

# 2. skupina PS, $ns^2$

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

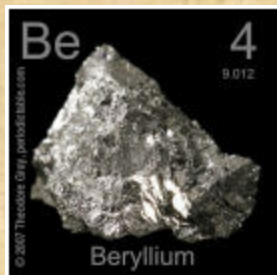


**Kovy alkalických zemin**

- **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  $II+$**

# s<sup>2</sup> 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	108	109	110	111	112	113	114	115	116	117	118

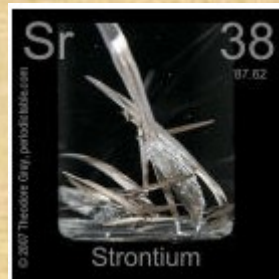
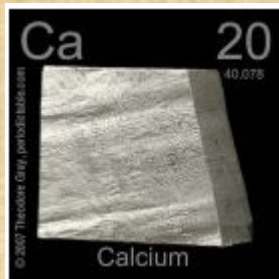
\* Lanthanide Series  
\* Actinide Series

## 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



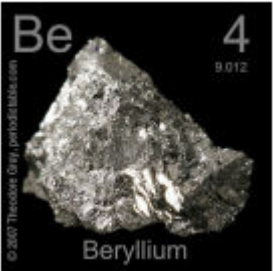
## Výskyt:

- 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 <sup>3</sup> )	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

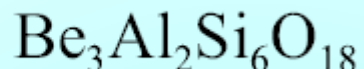




# Beryllium

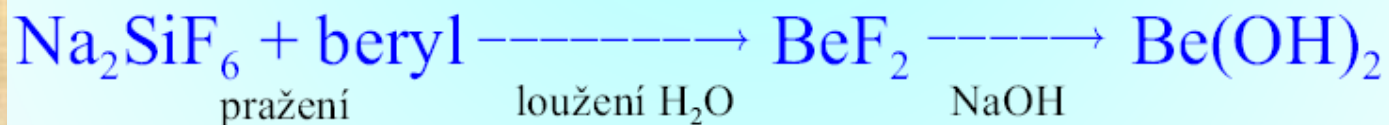
**Výskyt beryllia:**

Beryl



smaragd 2 % Cr

**Výroba beryllia:**



(lze použít i kryolit  $\text{Na}_3\text{AlF}_6$ )

- 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  $\text{H}_2$ , ve vodných roztocích neexistuje jako  $\text{Be}^{2+}$ , ale pouze v podobě hydratovaných iontů  $[\text{Be}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$
- V konc.  $\text{HNO}_3$  se pasivuje
- Rozpouští se v roztocích alkalických hydroxidů – **je amfoterní**
- **Rozpustné sloučeniny beryllia jsou jedovaté !!**

# Sloučeniny beryllia

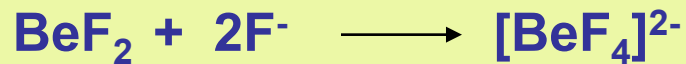
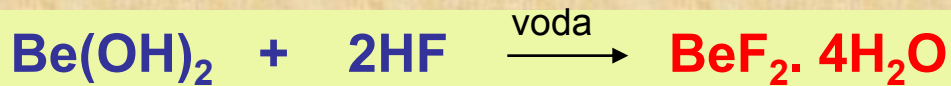
Jednoduché sloučeniny beryllia:



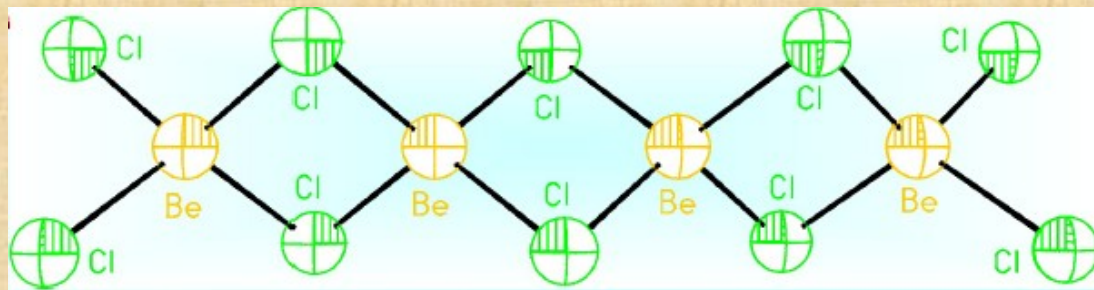
b.t. 2570 °C

Mohsova stupnice tvrdosti 9

Halogenidy beryllia



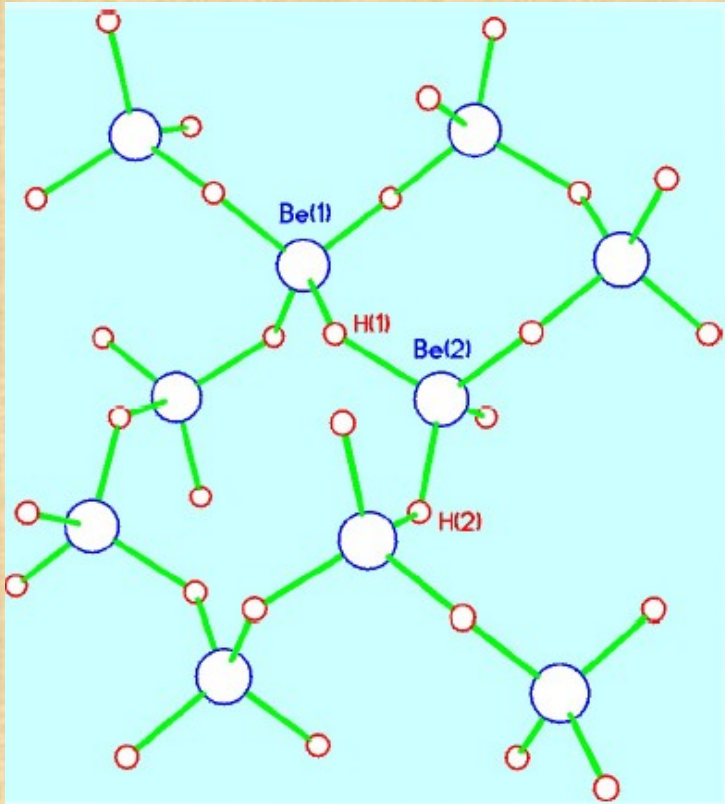
Ostatní halogenidy se připravují přímou syntézou nebo reakcí se suchým halogenovodíkem – jsou polymerní s charakterem „elektronově deficitních vazeb“





# Sloučeniny beryllia

## Hydrid beryllnatý

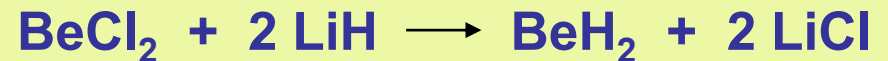


vysoce polymerní

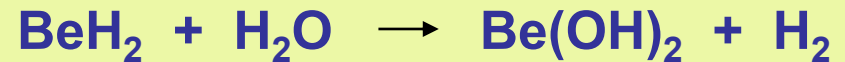
**Přímé reakce beryllia:**



**Příprava:** (nelze připravit přímou syntézou)



**Hydrolýza:**



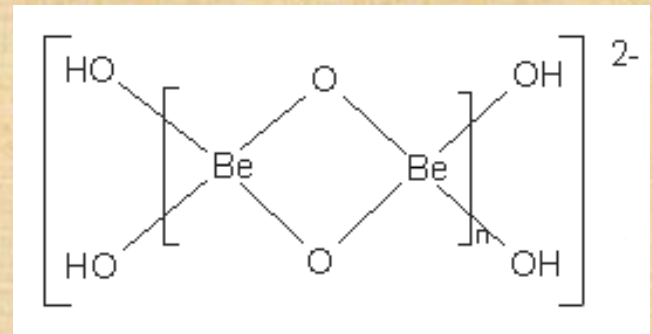
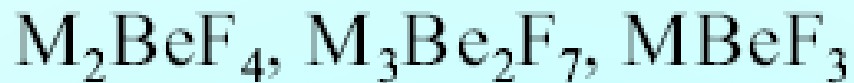
**Solvolýza:** zde konkrétně methanolýza



