

## Лекція. 16.

### Тема. Елементи ІА групи Періодичної системи.

**Мета.** Розглянути електронну будову атомів хімічних елементів ІА групи, способи отримання простих речовин, типові фізичні та хімічні властивості хімічних елементів, їх оксидів, гідроксидів та солей, а також основні області використання простих речовин та їх сполук.

### Вступ.

Друга група Періодичної системи елементів складається з двох підгруп: А-підгрупи – Берилій, Магній, Кальцій, Стронцій, Барій, Радій, і В-підгрупи – Цинк, Кадмій, Меркурій. Елементи ІА групи називаються лужноземельними металами. Елементи В-підгрупи ІІ групи є металами. Важливість знань про ці елементи для хіміка зумовлена їх практичною значущістю, а також тих матеріалів, що виготовляються з їх сполук.

### План.

1. Загальна характеристика хімічних елементів.
2. Розповсюдженість у природі.
3. Фізичні властивості.
4. Хімічні властивості.
5. Сполуки s-металів ІА-підгрупи та їх властивості.
6. Методи отримання металів.
7. Застосування лужноземельних металів та їх сполук.
8. В'язучі матеріали.
9. Твердість води та методи її усунення.

### Зміст лекції.

#### 1. Загальна характеристика хімічних елементів

Головна підгрупа ІІ групи періодичної системи елементів містить берилій Be, магній Mg і *лужноземельні метали*: кальцій Ca, стронцій Sr, барій Ba. Шостий елемент – радій Ra – є штучним радіоактивним елементом, одержаним під час ядерних реакцій. Берилій та магній не належать до лужноземельних металів, оскільки за своїми властивостями вони помітно відрізняються від лужноземельних металів: берилій за реакційною здатністю більше походить на алюміній, а магній окремими властивостями нагадує літій, а деякими іншими – цинк.

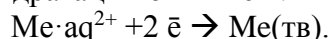
Електронна структура s-металів ІІ групи –  $ns^2$ . Найбільш характерний ступінь окиснення дорівнює +2. Перший потенціал йонізації  $I_1$  вищий, ніж у s-металів ІА-підгрупи, що є наслідком зростання заряду ядра і зменшення атомних радіусів порівняно з лужними металами, а також підвищеної стійкості повністю заповненої електронами  $ns^2$ -конфігурації на відміну від  $ns^1$ .

Метали ІА-підгрупи – це речовини, що мають більшу твердість і меншу активність, ніж лужні метали.

У межах ІА-підгрупи хімічна активність металів зростає згори вниз, причому, за багатьма своїми показниками різко виділяється берилій.

Вони виявлять певну схильність до утворення ковалентних зв'язків, особливо Be, сполуки якого у розчинах і в твердому стані мають переважно ковалентні зв'язки. У магнію теж спостерігається тенденція до утворення ковалентних зв'язків, а Ca, Sr і Ba,

навпаки, утворюють частіше йонні зв'язки. У розчинах ці метали знаходяться, в основному, у вигляді йонів  $Me^{2+}$ . Незважаючи на те, що електронегативності (ЕН) і потенціали (або енергії) йонізації у лужноземельних металів більші, ніж у лужних, їх стандартні електродні потенціали (табл. 1) мають близькі значення з металами ІА-підгрупи внаслідок великої енергії гідратації йонів  $Me^{2+}$ :



Всі йони  $Me^{2+}$  мають менші радіуси і поляризуються значно менше, ніж  $Me^+$ , тому їх солі майже не відхиляються від йонності, яка зумовлюється поляризацією катіонів. Проте катіони магнію  $Mg^{2+}$  і особливо берилію  $Be^{2+}$  завдяки їх поляризувальній здатності помітно поляризують аніони, з якими контактують, – саме з цієї причини спостерігається тенденція до утворення ними ковалентних зв'язків.

Таблиця 1

Властивості металів ІА-підгрупи

Метал	<i>4Be</i>	<i>12Mg</i>	<i>20Ca</i>	<i>38Sr</i>	<i>56Ba</i>	<i>88Ra</i>
Атомна маса	9,01	24,31	40,08	37,62	137,34	[226]
Електронна конфігурація	[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>
Атомний радіус, нм	0,113	0,160	0,197	0,215	0,221	0,235
Радіус йона, нм	0,034	0,074	0,104	0,120	0,138	0,144
Енергія йонізації, еВ	9,32	7,65	6,11	5,69	5,21	5,28
Електронегативність	1,5	1,2	1,0	1,0	0,9	0,9
Електродний потенціал, В	-1,85	-2,31	-2,57	-2,89	-2,90	–

## 2. Розповсюдженість у природі

У земній корі міститься берилію – 0,0005%, магнію – 1,95%, кальцію – 3,38%, стронцію – 0,014%, барію – 0,026%, радій – штучний елемент. У природі елементи ІА-підгрупи, крім штучно одержаного радію, зустрічаються лише у вигляді складних сполук – силікатів, карбонатів, сульфатів, фосфатів тощо. Найважливішими є такі мінерали: берилію – берил  $3BeO \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$  (до речі, прозорі забарвлені домішками різновиди берила є дорогоцінними каміннями: зелений – ізмурод, блакитний – аквамарин), фенакит  $Be_2SiO_4$ , хризоберил  $BeO \cdot Al_2O_3$ ; магнію – магнезит  $MgCO_3$ , доломит  $MgCO_3 \cdot CaCO_3$ , бішофіт  $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ , каїніт  $KCl \cdot MgSO_4 \cdot 3H_2O$ , карналіт  $KCl \cdot MgCl_4 \cdot 6H_2O$ ; кальцію – кальцит (крейда, вапняк, мармур)  $CaCO_3$ , гіпс  $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ , флюорит (плавиковий шпат)  $CaF_2$ , фторапатит  $3Ca_3(PO_4)_2 \cdot CaF_2$ , фосфорит  $Ca_3(PO_4)_2$ ; стронцію – целестин  $SrSO_4$ , стронцініт  $SrCO_3$ ; барію – барит  $BaSO_4$ , вітерит  $BaCO_3$ .

## 3. Фізичні властивості

У вільному стані всі метали ІА-підгрупи – сріблясто-білі речовини за винятком берилію, який має світло-сірий колір.

Загальна закономірність змінення фізичних властивостей нагадує лужні метали (табл. 2).

Таблиця 2

Фізичні властивості металів ІА-підгрупи

Метал	Густина, г/см <sup>3</sup>	T <sub>пл.</sub> , К	T <sub>кип.</sub> , К
Be	1,85	1557	2700
Mg	1,74	923	1380
Ca	1,55	1124	1760
Sr	2,63	1041	1640

Ba	3,76	983	1910
Ra	6,0	970	1410

За винятком берилію та радію, всі вони є достатньо ковкими, пластичними і м'якими, хоч і твердіші за лужні метали. Берилій відрізняється значною твердістю та крихкістю, барій при різкому сильному ударі розколюється на окремі шматки.

