

الفصل الثالث

الزمرة الاولى

العناصر القلوية

Alkaloids

مقدمة :-

تعرف هذه العناصر بالعناصر القلوية (alkaloids) وكذلك تعرف بالزمرة الاولى (Group IA) التي تحتوي على العناصر التالية (الليثيوم Li والصوديوم Na والبوتاسيوم K والربيدوم Rb والسيزيوم Cs والفرانسيوم Fr) وهي ستة عناصر . من هذه الزمرة نلاحظ ان الصوديوم والبوتاسيوم عناصر مألوفة جداً .

نظراً لشدة فعالية هذه العناصر فان وجودها في الطبيعة على شكل مركبات (غير حرة) وتميل للاتحاد مع اللافلزات مكونة مركبات ايونية كونها تميل بشدة الى فقد الكترون واحد فقط مكونة أيون موجب الشحنة وجاعلة اللافلزات أيون سالب الشحنة ومما تجدر الاشارة اليه ان مركبات الصوديوم والبوتاسيوم تحتلان المرتبة السادسة والسابعة على التوالي من حيث الوفرة في القشرة الارضية .

ولعل ملح كلوريد الصوديوم من اشهر مركبات هذه الزمرة على الاطلاق حيث عرف هذا المركب منذ زمن بعيد جداً كملح للطعام .

اما الليثيوم والرابديوم والسيزيوم فهي من العناصر ذات الوفرة الضئيلة . جميع العناصر القلوية تتفاعل مع الماء لذلك تكون هذه العناصر موجودة في مياه البحار والآبار الارتوازية ، وتعد الترسبات الملحية مصادر مهمة للعناصر القلوية . كما يدخل الصوديوم والبوتاسيوم في تركيب أسجة الكائنات الحية ولها تأثير كبير على عمل خلايا وانسجة وعضلات جسم الانسان والكائنات الحية .

١- وجودها وتوزيعها :-

يوجد الصوديوم والبوتاسيوم على هيئة املاح من ترسبات الكلوريدات والكبريتات والاملاح الاخرى وكلاهما ذائبين في ماء البحر . اما وجود هذه العناصر في الصخور الارضية فهي :-

- الصوديوم :- يوجد على هيئة بورات الصوديوم (البوراكس) وكاربونات الصوديوم (الصودا) ونترات 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 . اما معظم الريبديوم المتوفر في الاسواق 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 الالمنيوم اليسييوم المتميئة $2Cs_2O.2Al_2O_3.9SiO_2.H_2O$) ، والرودزايت (بورات الالمنيوم والبريليوم والصوديوم والسيزيوم المتميئة) .

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

٢- تحضيرها :-

يمكن الحصول على الليثيوم والصوديوم من التحليل الكهربائي لمنصهرات املاحها أو منصهر مزيج ملحي ذي درجة انصهار واطنة مثل كلوريد الصوديوم وكلوريد الكالسيوم ($\text{CaCl}_2 + \text{NaCl}$). ينتج فلز الصوديوم تجارياً في خلية داونز (Downs) التي تتألف من وعاء مبطن بطابوق فولاذي مقاوم للصحهر مع القطب السالب والذي يتكون من الكرافيت متجهاً الى الاعلى ومحاطاً بالقطب الموجب والمتكون من الحديد وتفصل بين القطبين مسافة ٤ سم . الخليط الالكتروليتي 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 اعادة 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 التحويرات لملائمة خواصه الفيزيائية .

لا يحضر فلز البوتاسيوم بهذه الطريقة لكونه ذائب جداً في منصهر كلوريد فلز 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 :-

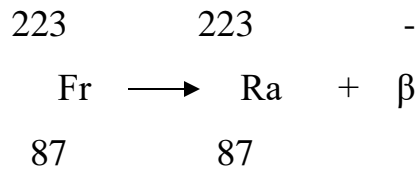
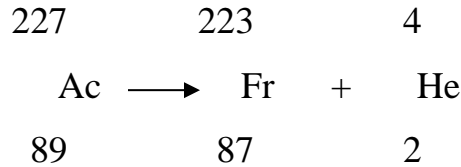


من الناحية الثرموداينميكية يسير التفاعل من اليمين الى اليسار الا ان تبخر فلز البوتاسيوم عند درجة حرارة الخلية وهروب هذه الابخرة من المنصهر يؤدي الى استمرار التفاعل (أي من اليسار الى اليمين) بصورة فعالة جداً .

