



---

## Элементы второй группы

## Оглавление

Общая характеристика элементов 2-ой группы .....	3
Свойства металлов 2-ой группы .....	7
Нахождение металлов 2-ой группы в природе .....	9
Получение металлов 2-ой группы.....	11
Переработка берилла.....	11
Химические свойства металлов 2-ой группы .....	14
Некоторые свойства радия.....	18
Галогениды металлов 2-ой группы.....	19
Получение галогенидов .....	20
Соединения с кислородом металлов 2-ой группы .....	22
Гидроксиды металлов 2-ой группы .....	25
Соли кислородных кислот .....	27
Применение металлов 2-ой группы.....	28
Жёсткость воды .....	29
Бериллий и алюминий — сходства и различия.....	31
Комплексные соединения бериллия .....	32

## Общая характеристика элементов 2-ой группы

Наш разговор сегодня пойдет о щелочноземельных металлах и других s-элементах, которые вместе составляют вторую группу. Это логическое продолжение предыдущего занятия, когда мы говорили об s-элементах первой группы. Я напомню Вам картинку, которую уже показывал:

	1	2		13	14	15	16	17	18
	H							(H)	He
	Li	Be		B	C	N	O	F	Ne
	Na	Mg		Al	Si	P	S	Cl	Ar
s-металлы	K	Ca	d-block	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
	Rb	Sr		In	Sn	Sb	Te	I	Xe
	Cs	Ba		Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
	Fr	Ra							

Щелочные металлы

Щелочноземельные металлы

Акті  
Чтоб  
разді

Она демонстрирует положение элементов 1-ой и 2-ой группы в периодической таблице. Мы с Вами рассмотрели щелочные металлы от лития до стронция, сегодня наша задача познакомиться с прочими элементами s-блока: от бериллия до бария. Мы даже чуть-чуть захватим радий, т.к., в отличие от франция, он не настолько радиоактивный, и основы его химии известны.

Я хочу обратить Ваше внимание на то, что если элементы с Li по Cs назывались **щелочными металлами** (все, всей группой), то элементы второй группы делятся на несколько участков. Кальций, стронций, барий относятся к **щелочноземельным металлам**. Происхождение названия приблизительно таково: их гидроксиды с одной стороны ведут себя как щелочи, а с другой стороны их оксиды напоминают «земли», то есть тугоплавкие, не разлагающиеся при прокаливании вещества ( $\text{SiO}_2$  – кремнезем,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  – глинозем). К щелочноземельным металлам часто присоединяют магний на основании того, что взвесь гидроксида магния является достаточно сильным основанием, хотя не совсем таким, как  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Sr}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Ba}(\text{OH})_2$ . Бериллий никаким местом не относится к щелочноземельным металлам. Чуть позже мы поговорим о том, какие совершенно особые свойства проявляет он и его соединения, а также о том, с чем такое необычное поведение связано.

Пока мы начнем с общей характеристики подгруппы:

Свойство	Be	Mg	Ca	Sr	Ba	Ra
Атомный номер, Z	4	12	20	38	56	88
Электрон. конфигурация	[He]2s <sup>2</sup>	[Ne]3s <sup>2</sup>	[Ar]4s <sup>2</sup>	[Kr]5s <sup>2</sup>	[Xe]6s <sup>2</sup>	[Rn]7s <sup>2</sup>
Металлический радиус r <sub>мет</sub> <sup>*</sup> , нм	0,112	0,160	0,197	0,215	0,224	–
Ионный радиус r <sub>ион</sub> <sup>**</sup> , нм	0,027	0,072	0,100	0,126	0,142	0,148
Первый потенциал ионизации I <sub>1</sub> , кДж/моль	899,5	737,7	589,8	549,5	502,8	509,3
Второй потенциал ионизации I <sub>2</sub> , кДж/моль	1757	1451	1145	1064	965,2	979,0
Третий потенциал ионизации I <sub>3</sub> , кДж/моль	14850	7733	4912	4138	3619	3300
Электроотрицательность по Полингу	1,57	1,31	1,0	0,95	0,89	0,90
Электроотрицательность по Оллреду-Рохову	1,47	1,23	1,04	0,99	0,97	0,97
Окраска пламени	–	–	кирпично-красная	карминово-красная	желто-зел.	пурпур.-красная

\* - для к.ч. 12

\*\* - для Be<sup>2+</sup> - к.ч. 4, для других M<sup>2+</sup> ионов – к.ч. 6

*Анализ таблицы:*

### 1. Электронная конфигурация

Особенности их электронной конфигурации таковы, что они имеют два электрона на единственной валентной s-орбитали, следующей за конфигурацией инертного газа. Во-первых, это исключает ковалентное взаимодействие между атомами этих металлов в газовой фазе. Во-вторых, если посмотреть на относительную энергию валентной s-орбитали и следующей за ней p-орбитали, то всегда найдется заметный энергетический зазор, который говорит о том, что переброс s-электрона на p-орбиталь энергетически сильно не выгоден, и прибавление одного электрона на p-орбиталь, при сохранении заряда ядра тоже процесс невыгодный. В итоге, щелочноземельные металлы никогда **не могут быть анионами**, и для них возможны только **положительные степени окисления** (в отличие от щелочных металлов).

### 2. Металлический и ионный радиус

Как видно из таблицы, металлический радиус растёт с неодинаковым приращением. Изменение радиуса от магния до кальция (между ними 8 элементов) составляет 0,037 нм, а от стронция к барию (между ними 18 элементов) составляет 0,018 нм. Мы уже говорили о том, с какими особенностями электронного строения это связано. Это связано, в первую очередь, с **d-сжатием**.

Как видно из таблицы, ионный радиус также растет с неодинаковым приращением. От катиона магния до катиона бария имеем разницу в огромное число элементов и приращение всего 0,076 нм, а разница между катионом бериллия и катионом магния — 0,045 нм. Катион бериллия почти в 2,5 раза меньше по размерам, чем катион магния. Это одна из первых причин, почему **катион бериллия сильно отличается по своим свойствам** (и, разумеется, свойствам своих элементов) **от прочих элементов второй группы**.

Также катион бериллия в силу своих маленьких размеров, высокой плотности заряда, больших значений энергий атомизации и ионизации, оказывается устойчивым лишь в газовой фазе при высоких температурах. Поэтому химическая связь в бинарных соединениях бериллия с наиболее электроотрицательными элементами (кислород, фтор) обладает **высокой долей ковалентности**.

### 3. Потенциалы ионизации

В целом, потенциалы ионизации убывают от бериллия к барию. Но, тем не менее, абсолютные величины всё еще небольшие. Самое маленькое значение приходится на барий, самое большое — на бериллий. Иными словами, эти элементы в достаточной степени **металличны**, в том смысле, что **их потенциалы ионизации малы**, и они легко смогут перейти в **положительно заряженные ионы**. Если мы теперь посмотрим на второй потенциал ионизации, то станет видно, что он по абсолютной величине достаточно большой. В целом, это говорит о том, что истинные ионы  $Me(2+)$  для магния и бериллия вряд ли будут характерными. Когда мы говорим о степени окисления +2, то имеем в виду, что истинный заряд намного меньше и полной передачи электронов никогда не происходит, т.е. существенным образом подмешивается ковалентная составляющая химической связи.

Обратим внимание на некоторые графики.

Сравним металлический радиус (рис.1) и первый потенциал ионизации (рис.2) у элементов s-блока 1-ой и 2-ой группы. Вы видите, что увеличение радиуса в 1-ой и 2-ой группах происходит практически одинаково с небольшим «завалом» при переходе от стронция к барию: тут увеличение радиуса оказывается не таким существенным, как при переходе от рубидия к цезию. Но, в целом, можно сказать так: между вторым, третьим и четвертым периодом радиус возрастает сильно, затем от четвертого к пятому и шестому периоду делает это существенно меньше.