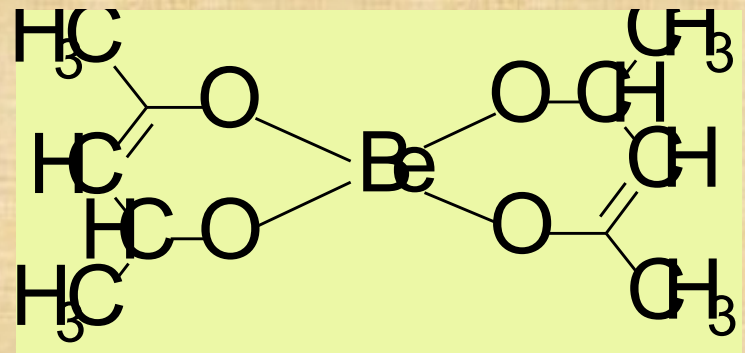
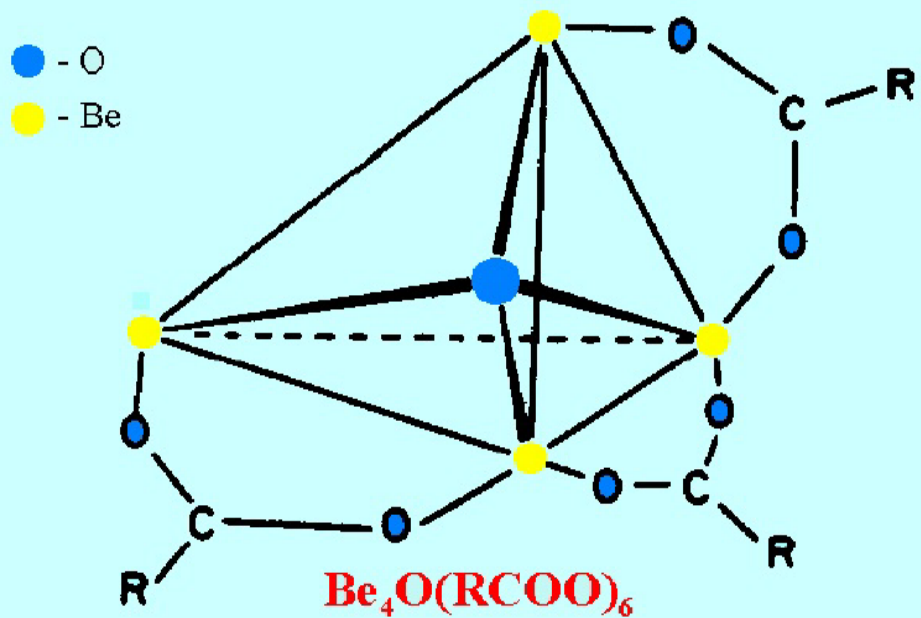
# Komplexní sloučeniny beryllia

Ve vodě sloučeniny beryllnaté pomalu hydrolyzují:  $\Rightarrow [\text{Be}(\text{OH})]_n^{n+}$

**Komplexní fluoridy:**



**Další komplexy:**

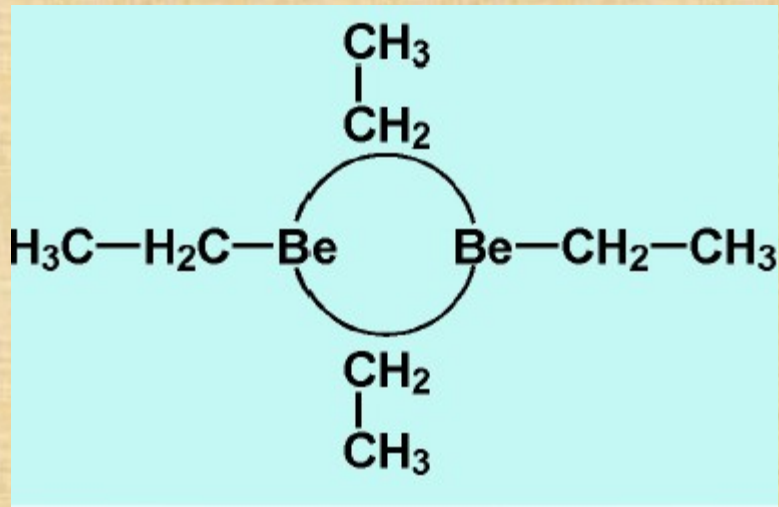
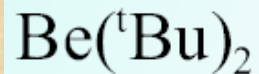


acetylacetonát beryllnatý



# Organokovové sloučeniny beryllia

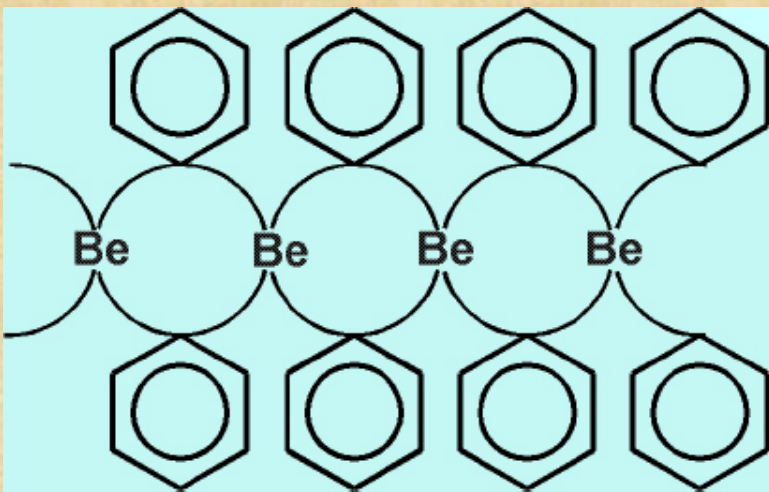
(přímá vazba Be – C)



