(٣) البورات

هي املاح العناصـــر القلوية لحوامض البوريك المختلفة حامض الاورثوبوريك H_3BO_3 ، حامض الميتا بوريك HBO_2 ، حامض رابع البوريك $H_2B_4O_7$ واهم هذه الاملاح واكثرها شـــيوعاً هي اورثوبورات الصـوديوم $2Na_3BO_3$ و ميتابورات الصـوديوم $Na_2B_2O_4$ بالاضـافة الى البوراكس (المعروف جداً) هو اكثر بورات العناصر القلوية شيوعـــــاً وهـــــو رابع بورات الصوديوم عاشر التميه $Na_2B_4O_7.10H_20$

اما طريقة تحضير البورات فهي كالتالي :-

(١) اورثوبورات الصـوديوم Na_3BO_3 تحضـر بصـهر B_2O_3 في كاربونات الصـوديوم عند درجة حرارة (٦٨٠-٩٥٠) درجة مئوية :

$$B_2O_3 + 3Na_2CO_3 \xrightarrow{\Delta} 2Na_3BO_3 + 3CO_2$$

(٢) ميتابورات الصـــوديوم رابع التميه يحضـــر من تفاعل حامض البوريك مع هيدروكســـيد الصوديوم في محلول مائي

$$NaOH + H_3BO_3 \xrightarrow{H_2O} NaBO_2.4H_2O$$

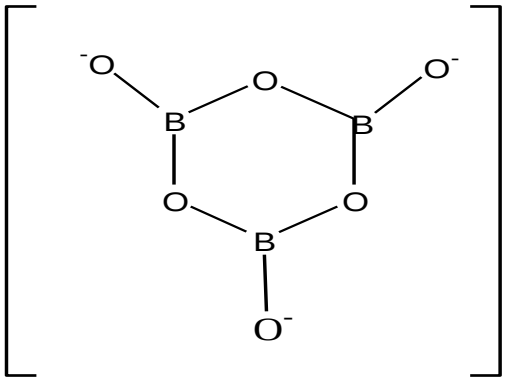
(٣) خامس بورات الصوديوم يحضر من تفاعل اوزان متساوية من البوراكس وحامض البوريك

$$Na_2B_4O_7.10H_2O + H_3BO_3 \rightarrow NaB_5O_8.5H_2O + NaOH + 6H_2O$$

تذوب بورات العناصـــر القلوية في الماء (خاصـــة الماء الســـاخن) حيث يذوب ١,٧٦ غم من البوراكس في ١٠٠ غم من الماء عند درجة حرارة ١٠ درجة مئوية وتزداد قابلية الذوبان الى ٩,٥٥ غم من البوراكس في ١٠٠ غم من الماء عند درجة حرارة ٥٠ درجة مئوية .

وتتصـــف بنية بورات العناصـــر القلوية اللامائية بقابليتها لربط مجاميع اوكســـي بورون وذلك باشراك ذرات اوكسجين فميتا بورات البوتاسيوم ثلاثية الجزيئة $K_3B_3O_6$ فيها يكون أيون $(B_3O_6)^{=}$ حلقة سداسية .

K_3



(٤) الكاربونات

تستخدم كاربونات العناصر القلوية بصورة واسعة في الصناعة وتحضر كاربونات الصوديوم بطريقة صـــولفي (Solvay) وفيها يخلط ثاني اوكســـيد الكاربون مع محلول ملحي لهيدروكســـيد الامونيوم فتحدث التفاعلات التالية :-

$$CO_2 + NH_4OH \leftrightarrow NH_4HCO_3$$

$$NH_4HCO_3 + NaCl \leftrightarrow NH_4Cl + NaHCO_3$$

تفصل بيكاربونات الصوديوم القليلة الذوبان في وسط التفاعل هذا وتغسل ثم تسخن بشدة

$$2NaHCO_3 \xrightarrow{\Delta} Na_2CO_3 + H_2O + CO_2$$

ثاني اوكســيد الكاربون المتحرر بالخطوة الاخيرة يعاد تدويره مرة اخرى اما مصــدر ثاني اوكســيد الكاربون المستخدم في هذه الطريقة فيكون من تسخين الصخور الكلسية الى درجة حرارة (١٠٠٠) درجة مئوية

