

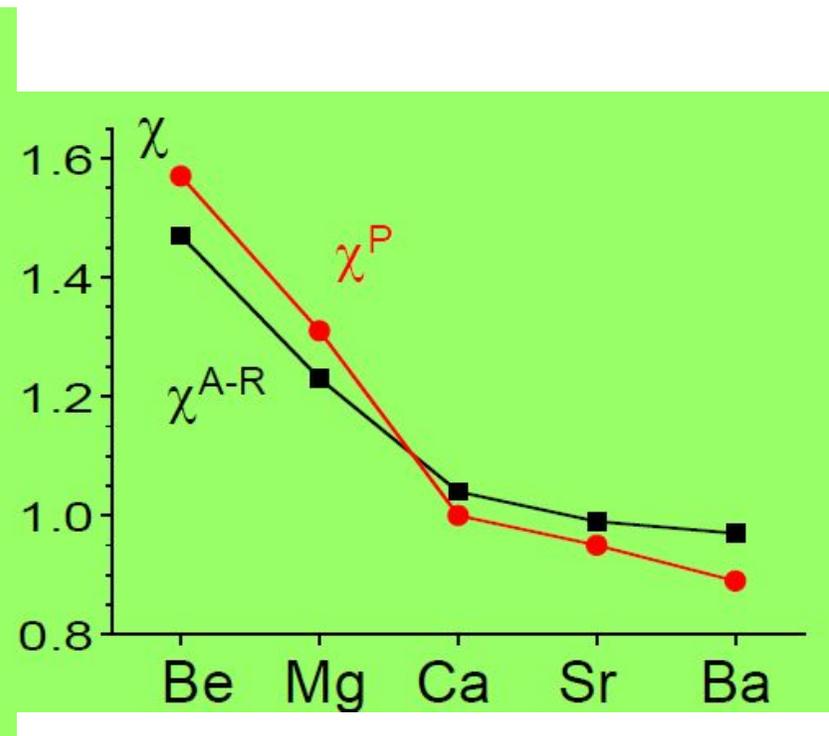
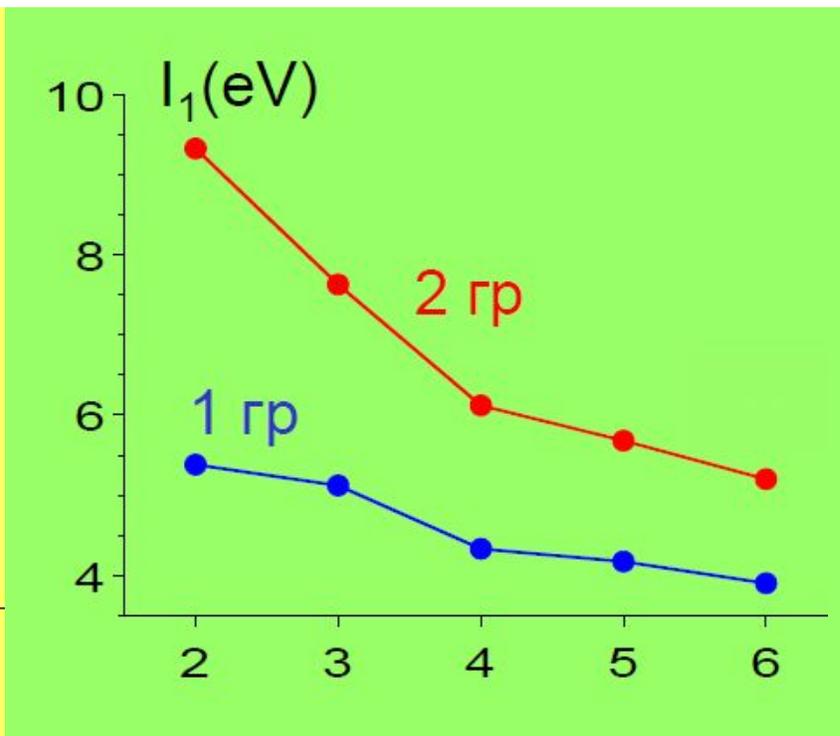
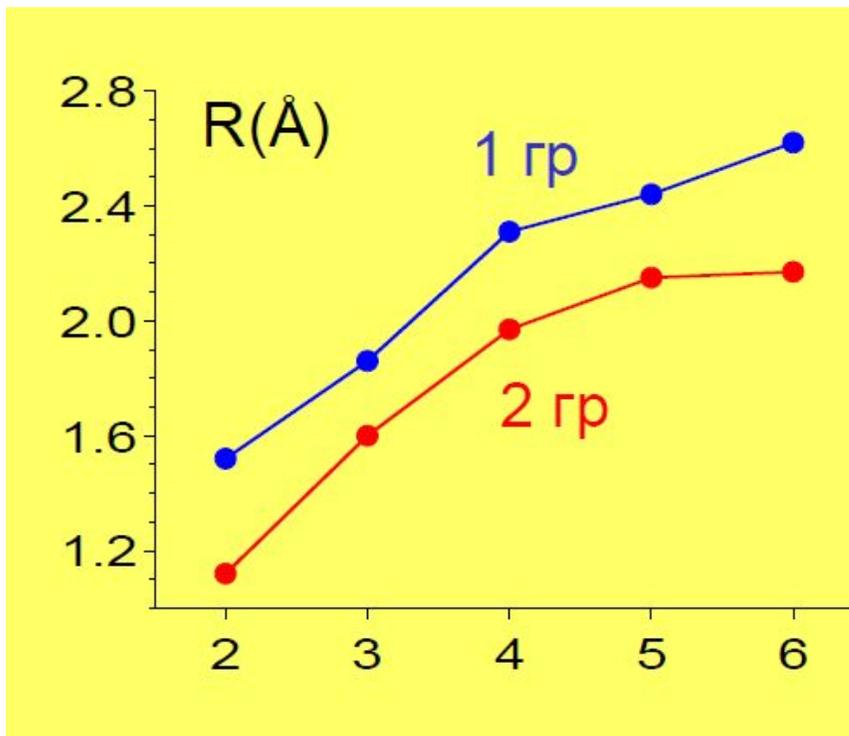
Элементы 2 группы

Лекция № 2

Свойства элементов 2 группы

	Be	Mg	Ca	Sr	Ba	Ca, Sr, Ba – щелочно- земельные металлы.
Электронная конфигурация	[He]2s ²	[Ne]3s ²	[Ar]4s ²	[Kr]5s ²	[Xe]6s ²	Бериллий и магний к щелочно- земельным металлам не относятся.
R_M (Å)	1.12	1.60	1.97	2.15	2.17	
$R_{M^{2+}}$ (Å)	0.27	0.72	1.00	1.18	1.35	
I_1 (эВ)	9.33	7.63	6.12	5.68	5.20	
I_2 (эВ)	18.2	15.0	11.9	11.0	10.0	
χ^P	1.57	1.31	1.00	0.95	0.89	
χ^{A-R}	1.47	1.23	1.04	0.99	0.97	
C.O.	0, +2	0, +2	0, +2	0, +2	0, +2	

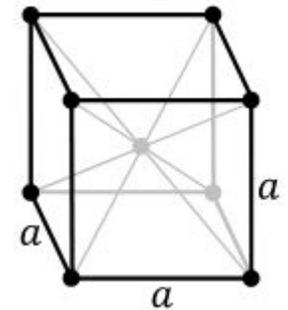
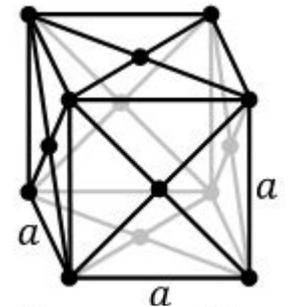
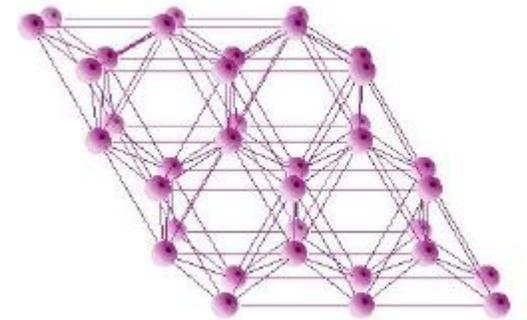
Закономерности изменения радиуса атомов, первого потенциала ионизации и электроотрицательности для элементов 2 группы



Металлы 2 группы

	Be	Mg	Ca	Sr	Ba
Т.пл. (°С)	1280	650	850	768	714
Т.кип. (°С)	2472	1090	1494	1382	1805
d (г/см ³)	1.85	1.74	1.54	2.62	3.51
$E_{M^{2+}/M}$ (В)	-1.85	-2.38	-2.87	-2.89	-2.90
$\Delta_{ат}H^0_{298}$ (кДж/моль)	324	146	178	164	178
Стр. тип	Mg	Mg	Cu	Cu	Fe

Бериллий и магний имеют гексагональную решетку:



Кристаллическая решетка кальция и стронция – гранецентрированная кубическая.

Кристаллическая решетка бария – объемноцентрированная кубическая.

Бериллий. Нахождение в природе и

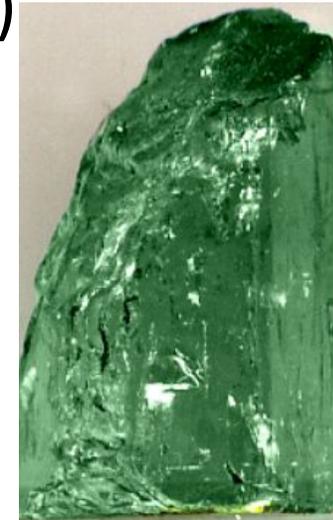
получение

Основной минерал бериллия – берилл $\text{Al}_2(\text{Be}_3[\text{Si}_6\text{O}_{18}])$



Примесь ионов хрома(III) окрашивает берилл в зеленый цвет, что соответствует драгоценному камню изумруд.

