

BERYLOWCE



Struktura elektronowa berylowców

Pierwiastek	Symbol	Struktura elektronowa
Beryl	Be	[He] 2s²
Magnez	Mg	[Ne] 3s²
Wapń	Ca	[Ar] 4s²
Stront	Sr	[Kr] 5s²
Bar	Ba	[Xe] 6s²
Rad	Ra	[Rn] 7s²

Rozpowszechnienie pierwiastków we wszechświecie

Pierwiastek	Rozpowszechnienie (Si=1)
Wodór	40000
Hel	3100
Tlen	22
Neon	8.6
Azot	6.6
Węgiel	3.5
Krzem	1
Magnez	0.91
Żelazo	0.60
Siarka	0.38

Rozpowszechnienie pierwiastków w skorupie ziemskiej

Pierwiastek	Stężenie (ppm)
Tlen	464000
Krzem	282000
Glin	83200
Żelazo	56300
Wapń	41500
Sód	23600
Magnez	23300
Potas	20900
Tytan	5700
Wodór	1400

Woda morską jako źródło soli berylowców

Związki chemiczne	Zawartość [%]
Chlorek sodu	2.7
Sole magnezu	0.13
Chlorek potasu	0.07
Sole wapnia	0.042
Sole bromu	0.001
Sole boru	0.00001

Właściwości fizykochemiczne berylowców

Pierwiastek	Promień kowalencyjny [Å]	Promień jonowy [Å]	Gęstość [g/cm ³]	Energia jonizacji [kJ/mol]	Elektroujemność	Temperatura topnienia [°C]	Zawartość w skorupie ziemskiej [ppm]
Beryl	0.89	0.31	1.8	899¹ (1757²)	1.5	1277	6
Magnez	1.36	0.65	1.7	737 (1450)	1.2	650	23300
Wapń	1.74	0.99	1.6	590 (1145)	1.0	838	41500
Stront	1.91	1.13	2.6	549 (1064)	1.0	768	300
Bar	1.98	1.35	3.5	503 (965)	0.9	714	250
Rad		1.50	5.0	509 (979)		700	1.3·10⁻⁶
Porównawcze wartości dla litowców							
Litowce	1.23÷2.35	0.60÷ 1.69	0.54÷ 1.87	520÷ 375	1.0÷0.7	181÷29	

1 – energia jonizacji pierwszego elektronu

2 – energia jonizacji drugiego elektronu

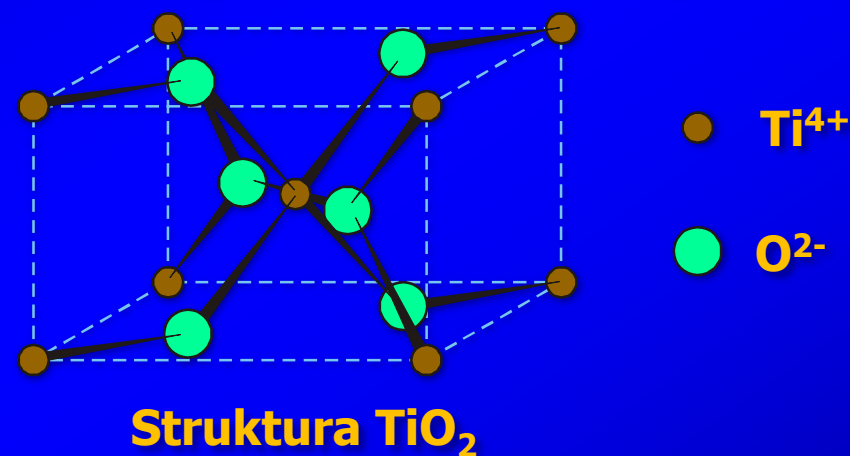
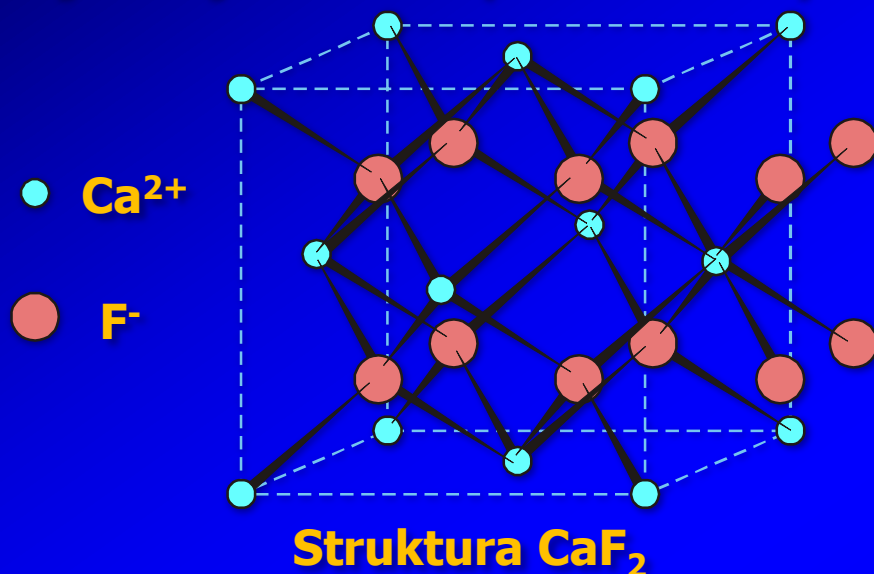
Porównanie promieni kowalencyjnych pierwiastków w układzie okresowym

