

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.4 (Unit 2)

العناصر القلوية الترابية Alkaline earth

مدرس المادة

أ.د. عمر حمد العبيدي

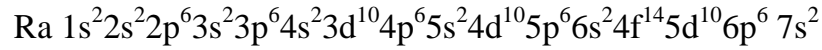
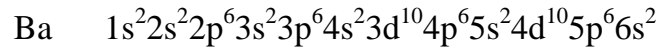
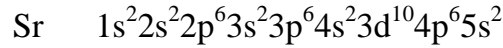
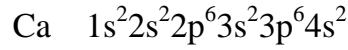
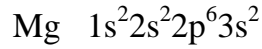
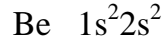
Prof. Dr. Omar Al-Obaidi

الزمرة الثانية

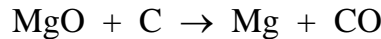
العناصر القلوية الترابية Alkaline earth

٦.٥- عناصر المجموعة الرئيسية الثانية (مجموعة القلويات الارضية او الترابية) : Second main group elements (alkali earth group)

عناصر المجموعة الثانية تتمثل في البريليوم Beryllium، المغنيسيوم Magnesium، الكالسيوم Calcium، الستروننتيوم Strontium، الباريوم Barium والراديوم Radium وتوزيعها الالكتروني موضح أدناه:



العناصر من البريليوم إلى الراديوم تشكل المجموعة الرئيسية الثانية. الاختلافات في الخواص مثل أنصاف الأقطار الذرية والأيونية والكثافة وطاقة التأين مع عناصر المجموعة الأولى واضح من مواقعها بالجدول الدوري والجدول-٤.٥ يبين بعض الخواص لعناصر المجموعة الثانية. في حالة الاتجاه الى اسفل المجموعة من البريليوم إلى الراديوم توجد زيادة في القاعدية مثلما هو في المجموعة الأولى. إذ يعد عنصر البريليوم أقل قاعدية من عنصر الليثيوم، وتقريبا كل مركباته في الأساس تساهمية؛ والعناصر القلوية الأرضية من جهة أخرى تقريبا كلها قاعدية مثل العناصر القلوية. يعد عنصر المغنيسيوم أكثر قاعدية من عنصر البريليوم، ولكن أقل من عنصر الكالسيوم. يوجد البريليوم في الطبيعة على هيئة خامة البيريل- الزمرد الأخضر أو الأزرق-(متراكب ألومينو سيلكات البريليوم)، إذ يصهر الفلز مع مركب سداسي فلوروسيلكات الصوديوم Na_2SiF_6 ويضاف البريليوم المستخلص بواسطة الماء والقلويات لترسيب مركب هيدروكسيد البيريليوم $\text{Be}(\text{OH})_2$ الذي يتحول إلى مركب اوكسيد البيريليوم BeO بواسطة التسخين. يتفاعل الأوكسيد مع الكربون والكلور عند درجات حرارة عالية مكونة كربيد البيريليوم BeC وكلوريد البيريليوم BeCl_2 . يمكن الحصول على الفلز بالتحليل الكهربائي لخليط مصهور من كلوريد البريليوم والصوديوم. بينما عنصر المغنيسيوم والكالسيوم هي عناصر شائعة وتتواجد في أنواع عدة من الصخور. وطريقة فصل الفلز الحر يسهم فيها التحليل الكهربائي للكلوريد المصهور. ويمكن الحصول على عنصر المغنيسيوم أيضا بواسطة اختزال مركب اوكسيد المغنيسيوم MgO بالكربون حسب التفاعل الكيميائي الآتي :



متبوعا بالتبريد والرج بحيث لا يرجع عنصر المغنيسيوم إلى الأوكسيد. عنصر الباريوم والسترونشيوم هما أقل شيوعا من عنصر المغنيسيوم والكالسيوم ولكنها توجد بترسيب مركز على هيئة بارايت ($BaSO_4$ (barytes) والسترنشييت $SrCO_3$. الراديوم عنصر نادر الوجود إذ يوجد في خامات اليورانيوم وهو من نواتج التحلل الإشعاعي.

