

Друга група Періодичної системи (Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Ra)

проф. В'юник І. М.

Хімічний факультет
Харківський національний університет імені В.Н. Каразіна

Кафедра неорганічної хімії

Загальна характеристика елементів 2-ї групи

- Атоми елементів другої групи мають на зовнішньому квантовому шарі по 2-а електрони. У нормальному стані вони є нульвалентними (s^2).
Збурення 1-го електрона на вищій підрівень приводить до стану s^1p^1 і валентність стає рівною 2.
- Збурення можливе за рахунок зовнішньої енергії, наприклад, у атома Be можна збурити електрон, якщо затратити 260 кдж./моль тепла.
- У елементів 2-ї групи валентними є тільки зовнішні s -електрони.
- Незначна кількість зовнішніх електронів у атомів цих елементів вказує на те, що всі вони є металами (відновниками).

Загальна характеристика елементів 2-ої групи

	Be	Mg	Ca	Sr	Ba	Ra
$r_{\text{ат}}, \text{Å}$	0.89	1.62	1.97	2.13	2.21	2.3
$I_1, \text{ев}$	9.32	7.64	6.11	5.69	5.31	5.28

- У 2-ій групі зі збільшенням Z помітно зростає r і відповідно хімічна активність.
- Співставлення потенціалу I_1 атомів 2-ої групи вказує на те, що метали 2-ої групи активні, а їх активність зі збільшенням Z зростає.

Берилій. Електронна будова атома

- Перший член 2-ї групи Ве за своїми властивостями помітно відрізняється від інших елементів групи.
Ве здебільшого нагадує Al (діагональна аналогія в Пер. системі) і є амфотерним елементом.
- Берилій ($1s^2 2s^2$), Li ($1s^2 2s^1$), $r_{Be} = 0.89\text{Å}$, $r_{Li} = 1.22\text{Å}$, $I_{1Be} = 9.32$, $I_{1Li} = 5.39$
- У порівнянні з В у Ве ознаки неметалічного характеру проявляються в меншій мірі, а ознаки металічного посилюються (збільшується радіус, зменшується число валентних \bar{e}).
- За звичайних умов Ве не утворює простих іонів Be^{2+} , для нього характерні комплексні іони як катіонного, так і аніонного типу.

Берилій. Електронна будова атома

- Усі сполуки Be навіть з найбільш електронегативними елементами, як наприклад, BeO, BeF₂ є переважно ковалентними.

Така аномалія пояснюється малим розміром атома Be і впливом заряду ядра на валентні електрони.

- В усіх стійких сполуках Be має ступінь окиснення (+2). Найбільш характерне координаційне число 4 (sp^3 – гібридизація).

Розповсюдженість берилію у природі

- Розповсюдженість у природі: Вміст $1 \cdot 10^3$ % мол.. Один стабільний ізотоп ${}^9_4\text{Be}$, розсіяний у природі елемент.
- Природні мінерали:
 - $\text{Be}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_3)_6$ — берил (1797), гексагональна призма, берилос — блискучий (грецьк.).
Відомо декілька форм берилу. Його прозорі зразки забарвлені домішками у різний колір мають красивий відблиск і використовуються як дорогоцінне каміння: голубі аквамарини (Бразилія, 1910р, 104 кг, $l = 0.5$ м.), зелені (ізумруди (смарагди)) (Cr).

Розповсюдженість берилію у природі

- Be_2SiO_4 — фенакит, $\text{Be}(\text{AlO}_2)_2$ — хризоберил (александрит).
- Одержують штучні.