$[\text{Fe}^{\text{II}}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2]$   
bis(cyklopentadienyl)železnatý komplex



sendvičový typ komplexu





# Použití beryllia a jeho sloučenin

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

➤ berylliové bronzy, např. **Be/Cu**

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

➤ 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  $\text{MgCO}_3$

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

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

periklas  $\text{MgO}$

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

*epsomit*

*karnalit*

*olivín*

*mastek (talek)*

*azbestu*

*spinel (polodrahokam)*

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

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

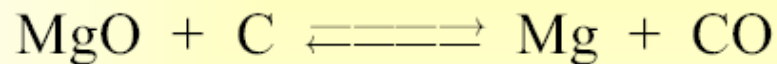
$(\text{MgFe})_2\text{SiO}_4$

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

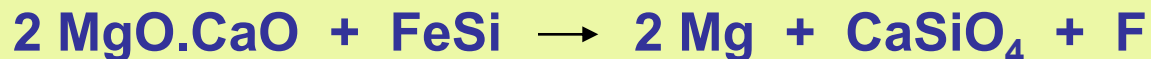
$\text{Mg}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$

$\text{MgAl}_2\text{O}_4$

**Výroba hořčíku:**



**300 000 tun/rok**



ferrosilicium

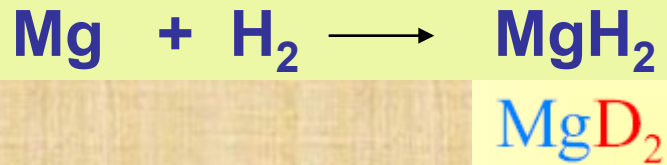
**elektrolýza taveniny  $\text{MgCl}_2$**



# 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)

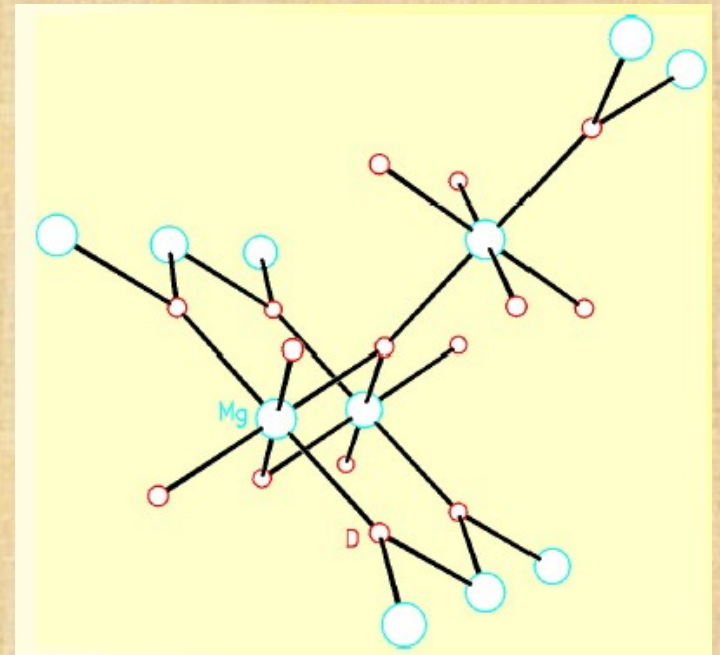
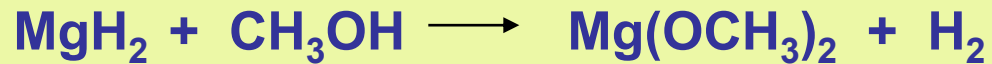
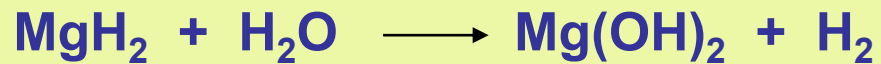
# Hydrid hořečnatý



Přímá syntéza za tlaku 20 MPa  
a katalýzy  $\text{MgI}_2$

Reakce s vodou a alkoholy:

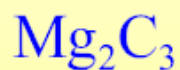
(analogicky jako u Be)



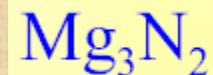


# Ostatní binární sloučeniny hořčíku

**Karbidy:**



**Nitrid:**



**Halogenidy:**



bezvodé jsou méně stabilní jako beryllnatá analoga

**Fluorid je špatně rozpustný!!!**



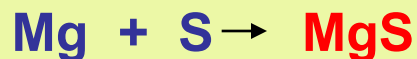
podstata tuhnutí tzv. Sorellova cementu .... směs žíhaného  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  a konc. roztoku  $\text{MgCl}_2$  – tuhne během několika hodin

