

Элементы 2й группы

Лекция 14

Щелочные и щелочноземельные металлы

1 2

13 14 15 16 17 18

H				(H)	He
Li	Be				
Na	Mg				
K	Ca				
Rb	Sr				
Cs	Ba				
Fr	Ra				

d-block

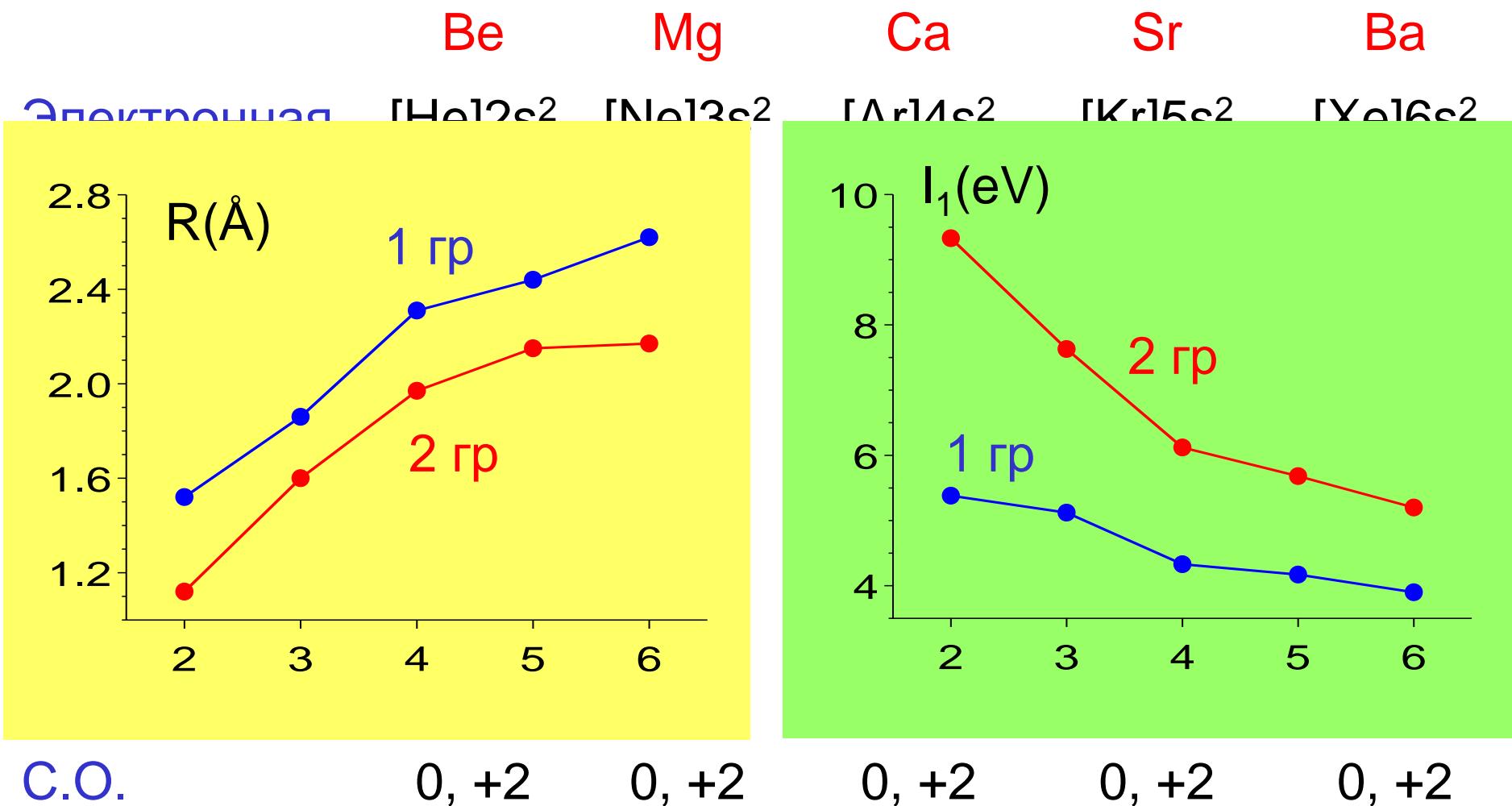
Щелочные
металлы

Щелочноземельные
металлы

Свойства элементов 2 группы

	Be	Mg	Ca	Sr	Ba
Электронная конфигурация	[He]2s ²	[Ne]3s ²	[Ar]4s ²	[Kr]5s ²	[Xe]6s ²
R _M (Å)	1.12	1.60	1.97	2.15	2.17
R _{M²⁺} (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

Свойства элементов 2 группы



Свойства элементов 2 группы

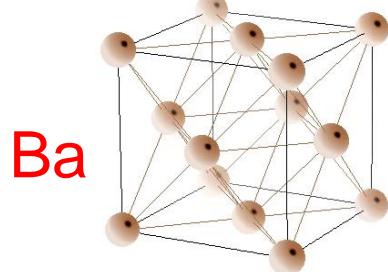
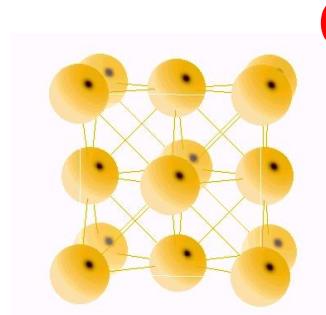
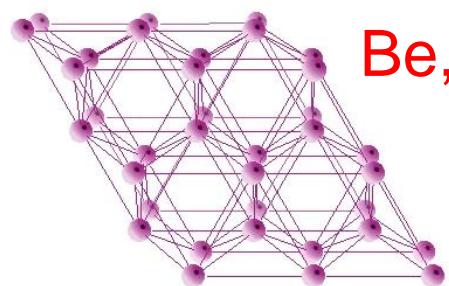
	Be	Mg	Ca	Sr	Ba
Электронная конфигурация	[He]2s ²	[Ne]3s ²	[Ar]4s ²	[Kr]5s ²	[Xe]6s ²
R _M (Å)	1.17	1.23	1.34	1.39	1.55
R _{M2+} (Å)					2.17
I ₁ (эВ)					1.35
I ₂ (эВ)					5.20
χ ^P	1.58	1.32	1.01	0.96	0.89
χ ^{A-R}	1.48	1.25	1.04	1.00	0.97
C.O.	0, +2	0, +2	0, +2	0, +2	0, +2