Температури плавлення та кипіння цих металів вищі, ніж у лужних, причому із зростанням порядкового номера  $T_{\text{пл}}$  змінюються не монотонно, що пов'язано зі зміненою типу кристалічних решіток. У кристалічному стані за звичайних умов берилій та магній мають гексагональну кристалічну решітку, кальцій та стронцій – кубічну гранецентровану, а барій – кубічну об'ємоцентровану. Від Be до Mg при однаковому типі решітки температури плавлення зменшуються. При переході від Mg до Ca змінюється тип кристалічної решітки, тому  $T_{\text{пл}}(\text{Mg}) < T_{\text{пл}}(\text{Ca})$ . Потім, починаючи від Ca, температури плавлення знов зменшуються

Тип зв'язку – металічний – зумовлює високу тепло- і електропровідність. Найслабшим провідником електричного струму є берилій.

Крім радію, метали підгрупи ІІА є легкими. Хід змінення густин повинен бути монотонним, але з цього ряду випадають магній та кальцій. Справа в тому, що при зростанні порядкового номера по підгрупі збільшуються об'єми і маси атомів і тому можна було б очікувати зростання густини. Але насправді при переході від Mg до Ca радіус атома змінюється дуже різко, а маса – мало, що й призводить до стрибка густини.

Берилій та магній покриті оксидною плівкою і не змінюються на повітрі. Завдяки хімічній активності та для запобігання взаємодії з повітрям лужноземельні метали зберігають у запаяних ампулах під шаром гасу чи вазелинового масла.

При внесенні у вогонь деякі лужноземельні метали дають характерне забарвлення: кальцій – темно-оранжеве, барій та радій – темно-червоне, стронцій – блідо-зелене.

#### 4. Хімічні властивості

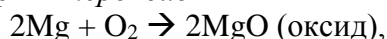
Метали ІІА-підгрупи мають загальну електронну формулу зовнішнього енергетичного рівня  $ns^2$ , на попередньому електронному шарі містять по всім електронів, а атом берилію – тільки два. Починаючи від Ca, з'являються вільні d-підрівні, що зумовлює вищу активність лужноземельних металів (Ca, Sr, Ba) і відмінність хімічних властивостей від берилію і магнію.

**Відношення до води.** З водою Be і Mg завдяки наявності на їх поверхні інертної оксидної плівки взаємодіють дуже помірно тільки при нагріванні, а лужноземельні метали – вже за звичайних температур, причому Ca реагує досить повільно, Sr – енергійно, а Ba – бурхливо. Реакція проходить згідно із загальною схемою

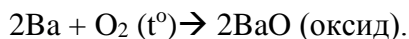


Внаслідок реакції виділяється водень і утворюються основи:  $\text{Be}(\text{OH})_2$  і  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  – нерозчинні у воді, а гідроксиди  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  і, особливо,  $\text{Sr}(\text{OH})_2$  і  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  розчиняються достатньо добре, належать до сильних основ, тому їх називають *лугами*.

**Взаємодія з елементарними окисниками** лужноземельних металів проходить подібно до реакцій лужних металів, але менш енергійно. При прямому окисненні *киснем* всі ІІА-метали дають *оксиди*, а барій – *пероксид*

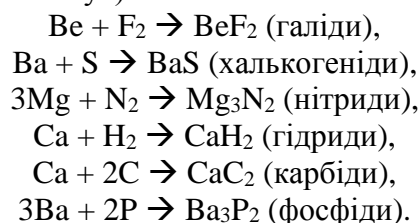


Однак при температурі  $800^\circ\text{C}$  пероксиди барію розкладаються, тому при спалюванні Ba одразу утворюється оксид

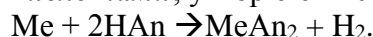


З іншими окисниками s-метали ІІ групи утворюють *бінарні сполуки*. Взаємодія з *сіркою*, *азотом*, *фосфором*, *вуглецем* протікає при нагріванні, з *галогенами* – за звичайних температур, за винятком берилію, який реагує при кімнатній температурі лише

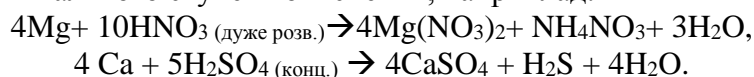
з фтором, а з рештою галогенів – при нагріванні. Внаслідок цих реакцій метали окиснюються до ступеня окиснення +2, а окисник набуває мінімального ступеня окиснення: S<sup>-2</sup>, N<sup>-3</sup>, P<sup>-3</sup>, Hal<sup>-1</sup>, C<sup>-4</sup> (крім кальцію, який звичайно відновлює Карбон до ступеня окиснення C<sup>-1</sup>). З **воднем** безпосередньо взаємодіють лише лужноземельні метали, а Be і Mg в таку реакцію не вступають. Приклади реакцій (в дужках наводяться назви відповідних типів бінарних сполук):



**Відношення до кислот.** Усі метали ІІА-підгрупи з різною мірою енергійності взаємодіють з **неокиснювальними кислотами**, утворюючи сіль і вільний водень:

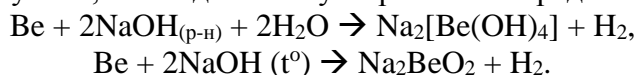


**Взаємодія з окиснювальними кислотами** проходить досить бурхливо, причому окисники, що містяться в азотній HNO<sub>3</sub> чи концентрованій сірчаній H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> кислотах, відновлюються до мінімального ступеня окиснення, наприклад:

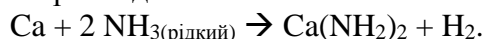


Дещо отсторонь у цьому ряді стоїть Be, який *пасивується* (тобто вкривається захисною оксидною плівкою) у присутності холодних концентрованих HNO<sub>3</sub> H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) і може вступати з ними у взаємодію лише при тривалому нагріванні – цим Be нагадує Al.

**Відношення до лугів.** Усі лужноземельні метали і магній виявляють стійкість до лугів, але берилій подібно до алюмінію розчиняється у рідких лугах з утворенням комплексних солей – тетрагідроксобрерилатів, а при високих температурах здатний сплавлитися з твердими лугами, внаслідок чого утворюються середні солі – берилати:



**Взаємодія з амоніаком** має особливе значення, оскільки дає змогу одержувати нейтральні комплекси. Метали ІІА-підгрупи як і лужні метали розчиняються у рідкому амоніаку з утворенням *амідів*, наприклад:



Аміди загального складу Me(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> на відміну від амідів лужних металів MeNH<sub>2</sub> не розкладаються при кип'ятінні, а виділяють досить стійкі комплексні амоніакати [Me(NH<sub>3</sub>)<sub>6</sub>], в яких ступінь окиснення металу дорівнює 0.

