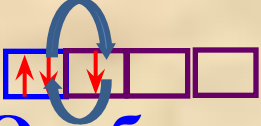


## II главная подгруппа ПС: **Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Ra**

 **Be** (у других элементов – аналогично, но появляется *d*- орбиталь)

**Особенности:** **Be** и **Mg** отличаются по свойствам от ЩЗМ.

**Причина:** у **Be** – отсутствуют *d*- орбитали, у **Mg** – *d*-оболочка заполняется впервые. Следующие элементы – **Ca, Sr, Ba, Ra** – очень близкие, т.н. электронные аналоги.

**Общие свойства для всех элементов:**

1. Как простые вещества – все они – активные металлы;
2. В парах они *только* моноатомны (отличие от ЩМ, объяснить, почему так);
3. Характеристические бинарные соединения - с заметной долей ионности;
4. Почти единственная с.о. в соединениях = +2;
5. КС характерны мало, но в большей степени, чем ЩМ. В наибольшей степени они характерны для **Be**.

**Особые свойства бериллия:** диагональная аналогия с алюминием + невозможность ковалентности выше 4.

**Особые свойства бериллия проявляются в:**

-склонности к образованию КС  $\Rightarrow$  амфотерность металла и

гидроксида:  $\text{Be} + 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{KOH} = \text{K}_2[\text{Be}(\text{OH})_4] + \text{H}_2\uparrow$ ;

$\text{Be}(\text{OH})_2 + 2\text{KOH} = \text{K}_2[\text{Be}(\text{OH})_4]$ ;

-высокой стабильности оксида;

-преобладающей роли ковалентной связи в бинарных соединениях

даже с самыми ЭО – элементами ( $\text{BeO}$  изоструктурен  $\text{ZnS}$  (вюрцит),

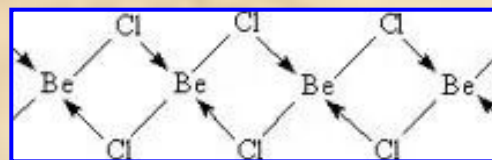
$\text{BeF}_2$  изоструктурен  $\text{SiO}_2$  (кварц)

-полимеризации галогенидов в твердом состоянии;

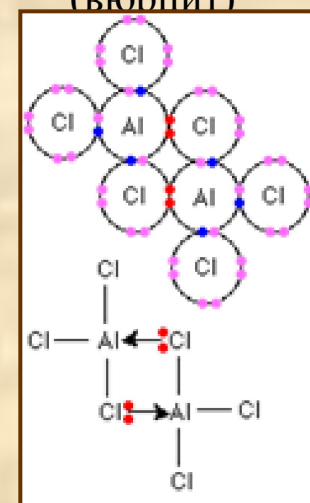
-совместном нахождении в природе с соединениями Al;



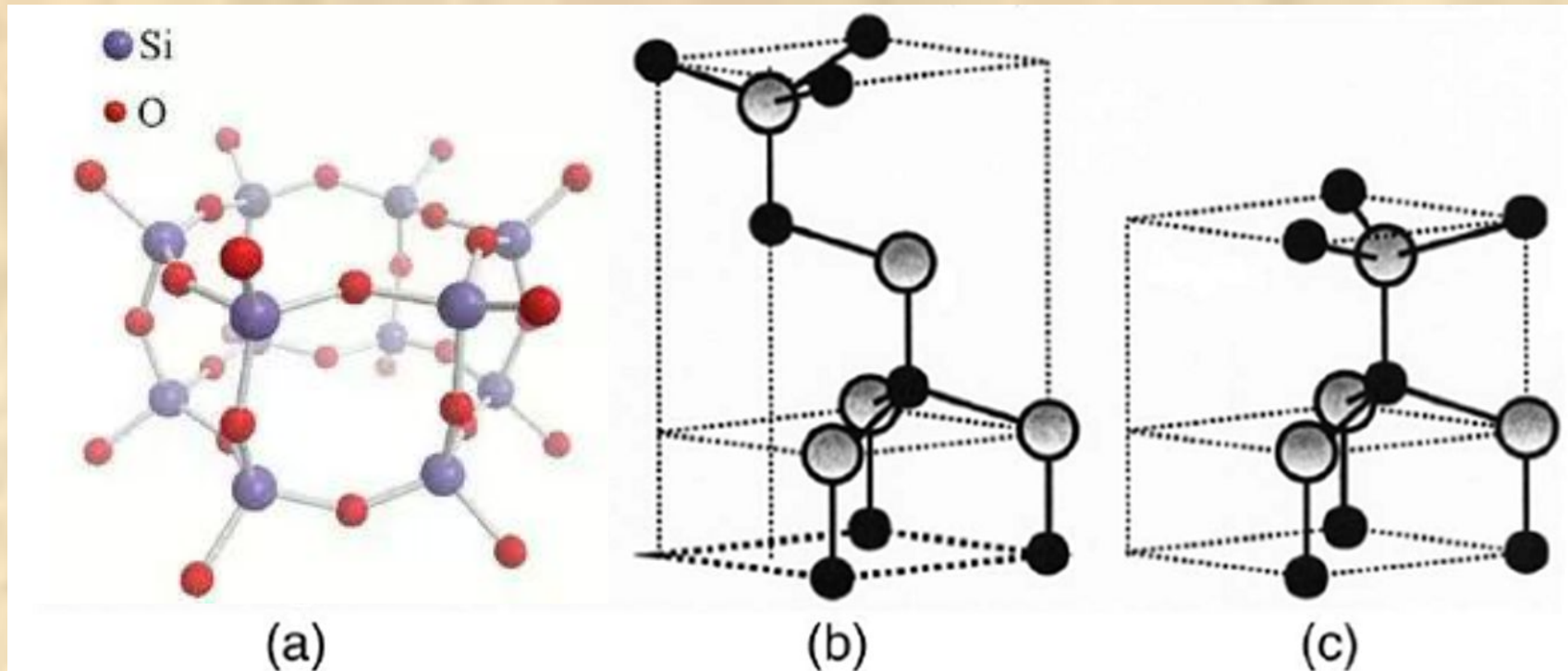
← Берилл,  
изумруд:  
 $\text{Be}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_6$



