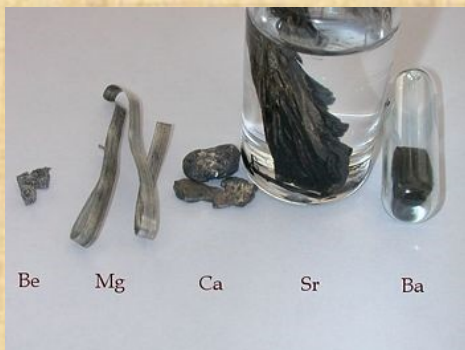


# 2. skupina PS, $ns^2$

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



Kovy alkalických zemin



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

# Některé fyzikální vlastnosti prvků 2. skupiny PS



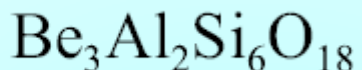
| Prvek                                | Be          | Mg    | Ca    | Sr    | Ba     | Ra     |
|--------------------------------------|-------------|-------|-------|-------|--------|--------|
| atomové číslo                        | 4           | 12    | 20    | 38    | 56     | 88     |
| hustota (g cm <sup>-3</sup> )        | 1,848       | 1,738 | 1,55  | 2,63  | 3,62   | 5,5    |
| teplota tání C                       | <b>1287</b> | 649   | 839   | 768   | 727    | 700    |
| teplota varu C                       | <b>2500</b> | 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<br>(Allred-Rochow) | 1,47        | 1,20  | 1,04  | 0,99  | 0,97   | 0,97   |

# Beryllium



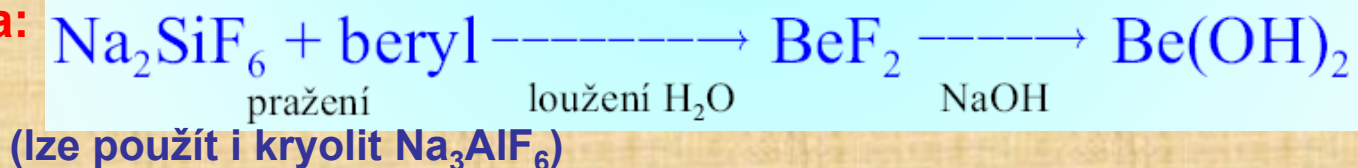
Výskyt beryllia:

Beryl



smaragd 2 % Cr

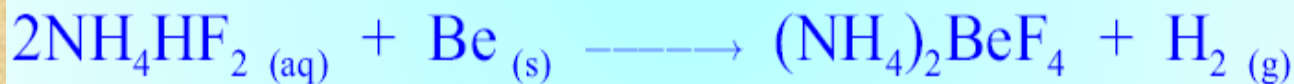
Výroba beryllia:



- 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  $\text{H}_2$ , 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**

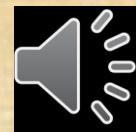


Přímé reakce beryllia:



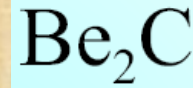
hydrogendifluorid amonný

tetrafluoroberyllnan amonný



# Sloučeniny beryllia

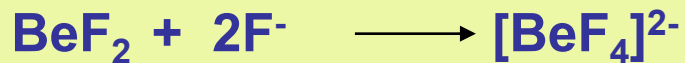
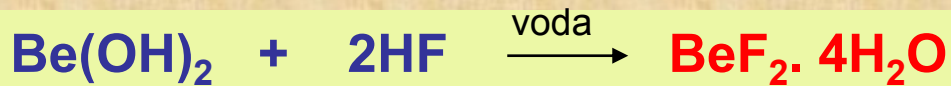
Jednoduché sloučeniny beryllia:



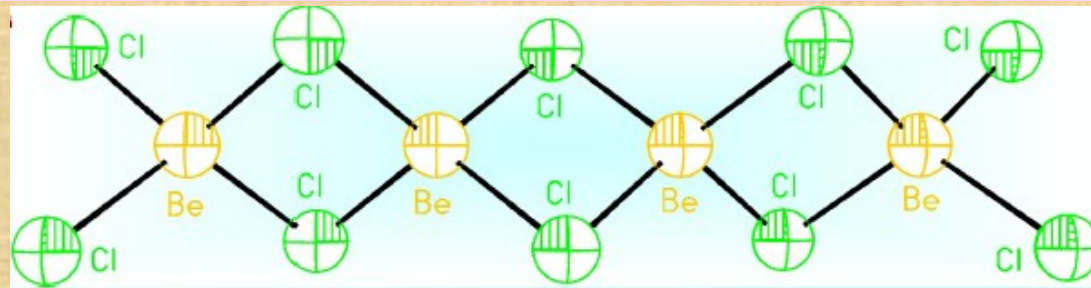
b.t. 2570 °C

Mohsova stupnice tvrdosti 9

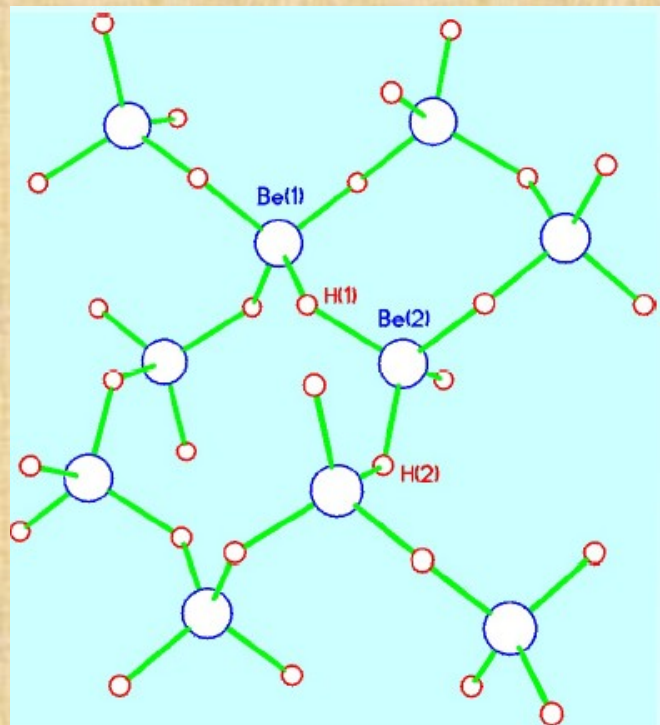
Halogenidy beryllia



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



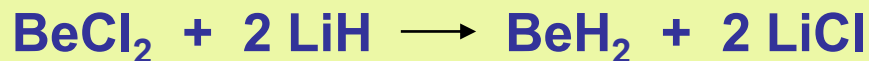
# Hydrid beryllnatý



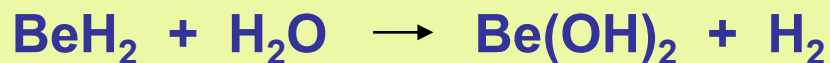
vysoce polymerní

výskyt elektronově deficitních vazeb

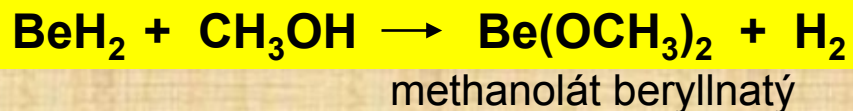
**Příprava:** (nelze připravit přímou syntézou)



**Hydrolýza:**



**Solvolýza:** zde konkrétně methanolýza

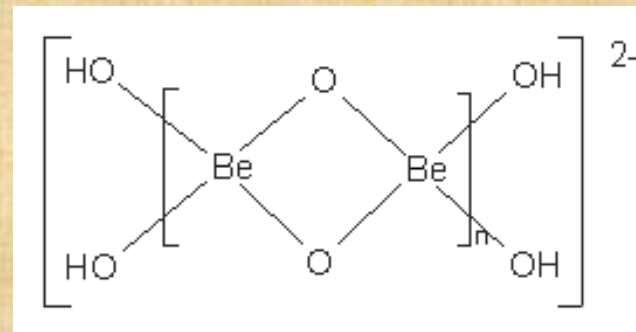
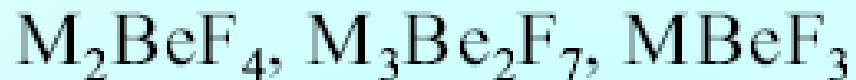