Свойства элементов 2 группы

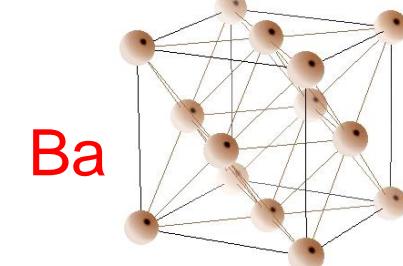
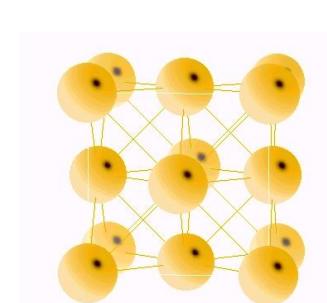
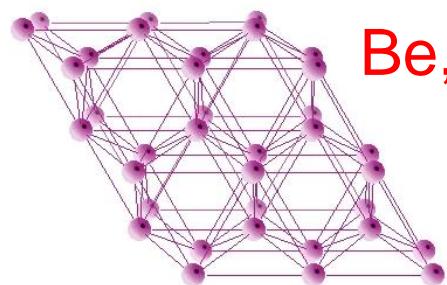
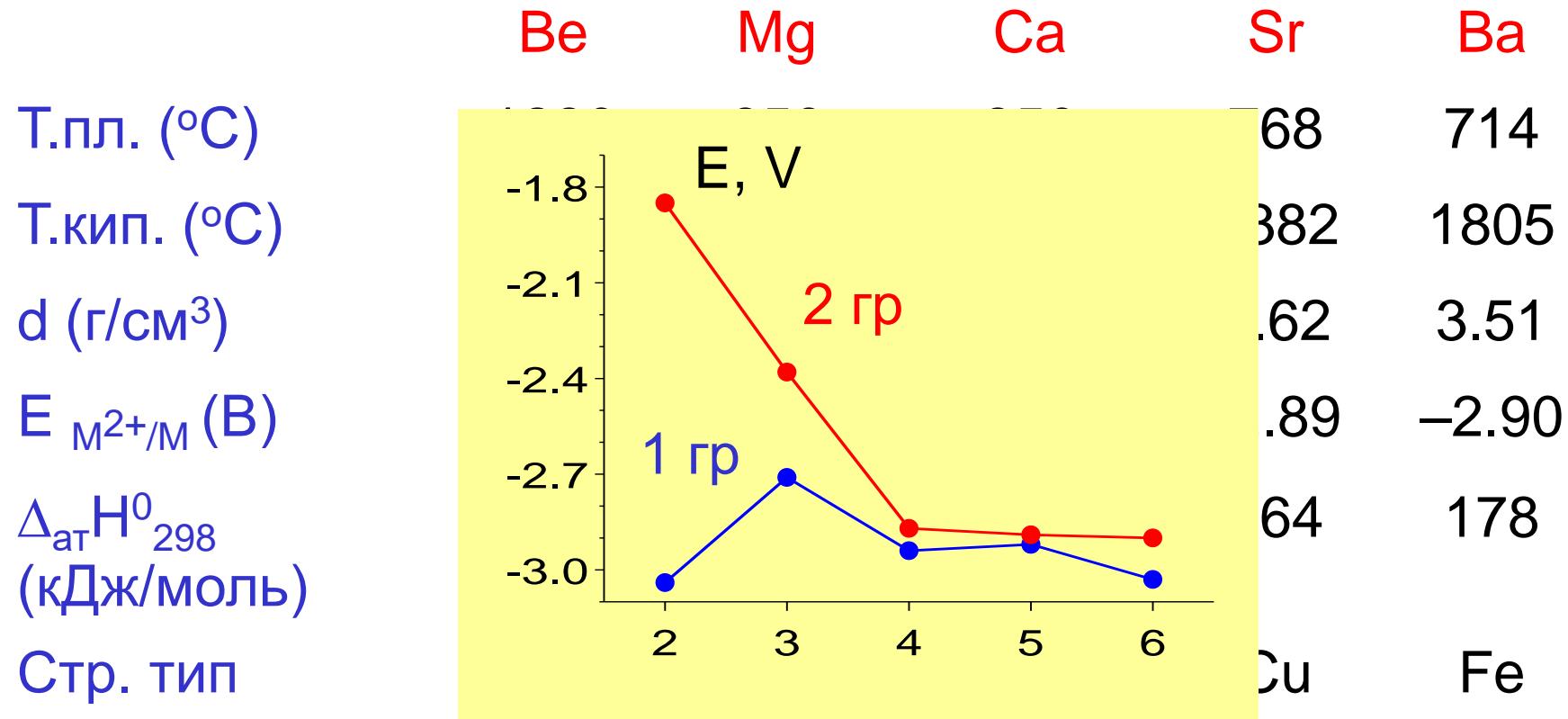
	Be	Mg	Ca	Sr	Ba
Электронная конфигурация	[He]2s ²	[Ne]3s ²	[Ar]4s ²	[Kr]5s ²	[Xe]6s ²
R _M (Å)	1.12	1.60	1.97	2.15	2.17
R _{M²⁺} (Å)	0.27	0.72	1.00	1.18	1.35
I ₁ (эВ)	9.33	7.63	6.12	5.68	5.20
I ₂ (эВ)	18.2	15.0	11.9	11.0	10.0
χ ^P	1.57	1.31	1.00	0.95	0.89
χ ^{A-R}	1.47	1.23	1.04	0.99	0.97
C.O.	0, +2	0, +2	0, +2	0, +2	0, +2

