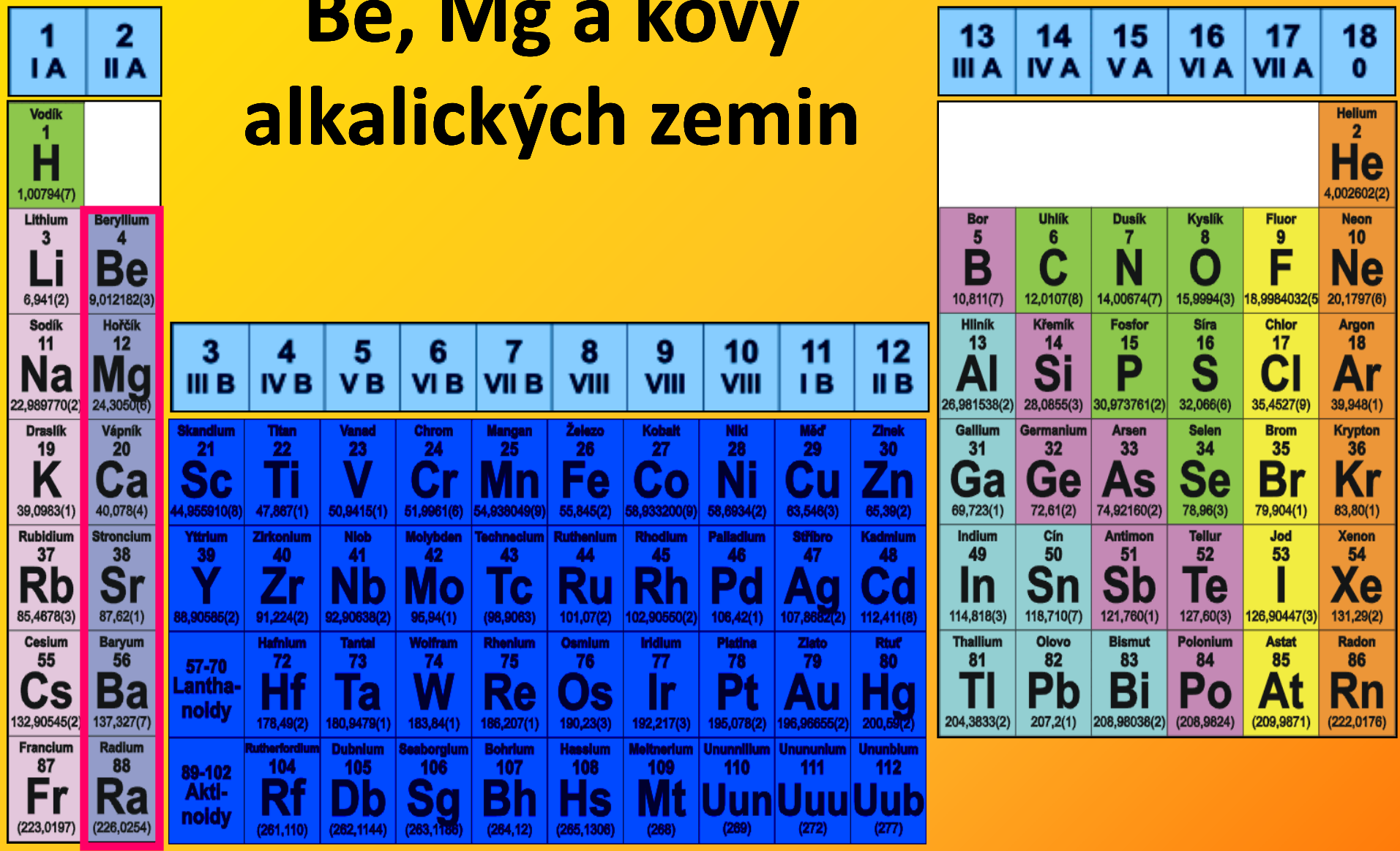
Be, Mg a kovy alkalických zemin



2. skupina – 2 valenční elektrony

konfigurace $n\,s^2$

Prvek	X	I^{I} [kJ mol^{-1}]	I^{II} [kJ mol^{-1}]	E^0 [V]	ρ [g cm^{-3}]	*b. t.* [°C]	*b. v.* [°C]	r [pm]
Be	1,47	898	1762	-1,97	1,85	1550	3240	112
Mg	1,23	736	1449	-2,36	1,74	920	1378	160
Ca	1,04	589	1144	-2,84	1,55	1112	1767	197
Sr	0,99	548	1060	-2,89	2,64	1041	1654	215
Ba	0,97	503	960	-2,92	3,51	1000	2122	222
Ra	0,90	508	975	-2,92	5,50	970	1973	221