**Hydroxid:**

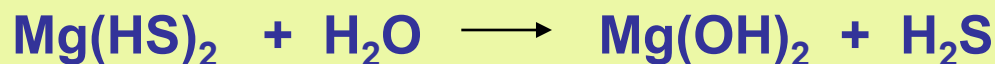
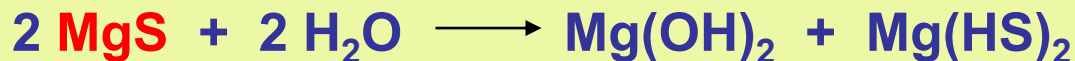


neamfoterní

**Sulfid:**



ve vodě hydrolyzuje



# Významné soli hořčíku

**Uhličitany:**

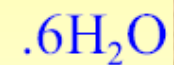
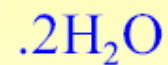


nerozpustné soli

**Analyticky významná reakce pro gravimetrické stanovení fosforu:**



**Chloristan hořečnatý**  
jako jedno z nejlepších  
sušidel:

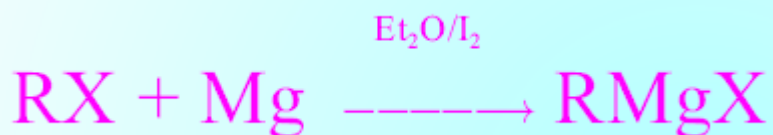


anhydron

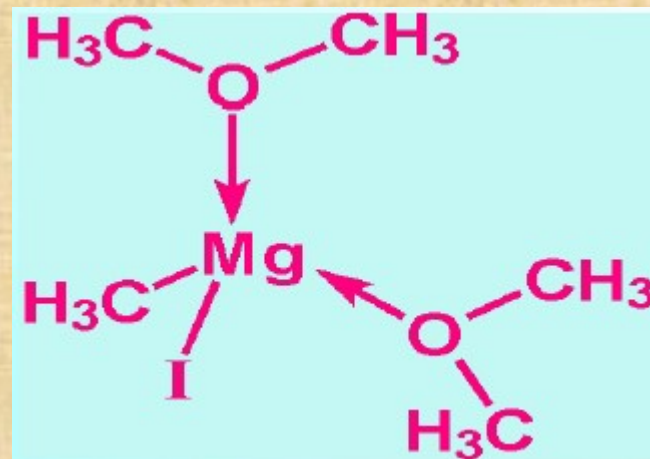


# Organokovové sloučeniny hořčíku

**Grignardova činidla:**

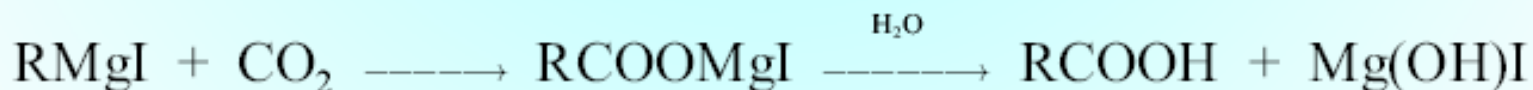
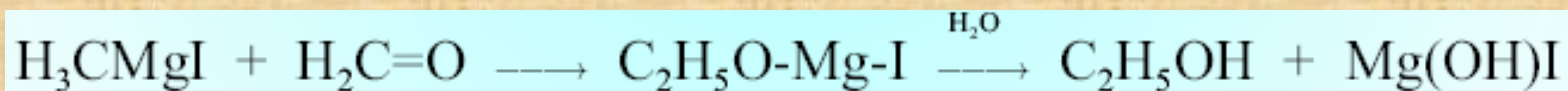
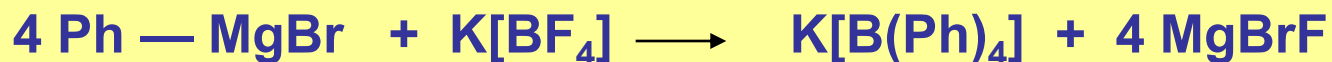
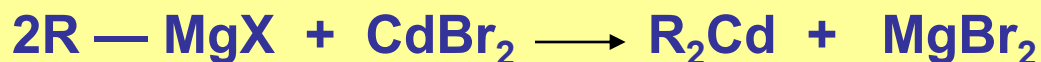
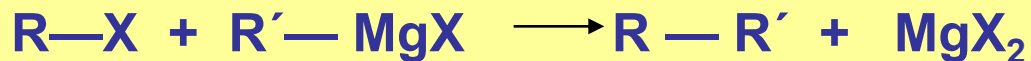


