

مركبات العناصر القلوية

١- مركبات الليثيوم

لوجود بعض الاختلافات في كيمياء الليثيوم عن بقية عناصر هذه الزمرة سوف يدرس الليثيوم لوحده عن بقية عناصر الزمرة لاغراض المقارنة فقط .

أ- الليثيوم

لعنصر الليثيوم عدد من الصفات المميزة أغلبها يعزى الى صغر حجمه وكهروساليته العالية نسبياً . أهم هذه الصفات هي :-

(١) الليثيوم فلز فعال جداً فهو يتفاعل مع اللافلزات (باستثناء العناصر النبيلة) ومع أشباه الفلزات والعديد من الفلزات (تحت ظروف مناسبة) .

(٢) يتفاعل مع الهالوجينات لتكوين الهاليدات الا ان تفاعله أصعب من بقية الفلزات القلوية .

(٣) لا يتفاعل الليثيوم النقي جداً مع الاوكسجين عند درجة حرارة الغرفة الا انه يتفاعل عند درجة حرارة ١٠٠ مئوية أو أعلى لتكوين اوكسيد الليثيوم الاعتيادي (Li_2O) بينما يكون الصوديوم البيروكسيد تحت ظروف مشابهة . كما تكون زمرة الاوكسجين مركبات مع الليثيوم عند درجات حرارية أعلى .

(٤) يتفاعل النتروجين الجاف مع الليثيوم ببطء شديد عند درجة حرارة الغرفة ويحتاج التفاعل الى وجود الماء في بدايته ثم يستمر التفاعل دون الحاجة اليه . وتتفاعل زمرة النتروجين مع الليثيوم عند درجات حرارية أعلى .

(٥) يتفاعل الليثيوم مع الكربون عند درجات حرارية عالية لتكوين كاربيد الليثيوم (Li_2C_2) .

(٦) يتفاعل الليثيوم مع الهيدروجين عند درجة انصهار الليثيوم لتكوين هيدريد الليثيوم . وهذا المركب اكثر استقراراً من هديدات بقية العناصر القلوية .

وبذلك يمكن القول ان الليثيوم يكون مركبات مستقرة أو يتفاعل مع الايونات السالبة الصغيرة أسهل منها مع الايونات السالبة الكبيرة .

ب- مركبات الليثيوم

كما عزلت خواص الليثيوم عنصر عن بقية عناصر زمرة القلويات فان نفس الخواص تعزل مركبات الليثيوم عن مركبات بقية عناصر هذه الزمرة فطاقة التأين وحرارة التسامي والسالبية الكهربائية هي الاعلى عن بقية عناصر الزمرة اما نصف القطر الايوني فهو الأقل .
ان نصف قطر أيون الليثيوم الصغير يعطي لأيون الليثيوم كثافة إلكترونية عالية تكون السبب في السلوك غير الاعتيادي له .

كما ان هنالك بعض التعبير يمكن ان تساعد في فهم مركبات الليثيوم وهي :-

(١) طاقة شبكية مركبات الليثيوم الأيونية أعلى من طاقات شبكية املاح الفلزات القلوية الاخرى المناظرة .

(٢) مركبات الليثيوم مع الايونات السالبة الصغيرة لها حرارة تكوين اعلى من نظيراتها .

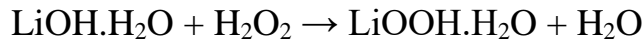
(٣) لا يذوب الليثيوم في الماء (أو تميته) عالية بصورة غير اعتيادية فتؤدي الى قابلية ذوبان غير اعتيادية لبعض املاح الليثيوم والى جهد تأكسد عالي .

(٤) بعض مركبات الليثيوم تكون متميهاة مستقرة .

(٥) تحت ظروف معينة تكون مركبات الليثيوم ذات صفات تساهمية أكثر من نظيراتها مركبات العناصر القلوية الاخرى .

(١) بيروكسيد الليثيوم واوكسيد الليثيوم Li_2O_2 , Li_2O

يحضر بيروكسيد الليثيوم صناعياً من تفاعل هيدروكسيد الليثيوم احادي التميته مع بيروكسيد الهيدروجين لينتج هيدروبيروكسيد الليثيوم احادي التميته :-

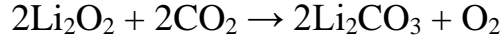


وعند تسخينه ينتج البيروكسيد :-



ويستخدم بيروكسيد الليثيوم كمصدرٍ للاوكسجين في التجارب الفضائية وتحت الماء لان تفاعله

مع ثنائي أوكسيد الكربون يحرر الاوكسجين :-



يمكن تحضير اوكسيد الليثيوم بالطرق التالية :-

- ١- تحويل بيروكسيد الليثيوم الى الاوكسيد (Li_2O) بتسخينه الى درجة حرارة ٤٥٠ درجة مئوية وبمعزل عن الهواء الجوي (في محيط من غاز الهيليوم) .
- ٢- نزع الماء من هيدروكسيد الليثيوم عند تسخينه بدرجة حرارة ٦٧٥ درجة مئوية في حاوية مصنوعة من النيكل .
- ٣- تسخين كربونات الليثيوم الى درجة حرارة ٧٠٠ درجة مئوية في جفنة مصنوعة من البلاتين .