Oxidační číslo +2

Zastoupení v zemské kůře

Be $5 \cdot 10^{-4}$ %; Mg 2,7 %; Ca 4,7 %; Sr 0,3 %; Ba 0,4 %; Ra 10^{-8} %

Zbarvení plamene

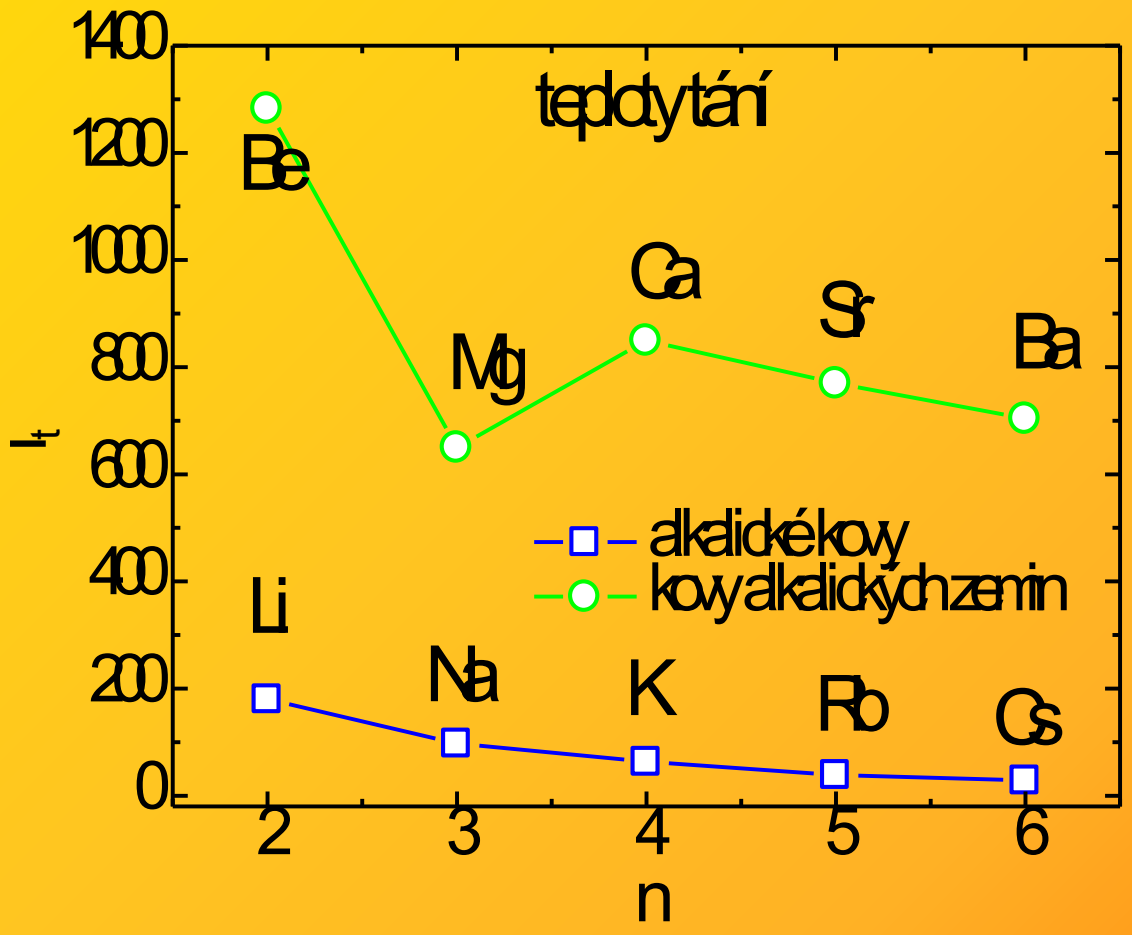
Li	Na	K	Rb	Cs	Ca	Sr	Ba
671	589	766	780	456	622	605	524