RX = alkyl- nebo arylhalogenid

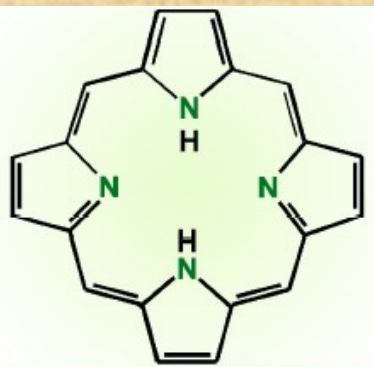


krystalují jako dietherát

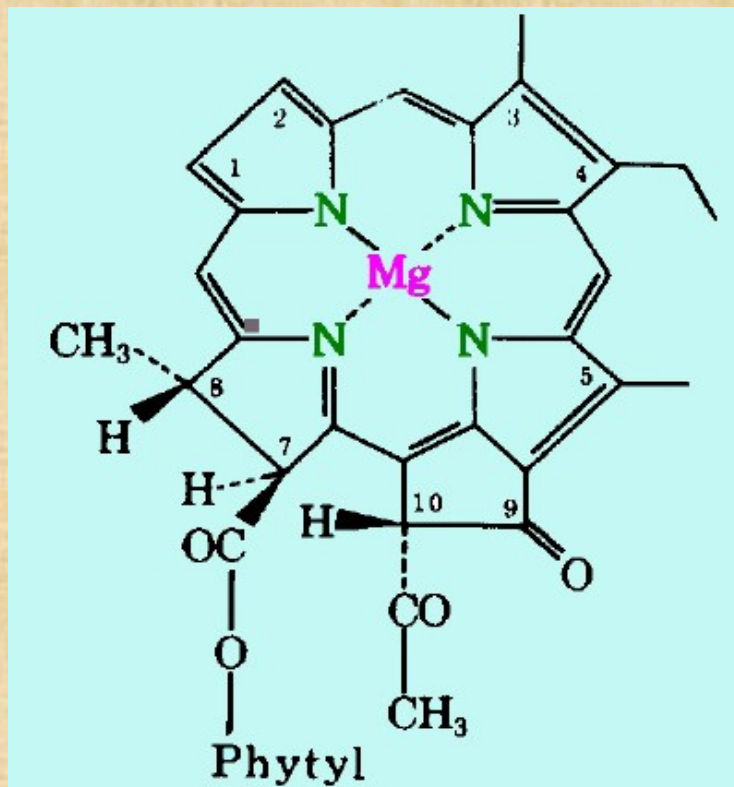
**Používají se k alkylacím nebo arylacím:**



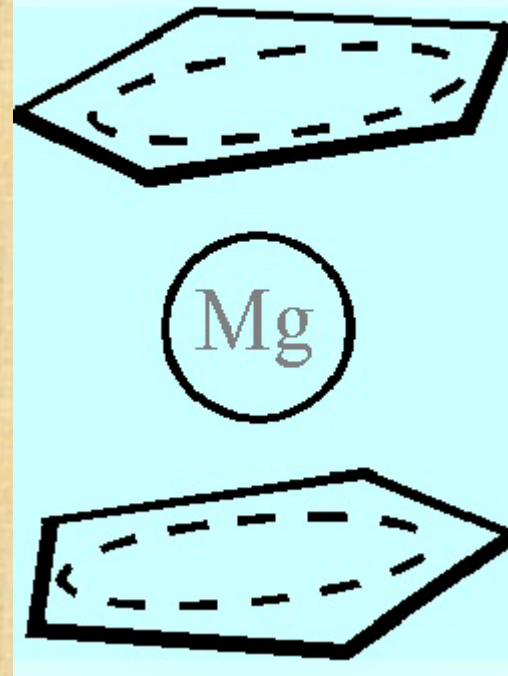
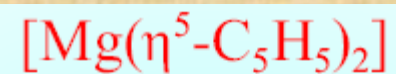
# Významné komplexní sloučeniny hořčíku



Porfin



Chlorofyl



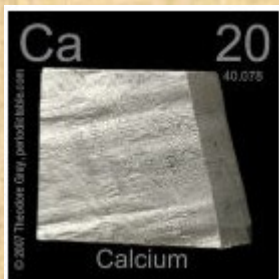
sendvičový komplex hořčíku  
s cyklopentadienem