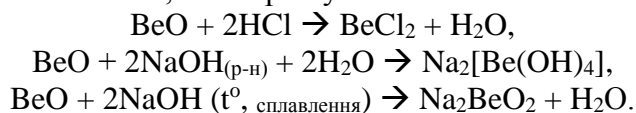
## 5. Сполуки s-металів ІІА-підгрупи та їх властивості

Завдяки високій реакцій здатності s-метали ІІ групи утворюють численні сполуки.

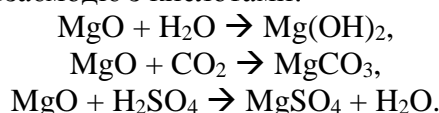
**Оксиди** мають загальну формулу MeO. Деякі оксиди мають поширені тривіальні назви: MgO – *палена магnezія*, CaO – *негашене вапно*.

Оксиди лужноземельних металів CaO, SrO і BaO належать до типових *основних* оксидів: при розчиненні у воді вони дають відповідні гідроксиди – луги, а при взаємодії з кислотами і кислотними оксидами – солі.

Окреме місце займають оксиди берилію та магнію. Оксид BeO не розчиняється у воді і виявляє амфотерні властивості, тобто реагує не тільки з кислотами, але й з лугами:

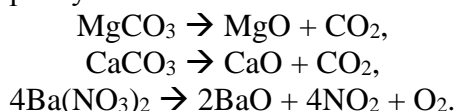


Оксид магнію відносно до води та інших реагентів теж поводить себе неоднозначно: дрібнокристалічний MgO є хімічно активним: помірно розчиняється у воді, поглинає CO<sub>2</sub> та інші кислотні оксиди, легко взаємодіє з кислотами:



Однак прокалений MgO стає твердим і втрачає хімічну активність.

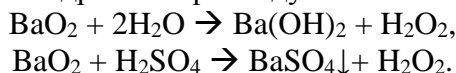
Добувають оксиди металів ІІА-підгрупи не прямою взаємодією з киснем, оскільки це був би дуже дорогий спосіб, а при розкладанні солей, найчастіше – карбонатів. Однак розкладання карбонату барію проходить при високій температурі (1625°C), тому для добування ВаО розкладають нітратну сіль:



Магній та елементи підгрупи кальцію утворюють *пероксиди* MeO<sub>2</sub> і *супероксиди* (надпероксиди) MeO<sub>4</sub>. Пероксиди – білі тверді речовини, які можна вважати солями Гідроген пероксиду, тому у присутності води вони піддаються необоротному гідролізу:

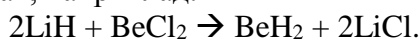


Стійкість пероксидів зростає у ряді: BeO<sub>2</sub><MgO<sub>2</sub><CaO<sub>2</sub><SrO<sub>2</sub><BaO<sub>2</sub>. Пероксид барію використовується для одержання Гідроген пероксиду:



Супероксиди – речовини жовтого кольору, менш стійкі, ніж пероксиди, утворюються як побічний продукт при добуванні пероксидів.

*Гідриди* s-металів ІІ групи – тверді речовини, в яких атоми Гідрогену перебувають у ступені окиснення –1. При безпосередній взаємодії з воднем вдається одержати тільки гідриди лужноземельних металів, а BeH<sub>2</sub> і MgH<sub>2</sub> утворюються через обмінні реакції з гідридом літію в етерних розчинах, наприклад:



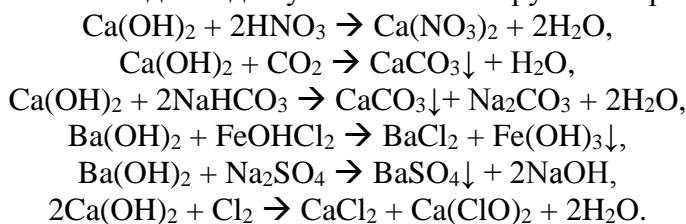
Гідрид берилію – типово ковалентна сполука, яка нагадує за властивостями AlH<sub>3</sub>, у MgH<sub>2</sub> більш чітко виявляється йонний зв'язок, а в гідридах лужноземельних металів йонний зв'язок переважає. Всі гідриди є сильними відновниками, при розчиненні у воді вони розкладаються з виділенням водню:



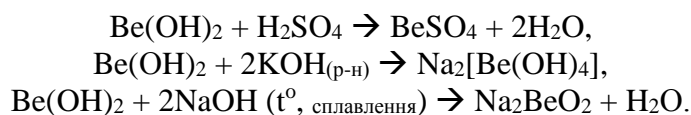
*Гідроксиди* s-металів ІІ групи складу Me(OH)<sub>2</sub> – білі кристалічні речовини. Для деяких з них застосовуються тривіальні назви: Ca(OH)<sub>2</sub> – *гашене вапно*, або *вапняне молоко*, Ba(OH)<sub>2</sub> – *баритова вода*.

Розчинність гідроксидів збільшується по підгрупі згори вниз: Be(OH)<sub>2</sub>, Mg(OH)<sub>2</sub> і навіть Ca(OH)<sub>2</sub> належать до малорозчинних сполук, розчинність Sr(OH)<sub>2</sub> і Ba(OH)<sub>2</sub> дещо краща. Сила основ теж зростає по підгрупі: Be(OH)<sub>2</sub> – слабка *амфотерна* основа, Mg(OH)<sub>2</sub> – основа середньої сили, а решта гідроксидів вважаються сильними основами – лугами.

Для всіх гідроксидів, крім Be(OH)<sub>2</sub>, характерні типові *основні властивості*: взаємодія з кислотами, кислотними оксидами, кислими, основними і нормальними солями, з деякими неметалами подібно до лугів s-металів І групи. Наприклад:



Щодо гідроксиду берилію, то його амфотерний характер можна виразити рівняннями реакцій як з кислотами, так і з лугами:



**Соли** s-металів II групи в основному – білі кристалічні речовини. Якщо солі мають інше забарвлення – це наслідок впливу аніона, наприклад, сіль Барій хромат  $\text{BaCrO}_4$  зобов'язана своїм яскраво жовтим кольором наявності хромат-аніона  $\text{CrO}_4^{2-}$ . Розчинність солей (сульфатів, хлоридів, карбонатів) зменшується по групі згори вниз (рис.1).

