

## Unit Two

University of Anbar

College of Science

Department of Chemistry

Second Year

Inorganic Chemistry

جامعة الانبار

كلية العلوم

قسم الكيمياء

المرحلة الثانية

الكيمياء اللاعضوية

Lec.3 (Unit 2 )

## Alkaloids العناصر القلوية

مدرس المادة

أ.د. عمر حمد العبيدي

Prof. Dr. Omar Al-Obaidi

## الزمرة الاولى العناصر القلوية Alkaloids

**٥.٣.٥ - عناصر المجموعة الرئيسية الاولى nS<sup>1</sup> (العناصر القلوية): First main group elements**

تتمثل عناصر المجموعة الاولى بالجدول الدوري في ستة عناصر تبدأ بعنصر الليثيوم وتنتهي بعنصر السيزيوم فضلا عن عنصر الفرانسيوم المشع وتوزيعها الالكتروني موضح أدناه:

الليثيوم	$1s^2 2s^1$
الصوديوم	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$
البوتاسيوم	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^1$
الروبيديوم	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 5s^1$
السيوم	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 5s^2 5p^6 6s^1$
الفرنسيوم	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 4f^{14} 5s^2 5p^6 5d^{10} 6s^2 6p^6 7s^1$

ووفقا لموقعها بالجدول الدوري إذ أنها تمثل العناصر الفعالة في نشاطها الكيميائي بسبب احتوائها على إلكترون واحد بغلاف التكافؤ الذي يسهل فقده أثناء التفاعل الكيميائي فأنها تعد فلزات قلوية لينة ولها كثافة منخفضة (أنصاف أقطار فلزية كبيرة) ودرجات انصهار وجليان منخفضة (الجدول ٣.٥). إلكترون الخارجي مغلف بشكل فعال جدا من النواة بواسطة الإلكترونات الداخلية والعناصر تملك طاقات تأين أولى منخفضة. علاوة على ذلك، الزيادة في نصف القطر الذري من الليثيوم إلى السيزيوم موازي بتناقص طاقة التأين. طاقات التأين الثانية عالية.

**الجدول-٣.٥: الخواص المتعددة لعناصر المجموعة I**

العنصر	طاقة التأين (eV)		نصف قطر الأيون (A°)	نصف قطر الفلزي (A°)	الكثافة	نقاط (°C)	
	الأولى	الثانية				الانصهار	الجليان
الليثيوم	5.39	75.6	0.60	1.55	0.53	181	1331
الصوديوم	5.14	47.3	0.95	1.91	0.97	98	890
البوتاسيوم	4.34	31.8	1.33	2.35	0.86	63	766
الروبيديوم	4.18	27.4	1.48	2.48	1.53	39	701
السيوم	3.89	23.4	1.69	2.67	1.90	29	685

الليثيوم بكونه العنصر الأول في المجموعة يظهر اختلاف واضح عن بقية العناصر الأخرى، هذه الاختلافات تظهر خصيصاً بسبب حجم أيون  $Li^+$  الصغير والدرجة الصغيرة للقاعدية المتعلقة بهذا الأيون. في نواحي عدة، كيميائياً عنصر الليثيوم شبيهة بعنصر المغنيسيوم، السبب في ذلك هو أن الخواص في الاتجاه الأفقي من اليسار إلى اليمين مثل الحجم والقاعدية مغايرة للاتجاه العمودي من أعلى إلى أسفل، وفي هذا الجزء من الجدول الدوري الاتجاهان المتعاكسان تقريباً يلغيان بعضهما البعض. وجود حالة مشابهة لزوج من العناصر (١) البريليوم والألومنيوم و(٢) البورون والسيلكون، هذه الظاهرة سميت بالعلاقة القطرية (Diagonal relationship). الفلزات القلوية، الصوديوم والبوتاسيوم الأكثر وفرة. السيزيوم عادة نادر، والفرانسيوم يوجد فقط في كميات ضئيلة كنواتج تحلل النشاط الإشعاعي وهو نفسه نشط إشعاعياً ويمكن الحصول عليه في حالة حرة بواسطة التحليل الكهربائي للأملح المصهور مثل الكلوريد.

### ١- وجودها وتوزيعها :-

يوجد الصوديوم والبوتاسيوم على هيئة أملاح من ترسبات الكلوريدات والكبريتات والأملاح الأخرى وكلاهما ذائبين في ماء البحر. أما وجود هذه العناصر في الصخور الأرضية فهي :-

- الصوديوم :- يوجد على هيئة بورات الصوديوم (البوراكس) وكربونات الصوديوم (الصودا) وتترات الصوديوم وكبريتات الصوديوم.