Grupa \ Okres	I	II											III	IV	V	VI	VII	0	
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	
1	H · ~030																H · ~030	He · 1.20	
2	Li · 1.23	Be · 0.89											B · 0.80	C · 0.77	N · 0.74	O · 0.74	F · 0.72	Ne · 1.60	
3	Na · 1.57	Mg · 1.36											Al · 1.25	Si · 1.17	P · 1.10	S · 1.04	Cl · 0.99	Ar · 1.91	
4	K · 2.03	Ca · 1.74	Sc · 1.44	Ti · 1.32	V · 1.22	Cr · 1.17	Mn · 1.17	Fe · 1.17	Co · 1.16	Ni · 1.15	Cu · 1.17	Zn · 1.25	Ga · 1.25	Ge · 1.22	As · 1.21	Se · 1.14	Br · 1.14	Kr · 2.00	
5	Rb · 2.16	Sr · 1.91	Y · 1.62	Zr · 1.45	Nb · 1.34	Mo · 1.29	Tc - -	Ru · 1.24	Rh · 1.25	Pd · 1.28	Ag · 1.34	Cd · 1.41	In · 1.50	Sn · 1.40	Sb · 1.41	Te · 1.37	I · 1.33	Xe · 2.20	
6	Cs · 2.35	Ba · 1.98	La · 1.69	Hf · 1.44	Ta · 1.34	W · 1.30	Re · 1.28	Os · 1.26	Ir · 1.26	Pt · 1.29	Au · 1.34	Hg · 1.44	Tl · 1.55	Pb · 1.46	Bi · 1.52	Po	At	Rn	
7	Fr	Ra	Ac																

Lantanowce	Ce · 1.65	Pr · 1.65	Nd · 1.64	Pm - -	Sm · 1.66	Eu · 1.85	Gd · 1.61	Tb · 1.59	Dy · 1.59	Ho · 1.58	Er · 1.57	Tm · 1.56	Yb · 1.70	Lu · 1.56
------------	-----------------	-----------------	-----------------	--------------	-----------------	-----------------	-----------------	-----------------	-----------------	-----------------	-----------------	-----------------	-----------------	-----------------

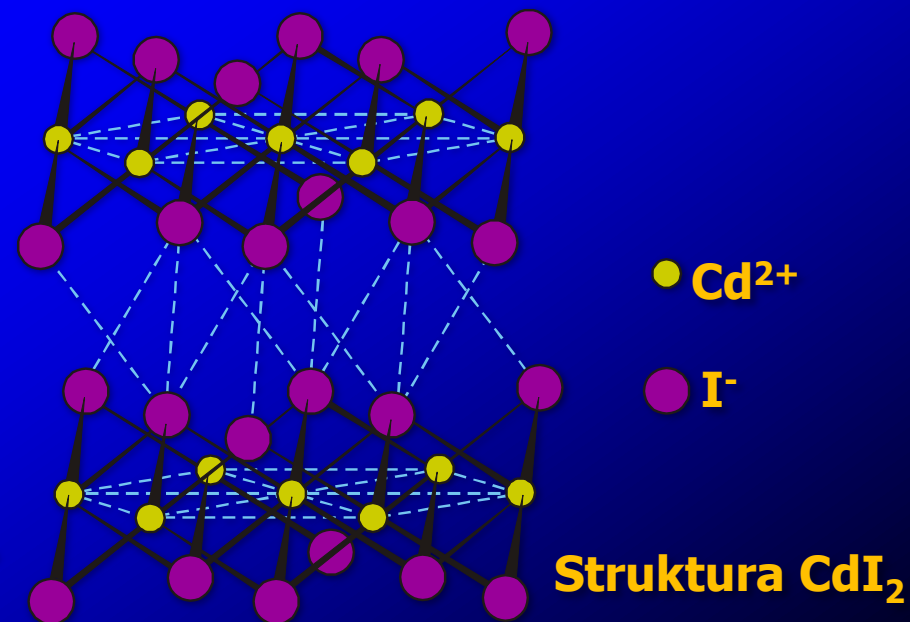
Jonowe sieci krystaliczne dla związków typu AB₂

Berylowce mają silnie elektrododatni charakter, dlatego dużo ich soli ma budowę jonową. Związki jonowe o budowie AB₂ krystalizują zazwyczaj w jednej z dwóch podstawowych struktur: CaF₂ (fluoryt) lub TiO₂ (rutyl):