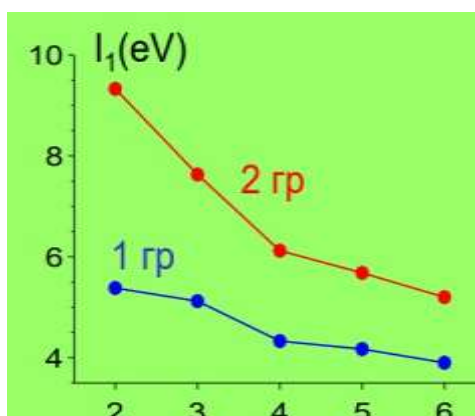


Рис. 2

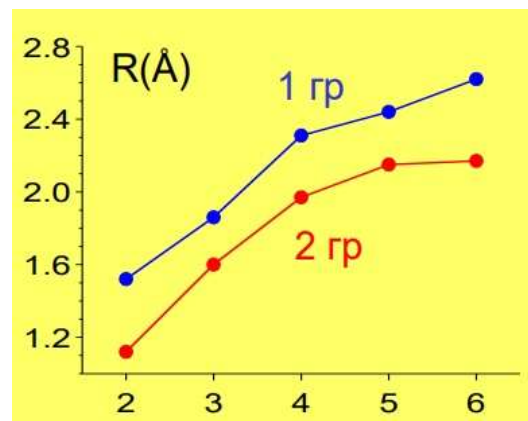


Рис. 1

Если теперь посмотреть на первый потенциал ионизации, то оказывается, что в первой и второй группе есть существенные различия: если мы говорим об элементах 4,5,6 периода, то можно сказать, что наклон примерно одинаковый, убывание первого потенциала ионизации от элементов четвертого периода к пятому и к шестому примерно одинаковы как в первой и второй группе. Некоторое различие есть при переходе от третьего к четвертому периоду, и, наконец, во втором периоде появляется просто огромная разница в величинах первого потенциала ионизации. Это как раз и говорит о том, что **бериллий существенным образом отличается от других s-металлов.**

Единственный вопрос, который может возникнуть, заключается в том, что значение первого и второго потенциала ионизации для радия больше, чем для бария (если посмотрите в таблицу). Это объясняется эффектом  $7s^2$  пары радия, которая затянута под экран заполненной f-оболочки предвнешнего слоя.

Следующий график показывает изменение относительной электроотрицательности уже только для элементов второй группы без сравнения с щелочными металлами (рис.3):

Даны две схемы: по Полингу красным цветом, по Олреду-Рохову — черным. Вы видите, что тенденция очень понятная: относительная электроотрицательность сильно падает при переходе от бериллия к магнию, а затем к кальцию, и в меньшей степени падает при переходе от кальция к стронцию и барию.

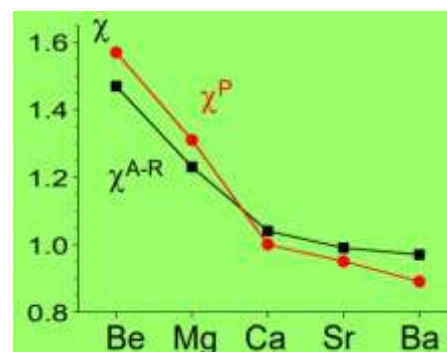


Рис. 3

Если мы посмотрим на совокупность, которую составляют кальций, стронций и барий, то выясняется, что они очень похожи друг на друга по большинству своих свойств с некоторым плановым их изменением в ряду Ca-Sr-Ba.

Электроотрицательность щелочноземельных металлов выше, чем элементов первой группы, поэтому степень ионности в солях и гидроксидах меньше, чем в соединениях щелочных металлов. Во многих случаях связи в кристаллической структуре настолько прочны, что соли щелочноземельных металлов (сульфаты, карбонаты, ортофосфаты) оказываются малорастворимыми.

Степени окисления, которые проявляют эти элементы, не сильно варьируется: 0 для простых веществ и +2, когда образуются химические соединения. Также существуют вещества, где реализуется степень окисления +1. Так, путем восстановления оксида бериллия бериллием получено соединение бериллия(I)  $\text{Be}_2\text{O}$ . Однако, предпринятые попытки восстановить галогениды щелочноземельных металлов нагреванием их с простыми веществами в токе водорода привели лишь к образованию смешанных галогенидогидридов, в которых степень окисления металла равна +2:  $\text{BaCl}_2 + \text{Ba} + \text{H}_2 = 2\text{BaHCl}$ . Молекулы моногалогенидов  $\text{MCl}$  зафиксированы лишь в газовой фазе, время их жизни невелико. Степень окисления +3 щелочноземельные металлы не проявляют, т.к. значение третьего потенциала ионизации для них очень велико.

## Свойства металлов 2-ой группы

Начнем с таблицы:

Свойство	Be	Mg	Ca	Sr	Ba
Энтальпия атомизации $\Delta_a H^\circ(25^\circ\text{C})$ , кДж/моль	324	146	178	164	178
Температура плавления $T_{\text{пл}}$ , °C	1289	650	842	769	729
Температура кипения $T_{\text{кип}}$ , °C	2472	1090	1494	1382	1805
Плотность, г/см <sup>3</sup>	1,85	1,74	1,54	2,63	3,76
Стандартная энтальпия гидратации $M^{2+}$ $\Delta_{\text{гидр}} H^\circ(25^\circ\text{C})$ , кДж/моль	-2500	-1931	-1586	-1456	-1316
Стандартный потенциал восстановления $E^\circ_{M^{2+}/M}$ , В	-1,85	-2,37	-2,87	-2,89	-2,90

### Анализ таблицы:

В целом, температуры плавления и кипения убывают от бериллия к барию, но делают это немонотонно. Температура плавления от бериллия к магнию понижается, от магния к кальцию повышается, а далее снова идет понижение. Температура кипения от бериллия к магнию понижается, от магния к кальцию увеличивается, от кальция к стронцию уменьшается, а от стронция к барию увеличивается. Более того, мы можем посмотреть на плотность и убедиться, что от бериллия к кальцию плотность падает, затем к стронцию и барию повышается. Посмотрим на стандартную энтальпию атомизации: от бериллия к магнию она падает, к кальцию повышается, к стронцию падает, а к барию повышается. Вопрос: «Какого чёрта здесь нет закономерности? Что не так с таблицей Менделеева?»

Не надо искать закономерности, пока не выяснится, что эти металлы кристаллизуются в трех разных структурах. Бериллий и магний имеют гексагональную плотнейшую упаковку. Эта кристаллическая структура имеет название: «структура типа Mg». Это одна из трёх наиболее часто встречающихся структур металлов. Кальций и стронций имеют кубическую гранецентрированную решетку, структура типа Cu. Барий кристаллизуется в объемно-центрированной решетке, структура типа альфа-Fe.

Вот и получается: пара структурного типа Mg (это бериллий и магний), пара структурного типа Cu (это кальций и стронций) и барий, представляющий структурный тип альфа-Fe. Мы видим, что их свойства **меняются попарно**.



Теперь обратимся к значениям стандартных электродных потенциалов  $M^{2+}/M^0$  (рис.4).

Мы уже изучили, как изменяются значения стандартных электродных потенциалов  $M^+/M^0$  для щелочных металлов. Для элементов второй группы последовательность совершенно другая: кальций, стронций и барий имеют практически одинаковые значения потенциалов с очень маленьким уменьшением по ряду Ca-Sr-Ba (здесь речь идет о сотых долях вольта), но тут же мы наблюдаем увеличение отрицательного потенциала при переходе от бериллия к магнию и затем к кальцию. Даже при таком сильном спаде кривой, мы можем сказать, что потенциал для бериллия, который выражается величиной почти -1,8 В, говорит нам о том, что бериллий — это электроположительный металл, и, если бы не кинетические затруднения, связанные с особенностями строения компактного металла, он, вообще говоря, должен был бы реагировать с водой. Но, к сожалению, с ней он не контактирует, зато реагирует с кислотами, и мы это чуть позже увидим.

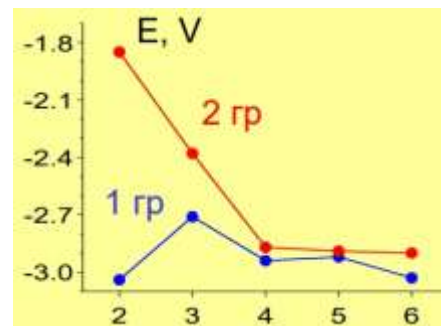


Рис. 4



## Нахождение металлов 2-ой группы в природе

**Бериллий** совершенно особый элемент. Он очень редко встречается вместе с другими элементами второй группы, зато частенько соседствует с алюминием, кремнием, иногда даже с бором.

Важнейшим минералом бериллия является берилл, представляющий собой **алюмосиликат**  $\text{Be}_3\text{Al}_2[\text{Si}_6\text{O}_{18}]$ . Он бывает очень красивым с зеленоватым оттенком. Крупные кристаллы берилла являются **драгоценными камнями**. Замещение части катионов алюминия на катионы хрома приводит к возникновению зеленой окраски (такие бериллы называются **изумрудами**), а на ионы трехвалентного железа — желтой (такие бериллы называются **гелиодорами**). **Голубой аквамарин** — это берилл, содержащий примеси катионов железа  $2+$  и  $3+$ .