Другие разновидности берилла – аквамарин, биксбит (красный изумруд).

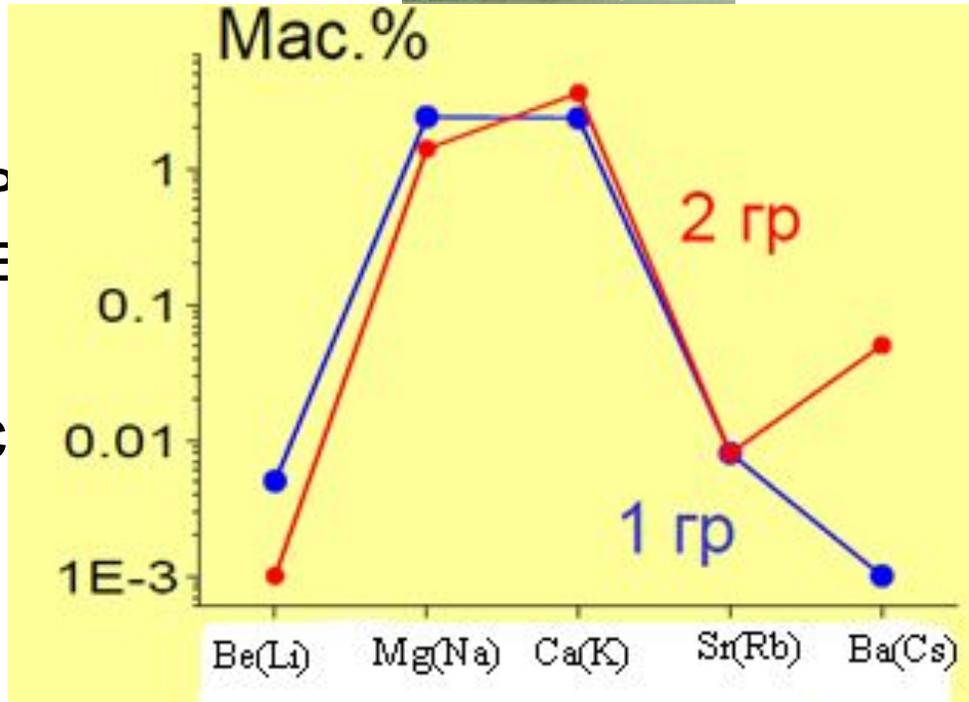


Хризоберилл $\text{Be}(\text{AlO}_2)_2$



Распространенность элементов 2 группы в природе.

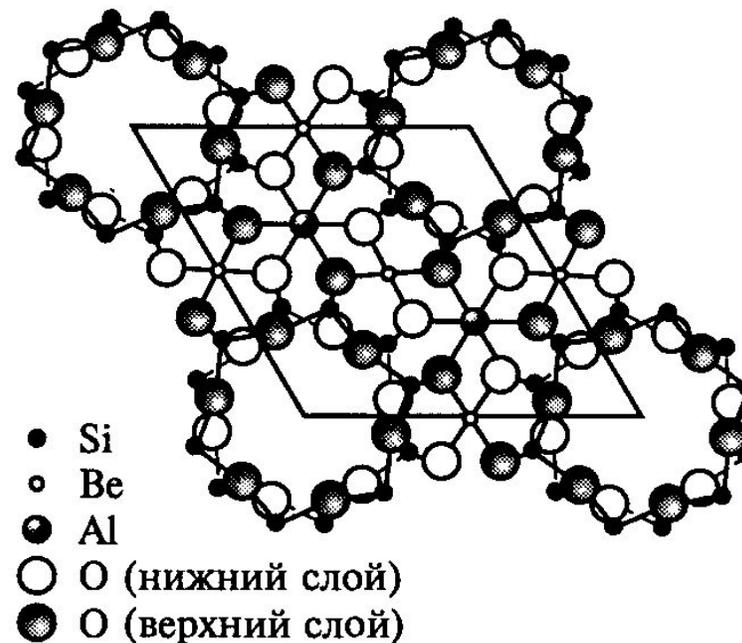
Бериллий встречается достаточно редко $3,8 \cdot 10^{-2} \%$.



Структура берилла

Атомы бериллия находятся в центре тетраэдров $[\text{BeO}_4]$.

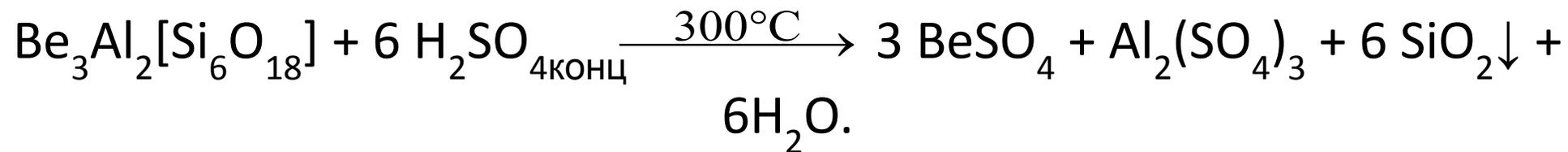
Атомы алюминия в центре октаэдров $[\text{AlO}_6]$.



При переработке берилла возникает задача разделения бериллия и алюминия.

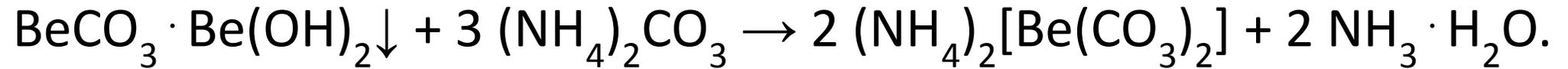
Вскрытие берилла возможно различными методами:

1. Серноокислотный метод

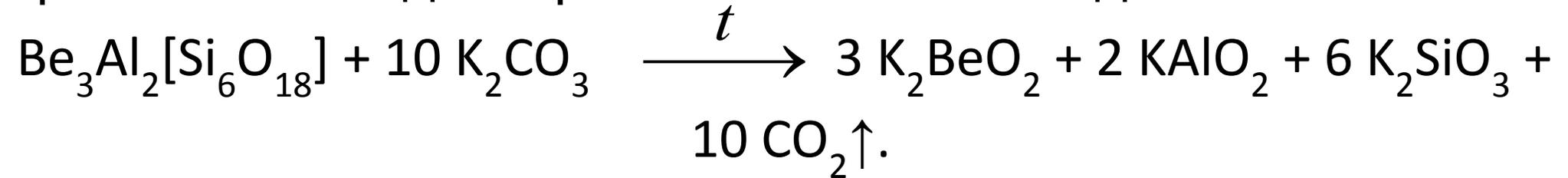


Образовавшийся спек выщелачивают водой.

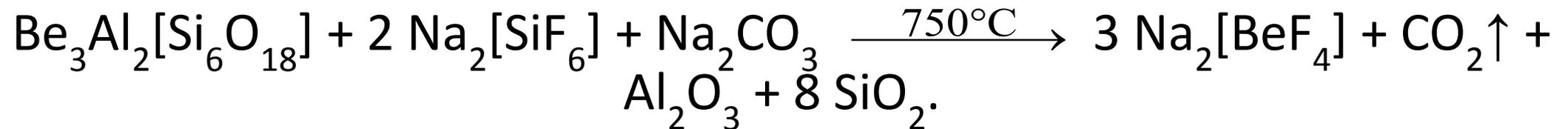
Разделение соединений Be^{2+} и Al^{3+} может быть проведено карбонатным способом. При действии избытка карбоната аммония в осадок выпадает гидроксид алюминия, а в растворе остается карбонатный комплекс бериллия.



2. Щелочной метод – берилл сплавляют с содой или поташом:

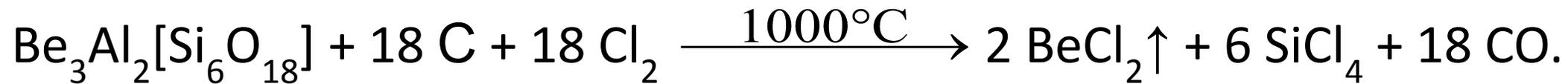


3. Фторидный метод – берилл спекают с гексафторосиликатом натрия при 750°C :



Фторидный комплекс бериллия, в отличие от криолита, хорошо растворим в воде.

4. Хлоридный метод. Берилл нагревают в атмосфере хлора в присутствии угля (1000 °С):

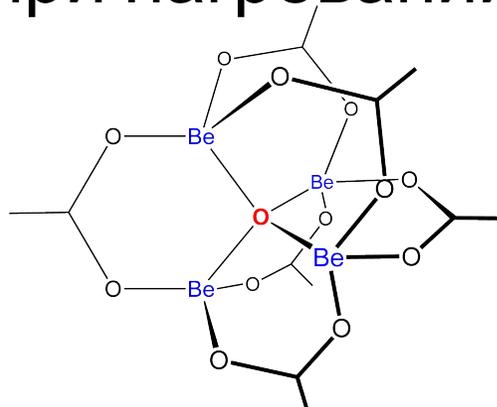


Хлориды бериллия, алюминия и кремния разделяют, используя их различную летучесть.

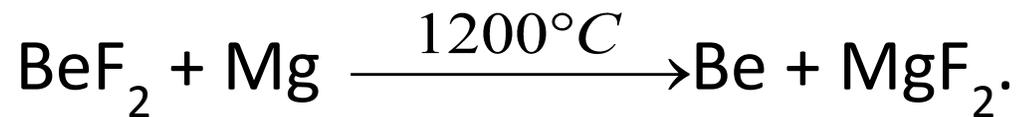
Для разделения бериллия и алюминия можно использовать способность бериллия образовывать сублимирующийся без разложения оксоацетатный комплекс:



Оксоацетатный комплекс алюминия $[\text{Al}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6]^+(\text{CH}_3\text{COO})^-$ имеет ионное строение и при нагревании не переходит в газовую фазу.