Цепочечная  
структура хлорида  
 $\text{BeCl}_2$



Молекулярная  
стр-ра  $\text{AlCl}_3$



Кристаллические структуры  $\text{BeF}_2$  (рис. а, тип  $\text{SiO}_2$ ),  $\text{BeO}$  (рис. с, тип вюрцита  $\alpha\text{-ZnS}$ ) и сфалерита  $\beta\text{-ZnS}$  (b).

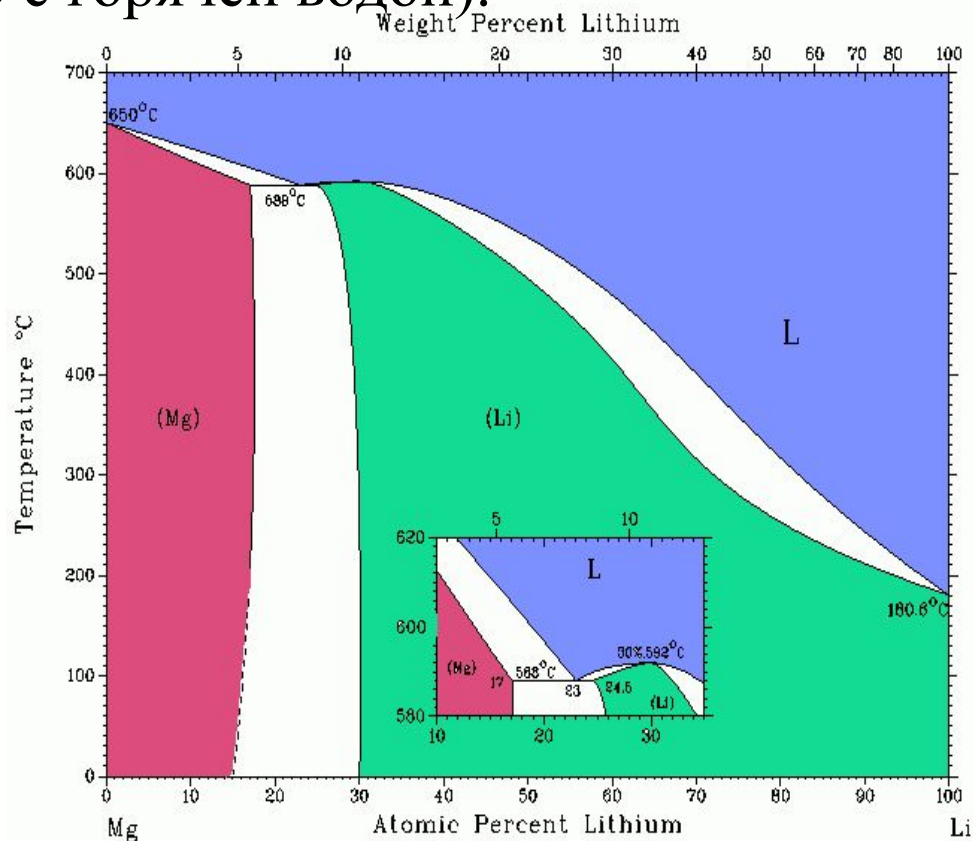
Кристаллическая структура  $\text{BeF}_2$  идентична кварцу! Даже такой ЭО элемент, как F не может дать ионной структуры типа флюорита  $\text{CaF}_2$ ! И даже такой ЭО, как кислород не может дать ионную структуру типа  $\text{NaCl}$ , а формирует лишь структуру вюрцита.