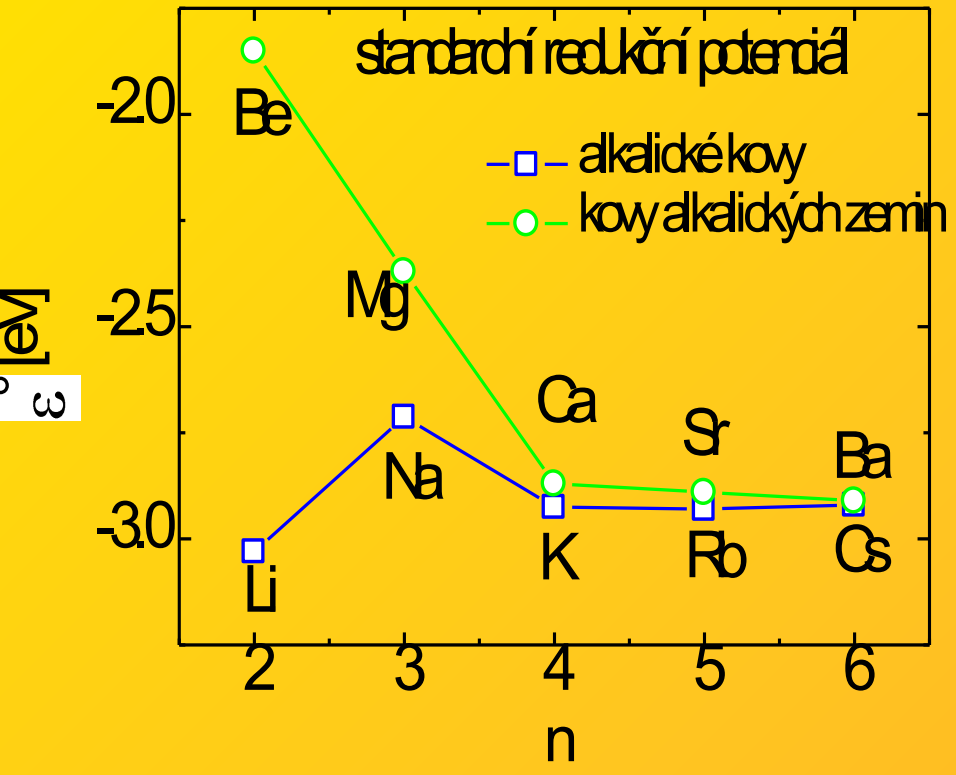
Obecné informace

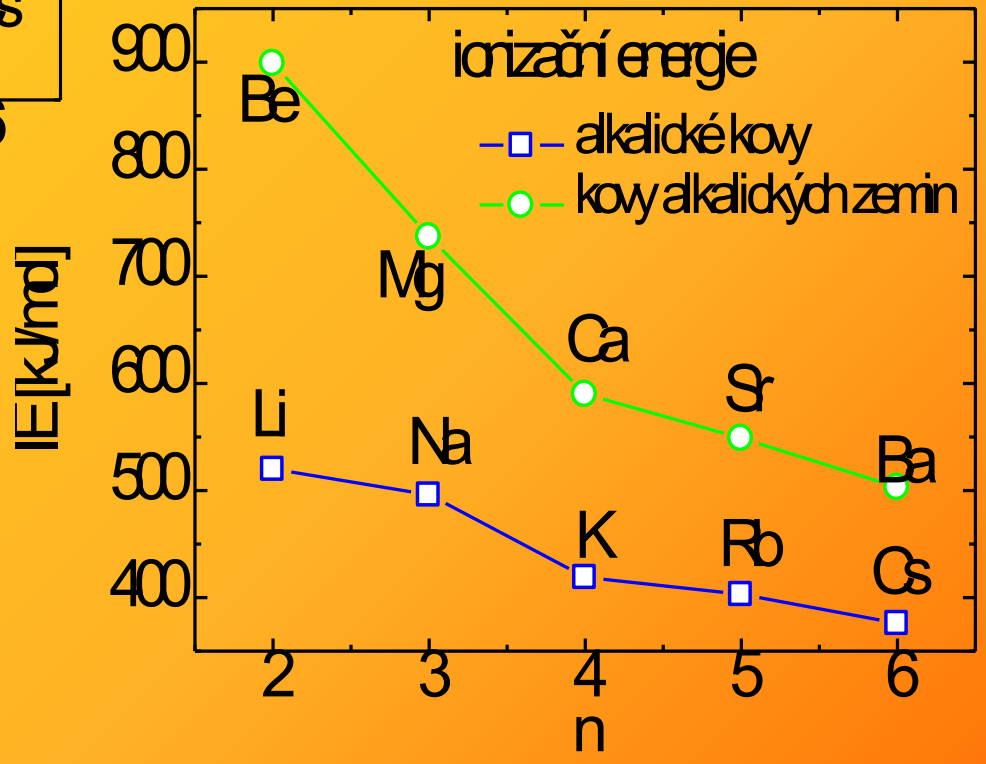
- **Be** a **Mg** se **chemicky odlišují** od ostatních prvků 2. skupiny
- Be je diagonálně podobné s Al (podobné iontové poloměry)

- **„kovy alkalických zemin“** – Ca, Sr, Ba, Ra
- monoizotopické Be, radioaktivní Ra ($T_{1/2}(^{226}Ra)$ = 1602 y)
- reagují s vodou, v přírodě se nacházejí pouze ve formě sloučenin
- všechno jsou to typické kovy
- většina sloučenin je bezbarvá (mimo poruch mřížek a barevných aniontů)
- tvoří především **iontové sloučeniny**
- méně reaktivní než alkalické kovy,

Obecné vlastnosti s-kovů




standardní redukční potenciál
-2.0
-2.5
-3.0
Be
Mg
Ca
Sr
Ba
Na
K
Rb
Cs
Li
alkalické kovy
kovy alkalických zemin
2
3
4
5
6
n


ionizační energie
900
800
700
600
500
400
Be
Mg
Ca
Sr
Ba
Li
Na
K
Rb
Cs
alkalické kovy
kovy alkalických zemin
2
3
4
5
6
n

Základní chemické informace

- **reaktivní**, **redukční** schopnosti, rostou od Be k Ba
- bazicita roste od $Be(OH)_2$ - amfoter k $Ba(OH)_2$ – téměř jako alk. hydroxidy