Добування берилію

■ Добування Ве:

- 1 Добувають амальгаму Ве на ртутному катоді при електролізі розтопу $\text{NaCl} + \text{BeCl}_2$
- 2 $\text{BeF}_2 + \text{Mg} = \text{MgF}_2 + \text{Be}$

Фізичні та хімічні властивості простої речовини

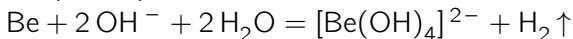
- Властивості простої речовини: Be — метал, $T_{\text{пл.}} = 1283^{\circ}\text{C}$, $T_{\text{кип.}} = 2470^{\circ}\text{C}$, сіростального кольору, має щільну гексагональну кристалічну ґратку, легкий ($d = 1.86 \text{ г/см}^3$), твердий і крихкий (легко перевести в порошок), має низьку тепло— і електропровідність.
- Як і Al, Be на повітрі покривається оксидною плівкою, доволі інертною і непроникною, що обумовлює його пониженою хімічну активність.
- При нагріванні згоряє в атмосфері кисню і повітря:
$$2 \text{Be} + \text{O}_2 \xrightarrow{t^{\circ}} 2 \text{BeO} \quad \text{Be} + \text{S} \xrightarrow{t^{\circ}} \text{BeS}$$
- $\text{Be} + \text{Hal}_2 \xrightarrow{\text{зв. умови}} \text{BeHal}_2 \quad 3 \text{Be} + \text{N}_2 \xrightarrow{>1000^{\circ}} \text{Be}_3\text{N}_2$

Фізичні та хімічні властивості простої речовини

- $\text{Be} + \text{C} \xrightarrow{t^\circ} \text{BeC}_2(\text{Be}_2\text{C}) \quad \text{Be} + \text{H}_2 \neq$
- $\text{Be}_2\text{C} + 4 \text{H}_2\text{O} = 2 \text{Be}(\text{OH})_2 + \text{CH}_4$
- Відношення до кислот. Подібно до Al оксидна плівка перешкоджає взаємодії Be з H_2O ($E^0 = -1.85$ вольт).
Be як і Al взаємодіє з розбавленими кислотами
 $\text{HF} > \text{H}_2\text{SO}_4 \sim \text{HCl} > \text{HNO}_3$. При цьому утворюються катіонні аквокомплекси:
 $\text{Be} + 2 \text{H}_3\text{O}^+ + 2 \text{H}_2\text{O} = [\text{Be}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+} + \text{H}_2$
- В концентрованих HNO_3 і H_2SO_4 на холоді Be як і Al пасивується. При нагріванні розчиняється в $\text{HNO}_3(\text{конц.})$.

Фізичні та хімічні властивості простої речовини

- Ве розчиняється в розчинах сильних основ, в разбавлених — при нагріванні:



- З металами Ве утворює інтерметалічні сполуки.

Бериліди ряду d - елементів складу $M\text{Be}_{12}$ ($M = \text{Ti}, \text{Nb}, \text{Ta}, \text{Mo}$), $M\text{Be}_{11}$ ($M = \text{Nb}, \text{Ta}$) мають високі $T_{\text{пл}}$. і не окиснюються при нагріванні до 1500°C .

Застосування берилію

- Застосування Be: Легуюча добавка до сплавів, що надає корозійну стійкість, міцність і твердість.
- Берилієві бронзи (Cu + 2.5% Be).
Мідь стає вдвічі твердішою нержавіючої сталі, ЕПр не змінюється, при ударі не іскрить, стійка до механічних і хімічних дій (шахтарські інструменти, ресорна сталь, пружинна сталь, літако—, ракетобудування, електротехніка).
- Скло з Be для віконць в рентгенівських апаратах (має малу поглинаючу здатність).

Застосування берилію

- Ве використовують в атомних реакторах як уповільнювач і відбивач нейтронів. Суміш Ве з Ra служить джерелом нейтронів, які утворюються при дії на ${}^9_4\text{Be}$ α -частинок:
$${}^9_4\text{Be} + {}^4_2\text{He} = {}^{12}_6\text{C} + {}^1_0\text{n}$$
- Однак застосування Ве гальмується його шкідливим впливом на організм. Ве і його похідні надзвичайно отруйні.

Сполуки берилію (+2)

- Хімічні властивості Be(II) . Сполуки берилію за звичайних умов полімерні кристалічні речовини білого кольору.
- Be має значну тенденцію досягати максимальної координації (4), або трикратної з вимушеною координацією.