## Особые свойства магния: диагональная аналогия с литием.

Проявляется:

- в образовании кристаллогидратов (на самом деле – КС),
- в устойчивости нитридов,
- в малой растворимости фосфатов, карбонатов и фторидов,
- в более спокойном взаимодействии с водой в сравнении с ЩЗМ (Mg заметно реагирует только с горячей водой).

*T-x* диаграмма системы Mg-Li. Едва не состоявшийся непрерывный ряд твердых растворов

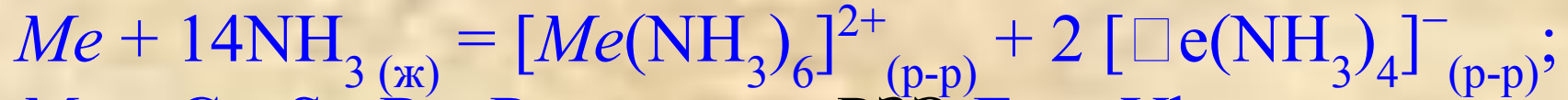


## Общие закономерности при переходе от $Ve$ к $Ra$ :

- а) - увеличение размеров атомов и ионов;
- б) - увеличение силы оснований (следствие п. 1);
- в) - увеличение электроположительности;
- г) - уменьшение прочности комплексов;
- д) - уменьшение растворимости «жестко-мягких» солей (сульфаты, хроматы).

# Характерные свойства ЩЗМ (Ca, Sr, Ba, Ra):

-Растворимость в безводном жидком аммиаке



$Me = Ca, Sr, Ba, Ra$ , а также РЗЭ  $Eu$  и  $Yb$

-реакции с водой;

-Основания  $Me(OH)_2$  – сильные, практически щелочи ;

-Ионный характер оксидов (изоструктурны  $NaCl$ , см. ниже);

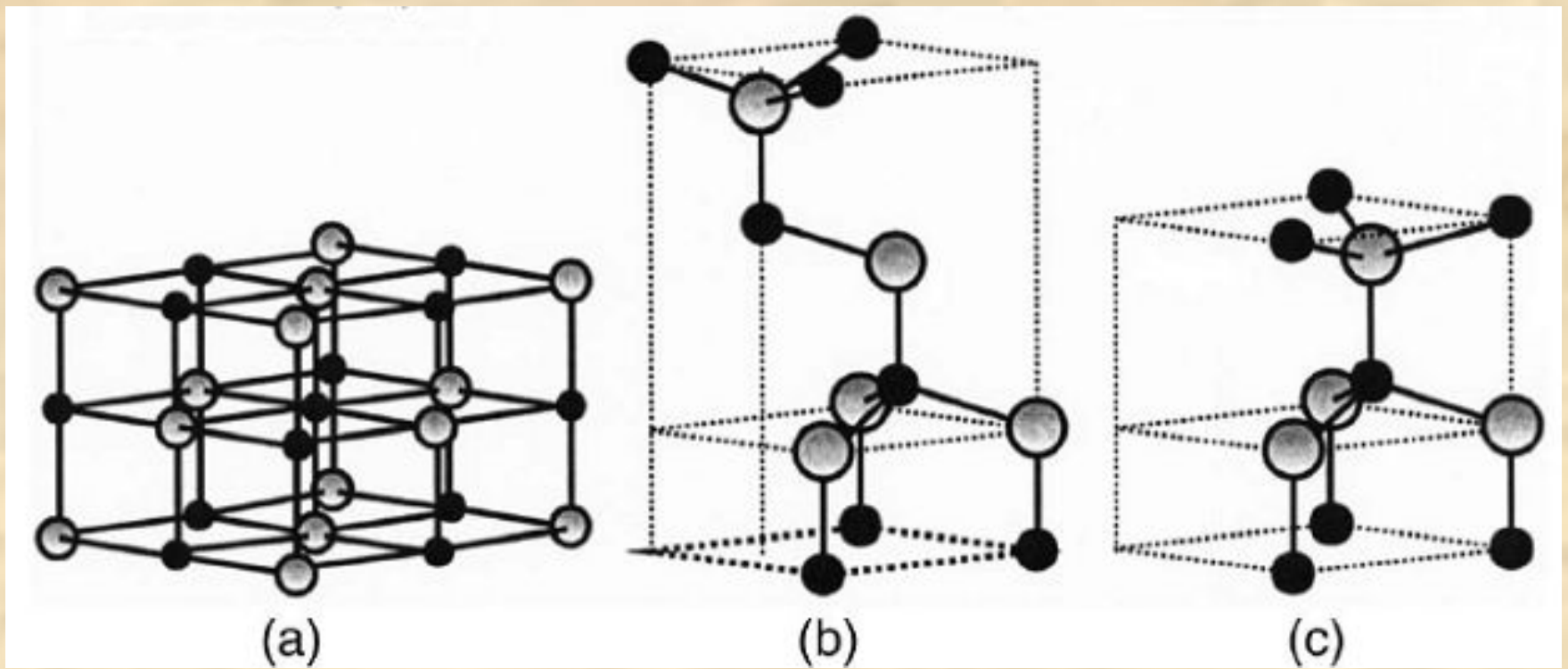
-Малая растворимость солей, образованных

большинством ионов с тетраэдрической структурой

(напр.,  $BaSO_4$ ,  $SrCrO_4$  и т.д.). Эта растворимость

уменьшается при переходе от кальция к барию и далее – к радю;

-Гидриды  $MeH_2$  имеют солеобразный характер.