Бериллий переводят во фторид и восстанавливают магнием. Бериллий и магний не образуют сплава, т.к. размеры их атомов отличаются более, чем на 10–15 %.



Минералы магния:

Магнезит MgCO_3

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

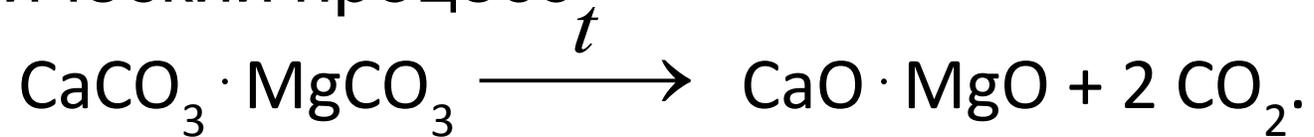
Карналлит $\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$



Магния в природе гораздо больше, чем бериллия (1,4 масс. %)

1. Получение магния из доломита – термический процесс:

Силикотермический процесс



2. Получение магния из карналлита или других источников MgCl_2 (вода соленых озер и т.д.) – электрохимический процесс:

Электролиз расплава MgCl_2



Обязательно надо снижать содержание вредной примеси железа, снижающей коррозионную стойкость магния в десятки раз.

Рафинирование путем промывки флюсами и жидким TiCl_4 .
Возможно рафинирование жидкого магния MnCl_2 и ZrCl_4 .

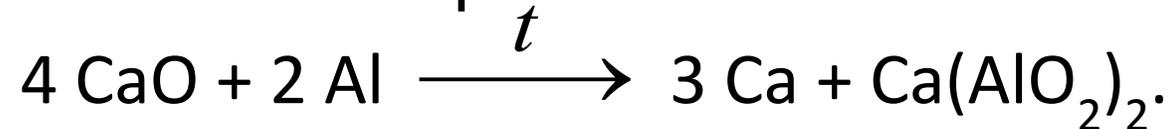
Кальций в природе (1,5 масс.%):

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

CaCO_3 – мрамор, известняк.

Металлический кальций получают в меньших количествах, чем магний. Способы получения:

1. Электролиз расплава CaCl_2
2. Использование алюмотермии



Стронций ($3,8 \cdot 10^{-2} \%$) и барий ($3,9 \cdot 10^{-2}\%$) распространены в меньшей степени, чем магний и кальций.

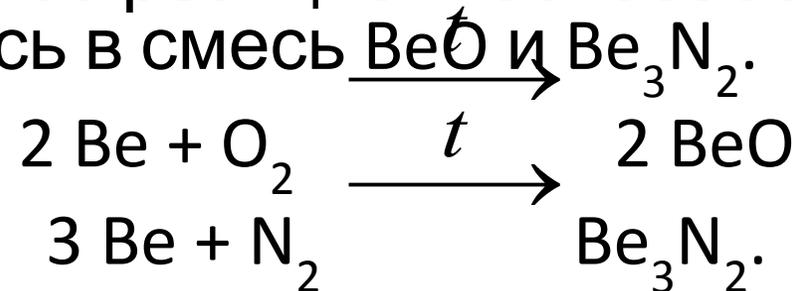
Минералы: Целестин – SrSO_4 , стронцианит – SrCO_3 , барит – BaSO_4 , витерит – BaCO_3 . Получение металлических стронция и бария аналогично получению кальция.

Бериллий и его соединения

Химическая активность бериллия ниже, чем у других элементов группы, хотя $E^\circ(\text{Be}^{2+}/\text{Be}) = -1.68 \text{ В}$ (с.в.э.). Компактный бериллий при комнатной температуре малоактивен. Он не реагирует с водой и водяным паром вплоть до температуры красного каления.

Взаимодействие с кислородом начинается лишь при температурах выше $600 \text{ }^\circ\text{C}$.

Порошок бериллия более реакционноспособен: он горит ярким пламенем, превращаясь в смесь BeO и Be_3N_2 .

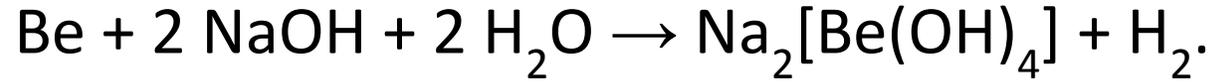


BeO_2 неизвестен!

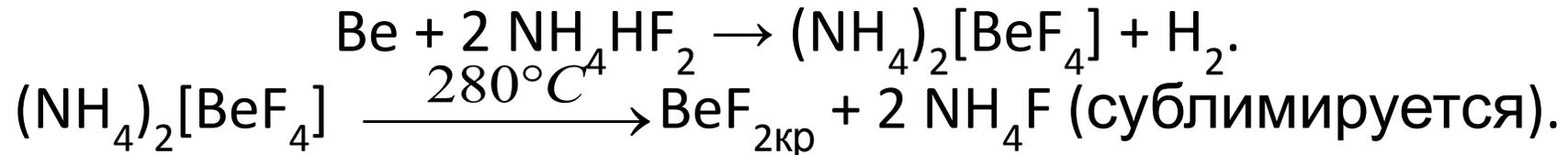
Галогены реагируют с бериллием при температурах выше $600 \text{ }^\circ\text{C}$, халькогены – при еще более высоких температурах. Реакция с аммиаком возможна при $t > 1200 \text{ }^\circ\text{C}$ (продукт Be_3N_2), с углеродом – при $t > 1700 \text{ }^\circ\text{C}$ (Be_3C).

Бериллий реагирует с разбавленными растворами кислот (HCl, H₂SO₄, HNO₃), но пассивируется концентрированной HNO₃.

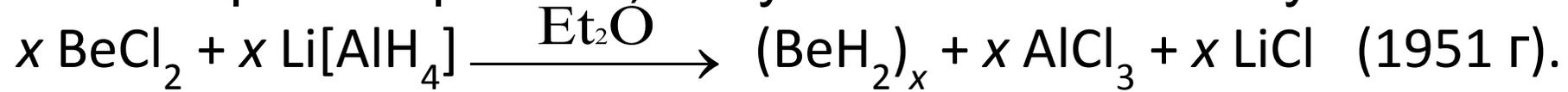
Взаимодействует с растворами щелочей:



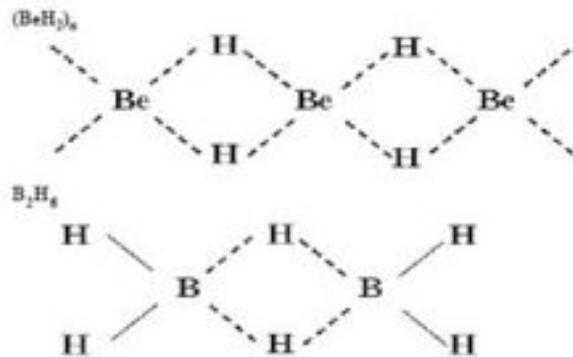
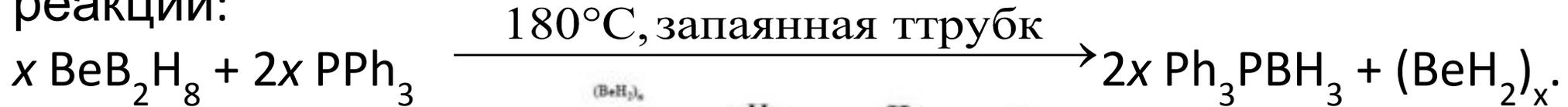
Растворяется в водном растворе NH₄HF₂ (реакция имеет значение для получения безводного BeF₂ и очистки⁴ бериллия):



С водородом Be непосредственно не реагирует. Гидрид бериллия, имеющий полимерное строение, получают косвенным путем:

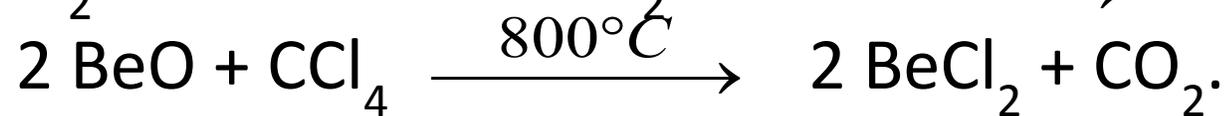
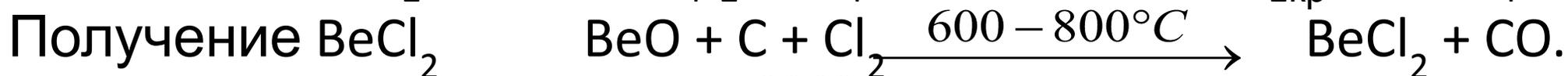


Более чистый продукт может быть получен пиролизом BeBu^t₂ или по реакции:



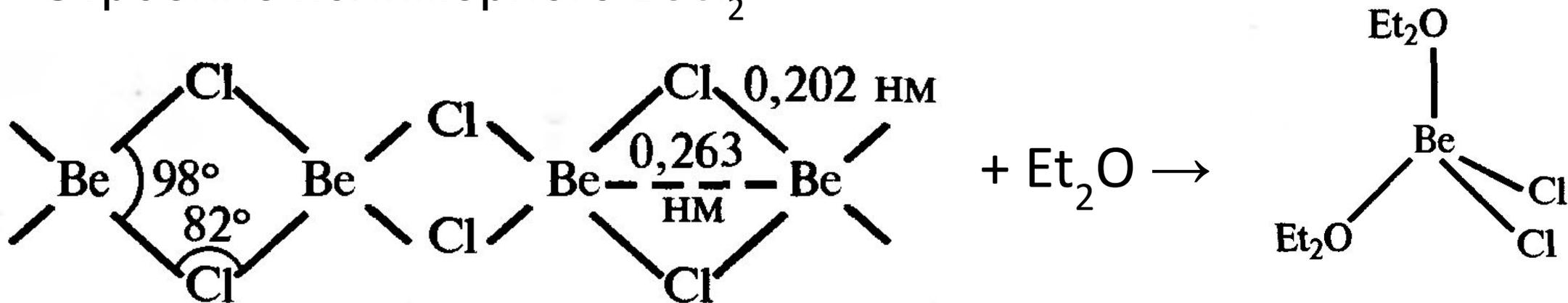
Галогениды бериллия

Безводные галогениды бериллия нельзя получить из водных растворов из-за образования гидратов и их последующего гидролиза.