Незалежно від типу кристалічної ґратки для переважної більшості неорганічних сполук Be КЧ = 4: в кислих розчинах $[\text{Be}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$, в сильно лужних — $[\text{Be}(\text{OH})_4]^{2-}$.

Сполуки берилію (+2)

Оксид, гідроксид берилію

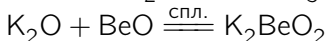
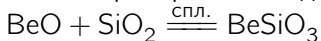
- BeO нагадує Al_2O_3 , важкоплавкий ($T_{\text{пл.}} = 2530^\circ\text{C}$), теплопровідний, нелеткий, надзвичайно твердий, поліморфний.
- Низькотемпературна модифікація до 800°C .
- Високотемпературна модифікація фактично нерозчинна у водних розчинах кислот і основ, важко розчиняється в розтопах солей типу KHSO_4 , в KOH .
- В низькотемпературній модифікації BeO атоми Be оточені тетраедрично координованими атомами O (структура типу вюрциту).

Сполуки берилію (+2)

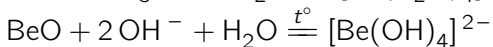
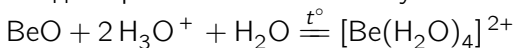
Оксид, гідроксид берилію

- BeO стійкий вогнетривкий матеріал (тигли, кераміка), в атомній енергетиці як уповільнювач і відбивач нейтронів, компонент скла, входить до складу зубного цементу, каталізатор в органічному синтезі.

- BeO амфотерний оксид:



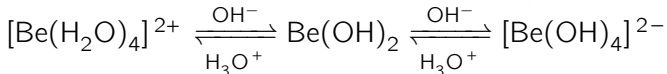
- Низькотемпературна модифікація BeO при нагріванні взаємодіє з розчинами кислот і лугів:



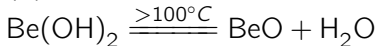
Сполуки берилію (+2)

Оксид, гідроксид берилію

- $\text{Be}(\text{OH})_2$ — полімерна сполука, амфотерний, у воді не розчиняється. Розчиняється в кислотах і лугах:



- Як видно із схеми в кислому середовищі стабільні аквакомплекси берилію, в лужних розчинах — гідроксоберилат (II) комплекси:



- На відміну від $\text{Al}(\text{OH})_3$, $\text{Be}(\text{OH})_2$ розчиняється в $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$:
$$\text{Be}(\text{OH})_2 + 2(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3 = (\text{NH}_4)_2[\text{Be}(\text{CO}_3)_2] + 2\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$$

Сполуки берилію (+2)

- При кристалізації сполук Be із кислих водних розчинів виділяються кристалогідрати з 4 H₂O:
 $\text{BeSO}_4 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$, $\text{BeCl}_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$, $\text{Be}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$
- Утворення кристалогідратів з більшим або меншим числом молекул H₂O свідчить про утворення багатоядерних комплексів.

Сполуки берилію (+2)

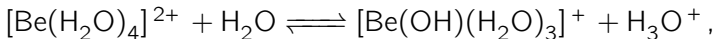
Розчини солей берилію

- Розчини берилієвих солей у H_2O мають кисле середовище внаслідок гідролізу, т. як іон Be^{2+} оказує сильну поляризуючу дію на молекули H_2O .

Механізм гідролізу залежить від концентрації розчину, а також від присутніх в ньому аніонів.

- Внаслідок гідролізу деякі солі Be^{2+} у водних розчинах одержати неможливо. Гідроліз приводить до утворення багатоядерних комплексів.