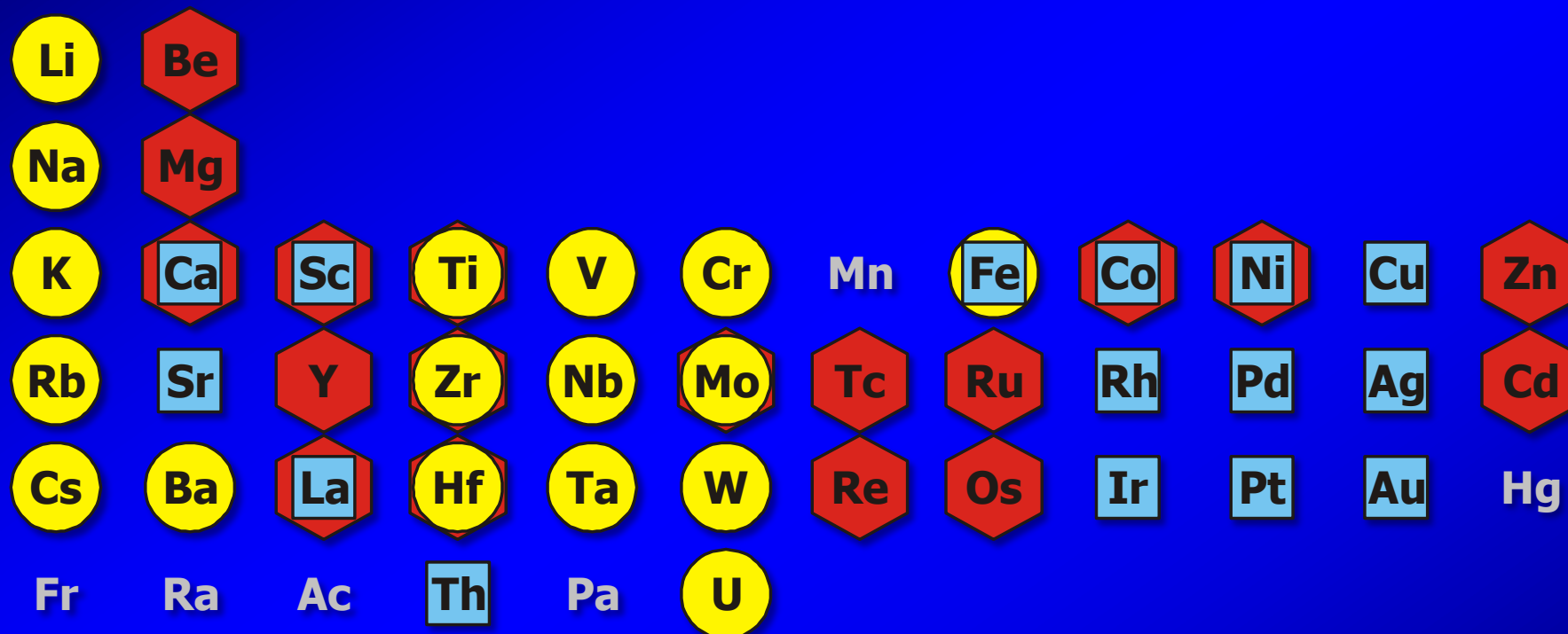
Wiele związków typu AB₂ nie ma wystarczająco jonowego charakteru, aby tworzyć przedstawione wyżej struktury. Takie związki tworzą tzw. struktury warstwowe o podobnym typie jak jodek kadmu:




Taką strukturę ma większość wodorotlenków o składzie Me(OH)₂ oraz liczne halogenki i siarczki.



Zależność struktur metali od ich położenia w układzie okresowym

Wśród berylowców występują wszystkie trzy podstawowe struktury metaliczne.



-  struktura regularna przestrzennie centrowana
-  struktura heksagonalna zwarta
-  struktura regularna zwarta

Standardowe potencjały elektrodowe berylowców

Pierwiastek	Potencjał standardowy E_0 [V]
Beryl	-1.85
Magnez	-2.37
Wapń	-2.87
Stront	-2.89
Bar	-2.90
Porównawcze wartości dla litowców	
Litowce	-2.71 ÷ -2.93 (Na ÷ Cs) dla Li -3.05 (efekt silnej hydratacji)

Podane wartości charakteryzują zachowanie się berylu i magnezu w środowisku kwaśnym, a pozostałych berylowców w całym zakresie pH roztworów wodnych.

U berylowców nie występuje takie odstępstwo jak w przypadku litu w grupie litowców, bo wyraźnie hydratowane są wszystkie jony berylowców.

Właściwości chemiczne berylowców – utlenianie metali powietrzem

W odróżnieniu od litowców (poza litem!), berylowce spalają się w azocie tworząc azotki typu Me_3N_2 (azotek berylu jest dość lotny):



Wszystkie berylowce ulegają spalaniu w tlenie z utworzeniem tlenków MeO :



Tlenki powstają też podczas termicznego rozkładu węglanów, wodorotlenków, azotanów i siarczanów berylowców:



Ze wzrostem promienia jonowego berylowców wzrasta tendencja do tworzenia nadtlenków. Beryl nie tworzy nadtlenku, a żaden z berylowców nie tworzy ponadtlenków (w odróżnieniu od litowców!). Nadtlenki tworzą się w bardziej drastycznych warunkach niż tlenki berylowców i jakiegokolwiek tlenki litowców.

