

Химия редких элементов

БЕРИЛЛИЙ

История открытия

1) **1798 г. – открыт** – Л. Н. Вокелен, в виде оксида **BeO** из берилла: «глиций»; «глюциний» (**Glicinium Gl**) – до 60-х г. 19 в.

М. Клапрот и А. Экеберг предложили название «берриловая земля».

Ф.И. Гизе предложил название «беррилий».

2) **1828 г. – впервые получен мет. Be** (порошок, с примесями) – Ф. Вёлер (Германия) и А. Бюсси (Франция) – восстановлением хлорида бериллия мет. калием.

3) **1898 г. – чистый мет. бериллий** – П.Лебо – электролизом фторбериллатов калия и натрия.

4) **Промышленное производство** бериллия было начато в 1930г. в Германии,

в СССР и США – в 1952г.,

в Англии – в 1956г.

Бериллий в природе

Содержание в земной коре $2,6 \cdot 10^{-4}$ % масс;

в морской воде содержится до $6 \cdot 10^{-7}$ мг/л.

Общие мировые запасы ≈ 80 тыс. т.

- **Месторождения минералов бериллия** присутствуют на территории США, Бразилии, Аргентины, Африки, Индии, России (Бурятия, Сибирь, Урал) и др.
- **В России** (Республика Бурятия) разрабатывается *фенакит-берtrandитовое Ермаковское месторождение (Забайкалье), Малышевское месторождение (Свердловская обл.)*.
- **Собственно бериллиевых минералов более 30**, но только 6 из них считаются более-менее распространёнными:
берилл, хризоберилл, берtrandит, фенакит, гельвин, даналит.
- **Промышленное значение** – в осн. фенакит, берtrandит и берилл.
- **Разновидности берилла** – драгоценные камни: *аквамарин, александрит, изумруд, гелиодор* и др. Цвет бериллу придают примеси различных элементов.

Разновидности берилла – драгоценные камни

Александрит



Формула: Al_2BeO_4

Цвет: при дневном свете:
тёмно-сине-зелёный,
голубовато-зелёный,
тёмно-травяно-зелёный,
оливково-зелёный
при вечернем или
искусственном свете:
розово-малиновый,
красно-фиолетовый,
пурпурный

Аквамарин



Формула: $\text{Be}_3\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{18}$

Цвет: светло-голубой,
голубовато-зелёный,
зеленовато-синий
или серо-голубой

Гелиодор



Формула: $\text{Be}_3\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{18}$

Цвет: Золотисто-жёлтый

Разновидности берилла – драгоценные камни

Изумруд



Формула: $\text{Be}_3\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{18}$

Цвет: зелёный, желтовато-зелёный

Хризоберилл



Формула: BeAl_2O_4

Цвет: голубовато-зелёный, коричневый, коричневатозелёный, зелёный, серый

Фенакит



Формула: Be_2SiO_4

Цвет: бесцветный, винно-жёлтый, розовый, бурый

Эвклаз



Формула:

$\text{AlBe}[\text{SiO}_4](\text{OH})$

Цвет: бесцветен, цвета морской волны или бледно-голубой

Изотопный состав бериллия

${}^9_4\text{Be}$ – один природный стаб. изотоп.

Поперечное сечение захвата тепловых нейтронов
 ${}^9_4\text{Be}$ – **0,009 бн.**

Искусственные нестаб. (р/а) изотопы:

- ${}^{10}_4\text{Be}$ ($T_{1/2}=2,5 \cdot 10^6$ лет) – для определения возраста органических остатков;
- ${}^7_4\text{Be}$ ($T_{1/2}=53$ дня) – как р/а индикатор.

Физиологическое действие бериллия

Бериллий ядовит!

ПДК для воздуха в пересчёте на Be сост. 0,001 мг/м³.

Обладает ярко выраженным *аллергическим* и *канцерогенным действием*, вызывает воспалительные процессы на коже и *бериллиоз* – специфическое заболевание легких, вызываемое вдыханием бериллия и его соединений.