Be

- v II+ hybridizace sp^3, jednoduché ionty Be^{2+} neexistují, tvoří se komplexní částice $[Be(H_2O)_4]^{2+}$
- často tvoří **elektrondeficitní polycenterní vazby** $((BeH_2)n)$
- na vzduchu stálé, pokrývá se vrstvičkou oxidu (jako Al)
- s vodou nereaguje ani za žáru (v amalgamu či velejemné ano)
- s halogeny až při 600 °C, s H_2 vůbec
- reaguje s kyselinami i hydroxidy (jako jediné ve skupině je **amfoterní** – jako Al)

$$\mathbf{Be + 2\,HCl + 4\,H_2O \longrightarrow [Be(H_2O)_4]Cl_2 + H_2}$$

$$\mathbf{Be + 2\,NaOH + 2\,H_2O \longrightarrow Na_2[Be(OH)_4] + H_2}$$

Mg

- Mg^{2+} je schopen existence, často ale uplatňuje koordinační číslo 6
- dominuje iontová interakce ale často s kovalentní složkou
- na vzduchu se pokrývá vrstvou oxidu, pasivuje se
- za horka reaguje se všemi nekovy (kromě C) a také s **vodou!**
- snadno vzniká i Mg_2N_3
- s alkyl a arylhalogenidy RMgX - **Grignardova činidla**

Kovy alkalických zemin

- reagují s O_2, s H_2O i s N_2 – pokrývají se vrstvičkou oxidu, peroxidu a nitridu
- **rozpouštějí** se v **$NH_3(l)$**, odpařením NH_3 vzniká $[M(NH_3)_6]$
- $[M(NH_3)_6]$ – nestabilní pomalu se rozkládají

$$\mathbf{[M(NH_3)_6] \rightarrow M(NH_2)_2 + 4\ NH_3 + H_2}$$

Výroba a použití

Be

výroba: **beryl** $Be_3Al_2Si_6O_{18}$ s 2 % Cr^{3+} **smaragd**
převede se na BeF_2 pak na $Be(OH)_2$ až na $BeCl_2$a kov se připraví redukcí Mg, či elektrolýzou $BeCl_2$ s chloridem alkalického kovu

použití: okénka k RTG přístrojům, moderátor či reflektor neutronů

Mg

výroba: $MgCO_3$; $MgCO_3 \cdot CaCO_3$; MgO; $MgSO_4.7H_2O$ atd.
elektrolýza $MgCl_2$ a jiné

použití: lehké **slitiny**, redukční činidlo, hořením vzniká intenzivní světlo (dříve - fotografie), sloučeniny, **Grignadrova činidla**

Ca

výroba: $CaCO_3$; $CaSO_4.2H_2O$; $CaSO_4$; CaF_2
elektrolýza $CaCl_2$

použití: speciální slitiny, redukční činidlo, sloučeniny

Sr

výroba: $SrSO_4$ a $SrCO_3$
elektrolýza $SrCl_2$

použití: sloučeniny (pyrotechnika)

Ba

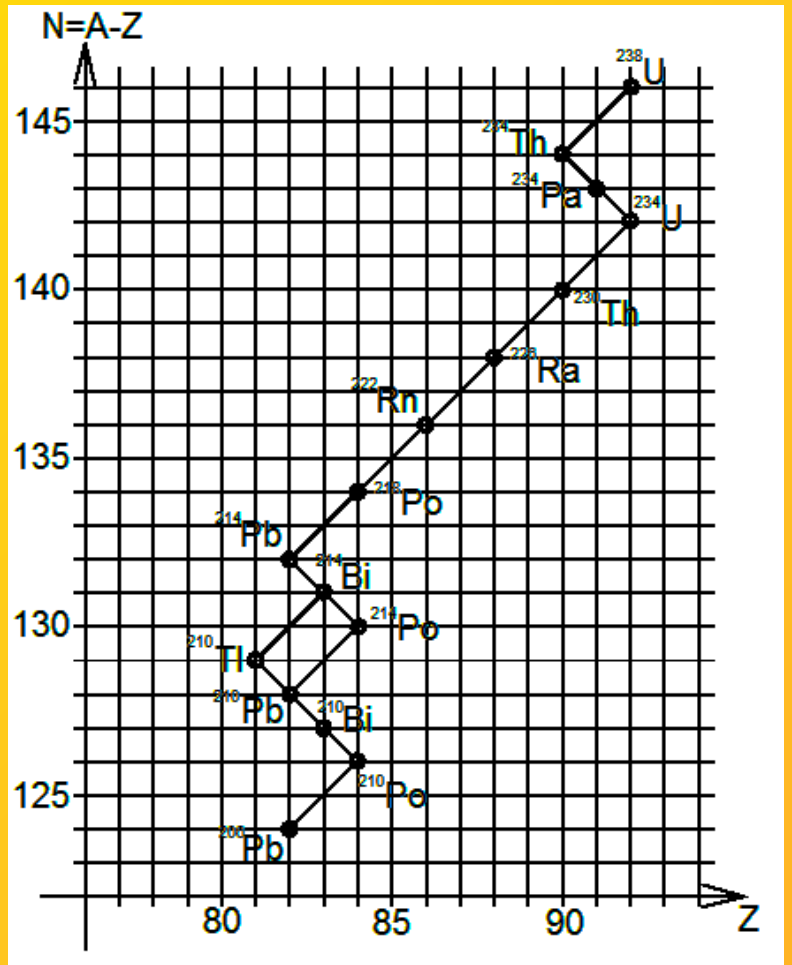
výroba: $BaSO_4$ a $BaCO_3$
elektrolýza $BaCl_2$