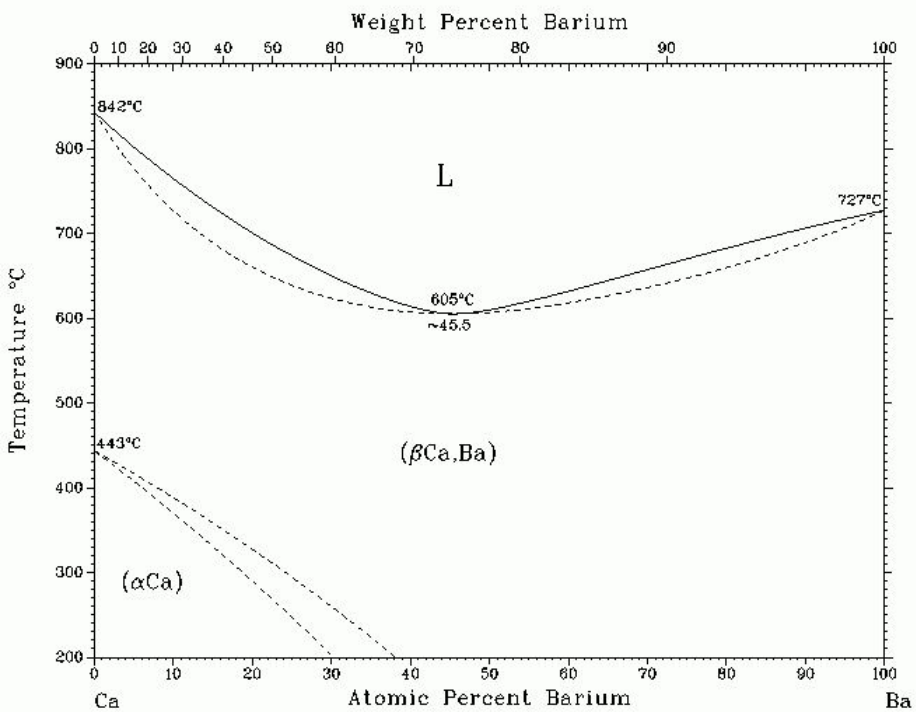


Кристаллические структуры типа  $\text{NaCl}$  (a), сфалерита  $\beta\text{-ZnS}$  (b) и вюрцита  $\alpha\text{-ZnS}$  (c).

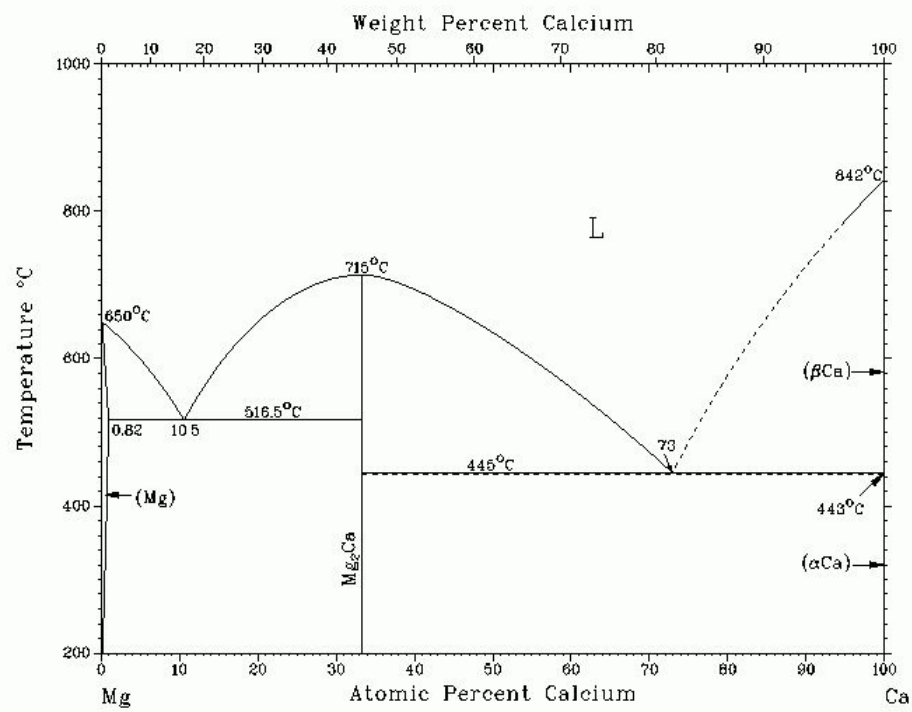
$\text{BeO}$  кристаллизуется в структурном типе вюрцита, а прочие оксиды –  $\text{MgO}$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{SrO}$ ,  $\text{BaO}$ ,  $\text{RaO}$  – в структурном типе  $\text{NaCl}$

# Фазовые диаграммы ЦЗМ

Ca, Sr, Ba, Ra друг с другом дают непрерывные твердые растворы  
Be и Mg с Ca, Sr и Ba дают металлидные фазы (Лавеса и др.)