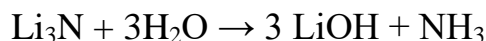
(٢) كربونات الليثيوم Li_2CO_3

يمكن تحضير كربونات الليثيوم:-

- (١) من خلال ترسيب أيون الليثيوم بواسطة أيون الكربونات من محلول مائي .
- (٢) من امرار غاز ثنائي أوكسيد الكربون على محلول هيدروكسيد الليثيوم المائي . وتمتاز كربونات الليثيوم بالمميزات التالية ك-
- ١- غير ممتيهة
- ٢- مستقرة عند تعرضها للهواء الجوي .
- ٣- تتفاعل مع الماء وتتحول من كربونات الليثيوم الى بيكاربونات الليثيوم وعند تسخين المحلول يتحرر غاز ثنائي أوكسيد الكربون وتترسب كربونات الليثيوم.
- ٤- تتفاعل كربونات الليثيوم مع الحوامض الاقوى من حامض الكربونيك لتكوين ملح الليثيوم وثنائي أوكسيد الكربون .
- ٥- لها قابلية ذوبان في الماء أقل نسبة الى بقية كربونات العناصر القلوية .

(٣) نتريد الليثيوم Li_3N

يحضر نتريد الليثيوم من تفاعل الليثيوم مع غاز النتروجين عند درجة حرارة اكثر من درجة انصهار الليثيوم ليتكون مادة صلبة بلورية لونها احمر وهي مادة قابلة للاشتعال (خاصة عندما تكون على شكل مسحوق ناعم) في الهواء الجوي لذلك يتم تخزينها في جو خامل ويتفاعل نتريد الليثيوم مع الماء مكوناً هيدروكسيد الليثيوم والامونيا



كما يتحول نتريد الليثيوم الى كاربونات الليثيوم عند تركه عرضة للهواء الجوي .

(٤) كاربيد الليثيوم Li_2C_2

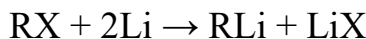
يحضر كاربيد الليثيوم بطريقتين :-

- الطريقة الاولى من مفاعلة الليثيوم مع الكربون عند درجة حرارة ١٠٠٠ درجة مئوية .
 - الطريقة الثانية من مفاعلة فلز الليثيوم مع الاستيلين في سائل الامونيا حيث ينتج $\text{LiC}\equiv\text{CH}$ كنتاج وسطي الذي يتحلل الى كاربيد الليثيوم .
- يعتبر كاربيد الليثيوم من المركبات الايونية حيث يمتاز بنفس مميزات كاربيدات العناصر الاخرى إذ يتحلل مائياً مكوناً غاز الاستيلين .

(٥) مركبات الليثيوم العضوية

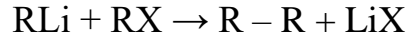
تمتاز مركبات الليثيوم العضوية بالمميزات الاتية :-

- (أ) تذوب مركبات الليثيوم الالكيلية في المذيبات العضوية على العكس من المركبات العضوية لبقية العناصر القلوية بينما تكون مركبات الليثيوم الاريلية غير ذائبة في الهيدروكاربونات ولذلك تحضر اما باستخدام الايثر كمذيب او استخدام مزيج من الايثر والهيدروكاربون ..
 - (ب) فعالة جداً الا انها أقل فعالية من مركبات بقية العناصر القلوية .
 - (ج) غير مستقرة تجاه الحرارة ومعظمها يتفكك ببطء بدرجة حرارة الغرفة أو أعلى مكونة هيدريد الليثيوم والاوليفينات .
- تحضر مركبات الليثيوم العضوية بصورة عامة بمفاعلة مول واحد من هاليد عضوي (RX) مع مولين من فلز الليثيوم لينتج مركب ليثيوم عضوي وهاليد الليثيوم كما في المعادلة التالية :-