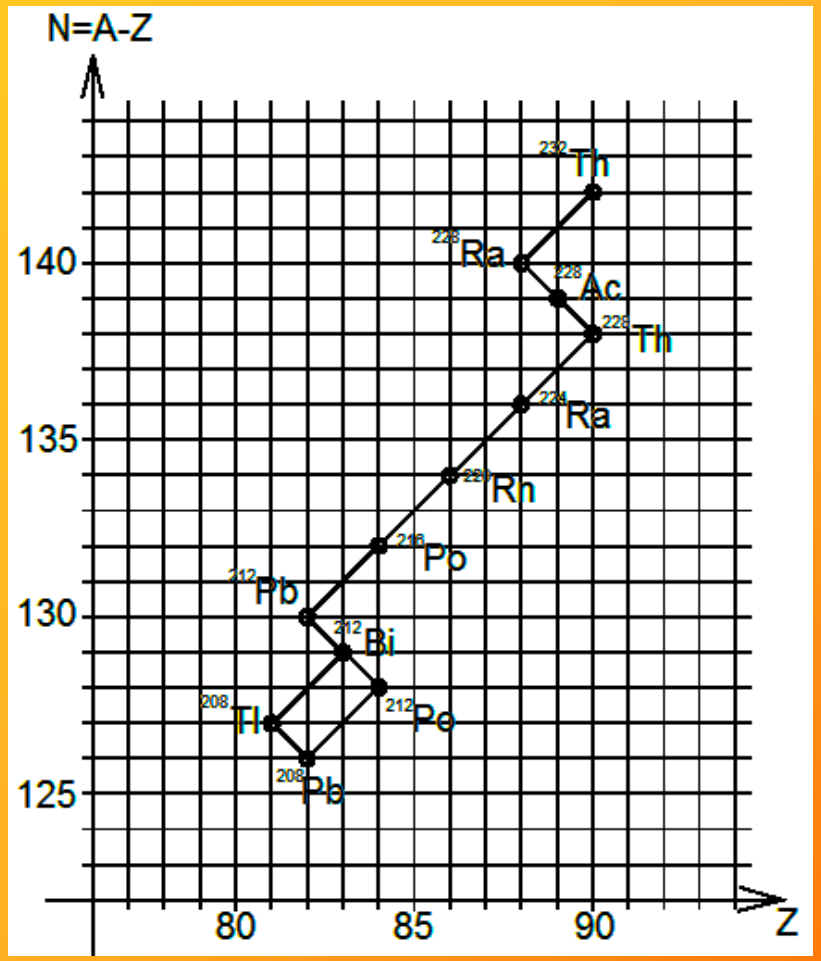
použití: sloučeniny (pyrotechnika), **$BaSO_4$ kontrastní látka** pro RTG

Ra

výroba: extrakce z uranových rud (Curieovy z Jáchymovského smolince), vzniká rozpadem ^{238}U

použití: ve směsi s Be zdroj neutronů (RaBe)