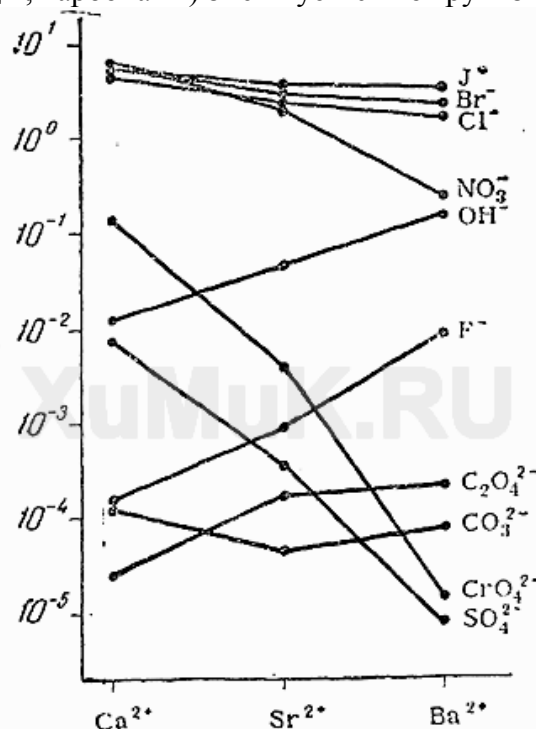
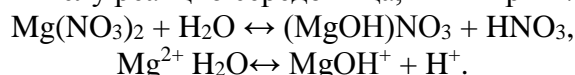


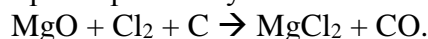
Рис.1. Розчинність солей Ca, Sr, Ba у воді (моль/лH<sub>2</sub>O)

Це пояснюється зменшенням енергії гідратації йонів  $\text{Me}^{2+}$  і збільшенням міцності кристалічної решітки. У такій самій закономірності зростає і термічна стійкість солей.

Солі, утворені лужними металами і аніонами сильних кислот, у воді не гідролізуються, а берилієві та магнієві солі таких кислот у розведених розчинах піддаються гідролізу, даючи кислу реакцію середовища, в яких  $\text{pH} < 7$ , наприклад:

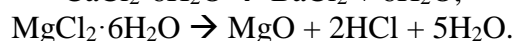
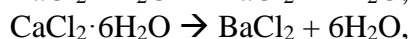
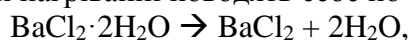


**Галіди** (або **галогеніди**) мають загальну формулу  $\text{MeHal}_2$ , де  $\text{Hal} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ . Це білі кристалічні сполуки, які одержують при безпосередній взаємодії елементів чи хлоруванням оксидів за наявності розжареного вугілля:



Деякі галіди ( $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) добувають з морської води при її випаровуванні.

Фториди різко відрізняються від інших галідів своєю малою розчинністю, наприклад, *плавиковий шпат*  $\text{CaF}_2$  має добуток розчинності усього  $\text{ДР} = 10^{-11}$ , що пояснюється дуже малими розмірами аніона  $\text{F}^-$  порівняно з катіоном  $\text{Me}^{2+}$ . Інші галіди добре розчинні у воді (так, у 100г води при кімнатній температурі розчиняється близько 130г  $\text{CaCl}_2$ ). При випаровуванні вони виділяються з розчинів у формі кристалогідратів (наприклад,  $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ), які при нагріванні поведуть себе по-різному:



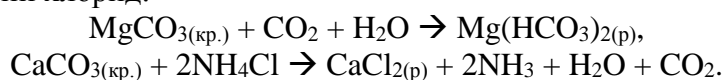
Завдяки схильності утворювати кристалогідрати галогеніди є дуже гігроскопічними, на повітрі вони розпливаються, витягуючи атмосферну вологість.

*Нітрати* у кристалічному стані теж існують у формі кристалогідратів, крім нітрату барію, який частіше утворюється безводним, але можна виділити і кристалогідрати  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  (де  $n=2,4$ ). За високих температур нітрати розкладаються за схемою:



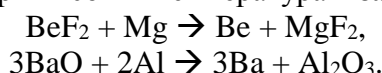
*Сульфати*  $\text{MeSO}_4$  – білі кристалічні речовини, розчинність яких зменшується у міру зростання порядкового номера металу.  $\text{BeSO}_4$  і  $\text{MgSO}_4$  добре розчиняються у воді, а розчинність  $\text{CaSO}_4$ ,  $\text{SrSO}_4$  і  $\text{BaSO}_4$  на 100г води становить відповідно 0,202г; 0,014г; 0,0002г. Сульфати  $\text{SrSO}_4$  і  $\text{BaSO}_4$  кристалізуються без кристалізаційної води, а сульфати кальцію і магнію – у формі кристалогідратів  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  і  $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ . Останню формулу іноді записують у вигляді комплексної сполуки, яка містить у зовнішній сфері тільки одну молекулу води:  $[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ .

*Карбонати*  $\text{MeCO}_3$  – білі кристалічні речовини, важкорозчинні у воді, причому розчинність, як і у сульфатів, зменшується по підгрупі згори вниз. Розчинити карбонат металу ІІА-підгрупи вдається тільки хімічним шляхом, пропускаючи вуглекислий газ через їх завіси (взбовтані у воді роздрібнені частинки кристалічного осаду), чи, використовуючи амоній хлорид:

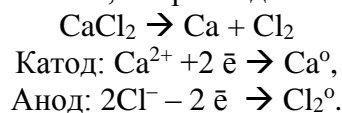


## 6. Методи отримання металів

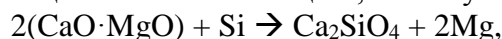
В основі добування металів ІІА-підгрупи лежить реакція їх відновлення із сполук за допомогою сильних відновників чи електричного струму. Берилій відновлюють із фторидів, а барій – із оксидів при високих температурах за схемами



Інші метали – *електролізом розплавів*, наприклад:



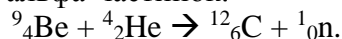
Крім того, магній добувають *металотермічним методом* (при прокалюванні доломиту при  $1300^\circ\text{C}$  з феросиліцієм чи алюмосиліцієм, в якому відновником виступає Si)



чи за тією ж схемою – *вугільнотермічним методом* (відновленням магнійвмістних сполук за допомогою вугілля С в електропечах при  $2100^\circ\text{C}$ ).