**Pozor !!! Rozpuštěné sloučeniny beryllia jsou jedovaté.**

# Komplexní sloučeniny beryllia

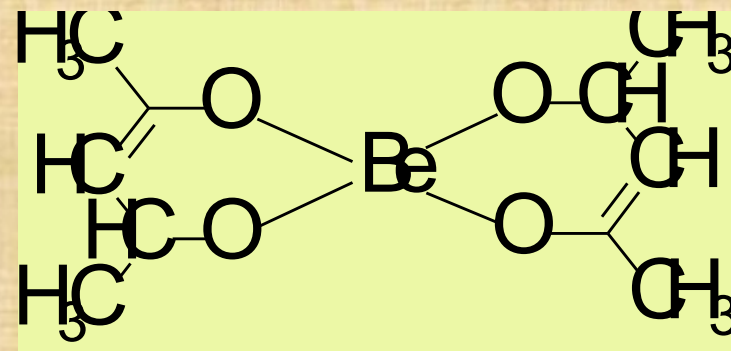
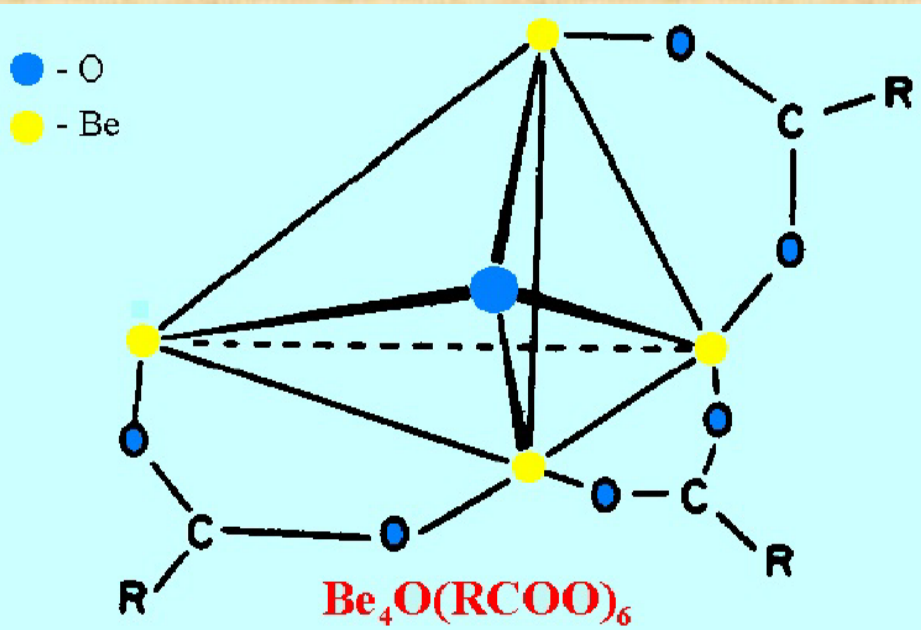
Ve vodě sloučeniny beryllnaté pomalu hydrolyzují:  $\Rightarrow [\text{Be}(\text{OH})]_n^{n+}$

**Komplexní fluoridy:**



polyjaderná částice

**Další komplexy:**



acetylacetonát beryllnatý

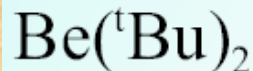


# Organokovové sloučeniny beryllia

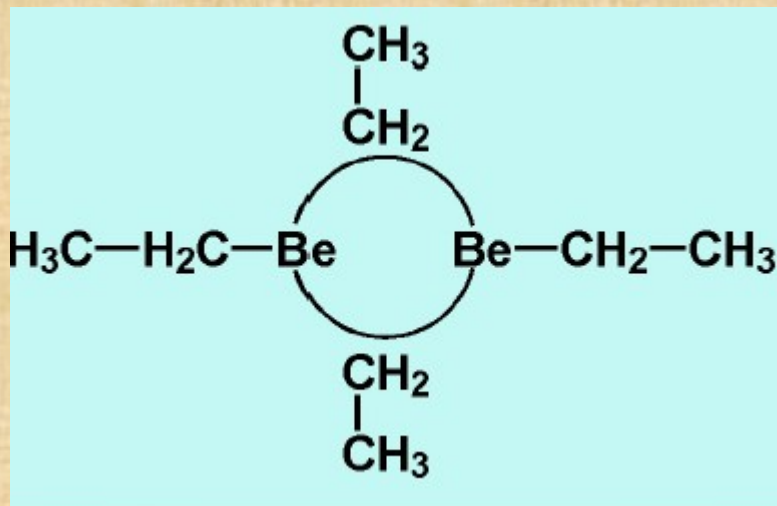
(přímá vazba Be – C)



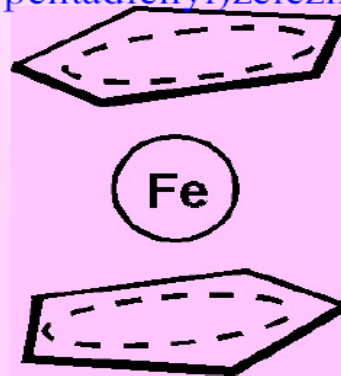
dimethylberyllium



bis(terc. butyl)beryllium

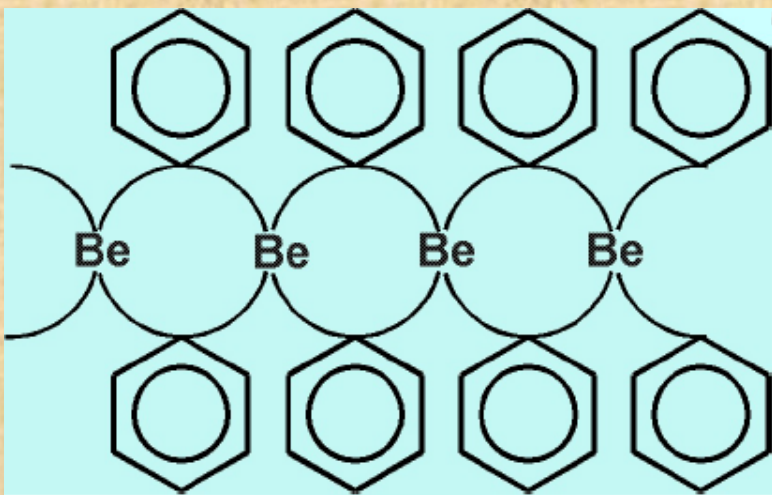


$[\text{Fe}^{\text{II}}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2]$   
bis(cyklopentadienyl)železnatý komplex



sendvičový typ komplexu

$\eta$  - tento symbol vyznačuje tzv. hapticitu, tj. skutečnost, že ligand je tvořen delokalizovaným  $\pi$  elektronovým systémem, číslo pak vyjadřuje počet elektronů tvořících tento delokalizovaný systém