Свойства металлов 2 группы

	Be	Mg	Ca	Sr	Ba
Т.пл. (°C)	1280	650	850	768	714
Т.кип. (°C)	2472	1090	1494	1382	1805
d (г/см ³)	1.85	1.74	1.54	2.62	3.51
E _{M²⁺/M} (В)	-1.85	-2.38	-2.87	-2.89	-2.90
Δ _{ат} H ⁰ ₂₉₈ (кДж/моль)	324	146	178	164	178
Стр. тип	Mg	Mg	Cu	Cu	Fe



Свойства металлов 2 группы



Нахождение в природе

Be

берилл, изумруд,

аквамарин $\text{Be}_3\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{18}$

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



Mg

магнезит MgCO_3

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

оливин $(\text{Mg}, \text{Fe})_2\text{SiO}_4$

карналлит

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



Ca

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

мел, мрамор, известняк

CaCO_3

Sr

стронцианит SrCO_3

целестин SrSO_4

Ba

барит BaSO_4

витерит BaCO_3

Нахождение в природе

Be

берилл, изумруд,

аквамарин Е

хризоберилл

Mg

магнезит MgO

доломит CaMgCO₃

оливин (Mg, Fe)

карналлит

KCl·MgCl₂·6H₂O

Ca

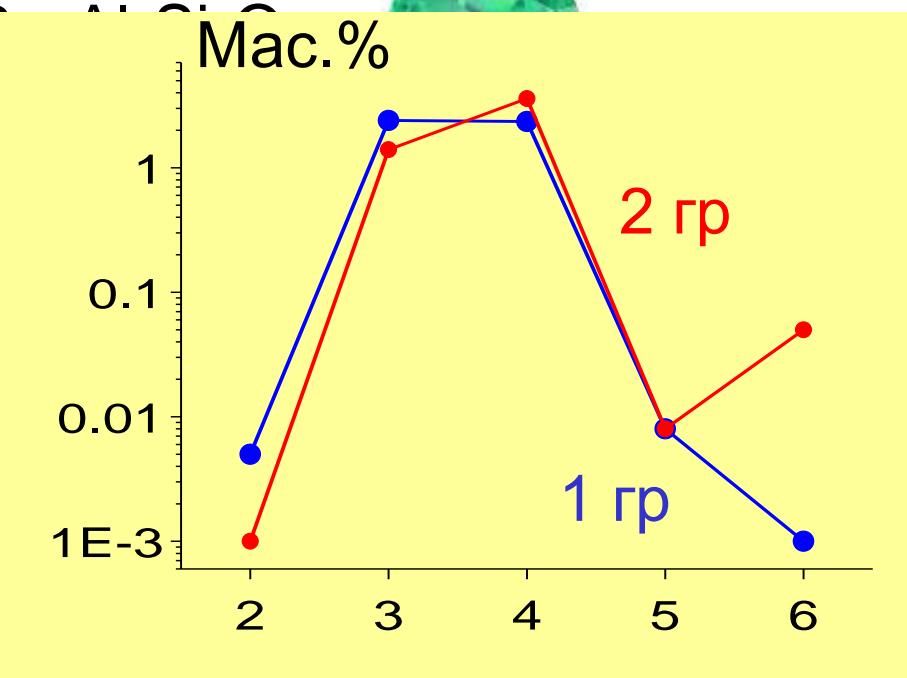
гипс CaSO₄ · 2H₂O

мор, известняк

нат SrCO₃
SrSO₄

барит BaSO₄

витерит BaCO₃



Получение металлов

Получение магния из **доломита**:



Другие:



Получение металлов

Получение магния из **доломита**:

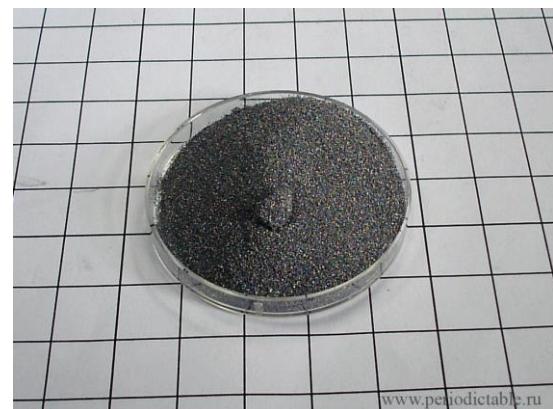
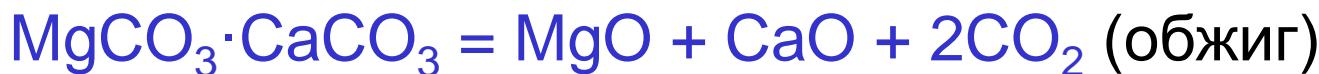


Другие:



Получение металлов

Получение магния из **доломита**:



Другие металлы:



Sr, Ba – аналогично Ca

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



Основные химические свойства

1. Все металлы взаимодействуют с O_2 ; Be и Mg – с N_2 :



2. Ca, Sr, Ba реагируют с водой, Mg – при нагревании:

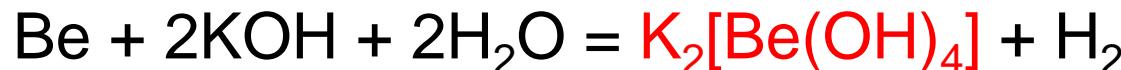


3. Все металлы реагируют с кислотами,

Be пассивируется HNO_3 (конц.)