## 7. Застосування лужноземельних металів та їх сполук.

*Берилій* використовують для виготовлення інтерметалічних сполук – *берилідів* складу  $\text{MeBe}_{12}$  (де Me – Ti, Nb, Ta, Mo) чи  $\text{MeBe}_{11}$  (де Me – Nb, Ta), які мають високу температуру плавлення і не окиснюються навіть при нагріванні до  $1200\text{-}1600^\circ\text{C}$ . Крім того, берилій застосовують як легуючий компонент у багатьох сплавах, який надає їм підвищену корозійну стійкість, велику міцність і твердість. Найціннішими сплавами є берилієві бронзи, які використовують у літакобудівництві, електротехніці тощо. В атомних реакторах берилій і оксид берилію  $\text{BeO}$  використовують як сповільнювачі і відбивачі (ОТРАЖАТЕЛИ) нейтронів. У суміші з препаратами радію Be є джерелом нейтронів, що утворюються при дії альфа-частинок:



Оксид берилію застосовують як хімічно стійкий вогнестійкий матеріал для виготовлення тиглів і спеціальної кераміки,  $\text{BeO}$  входить до складу деяких склоутворюючих сумішей. *Сполуки берилію отруйні!*

**Магній** в основному використовується для виробництва «надлегких» сплавів (таких як дюралімін, електрон, магналій, гідроналій, необхідних у машинобудівництві та авіації); в металургії – як розкислювач і десульфуючий агент, оскільки він відновлює оксиди і сульфідні з утворенням важкорозчинних у розплавлених металах сполук; у металотермії – для виробництва Ti, Zr, V, U та ін. Суміші порошку магнію з окисниками використовують для освітлювальних і запалювальних ракет, снарядів, у фото- і освітлювальній техніці.

Оксид магнію, або *палену магnezію* MgO застосовують при виробництві чистого магнію як наповнювач гуми для очищення нафтопродуктів при виготовленні вогнестійкої цегли, будівельних матеріалів.

Хлорид магнію MgCl<sub>2</sub> використовують для одержання чистого магнію, а також у великих кількостях для виробництва *магnezіального цементу*, який виробляють, змішуючи попередньо прожарений MgO з 30% розчином MgCl<sub>2</sub>. При поступовому висиханні утворюються полімерні ланцюги – біла тверда маса, стійка відносно до кислот і лугів.

**Кальцій** вводять у сплави заліза для видалення з них вуглецю та сірки, а також використовують для добування гідриду і карбиду кальцію. *Гідроксид кальцію* Ca(OH)<sub>2</sub> (вапняне молоко, або гашене вапно) застосовують як дешева розчинна основа. *Хлорид кальцію* завдяки його високій гігроскопічності застосовують як зневоджуючий засіб. *Нітрат кальцію* – мінеральне добриво.

*Сульфат кальцію* поряд з іншими сполуками широко використовують для виробництва *в'язучих* матеріалів.

Застосування природних різновидів *карбонату кальцію* дуже поширене. Вапняк CaCO<sub>3</sub> є вихідною сировиною для одержання важливих будівельних матеріалів – *вапна* і *цементу*, крейда використовується як мінеральний барвник і основа для полірувальних засобів, мрамур – для скульптурних робіт, виготовлення електротехнічних щитів.

**Стронцій** та його сполуки застосовуються менше, ніж кальцій. Амальгама стронцію застосовується для добування двохвалентних сполук рідкоземельних елементів. Металевий стронцій додають до сплавів магнію, алюмінію, свинця, нікелю та міді. Сплави на основі Sr і Mg використовують для створення вакууму в термоіонних перетворювачах. Нітрати стронцію використовують у піротехніці для виготовлення сумішей, що згоряють червоним полум'ям.

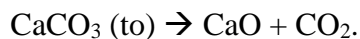
**Барій** використовують в антифрикційних сплавах на основі свинцю у вакуумній техніці, а в останній час – у поліграфії, де сплави на основі Ba-Pb майже зовсім витіснили сплави Pb-Sb. Розчин Ba(OH)<sub>2</sub> – *баритова вода* – лабораторний реактив для відкриття CO<sub>2</sub>. *Нітрат барію* Ba(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> застосовується у виробництві сигнальних ракет для забарвлення вогнів зеленим кольором. Солі барію на відміну від солей Ca і Sr отруйні!

## 8. В'язучі матеріали.

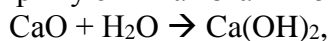
*В'язучими матеріалами* (або просто *в'язучими*) називаються порошкоподібні речовини, що при контакті з водою перетворюються у пластичну масу, яка загустіває і переходить у твердий міцний стан. В'язучі використовуються у будівельних розчинах (для скріплення цегли та інших елементів споруд), для виготовлення бетону, будівельних деталей і конструкцій.

До *в'язучих* належать: вапно, гіпси, цемент.

**Вапно** одержують при випалюванні в шахтних пічах вапняка, який піддається термічній дисоціації із значним поглинанням теплоти

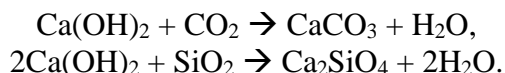


*Вапняк* застосовують у багатьох галузях промисловості, а також у сільському господарстві для нейтралізації закислених ґрунтів. Однак найчастіше вапно змішують у певній пропорції з піском і водою, отримуючи так званий *вапняний розчин*





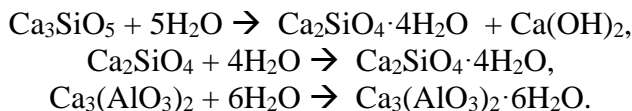
який поступово твердіє внаслідок кристалізації малорозчинного гідроксиду кальцію, утворення кристалічного  $\text{CaCO}_3$  (за рахунок повітряної вуглекислоти) і одночасного утворення силікатів кальцію



Завдяки виділенню досить великої кількості води при твердінні вапняного розчину в побудованих спорудах довгий час зберігається вологість.

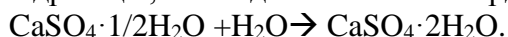
**Цемент** має помітну перевагу над вапняком. Крім того, що він усуває довгочасну вологість споруд, цемент характеризується здатністю затвердівати не тільки на повітрі, але й під водою.

Цемент – зеленувато-сірий порошок, що складається з суміші різних силікатів і алюмінатів кальцію – переважно складу  $\text{Ca}_3\text{SiO}_5$ ,  $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$ ,  $\text{Ca}_3(\text{AlO}_3)_2$ . Атоми Al і Si схильні до утворення гетероланцюгових полімерів, в основі яких містяться зв'язки Si-O-Si і Al-O-Al. Залежно від масового співвідношення у цементі Al і Si, він поділяється на *портландцемент* (силікатний) і *глиноземний* (алюмінатний). Цементи одержують при випалюванні тонкоподрібненої суміші вапняку і глини, багатою вмістом алюмінію. При цьому утворюються силікати і алюмінати кальцію і виділяється вуглекислий газ. Ретельно розмолоту після випалювання масу (клінкер) змішують з водою, внаслідок чого утворюється тістоподібна суміш, яка поступово твердіє – відбувається «тужавіння» цементу згідно із схемами:



Як видно при «тужавінні» проходять процеси гідратації, яка завершується поступовою поліконденсацією складових частин клінкеру і утворенням високомолекулярних полімерних сполук – алюмінатів і силікатів кальцію. Причому, твердість цементу продовжує зростати протягом тривалого часу, оскільки відбувається поширення процесів гідратації у глибину цементних зерен.