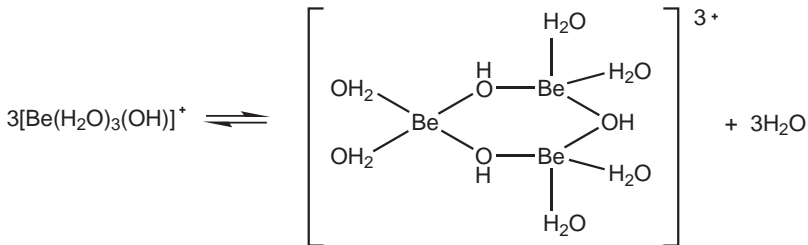
Для прикладу розглянемо одну із можливих схем гідролізу за катіоном Be^{2+} . Спочатку утворюються гідроксоаквокомплекси:



Сполуки берилію (+2)

Розчини солей берилію

- які потім полімеризуються з утворенням багатоядерних комплексів $[\text{Be}_3(\text{OH})_3(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$



- При стоянні можливо утворення і оксолових комплексів $[(\text{H}_2\text{O})_3\text{Be}-\text{O}-\text{Be}(\text{H}_2\text{O})_3]^{2+}$

Сполуки берилію (+2)

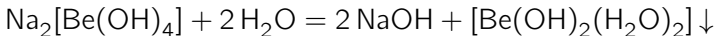
Розчини солей берилію

- При зв'язуванні іонів H_3O^+ (наприклад у випадку CO_3^{2-} , S^{2-}) полімеризація може іти аж до утворення полімерного $[\text{Be}(\text{OH})_2]_n$



- У зв'язку з цим важко одержати середній карбонат Be:
 $5 \text{BeCl}_2 + 5 \text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O} = (4 \text{BeCO}_3) \cdot \text{Be}(\text{OH})_2 + 10 \text{NaCl} + \text{CO}_2 \uparrow$

- При кристалізації із сильно лужних розчинів виділяються гідроксоберилати. Вони при розбавлянні водою гідролізуються повністю:



Сполуки берилію (+2)

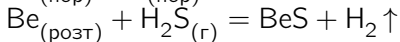
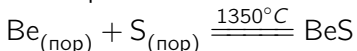
Розчини солей берилію

- Добре розчинні у воді лише гідроксоберилати s- елементів I групи.
- Із спиртових розчинів виділені: Na_2BeO_2 , K_2BeO_2 , H_2BeO_2 ($K_1 = 2 \cdot 10^{-30}$)
- Одержані катіонокомплекси Be^{2+} з лігандами NH_3 , R_2O : $[\text{Be}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, $[\text{Be}(\text{R}_2\text{O})_4]^{2+}$, $[\text{Be}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$ термічно дуже стабільні, але легко розкладаються H_2O
$$[\text{Be}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2 + 2 \text{H}_2\text{O} = \text{Be}(\text{OH})_2 \downarrow + 2 \text{NH}_3 + 2 \text{NH}_4\text{Cl}$$

Сполуки берилію (+2)

Сульфід берилію, сульфідоберилати

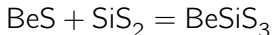
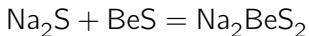
- BeS — кристалічна речовина зі структурою ZnS, утворюється при:



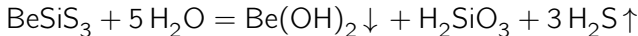
- В гарячій H_2O повністю гідролізується:



- Амфотерна сполука:



- Сульфідоберилати гідролітично не стійкі:



Сполуки берилію (+2)

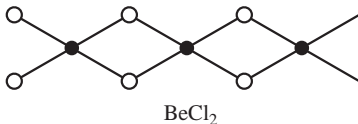
Галогеніди берилію

- Галогеніди берилію — амфотерні сполуки, найбільше значення серед них мають BeF_2 і BeCl_2 .
- Фторид берилію має декілька модифікацій подібних за структурою до відповідних модифікацій SiO_2 .
- Як і SiO_2 BeF_2 здатний до утворення скловидного стану де неупорядкованоорієнтовані ланцюги $\text{F}_2\text{Be}-\text{F}_2\text{Be}-$ легко переходять в скловидний стан.