Stront i bar tworzą nadtlenki w czasie spalania w powietrzu:

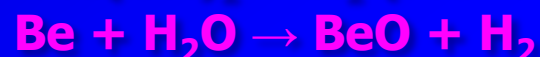


Nadtlenki wapnia i magnezu powstają w wyniku utleniania wodorotlenków nadtlenkiem wodoru (konieczne jest odwodnienie produktu):

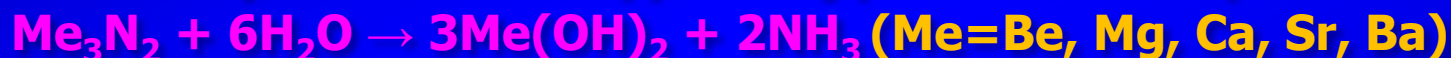


Właściwości chemiczne berylowców – reakcje metali, azotków i tlenków z wodą

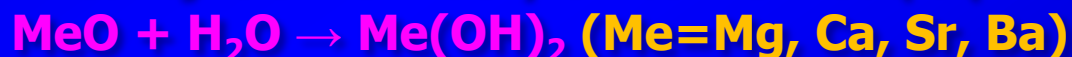
W reakcji berylowców z wodą powstają wodorotlenki i wydzielą się wodór. Magnez reaguje z gorącą wodą a cięższe metale z zimną (reakcja dla berylu nie jest pewna - jeżeli zachodzi, to powstaje tlenek berylu!):



W reakcji azotków berylowców z wodą powstają wodorotlenki (lub tlenki!) i amoniak:



Produktami reakcji tlenków berylowców z wodą są wodorotlenki:



Uwaga: Tlenek berylu jest nierozpuszczalny w wodzie.

W reakcjach nadtlenuków berylowców z wodą powstają wodorotlenki i nadtlenek wodoru, zaś w reakcjach z kwasami – sole i nadtlenek wodoru:



Tlenek berylu jest amfoteryczny a zasadowość dalszych tlenków rośnie ze wzrostem liczby atomowej berylowca.

Właściwości chemiczne berylowców – reakcje metali z siarką

Beryl i magnez w podwyższonej temperaturze reagują z siarką tworząc siarczki:



Siarczki Ca, Sr i Ba częściej otrzymuje się w reakcji na gorąco wodorotlenków z H₂S:



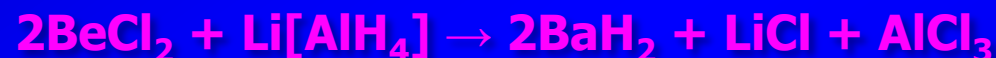
Znane są nieliczne wielosiarczki Ca, Sr i Ba o wzorze ogólnym $\text{MeS}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$
(odróżnienie od litowców, łatwo tworzących liczne wielosiarczki o wzorze Me_2S_n ,
gdzie $n=2, 3, 4, 5$ lub 6).

Właściwości chemiczne berylowców – reakcje metali z wodorem

Wszystkie berylowce (poza berylem) w reakcji z wodorem tworzą wodorki MeH_2 :



Wodorek berylu otrzymano redukując chlorek berylu tetrahydroglinianem litu:



Wodorki Ca, Sr i Ba są jonowe (podobnie jak wszystkie wodorki litowców), natomiast wodorki Be i Mg są kowalencyjne i polimeryczne.

Wodorki są silnymi reduktorami – reagują z wodą z wydzieleniem wodoru:



Berylowce (poza berylem) nie tworzą charakterystycznych dla litowców, wodorków kompleksowych z pierwiastkami III grupy głównej układu okresowego (np. $\text{Na}[\text{BH}_4]$).

Właściwości chemiczne berylowców – reakcje metali z fluorowcami

W podwyższonej temperaturze berylowce wiążą się z fluorowcami tworząc halogenki typu MeX_2 :



Wszystkie halogenki berylu mają budowę kowalencyjną polimeryczną a pozostałe są jonowe.

Fluorek berylu $(\text{BeF}_2)_n$ jest nierozpuszczalny, a fluorki pozostałych berylowców są słabo rozpuszczalne w wodzie. Inne halogenki berylowców są w wodzie dobrze rozpuszczalne.

Właściwości fizykochemiczne berylowców - hydratacja

Podatność jonów berylowców na hydratację maleje w szeregu:



Berylowce są zdecydowanie lepiej hydratowane od litowców, ze względu na mniejsze promienie jonowe:

Pierwiastki	Przybliżona entalpia hydratacji [kJ/mol]
Litowce	-500 ÷ -300 ($\text{Li}^+ \rightarrow \text{Fr}^+$)
Berylowce	-2500 ÷ -1300 ($\text{Be}^{2+} \rightarrow \text{Ba}^{2+}$)

Zgodnie z charakterem zmiany podatności do hydratowania jonów, zmienia się też podatność do tworzenia uwodnionych soli. Zdecydowana większość soli berylowców występuje w postaci uwodnionej.

Uwodnione sole berylu zawierają najczęściej (maksymalnie!) cztery cząsteczki wody, bo na więcej nie pozwala struktura elektronowa berylu. Sole magnezu mogą zawierać do 12, natomiast sole wapnia, strontu i baru – do 8 cząsteczek wody.

Właściwości fizykochemiczne litowców – rozpuszczalność związków w wodzie

Te związki berylowców, dla których energia hydratacji jest większa od energii sieciowej, są dobrze rozpuszczalne w wodzie (np. azotany, halogenki z wyjątkiem fluorków, octany).

Rozpuszczalność wodorotlenków i fluorków berylowców rośnie (jest to nietypowy efekt!) ze wzrostem liczby atomowej berylowca (nierozpuszczalne są tylko $\text{Be}(\text{OH})_2$ i $\text{Mg}(\text{OH})_2$ oraz $(\text{BeF}_2)_n$).