		
Изумруд	Гелиодор	Аквамарин

Теперь посмотрим на **магний, кальций, стронций, барий**. Их минералы в какой-то степени можно поделить на две группы: **сульфатно-карбонатные соли** и **силикаты**. Силикаты характерны для магния. Один из самых основных минералов — оливин  $(\text{Mg,Fe})_2\text{SiO}_4$ . Говорят, что в земной коре существует оливиновый пояс, который является следствием того, что магний и железо — это два распространенных на Земле элемента. Они как-то в процессе образования Земли в геологической шкале времени сформировали целый слой.



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

Также имеют место карналлит  $\text{KCl}\cdot\text{MgCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , магнезит  $\text{MgCO}_3$  и доломит  $\text{CaCO}_3\cdot\text{MgCO}_3$ . Магнезит имеет белый цвет, а доломит всегда немного окрашен. Бывают доломиты с нежно-розовой окраской за счет того, что часть магния замещена на марганец. Учитывая, что доломита в природе гигантское количество, он не является редкостью.

		
Карналлит $\text{KCl}\cdot\text{MgCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Магнезит $\text{MgCO}_3$	Доломит $\text{CaCO}_3\cdot\text{MgCO}_3$

**Переходим к кальцию.** Его основные минералы: кальцит (бывает окрашенный, бывает - нет)  $\text{CaCO}_3$  (из него состоят мел, мрамор, известняк), гипс  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . В форме растворимых солей магний и кальций содержатся в морских и грунтовых водах.



Кальцит  $\text{CaCO}_3$

Что касается **стронция и бария**, то они похожи по минералам: это карбонаты и сульфаты ( $\text{SrCO}_3$  (стронцианит),  $\text{SrSO}_4$  (целестин),  $\text{BaCO}_3$  (витерит),  $\text{BaSO}_4$  (барит)). Из вышеперечисленных минералов получают металлы и их производные.

Стронцианит $\text{SrCO}_3$	Целестин $\text{SrSO}_4$	Барит $\text{BaSO}_4$

Кратенько лишь отметим, что магния и кальция достаточно много в природе — они входят в десятку самых распространенных элементов (рис.5).

Если в первой группе натрия было чуть больше, чем калия, то во второй группе кальция заметно больше, чем магния. Намного меньше бериллия, стронция столько же, сколько и рубидия, а вот бария заметно больше, чем цезия. Это, наверное, одна из геохимических загадок.

На этот вопрос есть достаточно стандартный ответ: согласно геохимическому правилу Гаркинса, чётных элементов всегда больше, чем нечетных. Но это, конечно, обычная отговорка. В данном случае это правило работает, а если применить его в другом месте — оно не совпадает. Например, алюминия больше, чем магния, но алюминий нечетный, а магний — чётный.

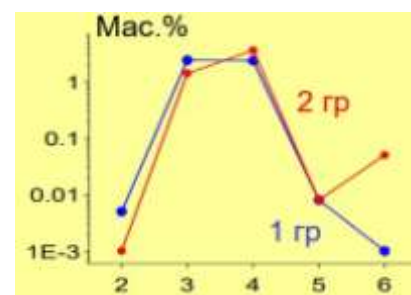
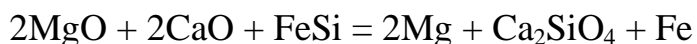


Рис. 5

## Получение металлов 2-ой группы

### 1. Получение магния

Получить магний можно из доломита. Его обрабатывают обжигом и затем в смесь оксидов магния и кальция добавляют силицид железа (в принципе, кокс тоже пойдет). Силицид железа — это очень дешевое вещество, также достаточно легко получается, поэтому удорожания процесса за счет этого вещества не происходит. Реакция с силицидом железа основана на том, что магний и кальций имеют различные свойства. В итоге получается, что магний и железо оказываются восстановлены до металлического состояния, а кальций связывает кремний и кислород с образованием силиката формулой  $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$ :

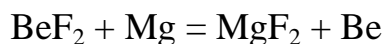


Магний и железо имеют очень разные температуры плавления и кипения, достаточно легко разделяются. При таком разделении магний получается не совсем чистый. Что делают? Связывают магний в хлорид с помощью соляной кислоты, а затем проводят электролиз его расплава (это довольно легкоплавкое вещество) и получают металл.

### 2. Получение бериллия

Бериллы растворяют в кислотах, переводят в хлорид бериллия, который дальше подвергают электролизу в расплавленном виде в смеси с  $\text{NaCl}$ .

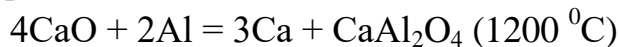
По другому методу обогащенную и мелко измельченную бериллиевую руду сплавляют с  $\text{Na}_2\text{SiF}_6$ . При обработке плава водой растворимый в воде фторид бериллия остается в растворе, а соединения кремния и алюминия выпадают в осадок. Металл получают взаимодействием фторида бериллия с магнием:



Процесс энергозатратный, нужна высокая температура ( $1200^\circ\text{C}$ )

### 3. Получение кальция

Сначала из какого-либо карбонатного минерала обжигом получают оксид, а дальше проводят алюмотермическую реакцию, когда алюминий играет роль восстановителя. Реакция идет с сильным разогревом и можно выделить кальций:



### 4. Получения стронция и бария

Эти два товарища являются аналогами кальция. Несмотря на то, что стронций и барий имеют собственные минералы, они часто являются примесью в природных соединениях кальция и добываются как побочные продукты.

#### Переработка берилла

В предыдущем разделе Вам встречались фразы: «Бериллы растворяют в кислотах, переводят в хлорид бериллия», или «По другому методу обогащенную и мелко измельченную бериллиевую руду сплавляют с  $\text{Na}_2\text{SiF}_6$ ». Давайте поподробнее разберемся в обработке бериллов. После их обработки всегда получают соединения алюминия и бе-

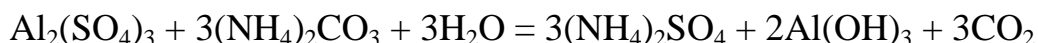
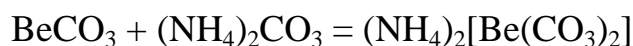
риллия. Важная задача — **научиться их разделять**. Рассмотрим методы этого разделения

### 1. Сернокислый метод

Берилл обрабатывают концентрированной серной кислотой при 300 °С. Диоксид кремния в осадке, а сульфаты алюминия и бериллия в растворе:



В полученном растворе содержатся сульфаты бериллия и алюминия, разделить которые можно, добавив избыток карбоната аммония:

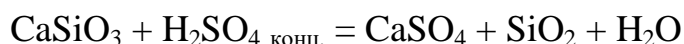
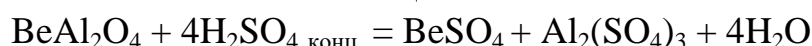


После такой обработки гидроксид алюминия выпадет в осадок, а бериллий остается в растворе в виде карбонатного комплекса.

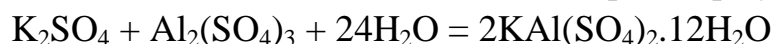
Иногда берилл спекают с известняком:



Затем данную смесь обрабатывают концентрированной серной кислотой:



Образовавшийся осадок ( $\text{CaSO}_4$  и  $\text{SiO}_2$ ) отделяют. Основную массу алюминия можно осадить в виде алюмокалиевых квасцов, добавив в раствор сульфат калия:



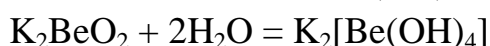
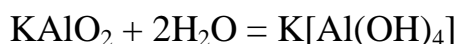
Далее, резко охладив, квасцы выпадают в осадок, т.к. их растворимость резко падает при понижении температуры. В случае бериллия получим соединение  $\text{K}_2\text{Be}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  не являющееся квасцами, растворимость которого не так сильно зависит от температуры, поэтому при охлаждении осадок не образуется. Но, следует отметить, что разделение таким способом неполное, т.к. часть алюминия остается в растворенном виде. Такую разновидность кислотного метода называют **известково-сульфатным методом**.

### 2. Щелочной метод

Берилл спекают с поташом:



Образовавшиеся алюминаты и бериллаты обрабатывают водой:



Отделение бериллия от алюминия основано на том, что температуры разложения данных комплексов различны (она больше в случае комплекса алюминия).