$$CaCO_3 \xrightarrow{\Delta} CaO + CO_2$$

ويستخدم الجير الحي (CaO) لاعادة الحصول على الامونيا من مفاعلته مع كلوريد الامونيوم الناتج في الخطوة الثانية وكما يلي :-

$$2NH_4Cl + CaO + H_2O \rightarrow 2NH_3 \uparrow + 2H_2O + CaCl_2$$

الا ان هذه الطريقة تكون غير ملائمة لتحضـــير كاربونات البوتاســـيوم لان بيكاربونات البوتاسيوم تكون ذائبة في المحلول الملحي للامونيا ويحضر صناعياً من تفاعل الهيدروكسيد مع ثاني اوكسيد الكاربون :-

$$2KOH + CO_2 \longrightarrow K_2CO_3 + H_2O$$

تكون بيكاربونات العناصر القلوية غير مستقرة نسبيا تجاه التسخين كونها تتفكك الى ثاني اوكسيد الكاربون والماء والكاربونات بدرجات حرارية أقل من (٢٠٠) درجة مئوية الا ان كاربونات القلويات مستقرة نسبياً الى درجات حرارية اعلى

نوع الكاربونات القلوية	درجة حرارة التفكك م°
كاربونات الليثيوم	٨٠٠
كاربونات الصوديوم	٩٥٠
كاربونات البوتاسيوم	١٠٠٠
كاربونات السيزيوم	٦٢٠
كاربونات الربيديوم	٩٠٠

(٥) املاح الحوامض العضوية

تتفاعل العناصر القلوية مع الحوامض العضوية المختلفة حتى الضعيفة منها

$$2RCOOH + 2M \longrightarrow 2RCOOM + H_2 \uparrow$$
$$M = Na, K, Rb, Cs$$
$$RCOOH + MOH \longrightarrow RCOOM + H_2O$$
$$2RCOOH + M_2CO_3 \longrightarrow 2RCOOM + H_2O + CO_2$$
$$RCOOH + MH \longrightarrow 2RCOOM + H_2 \uparrow$$

اما املاح الفورمات فتحضر تجارياً من تفاعل اول اوكسيد الكاربون مع محلول ساخن من هيدروكسيد العناصر القلوية تحت ضغط (١٠٠) جو :-

$$CO + NaOH \xrightarrow{120-150^0 C} HCOONa$$

اما الصابون فهو املاح الصوديوم لحوامض عضوية ذات سلسلة طويلة وهذه الحوامض هي (حامض الستياريك Stearic acid ، حامض البالميك Palmic acid ، حامض الاوليك Oleic acid) عن طريق مفاعلة هيدروكسيد الصوديوم مع الشحوم (Fats) (هذه الشحوم عبارة عن استرات الحوامض العضوية السابقة الذكر مع الكلسرين) حسب المعادلة التالية :-

$$\begin{array}{l} CH_2OOC_{17}H_{35} \\ | \\ CHOCOC_{17}H_{35} \\ | \\ CH_2OOC_{17}H_{35} \end{array} + 3NaOH \longrightarrow \begin{array}{l} CH_2OH \\ | \\ CHOH \\ | \\ CH_2OH \end{array} + 3C_{17}H_{35}COONa$$

ان جزيئة الصـــابون عبارة عن دقائق غروية تتألف من جزئين عضـــوي ولاعضـــوي فالجزء العضوي متمثل بالسلسة الهايدروكاربونية الطويلة التي تتجه الى الداخل وتقوم باذابة المواد العضوية والجزء اللاعضوي الذي يعمل على اذابة جزيئة الصابون في الماء .