Spośród siarczanów berylowców rozpuszczalne są tylko BeSO_4 i MgSO_4 . Następne siarczany są nierozpuszczalne (iloczyn rozpuszczalności maleje ze wzrostem liczby atomowej berylowca).

Większość węglanów, ortofosforanów, ortoarsenianów, metakrzemianów i ortokrzemianów berylowców, to związki nierozpuszczalne w wodzie.

Trwałość tlenowych soli berylowców

Ze względu na mniej elektrododatni charakter berylowców niż litowców, ich sole tlenowe są mniej trwałe niż odpowiednie sole litowców. Między innymi znacznie mniej trwałe są odpowiednie azotany, wodorotlenki, węglany i siarczany, z których przez termiczny rozkład otrzymuje się tlenki:



Trwałość poszczególnych soli wzrasta z zasadowością berylowca:

Związek	Temperatura rozkładu [°C]	Związek	Temperatura rozkładu [°C]
BeCO₃	<100	BeSO₄	580
MgCO₃	540	MgSO₄	895
CaCO₃	900	CaSO₄	1149
SrCO₃	1290	SrSO₄	1374
BaCO₃	1360	BaSO₄	>1400

Mniej elektrododatni charakter berylowców powoduje, że nie istnieją ich wodorowęglany w stanie stałym, ale tylko w roztworze (podobieństwo do litu!).

Związki berylowców z węglem

Jonowe węgliki berylowców (acetylenki) powstają w wyniku ogrzewania metali (poza berylem!) lub ich tlenków z węglem:



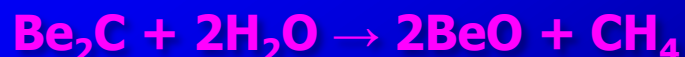
Beryl tworzy węglik (acetylenek) w reakcji z acetylenem:



Z węglem beryl tworzy metanek:



Acetylenki reagując z wodą wydzielają acetylen, natomiast produktem reakcji metanku z wodą jest metan:



Związki organiczne berylowców

Berylowce nie są tak reaktywne w reakcjach ze związkami organicznymi jak litowce.

Tworzą sole z kwasami karboksylowymi:



(mydła nierozpuszczalne w wodzie, gdy $\text{Me}=\text{Ca, Sr, Ba}$ oraz $\text{R}=\text{C}_{10}\div\text{C}_{22}$)

Karboksylany i mydła berylu i magnezu można otrzymać w podobnych reakcjach ale z rozpuszczalnymi ich solami ($\text{Be}(\text{OH})_2$ i $\text{Mg}(\text{OH})_2$ są nierozpuszczalne w wodzie!).

Najliczniejsze związki metaloorganiczne (odczynniki Grignarda) tworzy magnez z halogenkami alkilowymi:



Z nielicznych innych alkiloberylowców znane są znacznie mniej reaktywne od związków Grignarda, alkiloberyle.

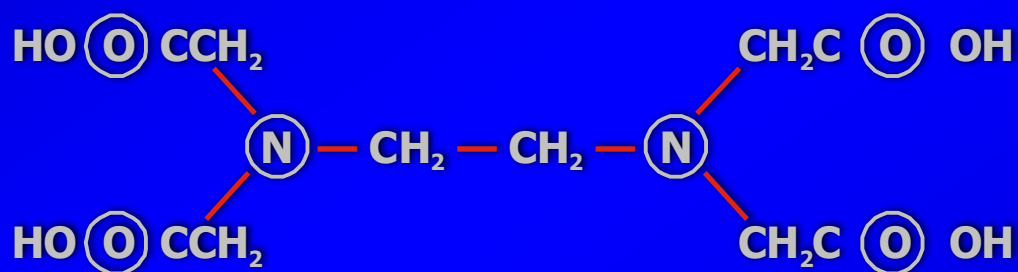
Kompleksy berylowców

Tworzenie kompleksów nie jest cechą charakterystyczną berylowców. Mimo tego berylowce lepiej kompleksują niż odpowiednie litowce, bo mają mniejsze promienie jonowe. Najlepiej z berylowców kompleksuje kation berylu (najmniejszy promień jonowy), najtrudniej zaś kation baru.

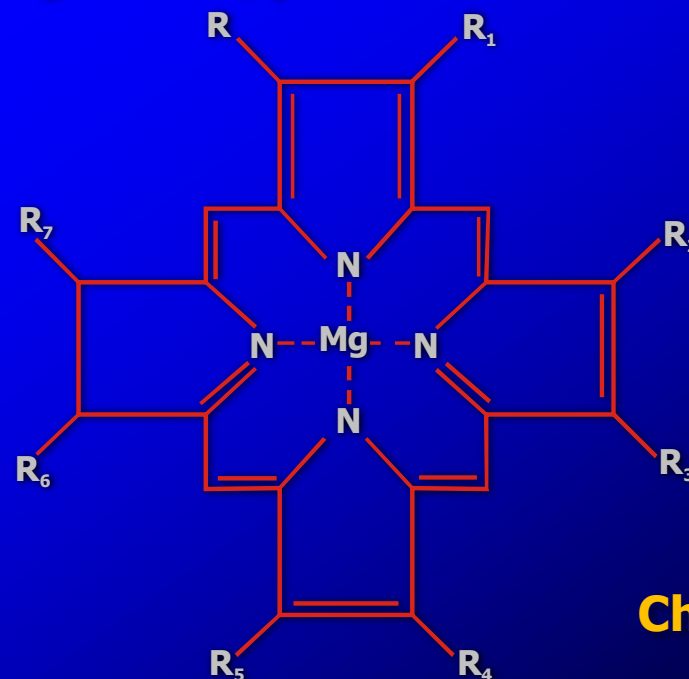
Znane są typowe kompleksy nieorganiczne kationu berylu:



Zarówno beryl jak i pozostałe berylowce chętniej kompleksują z chelatującymi odczynnikami organicznymi, np. z EDTA. Najważniejszym kompleksem magnezu, o kluczowym znaczeniu dla fizjologii roślin, jest chlorofil:



EDTA



Chlorofil

Otrzymywanie berylowców

Berylowce są nieco mniej elektrododatnie od litowców. Zarówno litowców jak i berylowców nie można otrzymać przez wypieranie innymi metalami ani przez elektrolizę wodnych roztworów soli.

Beryl i wapń otrzymuje się przez elektrolizę stopionych chlorków:



Magnez, stront i bar otrzymuje się metodą aluminotermiczną (przez redukcję ich tlenków glinem metalicznym):



Odmienność właściwości berylu i jego związków

Atomy berylu są małe i mają tendencję do tworzenia wiązań kowalencyjnych. Związki berylu ulegają w wodzie hydrolizie (podobieństwo do glinu z grupy III).

Beryl tworzy dużo kompleksów, co nie jest typowe dla litowców i innych berylowców. Beryl ulega pasywacji (podobieństwo do glinu z grupy III).

Beryl jest jedynym pierwiastkiem amfoterycznym wśród berylowców.

Halogenki berylu są polimeryczne, co jest wynikiem deficytu elektronowego. BeCl_2 może mieć prostą budowę łańcuchową lub tworzyć dimer (podobieństwo do AlCl_3).

Beryl tworzy polimeryczne wodorki i związki alkilowe.

Sole berylu należą do najlepiej rozpuszczalnych. Be_2C , analogicznie do Al_4C_3 , w czasie hydrolizy uwalnia metan.

Najważniejsze związki berylowców

Azotan wapniowy – $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ (saletra norweska): ważny składnik nawozowy gleb:



Węglik wapnia – CaC_2 (karbid): podstawowy surowiec do produkcji cyjanamidku wapnia – CaCN_2 (azotniaku):



CaCO_3 (wapniak), CaO (wapno palone), $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (wapno gaszone), superfosfaty: sztuczne nawozy wapniowe.

Magnez – Mg: w stanie surowym stosowany do produkcji stopów magnezowych (Al, Mn i Zn jako główne dodatki), a także jako dodatek do stopów glinowych.

CaCO_3 , CaSO_4 , MgCO_3 , $\text{CaCO}_3 \bullet \text{MgCO}_3$: stosowane do produkcji materiałów wiążących dla budownictwa (wapna, cementy, gipsy, materiały magnezowe).

MeO (Me=Be, Mg, Ca, Sr, Ba): w przemyśle szklarskim jako stabilizatory masy szkła.

BaSO_4 , $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$, BaCl_2 , CaF_2 : w przemyśle szklarskim do klarowania masy szkła.