*T*-*x* диаграмма системы Ca-Ba

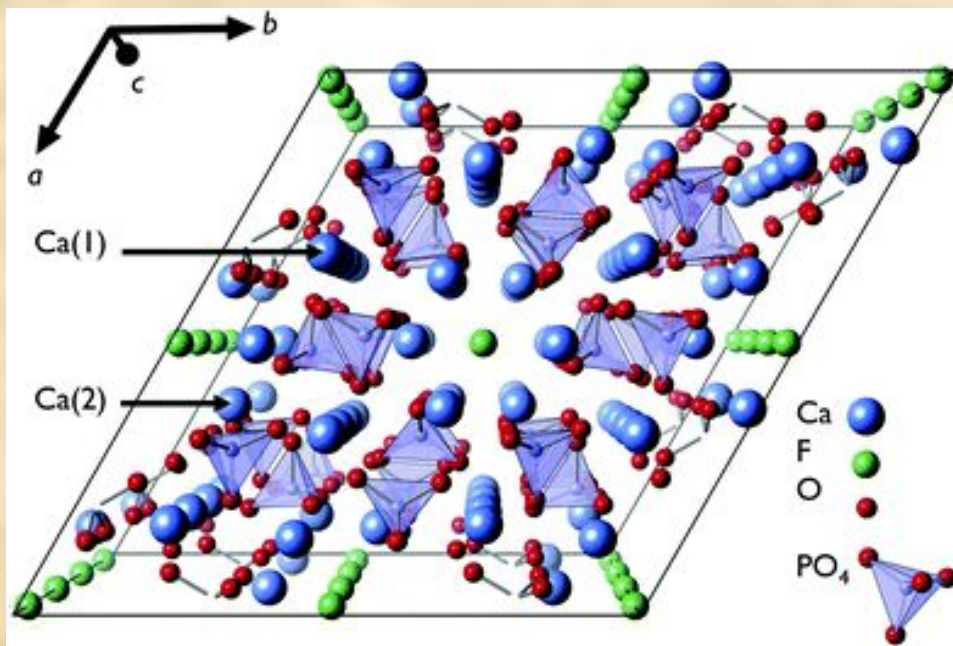
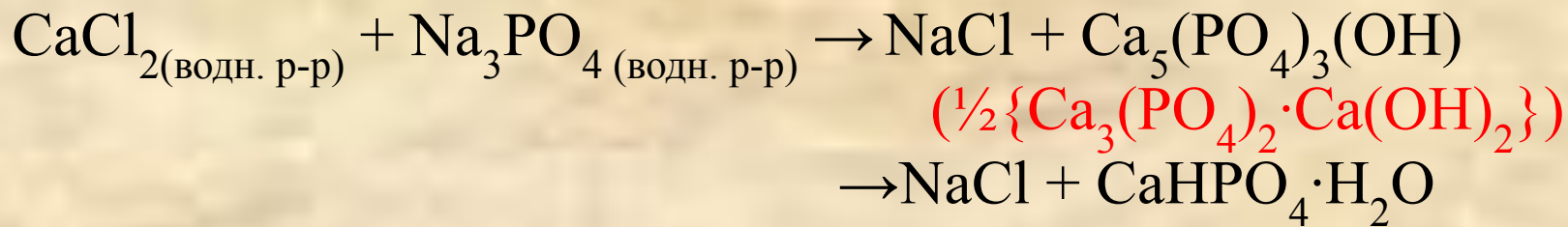


*T*-*x* диаграмма системы Mg-Ca



# Важнейшие соединения кальция и других ЩЗМ

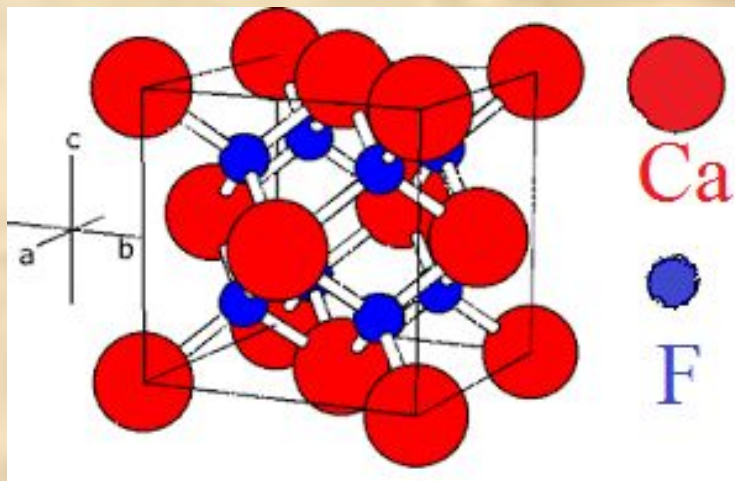
*В действительности все не так, как в очевидности...*