4. Бериллий растворяется в щелочах:

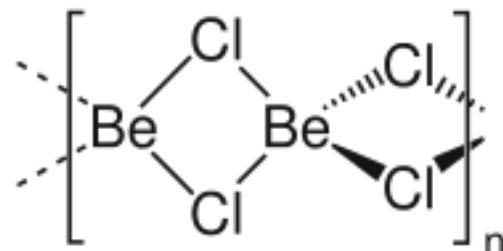
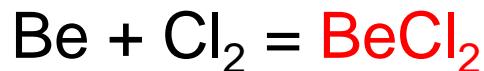


Основные химические свойства

5. Магний растворим в NH_4Cl , бериллий – в NH_4F :



6. Все металлы реагируют с галогенами, серой и фосфором



7. Ca, Sr, Ba растворяются в жидким аммиаке:

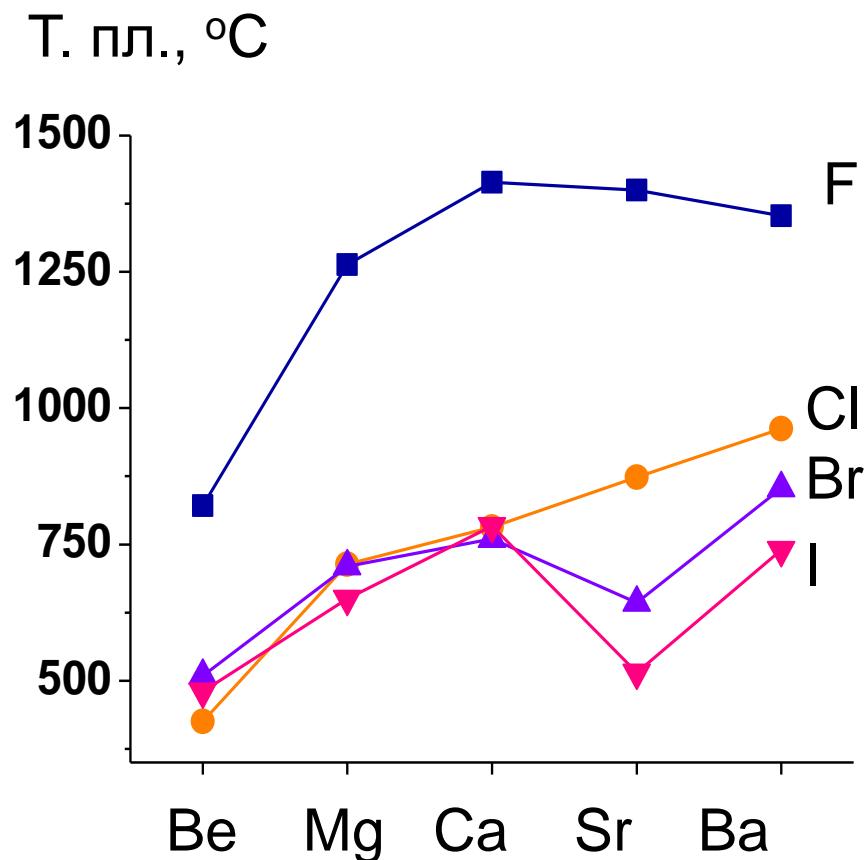
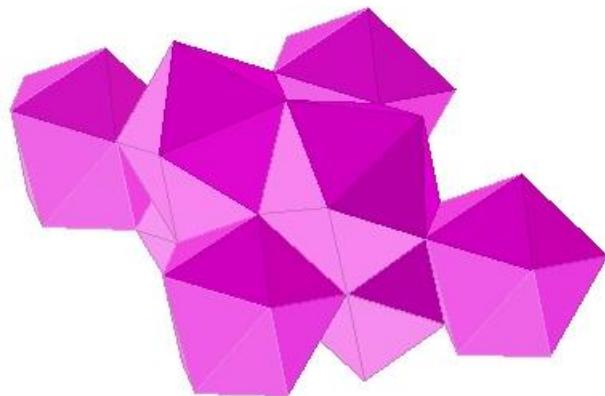
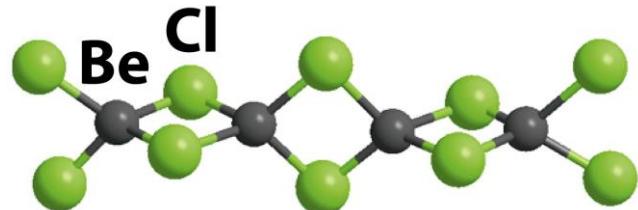


8. Все металлы образуют гидриды MH_2

Радий и его свойства

1. Ra – металл, т.пл. 960 °C, т.кип. 1535 °C, d = 5.0 г/см³
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 O₂, N₂ при н.у.
4. Изоструктурен барнию (стр. тип $\alpha\text{-Fe}$)
5. Ra(OH)₂ умеренно растворим,
более сильное основание, чем Ba(OH)₂
6. Нерастворимые соли:
 RaSO_4 , RaCO_3 , $\text{Ra}_3(\text{PO}_4)_2$
 $\text{RaCl}_2 + \text{Na}_2\text{SO}_4 = \text{RaSO}_4 \downarrow + 2\text{NaCl}$ (для выделения)

Галогениды металлов 2 группы



Получение и свойства MX_2

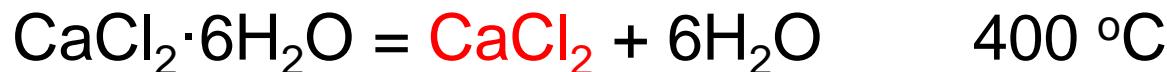
1. Прямое галогенирование



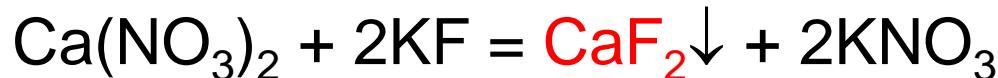
2. Галогенирование оксидов



3. Обезвоживание гидратов в токе HCl (кроме Be)