Polyjerné sloučeniny, obsahují elektronově deficitní vazby, podrobněji o nich v chemii beru

# Použití beryllia a jeho sloučenin

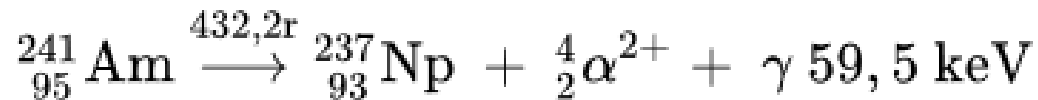
➤ okénka rtg. a Geiger-Müllerových trubic – (Be málo absorbuje záření)

➤ berylliové bronzy, např. **Be/Cu**

➤ výroba tritia



➤ neutronový zdroj  ${}^{241}\text{Am} / \text{Be}$  na základě sledu jaderných reakcí



,které reagují s berylliem





# 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)*

*azbest*

*spinel (polodrahokam)*

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

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

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

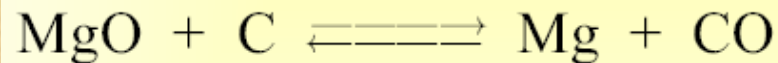
$\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$

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

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

## Výroba hořčíku:

300 000 tun/rok



ferrosilicium

elektrolýza taveniny  $\text{MgCl}_2$



# Vlastnosti hořčíku

➤ S vodou reaguje neochotně (na povrchu se pokrývá vrstvičkou tvorby špatně rozpustného hydroxidu)

➤ Tvorba



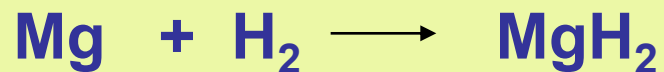
➤ Rozpouští se v kyselinách za vzniku  $\text{H}_2$ , ve vodných roztocích existuje v podobě **akvakomplexu se 6 molekulami vody**

➤ 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  $\text{MgI}_2$

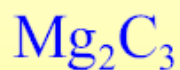


Reakce s vodou  
a alkoholy:

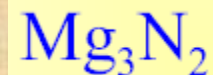


# Ostatní binární sloučeniny hořčíku

**Karbidy:**



**Nitrid:**



**Halogenidy:**



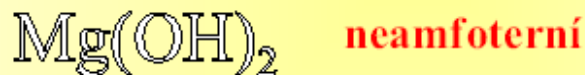
bezvodé jsou méně stabilní jako beryllnatá analoga

**Fluorid je špatně rozpustný!!!**

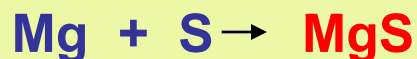


podstata tuhnutí tzv. Sorellova cementu .... směs žíhaného  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  a konc. roztoku  $\text{MgCl}_2$  – tuhne během několika hodin

**Hydroxid:**



**Sulfid:**



ve vodě hydrolyzuje



# Významné soli hořčíku



**Uhličitany:**



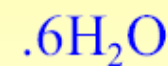
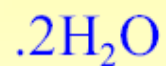
nerozpustné soli

**Fosforečnany:**

Analyticky významná reakce pro gravimetrické stanovení fosforu:



**Chloristan hořečnatý**

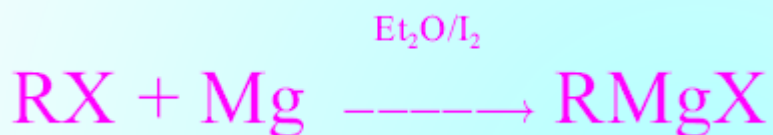


anhydron

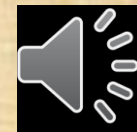
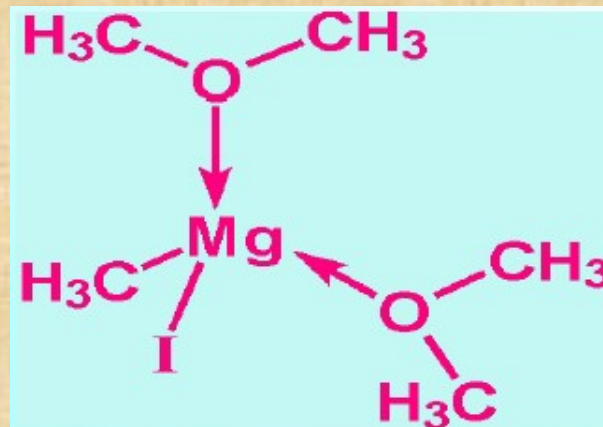
jedno z nejlepších sušidel pro organická rozpouštědla, je regenerovatelný:

# Organokovové sloučeniny hořčíku

## Grignardova činidla:

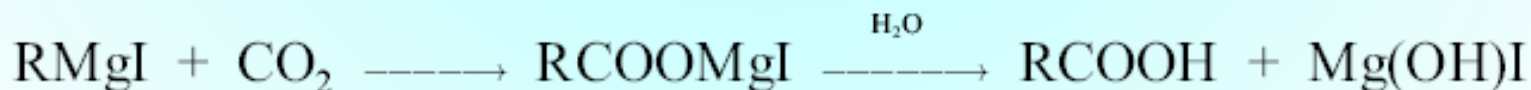
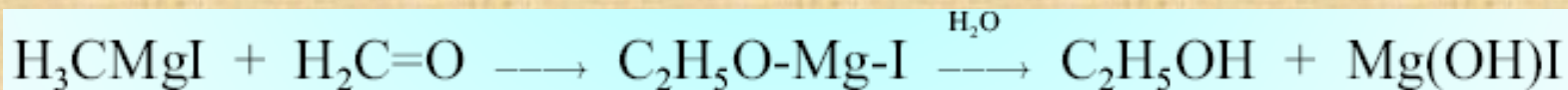
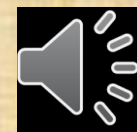
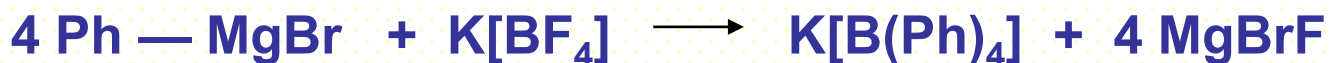


RX = alkyl-                      alkylmagnesiumhalogenid  
nebo arylhalogenid

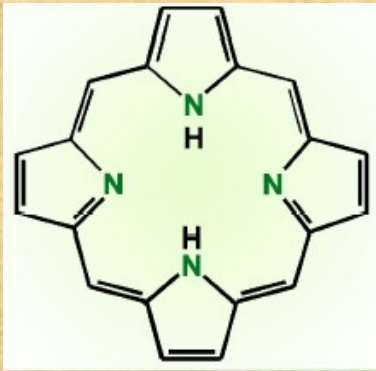


krystalují jako dietherát

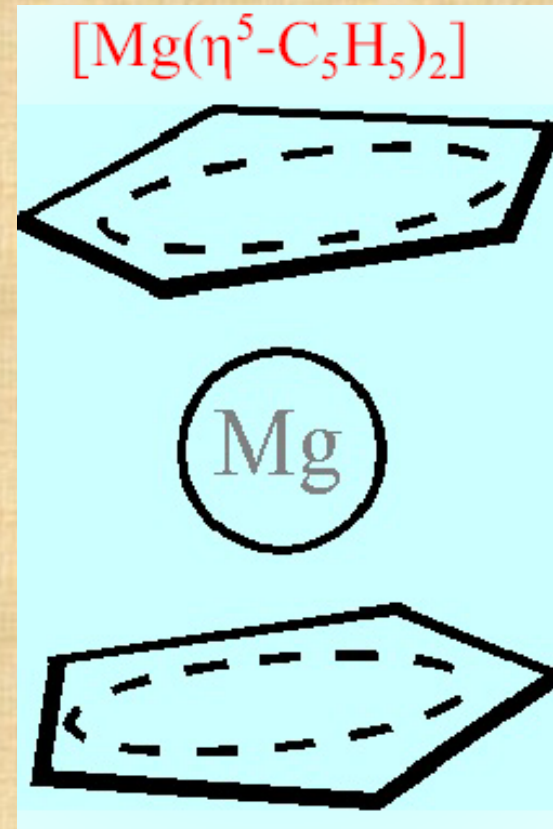
Používají se k alkylacím nebo arylacím:



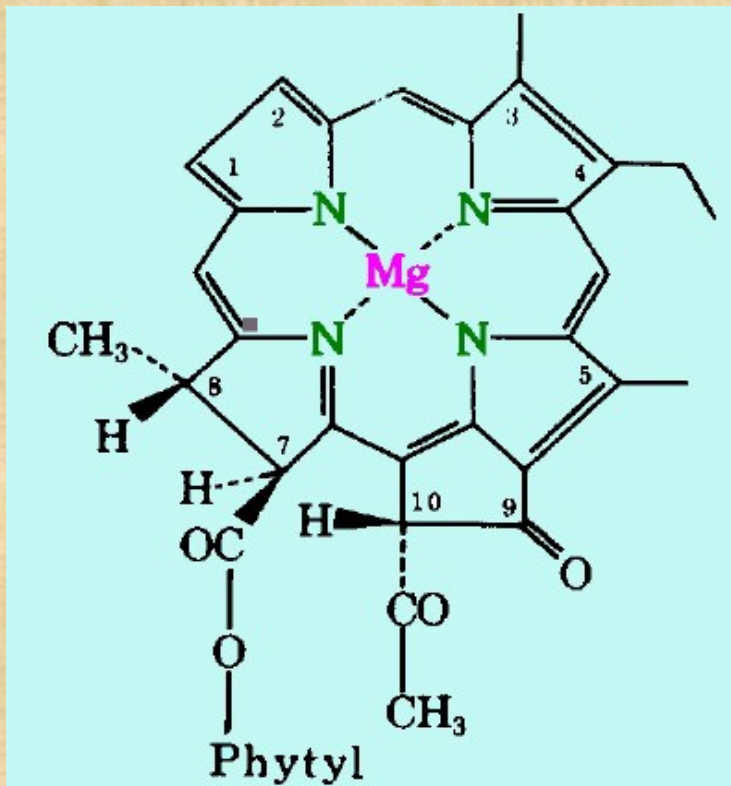
# Významné komplexní sloučeniny hořčíku



**Porfin**



**sendvičový komplex hořčíku  
s cyklopentadienem  
- analog ferrocenu**



**Chlorofyl**

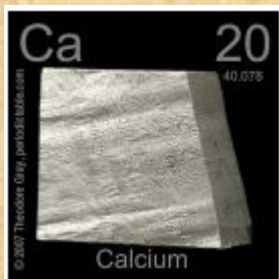


# Použití hořčíku

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



# Vápník, stroncium, baryum



**Zdroje vápníku:**

**vápenec**  
(kalcit)

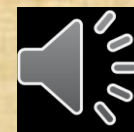
islandský vápenec  $\text{CaCO}_3$  *mramor, křída, travertin*

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

anhydrit  $\text{CaSO}_4$

kazivec  $\text{CaF}_2$  **také znám jako 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*  $\text{BaSO}_4$



dvojlomný  
vápenec

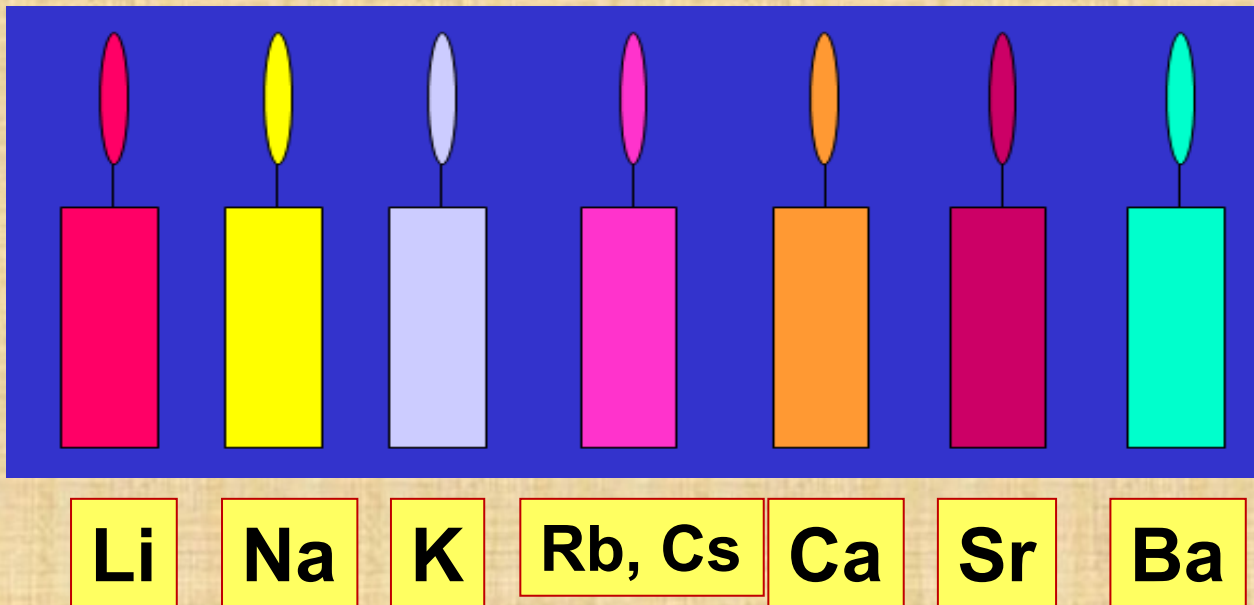
**Výroba kovů alkalických zemin : elektrolýza tavenin chloridů**

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



# Obecné vlastnosti kovů alkalických zemin:

- elektropozitivní prvky
- zásadotvorné
- stříbrolesklé neušlechtilé kovy
- rozpustné soli stroncia a barya jsou jedovaté
- reaktivní, reagují s vodou podobně jako alkalické kovy (pomaleji)
- některé barví plamen