BeF_2 – стеклообразный материал, который с трудом кристаллизуется ($KЧ(\text{Be}) = 4$). Известны многочисленные комплексные фториды $\text{BeCl}_2 + 4 \text{NH}_4\text{F} \rightarrow (\text{NH}_4)_2[\text{BeF}_4] + 2 \text{NH}_4\text{Cl}.$

Строение полимерного BeCl_2



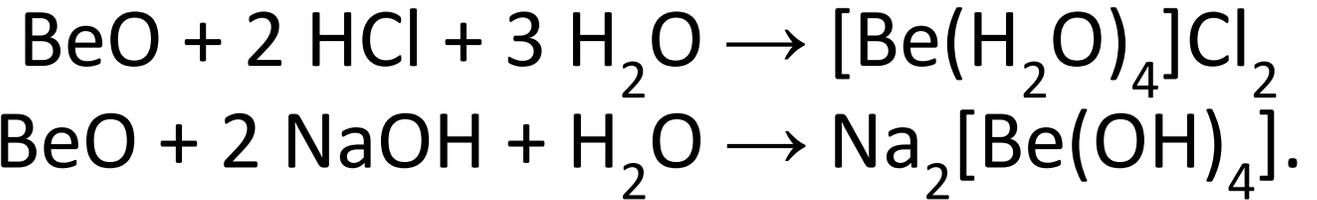
Оксиды и гидроксиды бериллия

Т. пл., °С	2470
$\Delta_f H^0_{298}$, кДж/моль	-598
Твердость	9.0
К.ч. металла	4

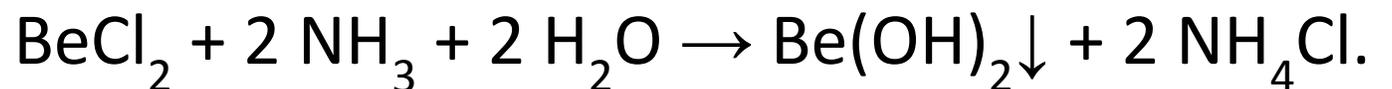


BeO

BeO амфотерен и растворяется как в кислотах, так и в щелочах:

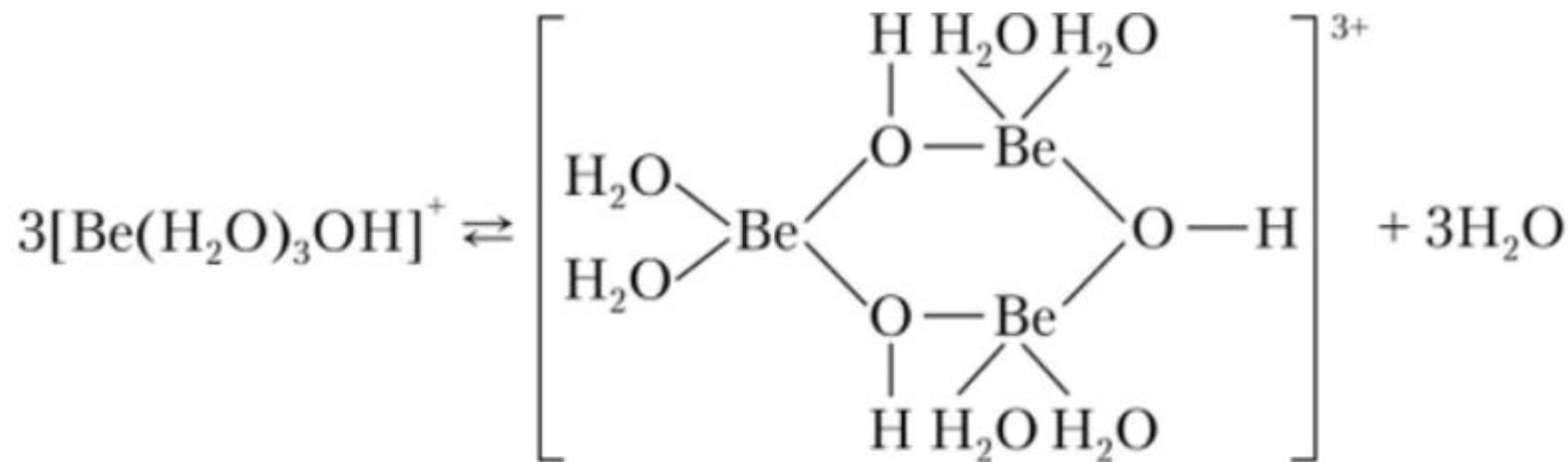


Гидроксид бериллия имеет полимерное строение (оляция – связь через мостиковые OH-группы). Он также амфотерен.



Соли кислородсодержащих кислот бериллия

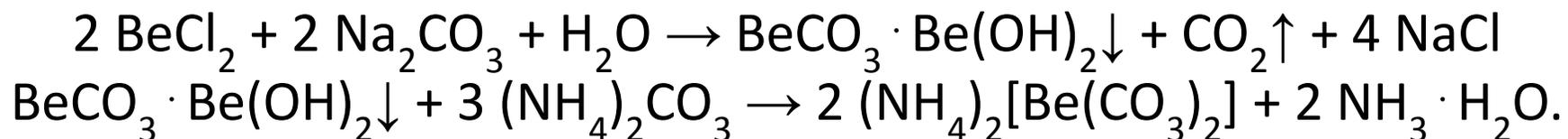
Большинство солей бериллия хорошо растворимы в воде и заметно гидролизуются при комнатной температуре:



Образование полимерных продуктов гидролиза (оляция).



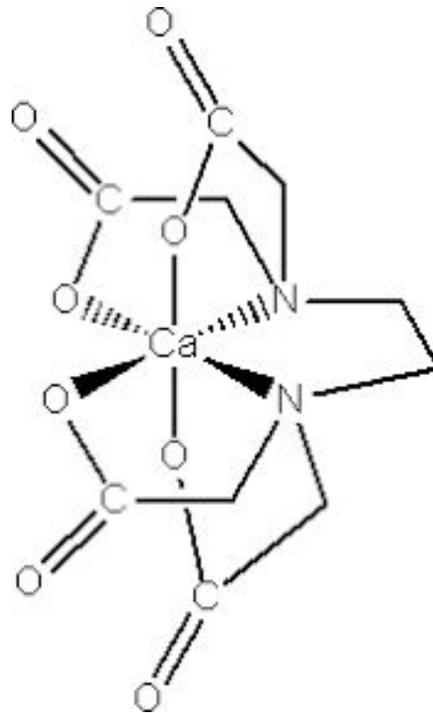
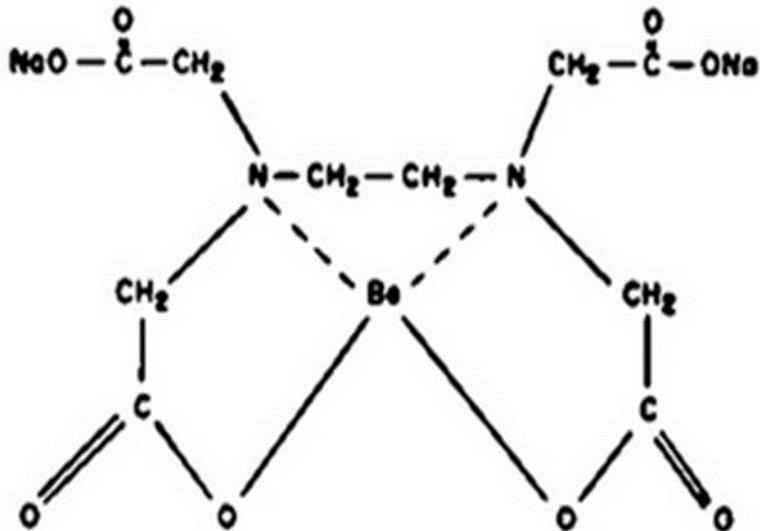
Взаимное усиление гидролиза:



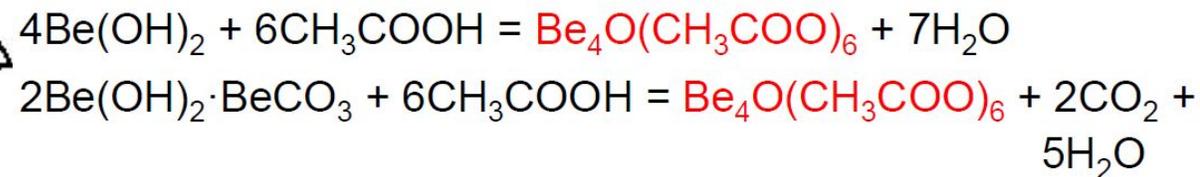
Координационные соединения бериллия

Ве более склонен, по сравнению с другими элементами группы, к образованию координационных соединений ($\text{Na}_2[\text{BeF}_4]$), $\text{Na}_2[\text{Be}(\text{OH})_4]$, $\text{Na}_2[\text{Be}(\text{CO}_3)_2]$) и т.д., но координационное число равно 4 и не может быть выше!