### 3. Фторидный метод

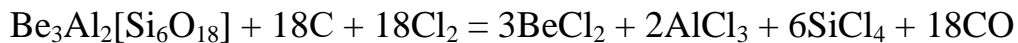
Берилл спекают с гексафторосиликатом натрия (750 °С):



Фторидный комплекс бериллия в отличие от криолита хорошо растворим в воде. На этом и основано их разделение.

#### 4. Хлоридный метод

Берилл нагревают в атмосфере газообразного хлора в присутствии угля (1000 °С):



после чего образовавшиеся хлориды бериллия, алюминия и кремния разделяют, используя их различную летучесть.

## Химические свойства металлов 2-ой группы

Стандартные электродные потенциалы всех металлов второй группы отрицательны и последовательно уменьшаются при переходе от бериллия к радью. Тем не менее, бериллий и магний по свойствам значительно отличаются от щелочноземельных металлов, это обусловлено, в первую очередь, кинетическими факторами.

На срезе магний и бериллий блестящие, красивые, симпатичные, достаточно долго сохраняются. Они покрываются тонкой пленкой оксида, а она достаточно прозрачна. Что касается кальция, стронция, бария, то в свежесрезанном виде они блестят, а потом быстро покрываются коркой оксида, нитрида. А если появился оксид, значит, появится и карбонат. В итоге они становятся мутными, несимпатичными. Образующаяся корка их не защищает, а вот плёночка на бериллии и магнии довольно устойчивая.

### 1. Все металлы очень хорошо взаимодействуют с кислородом

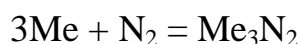
Взаимодействие с кислородом чуть-чуть разное, но не такое, как мы наблюдали для щелочных металлов. Там только литий давал оксид, натрий — пероксид, а три прочих элемента давали надпероксид. Я говорю детям так: «Все щелочноземельные металлы, слава тебе Господи, дают простой оксид ЭО, лишь только у бария получается незначительная доля пероксида». Но, если быть совсем точным, то только **бериллий, магний и кальций** реагируют с кислородом с образованием **оксида**, а вот **стронций и барий** в определенных температурных диапазонах могут давать **пероксиды (500-700 °С)**. Пероксид бария — довольно химически устойчивое вещество, которое часто используют как источник кислородного соединения бария, ведь с оксидом работать трудно, с пероксидом — проще.

Однако нужно иметь в виду, что реакция бериллия и магния с кислородом воздуха может сопровождаться дополнительной реакцией. Она заключается во взаимодействии с азотом воздуха. Причем если для бериллия — это **высокотемпературная реакция**, то магний реагирует с азотом уже при температуре около **500 °С**.

Горящий магний дает очень много жесткого ультрафиолета, поэтому смотреть на большое количество горящего магния с близкого расстояния не просто вредно, а опасно!

*Из воспоминаний С.Н. Соловьева, доктора химических наук, замечательного и харизматичного преподавателя РХТУ: «В состоянии школьника, я и еще двое болванов, один раз в замкнутом помещении зажгли солидную кучу ленточного магния. А потом стояли и пялились, по-другому не скажешь. До сих пор помню тот ужас, когда начинает меркнуть мир, т.е. чернеет в глазах, наступает временная слепота. От мощного ультрафиолета отрубаются палочки, колбочки, уж не помню, как там точно всё устроено, и наступает временная слепота. Это ужас. Ужас не того, что потом там штаны снимут и ремнем высекут, а ужас от того, что я видеть не стал. Потом медленно начинает возвращаться сознание. А, последствия? Да кто его знает, какие там последствия. Значит, лишний раз это о чем? На солнышко смотреть надо осторожно летом, там тоже ультрафиолет. Не-не, глаза не выгорят, не волнуйтесь».*

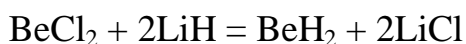
Уравнения реакций:



## 2. Реакция с водородом

Настрогали магния, нарезали ломтиками кальций, стронций, барий, убрали кислород и пропускаем водород. Все эти металлы неплохо образуют гидриды:  $\text{Э} + \text{H}_2 = \text{ЭH}_2$

Эти гидриды очень похожи на гидриды щелочных металлов. Бериллий не хочет реагировать с водородом. В случае бериллия, если понадобилось получить его гидрид, проводят процесс с помощью гидридов щелочных металлов:

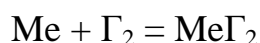
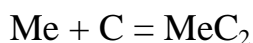
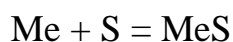


$\text{ЭH}_2$ , как и гидриды щелочных металлов, являются сильными восстановителями. Они чуть дороже, поэтому чуть реже используются.

## 2\*. Еще реакции с простыми веществами.

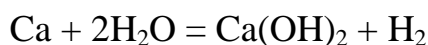
Все металлы второй группы реагируют с электроотрицательными элементами. Это галогены, сера, фосфор. Продукты получаются разные. Если электроотрицательность элемента велика, то получаются нормальные соли (первый и третий пример) — галогениды и халькогениды. Если щелочноземельный металл реагирует не с очень электроотрицательным неметаллом, то, возможно, образования соединения с неочевидной валентностью. Например, барий может реагировать с избытком белого фосфора с образованием соединения  $\text{BaP}_3$ . На первый взгляд, непонятны степени окисления элементов в этом веществе. Однако анализ кристаллического ионного соединения показывает, что барий имеет степень окисления +2, а фосфор образует сложную структуру, где есть атомы фосфора -1 и фосфора 0. Т.е. дело здесь не в барии, а в фосфоре.

Уравнения реакций:



## 3. Металлы могут реагировать с водой.

Причем если кальций, стронций, барий реагируют с водой при нормальных условиях и образуют гидроксиды, то магний реагирует с водой при некотором нагревании, тоже образуя гидроксид. При этом нужно сказать, что гидроксиды кальция, стронция и бария в известной степени растворимы в воде, гидроксид магния растворим в воде гораздо хуже. Бериллий с водой не реагирует!



(Аналогично стронций, барий, магний только при нагревании)



Итак, процесс в случае кальция идет медленно, т.к. гидроксид кальция достаточно плохо растворим. А стронций и барий в ней весело растворяются, особенно барий.

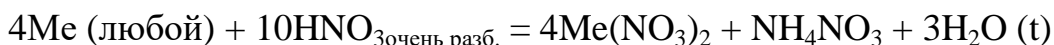
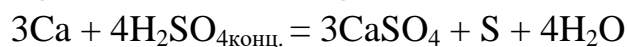
Мы вспомнили, что кальций, стронций и барий растворяются в воде без нагревания. Совершенно эта же ситуация сохраняется для оксидов и гидроксидов. Здесь все довольно просто:

*Без нагревания бериллий и магний в воду не ходят, их оксиды не ходят, гидроксиды не ходят. Кальций, стронций, барий в воде без нагревания растворяются, точно так же их оксиды и гидроксиды.*

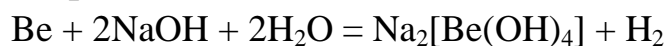
#### 4. Все металлы реагируют с кислотами.

Данная реакция несколько специфична у бериллия и связано это с тем, что бериллий не растворяется в концентрированной азотной кислоте из-за пассивации за счет образования на поверхности прочного оксидного слоя. Бериллиевые сплавы, очевидно, устойчивы к крепкой холодной азотной кислоте. В этом смысле бериллий, как ни странно, похож на алюминий и некоторые d-металлы.

С другими металлами тоже возникают проблемы. Сульфаты кальция, стронция, бария, радия малорастворимы, поэтому в серной кислоте соответствующие металлы растворяются с трудом, в какой-то момент просто покрываются коркой и затихают. Надо эту корку все время сбивать, тогда растворишь.



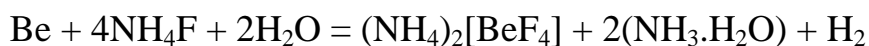
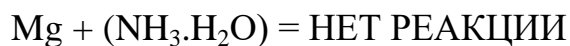
#### 5. Взаимодействие бериллия со щелочью.