Применение бериллия

1) Бериллий металлический и бронзы:

- в атомной энергетике – для изготовления замедлителей и отражателей* для ядерных реакторов большой мощности и экспериментальных ядерных реакторов, оболочек топливных элементов;
- в смеси с α -источниками (Ra , Po , Pu) – для изготовления источника нейтронов по ядерной реакции $Be^9 (\alpha, n) C^{12}$;
- мет. Be, сплавы - для производства катаных, кованных, прессованных и обработанных резанием деталей для ракет, самолетов и космических кораблей;
- мет. Be и бронзы (Cu-Be, Cu-Be-Ni) в – производстве гироскопов, акселерометров, деталей вычислительных машин, приборов на станциях наведения и ряда других деталей, где необходимо сочетание легкости, прочности и постоянства размеров.

* $A=0,89$ (Be)

2) *Оксид бериллия*

- для изготовления огнеупорных тиглей, применяемых для плавки тугоплавких металлов в печах с индукционным нагревом (высокая температура плавления, химическая инертность, прочность, теплостойкость и хорошая теплопроводность);
- стекла, прозрачные для рентгеновского излуч. (в т. ч. БАК);
- в светотехнической промышленности и электронике как хороший диэлектрик; для изготовления окон волноводов, а также как компонент высокопрочного стекловолокна.

Физические свойства бериллия

- Металл серо-стального цвета
- Плотность при н/у $1,848 \text{ г/см}^3$
- Температура плавления $1285 (1278) \text{ }^\circ\text{C}$
- Известны две крист. модификации

α (гексагон. типа Mg) \rightarrow β (кубич.) ($630 \text{ }^\circ\text{C}$)

- Температура кипения $2970 \text{ }^\circ\text{C}$
- Анизотропия свойств
- Твердость по Моосу $5,5$ баллов
- Хрупкий

- *Компактные изделия* – исключит. методом порошковой металлургии (формирование, прессование, спекание, механическая обработка).

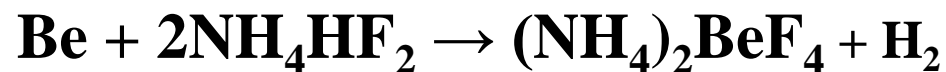


Общая характеристика и химические свойства бериллия

- Ве – элемент II группы периодической системы
- Электронная конфигурация $1s^2 2s^2$
- Степени окисления: 2+
- Преимущ. ковалентные соедин-я.
- В водн. р-рах гидратируется и гидролизуется: $[\text{Be}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ и более сложные полимеризованные частицы
- Кислая реакция р-ров (вследствие гидролиза)
- Координац. число 4 (в больш-ве соединений)
- $E_0 = -1,7 \text{ В}$

- *Комп. металл на воздухе* устойчив: заметное окисление на воздухе нач. $\approx 800\text{ }^\circ\text{C}$, при $1200\text{ }^\circ\text{C}$ сгорает до BeO .
- *Порошок Be* при нагревании *с азотом* при $500\text{ }^\circ\text{C}$ \rightarrow нитрид Be_3N_2 .
- *С водородом* не реагирует даже при $1000\text{ }^\circ\text{C}$.
- Легко реагирует *с галогенами*: с фтором при комнатной температуре; с хлором, бромом и йодом – при нагревании; *реакции экзотермичны*.
- *Отношение к воде*: электроотрицат. мет. ($E_0 = -1,7\text{ В}$), в ряду напряжений наход. м-ду Mg и Ca, **НО не вытесняет водород из воды ни в холодном, ни в нагретом состоянии.**
- *Однако* мет. Be *вытесняет воду из различных кристаллогидратов*.

- **Амфотерен** (как и Al) – в этом проявляется «*правило диагоналей*» левой части малых периодов.
- Раств-ся *в разб. соляной и серной кислотах.*
- С *азотной к-той* реагирует только при нагревании. В холодной HNO₃ пассивируется (обр-ся BeO).
- С *расплавами щелочей и карбонатов* – оксобериллаты
- С *конц. растворами щелочей* – гидроксобериллаты
- Раств-ся *в водн. растворе гидрофторида аммония:*



реакция используется для извлечения бериллия из шлаков.