По этой причине комплекс Ве(II) с ЭДТА не столь устойчив, как у магния и кальция.



*Бериллий образует
летучие
координационные
соединения*



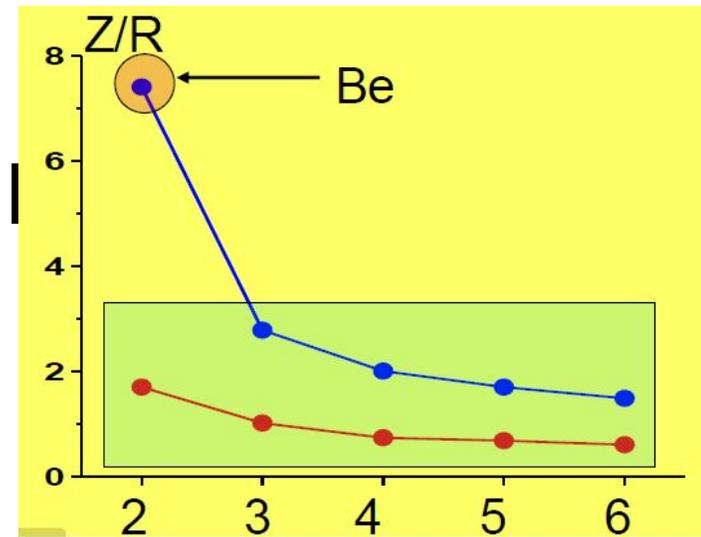
Особенности химии берилла

Причины:

1. Малый радиус атома и иона бериллия.
2. Больше, по сравнению с другими элементами группы, значение электроотрицательности, большая доля ковалентности в соединениях.

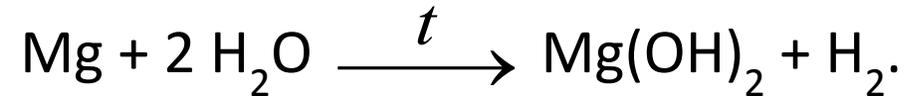
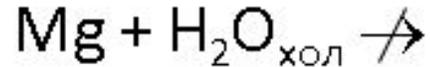
Проявление:

1. Меньшая химическая активность Be, способность к пассивации ($\text{HNO}_{3\text{конц}}$).
2. Амфотерность оксида и гидроксида бериллия.
3. Склонность к образованию координационных соединений, но КЧ ограничено 4.
4. Летучесть некоторых координационных соединений ($[\text{Be}_4\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6]$).
5. Растворимость BeF_2 в воде (по сравнению со фторидами других элементов группы).

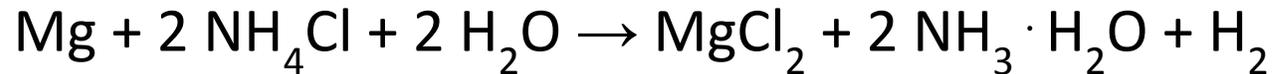
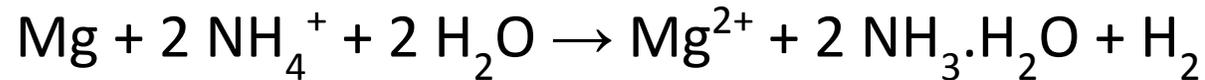
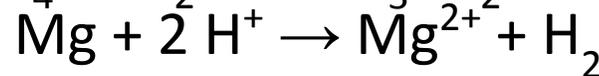
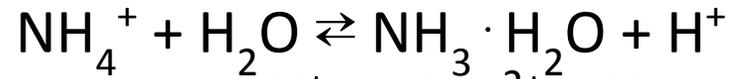


Магний

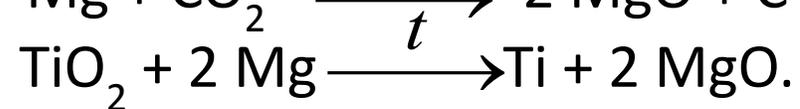
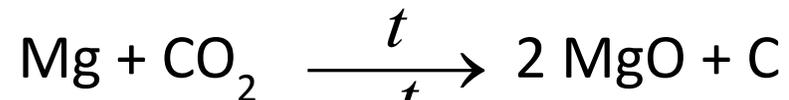
Магний – гораздо более активный по сравнению с бериллием металл ($E^\circ(\text{Mg}^{2+}/\text{Mg}) = -2,36 \text{ В(с.в.э.)}$), но химическая активность снижена существованием на поверхности металла оксидной пленки.



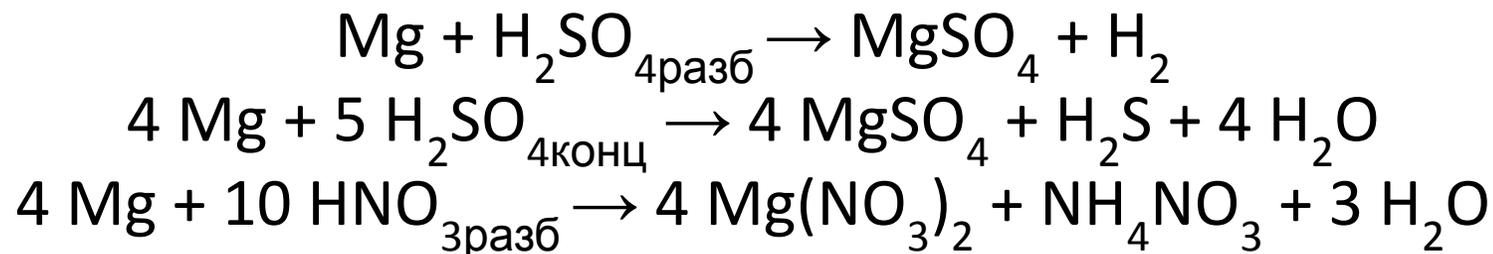
В присутствии солей аммония магний растворяется и в холодной воде (растворение в продуктах гидролиза):



При повышенных температурах химическая активность магния существенно возрастает:



Магний, будучи активным металлом, реагирует с растворами кислот:



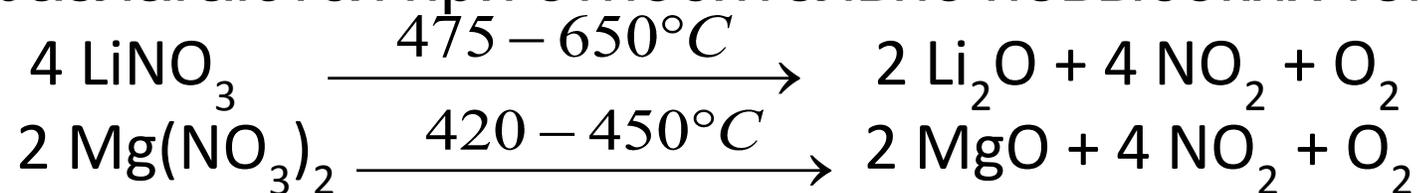
Но магний не реагирует с плавиковой кислотой из-за низкой растворимости пленки MgF_2 .

При горении магния на воздухе вместе с оксидом образуются значительные количества нитрида.

Диагональное сходство Li и Mg

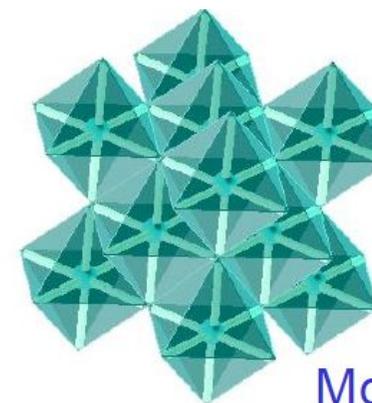
Причина: близость значения Z/R .

1. Реагируют с N_2 .
2. Не образуют пероксидов при взаимодействии с O_2 .
3. Образуют малорастворимые фториды.
4. Нитраты разлагаются при относительно невысоких температурах:



Оксиды магния и щелочно-земельных металлов

	MgO	CaO	SrO	BaO
Т. пл., °С	2850	2614	2420	1920
$\Delta_f H^0_{298}$, кДж/моль	-602	-636	-590	-558
Твердость	6.5	4.5	3.5	3.0
К.ч. металла	6	6	6	6



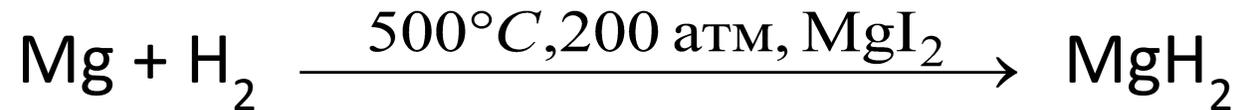
MgO – BaO

Оксиды магния и щелочно-земельных металлов обладают основным характером.

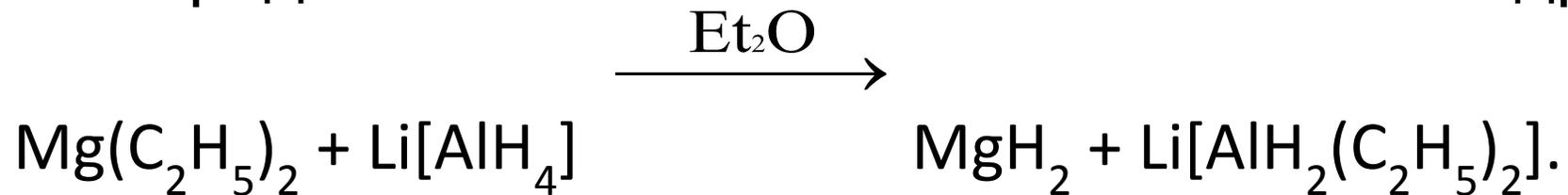
Однако прокаливание MgO, как и BeO, приводит к снижению реакционной способности.