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

اما بالنسبة للربيدوم والسيزيوم فتحضر بواسطة التحلل الكهربائي لمنصهر املاحها الا ان الطريقة معقدة لكون العنصرين فعالين جداً فيفضل تحضيرهما باختزال اوكاسيد او كربونات 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 والكارولين كمواد مانعة للفرقة (Anti-knock). كما يمكن صنع سبيكة من الصوديوم والبوتاسيوم (تحتوي على ٧٧,٢% بوتاسيوم) ذات درجة انصهار -٣,١٢ درجة مئوية ولها حرارة نوعية عالية ومدى سيولة واسع لذلك تستعمل كمبرد في بعض المفاعلات النووية ويمكن استخدام الصوديوم فقط لهذا الغرض أيضاً.

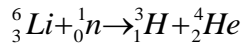
الخواص النووية

نظراً لاستخدام الصوديوم وتالبوتاسيوم كمبادل حراري في المفاعلات النووية فقد تم دراسة الخواص النووية لهذين العنصرين بصورة تفصيلية وقد تم التركيز على عمليات الاسر (القنص) النيوتروني بصورة اكبر نظراً للتعرض العالي للنيوترونات في المفاعل. بالإضافة الى ذلك فقد تم دراسة نظائر السيزيوم المشعة بعناية لكونها ناتج انشطار نووي يتم التعامل معه في المفاعلات النووية على انها نفايات نووية ويجب الالمام الكامل في مخاطر تصريفها على اساس انها نفايات نووية.

يوجد نظيران طبيعيين لليثيوم هما ليثيوم (٦) ${}^6\text{Li}$ وليثيوم (٧) ${}^7\text{Li}$ الوفرة الطبيعية لليثيوم (٦) هي ٧,٤٢% ، اما الوفرة الطبيعية لليثيوم (٧) فهي ٩٢,٥٨% وكلا النظيرين مستقرين. كما هنالك نظائر منتجة في المفاعلات هي: $({}^5\text{Li}, {}^8\text{Li}, {}^9\text{Li})$ وهذه تكون غير مستقرة وتضمحل نووياً، مثل



كما يعد الليثيوم مصدر للترينسيوم (نظير الهيدروجين)



ان جميع نظائر الصوديوم والسيزيوم الطبيعية الظهور غير مشعة بخلاف البوتاسيوم والربيدوم التي لها نظائر مشعة طبيعية الظهور فالبيديوم له نظيرين ${}^{85}\text{Rb}$ المستقر و ${}^{87}\text{Rb}$ المشع والاخير يكون ٢٧,٨٥% من المجموع ويطلق اشعة بيتا بعمر نصف 6×10^{10} سنة وللپوتاسيوم ثلاثة نظائر طبيعية الوجود ${}^{39}\text{K}$ (٩٣,١%) و ${}^{40}\text{K}$ (٠,٠١٢%) و ${}^{41}\text{K}$

(٦,٨٨%) ان نظير ^{40}K مشع طبيعياً بعمر نصف $1,25 \times 10^9$ سنة ويضمحل باطلاقه أشعة بيتا

ومن ناحية أخرى فإن لجميع العناصر القلوية نظائر منتجة في المفاعلات النووية فمن نظائر الصوديوم النظير ^{24}Na الذي يطلق أشعة بيتا وكاما بعمر نصف ١٥ ساعة .

صفات العناصر القلوية

- ١- ذات ايجابية كهربائية عالية (Electropositive) فعند تشعيها بالضوء تطلق الكتروناتها لذلك فان البوتاسيوم والسيزيوم يستخدمان في الخلايا الضوية .
- ٢- عند تعريضها الى لهب فان الكتروناتها تنتهيج 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 .



لهب عنصر الليثيوم

لهب عنصر الصوديوم

لهب عنصر البوتاسيوم

- ٣- جميع العناصر لها إلكترون واحد في الغلاف التكافؤي يفقد هذا الإلكترون يصبح للأيون توزيع الكتروني مشابه للغاز النبيل لذلك فان هذه العناصر لها حالة تأكسدية واحدة فقط هي (+1).
- ٤- الأيون الناتج يكون كروي الشكل قليل الاستقطاب وطاقة التمييه او التمدد 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 الملامغ 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
البوتاسيوم	١٢,٤ 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°).
- 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 للكهرباء 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.