- *Восстанавливает до металла оксиды Mg, Ba, Al, Ti.*
- *В расплавленном сост.* раств-ет почти все металлы.

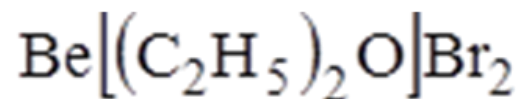
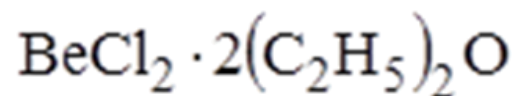
Галогениды бериллия

Соединение	BeF_2	BeCl_2	BeBr_2	BeI_2
Температура плавления, °С	≈ 803	404	≈ 500	≈ 480
Температура кипения, °С	1327	500	520	590
Плотность, г/см ³	2,01	1,9	3,46	4,32

- Аммиакаты хлорида бериллия: $\text{BeCl}_2 \cdot n\text{NH}_3$, где $n = 2, 4, 6, 12$.

- BeHal_2 (Hal кроме фтора) летучи.
- *В паровой фазе* молекулы галогенидов бериллия *димеризованы* (Be_2Hal_4).
- *Раств-ть в воде*, г/100 г H_2O : $\text{BeF}_2 \approx 85$, $\text{BeCl}_2 - 65$.
- *В воде* проявляют склонность к гидролизу:
гидролизуемость \uparrow от фторида к иодиду.
- *При упаривании водных р-ров* галогенидов Be – гидролиз.
При упаривании фторидных р-ров – *оксофторид бериллия* $2\text{BeO} \cdot 5\text{BeF}_2$
- *В водном р-ре фториды бериллия* – в виде аквакомплексов (низкая электропроводность р-ров BeF_2).
- BeCl_2 *менее склонен к образованию хлоридных комплексов* (хорошая эл-проводность р-ров, где он находится преимущ. в виде иона Be^{2+}).
Большая склонность к образованию комплексов с нейтральными лигандами: аммиакаты $\text{BeCl}_2 \cdot n\text{NH}_3$, *с органич. вещ-вами.*

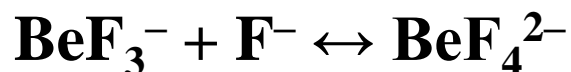
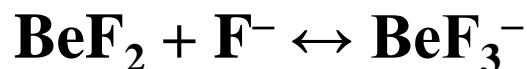
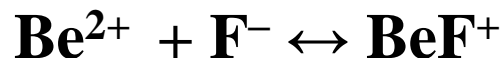
- Аммиакаты хлорида бериллия: $\text{BeCl}_2 \cdot n\text{NH}_3$, где $n = 2, 4, 6, 12$.
- Комплексы с органич. веществами:



- *Способность давать комплексы с нейтральными реагентами уменьшается от хлорида к иодиду*

Фторбериллаты

В водных р-рах – фторбериллатные комплексные ионы:



Из водных р-ров м. б. выделены фторбериллаты:



Me – щел., щел.-зем., NH₄⁺, Ag, Pb и др. элементы.

Фторбериллаты

Фторобериллаты аммония – хорошо р-римы:

NH_4BeF_3 – 32 г / 100 г H_2O ;

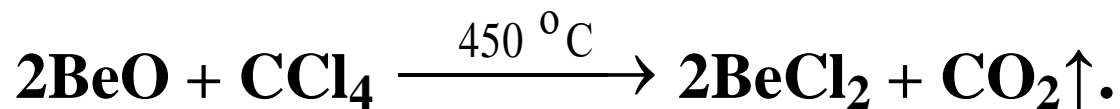
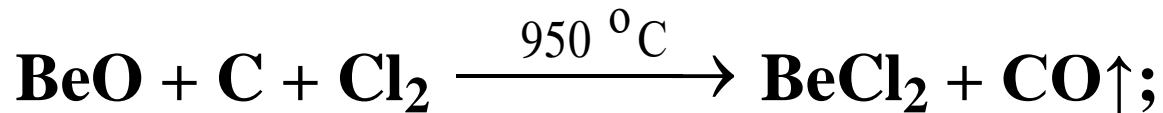
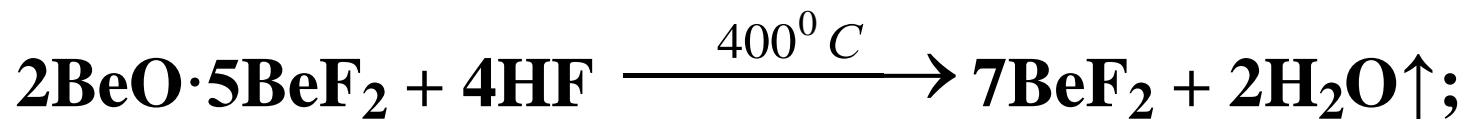
$(\text{NH}_4)_2\text{BeF}_4$ – 54 г / 100 г H_2O .