Кстати говоря, бериллий не всегда был бериллием. Название «бериллий» берется от немецкого слова «Brille» — очки. Дело в том, что хороший берилл прозрачен, имеет отличные оптические свойства, поэтому из него когда-то делали линзы. Поначалу этот элемент назывался глюцинием (тут прослеживается такая логика: глюциний-глюкоза-сладкий). Почему? Потому что растворы соединений бериллия сладкие, но пробовать их на вкус категорически нельзя, т.к. бериллий очень ядовит в силу того, что способен прочно координировать фосфаты, играющие важную роль в процессах накопления энергии. Надо отметить, что ядовитость бериллия не проявляется мгновенно (это Вам не цианистый калий — выпил, упал). Он накапливается, а потом начинаются серьезные проблемы, в том числе, появляется борриллёз, связанный с поражением легких.

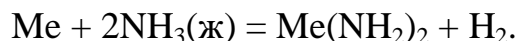
## 6. Магний растворим в $\text{NH}_4\text{Cl}$ , бериллий — в $\text{NH}_4\text{F}$ .

Обратите внимание на очень интересные специфические свойства магния и бериллия, которые заключаются в их растворении в растворах некоторых солей. Магний очень легко растворяется в растворе хлористого аммония. Связано это с тем, что все-таки гидроксид магния — это весьма и весьма заметная щелочная среда. Что касается бериллия, то он способен растворяться в растворах фторидов, в первую очередь, аммония, но и так же тяжелых щелочных металлов (по крайней мере калия, рубидия, цезия). Здесь причина растворения заключается в том, что бериллий, в отличие от магния и других щелочноземельных металлов, способен образовывать прочные комплексы. Самый прочный комплекс бериллий образует с фторидом.



## 7. Кальций, стронций и барий растворяются в жидком аммиаке.

Этим самым в какой-то степени они напоминают щелочные металлы. Растворение протекает аналогично тому же натрию. На первом этапе при взаимодействии металла второй группы и жидкого аммиака образуется раствор темного цвета. Он имеет интенсивную зеленовато-синюю окраску, которая вызвана тем, что образующийся раствор содержит сольватированный электрон. Этот раствор неустойчив. Однако учитывая, что жидкий аммиак сам по себе означает заметно низкую температуру, кинетически получившиеся продукты могут сохраняться достаточно долгое время. Но, тем не менее, в конце пройдет реакция, результатом которой станет выделение водорода, исчезновение сольватированного электрона и образование амида.



## Некоторые свойства радия

**Радий** — это такой металл, который требует специальной защиты при работе с ним, потому что он очень радиоактивен (его период полураспада оценивается примерно в полторы тысячи лет).

С одной стороны при периоде полураспада около 1,5 тысячи лет его не должно быть в природе, с другой стороны, радий всегда встречается, потому что он — промежуточный продукт распада 238-урана. 238-уран распадается очень медленно (период полураспада примерно  $10^9$  лет).

Перейдем к свойствам радия.

1. Это металл. Температура плавления  $960\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Сразу можно добавить, что он имеет кристаллическую структуру такую же, как у бария. Температура кипения составляет  $1535\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Его плотность, в отличие от других металлов этой группы, намного больше —  $5,0\text{ г/см}^3$ .
2. Это очень химически активное вещество. Можно сказать так: химическая активность повышалась от бериллия к барию, а к радю она повышается еще сильнее. Связано это с тем, что при переходе от бария к радю мы проходим еще огромный ряд не только d-металлов, но еще и f-элементов. Поэтому радий становится активным металлом. При н.у. способен реагировать не только с кислородом, но еще и с азотом, т.е. можно сказать, что, будучи вынесенным на воздух, он постепенно должен превратиться сначала в смесь оксида и нитрида, которая потом, в свою очередь, будут реагировать с водой. При такой реакции будет образовываться гидроксид радия  $\text{Ra}(\text{OH})_2$ . Он более менее хорошо растворим в воде (лучше, чем гидроксид бария), является более сильным основанием по сравнению с гидроксидом бария. Аналогично оксиду бария, окись радия может быть доокислена кислородом воздуха с образованием соответствующего пероксида.
3. У радия есть нерастворимые соли: сульфат, карбонат, фосфат.

## Галогениды металлов 2-ой группы

Перейдем к обсуждению некоторых типов соединений, которые образуют элементы второй группы с бериллия по барий. Начнем с галогенидов. Здесь показаны графики зависимости температуры плавления фторидов, хлоридов, бромидов и иодидов двухвалентных металлов в зависимости от номера периода, в котором эти металлы расположены (рис.6).

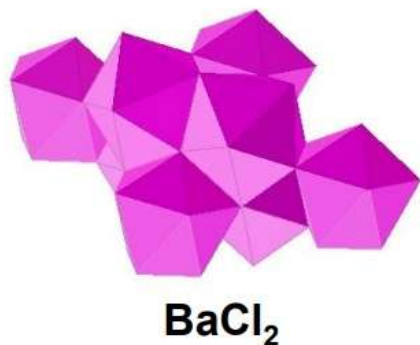
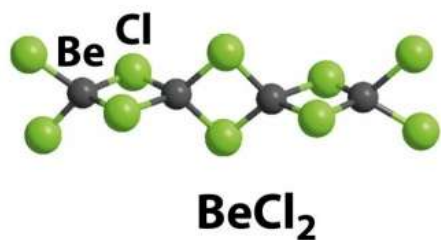


Рис. 7

В  $\text{BeCl}_2$  атом бериллия проявляется к.ч., равное 4. На примере магния мы переходим к к.ч., равному 6. А вот в  $\text{BaCl}_2$  к.ч. бария равно 8. Фториды кальция, стронция и бария кристаллизуются в структурном типе флюорита, где также к.ч. центрального атома равно 8.

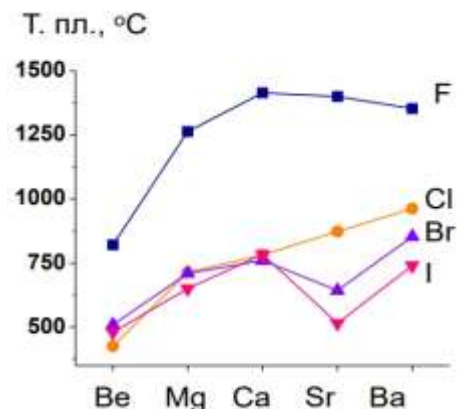


Рис. 6

Вы видите, что самыми тугоплавкими веществами являются фториды. Это вполне ионные соединения. Даже у фторида бериллия в связи  $\text{Be-F}$  есть определенная доля ионности, она хорошо просматривается, исходя из свойств этого соединения. Прочие галогениды похожи друг на друга. Их температуры плавления всегда ниже, они возрастают при переходе от галогенидов бериллия к галогенидам бария. Хотя и здесь нужно отметить, что не всё так просто, поскольку при переходе от бериллия к барию очень сильно изменяется координационное число. На рисунке ниже показаны две структуры, которые демонстрируют его крайние значения (рис.7).

В  $\text{BeCl}_2$  атом бериллия проявляется к.ч., равное 4.

На примере магния мы переходим к к.ч., равному 6. А вот

в  $\text{BaCl}_2$  к.ч. бария равно 8. Фториды кальция, стронция и бария кристаллизуются в структурном типе флюорита, где также к.ч. центрального атома равно 8.

## Получение галогенидов

Галогениды получают различными способами, в принципе доступно прямое галогенирование. Наверное, Вы знаете, что когда говорят о прямом галогенировании, не имеют в виду фториды, потому что работу с чистым фтором стараются не проводить по мере возможностей, из-за того, что это крайне агрессивный, очень ядовитый газ. Для него очень трудно придумать подходящий контейнер, который бы позволял работать с этим газом при высокой температуре, а хлор и бром можно использовать в кварцевых реакторах, которые выдерживают температуру до 15000 °С. А в случае галогенирования щелочноземельных металлов температура нужна гораздо меньше.



Из-за того, что реакция между, например, барием и хлором, протекает слишком бурно, прямое галогенирование для тяжелых щелочноземельных металлов обычно не проводят. Вместо этого делают галогенирование оксидов.

Галогенирование оксидов:



Главный минус этих реакций — слишком высокая температура. Кроме того, здесь еще идут побочные реакции. Одна из этих побочных реакций приводит к образованию соединения с химической формулой  $\text{COCl}_2$  (фосген). Это очень ядовитый газ. Поэтому в случае всех металлов (кроме Be) иногда используют процесс обезвоживания хлоридов в токе  $\text{HCl}$ , обезвоживание бромидов в токе  $\text{HBr}$ , а вот обезвоживание иодидов в токе  $\text{HI}$  не производят, потому что иодоводород может начать разлагаться при нагревании.