الجدول (٤.٥): الخواص العددية لعناصر المجموعة II

العنصر	طاقة التأين		نصف قطر		نقطة الانصهار
	الأولى	الثانية	الأيون (A°)	الفلزي (A°)	
بريليوم	9.3	18.2	0.31	1.12	1282
مغنيسيوم	7.6	15.0	0.65	1.60	650
كالسيوم	6.1	11.9	0.99	1.97	850
سترنشيوم	5.7	11.0	1.13	2.15	770
باريوم	5.2	9.9	1.35	2.22	710
زنك	9.4	17.9	0.74	1.38	420
كاديوميوم	9.0	16.8	0.97	1.54	321
زئبق	10.4	18.7	1.10	1.57	-38.9

وجودها وتوزيعها :-

يكون المغنيسيوم ثاني عنصر فلزي وفرة في البحار وكذلك يظهر في العديد من خامات السليكات . ويتوفر الكالسيوم بهيئة كربونات في الحصى والاحجار الكلسية ويتواجد الكالسيوم والمغنيسيوم سوية بهيئة كربونات الكالسيوم والمغنيسيوم في صخور الدولومايت الموجودة بكثرة في العراق .

يتواجد البريليوم في خام بيريل ($Be_2Al_2(SiO_3)_6$ (Beryl) . في حين يتواجد كل من الباريوم والسترونشيوم على شكل املاح كبريتات $SrSO_4$ ، $BaSO_4$.

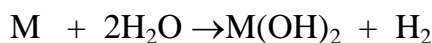
عناصر هذه الزمرة اكثر صلادة من الفلزات القلوية وتقل الصلادة بزيادة العدد الذري لعناصر هذه الزمرة .

ان نصف القطر الذري والايوني لعناصر هذه الزمرة أصغر من عناصر الزمرة الاولى جاراتها ويعود السبب الى زيادة قوة التجاذب الالكتروستاتي . علل ذلك ؟

يختلف البريليوم عن بقية عناصر هذه الزمرة لصغر حجمه وكثافته شحنته العالية لايونه ولذلك يمتاز بتكوينه أوامر تساهمية . على العموم فان السلوك العام لعناصر هذه الزمرة يؤخذ من سلوك عنصر الكالسيوم .

١.٦.٥ - تفاعلات عناصر المجموعة الرئيسية الثانية: Reactions of elements of the second main group

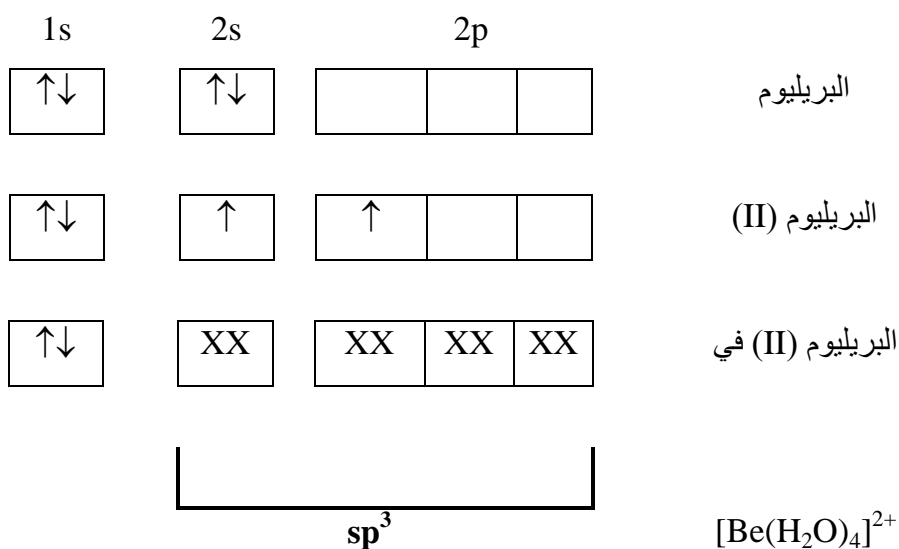
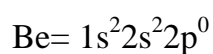
تتحد عناصر هذه المجموعة مع معظم اللافلزات بالتسخين منتجة هيدريد الفلز MH_2 ، وهاليدات MX_2 ونيتريد M_3N_2 وكربيد MC_2 . وكما تتحد مع الأوكسجين معطية أوكسيد الفلز MO وأيضا مع الباريوم لتعطي فوق أوكسيد الباريوم BaO_2 . تتفاعل عناصر الكالسيوم والسترونشيوم والباريوم مع الماء فقط كالاتي :