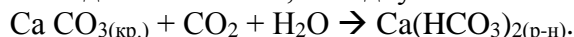
**Гіпси** – палений гіпс, або *алебастр*  $\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$  (іноді його формулу записують у подвоєній формі:  $2\text{CaSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) і *гіпсовий камінь*  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , який зневоджують нагріванням до 150-180°C до складу  $\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$ . При змішуванні напівгідрату сульфату кальцію з водою відбувається гідратація, внаслідок чого маса твердіє та кристалізується



На цій властивості базується застосування гіпсу для виготовлення панелей, будівельних плит, барельєфів, зліпків з різних предметів тощо.

## 9. Твердість води та методи її усунення.

Важливою обставиною є те, що на відміну від карбонату кальцію  $\text{CaCO}_3$  кисла сіль – гідрокарбонат кальцію  $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$  – розчиняється у воді. Завдяки цьому у природі протікають цікаві процеси. Коли холодна дощова чи річкова вода, насичена вуглекислим газом, проникає під землю і попадає на вапняки, то відбувається їх поступове розчинення



А в тих місцях, де насичена гідрокарбонатом вода виходить на поверхню землі і нагрівається соняшними проміннями, проходить зворотна реакція



Так, у природі відбувається перенесення великих мас речовини. У результаті під землею можуть утворюватися величезні провалля та перечери із сталактитами.

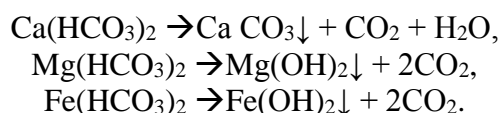
Природна вода, яка містить розчинені гідрокарбонати кальцію та магнію, називається *твердою*. І відповідно **твердість** – це наявність у природній воді розчинених солей кальцію та магнію.

Присутність у воді значних кількостей солей кальцію та магнію шкодить безпечному використанню води для технічних потреб. Так, при тривалій роботі парових котлів з жорсткою водою їх стінки поступово покриваються щільною плівкою накипу, який погано проводить тепло і робота котла стає неекономічною: так, шар накипу товщиною 1 мм підвищує витрата палива приблизно на 5%. З іншого боку, ізольовані від води шаром накипу стінки котла нагріваються до високих температур, покриваються тріщинами і вздуттями. При цьому вони втрачають міцність, що може призвести до вибуху. Твердість набагато збільшує витрачання миючих засобів при пранні і погіршує якість тканин, оскільки катіони  $\text{Ca}^{2+}$  і  $\text{Mg}^{2+}$  утворюють з милами (загальний склад миль  $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{COONa}$ ) нерозчинні солі вищих карбонових кислот (пластівці складу  $\text{Ca}(\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{COO})_2\downarrow$ ), які осідають на випраних речах. У воді з високою жорсткістю погано розварюються овочі та м'ясо, тому що катіони кальцію утворюють з білками харчових продуктів нерозчинні сполуки. Солі магнію надають питній воді гіркого присмаку. Для запобігання зниженню органолептичних властивостей води її загальна твердість не повинна перебільшувати 7 ммоль-екв./л.

З цих причин проблеми, пов'язані з усуненням жорсткості води, набувають практичного значення.

Розрізняють тимчасову і постійну твердість.

**Тимчасова твердість** води зумовлюється наявністю в ній  $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ ,  $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$ , а іноді – ще й  $\text{Fe}(\text{HCO}_3)_2$ , тому таку твердість називають ще *гідрокарбонатною*. Її усувають простим кип'ятінням води, внаслідок чого розчинні гідрокарбонати розкладаються і випадають в осад у вигляді карбонатів чи гідроксидів – залежно від того, яка сполука має меншу розчинність



Нерозчинні продукти розкладання гідрокарбонатів осідають на стінках посудини у вигляді накипу, по забарвленню якого можна оцінити наявність заліза у воді: якщо воно відсутнє, то накип має білий колір, а при значній кількості  $\text{Fe}(\text{HCO}_3)_2$  – бурий.

**Постійна, або некарбонатна твердість** пов'язана з присутністю у воді кальцієвих і магнієвих солей сильних кислот – переважно сульфатів і хлоридів. Таку твердість не вдається усунути кип'ятінням, для цього необхідні спеціальні методи.

Сумарна кількість тимчасової і постійної жорсткості називається **загальною жорсткістю** води.

Будь-який тип жорсткості оцінюється кількістю мілімоль-еквівалентів солі в 1 л води:

$$Ж = m/m_{\text{екв}} \cdot V \cdot 1000$$

Ж – твердість, ммоль-екв./л; m – маса солі, що зумовлює твердість, г; m – еквівалентна маса солі, г/моль-екв; V – об'єм, л. (У старих підручниках ще можна зустріти замість розмірності ммоль-екв./л іншу назву цієї одиниці вимірювання – мг-екв/л).

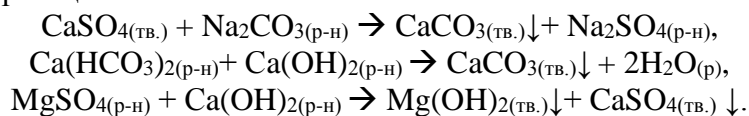
Залежно від кількості розчиненої солі вода поділяються на типи: *дуже м'яка* (< 1,5 мг-екв./л), *м'яка* (1,5-3,0 мг-екв./л), *середньотверда* (3-6 мг-екв./л), *тверда* (6-9 мг-екв./л), *дуже тверда* (>9 мг-екв./л). Останнім часом цей поділ дещо спростився і згідно з ним розрізняють воду *м'яку* (до 2 ммоль-екв./л), *середньотверду* (2-10 ммоль-екв./л) і *тверду* (більше 10 ммоль-екв./л). За кордоном користуються умовними «градусами твердості», величини яких у різних країнах різні (1 мг-екв./л відповідає 2,8 німецьким, 3,5 англійським, 5 французьким і 50 американським «градусам жорсткості»). Твердість окремих природних вод коливається у широких межах. Для відкритих водоймищ вона залежить від сезону року і навіть від погоди. Найбільш м'якою природною водою є атмосферна (дощ, сніг), яка містить дуже мало розчинених солей.