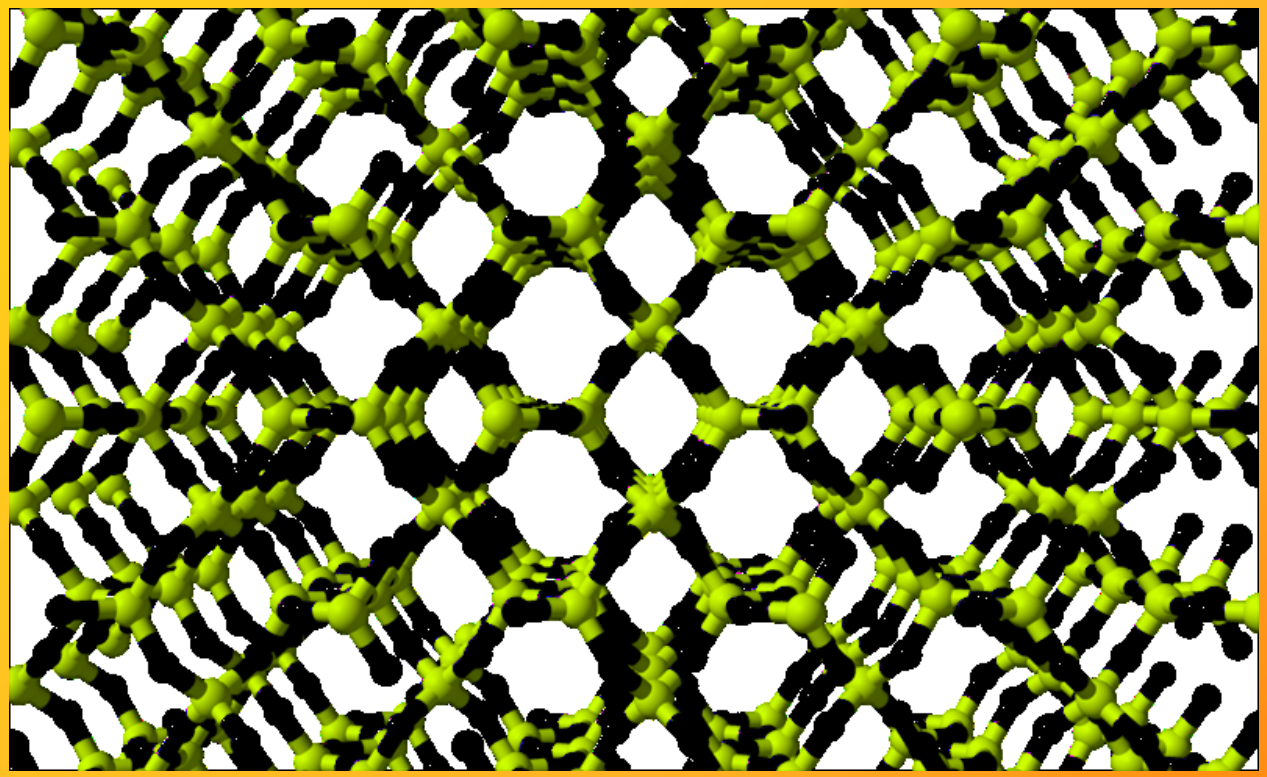


Sloučeniny

Beryllium

Hydridy – polymerní struktura BeH_2

$$2\ BeCl_2 + Li[AlH_4] \rightarrow 2\ BeH_2 + LiCl + AlCl_3$$



Sloučeniny s C

BeC_2 a Be_2C vznikají reakcí s acetylenem a s C

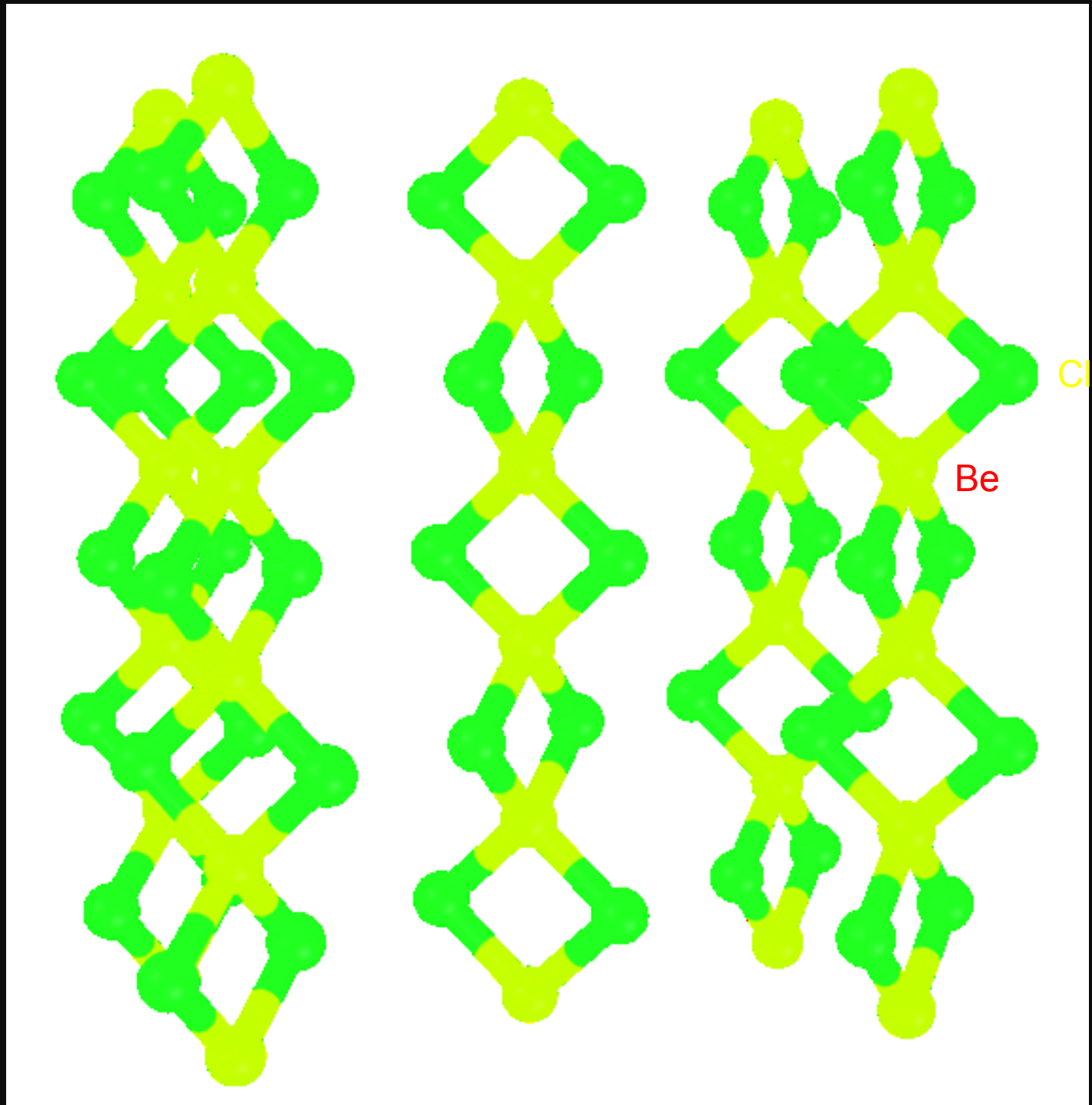
Oxid

$$BeCO_3 \rightarrow BeO + CO_2$$
$$Be(OH)_2 \rightarrow BeO + H_2O$$
$$2\ Be + O_2 \rightarrow 2\ BeO$$

