

2. skupina PS, ns^2

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

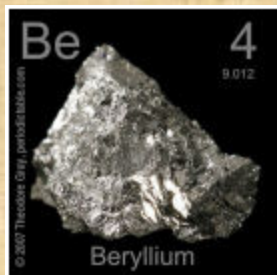


Kovy alkalických zemin

- **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 $II+$**

s² prvky

Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Ra



+ kovy alkalických zemin

Periodic Table of the Elements

1	H																	He
2	Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
3	Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar
4	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
5	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
6	Cs	Ba	*La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
7	Fr	Ra	*Ac	Rf	Ha	105	107	109	110									

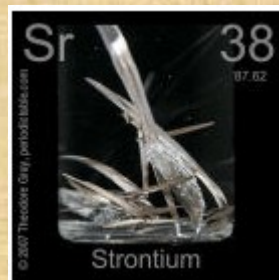
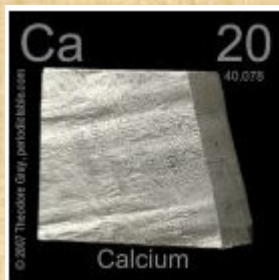
* Lanthanide Series
* Actinide Series

Výskyt:

- magnezit - $MgCO_3$, dolomit $MgCO_3 \cdot CaCO_3$, olivín $(Mg,Fe)_2SiO_4$, mastek $Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2$, v mořské vodě $MgCl_2$, zelené barvivo rostlin – chlorofyl (Mg),

Kovy alkalických zemin

Ca, Sr, Ba, Ra

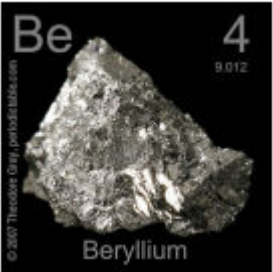


Výskyt:

- jen ve formě sloučenin (vápenec - $CaCO_3$ - kalcit (šesterečná soustava) + aragonit (kosočtverečná soustava), sádrovec - $CaSO_4 \cdot 2H_2O$, kazivec (fluorit) - CaF_2 , apatity - $3Ca_3(PO_4)_2 \cdot CaCl_2$ nebo $3Ca_3(PO_4)_2 \cdot CaF_2$, smolinec...)

Některé vlastnosti prvků 2. skupiny PS

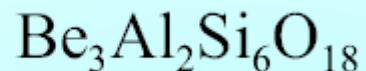
Prvek	Be	Mg	Ca	Sr	Ba	Ra
atomové číslo	4	12	20	38	56	88
hustota (g cm ³)	1,848	1,738	1,55	2,63	3,62	5,5
teplota tání C	1287	649	839	768	727	700
teplota varu C	2500	1105	1494	1381	(1850)	(1700)
kovový poloměr [pm]	112	160	197	215	222	?
I. ionizační energie [eV]	9,32	4,64	6,11	5,69	5,21	5,28
II. ionizační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

- 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 H_2 , ve vodných roztocích neexistuje jako Be^{2+} , ale pouze v podobě hydratovaných iontů $[\text{Be}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$
- V konc. HNO_3 se pasivuje
- Rozpouští se v roztocích alkalických hydroxidů – **je amfoterní**
- **Rozpustné sloučeniny beryllia jsou jedovaté !!**

Sloučeniny beryllia

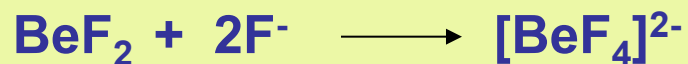
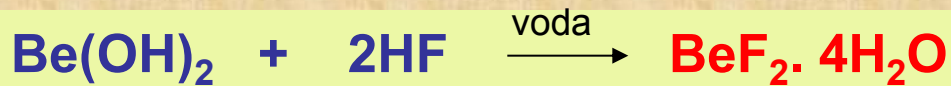
Jednoduché sloučeniny beryllia:



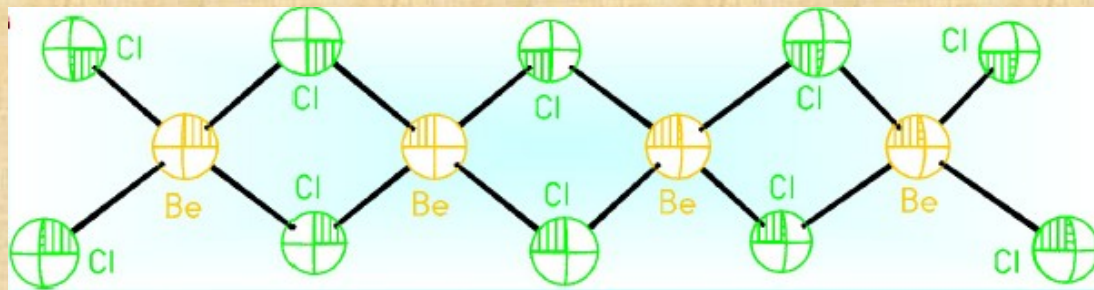
b.t. 2570 °C

Mohsova stupnice tvrdosti 9

Halogenidy beryllia

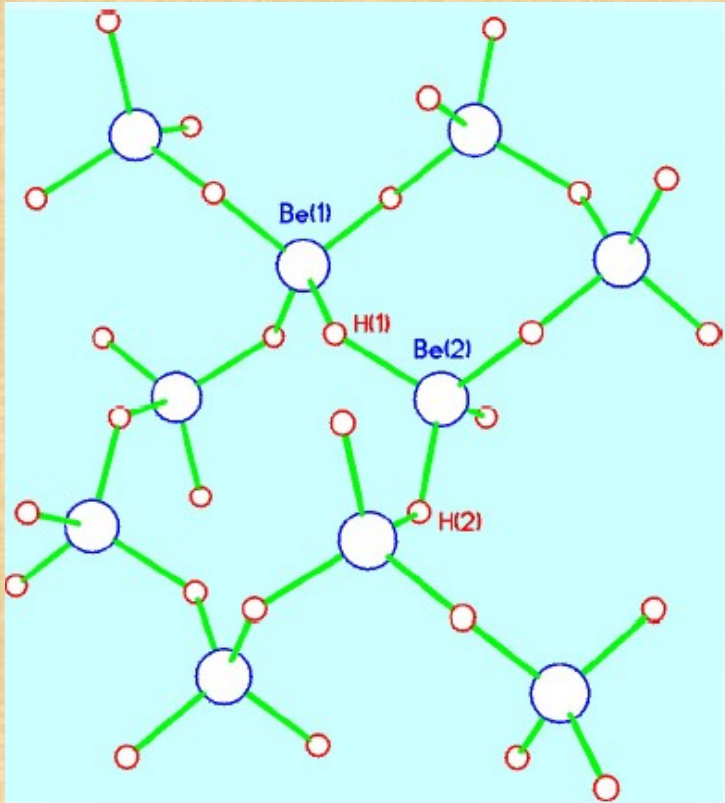


Ostatní halogenidy se připravují přímou syntézou nebo reakcí se suchým halogenovodíkem – jsou polymerní s charakterem „elektronově deficitních vazeb“



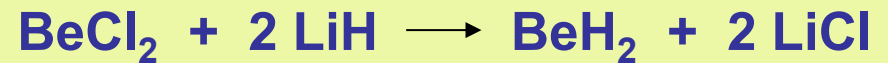
Sloučeniny beryllia

Hydrid beryllnatý

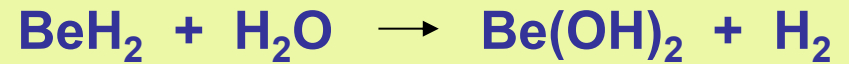


vysoce polymerní

Příprava: (nelze připravit přímou syntézou)



Hydrolýza:



Solvolýza: zde konkrétně methanolýza



Použití beryllia a jeho sloučenin

➤ okénka rtg. a GM trubic – (Be málo absorbuje záření)

➤ berylliové bronzy, např. **Be/Cu**

➤ výroba tritia ${}^9_4\text{Be} + {}^2_1\text{H} \longrightarrow 2 {}^4_2\text{He} + {}^3_1\text{H}$

➤ neutronový zdroj ${}^{241}\text{Am} / \text{Be}$

Hořčík



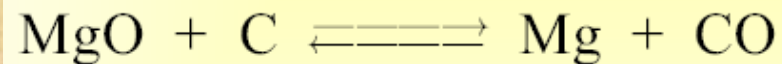
Výskyt hořčíku:

2.76 % v mořské vodě \approx 0.13 %

dolomit $\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$
magnezit MgCO_3

Centrální atom v chlorofylu

Výroba hořčíku:



300 000 tun/rok

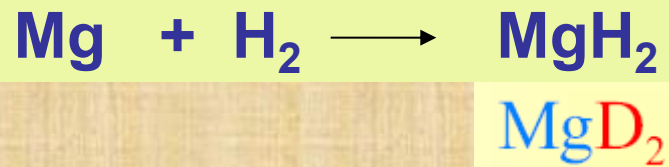
elektrolýza taveniny MgCl_2

Vlastnosti hořčíku

➤ Tvorba Mg^{2+}

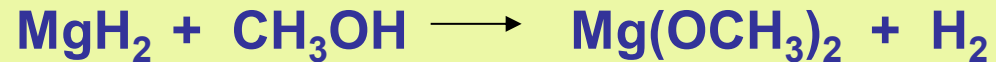
- S vodou reaguje neochotně (pokrývá se vrstvičkou tvorby špatně rozpustného hydroxidu na povrchu)
- Rozpouští se v kyselinách za vzniku H_2 , ve vodných roztocích existuje v podobě **akvakomplexu se 6 molekulami vody**
- Nerozpouští se roztocích alkalických hydroxidů – **není amfoterní**
- Hoří i ve vodních parách (nelze hasit vodou)

Hydrid hořečnatý



Přímá syntéza za tlaku 20 MPa
a katalýzy MgI_2

Reakce s vodou a alkoholy:
(analogicky jako u Be)



Ostatní binární sloučeniny hořčíku

Karbidy:



Nitrid:



Halogenidy:



bezvodé jsou méně stabilní jako beryllnatá analoga

Fluorid je špatně rozpustný!!!



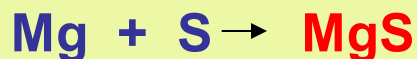
podstata tuhnutí tzv. Sorellova cementu směs žíhaného $\text{Mg}(\text{OH})_2$ a konc. roztoku MgCl_2 – tuhne během několika hodin

Hydroxid:

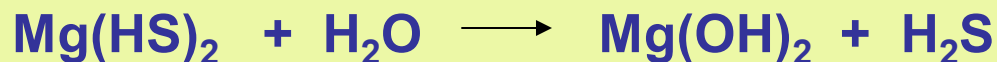
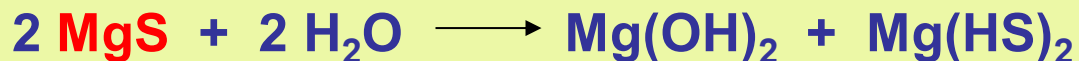


neamfoterní

Sulfid:



ve vodě hydrolyzuje



Významné soli hořčíku

Uhličitany:

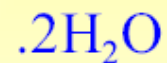


nerozpustné soli

Analyticky významná reakce pro gravimetrické stanovení fosforu:

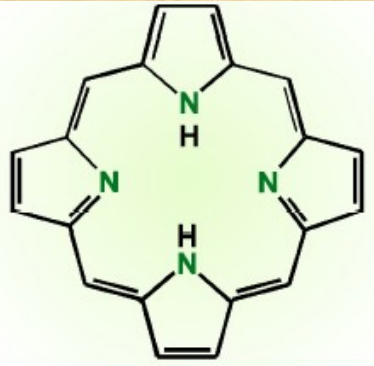


Chloristan hořečnatý
jako jedno z nejlepších
sušidel:

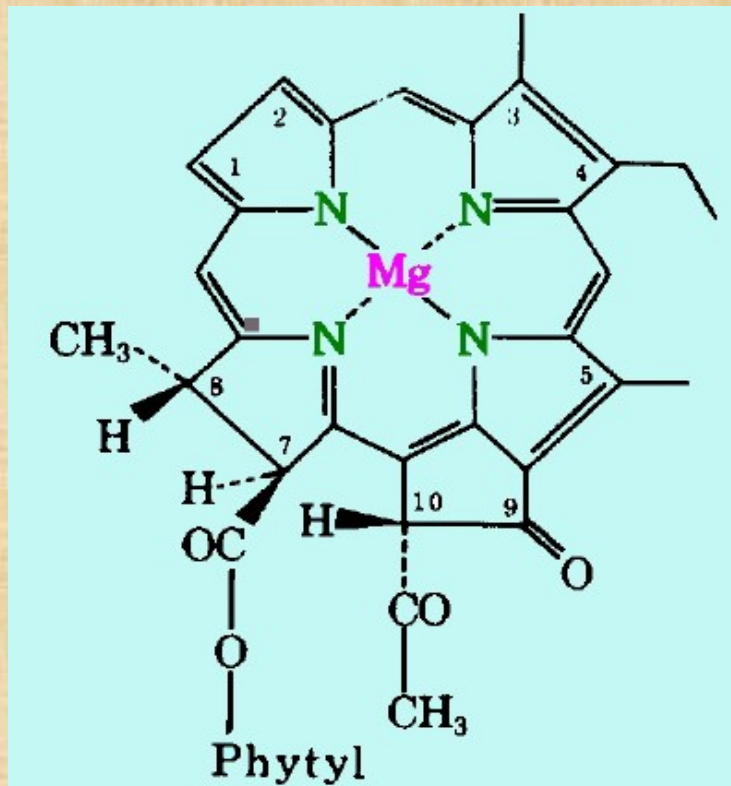


anhydron

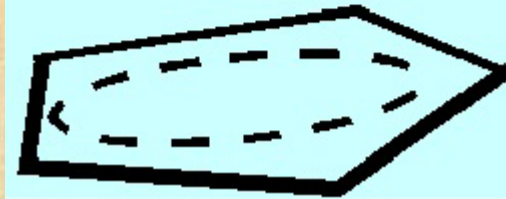
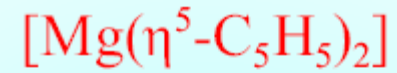
Významné komplexní sloučeniny hořčíku



Porfin



Chlorofyl



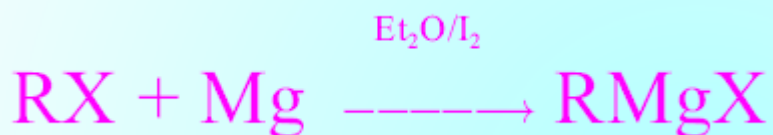
sendvičový komplex hořčíku
s cyklopentadienem

Použití hořčíku

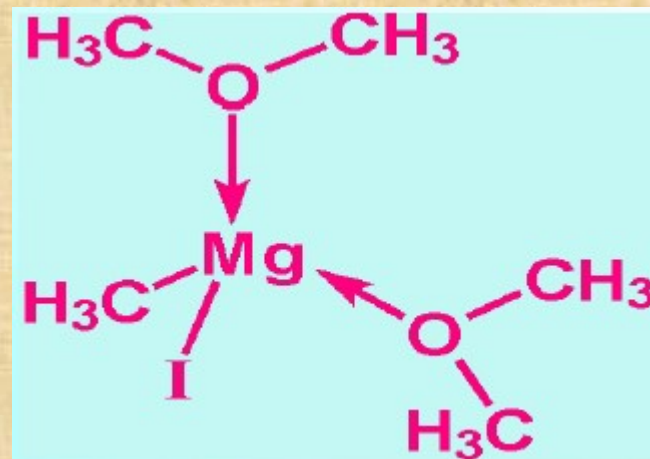
- Hořčík je technicky velmi důležitý kov, **slitiny**
- zejména ve slitinách jako konstrukční materiál zvláště v letectví, automobilovém průmyslu a v raketové technice.
- **MgO** jako pálená magnézie
- Výroba **Grignardových činidel** pro alkylace a arylace v organické syntéze

Organokovové sloučeniny hořčíku

Grignardova činidla:

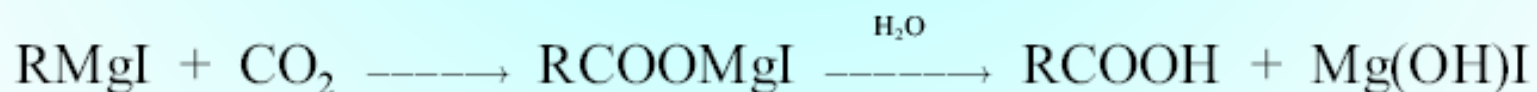
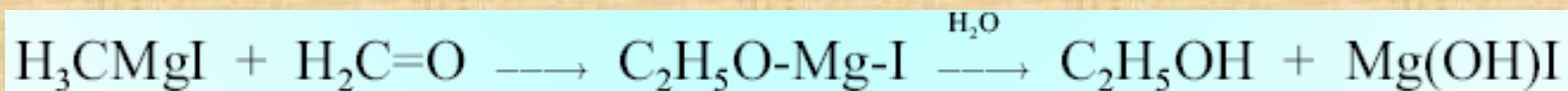
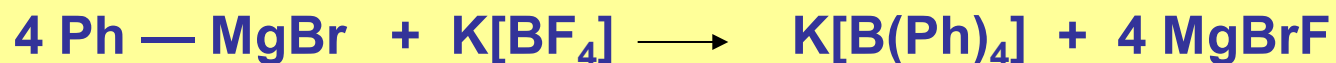
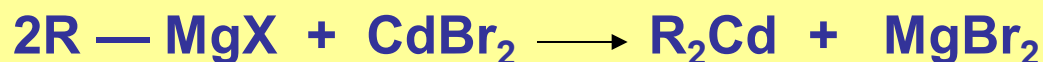
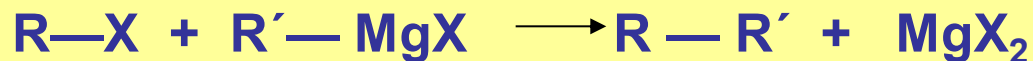


RX = alkyl- nebo arylhalogenid

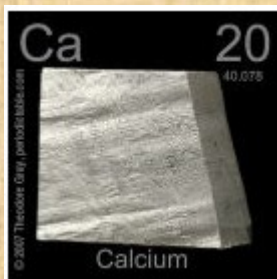


krystalují jako dietherát

Používají se k alkyzacím nebo arylacím:



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, aj**

Zdroje stroncia:

celestin SrSO_4
stroncianit SrCO_3

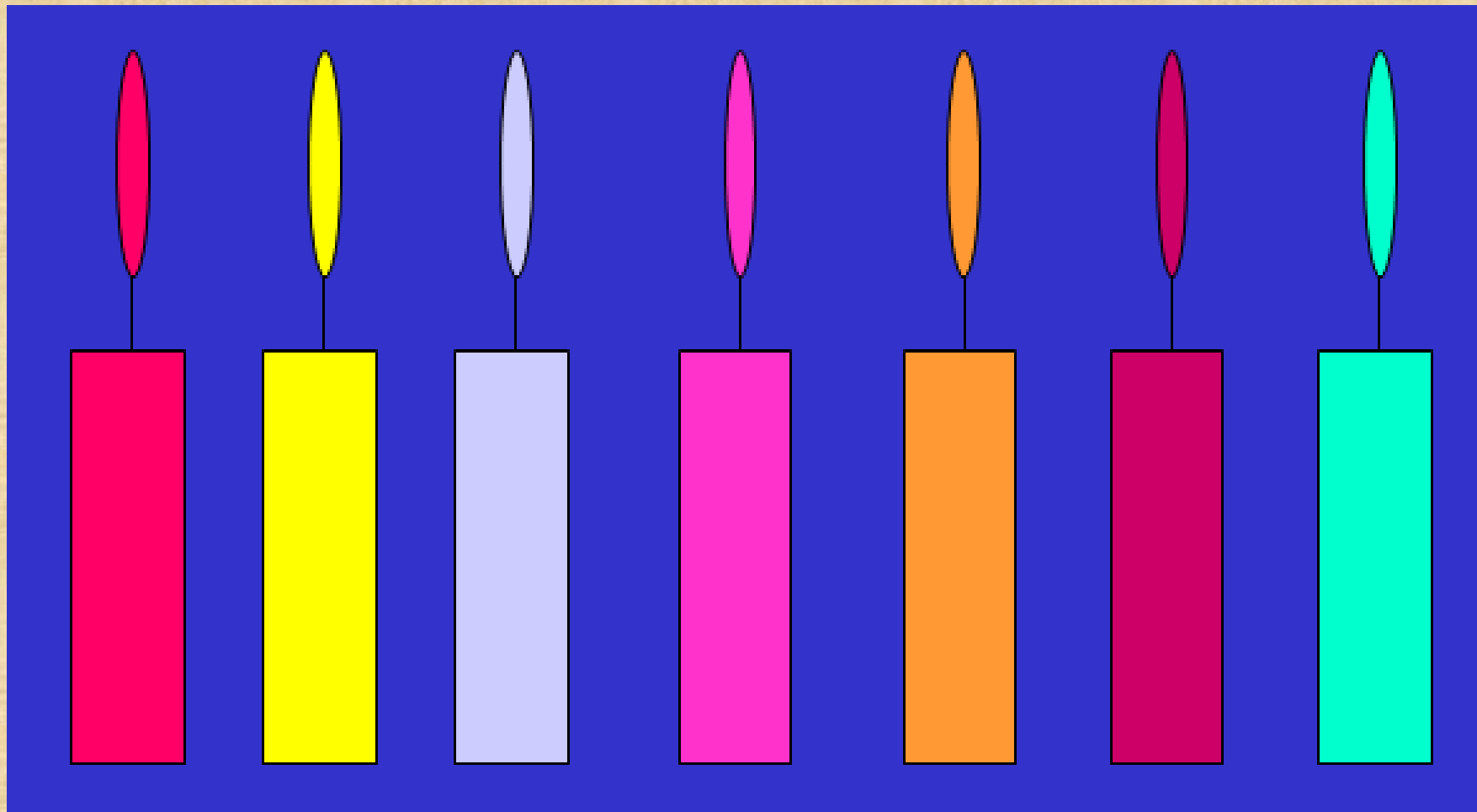
Zdroje barya:

baryt BaSO_4

Výroba kovů alkalických zemin : elektrolýza tavenin chloridů

Pozn.: rozpustné sloučeniny barya jsou jedovaté

Barvení plamene



Li

Na

K

Rb, Cs

Ca

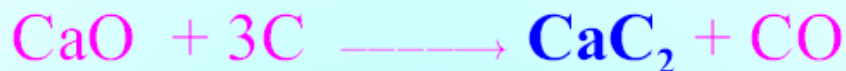
Sr

Ba

Sloučeniny kovů alkalických zemin

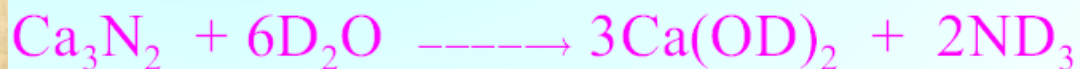
Hydridy MH_2 : přímá syntéza, reagují s vodou – pohodový zdroj vodíku

Karbid a kyanamid vápenatý:



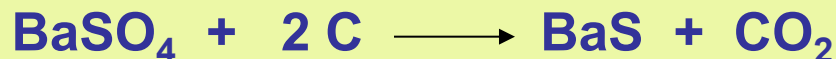
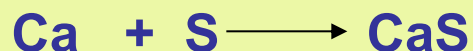
slouží jako hnojivo

Nitridy:



výroba deuterovaného amoniaku

Sulfidy:



Sloučeniny kovů alkalických zemin

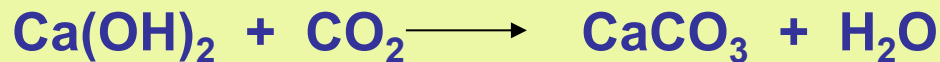
Oxidy: připravují se kalcinací (žíháním) uhličitánů při cca 900 °C



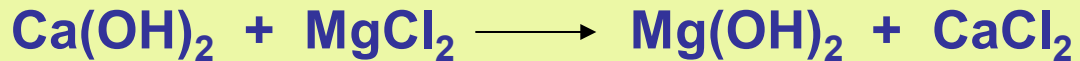
pálené
vápno



hašení vápna, součást malty

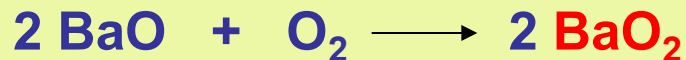


tvrdnutí malty -
karbonatace

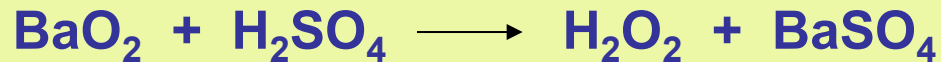


slouží k získávání Mg z mořské vody

Peroxidy:



žíhání při 500 °C



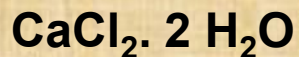
tato reakce dříve sloužila k výrobě H_2O_2

Sloučeniny kovů alkalických zemin

Fluoridy: obecně málo rozpustné

CaF_2 se někdy používá pro výrobu fluoru elektrolýzou jeho taveniny

Chloridy:



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

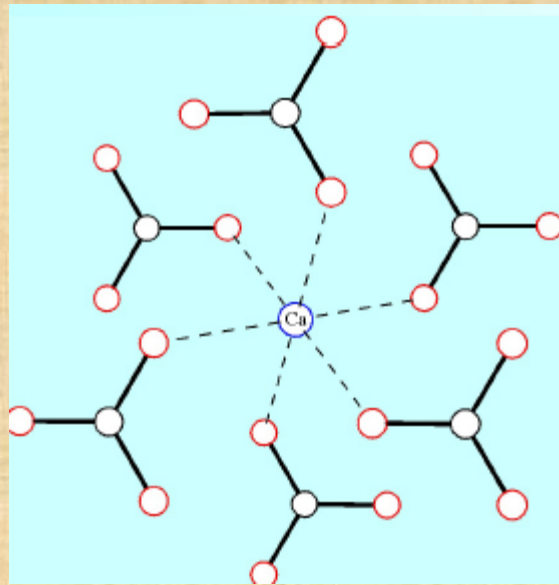
Všechny bezvodé halogenidy kovů alkalických zemin jsou rozpustné v řadě organických rozpouštědel (alkoholy, ethery aj.).

Dusičnan vápenatý (ledek vápenatý): slouží jako hnojivo

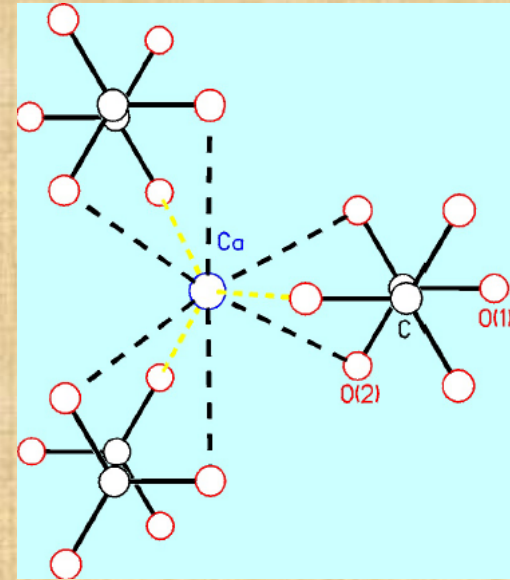
Soli kovů alkalických zemin

Uhličitan vápenatý: tvoří celá pohoří (vápenec , dolomit, křída)

Krystalické podoby :



kalcit



aragonit

Hydrogenuhlíčan vápenatý $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$

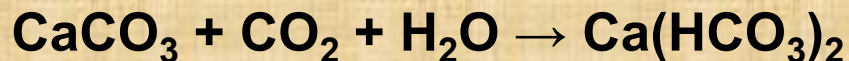
je mj. také příčinou **přechodné tvrdosti** pitné vody, která se dá odstranit varem.

Komplexy kovů alkalických zemin

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

Krasový jev – vznik krápníků

- uhličitan vápenatý je prakticky nerozpustný ve vodě
- pokud je ve vodě protékající přes vápencové skály rozpuštěn oxid uhličitý, dochází k přeměně nerozpustného uhličitanu vápenatého na rozpustný hydrogenuhličitan vápenatý:



- roztok hydrogenuhličitanu po malých kapkách dopadá na skálu a pomalu se z něj odpařuje voda a uvolňuje oxid uhličitý
- reakce probíhá tedy v opačném směru a dochází ke vzniku krápníků:



Krasový jev:



stalaktit
stalagmit
stalagnát



Kyslíkaté sloučeniny kovů alkalických zemin

Fosforečnany:



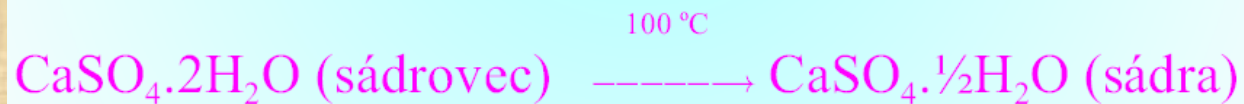
nerozpustný



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

(gravimetrické 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		Ca		Ca	
Sr		Sr		Sr	
Ba		Ba		Ba	

malá rozpustnost

růst

velká rozpustnost