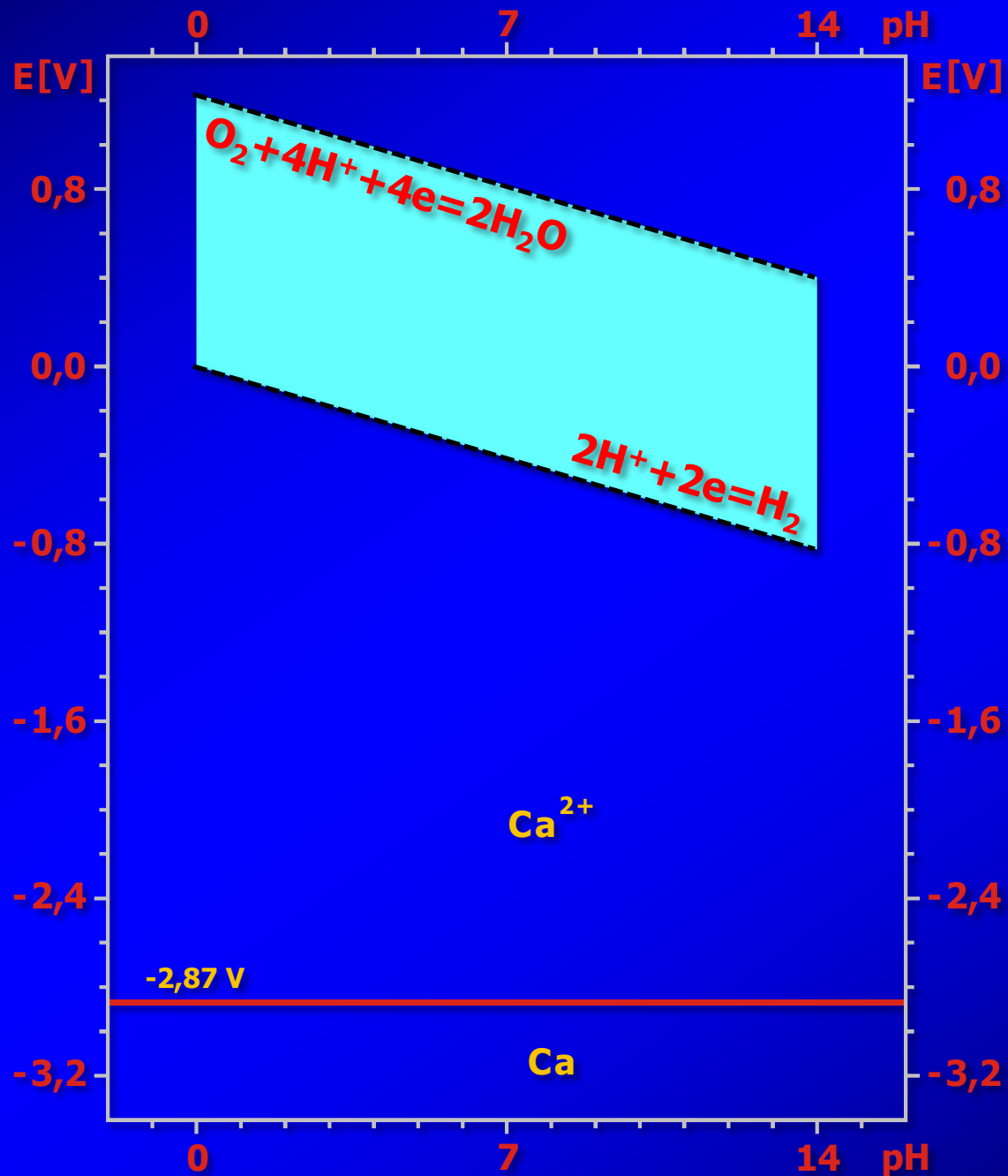
Wykresy korozyjne berylowców

Szereg napięciowy charakteryzuje właściwości redox poszczególnych pierwiastków w środowisku silnie kwaśnym. Poszerzeniem tej charakterystyki na wszystkie roztwory wodne (na całą skalę pH) są wykresy korozyjne (wykresy Pourbaix).

Dla berylowców występują aż trzy różne typy wykresów Pourbaix:

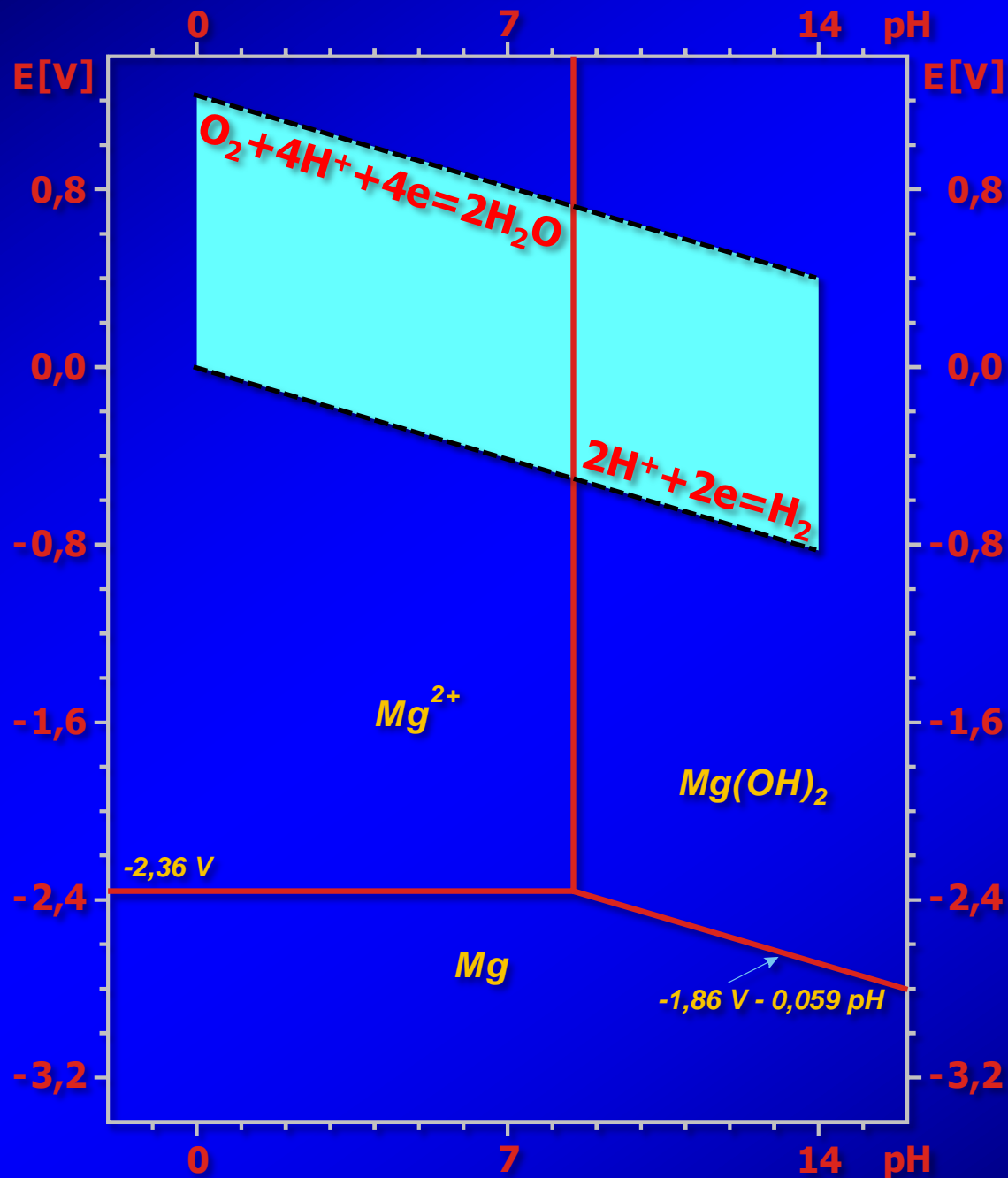
- podobne do wykresów litowców (Ca, Sr, Ba)
- dla metali tworzących nierozpuszczalne wodorotlenki (Mg)
- dla metali amfoterycznych (Be)