## 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

# Vápník, stroncium, baryum



**Zdroje vápníku:**

**vápenec**  
(kalcit)

islandský vápenec  $\text{CaCO}_3$  *mramor, křída, travertin*

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

anhydrit  $\text{CaSO}_4$

kazivec  $\text{CaF}_2$  **fluorit**

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

**Zdroje stroncia:**

*celestin*  $\text{SrSO}_4$   
*stroncianit*  $\text{SrCO}_3$

**Zdroje barya:**

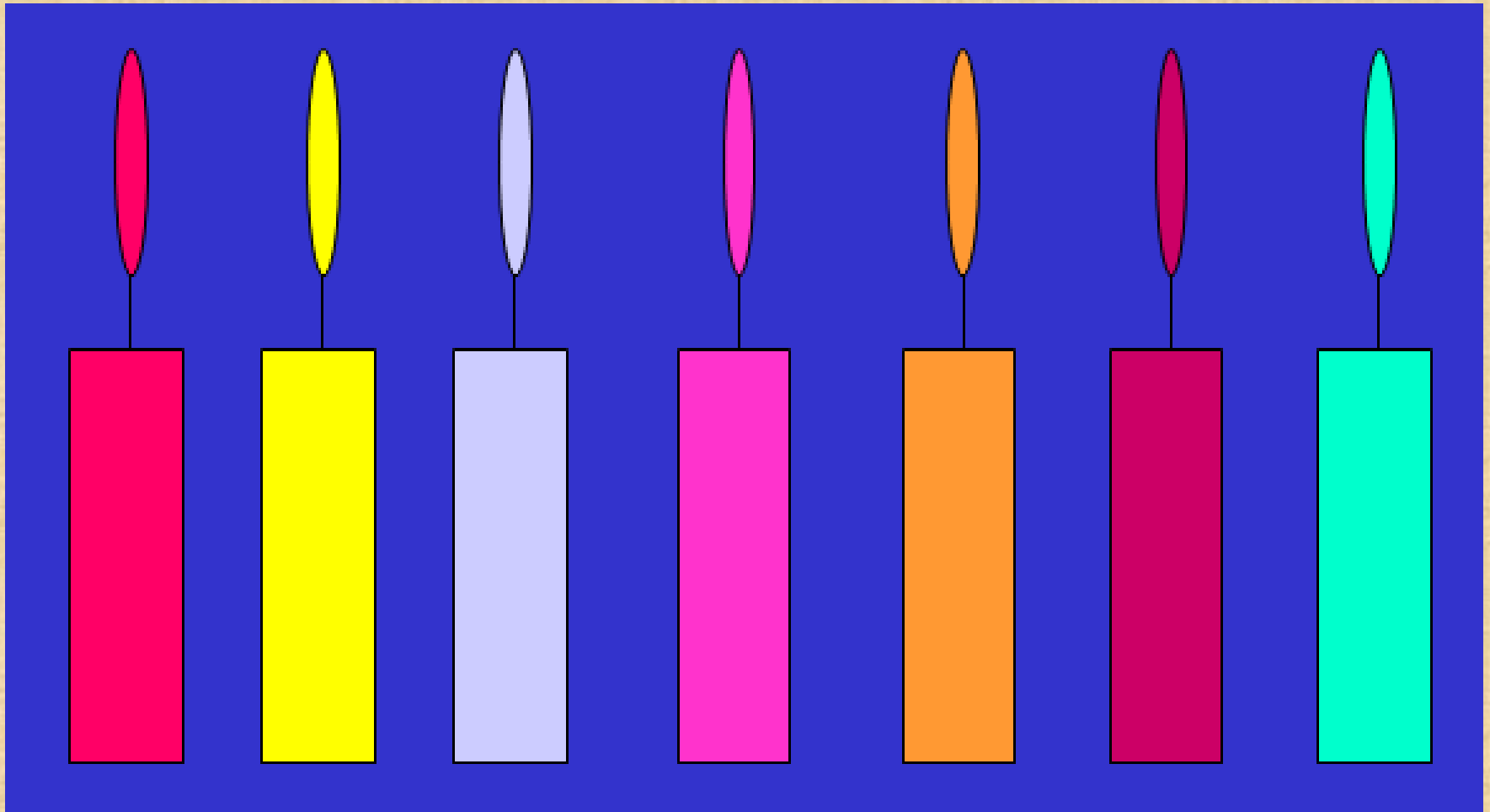
*baryt*  $\text{BaSO}_4$

**Výroba kovů alkalických zemin :** elektrolýza tavenin chloridů

**Pozn.:** rozpustné sloučeniny barya jsou jedovaté



# Barvení plamene



**Li**

**Na**

**K**

**Rb, Cs**

**Ca**

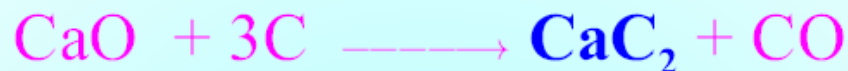
**Sr**

**Ba**

# Sloučeniny kovů alkalických zemin

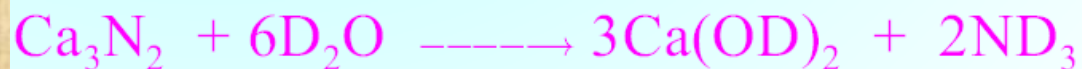
**Hydridy**  $MH_2$ : přímá syntéza, reagují s vodou – pohodový zdroj vodíku

**Karbid a kyanamid vápenatý:**



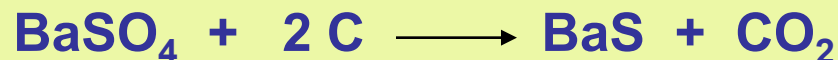
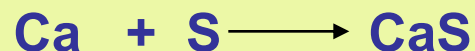
slouží jako hnojivo

**Nitridy:**



výroba deuterovaného amoniaku

**Sulfidy:**





# Sloučeniny kovů alkalických zemin

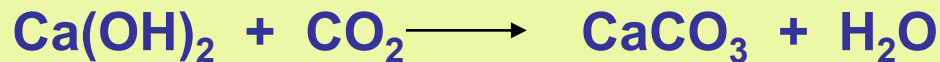
**Oxidy:** připravují se kalcinací (žíháním) uhličitánů při cca 900 °C