بتكون من تفاعل عنصر البريليوم والمغنيسيوم مع الماء فيلم واقي من أوكسيد الفلز.

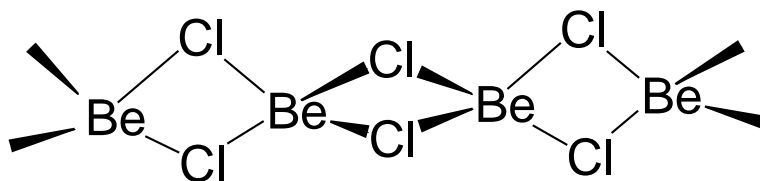
٧.٥ - كيمياء مركبات البريليوم: Chemistry of beryllium compounds

يعد البريليوم العنصر الأول في هذه المجموعة ويختلف بوضوح عن بقية العناصر. كما رأينا هي ظاهرة المجاميع الرئيسية بأن يظهر العنصر الأول تباين مع بقية عناصر المجموعة ولهذا السبب يمكن اعتبار كيمياء العنصر الأول مفصولة عن باقي العناصر. وهذا يطبق على العناصر من المجموعة الثانية حتى السادسة. الدرجة المنخفضة من القاعدية للبريليوم واضحة في خواص مركباته الكربونات الطبيعية، على سبيل المثال، هي غير ثابتة ما لم تكون في محيط ثنائي أوكسيد الكربون. يكون عنصر البريليوم دائما مرتبطا بالعناصر الأخرى بواسطة روابط تساهمية (باستثناء وجوده بالسبائك إذ توجد الروابط الفلزية). في المحاليل المائية يوجد البريليوم كأيون رباعي الماء $[\text{Be}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ المتميء، وكثيرا من أملاح هذا الأيون يمكن فصلها. العدد التناسقي للبريليوم هو أربعة والأزواج الإلكترونية المحيطة توجد على هيئة رباعي الأسطح الهرمي. أحيانا العدد التناسقي يكون اثنان كما هو الحال في جزيئات BeCl_2 المستقيمة والتي توجد بكلوريد البريليوم في الحالة الغازية. مخطط التهجين للبريليوم (II) المتناسق كرباعي الأسطح الهرمي موضح أدناه:



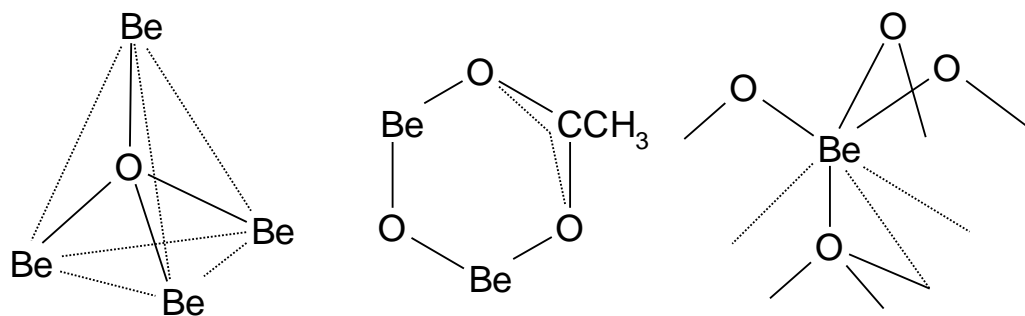
X تمثل إلكترونات منحت من ليجاند الماء

أملاح البريليوم غير المحتوية على الكاتيونات المتميئة هي تساهمية. على سبيل المثال، كلوريد البريليوم اللامائي في الحالة الصلبة هو في شكل سلاسل طولية من ذرات البريليوم مرتبطة بواسطة ذرات الكلوريد (الشكل-٣.٥). أيضا هذا التركيب تم تنبيهه لمركبي فلوريد وبرميد البريليوم. في الاتجاه السابق، يمكن لذرات الهالوجين عمل ليجاند الهاليد الجسري إذ يشغل مواقع رباعي الأسطح الهرمية حول أيون البريليوم (II). الترتيب رباعي الأسطح الهرمي بعض الشيء مشوه بسبب وجود تنافر قوى بين ذرات البريليوم المتجاورة.



الشكل ٣.٥: جزء من السلسلة المستقيمة لمركب BeCl_2

ويمكن الحصول على مركب كلوريد البريليوم بتفاعل أكسيد البريليوم مع رابع كلوريد الكربون عند 800°C فهو يذوب في الماء بتساعد طاقة ، ومن المحلول يمكن بلورة $[\text{Be}(\text{H}_2\text{O})_4]\text{Cl}_2$ رباعية التميؤ. توجد عدة أملاح لأيون البريليوم(II) رباعي التميؤ تشمل $[\text{Be}(\text{H}_2\text{O})_4]\text{SO}_4$ ، $[\text{Be}(\text{H}_2\text{O})_4]\text{SeO}_4$ ، $[\text{Be}(\text{H}_2\text{O})_4](\text{NO}_3)_2$. لنزع تميؤ هذه الأملاح حراريا يحتاج لدرجة 300°C - 400°C ، وتسخين النترات يؤدي الى تحطم الأنيون. تحضر نترات البريليوم اللامائية من التسخين الهين لمركب $\text{Be}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ والمركب الأخير يمكن الحصول عليه بواسطة إذابة مركب BeCl_2 في خليط من N_2O_4 و خلات الإيثيل. ومتراكبات (بريلايت رباعي الفلورو $\text{Tetrafluoroberyllate}[\text{BeF}_4]^{2-}$ لعدد من الفلزات معروفة من زمن طويل إذ أنها تشبه كبريتات الفلز عند إذابتها في الماء. ويمكنها تكوين أملاح متضاعفة من نوع $\text{M}_2^{\text{I}}\text{M}^{\text{II}}(\text{BeF}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ وهي شبيهة للكبريتات المتضاعفة $\text{M}_2^{\text{I}}\text{M}^{\text{II}}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. أيون بريلايت رباعي الكلورو (Tetrachloroberyllate) أقل ثباتية بكثير من متراكبات الفلورو وبالرغم من إمكانية تحضير أيون متراكبات $[\text{BeF}_4]^{2-}$ في المحلول المائي إلا أن أيون متراكبات $[\text{BeCl}_4]^{2-}$ يجب تحضيره في غياب الماء. يكون البريليوم متراكبات عديدة وفيها يكون المانح ذرة الأوكسجين. فمثلا متراكبات $[\text{BeCl}_2\{(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\}]_2$ الناتج من تفاعل BeCl_2 مع ثنائي إيثيل الإيثر. كما يتفاعل أسيتيل الأسيتون مع هيدروكسيد البريليوم لينتج متراكبات ثنائي بريليوم (II) أسيتيل الأسيتوناتو (Bis(acetylacetonato)beryllium(II)) من نوع الملح الداخلي الذي يذوب في المذيبات العضوية ولا يذوب في الماء وينصهر عند درجة حرارة 108°C ويغلي عند درجة حرارة 270°C . و تركيبه هو أن أربع ذرات الأوكسجين تشغل زوايا رباعي الزوايا (Tetrahedron) حول أيون البريليوم(II). عندما يكتف هيدروكسيد البريليوم مع حمض الخليك يتم الحصول على مركب يعرف بخلات البريليوم "القاعدي" ذات الصيغة الكيميائية $\text{Be}_4\text{O}(\text{OCOCH}_3)_6$. وهو مركب متطاير يذوب بالمذيبات العضوية وله تركيب بنائي غير معتاد الموضح بالشكل-٤.٥. إذ ذرة الأوكسجين المفردة الموجودة على هيئة رباعي الأسطح الهرمي محاطة بواسطة أربع ذرات بريليوم، على طوال كل حافة من رباعي الزوايا (Tetrahedron) هي مجموعات الخلات التي تأخذ شكل جسر (Bridge) مع ذرتين البريليوم. وبذلك كل ذرة من ذرات البريليوم تتصل بذرة الأوكسجين المركزية وبثلاث ذرات أكسجين الخلات. المركب المتحصل عليه بواسطة نترات البريليوم لإلامائية له تركيب مشابه إذ تقع مجموعة النترات على طوال الحواف من رباعي الزوايا (Tetrahedron) بدلا من مجموعات الخلات.