Jemný reaguje s kyselinami, rozpouští se v taveninách alkalických hydroxidů

Halogenidy

BeF_2 – termickým rozkladem $(NH_4)_2[BeF_4]$; $[Be(H_2O)_4]\ Cl_2$ - nelze termicky dehydratovat; bezvodé halogenidy lze připravit přímou syntézou z prvků


Be

$$BeO + 2\ HBr \rightarrow BeBr_2 + H_2O$$
$$Be_2C + 4\ HI \rightarrow 2\ BeI_2 + CH_4$$

Hydroxid

sráží se ze silně alkalických roztoků beryllnatých solí (sůl:hydroxid cca 1:1), dále se rozpouští za vzniku $[(HO)_2(Be(OH)_2Be)_n(OH)_2]^{2-}$ až nakonec vzniká $[Be(OH)_4]^{2-}$

Ostatní soli

$BeCO_3$ jen jako tetrahydrát v atmosféře CO_2, $BeSO_4$ nerozpustný, ale $[Be(H_2O)_4]SO_4$ dobře rozpustný.

Organokovy

$$2\ LiR + BeCl_2 \rightarrow BeR_2 + 2\ LiCl$$

Hořčík

Hydridy

$$2\ Mg + H_2 \rightarrow 2\ MgH_2$$

Sloučeniny s C

MgC_2 a Mg_2C_3 vznikají reakcí s acetylenem, případně reakcí acetylenu či methanu s Mg za vysoké teploty

Sloučeniny s B a N

MgB_2 a Mg_3N_2 vznikají přímou syntézou s prvků

Oxid, hydroxid

MgO – jako laxativum a antacidum, žáruvzdorný materiál
$Mg(OH)_2$ – sráží se z roztoků Mg^{2+} solí hydroxidem, slabý

Halogenidy

MgX_2

$$Mg(OH)_2 + 2HCl \rightarrow MgCl_2 + 2H_2O$$
$$Mg + Cl_2 \rightarrow MgCl_2$$

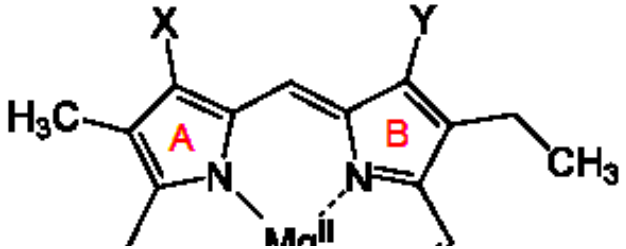
Ostatní soli

$MgCO_3$; **$Mg(HCO_3)_2$** – jen v roztoku s CO_2 jako $Ca(HCO_3)_2$, **$MgSO_4$** (heptahydrát – hořká sůl); **$Mg(ClO_4)_2$** – výborné regenerovatelné sušidlo