Гидрид магния

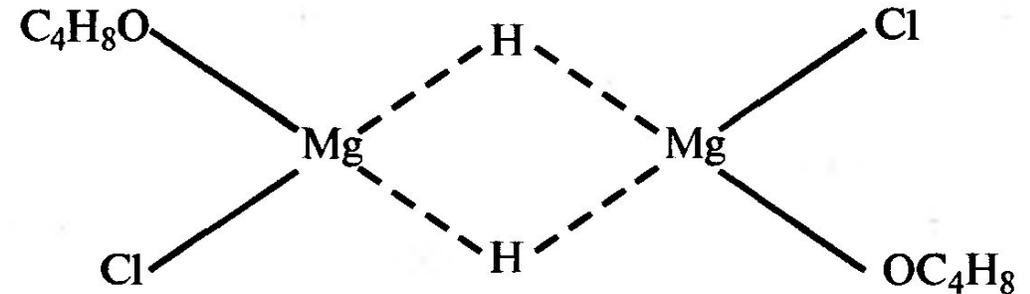
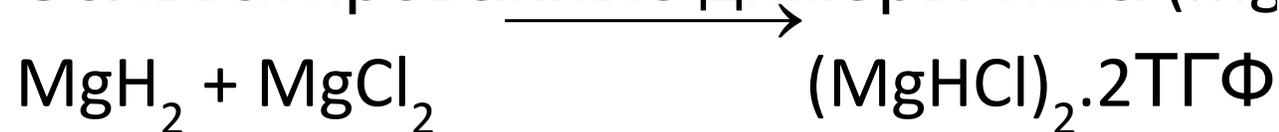
В отличие от гидрида бериллия, гидрид магния может быть получен из элементов, хотя и в жестких условиях:



Хотя более предпочтительно использование алюмогидрида лития:

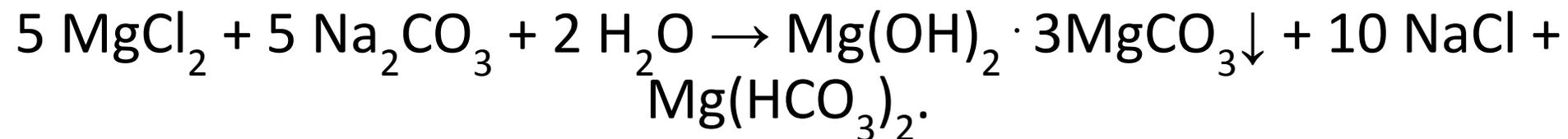


Сольватированные димеры типа $(\text{Mg}^{\text{II}}\text{HCl})_2 \cdot 2\text{ТГФ}$.

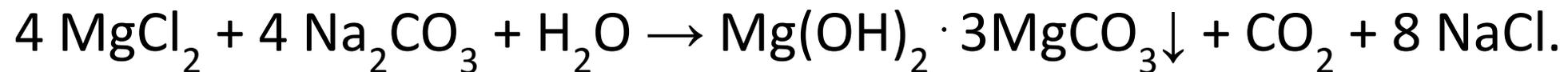


Соли магния

В водном растворе соли магния гидролизуются, хотя и в значительно меньшей степени по сравнению с солями бериллия:



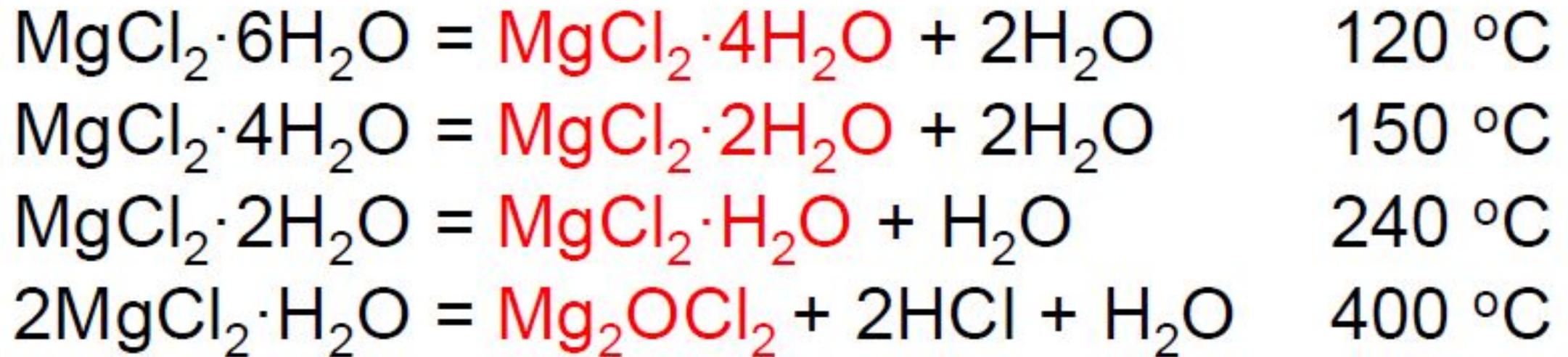
В упрощенном виде:



Замена раствора карбоната натрия (pH = 11,5) на раствор гидрокарбоната натрия (pH = 8,5) позволяет осадить карбонат магния:

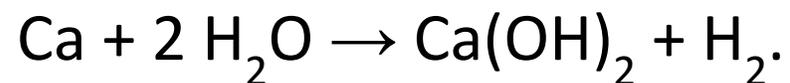


*Обезвоживание кристаллогидратов
хлорида магния. Образование
оксогалогенидов*

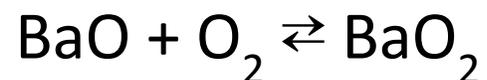


Щелочно-земельные металлы

1. Реагируют с водой при комнатной температуре:



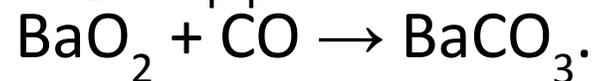
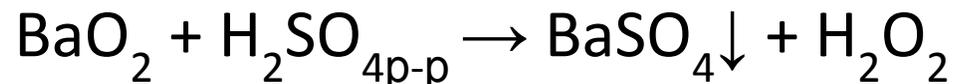
2. Реагируют с кислородом. Для бария возможно образование пероксида:



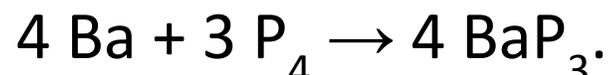
Прокаливание $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$, BaCO_3 или $\text{Ba}(\text{OH})_2$ в токе воздуха в присутствии следов воды.



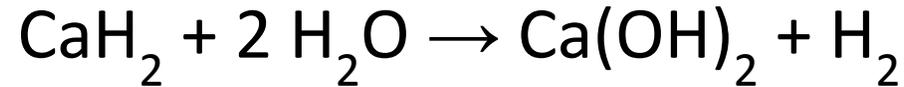
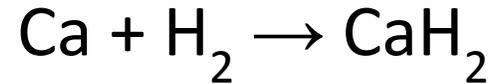
Пероксиды кальция и стронция, хотя и известны, получают в более жестких условиях.



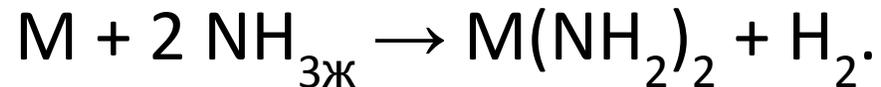
3. Энергично реагируют с галогенами, серой, фосфором:



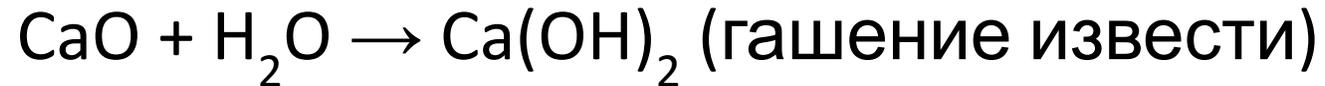
4. Образуют солеподобные гидриды



5. Растворяются в жидком аммиаке, растворы медленно разлагаются:



Оксиды щелочно-земельных металлов непосредственно реагируют с водой:



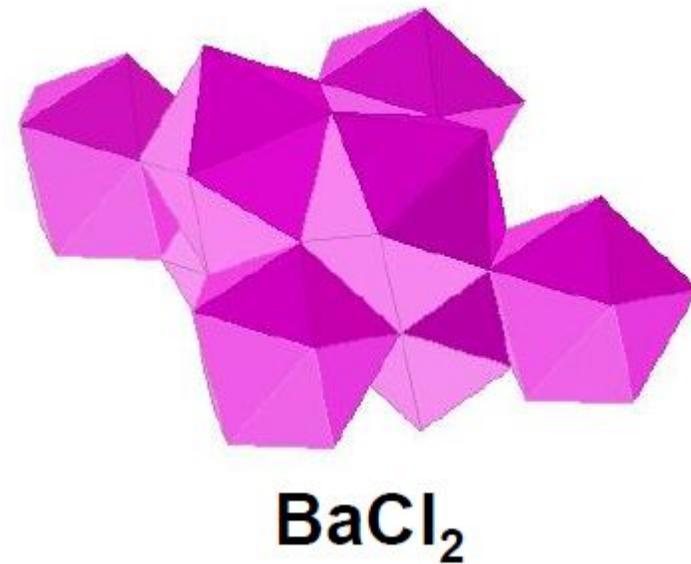
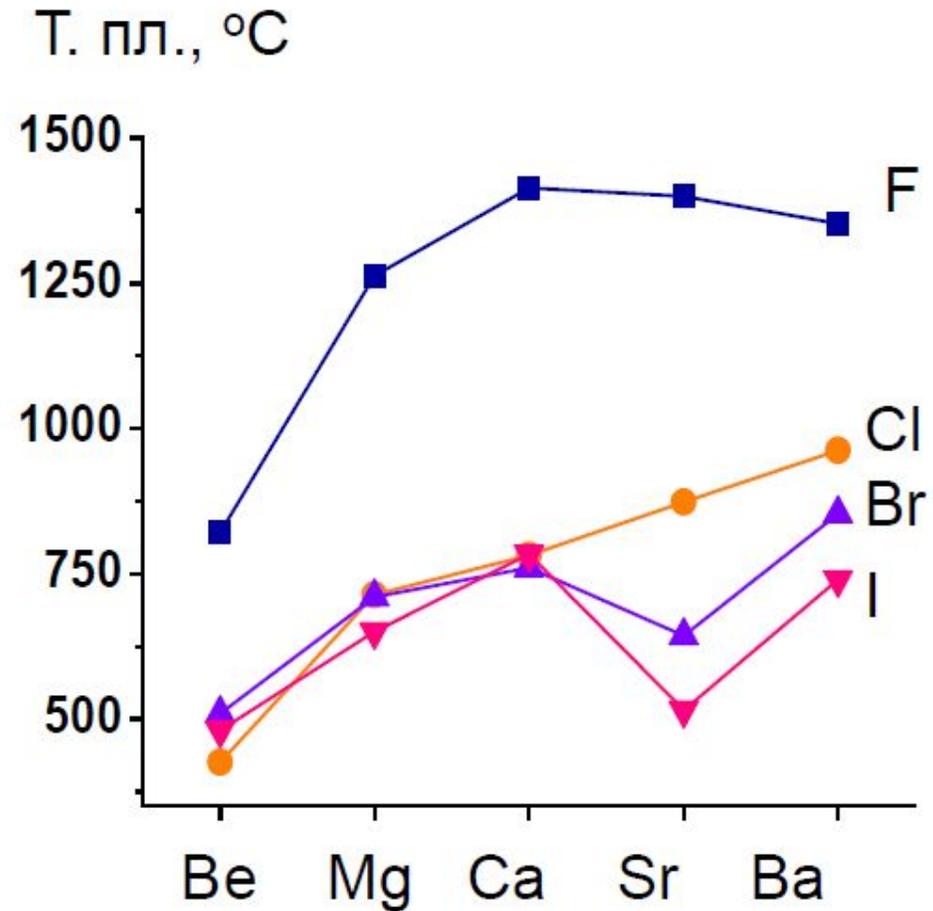
Ca(OH)_2 , Sr(OH)_2 и Ba(OH)_2 растворимы в воде.



Увеличение силы основания

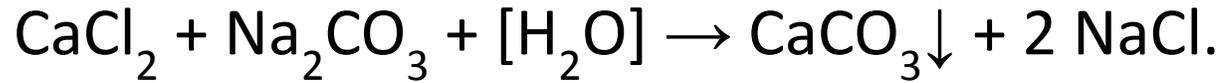


Галогениды щелочно-земельных металлов



Соли щелочно-земельных металлов

1. Растворимые соли гидролизу практически не подвергаются



2. По сравнению с щелочными металлами, нерастворимых солей гораздо больше.

Нерастворимы сульфаты. В ряду $\text{CaSO}_4 - \text{SrSO}_4 - \text{BaSO}_4$ растворимость уменьшается.

$$\text{ПР} (\text{CaSO}_4) = 2,5 \cdot 10^{-5}$$

$$\text{ПР} (\text{SrSO}_4) = 3,2 \cdot 10^{-7}$$

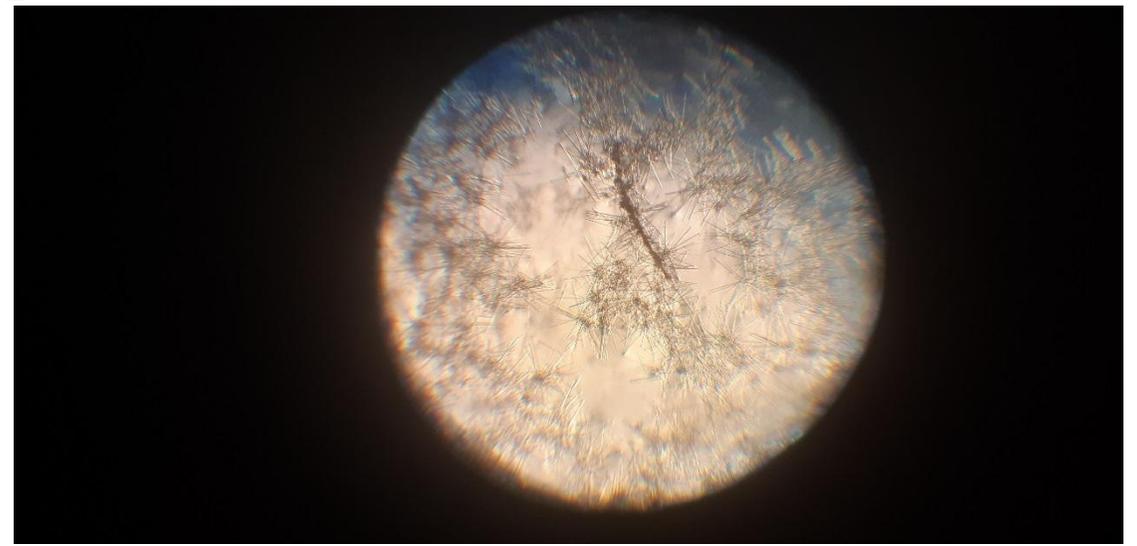
$$\text{ПР} (\text{BaSO}_4) = 1,1 \cdot 10^{-10}$$

Из водных растворов выпадает $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, сульфаты стронция и бария не образуют кристаллогидратов.

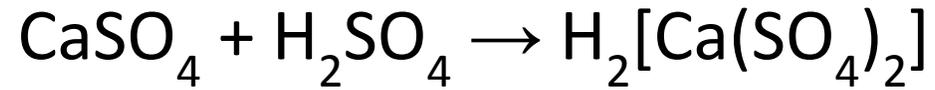
$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ – гипс

$\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ – жженный гипс, алебастр

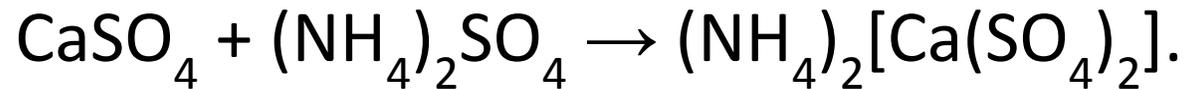
CaSO_4 - ангидрит



CaSO_4 растворяется в концентрированной серной кислоте:

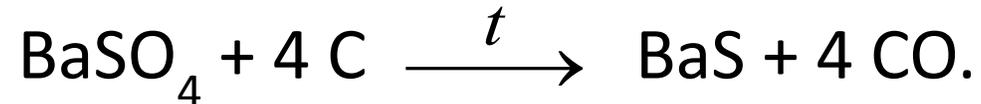


и даже в концентрированном растворе сульфата аммония:

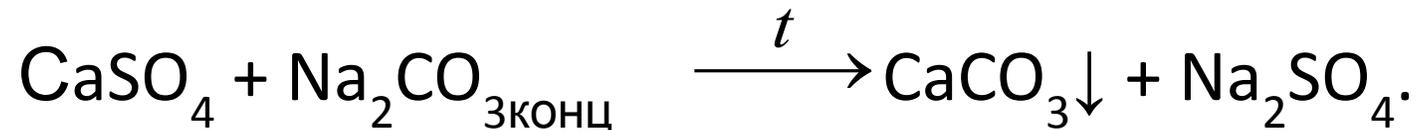


Способы перевода сульфатов щелочно-земельных металлов в растворимое состояние:

1. Восстановительный обжиг



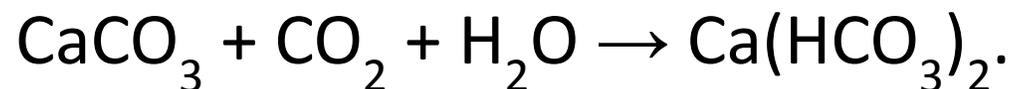
2. Содовые вытяжки



У щелочно-земельных металлов нерастворимы ортофосфаты и гидрофосфаты, а дигидрофосфаты растворимы:



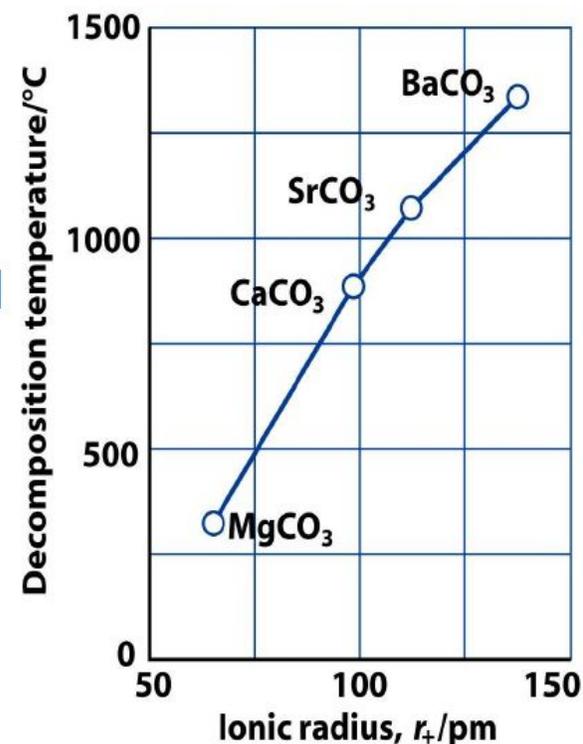
Нерастворимы карбонаты, но гидрокарбонаты растворимы:



Гидрокарбонаты щелочно-земельных металлов (и магния) разлагаются при кипячении раствора:



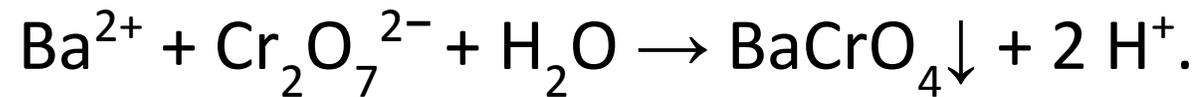
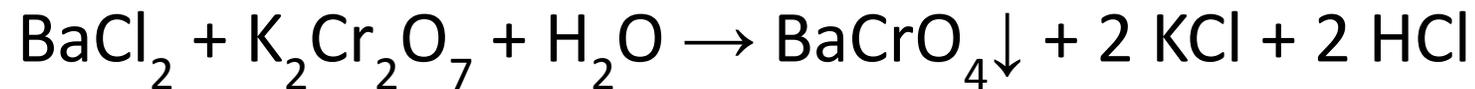
Сами карбонаты щелочно-земельных металлов разлагаются на оксид и CO_2 при более высоких температурах:



Растворимость хроматов щелочно-земельных металлов также резко уменьшается от кальция к барию:

ПР (CaCrO_4) = $7,1 \cdot 10^{-4}$, ПР (SrCrO_4) = $3,6 \cdot 10^{-5}$, ПР (BaCrO_4) = $1,2 \cdot 10^{-10}$.

При взаимодействии растворимых солей бария с бихроматами происходит выпадение хромата бария:

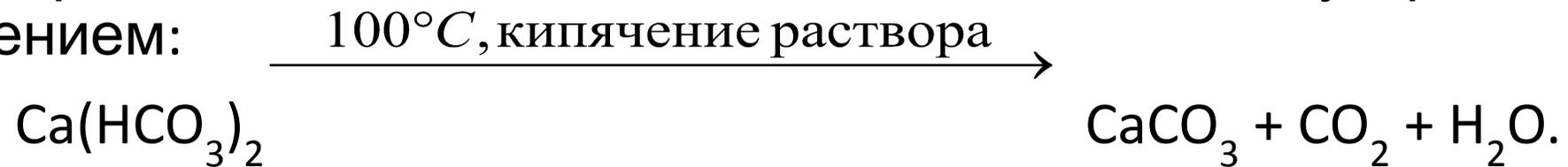


В раствор добавляют ацетат натрия для связывания ионов водорода. Хромат бария имеет низкое ПР, поэтому он нерастворим в образующемся ацетатном буфере. Хроматы кальция и стронция в нем растворяются, а поэтому образования осадка не происходит.

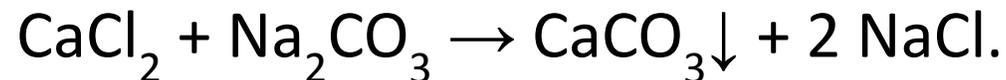
Жесткость воды

Жесткость воды (ммоль экв/л) вызвана присутствием растворимых солей кальция и магния. Следствие – возможность образования осадков и взвесей.

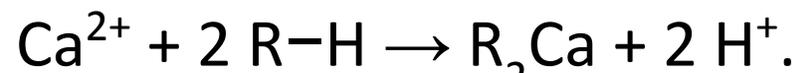
Временная жесткость воды вызвана присутствием гидрокарбонатов магния и кальция. Она может быть устранена кипячением:



Постоянная жесткость вызвана присутствием других солей (хлоридов, сульфатов). Она может быть устранена добавлением соды:

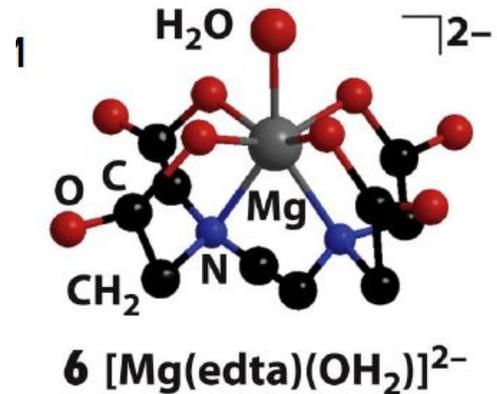


Но гораздо более перспективно пропускание воды через катионообменные смолы:



Координационные соединения магния и щелочно-земельных металлов

Магний и кальций образуют относительно устойчивые комплексы с полидентатными лигандами.



Стронций и барий образуют комплексы с краун-эфирами (по аналогии с щелочными металлами).

Применение

Be: в качестве нейтронных отражателей
для изготовления легких и прочных сплавов

Mg: в авиастроении
в медицине
в пиротехнике
в органическом синтезе

Ca: в оптике (CaF_2)
в металлургии
в медицине (фосфаты)
в производстве соды, цемента и бетона

Sr: в пиротехнике

Ba: для поглощения рентгеновских лучей
в красках и пигментах, пиротехнике

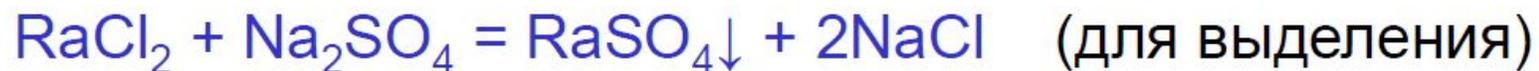


Цемент

- **Цемент** (*caementum* — «щебень, битый камень») — искусственное неорганическое гидравлическое вяжущее вещество.
- Портландцемент получается при нагревании известняка и глины или других материалов сходного валового состава и достаточной активности до температуры 1450...1480 °С.
- Типичный клинкер имеет примерный состав 67% CaO, 22% SiO₂, 5% Al₂O₃, 3% Fe₂O₃, 3% других компонентов и обычно содержит четыре главные фазы, называемые **алит, белит, алюминатная фаза и алюмоферритная фаза**.
- Алит (Ca₃SiO₅) является наиболее важной составляющей всех обычных цементных клинкеров. Алит относительно быстро реагирует с водой и в нормальных цементах из всех фаз играет наиболее важную роль в развитии прочности.

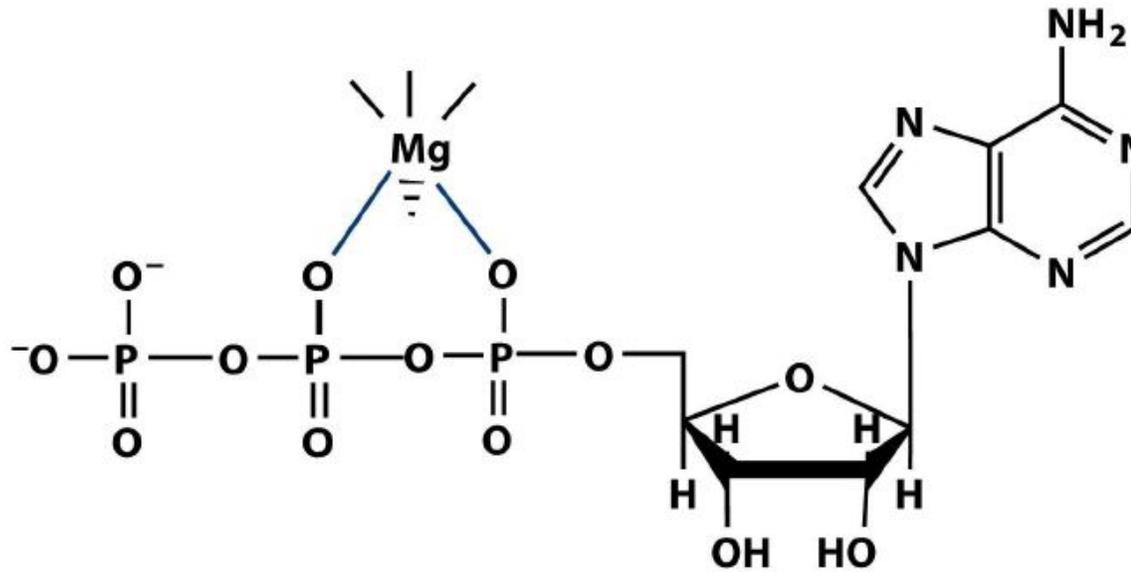
Радий и его свойства

1. **Ra** – металл, т.пл. 960 °С, т.кип. 1535 °С, $d = 5.0 \text{ г/см}^3$
2. Самый устойчивый изотоп **^{226}Ra** ($\tau_{1/2} = 1622$ года),
в природе – как промежуточный продукт распада ^{238}U ,
 α -эмиттер
3. Химически очень активен, реагирует с O_2 , N_2 при н.у.
4. Изоструктурен барию (стр. тип $\alpha\text{-Fe}$)
5. **$\text{Ra}(\text{OH})_2$** умеренно растворим,
более сильное основание, чем $\text{Ba}(\text{OH})_2$
6. Нерастворимые соли:



Биологическая роль Mg, Ca

1. АТФ существует в виде комплекса с Mg^{2+}



1 Mg-ATP complex

Structure 26-1
Shriver & Atkins Inorganic Chemistry, Fourth Edition
© 2006 by D. F. Shriver, P. W. Atkins, T. L. Overton, J. P. Rourke, M. T. Weller, and F. A. Armstrong

2. Фосфаты Ca^{2+} вместе с коллагеном формируют кости

3. Поглощение CO_2 Mg-карбоксилазой