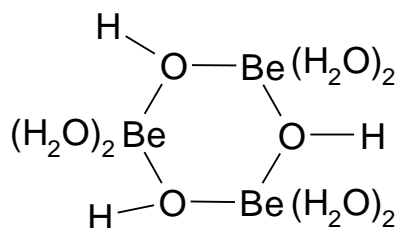


الشكل (٤.٥) : شكل $\text{Be}_4\text{O}(\text{OCOCH}_3)_6$. (أ) التوقع رباعي الأسطح الهرمي لذرة البريليوم حول ذرة الأكسجين ؛ (ب) مجموعة خلات واحدة تجسرت لذرتين من البريليوم ؛ (ج) ذرة بريليوم ربطت بين ذرة أكسجين مركزية وذرات أكسجين من ثلاثة مجموعات من الخلات.

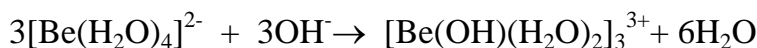
يمكن تحضير ألكايل اتوأريلات البريليوم بواسطة معالجة كلوريد البريليوم لإمائي بكاشف جرينارد (Grignard reagents). فهي عادة سوائل والصلب منها له درجة انصهار منخفضة وعالي الفعالية. دراسة تراكيبها توحى بأنها عديدة الأنصاف (Polymeric) ثنائي ميثيل البريليوم ، على سبيل المثال ، له تركيب بشكل السلسلة يشابه كلوريد البريليوم (شكل-٤.٥) . التجسر لذرات البريليوم بواسطة مجاميع الألكايل يستخدم ترابط المركز الثلاثي (Three centre) .

٨.٥- كيمياء المحاليل: Chemistry of Solutions

إضافة محلول هيدروكسيد الصوديوم لمحلول أيون $[\text{Be}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ ينتج راسب أبيض من مركب هيدروكسيد البيريليوم $\text{Be}(\text{OH})_2$. يبقى المحلول رائق حتى تفوق نسبة تراكيز [الهيدروكسيد] : [البريليوم] الوحدة. يشير هذا إلى ان أيونات الهيدروكسيد تتفاعل مع أيون البريليوم المتميئ ومبدئيا تنتج بعض من الأنصاف المطابقة للصيغة الأولية $(\text{Be}(\text{OH})^+)_n\text{aq}$ ، والمحاليل المخففة تظهر الأنصاف لتكون $[\text{Be}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_2]_3^{3+}$. الأيون المتعدد الثلاثي يمكن أن يكون له التركيب الحلقي:



و كل ذرة من البريليوم تتناسق كرباعي الأسطح الهرمي. والتفاعل يمكن أن يمثل بالمعادلة الكيميائية الآتية :



يذوب مركب هيدروكسيد البريليوم في الحمض والقلوي لذا فهو متردد. الإذابة في المحلول القلوي يمنح أيون البيريللايت (Beryllate) وصيغته المحتملة هي $[\text{Be}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2-}$:



٩.٥- كيمياء مركبات المغنيسيوم والعناصر الأرضية القلوية: Chemistry of Magnesium compounds and alkaline earth elements

نظرا للقلوية العالية للمغنيسيوم والعناصر الأرضية القلوية الأخرى تنتج مركبات أيونية عديدة ذات اللون الأبيض ومحاليلها عديمة اللون. قاعدية العناصر من المغنيسيوم حتى الباريوم شبيه جدا بعناصر المجموعة الأولى. إذ يعد عنصر المغنيسيوم أقل قاعدية من تلك للعناصر الأرضية القلوية مثلها مثل الليثيوم الذي هو أقل قاعدية من بقية الفلزات القلوية. كما هو متوقع فان القوة القاعدية والذوبانية للهيدروكسيدات تزداد عند الاتجاه من عنصر المغنيسيوم إلى عنصر الباريوم. بزيادة حجم الكاتيون لا تتكون أملاح متميئة، على سبيل المثال، إذ أن كبريتات المغنيسيوم تكون تميؤ سباعي ذات الصيغة

الكيميائية $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ وكبريتات الكالسيوم تكون تميؤ ثنائي ذات الصيغة الكيميائية $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ المعروف باسم (لصقة باريس) و $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ (المعروف بالجبس)، وكبريتات السترونتيوم والباريوم هي غير متميئة. ففي بعض الأحيان أملاح المغنيسيوم والكالسيوم هي مائعة (Deliquescent) بينما ملح الباريوم المناظر ليس كذلك. تقل الذوبانية في الماء لمعظم الأملاح من عنصر المغنيسيوم حتى الباريوم . على سبيل المثال، تذوب كبريتات المغنيسيوم بطلاقة ولكن كبريتات الكالسيوم شحيحة الذوبان وكبريتات السترونتيوم والباريوم والراديوم لا تذوب. الاستثناء الرئيسي لهذا الاتجاه هو أن فلوريد المغنيسيوم لا يذوب في الماء. كربونات هذه العناصر عادة ثابتة حرارياً ومع ذلك تزداد درجة حرارة التفكك من المغنيسيوم إلى الباريوم في المجموعة بما يتوافق مع الزيادة في الخاصية القاعدية. كما يوجد اتجاه مشابه في الذوبانية الحرارية لفق الأكاسيد.

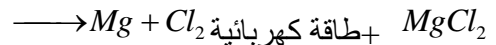
تحضيرها :-

المغنيسيوم

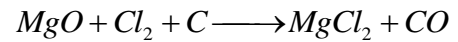
هنالك طريقتان تستخدمان لتحضيره هما :-

١- طريقة الاختزال الكهربائي :- يستخدم كل من كلوريد المغنيسيوم اللامائي وكلوريد المغنيسيوم المتيه :-

(أ) كلوريد المغنيسيوم اللامائي :- يمكن تحضير المغنيسيوم بواسطة الاختزال الكهربائي لمنصهر كلوريد المغنيسيوم اللامائي



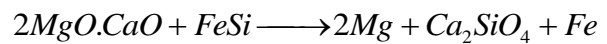
يستفاد من الكلور المتحرر في مفاعله مع اوكسيد المغنيسيوم والكاربون لانتاج كلوريد المغنيسيوم الذي يستفاد منه مرة اخرى في الخلية :-



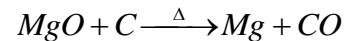
(ب) كلوريد المغنيسيوم المتيه :- اما عند استخدام كلوريد المغنيسيوم المتيه فيحدث تفاعل جانبي بين الماء وكلوريد المغنيسيوم لتكوين اوكسيد المغنيسيوم وكلوريد الهيدروجين فتستلك الكثير من أقطاب الكرافيت للتخلص من الاوكسيد ويستخدم كلوريد الهيدروجين في انتاج المزيد من كلوريد المغنيسيوم .