При нагревании разлагаются:



Методы получения галогенидов бериллия

Чистые галогениды синтезируют «сухими» (неводными) методами:



Применение галогенидов бериллия:

- электролитическое получение металлического Ве (расплав $\text{BeCl}_2 + \text{NaCl}$);
- металлотермическое получение мет. Ве методом металлотермии (восстановление BeF_2 магнием);
- отделение от Al (из-за относит. хорошей раств-ти BeF_2 по сравн. с AlF_3);
- монокристаллы BeF_2 с фторидами ЩМ – изгот. спец. оптических стекол, прозрачных в широкой области спектра (рентгеновская – ультрафиолетовая – видимая – инфракрасная).

Оксид бериллия BeO

- Белый рыхлый порошок
- $t_{\text{пл.}} = 2530 \text{ }^\circ\text{C}$
- $t_{\text{кип.}} = 4200 \text{ }^\circ\text{C}$
- Обладает большим сродством к кислороду – *химически очень устойчив*
- Растворимость в воде $(0,5 - 2) \cdot 10^{-4} \text{ г/л}$
- Гидролизуется парами воды при высоких температурах:

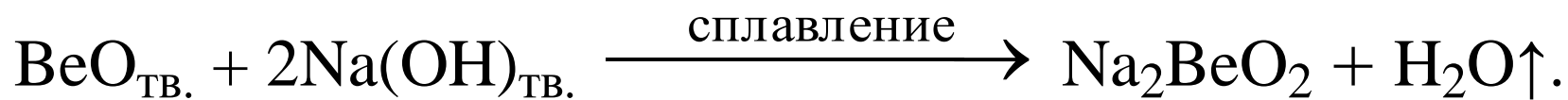


Химич. активность BeO зависит от температуры, при которой он был получен:

- *слабо прокаленный BeO ($t_{\text{прокал.}} < 500$ °C) раств-ся в разб. кислотах и в водных р-рах щелочей → соли и гидроксобериллаты $\text{Na}_2[\text{Be}(\text{OH})_4]$ – проявление амфотерности (аналогично Al, по правилу диагоналей).*
- *BeO, прокаленный при 1200–1300°C, с трудом раств-ся в горячих конц. минеральных кислотах:*

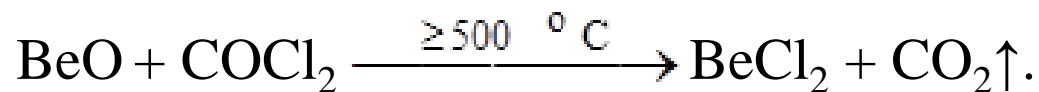


- **BeO, прокал. при ≥ 1800 °C, раств-тся только в плавиковой кислоте** и
- **в расплавл. щелочах, карбонатах и пиросульфатах**
ЩМ (Na₂S₂O₇) → бериллаты:



- Газообразные HNaI не реагируют с прокаленным BeO даже при высоких температурах.