**Усуненням твердості води**, або пом'якшенням води називається з метою руйнування чи видалення шкідливих солей, що зумовлюють твердість. Усунення жорсткості – це

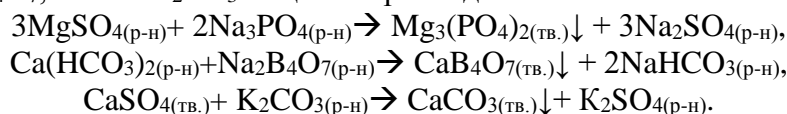
складова частина *водопідготовки* – комплексу заходів з обробки природної води, що використовуються для технічних і технологічних потреб. Водопідготовка здійснюється за допомогою спеціальних методів, що поділяються на механічні, хімічні та фізико-хімічні.

**Механічний метод**, який застосовується на першому етапі, полягає у тому, що із води шляхом відстоювання і фільтрації видаляються механічні домішки.

**Хімічний метод** реалізується, по-перше, при кип'ятінні води – у випадку гідрокарбонатної жорсткості, про що вже згадувалося раніше. По-друге, – при карбонатній жорсткості – через додавання до води певних реагентів, що вступають у хімічну взаємодію із забруднюючими речовинами і осаджують їх у вигляді нерозчинних сполук. Один із шляхів – додавання до води гашеного вапна  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  чи соди  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , під час чого протікають реакції



Для видалення іонів  $\text{Ca}^{2+}$  і  $\text{Mg}^{2+}$  також застосовують фосфати лужних металів  $\text{Na}_3\text{PO}_4$ , буру  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ , поташ  $\text{K}_2\text{CO}_3$  тощо. Наприклад:



**Фізико-хімічні методи** базуються на зворотному осмосі та електродіалізі, а також на використанні іоннообмінних властивостей деяких природних і синтетичних високомолекулярних матеріалів, які за природою йонів, що обмінюються, поділяються на *катионіти* і *аніоніти*.

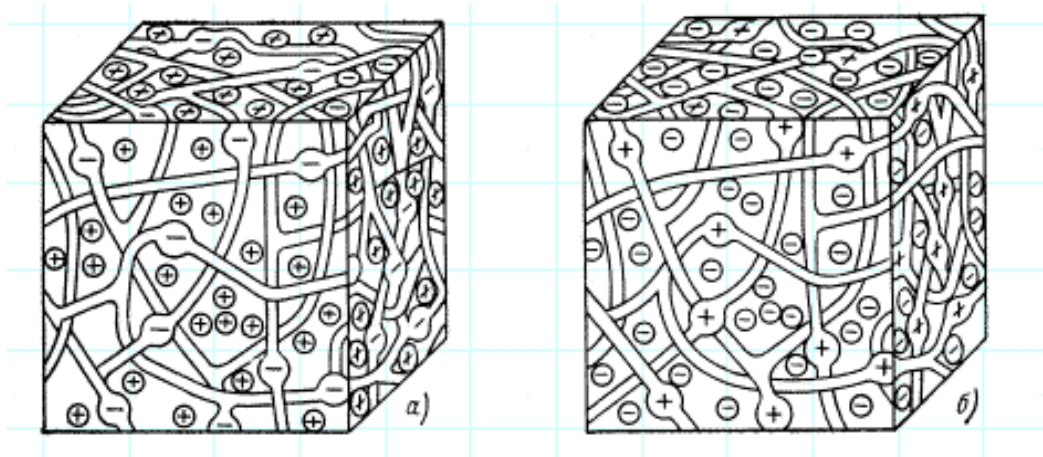
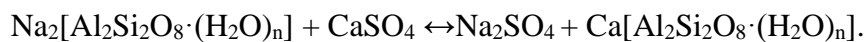
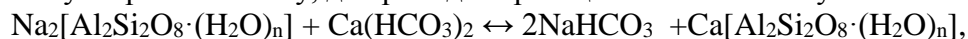


Рис.2. Моделі катионіта і аніоніта

Органічні та неорганічні іоніти нерозчинні у воді. Вони являють собою тримірний каркас, в який включені групи атомів, що несуть позитивний (у катионітах) чи негативний (в аніонітах) заряд (рис.2).

**Катионіти** – це найчастіше алюмосилікати приблизного складу  $\text{Na}_2[\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , а також органічні смоли, які мають у своєму складі рухливі, здатні до обміну, катіони  $\text{H}^+$  – їх позначають загальною формулою  $\text{HR}$ . Для пом'якшення воду пропускають через колону, заповнену шаром катионіту, де проходять реакції йонного обміну



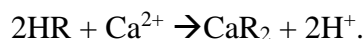
У деяких випадках необхідно видалити з води не тільки катіони  $\text{Ca}^{2+}$  і  $\text{Mg}^{2+}$ , але й аніони. Тоді використовують аніоніти, в яких обмінними групами є гідроксильні йони  $\text{OH}^-$ , що містяться на поверхні йонообмінної смоли.

Якщо пропускати природну жорстку воду спочатку через катіонообмінну колону (рис.3), а потім – через аніонообмінну, то вдасться одержати майже повністю очищену воду.

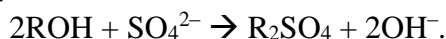


Рис.3. Схема катіонітної колони

Катіонообмінна реакція:



Аніонообмінна реакція:



## Література.

1. Ахметов Н.С. Общая и неорганическая химия. Учеб. для вузов. – 4-е изд., испр. – Москва: Высш. шк., Изд. центр «Академия», 2001. – 743 с., ил.
2. Лидин Р.А. и др. Химические свойства неорганических веществ: Учеб. пособие для вузов. 3-е изд., испр. / Р.А.Лидин, В.А.Молочко, Л.Л.Андреева; Под ред. Р.А.Лидина. – М.: Химия, 2000. – 480 с.: ил. ISBN -724-1163-0
3. Кириченко В.І. Загальна хімія: Навчальний посібник. [для студ. інженер.–техн. спец. вищ. навч. закл.] / Віктор Іванович Кириченко; [Мін-во освіти і науки України; гриф: лист №14/18.2–1285 від 03.06.2005]. – Київ: Вища шк., 2005. – 639с.: іл., 83 рис., 80 табл. – Інформаційне середовище: на поч. розд. – Контрол. запитання: після розд. – Структурно-логічні схеми: після розд. – Бібліогр.: с. 635 (22 назви). – ISBN 966-642-182-8.
4. Михалічко Б.М. Курс загальної хімії. Теоретичні основи: Навчальний посібник / Михалічко Борис Миронович; [Мін-во освіти і науки України; гриф: лист № 1.4/18-Г-1180 від 22.11.2006]. – Київ: Знання, 2009. – 548 с. - Бібліогр.: с. 511 (21 назва). – Предм. покажч.: с. 543–548. – ISBN 978-966-346-712-2.
5. Неорганическая химия: В 3 т. /Под редакцией Ю.Д.Третьякова. Т.1: Физико-химические основы неорганической химии: Учебник для студ. высш. учеб. заведений