- البوتاسيوم :- يوجد على شكل ملح مزدوج كلوريد البوتاسيوم - مغنيسيوم وكبريتات البوتاسيوم - مغنيسيوم.

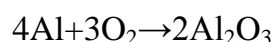
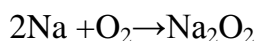
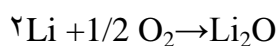
- الريبديوم :- يوجد على شكل ملح نقي وقد وجد ممزوجاً مع السيزيوم. أما معظم الريبديوم المتوفر في الأسواق فهو ناتج عرضي في عملية استخراج الليثيوم من خام الليبيدولايت (Lepidolite)  $K_2Li_3Al_4Si_7O_{21}(OH,F)_3$ .

- السيزيوم :- يوجد في معدنين بولوسايت (pollucite) (سليكات الألمنيوم السيزيوم المتميئة  $2Cs_2O \cdot 2Al_2O_3 \cdot 9SiO_2 \cdot H_2O$ )، والرودزايت (بورات الألمنيوم والبريليوم والصوديوم والسيزيوم المتميئة).

- الفرانسيوم :- لا يوجد طبيعياً وذلك لكونه مادة مشعة  $^{223}\text{Fr}$  ذات عمر قصير وكذلك فإنه احد العناصر التي تتولد من انشطار اليورانيوم المخصب  $^{235}\text{U}$  على هذا الاساس يمكن اعتباره موجود بهيئة انتقالية في الطبيعة.

### ١.٥.٣.٥ - تفاعلات الفلزات القلوية: Reactions of alkali metals

تتفاعل الفلزات القلوية بسرعة مع معظم العناصر غير الفلزية عند تسخينها في الأكسجين معطية أكسيد الليثيوم  $\text{Li}_2\text{O}$  وأكسيد الصوديوم وفوق أكسيد الصوديوم  $\text{Na}_2\text{O}$  و  $\text{Na}_2\text{O}_2$  والبقية من الفلزات تنتج سوبر الأوكسيد  $\text{M}_x\text{O}_y$ . تتفاعل الهالوجينات لتعطي هاليد الفلز القلوي  $\text{MX}$ ، ويعطي الهيدروجين هيدريد السالين (السالين)  $\text{MH}$ ، ومع النيتروجين يتفاعل الليثيوم فقط وينتج نتريد الليثيوم  $\text{Li}_3\text{N}$ . تذوب الفلزات القلوية في مذيبات قطبية معينة مثل الأمونيا منتجة محاليل كاتيونات وأنيونات متذوبه. هذه المحاليل سهلة التفكك بطرد الهيدروجين، والمعادلات الكيميائية الآتية توضح ذلك:



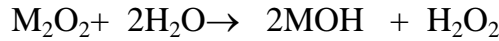
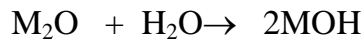
### ٢.٥.٣.٥ - مركبات عناصر المجموعة الرئيسية الأولى: Elements of the first main group compounds

عناصر المجموعة الاولى (الفلزات القلوية) باستثناء الليثيوم هي عالية القاعدية و أملاحها معظمها أيونية ، والأكثر فارق في هذه الخاصية يحدث ما بين الليثيوم والصوديوم . تأثير الحجم الأيوني على الثباتية الحرارية والطاقات الشبكية يتم توضيحه بواسطة مركبات المجموعة الأولى. أيون الليثيوم الاصغر حجما يمنح طاقات شبكية عالية لتلك الأملاح التي بها أنيونات صغيرة. هيدريد الليثيوم، على سبيل المثال هو الأكثر ثبات حراريا من هيدريدات الفلزات القلوية. علاوة على ذلك ، طاقة الشبكة لمركب فلوريد الليثيوم لها مقدار يسمح فقط للذوبانية القليلة للأملاح في الماء. في الوقت الذي فيه فلوريدات الفلزات القلوية الأخرى تذوب بسهولة. للأملاح الفلزات القلوية المحتوية على أنيونات كبيرة على سبيل المثال الكربونات والهيدروكسيدات والنترات ازدياد في الثباتية الحرارية كلما ازداد حجم وقاعدية الكاتيون. الكاتيونات الأكبر ملائمة لتثبيت الأنيونات غير الثابتة نسبيا، مثل أيون فوق الاوكسيد  $\text{O}_2^-$ . طاقة التميؤ ومدى تميؤ كاتيون الفلز القلوي يتناقص مع ازدياد في الحجم الأيوني والسبب في ذلك هو مقدرة أملاح الفلز القلوي على اكتساب ماء التبلر المتناقص من الليثيوم إلى السيزيوم. فمثلا، في الوقت الذي فيه كربونات وكبريتات الصوديوم تكون متمية (hydrates) فإن أملاح البوتاسيوم لا تكون ذلك. تذوب معظم أملاح الفلز القلوي في الماء باستثناء أملاح الليثيوم ،  $\text{LiF}$  ،  $\text{Li}_3\text{PO}_4$  ،  $\text{Li}_2\text{CO}_3$