Wykresy korozyjne berylowców



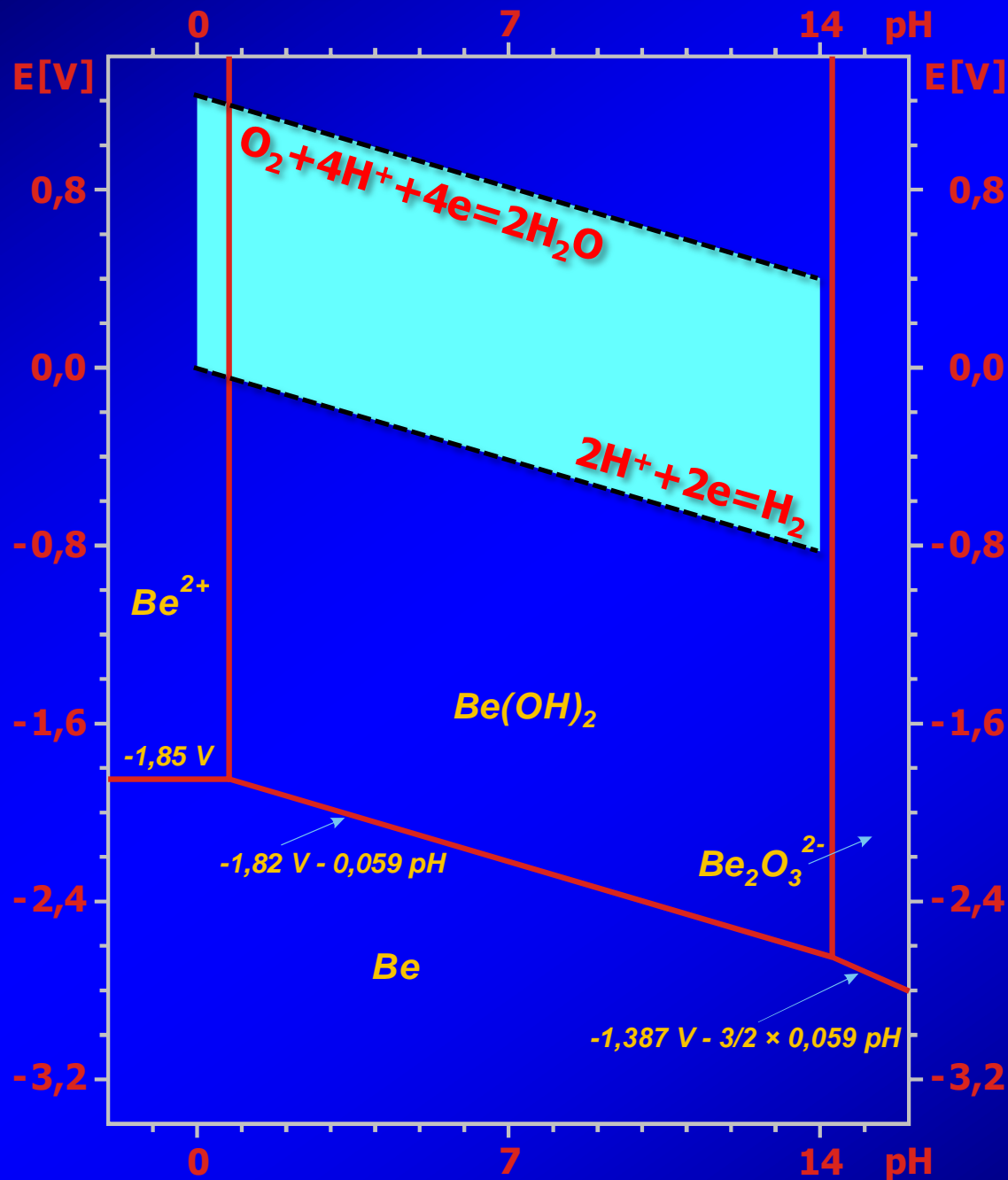
Wykres Pourbaix dla wapnia

Wykresy korozyjne berylowców



Wykres Pourbaix dla magnezu

Wykresy korozyjne berylowców



Wykres Pourbaix dla berylu