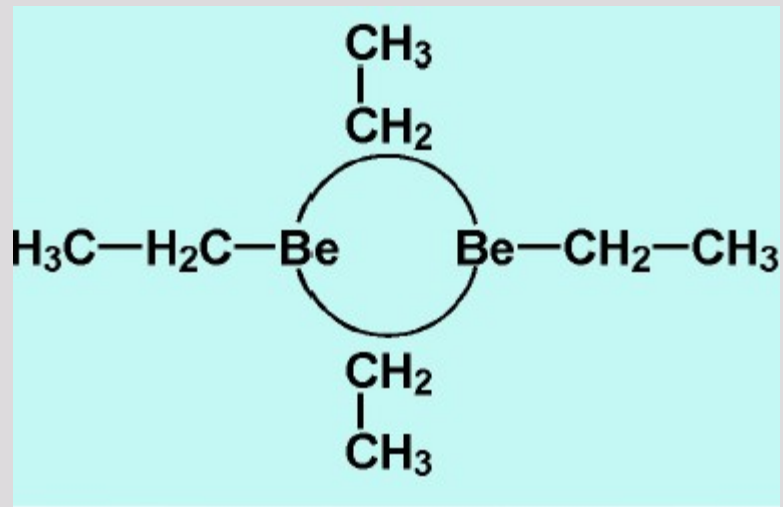
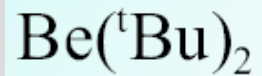
Další komplexy:



acetylacetonát beryllnatý

Organokovové sloučeniny beryllia

(přímá vazba Be – C)



bis(cyklopentadienyl)železnatý komplex



sendvičový typ komplexu

Použití beryllia a jeho sloučenin

- **Okénka rtg. a GM trubic – málo absorbuje záření**
- **Berylliové bronzy**
- **Výroba tritia**

Hořčík

Výskyt hořčíku:

2.76 %

v mořské vodě \approx 0.13 %

dolomit $\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$

magnezit MgCO_3

brucit $\text{Mg}(\text{OH})_2$

kainit $\text{KCl} \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

periklas MgO

epsomit $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$

epsomit

karnalit

olivín

mastek (talek)

azbestu

spinel (polodrahokam)

$\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$

$\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2$

$(\text{MgFe})_2\text{SiO}_4$

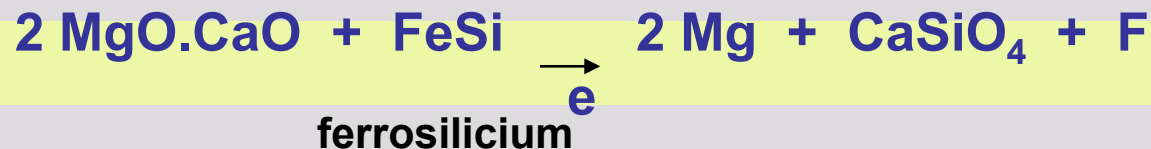
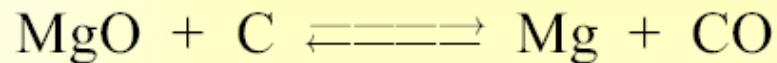
$\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$

$\text{Mg}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$

MgAl_2O_4

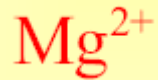
Výroba hořčíku:

300 000 tun/rok



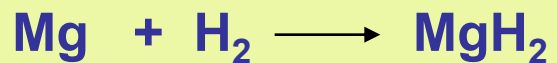
elektrolýza taveniny MgCl_2

Vlastnosti hořčíku

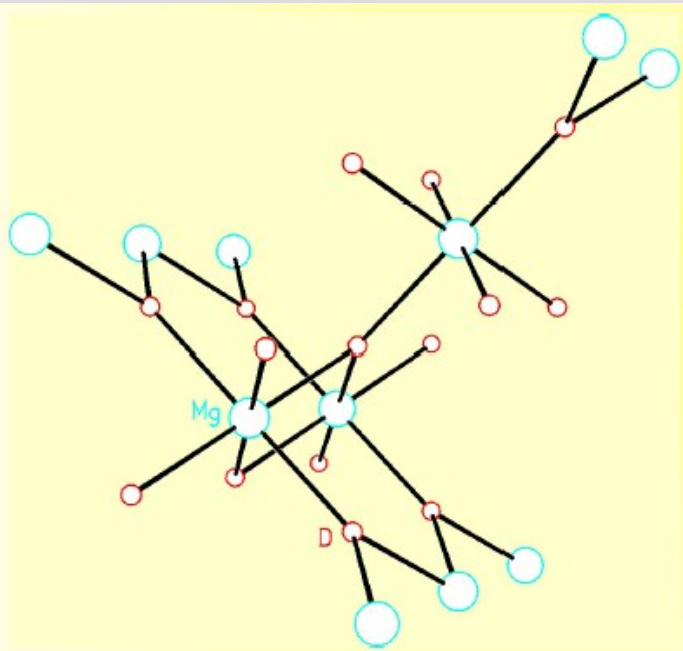


- S vodou reaguje neochotně (pokrývá se vrstvičkou tvorby špatně rozpustného hydroxidu na povrchu)
- Rozpouští se v kyselinách za vzniku H_2 , ve vodných roztocích existuje v podobě v podobě hydratovaných iontů
- Nerozpouští se roztocích alkalických hydroxidů – **není amfoterní**
- hoří i ve vodních parách (nelze hasit vodou)

Hydrid hořečnatý

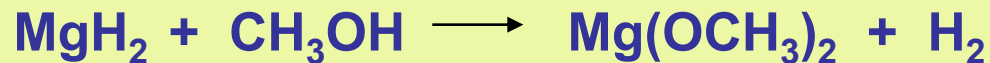
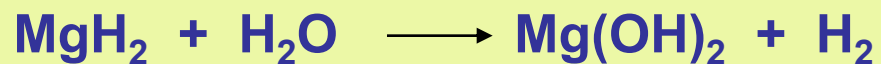


přímá syntéza za tlaku 20 MPa
a katalýzy MgI_2



Reakce s vodou a alkoholy:

(analogické jako u Be)



Ostatní binární sloučeniny hořčíku

Karbidy:



Nitrid:



Halogenidy:



bezvodé jsou méně stabilní jako beryllnatá analoga

F⁻ - špatně rozpustný



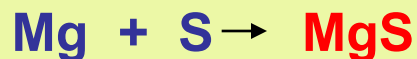
podstata tuhnutí tzv. Sorellova cementu směs žíhaného $\text{Mg}(\text{OH})_2$ a konc. roztoku MgCl_2 – tuhne během několika hodin

Hydroxid:

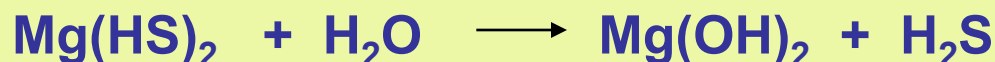
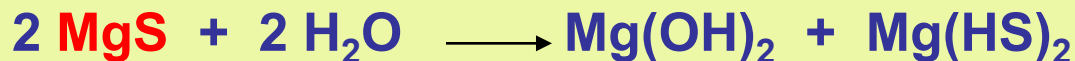


neamfoterní

Sulfid:



ve vodě hydrolyzuje



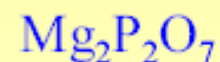
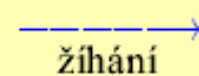
Významné soli hořčíku

Uhličitany:

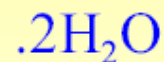


nerozpustné

Analyticky významná reakce pro gravimetrické stanovení fosforu:



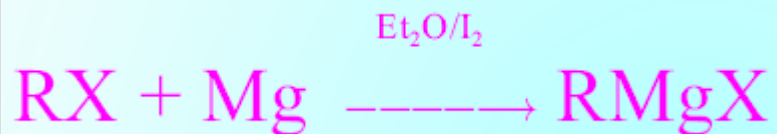
Chloristan hořečnatý
jako jedno z nejlepších
sušidel:



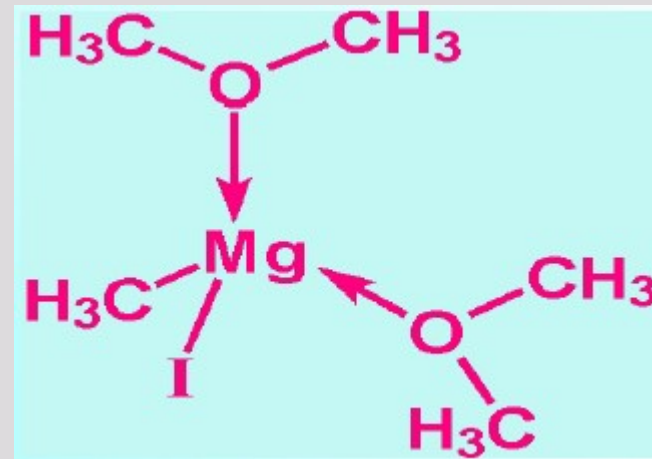
anhydron

Organokovové sloučeniny hořčíku

Grignardova činidla:

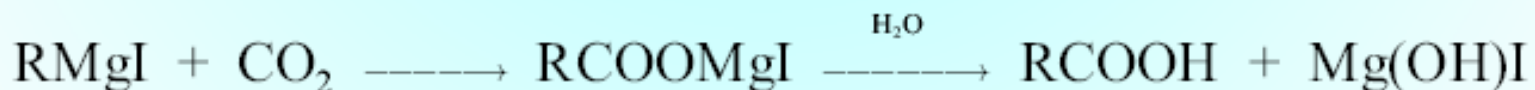
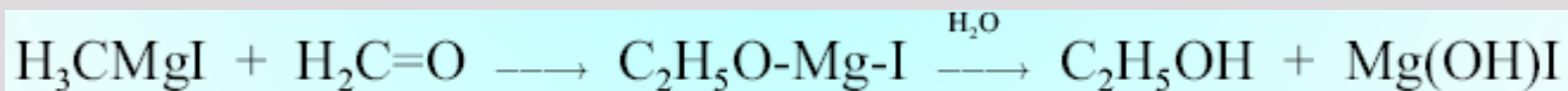
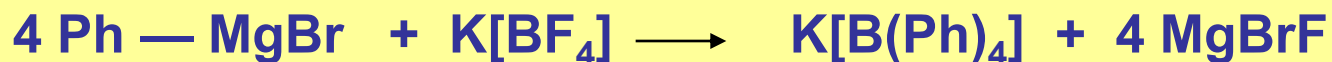
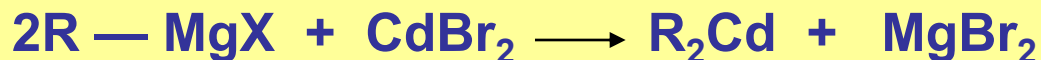
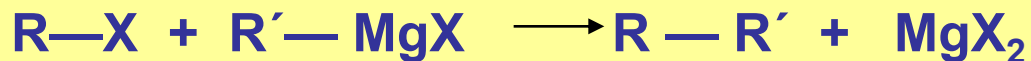