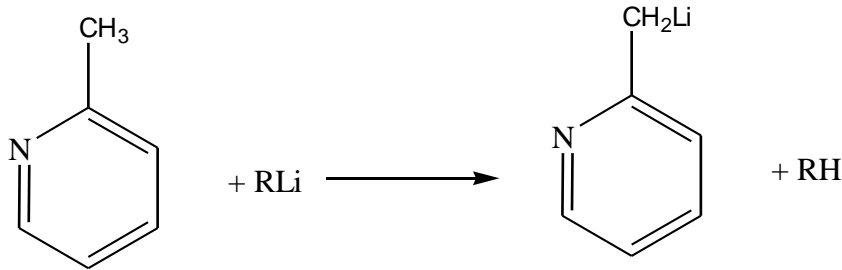
ولغرض تسريع التفاعل يمكن اللجوء الى الامور التالية :-

- ١- اضافة القليل من فلز الصوديوم الى وسط التفاعل .
- ٢- استعمال بروميدات الالكيل التي تكون اكثر فعالية من كلوريدات الالكيل .
- ٣- استخدام الايثيرات كمذيب في التفاعل بدل الهيدروكاربونات حيث يزداد معدل سرعة التفاعل نتيجة لذلك بالاضافة الى ظهور التفاعل الجانبي التالي (في الايثر) :-

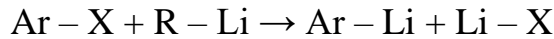


ويكون قليلاً في المذيب الهيدروكاربوني غير المستقطب .

كما يمكن تحضير مركبات الليثيوم العضوية بواسطة تبادل الليثيوم بالهيدروجين :-



أو تبادل الليثيوم بالهالوجين :-



٢ - مركبات بقية العناصر القلوية

(١) الاكاسيد والبيروكسيدات

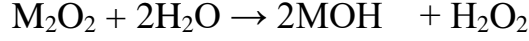
هنالك ثلاثة انواع من الاكاسيد هي :-

- الاوكسيد Oxide .
- بيروكسيد Peroxide .
- فوق الاوكسيد Super oxide .

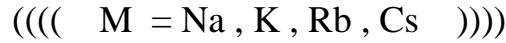
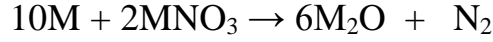
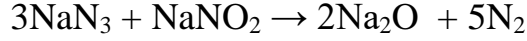
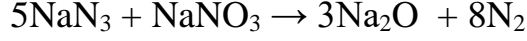
تكون جميع العناصر (صوديوم ، بوتاسيوم ، ربيديوم ، سيزيوم) أكاسيد اعتيادية صيغتها M_2O فيها يكون تكافؤ الاوكسجين +2 . الا ان هذه الاكاسيد ليست هي الاكثر استقراراً فعندما يحترق الصوديوم في زيادة من الاوكسجين الجاف ينتج بيروكسيد الصوديوم Na_2O_2 في حين يكون ناتج الاحتراق مع عناصر البوتاسيوم والسيزيوم والربيديوم فوق الاوكسيد CsO_2 , RbO_2 , KO_2 وهذه الاكاسيد تكون الاكثر استقراراً من الناحية الترموديناميكية لعناصرها .

وتتفاعل فوق الاكاسيد هذه لكي يحصل الاوكسجين على العدد التأكسدي القياسي -٢ وعند الدرجات الحرارية العالية تتفكك هذه الاكاسيد الى الاوكسجين والبيروكسيدات أو تتحلل مائياً لتكوين الهيدروكسيدات والاكسجين



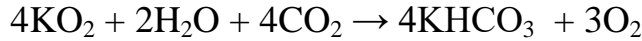
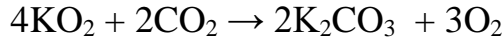


تحضر الاكاسيد الاحادية من اختزال النتريت أو النترات بواسطة الفلز أو الازيد



ويحضر بيروكسيد البوتاسيوم والسيزيوم والربيدوم من الاكسدة المسيطر عليها للعناصر مع كمية مضبوطة من الهواء او حامض النتريك الا انه من المستحسن استخدام سائل الامونيا كمذيب لهذا الغرض .

يستخدم فوق اوكسيد البوتاسيوم كمصدر للاوكسجين للتنفس في الاسعاف الفوري (قناع التنفس) حيث يعاد زفير المريض اليه مرة اخرى بعد امراره على فوق اوكسيد البوتاسيوم ولعل المعادلات التالية توضح السبب :-



(٢) الكبريتيدات

يتم تحضيرها من تفاعل الكبريت مع محاليل الفلزات القلوية في سائل الامونيا وحسب عدد مولات الكبريت والفلز المتفاعلة لامكانية تكون العديد من الكبريتيدات كما موضح في المعادلات التالية :-