- /М.Е.Тамм, Ю.Д.Третьяков; - М.: Издательский центр «Академия», 2004.-240 с. ISBN 5-7695-1446-9.
6. Неорганическая химия: В 3 т. /Под редакцией Ю.Д.Третьякова. Т.2: Химия непериодических элементов: Учебник для студ. высш. учеб. заведений /А.А.Дроздов, В.П.Зломанов, Г.Н.Мазо, Ф.М.Спиридонов. – М.: Издательский центр «Академия», 2004.-368 с. ISBN 5-7695-1436-9.
  7. Неорганическая химия: В 3 т. /Под редакцией Ю.Д.Третьякова. Т.3: Химия переходных элементов. Кн.1 : Учебник для студ. высш. учеб. заведений /А.А.Дроздов, В.П.Зломанов, Г.Н.Мазо, Ф.М.Спиридонов. – М.: Издательский центр «Академия», 2007.-352 с. ISBN 5-7695-2532-0.
  8. Неорганическая химия: В 3 т. /Под редакцией Ю.Д.Третьякова. Т.3: Химия переходных элементов. Кн.2 : Учебник для студ. высш. учеб. заведений /А.А.Дроздов, В.П.Зломанов, Г.Н.Мазо, Ф.М.Спиридонов. – М.: Издательский центр «Академия», 2007.-400 с. ISBN 5-7695-2533-9.
  9. Загальна та неорганічна хімія у двох частинах: Підручник. Частина II [для студ. вищ. навч. закл.] / О.М. Степаненко, Л.Г. Рейтер, В.М. Ледовських, С.В. Іванов; [Мін-во освіти і науки України; гриф: лист № 212 від 03.06.1999]. – Київ: Пед. преса, 2000. – 784с.: іл., 125 рис., 63 табл. – Бібліогр.: с. 771 (28 назв). – Імен. покажч.: с.772–773. – Предметн. покажч.: с.774–783. – ISBN 955-7320-13-8.
  10. Романова Н.В. Загальна та неорганічна хімія: Підручник [для студ. вищ. навч. закл.] / Неоніла Володимирівна Романова; [Мін-во освіти і науки України; гриф: лист №13710594 від 30.06.1995]. – Київ: Ірпінь: ВТФ «Перун», 2004. – 480с.: 54 рис., 30 табл. – Бібліогр.: с. 465 (25 назв). – Імен. покажч.: с. 466–467. – Предм. покажч.: с. 468–477. – ISBN 966-569-106-6.
  11. Угай Я.А. Общая и неорганическая химия. – Москва: Высш. шк., 1997. – 527 с.
  12. Самостійна робота студентів при вивченні хімії: навч. посіб. / Ю.В. Ліцман, Л.І. Марченко, С.Ю. Лебедев.– Суми: Сумський державний університет, 2011. – 349 с. ISBN 978-966-657-338-7.
  13. Методичні вказівки до практичних робіт з загальної хімії (для студентів усіх спеціальностей) (Уклад.: Т.М.Волох, Н.М.Максименко, В.В.Приседський, Л.І.Рубльова, С.Г.Шейко; Під ред. В.В.Приседського. – Донецьк: ДонНТУ, 2005. – 183 с.
  14. Буря О.І., Повхан М.Ф., Чигвінцева О.П., Антрапцева Н.М. Загальна хімія: Навчальний посібник. – Дніпропетровськ: Наука і освіта, 2002. – 306 с.

### Запитання для самоперевірки.

1. Яка електронна конфігурація атомів елементів 2А групи? Які ступені окислення характерні для цих елементів? Наведіть приклади сполук.
2. Чим можна пояснити суттєву відмінність властивостей берилію від властивостей інших елементів 2А групи?
3. Яку роль відіграють йони магнію й особливо кальцію в процесах життєдіяльності людини і тварин?
4. Як змінюються в ряду Be - Mg - Ca - Sr - Ba: а) радіуси атомів; б) перші іонізаційні потенціали?
5. У вигляді яких сполук зустрічаються Be, Mg, Ca, в природі? Як отримують ці метали в промисловості? Напишіть рівняння відповідних реакцій.
6. У яких кислотах можна розчинити Be, Mg, Ca, Sr, Ba? Які з цих металів розчиняються в розчинах лугів? Напишіть рівняння відповідних реакцій.
7. Як змінюється активність металів в ряду Be - Mg - Ca - Sr - Ba?

8. Властивості гідроксидів  $E(OH)_2$  в ряду Be - Mg - Ca - Sr - Ba змінюються від амфотерних до основних. Для підтвердження запропонованої закономірності, приведіть приклади реакцій.
9. Наведіть приклади малорозчинних сполук елементів 2А групи. Які з них розчиняються в кислотах?
10. Якими способами одержують безводні хлориди елементів 2А групи. Напишіть рівняння відповідних реакцій.
11. Вкажіть положення лужноземельних елементів у періодичній системі хімічних елементів, будова і розмір їх атомів і характерні ступені окислення.
12. Як змінюються енергія іонізації атомів елементів 2А групи та відновні властивості простих речовин із зростанням їх атомного номера? Підтвердіть вашу відповідь прикладами.
13. До яких типів гідроксидів відносяться гідроксид берилію і гідроксид магнію? Чому для повного («кількісного») осадження гідроксиду берилію з розчинів рекомендують використовувати не гідроксид натрію, а гідрат аміаку?
14. У чому причина розчинення осаду гідроксиду магнію при дії концентрованих розчинів солей амонію? Чому гідроксид берилію не розчиняється у присутності катіона амонію?
15. Запропонуйте два способи поділу катіона берилію і катіона магнію при їх сумісній присутності у водному розчині.
16. Яку функцію виконують аквакатіони берилію і магнію в кислотно- основних реакціях з водою? Який з них у водному середовищі є більш сильним протолітом?
17. Порівняйте розчинність у воді гідроксидів кальцію, стронцію і барію.
18. Які домішки у розчині лугу можуть спотворювати результати експерименту(наприклад, може спостерігатися випадання осадів при додаванні розчину лугу до розчину солі лужноземельних елементів, хоча відомо, що відповідні гідроксиди добре розчинні у воді)?
19. До якого типу (кислотного, основного, амфотерного) відносяться оксиди та гідроксиди лужноземельних елементів?
20. Як розділити катіони стронцію і барію при їх сумісній присутності в розчині?
21. Назвіть найважливіші мінерали а) берилію і магнію, б) лужноземельних металів. Наведіть їх хімічні формули. Де в природі зустрічається радіоактивний елемент радій?
22. Опишіть промислові способи отримання лужноземельних металів. Наведіть рівняння реакцій.