RX = alkyl- nebo arylhalogenid

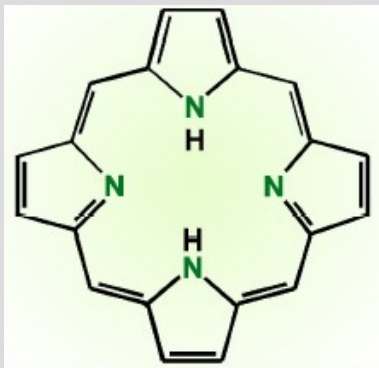


krystalují jako dietherát

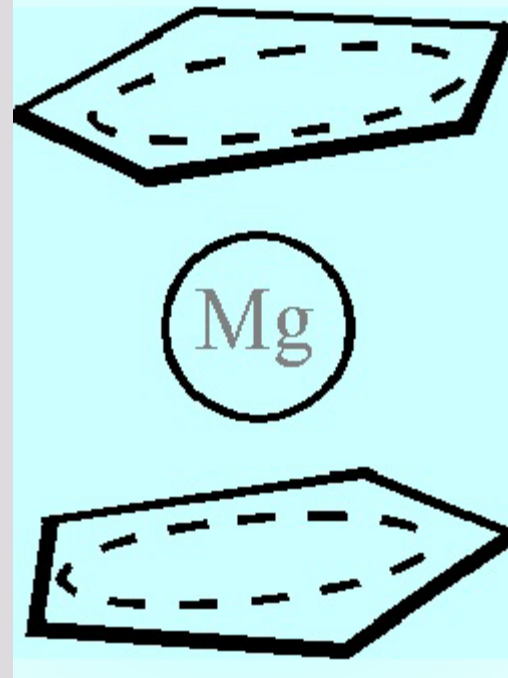
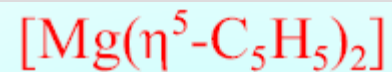
Používají se k alkyzacím nebo arylacím:



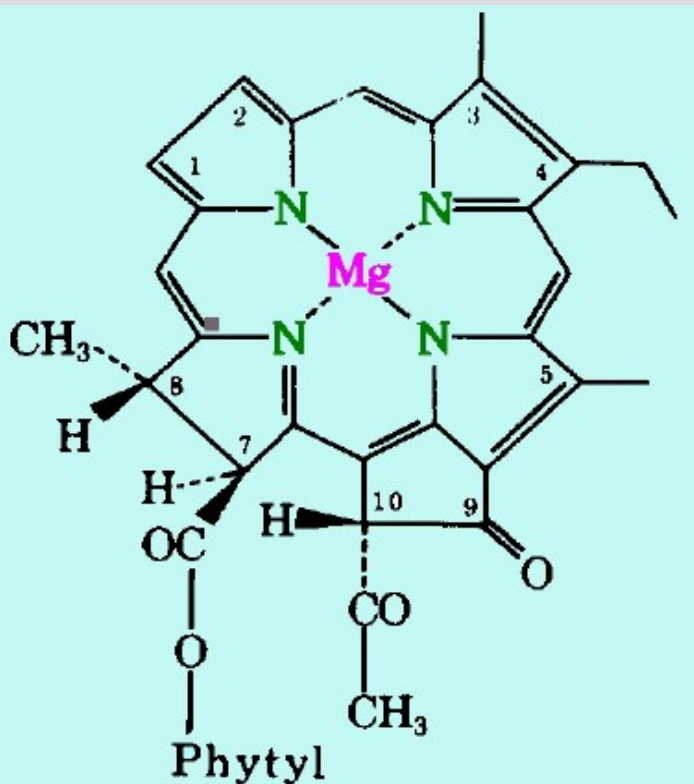
Významné komplexní sloučeniny hořčíku



porfin



sendvičový komplex hořčíku
s cyklopentadienem



Chlorofyl

Použití hořčíku

Hořčík je technicky velmi důležitý kov, používaný zejména ve slitinách jako konstrukční materiál zvláště v letectví, automobilovém průmyslu a v raketové technice.