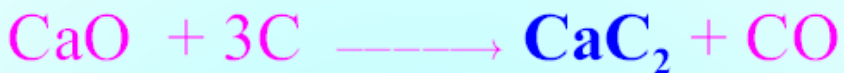


# Sloučeniny kovů alkalických zemin

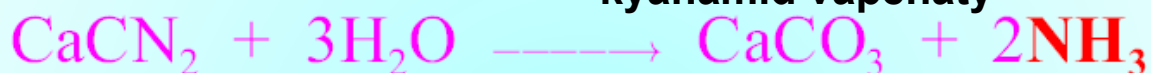
**Hydridy**  $MH_2$ : přímá syntéza, reagují s vodou – pohotový zdroj vodíku



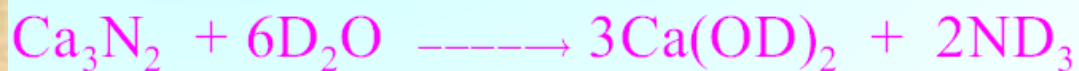
**Karbid a kyanamid vápenatý:**



kyanamid vápenatý slouží jako hnojivo

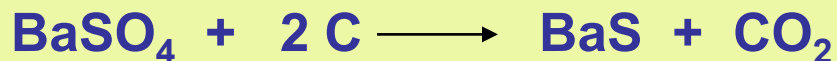
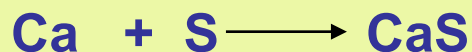


**Nitridy:**



výroba deuterovaného amoniaku

**Sulfidy:**



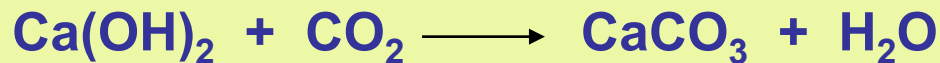
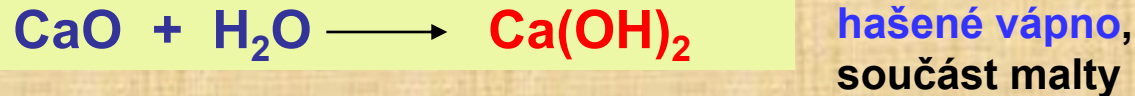
Reakcí  $BaS$  a  $ZnSO_4$  vzniká směs velmi kvalitních bílých pigmentů pod názvem lithopon (tedy směs  $BaSO_4$  a  $ZnS$ )

# Sloučeniny kovů alkalických zemin

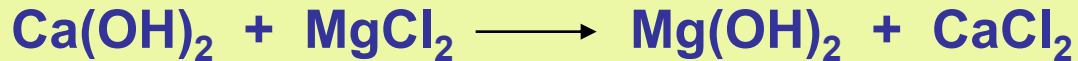
**Oxidy:** připravují se kalcinací (žiháním) uhličitánů při cca 900 °C



**Hydroxidy:**

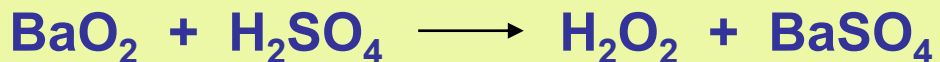


tvrdnutí malty -  
karbonatace



tato reakce slouží k získávání Mg z mořské vody

**Peroxidy:**



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



# Sloučeniny kovů alkalických zemin

**Fluoridy:** obecně málo rozpustné

$\text{CaF}_2$  (kazivec, fluorit) se někdy používá pro výrobu fluoru elektrolýzou jeho taveniny



**Chloridy:**

$\text{CaCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$

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

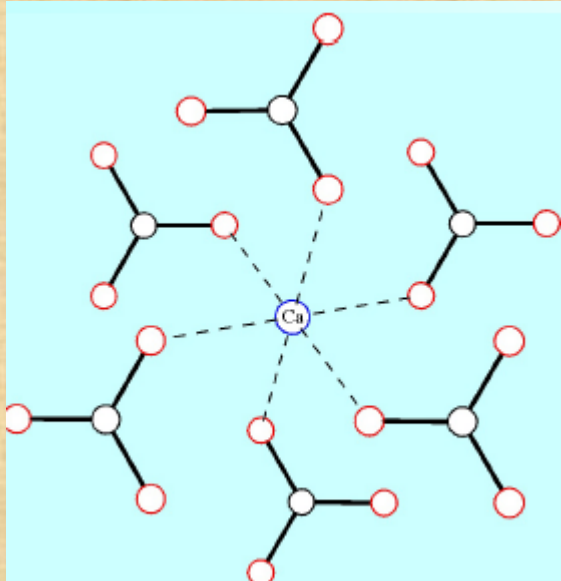
Všechny bezvodé halogenidy kovů alkalických zemin jsou rozpustné v řadě organických rozpouštědel (alkoholy, ethery aj.).