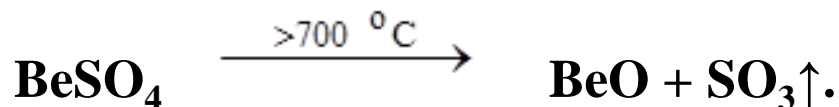
- При нагревании BeO взаимодействует *со фтором* ($> 400\text{ }^{\circ}\text{C}$),
- с некоторыми *хлористыми соединениями* ($\text{Cl}_2 + \text{C}$; COCl_2 ; CCl_4 и т.д.):



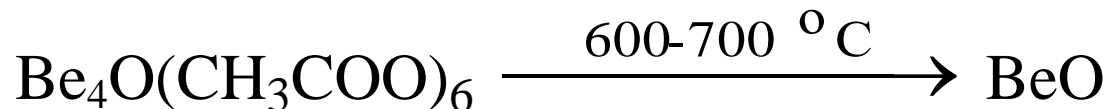
- *С бромом* взаимодействует труднее; о взаимодействии с йодом сведений нет.
- До $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ BeO уст. к расплавленным ЩМ

Получают BeO:

- окислением металла;
- термич. разложением гидроксида, сульфата, нитрата или основного карбоната:



- оч. чистый BeO – термич. разложением оксоацетата:



в 3 стадии:

- 1) *перевод технического BeO в оксоацетат бериллия $\text{BeO}\cdot 3\text{Be}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ (летучее соедин.);*
- 2) *очистка ацетата от примесей двойным дистиллированием $\text{BeO}\cdot 3\text{Be}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ при 360–400 °C;*
- 3) *термич. разложение чистого оксоацетата бериллия до BeO.*

Применение BeO:

- в качестве химически стойкого и огнеупорного материала для изготовления тиглей и специальной керамики, зеркал;
- в ядерной энергетике — в качестве замедлителя и отражателя нейтронов.

Гидроксид бериллия $\text{Be}(\text{OH})_2$

Белый порошок

Модификации: А - аморфная ($\text{Be}(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$),
 α -форма метастабильная,
 β -форма кристаллическая.

- Плотность (β -форма) $1,92 \text{ г/см}^3$
- Растворимость в воде ($25 \text{ }^\circ\text{C}$): $2 \cdot 10^{-3} \text{ г/л}$.
- *Аморфный $\text{Be}(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$* получ. действием р-ров щелочей или гидроксида аммония на водные р-ры солей бериллия:



- белый студенистый осадок, содерж. до 95 % неконституционной воды.

- ***pH осаждения*** $\text{Be}(\text{OH})_2$:
из р-ров солей – 6,
из р-ров BeF_2 и фторбериллатов – 11.

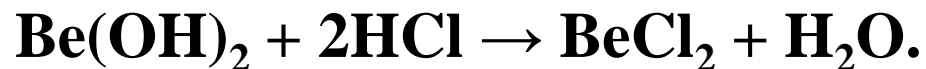
При осаждении $\text{Be}(\text{OH})_2$ из р-ров BeF_2 и фторбериллатов можно отделить Be от алюминия и железа методом дробной кристаллизации их гидроксидов

- Аморфный $\text{Be}(\text{OH})_2$ имеет большую уд. поверхность \Rightarrow может сорбировать из р-ров различные примеси, в т. ч. соли аммония и щелочных мет.
- С трудом обезвоживается: при 100 °С в теч-е двух часов теряет только 50 % воды,
- при 180 °С м. б. получен б/в кристаллич. $\text{Be}(\text{OH})_2$. Кристаллическая модификация получается также при старении аморфного гидроксида.

Амфотерен:



- Свежеосажденный (аморфный) хорошо р-рим *в кислотах*:



- *В р-рах щелочей* → гидроксобериллаты:



- Раств-ся *в р-рах карбоната аммония и гидрокарбонатов ЩЭ*, а также *в р-рах солей бериллия* (фторида, сульфата и др.) → *комплексные соединения*.