فإنها شحيحة الذوبانية. ترسيب البوتاسيوم بواسطة أيون سداسي نيتروكوبلتات(III) والصوديوم بواسطة خلات يورانييل الزنك ثم استثماره تحليلياً. الانتقالات الإلكترونية المرتبطة بكاتيونات الفلز القلوي لا تتوافق مع امتصاص الإشعاع في المنطقة المنظورة (المرئية) من الطيف ما لم تتحد مع أيون ملون، فأملح الفلزات القلوية عادة تكون بيضاء ومحاليلها عديمة اللون. ميزة كشف اللهب لإنتاج ألوان بواسطة مركبات الفلز القلوي ناتجة عن الانتقالات الإلكترونية داخل الذرات المتطايرة والتي تنتج مؤقتاً. بعيداً عن الميزة الأيونية العالية فإن أملاح الفلزات القلوية لها ميزات قابلة للإسهام مباشرة للكاتيون. ترتبط خواص الأملاح أساساً بالأحماض من تلك التي اشتقت منها.

### الأكاسيد: Oxides

تتحد الفلزات القلوية مباشرة مع الأكسجين لتنتج أكاسيد  $M_2O$  و فوق الأكسيد  $M_2O_2$  باستثناء الليثيوم الذي ينتج سوبر أكسيد  $MO_2$ . يمكن تحضير الأكاسيد المطلوب بتفاعل كميات قياسية من الفلز والأكسجين. لاختلاف سلوكيات بعض الفلزات القلوية في مذيب الماء فإنه يمكن إجراء التفاعل في مذيب آخر مثل الأمونيا. ثباته فوق الأكاسيدات وسوبر الأكاسيدات تزداد بزيادة حجم أيون الفلز القلوي بسبب وجود عيوب في طاقات الشبكة فإن العديد من الأكاسيد تكون ملونة فوق أكسيد الصوديوم على سبيل المثال مركب صلب لونه أصفر. الأيونات  $O_2^-$  ,  $O_2^{2-}$  ,  $O^{2-}$  هي غير ثابتة في الماء. والمركبات تتفاعل مع الماء كالآتي :



### - تحضيرها :-

يمكن الحصول على الليثيوم والصوديوم من التحليل الكهربائي لمنصهرات املاحها أو منصهر مزيج ملحي ذي درجة انصهار واطئة مثل كلوريد الصوديوم وكلوريد الكالسيوم ( $CaCl_2 + NaCl$ ).

ينتج فلز الصوديوم تجارياً في خلية داونز (Downs) التي تتألف من وعاء مبطن بطابوق فولاذي مقاوم للصدأ مع القطب السالب والذي يتكون من الكرافيت متجهاً الى الاعلى ومحاطاً بالقطب الموجب والمتكون من الحديد وتفصل بين القطبين مسافة ٤ سم. الخليط الإلكتروني السهل (eutectic) يتألف من ٤٠% كلوريد صوديوم و ٦٠% كلوريد كالسيوم ذو درجة انصهار ٥٨٠ °م ، والتي هي درجة حرارة عمل الخلية ، اما فرق الجهد عبر الخلية فهو ٧ فولت وكفاءة التيار حوالي ٨٥% .

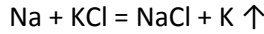
عند مرور التيار خلال خليط الملح المنصهر يتحرر الكلور عند القطب السالب ويتكون فلزي الصوديوم والكالسيوم عند القطب الموجب ويمنع إعادة الاتحاد بين المواد الناتجة وجود حجاب حاجز بين القطبين يدعى (Diaphragm) ويجري غاز الكلور من القطب السالب الى الاعلى باتجاه قبة جامعة من النيكل تحت ضغط متخلخل قليل ومنه يتوجه غاز الكلور الى منظومة تنقية وجمع غاز الكلور .