Скловидний BeF_2 можна одержати при термічному розкладанні $(\text{NH}_4)_2\text{BeF}_4$ або $\text{Be}(\text{OH})_2 + 2 \text{HF} = \text{BeF}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$

Сполуки берилію (+2)

Галогеніди берилію



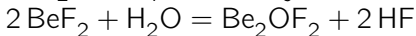
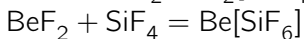
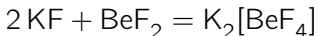
- Інші галогеніди Be також мають по декілька модифікацій. BeCl_2 має волокнисту будову.
- Як і у випадку алюмінію BeF_2 відрізняється від інших галогенідів.

BeF_2 — тугоплавкий, не гігроскопічний, гірше розчиняється у H_2O .

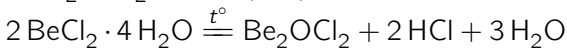
Сполуки берилію (+2)

Галогеніди берилію

- Для BeF_2 в найбільшій мірі характерна амфотерність. Про це свідчать реакції BeF_2 з основними і кислотними фторидами та гідроліз:



- $\text{BeCl}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{Be}(\text{OH})\text{Cl} + \text{HCl}$

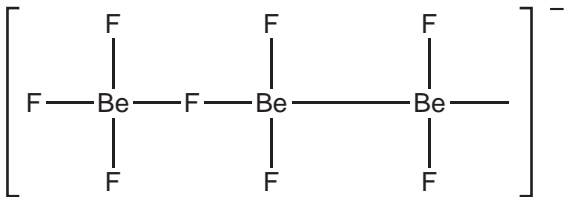


- Тетрафтороберилати за структурою і розчинністю дуже близькі до однотипних тетраоксосульфатів SO_4^{2-} , що пояснюється однаковою тетраедричною структурою і близькими розмірами іонів SO_4^{2-} і BeF_4^{2-} : PbSO_4 , PbBeF_4 .

Сполуки берилію (+2)

Галогеніди берилію

- При відсутності надлишку іонів F^- BeF_4^{2-} частково гідролізований.
- В системі $KF - BeF_2$ помімо іона BeF_4^{2-} утворюються ще K_3BeF_5 , $KBeF_3$, KBe_2F_5 . Іон BeF_4^{2-} має мономерну структуру.
- Іон BeF_3^- полімеризується у вигляді ланцюгів:



Сполуки берилію (+2)

Галогеніди берилію

- Подібну структуру має NaBeF_3 .
- Структурна аналогія між BeF_2 і SiO_2 поширюється і на їх похідні.

Полімерні фтороберилати за структурою аналогічні оксосилікатам ($\text{NaBeF}_3 - \text{CaSiO}_3$, $\text{Na}_2\text{BeF}_4 - \text{Ca}_2\text{SiO}_3$, $\text{NaLi}[\text{BeF}_4] - \text{CaMgSiO}_4$, $\text{Li}_2[\text{BeF}_4] - \text{Zn}_2\text{SiO}_4$ і т.д.).

- Для полімерних фтороберилатів характерний склоподібний стан.

Сполуки берилію (+2)

Галогеніди берилію

- BeCl_2 : $\text{CCl}_4 + 2 \text{BeO} \xrightarrow{800^\circ} 2 \text{BeCl}_2 + \text{CO}_2$
- BeCl_4^{2-} в розтопах, у воді нестійкий. В розтопі дисоціює як і інші сполуки амфотерних елементів з утворенням катіонних і аніонних комплексів:
$$\left. \begin{array}{l} 2 \text{BeCl}_2 \rightleftharpoons \text{BeCl}^+ + \text{BeCl}_3^- \\ 2 \text{AlCl}_3 \rightleftharpoons \text{AlCl}_2^+ + \text{AlCl}_4^- \end{array} \right\} \text{низька ЕПр}$$
- На відміну від іонних сполук (основних)
 $\text{CaCl}_2 = \text{Ca}^{2+} + 2 \text{Cl}^-$ (висока ЕПр)