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

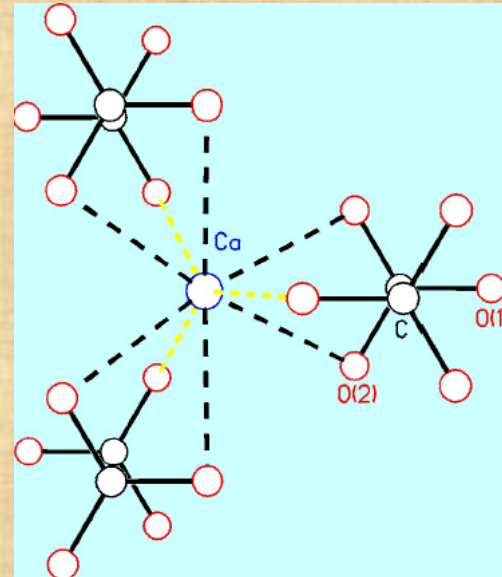
# Soli kovů alkalických zemin

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

Krystalické podoby :



kalцит



aragonit



**Hydrogenuhličitan vápenatý  $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$**  je málo rozpustný ve vodě, je mj. také příčinou **přechodné tvrdosti** pitné vody, dá odstranit varem.

# 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 rozpustnější 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**

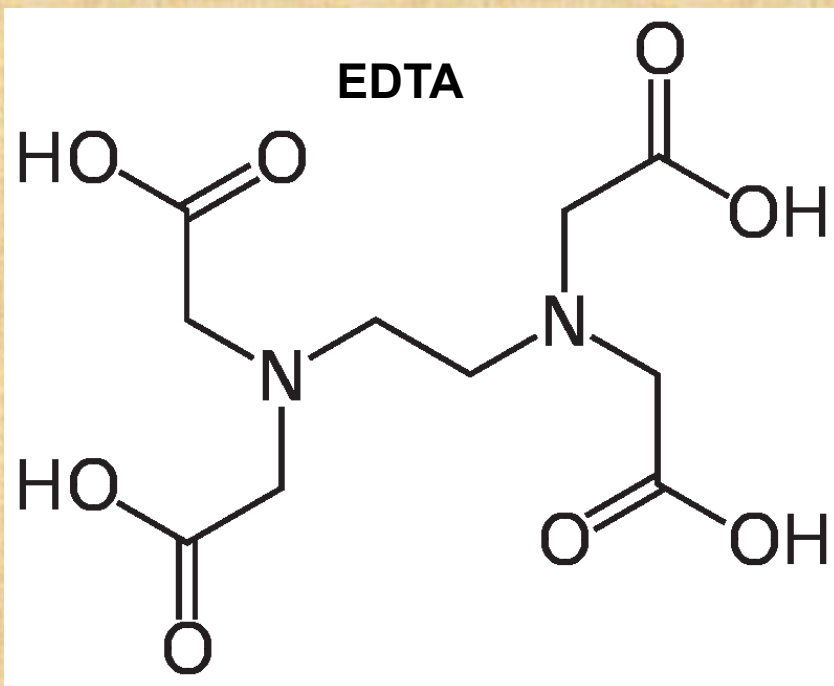


**stalagnát**



## Komplexy kovů alkalických zemin

- Tvorba komplexů není typická.
- Jsou známy komplexy s vícedentátními ligandy, např. s Chelatonem III, což je disodná sůl kyseliny ethyldiamintetraoctové (EDTA), a s jinými makrocyclickými ligandy.



EDTA je hexadentátní ligand - kov je tímto chelátotvorným činidla silně maskován - tím se vysvětluje velká stabilita tohoto komplexu

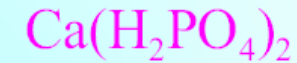


# Kyslíkaté sloučeniny kovů alkalických zemin

**Fosforečnany:**



nerozpustný



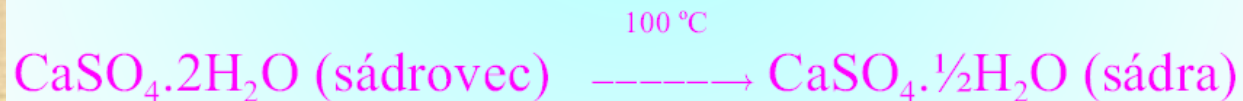
rozpustný



**Sírany:** málo rozpustné sloučeniny

$\text{CaSO}_4$  – jeho přítomnost ve vodě způsobuje její trvalou tvrdost

Výroba sádry



Pozn. Nedodržení režimu dehydratace vede ke vzniku bezvodého  $\text{CaSO}_4$  (anhydritu), který pak vede k tomu, že sádra netuhne.




$\text{BaSO}_4$  (baryt) – velmi nerozpustná sloučenina

(gravimetrické stanovení síranů nebo barya)

Používá se jako pigment (součást lithoponu) 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<br>oxaláty |  |
|-----------|--|--------|--|-----------------------|--|
| Be        | roste  |        | roste  |                       | roste  |
| Mg        |  |        |  |                       |  |
| Ca        |  | Ca     |  |                       |  |
| Sr        |  | Sr     |  |                       |  |
| Ba        |  | Ba     |  |                       |  |