اما ناتج القطب الموجب وهو منصهر لمزيج من الصوديوم والكالسيوم فيطفو فوق الملح المنصهر ويرتفع خلال انبوب شاقولي الى وعاء جامع وعند صعود المنصهر يبرد الى درجة حرارة تبلور فلز الكالسيوم فيسقط الكالسيوم عائداً الى الخلية وهناك يتفاعل مع الملح المنصهر .

يرشح فلز الصوديوم وهو في حالة الانصهار (الحالة السائلة) عند درجة حرارة ١٠٥-١١٠ °م لازالة فلز الكالسيوم والقليل من الاكاسيد والكلوريدات .

كما يحضر الليثيوم بالطريقة ذاتها مع بعض التحويلات لملائمة خواصه الفيزيائية .

لا يحضر فلز البوتاسيوم بهذه الطريقة لكونه ذائب جداً في منصهر كلوريد فلز لا يطفو على سطحه لذلك لا يمكن فصل الفلز من منصهر كلوريد . وينتج البوتاسيوم صناعياً من خلال اختزال منصهر كلوريد البوتاسيوم بفلز الصوديوم عند درجات حرارية عالية (٨٥٠) °م حيث يتم تغذية منصهر كلوريد البوتاسيوم الى منتصف وعاء فولاذي مقاوم للصدأ مزود ببرج تجزيئي (Fractionation Tower) معبأ بحلقات فولاذية مقاومة للصدأ يتجمع الصوديوم عند القعر ويرتفع بتيار معاكس (Counter Current) الى منصهر كلوريد البوتاسيوم ويتفاعل معه حسب المعادلة التالية :-

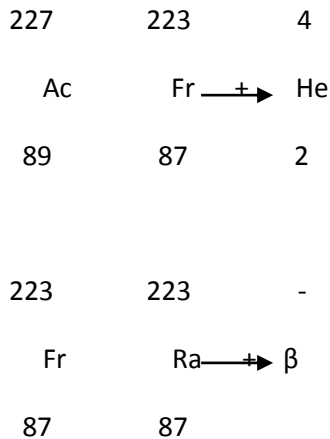


من الناحية الترموداينميكية يسير التفاعل من اليمين الى اليسار الا ان تبخر فلز البوتاسيوم عند درجة حرارة الخلية وهروب هذه الابخرة من المنصهر يؤدي الى استمرار التفاعل (أي من اليسار الى اليمين) بصورة فعالة جداً .

أبخرة البوتاسيوم يتم تكثيفها ويكون حاوي على شوائب من فلز الصوديوم تصل الى حدود ١% بعدها تأتي عملية تنقية البوتاسيوم بالتقطير التجزيئي .

اما بالنسبة للريبيديوم والسيزيوم فتحضر بواسطة التحلل الكهربائي لمنصهر املاحها الا ان الطريقة معقدة لكون العنصرين فعالين جداً فيفضل تحضيرهما باختزال اكاسيد او كاربونات او كبريتات او هاليدات العنصرين بواسطة عامل مختزل قوي مثل الصوديوم أو الكالسيوم أو المغنيسيوم أو الباريوم ... الخ عند درجات حرارية معتدلة والطريقة المفضلة تتضمن اختزال منصهر كلوريدات العنصرين مع الكالسيوم تحت ضغط مخلخل (Vacuum) .

اما الفرانسيوم فيتكون طبيعياً بكميات ضئيلة نتيجة التحلل الاشعاعي لبعض العناصر المشعة فيتكون الفرانسيوم ٢٢٣ من التحلل الاشعاعي للاكتينيوم ٢٢٧ ويتحلل الفرانسيوم ٢٢٣ (الذي عمر النصف له ٢١ دقيقة) الى الراديوم ٢٢٣ مصحوب باطلاق أشعة بيتا



ان ٨٠% من الصوديوم المنتج عالمياً يذهب الى انتاج رابع اثيل الرصاص ورابع مثيل الرصاص التي تستخدم كمضافات للبنزين والكازولين كمادة مانعة للفرقة (Anti-knock) .

كما يمكن صنع سبيكة من الصوديوم والبوتاسيوم (تحتوي على ٧٧.٢% بوتاسيوم) ذات درجة انصهار -١٢.٣ درجة مئوية ولها حرارة نوعية عالية ومدى سيولة واسع لذلك تستعمل كمبرد في بعض المفاعلات النووية ويمكن استخدام الصوديوم فقط لهذا الغرض أيضاً .