Сполуки берилію (+2)

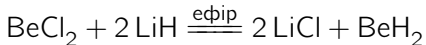
Нітрид та гідрид берилію

- Be_3N_2 — кристалічна речовина, безбарвна, тверда, гідролітично не стійка, тугоплавка ($T_{\text{пл.}} = 2200^\circ\text{C}$), амфотерна
$$3\text{Be} + \text{N}_2 \xrightarrow{>1000^\circ} \text{Be}_3\text{N}_2$$
- $\text{Be}_3\text{N}_2 + 6\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{t^\circ} 3\text{Be}(\text{OH})_2 + 2\text{NH}_3$. При дії кислот розкладання протікає доволі активно.
- $\text{Be}_3\text{N}_2 + \text{Si}_3\text{N}_4 = 3\text{Be}[\text{SiN}_2]$
- $\text{Li}_3\text{N} + \text{Be}_3\text{N}_2 = 3\text{LiBeN}$
- Гідрид Be: Це тверда полімерна речовина, за властивостями нагадує $(\text{AlH}_3)_n$. В структурі утворюються H— зв'язки.

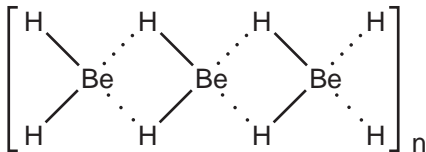
Сполуки берилію (+2)

Нітрид та гідрид берилію

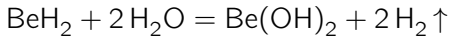
- Одержання:



BeH_2 не утворюється із простих речовин.



- Сильний відновник:



Сполуки берилію (+2)

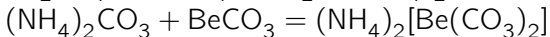
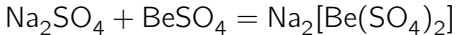
Солі берилію і оксигенвмісних кислот

- Солі берилію і кисневмісних кислот.

Більшість солей розчиняється у воді. При кристалізації із водних розчинів утворюються кристалогідрати.

- Нерозчинні у воді: BeCO_3 , $\text{Be}_3(\text{PO}_4)_2$.

- Для берилію характерним є утворення подвійних солей зі складними лігандами:



- BeCO_3 зберігається лише в атмосфері CO_2 . У водних розчинах гідролізується, утворюючи основні карбонати.

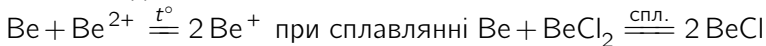
Сполуки берилію (+2)

Солі берилію і оксигенвмісних кислот

- В розбавлених розчинах утворює подвійні солі: $\text{Na}_2[\text{Be}(\text{SO}_4)_2]$, $(\text{NH}_4)_2[\text{Be}(\text{CO}_3)_2]$ гідролізуються.
- Реакція $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3 + \text{BeCO}_3 = (\text{NH}_4)_2\text{Be}(\text{CO}_3)_2$ застосовується для відділення Al від Be в розчинах їх солей.
- $$\text{BeCO}_3 \xrightarrow{100-120^\circ\text{C}} \text{BeO} + \text{CO}_2$$
$$2 \text{BeO} + 3 \text{C} = \text{Be}_2\text{C} + 2 \text{CO}$$
$$\text{Be}_2\text{C} + 4 \text{H}_2\text{O} = 2 \text{Be}(\text{OH})_2 \downarrow + \text{CH}_4 \uparrow$$
- Сполуки Be отруйні: ПДК = 0.001 мг/м³. При попаданні до організму викликають одишку, загальну слабкість, кашель, "бериліоз". Легко проникає через шкіру.

Сполуки берилію (+1)

- Сполуки Be у ступені окиснення (+1): Є відомості про існування Be(I)



Будова
○○○○○○○

Проста речовина
○○○○○

Сполуки
○○○○○○○○○○○○○○○○○○○○○○○○○○○○○○