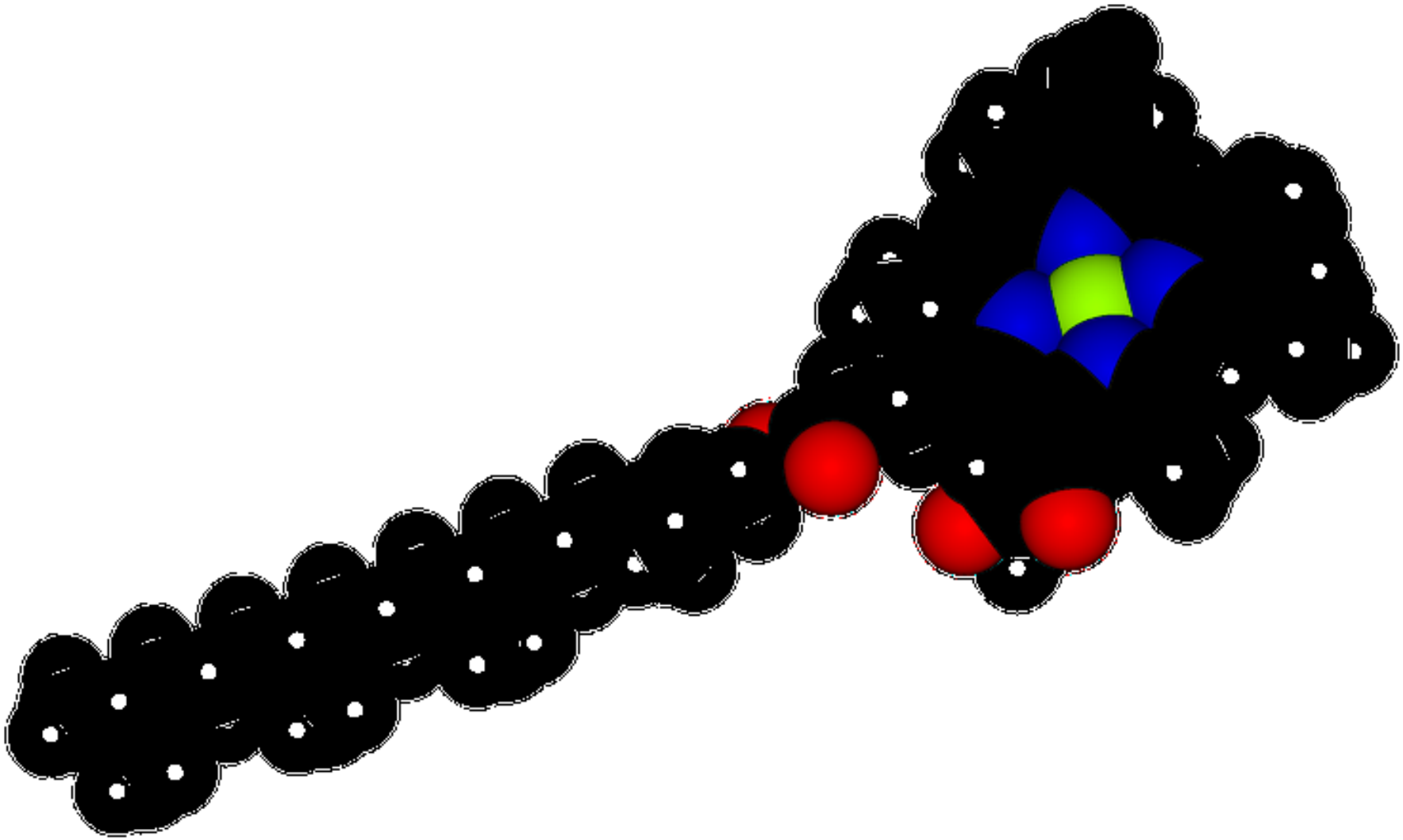
Organokovy – Grignardova činidla

$$RX + Mg \rightarrow RMgX \text{ (v etheru s } I_2)$$
$$RMgI + CO_2 \rightarrow RCOOH + Mg(OH)I$$

Chlorofyl – Mg^{2+} + porfyrin



a X: $CH=CH_2$ Y: CH_3



Kovy alkalických zemin

Hydridy

$$2\ M + H_2 \rightarrow 2\ MH_2$$

CaH_2 – redukovadlo, sušidlo

Sloučeniny s C

$$CaO + 3\ C \rightarrow CaC_2 + CO$$
$$CaC_2 + N_2 \rightarrow Ca(N{=}C{=}N)\ \text{(kyanamid)} + C$$
$$CaCN_2 + 3\ H_2O \rightarrow CaCO_3 + 2\ NH_3$$

Nitridy

$$3\ M + N_2 \rightarrow M_3N_2$$

Oxid, hydroxid, peroxid

Hoření kovu v O_2 či např. rozkladem uhličitanů

$$\mathbf{CaCO_3 – CaO – Ca(OH)_2 – CaCO_3}$$

BaO_2 – bělení přírodních materiálů (hedvábí, rostlinné vlákna, sláma)

Halogenidy

Přímou reakcí či vhodněji reakcí oxidu či hydroxidu kovu s HX,
fluoridy málo rozpustné, ostatní hodně
$CaCl_2$ – sušidlo, hexahydrát spolu s ledem jako chladivo

Ostatní soli

$CaCO_3 – Ca(HCO_3)_2$ (přechodná tvrdost vody)

$M(NO_3)_2 – M(NO_2)_2 – MO$

$CaSO_4 – CaSO_4.½H_2O – CaSO_4.2H_2O$ (trvalá tvrdost vody)

Organokovy

$M(CH_3)_2$; $M(Cp)_2$

Komplexy

Málo, např. kryptáty.

Toxicita

Be

- **vysoce toxické**, vytěsňuje např. Mg
- poškozuje játra, ledviny a CNS, narušuje syntézu hemoglobinu
- vdechováním prachu s Be vzniká berylliosa
- v popílku s uhelného prachu až 4 % Be

Mg

- **biogenní prvek**, antagonista Ca, glykolýza a reakce ATP

- pro organismus netoxický
- poranění Mg či slitinami se špatně hojí

Ca

- v buňkách jako signální iont, svalové stahy
- stabilizuje fosfolipidové membrány
- oxid, hydroxid a chlorid leptá sliznice a oči

Sr - rozpustné soli toxické

- $LD_{50}(SrCl_2)$ = 30 g
- jako homolog Ca je nebezpečné ^{90}Sr – ozařování kostní dřeně

Ba - rozpustné soli toxické (srovnej $BaSO_4$)

- vdechováním vzniká barytosa
- $LD_{50}(BaCl_2)$ = 1 g
- slinění, zvracení, koliky, záněty trávicího ústrojí
- působí na kostru, svaly a CNS – třes, dýchací potíže, bolesti

- smrt nastává při plném vědomí – zástava srdce při paralýze svalů
- chronicky působí zánět mozku a degeneraci sleziny a jater a rozmnožovacích orgánů
- $BaCO_3$ jed na krysy – protijed Na_2SO_4
- ale $BaSO_4$ jako **kontrastní látka** při RTG vyšetřeních

Ra

- **toxické** jako Ba
- především ale nebezpečné svou **radioaktivitou**
- 1 g ^{226}Ra má aktivitu $3{,}7.10^{10}$ Bq