MgO jako pálená magnézie

Grignardova činidla v organické syntéze

Vápník, stroncium, baryum

Zdroje vápníku:

vápenec

(kalcit)

islandský vápenec CaCO_3 *mramor, křída, travertin*

sádrovec $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

anhydrit CaSO_4

kazivec CaF_2 **fluorit**

apatity $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{X}$ **X = F, OH**

Zdroje stroncia

celestin SrSO_4
stroncianit SrCO_3

Zdroje barya:

baryt BaSO_4
witherit BaCO_3

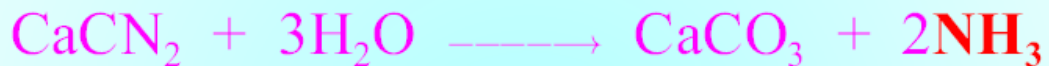
Výroba: elektrolýza tavenin chloridů

Pozn.: rozpustné sloučeniny barya jsou jedovaté

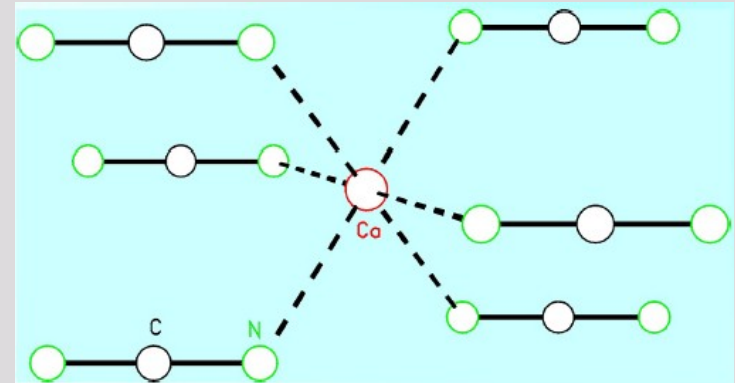
Sloučeniny kovů alkalických zemin

Hydridy MH_2 : přímá syntéza, reagují s vodou – pohodový zdroj vodíku

Karbid a kyanamid vápenatý:

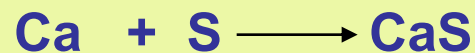


slouží jako hnojivo



výroba deuterovaného amoniaku

Sulfidy:

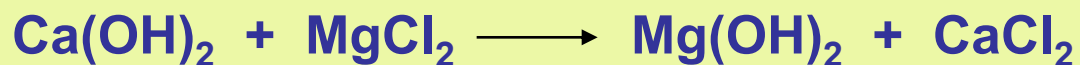


Sloučeniny kovů alkalických zemin

Oxidy: připravují se kalcinací (žiháním) uhličitánů při cca 900 °C

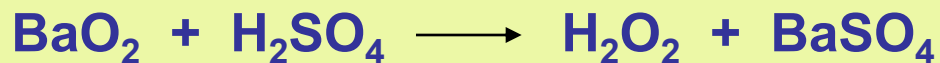


Hydroxidy: $\text{CaO} + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{Ca(OH)}_2$ součást malty
hašení vápna



slouží k získávání Mg z mořské vody

Peroxidy: $\text{Ca(OH)}_2 + \text{H}_2\text{O}_2 \longrightarrow \text{CaO}_{2.8} + 2\text{H}_2\text{O}$



tato reakce dříve sloužila k výrobě H_2O_2

Sloučeniny kovů alkalických zemin

Halogenidy:

Fluoridy: obecně málo rozpustné

CaF_2 se používá pro výrobu fluoru elektrolýzou jeho taveniny

Chloridy:



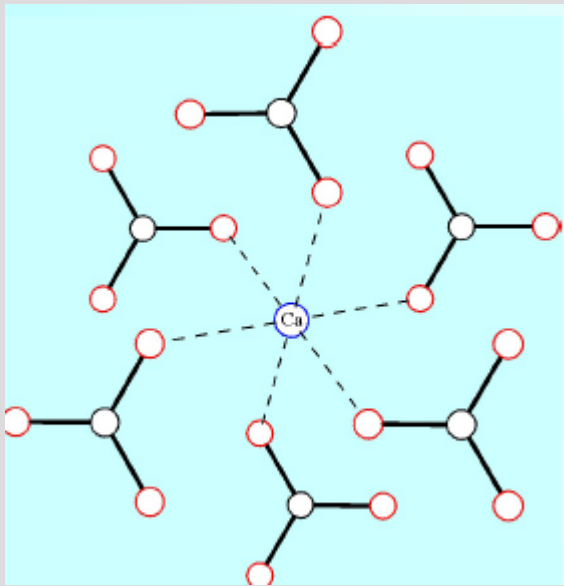
CaCl_2 bezv. – používá se jako sušidlo (lze jej zahřátím regenerovat)

Všechny bezvodé halogenidy kovů alkalických zemin jsou rozpustné v řadě organických rozpouštědel (alkoholy, ethery aj.).

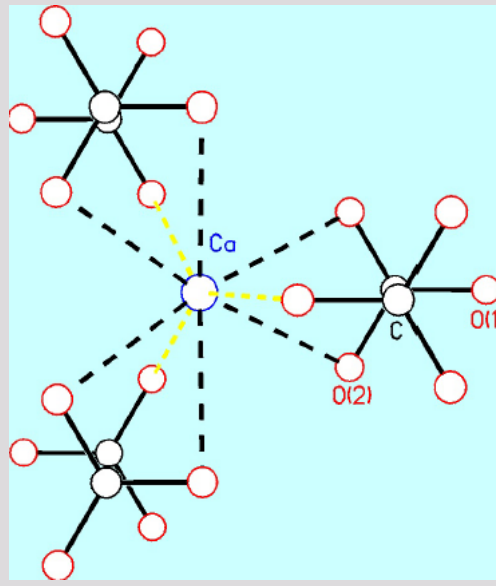
Soli kovů alkalických zemin

Dusičnan vápenatý (ledek vápenatý): slouží jako hnojivo

Uhličitan vápenatý: tvoří celá pohoří



kalcit



aragonit

Krasový jev:



Vznik $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ je příčinou přechodné tvrdosti vody

Krasové jeskyně



Krasové jeskyně





Krasové jeskyně

Kyslíkaté sloučeniny kovů alkalických zemin

Fosforečnany:



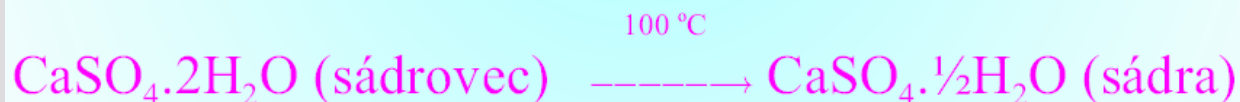
nerozpustný



rozpustný

Sírany: málo rozpustné sloučeniny

CaSO₄ – jeho přítomnost ve vodě způsobuje její trvalou tvrdost



Pozn.:

Nedodržení režimu dehydratace vede ke vzniku bezvodého CaSO₄, který pak vede k tomu, že sádra netuhne.




BaSO₄ (baryt) – velmi nerozpustná sloučenina

(gravimetrcké stanovení síranů nebo barya).

Používá se jako pigment a jako kontrastní látka při rtg. vyšetření trávicího traktu.

Tendence v rozpustnostech sloučenin kovů alkalických zemin

Málo rozpustné jsou: hydroxidy, sírany, oxaláty, uhličitany, chromany, fosforečnany, fluoridy

Hydroxidy		Sírany		Št'avelany oxaláty	
Be					
Mg					
Ca					
Sr					
Ba					

malá rozpustnost

růst

velká rozpustnost

Komplexy kovů alkalických zemin

- Tvorba komplexů není typická.
- Jsou známy komplexy s vícedentátními ligandy typu EDTA a s makrocyclickými ligandy