4. Фториды (кроме BeF_2) плохо растворимы в воде



Получение и свойства MX_2

5. Образование оксогалогенидов



6. Гидролиз хлорида бериллия



7. Взаимодействие с водой

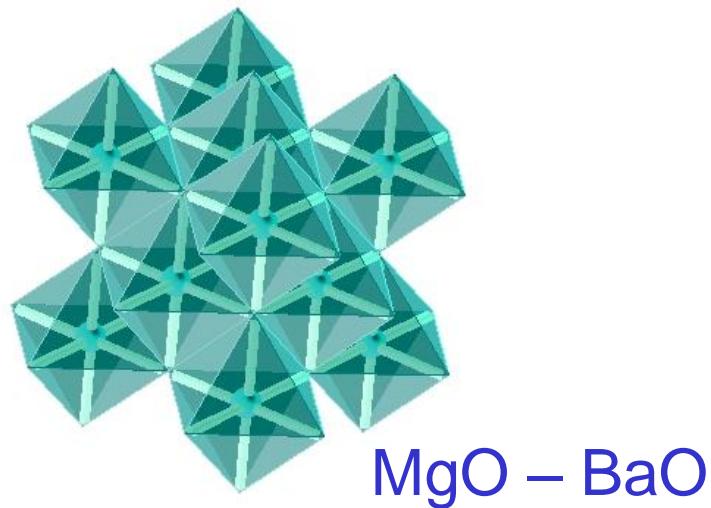


8. BeF_2 образует комплексные фториды



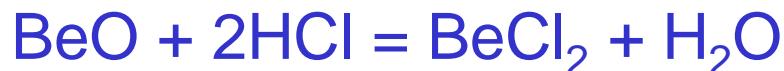
Оксиды, пероксиды и гидроксиды

	BeO	MgO	CaO	SrO	BaO
Т. пл., °C	2470	2850	2614	2420	1920
$\Delta_f H^0_{298}$, кДж/моль	-598	-602	-636	-590	-558
Твердость	9.0	6.5	4.5	3.5	3.0
К.ч. металла	4	6	6	6	6



Оксиды, пероксиды и гидроксиды

1. Растворяются в кислотах



2. BeO растворяется в щелочах



3. SrO и BaO окисляются до пероксида



4. Реагируют (кроме BeO) с оксидами d-металлов при нагревании



Оксиды, пероксиды и гидроксиды

5. BeO , MgO теряют реакционную способность после прокаливания
6. Пероксиды SrO_2 , BaO_2 образуются при нагревании металлов или оксидов на воздухе, CaO_2 неустойчив, BeO_2 , MgO_2 неизвестны
7. Пероксиды SrO_2 , BaO_2 выделяют O_2 в кислой среде
$$\text{SrO}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{SrSO}_4 \downarrow + \text{H}_2\text{O} + \frac{1}{2}\text{O}_2$$
8. Пероксиды SrO_2 , BaO_2 – окислители
$$\text{BaO}_2 + \text{CO} = \text{BaCO}_3$$
$$2\text{BaO}_2 + \text{S} = \text{SO}_2 + 2\text{BaO}$$

Оксиды, пероксиды и гидроксиды

9. Образуют гидроксиды



10. Ca(OH)_2 , Sr(OH)_2 , Ba(OH)_2 растворимы в воде,
 Mg(OH)_2 – в р-рах солей аммония



$$\text{pK}_b = 2.6$$

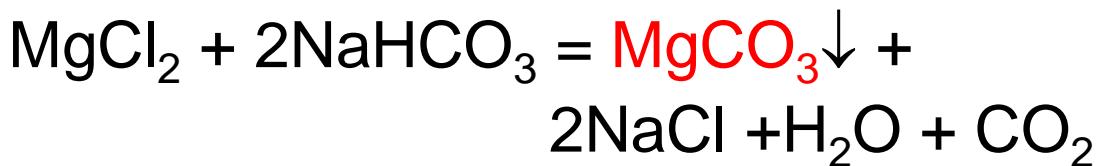
11. Be(OH)_2 Mg(OH)_2 Ca(OH)_2 Sr(OH)_2 Ba(OH)_2

Увеличение силы основания

Соли кислородных кислот

1. Фосфаты, гидрофосфаты, карбонаты и сульфаты

Ca-Ba плохо растворимы



2. Карбонаты разлагаются
при нагревании

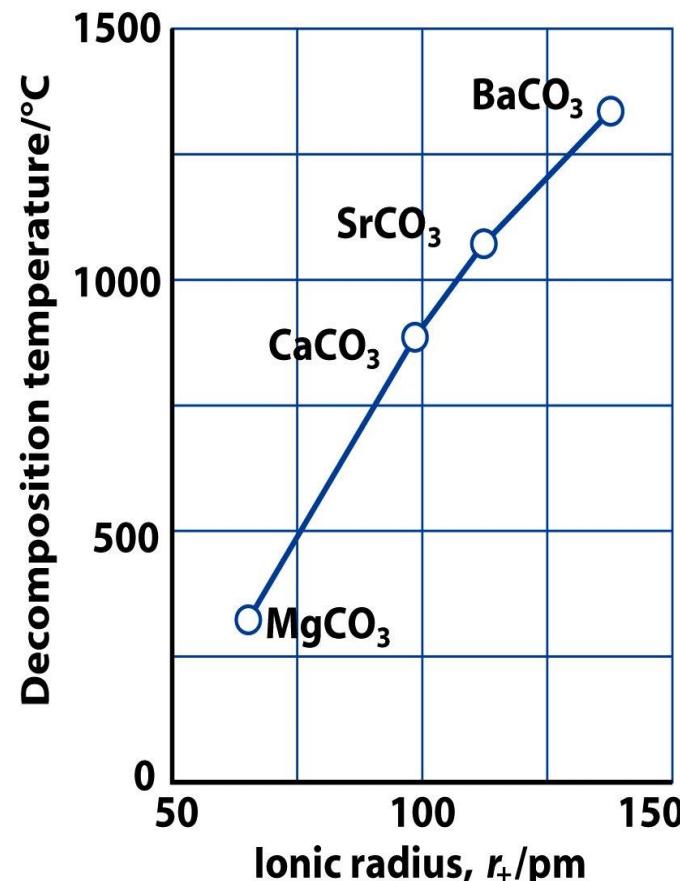
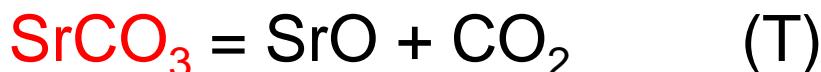
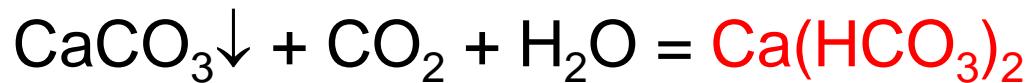