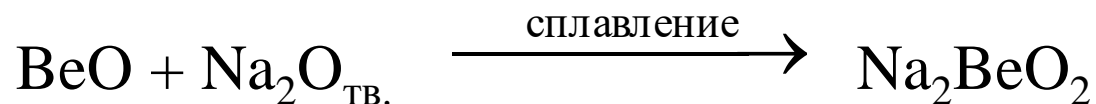
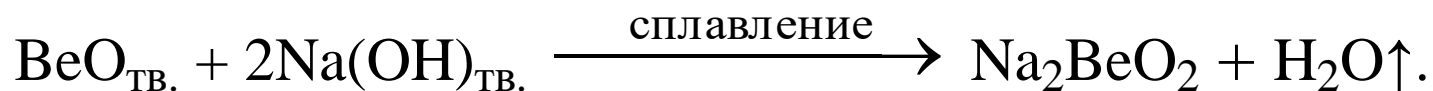
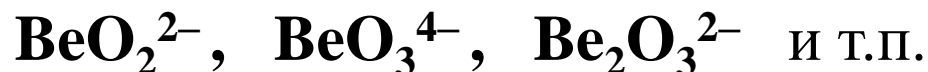
- *Поглощает из воздуха CO₂* → основная соль $3\text{Be}(\text{OH})_2 \cdot \text{BeCO}_3$.

Исходное соединение для получения BeO и др. соед. бериллия.

Бериллаты

Бесцветные или белые крист. вещества.

- *При сплавлении* со щелочами и оксидами ЩМ:

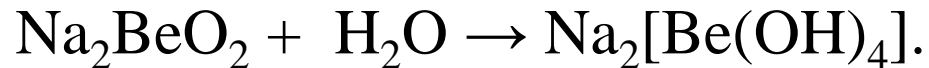


- *При растворении* в щелочных растворах: $[\text{Be}(\text{OH})_4]^{2-}$



Бериллаты

- На воздухе в присутствии влаги и с водой:



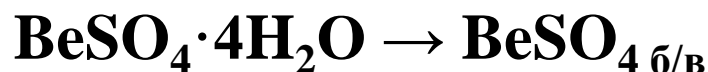
- В горячей воде – гидролиз до труднорастворимого $\text{Be}(\text{OH})_2$
(отделение от Al)
- Гидроксобериллаты в присутствии конц. р-ров щелочей ***устойчивы к гидролизу даже при кипячении.***

Применение:

отделение от алюминия за счет меньшей устойчивости бериллатов к гидролизу.

Сульфат бериллия

- При комнатной темп-ре из водных растворов крист-тся в виде б/цв. кристаллов $\text{BeSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (мало гигроскопичен).
- Полная дегидратация – при 400 °С:



- Свыше 550 °С начинает разлагаться без плавления:



- Полное разложение (десульфатизация) – при 1000 °С.
- *Растворимость в воде* при 20 °С 30 г/100 г H_2O .
- *В изб. серной к-ты р-римость* ↓, в 66 % H_2SO_4 достигает 0,9 %.

Сульфат бериллия

- Реагирует с кипящей водой, р-рами щелочей, гидроксида аммония:



- Образует *двойные соли с сульфатом аммония и сульфатами ЩМ:*

$\text{BeSO}_4 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (хорошо р-римы в воде → для отделения бериллия от алюминия).

Сульфат бериллия *используется в технологии бериллия:* вскрытие бериллиевых концентратов проводится серной кислотой с последующей очисткой от примесей и переводом в гидроксид.

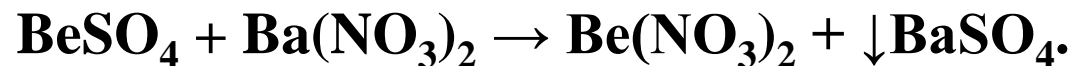
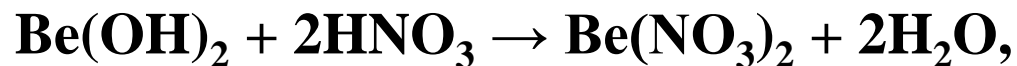
Нитрат бериллия

$\text{Be}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ($[\text{Be}(\text{H}_2\text{O})_4](\text{NO}_3)_2$) – гигроскопичен

Плотность $d = 1,56 \text{ г/см}^3$ (тетрагидрат);

- $t_{\text{пл.}} = 60 \text{ }^\circ\text{C}$ (тетрагидрат);
- $t_{\text{разл.}} = 100\text{-}1000 \text{ }^\circ\text{C}$;
- растворимость в воде (20°C): 51,2 %,
- в водных р-рах гидролизуется до $\text{Be}(\text{OH})\text{NO}_3$;
- хорошо р-рим в ацетоне, спирте и др. органич. р-рителях – используется при экстракционной очистке.
- С карбонатами и сульфидами ЦМ образует гидроксид.