Кристаллическая структура фторапатита  
ионы OH<sup>-</sup>, F<sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup> и т.д. взаимозаменяемы

# Важнейшие соединения кальция и других ЩЗМ

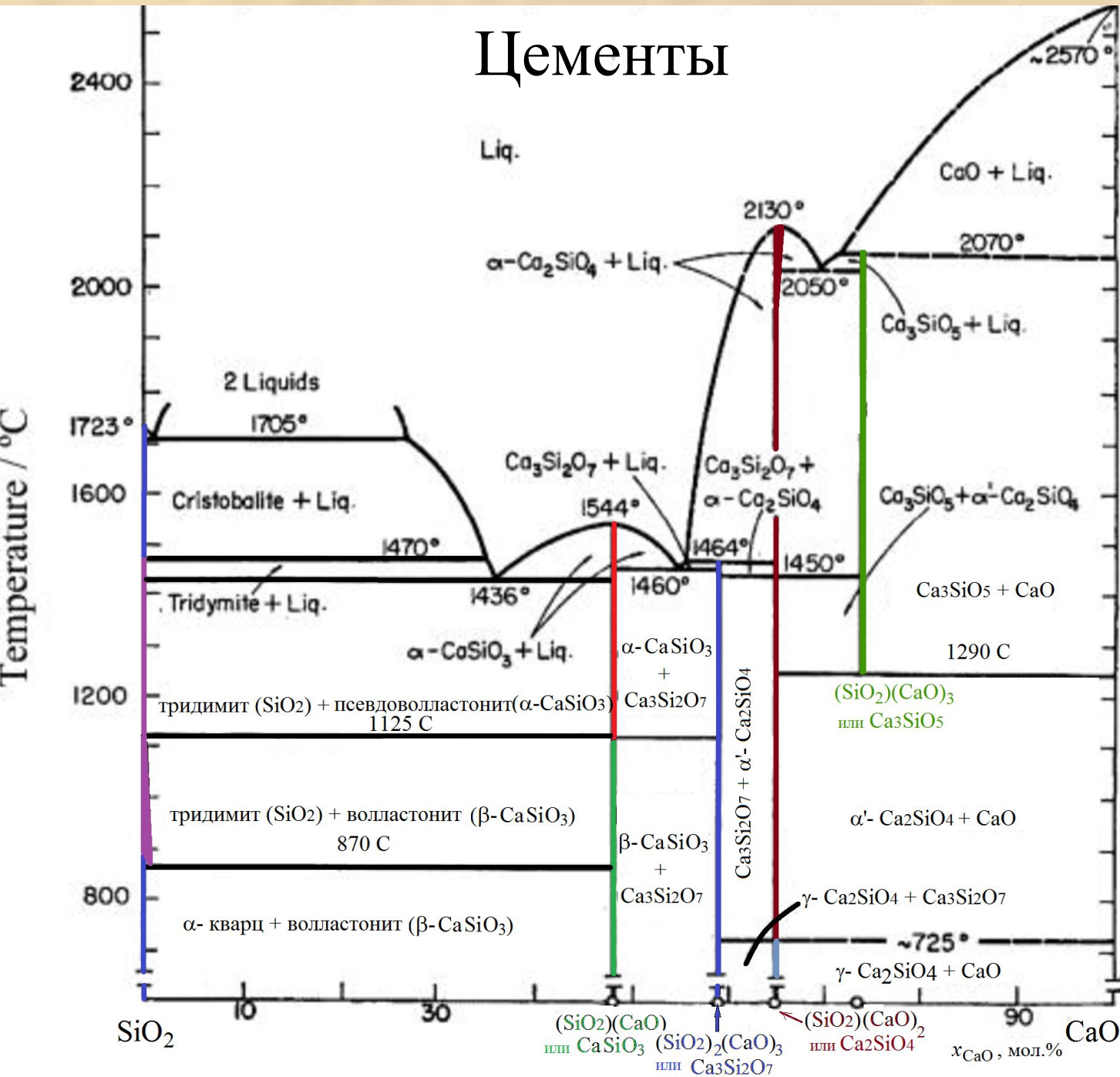
## Флюорит $\text{CaF}_2$ и другие фториды ЩЗМ



Квазихимические реакции:



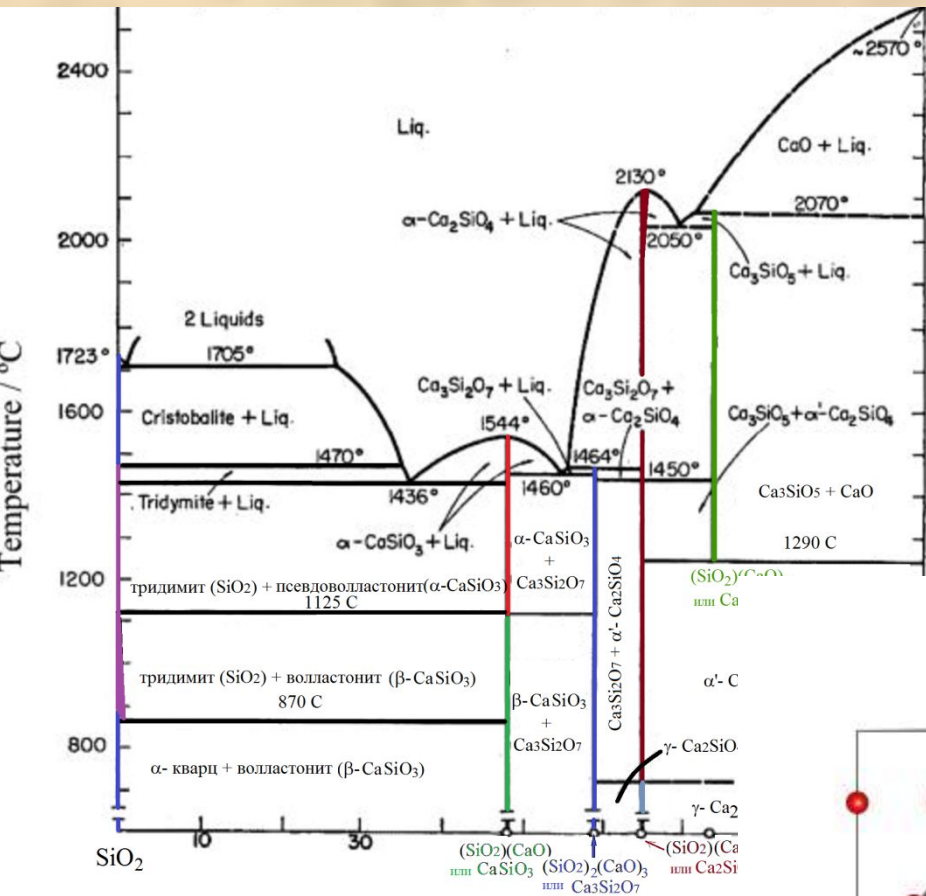
# Цементы



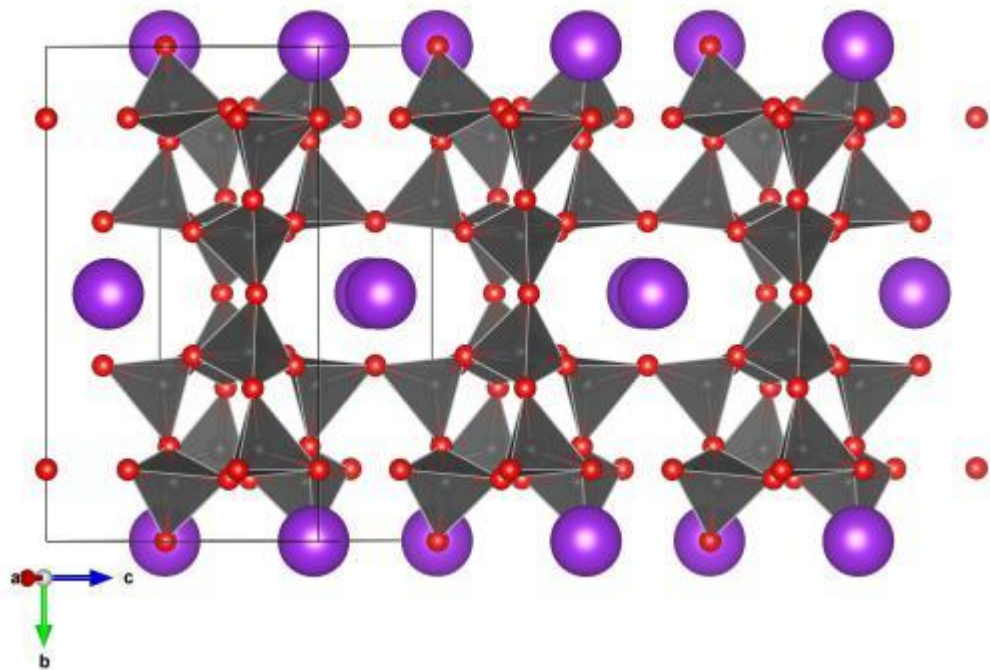
Белит –  
 высоко-  
 температурный  
 $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$ ;  
 Алит –  $\text{Ca}_3\text{SiO}_5$