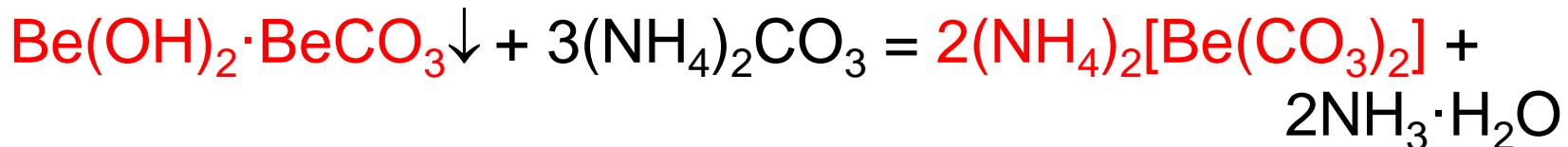
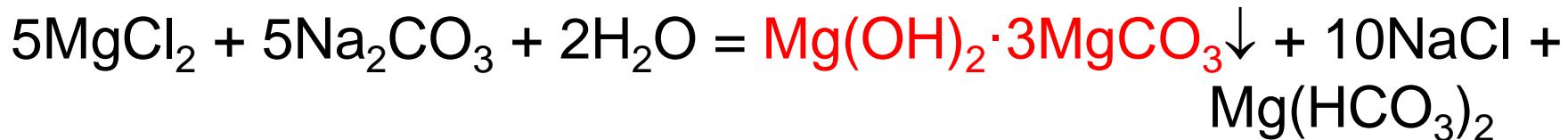
Figure 11-4
Shriver & Atkins Inorganic Chemistry, Fourth Edition
© 2006 by D.F. Shriver, P.W. Atkins, T.L. Overton, J.P. Rourke, M.T. Weller, and F.A. Armstrong

Соли кислородных кислот

3. Растворение за счет образования кислых солей



4. Be и Mg образуют гидроксосоли



Проявление различной основности гидроксидов !

Жесткость воды

Жесткость воды – присутствие растворимых солей

Следствие – образование осадков и взвеси $MgCO_3$,
 $CaCO_3$, $CaSO_4$, $Fe_2O_3 \cdot xH_2O$

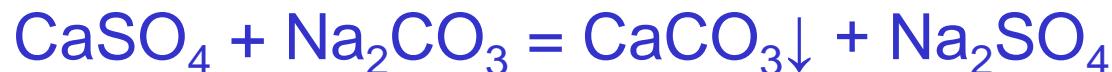
Временная жесткость – $M(HCO_3)_2$, $M = Mg, Ca, Fe$

Удаление кипячением



Постоянная жесткость – MSO_4 , MCl_2 , $M = Mg, Ca, Fe$

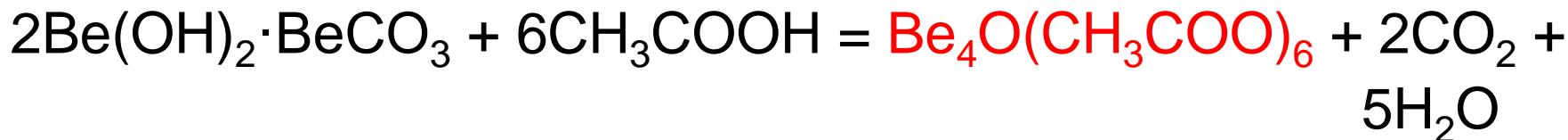
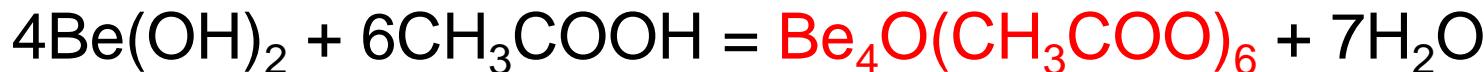
Удаление карбонатным методом



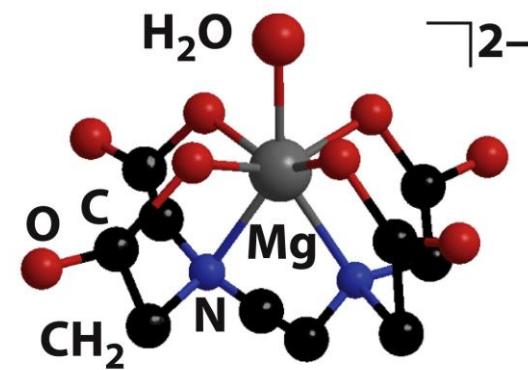
или деминерализацией через ионообменные смолы

Комплексные соединения

1. Be образует комплексные соединения с простыми лигандами
2. Be образует летучие комплексные соединения



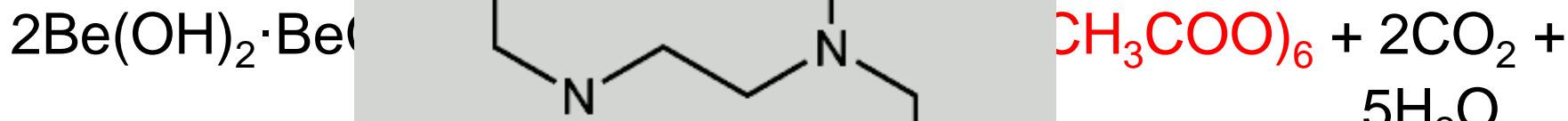
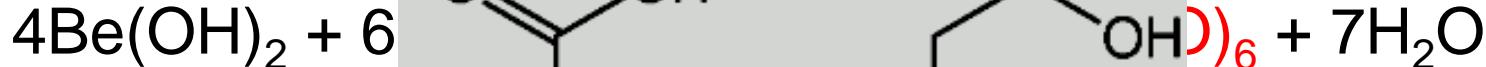
3. Mg, Ca образуют устойчивые комплексы с полидентатными лигандами
4. Sr, Ba образуют комплексы с краун-эфирами
(аналогия с щелочными металлами)