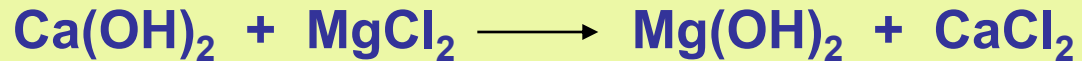
pálení  
vápno



hašení vápna, součást malty

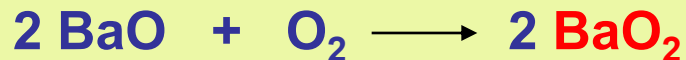


tvrdnutí malty -  
karbonatace



slouží k získávání Mg z mořské vody

**Peroxidy:**



žíhání při 500 °C



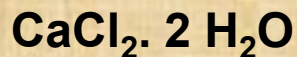
tato reakce dříve sloužila k výrobě  $\text{H}_2\text{O}_2$

# Sloučeniny kovů alkalických zemin

**Fluoridy:** obecně málo rozpustné

$\text{CaF}_2$  se někdy používá pro výrobu fluoru elektrolýzou jeho taveniny

**Chloridy:**



$\text{CaCl}_2$  bezv. – používá se jako sušidlo (lze jej zahřátím regenerovat)

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

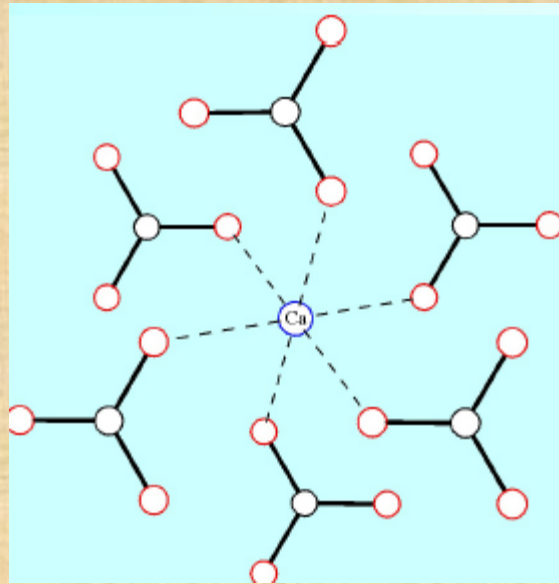
**Dusičnan vápenatý (ledek vápenatý):** slouží jako hnojivo



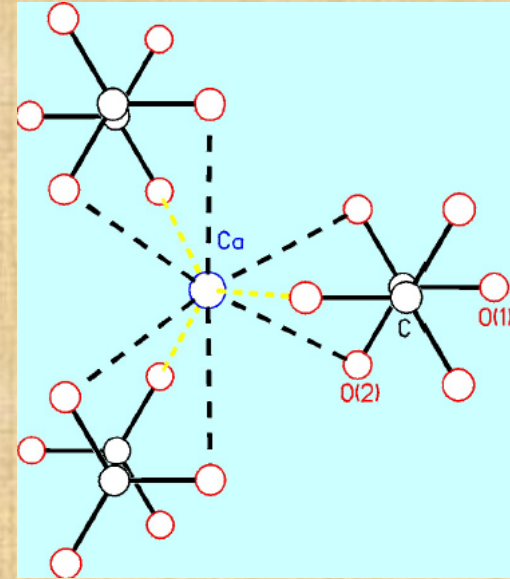
# Soli kovů alkalických zemin

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

Krystalické podoby :



kalcit



aragonit

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

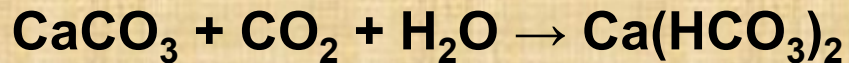
je mj. také příčinou **přechodné tvrdosti** pitné vody, která se dá odstranit varem.

## 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:



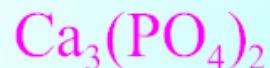
**stalaktit**  
**stalagmit**  
**stalagnát**





# Kyslíkaté sloučeniny kovů alkalických zemin

**Fosforečnany:**



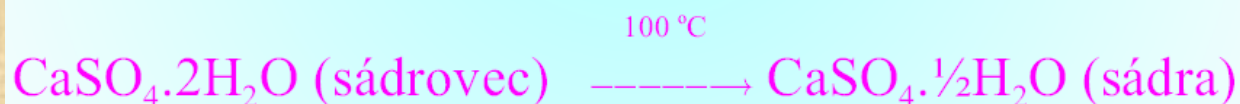
nerozpustný



rozpustný

**Sírany:** málo rozpustné sloučeniny

**CaSO<sub>4</sub>** – jeho přítomnost ve vodě způsobuje její trvalou tvrdost



Pozn.: Nedodržení režimu dehydratace vede ke vzniku bezvodého CaSO<sub>4</sub>, který pak vede k tomu, že sádra netuhne.

**BaSO<sub>4</sub>** (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