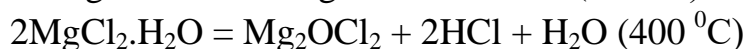
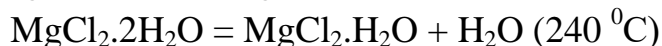
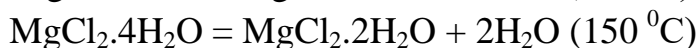
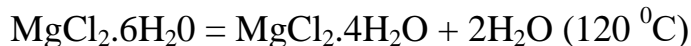
Этот процесс зависит от того, какой исходный галогенид Вы берете. Если это соединение кальция, стронция, бария, то это обычно высокие температуры — 400,500 °С, потому что вода держится достаточно крепко металлами. Если это магний, то температура ниже, но там есть свои проблемы, о которых мы еще поговорим.

Фториды всех элементов (кроме Be) можно получать обменной реакцией. Связано это с тем, что фториды магния, кальция, стронция, бария очень плохо растворимы в воде. Их можно получить осаждением, а потом просто высушить. Для фторида бериллия это не подходит. Он не просто растворим в воде, он еще хорошо растворим в присутствии других фторидов с образованием комплексов и т.д.

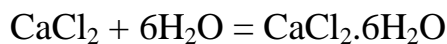
## Образование оксогалогенидов

Какие проблемы есть на пути обезвоживания хлорида магния? С одной стороны, это очень низкотемпературный процесс. Если Вы работаете в растворе, то у Вас осаждается из раствора гексагидрат хлорида магния. Затем он переходит в тетрагидрат при 120 °С. Тетрагидрат переходит в дигидрат при 150 °С, тот, в свою очередь, в моногидрат при 240 °С, а вот дальнейшее обезвоживание требует специфических условий, потому что если не добавлять в систему газообразный  $\text{HCl}$ , то произойдет образование другого про-

дукта — оксохлорида  $Mg_2OCl_2$ . Его можно получить количественно при температуре  $400\text{ }^{\circ}C$ . Поэтому если Ваша задача не получать оксогалогенид, а получить хлорид  $MgCl_2$ , то тогда при температуре  $250\text{ }^{\circ}C$  нужно производить обезвоживание в токе  $HCl$ .



Естественно, что полученные галогениды легко взаимодействуют с водой:



При правильном смешивании хлорида кальция с водой в нужных пропорциях, Вы получаете охлаждение ( $-55\text{ }^{\circ}C$ ). Естественно, что можно использовать смесь  $CaCl_2$  с талым льдом как систему, где лёд перестанет таять и будет существовать в виде жидкости до очень низких температур.  $CaCl_2$  разбрасывают зимой на улице и получают антиобледенительную систему. Обычно чистым его не используют, применяется смесь различных солей.

Также нужно отметить, что фторид бериллия способен образовывать комплексные фториды:



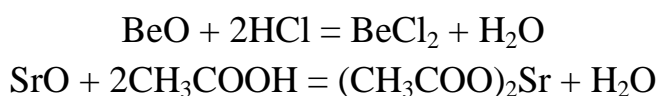
Мы об этом уже говорили.

## Соединения с кислородом металлов 2-ой группы

Соединения MeO очень прочные, тугоплавкие, термодинамически устойчивые, белые по цвету. Обратим внимание, что оксид бериллия имеет своеобразную структуру: он построен из тетраэдров (в низкотемпературной форме). Эти тетраэдры образуют специфическую гексагональную ячейку, которая не встречается больше ни у какого оксида. А вот если перейти к соединениям от MgO до BaO, то они просто напросто имеют кристаллическую структуру хлорида натрия с координационным числом металла, равным 6. И кстати, от оксида магния до оксида бария температура плавления систематически убывает, потому что уменьшается энергия кристаллической решетки с ростом катиона. Также нужно отметить, что оксид бериллия — очень твердое вещество. По шкале Мооса плотность его равна девятке. Если Вы знаете шкалу Мооса, то, наверное, помните, что самое мягкое вещество по этой шкале (единица) — это тальк, а самое твердое вещество по шкале Мооса имеет коэффициент 10 — это алмаз. Оксид бериллия по твердости приближается к алмазу. Но на самом деле, 9,0 — это приблизительно твердость корунда. Оксиды от магния до бария имеют меньшую твердость: 6,5; 4,5; 3,5; 3,0.

### Свойства оксидов

1. Все оксиды имеют свойство растворяться в кислотах, т.е. проявлять некоторые свойства, характерные основаниям. Растворение в кислотах происходит очень просто с образованием соответствующих солей.



Однако также нужно обратить внимание на то, что у оксида бериллия есть свое дополнительное свойство, характерное только для этого элемента: он растворяется в щелочах с образованием тетрагидрособериллатов. Эти комплексы растворяются в воде, если их катионом является катион щелочного металла или аммония. Данная реакция свидетельствует о том, что только оксид бериллия обладает амфотерными свойствами. Прочие оксиды и гидроксиды — нормальные основания.



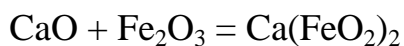
2. Мне кажется, уже была речь о том, что оксиды стронция и бария могут переходить в пероксиды. 500 — 700 °C — это тот диапазон, когда реакция оксида с кислородом приводит к образованию пероксида. При более высоких температурах пероксид разлагается с образованием оксида и кислорода. При более низких температурах эта реакция не идет. Скорее всего, причина заключается в кинетических затруднениях.



3. Все оксиды, кроме BeO, легко реагируют с оксидами переходных металлов. В особенности, с оксидами переходных металлов первого переходного ряда: от скандия до цинка. При этом образуются типичные двойные оксиды. Например, такие как купрат бария, феррат кальция. Их формулы разнообразны.







Оксид бериллия гораздо хуже вступает в такие реакции.

4. Интересное свойство оксидов связано с тем, что если их прокалить, то они сильно уменьшают свою реакционную способность. Причем к оксидам стронция и бария это относится в меньшей степени. А если, например, взять негашеную известь и сильно ее прокалить, она становится гораздо менее реакционноспособной: с водой реагирует, но уже не бурно. Оксиды бериллия и магния невероятным образом теряют свою реакционную способность. В сильнопрокаленном состоянии они не способны вступать в реакцию с соляной кислотой.

Ещё раз: если получить оксид магния прокаливаем при высокой температуре, то с водой полученное соединение **реагировать не будет** (оно будет называть «тяжелой» магнезией). А если его получить при низкой температуре (например, осторожной дегидратацией гидроксида магния), то такое вещество будет **энергично реагировать с водой** (это «легкая» магнезия). Различное поведение «легкой» и «тяжелой» магнезии объясняется не различной их структурой, а состоянием поверхности. В «легкой» магнезии поверхность содержит активные центры, включающие в свой состав небольшое количество ОН-групп, которые и играют главную роль в иницировании процесса взаимодействия с водой.

5. Пероксиды стронция и бария очень легко образуются при нагревании металлов или их оксидов на воздухе. Пероксид кальция тоже может образовываться, но получить таким способом нельзя. Обратите внимание на два разных понятия: **получение и образование!** Пероксид кальция образуется, но получить его в чистом виде нагревая оксид кальций на воздухе нельзя. Теперь то, что касается пероксидов бериллия и магния. Где-то пишут, что они неизвестны.

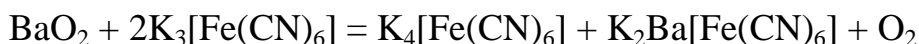
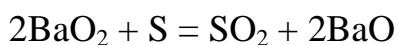
Это не совсем правильно, потому что они неизвестны в чистом виде, но, скажем, как гидраты, их можно получить (но при попытке обезвоживания этого гидрата соединение начинает разлагаться). Более того, для кальция, стронция и бария в принципе известны надпероксиды. Это очень неустойчивые вещества, которые получаются при повышенном давлении кислорода.

Для стронция и бария даже известны озониды. Про свойства этих озонидов почти ничего неизвестно, потому что они взрывчаты в любом состоянии.

6. Сами пероксиды известны тем, что они выделяют кислород в кислой среде:



7. Также пероксиды стронция и бария могут быть использованы как окислители (ровно так же, как используется в качестве окислителя пероксид натрия).



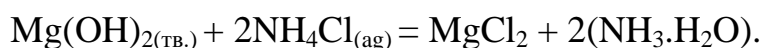
\*Оксид бериллия при высокой температуре (порядка 800 °С) прекращается в полиморфную форму. Эта высокотемпературная модификация фактически нерастворима в водных растворах кислот или оснований и только с трудом растворяется в расплавах солей, подобных  $\text{KHSO}_4$ . Странно то, что она довольно легко растворяется в горячей сиропообразной смеси серной кислоты и сульфата аммония.