Комплексные соединения

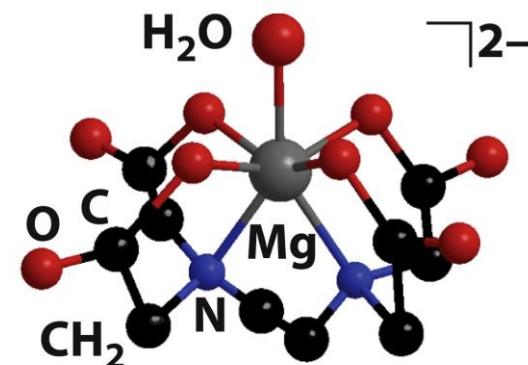
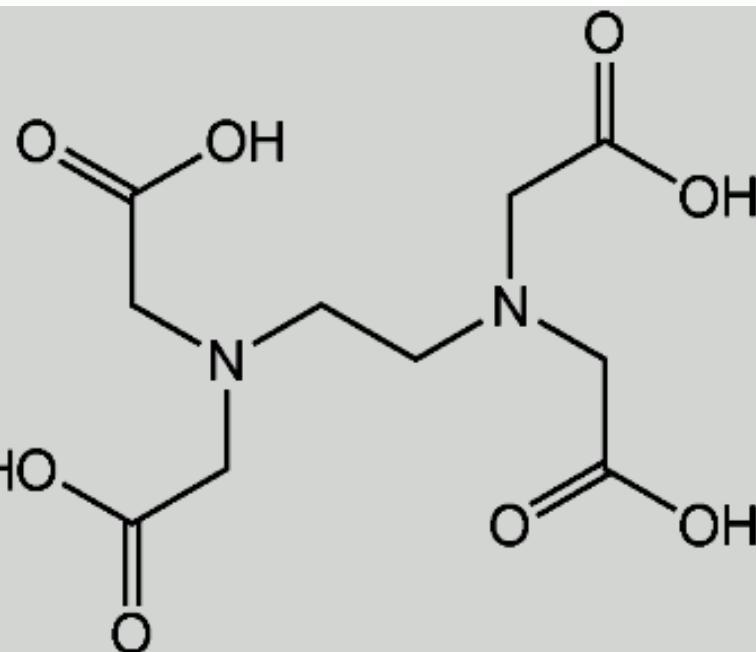
1. Be образует комплексные соединения с простыми лигандами

2. Be образует



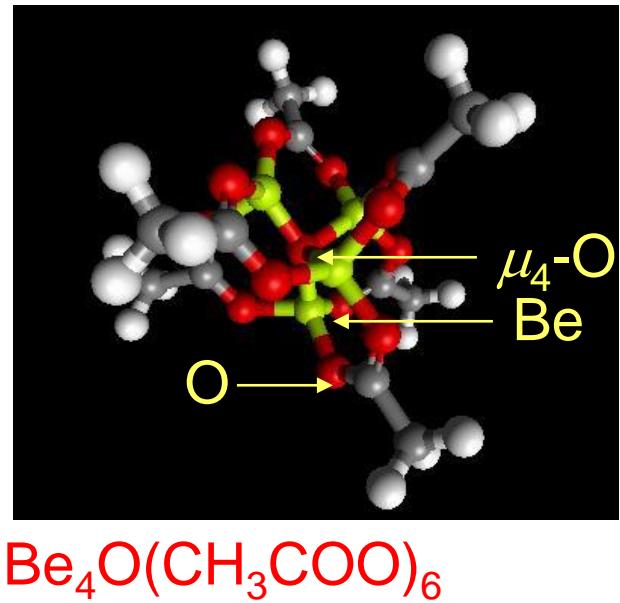
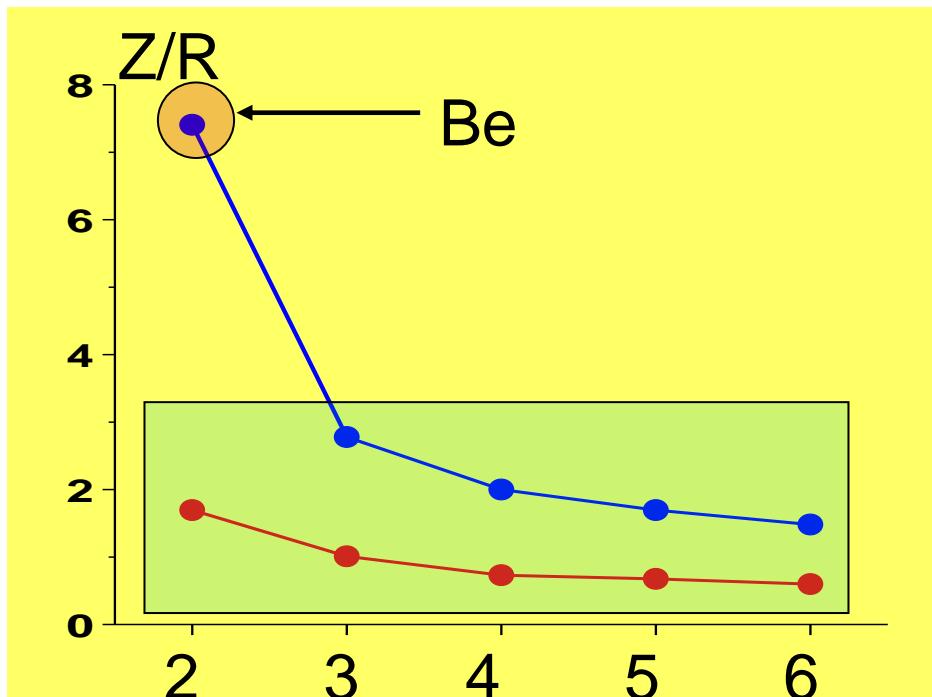
3. Mg, Ca образуют комплексные соединения с простыми лигандами

4. Sr, Ba образуют комплексы с краун-эфирами
(аналогия с щелочными металлами)



Особые свойства бериллия

1. Be пассивируется HNO_3 (конц)
2. Be, BeO растворяются в щелочах
3. BeF_2 хорошо растворим в воде
4. Be образует комплексные соединения $\text{M}_2[\text{BeF}_4]$,
 $\text{M}_2[\text{Be}(\text{CO}_3)_4]$, $\text{Be}_4\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6$