٢- طريقة الاختزال الحراري

هنا يستخدم السليكون بهيئة سليكات الحديد (FeSi) كعامل مختزل :-



كما يحضر أيضاً من اختزال اوكسيد المغنيسيوم بواسطة الفحم (الكاربون) عند درجة حرارة (١٨٠٠) ° م :-

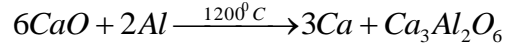


وتفضل طريقة على الاخرى بحسب رخص الكهرباء وتوفرها .

الكالسيوم

بالنسبة لتحضير الكالسيوم فتستخدم الطرائق السابقة نفسها (الاختزال بالكهرباء والحرارة) بالإضافة الى طريقة اخرى

باستخدام حجر الكلس النقي والالمنيوم كعامل مختزل :-



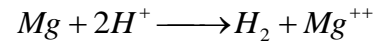
وتستخدم الطريقة الاخيرة نفسها في انتاج السترننتيوم والباريوم ، اما الراديوم فيستخرج من التحلل الكهربائي لملمغ كلوريد الراديوم .

الخواص الكيميائية :-

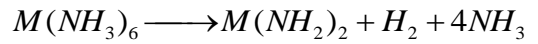
يكون المغنيسيوم اكثر عناصر الزمرة استقراراً بسبب تكوين الاوكسيد غشاء يغطي السطح الذي يقاوم النفاذية والتآكل بواسطة الاوكسجين والماء ومع ذلك يتفاعل المغنيسيوم المقطع حديثاً والخالي من الدهن والشحم مع الماء بدرجة حرارة الغرفة وتزداد فعالية المغنيسيوم بارتفاع درجة الحرارة ويستفاد من تفاعله مع الماء في استخدامه كمصدر متنقل للهيدروجين في ملئ المناطيد .

اما الكالسيوم وباقي عناصر الزمرة فهي اكثر فعالية ويجب حفظها في جو خامل او تحت الكيروسين .

جميع هذه العناصر تتفاعل مع الحوامض وتحرر الهيدروجين بوصفها فلزات :-



تذوب هذه العناصر في سائل الامونيا باستثناء المغنيسيوم مكونةً محلولاً أزرق أو اسود سداسي الامين $M(NH_3)_6$ الذي يتفكك بوجود عامل مساعد الى الاميدات :-



ينتج عن حرق هذه العناصر في الهواء تكون اكاسيد ونيتريدات العناصر (MO , M_3N_2) ، ويحترق المغنيسيوم في الكلور الا انه يكون مستقراً في البروم وتتفاعل بقية العناصر مع الهالوجينات بشدة .

ان لهذه العناصر وبالاخص المغنيسيوم والكالسيوم تأثيرات حياتية فأيونات الكالسيوم والمغنيسيوم توجد في أكثر الترب وتسهم بحوالي (٢٥-٥٠%) من المواد الصلبة الذائبة في المياه السطحية وبذلك تكون متاحة لجميع انواع النباتات ومعيشة الحيوان كما ان المغنيسيوم ضروري لعملية التركيب الضوئي (الكلوروفيل) .

كما ان كلا من المغنيسيوم والكالسيوم ضروريان للعظام والاسنان وكذلك في عملية نقل الفوسفات في النبات . اما بقية العناصر Ba , Sr فتوجد بكميات ضئيلة مع الكالسيوم ولا تبدو ضرورية حياتياً لحد الآن .