## Гидроксиды металлов 2-ой группы

Гидроксиды металлов 2-ой группы представляют собой белые твердые вещества. Они образуются разным способом. Кальций, стронций и барий могут образовывать гидроксиды в результате взаимодействия соответствующего оксида с водой, а в случае стронция и бария — даже пероксида с водой.

$\text{CaO} + \text{H}_2\text{O} = \text{Ca}(\text{OH})_2$  — реакция **гашения извести**. Этот процесс очень специфический. Если взять и прокалить длительное время  $\text{CaO}$ , то реакция будет очень спокойной.

Гидроксиды кальция, стронция, бария растворяются в воде. Гидроксид магния растворяется в солях аммония. Это очень интересная реакция. Твердый гидроксид магния растворяется в насыщенном растворе хлорида аммония с выделением аммиака и образованием раствора хлорида магния:



За счет чего происходит эта реакция?

За счет того, что водный аммиак — не такое сильное основание, как  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ . Константа основности гидроксида магния равна 2,6. Для нерастворимого в воде соединения это очень хорошее значение, которое говорит о том, что гидроксид магния, обладая плохой растворимостью, является основанием средней силы.

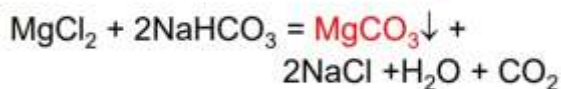
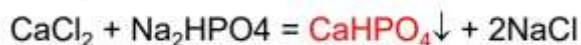
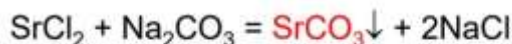
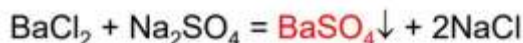
Если мы сравним все пять гидроксидов (от гидроксида бериллия до гидроксида бария), то сила основания увеличивается. Можно применить все те же рассуждения, которые мы применяли, обсуждая изменение силы оснований щелочных металлов: радиус растет, взаимодействие  $\text{Ba}-\text{OH}$  будет гораздо слабее, чем взаимодействие  $\text{Be}-\text{OH}$ , а диссоциация с образованием  $\text{OH}^-$  означает работу основания: легче диссоциация, более сильное основание.

Гидроксид бериллия специфичен тем, что  $\text{Be}^{2+}$  — это очень маленький катион, его радиус составляет всего 27 пм. Он притягивает к себе  $\text{OH}$ -группы гораздо сильнее, поэтому иногда оказывается так, что ему легче взять  $\text{OH}$ -группу, чем отдать свою. Вот и получается, что  $\text{Be}(\text{OH})_2$  — вещество амфотерное, но с преобладанием основных свойств. При растворении в щелочах он образует тетрагидроксибериллаты  $\text{M}_2[\text{Be}(\text{OH})_4]$ , при сплавлении со щелочами и оксидами активных металлов — бериллаты, например,  $\text{K}_2\text{BeO}_2$ ,  $\text{K}_4\text{Be}_3\text{O}_5$ ,  $\text{SrBe}_3\text{O}_4$ ,  $\text{Ba}_5\text{Be}_3\text{O}_8$ ,  $\text{Na}_6\text{Be}_8\text{O}_{11}$  и др. В структуре  $\text{K}_2\text{BeO}_2$  присутствуют анионы  $[\text{Be}_2\text{O}_4]^{2-}$ , представляющие собой два треугольника  $[\text{BeO}_3]$ , соединенные общей стороной, в то время как аналогичный по составу бериллат натрия содержит линейные ионы  $[\text{Be}_4\text{O}_8]^{8-}$ , состоящие из двух треугольников  $[\text{BeO}_3]$  (по краям) и двух тетраэдров  $[\text{BeO}_4]$  (в центре), соединенных общими сторонами. Таким образом, атомы бериллия в бериллатах имеют координационные числа три и четыре. В водных растворах бериллаты сильно гидролизуются, а при кипячении разбавленных растворов полностью разлагаются на щелочь и осадок гидроксида бериллия.

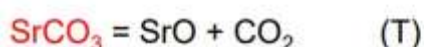
Но, оказывается, можно создать такие условия, при которых и  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  будет проявлять кислотные свойства. Так, гидроксид магния, реагируя с 65%-ым раствором  $\text{NaOH}$  при  $100\text{ }^\circ\text{C}$ , дает бесцветный кристаллический гидроксомагnezат натрия –  $\text{Na}_2[\text{Mg}(\text{OH})_4]$ . Водный раствор гидроксида кальция называют известковой водой, а гидроксида бария – баритовой водой. Гидроксиды всех элементов 2-ой группы поглощают из воздуха углекислый газ, образуя карбонаты.

## Соли кислородных кислот

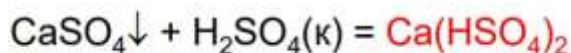
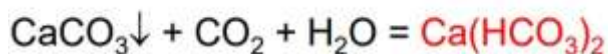
Для кальция, стронция и бария плохо растворимы карбонат, сульфат, фосфат и моногидрофосфат, и их характерное свойство заключается в способности разлагаться при нагревании:



Карбонаты разлагаются  
при нагревании

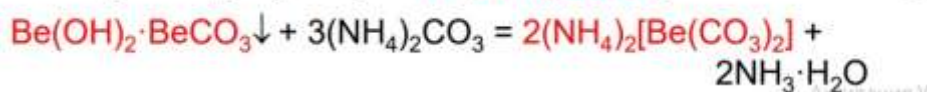


Интересно обратить внимание на то, что нерастворимые в воде соли растворяются под действием кислот, потому что переходят в кислые соли:



А в чем можно растворить сульфат бария? Практически ни в чём. Он не растворяется даже в тех условиях, когда должны образовываться комплексы бария. Единственный способ его растворить — добавить концентрированной серной кислоты, чтобы получился  $\text{Ba}(\text{HSO}_4)_2$ .

Особенность бериллия и магния заключается в том, что они способны образовывать гидроксосоли:



Более того, эти два соединения представляют собой основу для очень интересного способа разделения бериллия и магния. Дело всё в том, что к осадку можно добавить избыток карбоната аммония и перевести бериллий в растворимое состояние за счет образования комплекса. Один из принципов отделения бериллия от магния заключается в том, что комплексы бериллия существуют и устойчивы (и не только фторидные, но и, например, карбонатные).

## Применение металлов 2-ой группы

**Бериллий.** Компонент сплавов. Но, конечно, у этих сплавов есть недостатки. Во-первых, бериллий ядовит, и с ним нужно работать, чётко соблюдая правила безопасности. Во-вторых, бериллий не самый дешёвый металл. Также бериллий жадно поглощает нейтроны, поэтому используется как **поглотитель нейтронов**.

**Магний.** Входит в состав сплавов с алюминием. Часто используется как восстановитель (процесс называется магниитермия). Со школы у вас был термин «алюмотермия», теперь вводим **магниитермию**.

**Карбонат кальция.** Используется для получения оксида кальция и углекислого газа (эти соединения в огромных количествах нужны человеку). Хлорная известь, получаемая по реакции:  $\text{Ca(OH)}_{2\text{сусп.}} + \text{Cl}_2 = \text{CaOCl}_2 + \text{H}_2\text{O}$  представляет собой всем знакомую **хлорку**. Она служит для процессов отбеливания и дезинфекции.

Также стоит отметить, что в колоссальных масштабах кальциевые и магниевые соединения служат основой цемента и, вообще, строительной индустрии. Цемент содержит до 60% CaO.

**Стронций и барий.** Эти два товарища используются в пиротехнике, причем стронций используется с древних времен.

## Жёсткость воды

Жёсткость воды обусловлена (по крайней мере, так писали раньше) наличием в ней растворимых солей кальция, магния. А сейчас все больше и больше стали добавлять двухвалентное железо, потому что вода за счет «великолепных» труб настолько обогащена железными соединениями, что нам приходится частенько добавлять в команду солей кальций и магния еще и соли железа.

Идея жесткости примитивная. В состав мыла входят натриевые соли высших карбоновых кислот, а кальциевые, магниевые и железные соли карбоновых кислот являются нерастворимыми соединениями. Все помнят радостное удовольствие, когда, забывшись, влез в жесткую воду и начал намыливать голову. Начинают образовываться противные ошметки и раздаются неприятные слова изо рта.