#### صفات العناصر القلوية

- ١- ذات ايجابية كهربائية عالية (Electropositive) فعند تشييعها بالضوء تطلق الكترونات لذلك فان البوتاسيوم والسيزيوم يستخدمان في الخلايا الضوئية .
- ٢- عند تعريضها الى لهب فان الكترونات تنهيج الى مستويات طاقة عالية وعند هبوط هذه الالكترونات الى مستوياتها الطاقية الاولية فانها تفقد الطاقة المكتسبة ولانها قليلة فانها تظهر بالوان مرئية مختلفة بحسب الطاقة التي اكتسبتها وهذا يفسر سبب تلون لهبها بالوان مختلفة عند تعريضها الى لهب .
- ٣- جميع العناصر لها الكترون واحد في الغلاف التكافؤي بفقد هذا الالكترون يصبح للايون توزيع الكتروني مشابه للغاز النبيل لذلك فان هذه العناصر لها حالة تأكسدية واحدة فقط هي (+١) .
- ٤- الايون الناتج يكون كروي الشكل قليل الاستقطاب وطاقة التمييه او التمدب له قليلة (يشذ عن ذلك الليثيوم فقط) .
- ٥- مركبات هذه العناصر في الغالب تكون أيونية وفي بعض الاحيان تظهر اواصر تساهمية مثل غازات  $Li_2$  ،  $Na_2$  وبعض المركبات المخليبية والمركبات العضوية الفلزية.
- ٦- تزداد فعالية هذه العناصر بازدياد العدد الذري تجاه الماء والكحولات والامونيا (محررة غاز الهيدروجين) وتجاه الاوكسجين مكونة الاكاسيد .
- ٧- تذوب العناصر القلوية في الزئبق مكونة الملامم وهي عوامل مختزلة (ان ملغم الصوديوم سائل ويصبح صلب عند زيادة تركيز الصوديوم) .
- ٨- يشذ الليثيوم في كثير من الحالات عن بقية العناصر القلوية بسبب كون الاستقطاب فيه عالية نسبياً لذلك يكون اواصر تساهمية تشابه تلك التي يكونها الهيدروجين مثل  $LiBr$  ؟

#### محاليل العناصر القلوية في سائل الامونيا

تكون العناصر القلوية (Na, K, Rb, Cs) محاليل لونها ازرق في سائل الامونيا ولعل اهم خواص هذه المحاليل ما يلي :-

- ١- لجميع العناصر القلوية قابلية ذوبان محسوسة في سائل الامونيا وتتغير قليلاً بتغير درجة الحرارة

العنصر	قابلية الذوبان	درجة الحرارة
الصوديوم	١٠ غم / ١٠٠٠ غم امونيا	صفر مئوي

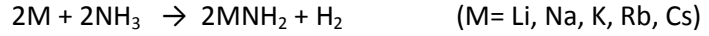
٢- طيف امتصاص هذه المحاليل متشابه تقريباً ويتكون من نطاق عريض ذي شدة عالية مع حالة قصوى عند ١٥٠٠ انكستروم ( $A^{\circ}$ ) .

٣- التوصيلية الكهربائية لهذه المحاليل اكبر من اي محلول الكتروليتي في اي مذيب ويمكن القول انها تقارب توصيلية فلزاتها وعند تخفيف المحاليل تهبط التوصيلية الكهربائية بصورة مفاجئة ثم تعود فترتفع عند زيادة التخفيف .

السبب يعود الى تأين ذرات العناصر ومن ثم تمذوب الالكترونات الحرة . ففي المحاليل المخففة يكون الايون الموجب والالكترون المتمذوب بالامونيا مستقلين بعضهما عن بعض الا انه في المحاليل المتوسطة التركيز يعتقد ان الايونات الموجبة والالكترونات الحرة تكون تجمعات مرتبطة ببعضها بقوى تجاذب كولمبية وبذلك تقل الاصناف الموصلة للكهربائية اما في المحاليل عالية التركيز فلا يكون الالكترون متمذوب بالامونيا بصورة كلية وبذلك يكون قادر على توصيل الكهربائية كالفلز نفسه.

٤- من الممكن تبخير محاليل العناصر القلوية في سائل الامونيا واعادة الحصول على الفلز اذا ما خلط المحلول مع هايدروكربون او ايثر وبخرت الامونيا حيث يترسب الفلز القلوي على شكل مشتت فلزي (Metal Dispersion) .

٥- تتفاعل العناصر القلوية مع سائل الامونيا ببطء لتكوين الاميد



ولتسريع التفاعل يضاف الى وسط التفاعل املاح عناصر انتقالية .

٦- صفات محاليل جميع الفلزات القلوية في سائل الامونيا مشابهة لصفات الفلز نفسه.