Получение:



Карбонат бериллия

$\text{BeCO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ - ↓ из р-ров *только в присутствии большого изб. CO_2*

При н/у неустойчив, разл-ся до BeO

- Водные р-ры карбонатов ЦМ или карбоната аммония с солями Be → ↓ $\text{Be}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$.

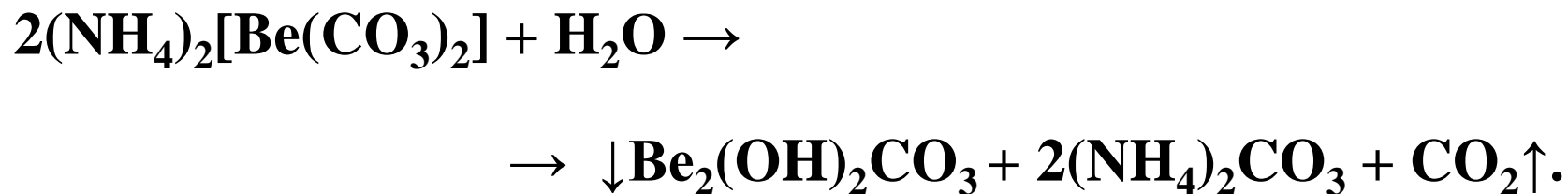
Сравнит. устойчив, при $t \geq 100$ °C разлагается до BeO

- Изб. карбонатов ЦМ и аммония + $\text{Be}(\text{OH})_2$ → р-римые КС (*отделение Be от Al и Fe*):



Карбонат бериллия

- При кипячении р-ров комплексных карбонатов Ве → частичный гидролиз с выделением труднорастворимого основного карбоната:



Осадки переменного состава:



Фосфат бериллия

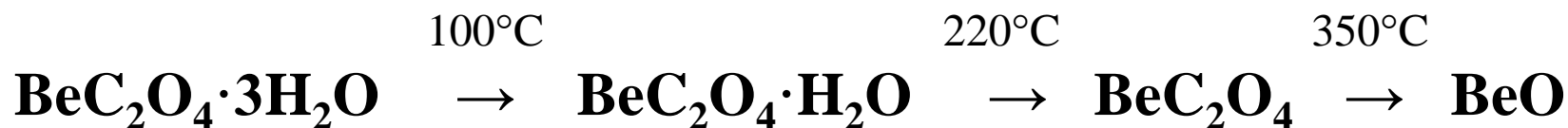
$\text{Be}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ – б/цв. крист.

плохорастворим

Оксалат бериллия

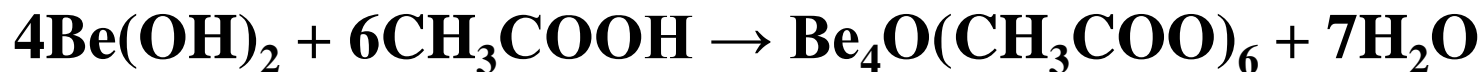
$\text{BeC}_2\text{O}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ – б/цв. крист.

- Хорошо р-рим: при 25 °С $\approx 25\%$ в пересчете на б/в оксалат
- В р-ре – частичное комплексообразование до $[\text{Be}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]^{2-}$.
- Термически неустойчив:



Применение: Одна из стадий получения х.ч. BeO

Оксоацетат бериллия



- В горячей воде гидролизуеться,
- Р-реться в кислотах (кромье соляной),
- Хорошо р-рим в ацетоне, нитробензоле, хлороформе;
- Плохо р-рим в воде и низжих спиртах
- ковалентное соединение
- $t_{\text{пл.}} = 284 \text{ }^\circ\text{C}$;
- $t_{\text{кип.}} = 330 \text{ }^\circ\text{C}$;
- при $200 \text{ }^\circ\text{C}$ возгоньется в вакууме без разложения.

Применение: получение BeO высокой чистоты.