# Цементы

Белит –  
высоко-  
температурный  
 $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$ ;  
Алит –  $\text{Ca}_3\text{SiO}_5$



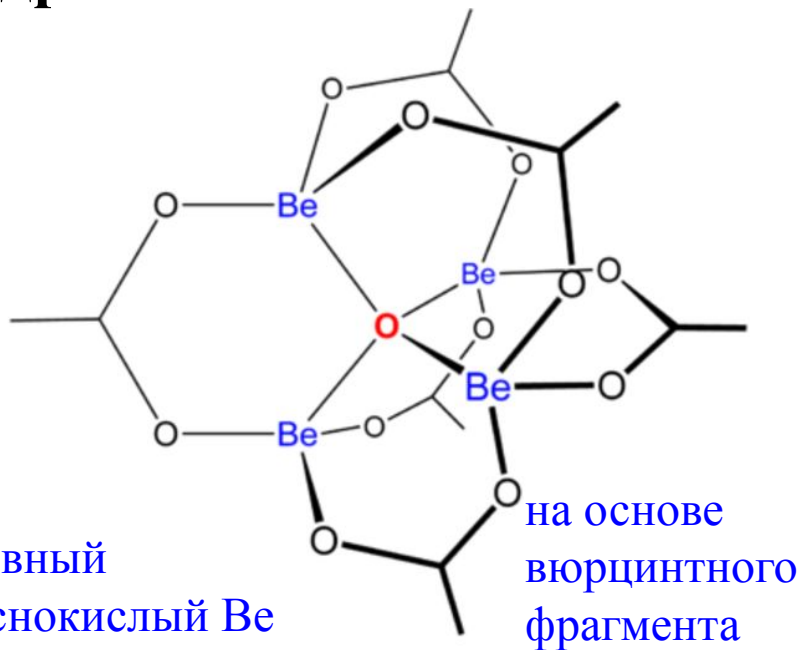
Кристаллическая  
структура  
алита;  
фиолетовые атомы - Ca



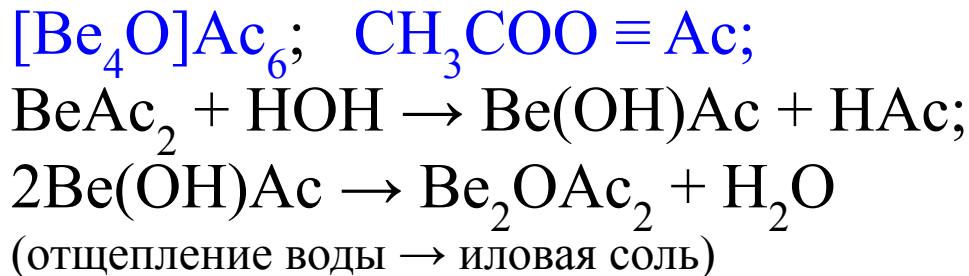
Элементы проявляют свой характер в любых ситуациях...

Для соединений ЦЗМ характерны ионные реакции, а для Ве – реакции с образованием кластеров.

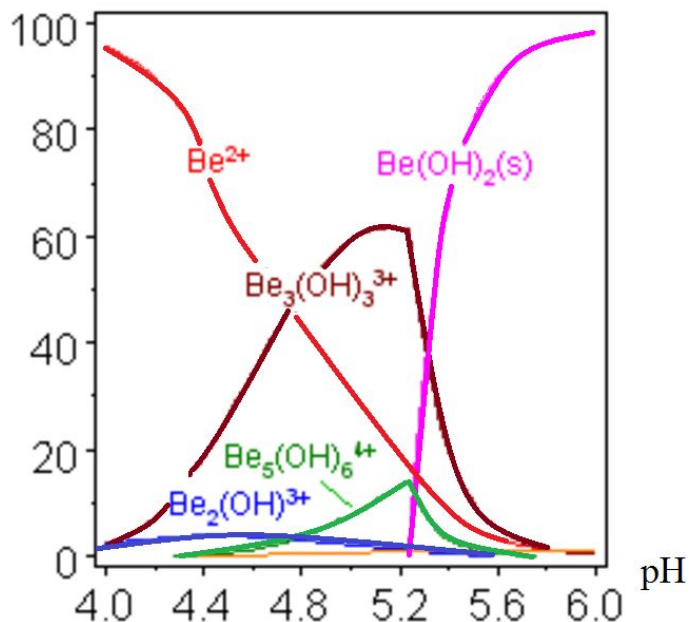
Гидролиз  $\text{Be}^{2+}$  и основные соли Ве – вюрцитоподобный мотив...



Основной уксуснокислый Ве



$x_i$ , mol.%



Содержание продуктов гидролиза  $\text{Be}^{2+}$  vs pH