Диагональное сходство

*Основная причина:
близость Z/R*

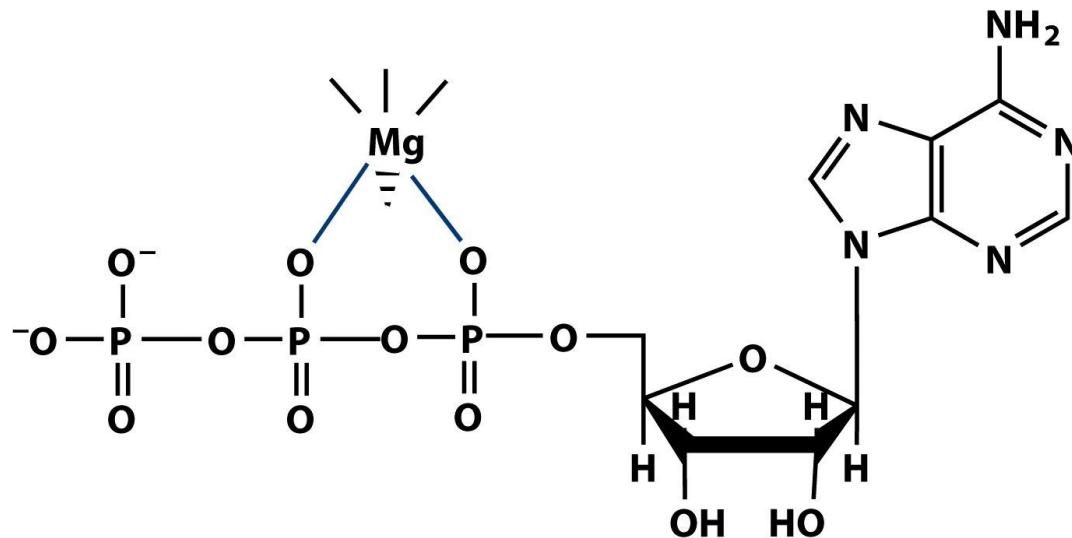
$\text{Li} \leftrightarrow \text{Mg}$:

1. Реагируют с N_2
2. Не образуют пероксидов при взаимодействии с O_2
3. Образуют малорастворимые фториды
4. Нитраты разлагаются до оксидов при невысокой Т



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

Биологическая роль Mg, Ca

3. Поглощение CO_2 Mg-карбоксилазой

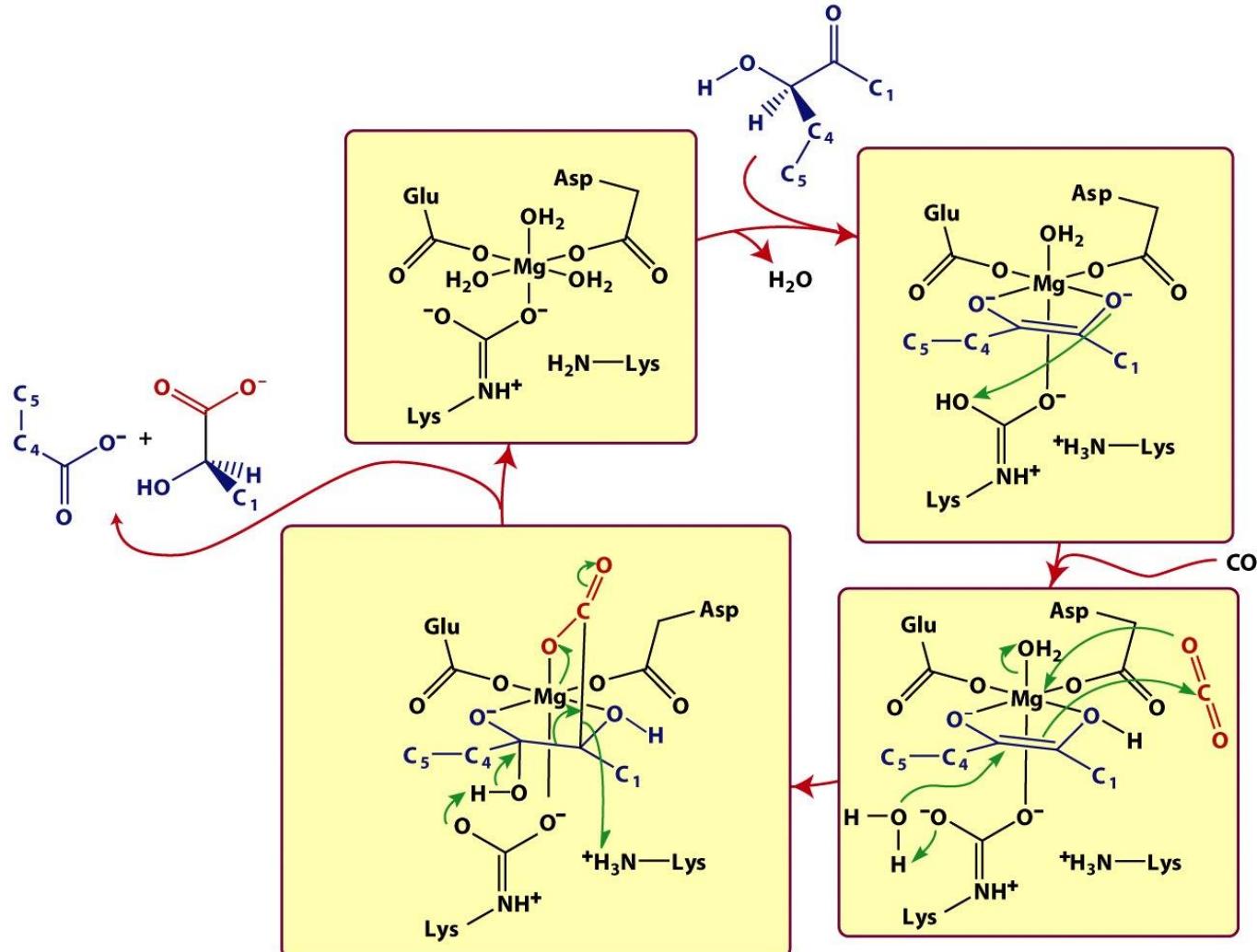


Figure 26-29

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