Жесткость особенно страшна тогда, когда прогоняется огромное количество горячей воды по отопительной системе, и оседание карбонатов, в том числе и основных, не есть хорошо.

*Жесткость количественно выражают суммой миллимоль эквивалентов ионов кальция и магния в 1 л воды. Соответственно, 1 миллимоль эквивалент жесткости отвечает содержанию 20 мг/л ионов кальция и 12 мг/л ионов магния (фактор эквивалентности для этих ионов — 1/2)*

Как определить жесткость воды? Титрованием!

Если Вы, титруя, определите нормальность воды по закону эквивалентов, то Вам остается её умножить на 1000 (сначала определяем нормальность в мольэквивалентах на литр, а умножив на 1000, получим миллимольэквивалент).

### Типы жесткости:

**а) временная жесткость** создается гидрокарбонатами. Её и определяют на лабораторных практикумах. Делают это примитивно, титруя соляной кислотой:  $\text{HCO}_3^- + \text{HCl} = \text{Cl}^- + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ . Поскольку количество гидрокарбонатных ионов железно связано с количеством ионов кальция и магния, отсюда все можно посчитать. Весь расчет сводится к следующему:

$$V(\text{H}_2\text{O}) \cdot n(\text{H}_2\text{O}) = V(\text{HCl}) \cdot n(\text{HCl})$$

Нужно взять какой-то объем воды (скорее всего, миллилитров 50), добавить 2-3 капли индикатора и титровать соляной кислотой. Нормальность соляной кислоты дана (скорее, децинормальная), объем ее, пошедший на титрование, зафиксируем. Будьте внимательны! Соляной кислоты будет уходить мизерное количество.

**б) постоянная жесткость** обусловлена наличием в воде сульфатов и хлоридов кальция и магния.

Мягкой считается вода с жесткостью меньше 4 ммоль\*эquiv/л. Вода с жесткостью 8 — 12 ммоль\*эquiv/л считается жесткой. Разумеется, бывает и больше 12, эта вода очень жесткая. Интервал между 4 и 8 — средняя жесткость.



## Удаление жёсткости

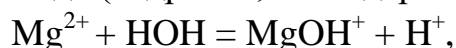
### 1) Временная жесткость удаляется кипячением.

Мы считаем, что соли кальция негидролизированы, поэтому гидрокарбонат кальция раскладывается так:  $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2 = \text{CaCO}_3 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ . Этот процесс идет реально, когда вода нагревается до  $70 - 80^\circ\text{C}$ . Около  $100^\circ\text{C}$  массово оседает на стенках и на днище чайника обычно коричневатый налет. Почему  $\text{CaCO}_3$  не белый, а коричневый? Потому что он, оседая, слава Богу, прихватывает частички из раствора. А эти частички, как правило, соединения железа. Они всегда рыжие. Белый мел хватается рыжее железо, поэтому получается рыжая корка. Кто-нибудь видел, чтобы в чайнике было белое? Нет, всегда коричневатое. Так что кипячение это не только дезинфекция, не только смягчение, но и удаление глинистых и железных частичек, которые болтаются в растворе.

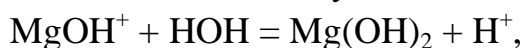
То, что касается гидрокарбоната магния, то я, пожалуй, напишу два уравнения, имея в виду, что соли магния гидролизированы:



Раз идет гидролиз, мы должны его учесть. Одно уравнение с основным карбонатом, а второе уравнение до гидроксида (гидролиз, благодаря нагреву, довели до конца):



а потом  $\text{MgOH}^+$  хватается  $\text{CO}_3^{2-}$  и получаем соль их первого уравнения



гидролиз прошел до конца. Продукт — гидроксид магния.

**2) Постоянную жесткость** (заодно и временную) удаляют путем осаждения малорастворимых солей кальция и магния карбонатами и фосфатами. Также воду можно смягчить кислотами, которые удаляют гидрокарбонатный ион, а если кислоты органические, то они еще и частично комплексуют ионы магния и кальция.

Эффективным способом смягчения воды является ионный обмен. У нас есть катионит, заряженный протонами. При пропускании раствора соли происходит замена двух протонов на один ион кальция. Ион кальция остается в составе катионита, а протоны выходят в воду. А потом обратно: Вы через катионит прогоняете кислоту и выталкиваете ионы кальция, катионит опять заряжен протонами.

Дополнение:

Иониты — (ионообменники) — твердые нерастворимые вещества, способные обменивать свои ионы с ионами внешней среды (ионный обмен). Подразделяются на аниониты и катиониты, обменивающие соответственно отрицательно или положительно заряженные ионы, и амфолиты, способные обменивать одновременно те и другие ионы.

## Бериллий и алюминий — сходства и различия

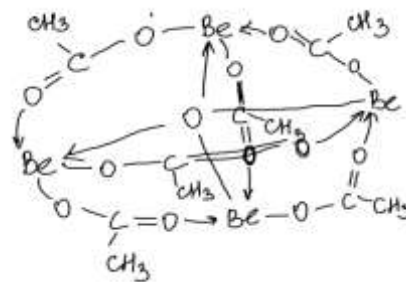
По многим свойствам бериллий настолько похож на алюминий, что в XIX в. этот элемент считали трехвалентным. В Периодической системе Д. И. Менделеева бериллий и алюминий расположены на одной диагонали и проявляют так называемое **диагональное сходство**. Что же их объединяет?

- металлы покрыты пленкой оксида, которая препятствует его окислению на воздухе;
- металлический бериллий, подобно алюминию, довольно устойчив к действию кислот (если только он не тонко измельчен или не амальгамирован) вследствие образования на его поверхности инертной и непроницаемой пленки оксида. Таким образом, хотя величина потенциала должна свидетельствовать о быстрой реакции с разбавленными растворами кислот (и даже с водой), скорость реакции сильно зависит от способа приготовления металла. В случае очень чистого металла относительные скорости растворения изменяются в следующем порядке:  $\text{HF} > \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{HCl} > \text{HNO}_3$ . Металл быстро растворяется в 3М  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , но очень медленно в  $\text{HNO}_3$ ;
- оксиды тугоплавки, не летучи, не растворяются в растворах кислот и щелочей; металлы реагируют со щелочами с выделением водорода;
- гидроксиды металлов амфотерны, хотя основные свойства у гидроксида бериллия выражены сильнее, чем у гидроксида алюминия;
- соли сильно подвержены гидролизу;
- безводные галогениды склонны к полимеризации, имеют высокую льюисову кислотность ( $\text{BeF}_2 + 2\text{KF} = \text{K}_2[\text{BeF}_4]$ ), хорошо растворимы в органических растворителях;
- карбиды при гидролизе образуют метан.

Диагональное сходство традиционно объясняют близостью ионных потенциалов обоих элементов. Ионный потенциал представляет собой отношение заряда иона к его радиусу и составляет  $2:0,034 = 58,8 \text{ нм}^{-1}$  для катиона бериллия и  $3:0,0535 = 56 \text{ нм}^{-1}$  для катиона алюминия. Ионы с близкими значениями ионных потенциалов создают вокруг себя примерно одинаковую плотность заряда.

## Комплексные соединения бериллия

Особый интерес представляют комплексные соединения бериллия, в которых основным центральным атомом является кислород с координационным числом 4. Типичным представителем соединений этого типа является основной ацетат бериллия  $[\text{OBe}_4(\text{CH}_3\text{COO})_6]$ , получаемый взаимодействием его основного карбоната с безводной уксусной кислотой:



Центральный атом кислорода тетраэдрически окружен четырьмя атомами бериллия, а каждый из последних – четырьмя атома кислорода. Помимо восьми обычных валентных связей в формировании молекулы участвуют 8 донорно-акцепторных связей  $\text{O} \rightarrow \text{Be}$ . Получающаяся замкнутая структура так прочна, что кристаллизующийся основной ацетат не только плавится, но и кипит без разложения. Это используется для очистки бериллия от других элементов.

Основной ацетат нерастворим в воде, но растворяется в неполярных органических растворителях.

Подобным основному ацетату, неорганическим соединением бериллия является основной нитрат  $[\text{OBe}_4(\text{NO}_3)_6]$ , который может быть получен термическим разложением нитрата бериллия в вакууме при  $125^\circ\text{C}$ . Он представляет собой бесцветные летучие кристаллы, нерастворимые в неполярных органических растворителях. Известны и соли типа

$\text{M}_6[\text{OBe}_4(\text{CO}_3)_6]$  (где M – Na, K), строение аниона которых также аналогично основному ацетату бериллия.