(٦) النتريتات والنترات

النتريتات

تحضر النتريتات من تفاعل اوكسيد النتريك مع هيدروكسيد العنصر القلوي :-

$$4NO + 2MOH \longrightarrow 2MNO_2 + N_2O + H_2O$$
$$6NO + 4MOH \longrightarrow 4MNO_2 + N_2 + 2H_2O$$
$$M = Na, K, Rb, Cs$$

كما تحضر النتريتات من التفكك الحراري لنترات الفلز :-

$$2MNO_3 \xrightarrow{\Delta} 2MNO_2 + O_2$$

ويحضر صناعياً من امتصاص اكاسيد النتروجين في محلول كاربونات الصوديوم :-

$$Na_2CO_3 + NO + NO_2 \longrightarrow 2NaNO_2 + CO_2$$

اما النترات فتحضر من تفاعل حامض النتريك مع هيدروكسيد الفلز القلوي او كاربوناته :-

$$NaOH + HNO_3 \longrightarrow NaNO_3 + H_2O$$

وتتميز نترات العناصـــر القلوية بقالبلية ذوبانها العالية في الماء وعند تســـخينها الى درجات حرارية عالية تتفكك النترات الى الاوكسيد :-

$$2NaNO_3 \xrightarrow{800^0C} Na_2O + N_2 + \frac{5}{2}O_2$$

$$2KNO_3 \xrightarrow{1000^0C} K_2O + N_2 + \frac{5}{2}O_2$$

(٧) المركبات العضوية الفلزية

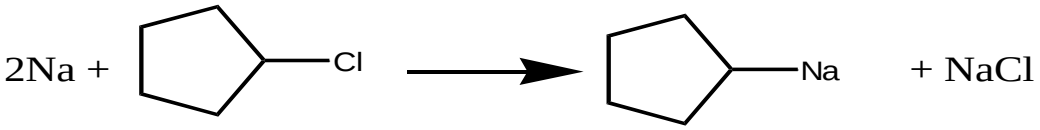
هي المركبات العضـــوية التي تحتوي على آصـــرة مباشـــرة بين الكاربون والفلز وتعتمد على كهروسلبية الجزء العضـوي وكهروموجبية الفلز وتزداد الصـفة الايونية في هذه المركبات بزيادة العدد الذري للفلز القلوي . وتحضـر المركبات العضـوية الفلزية للصـوديوم والبوتاسـيوم والربيديوم والسـيزيوم بالطرق التالية :-

١) تفاعل الفلز القلوي مع مركب عضوي فيه هيدروجين فعال او هاليد فعال .

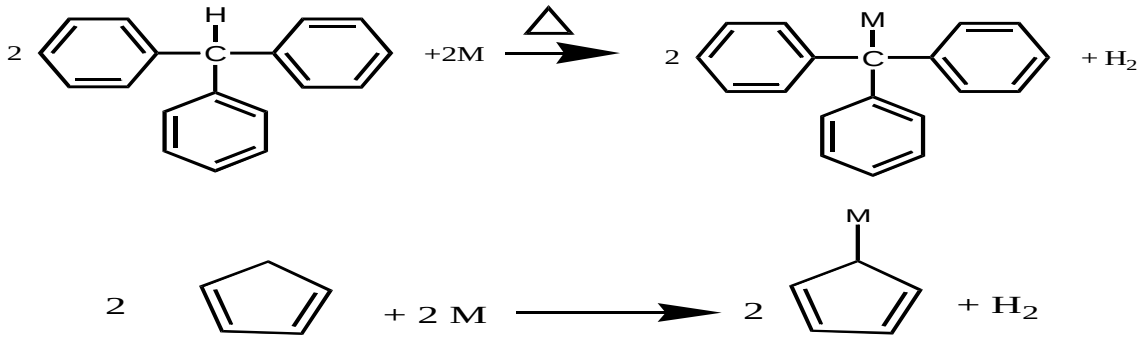
٢) اضافة الفلز القلوي الى انواع معينة من المركبات المحتوية على ارتباطات مقترنة .

٣) ازاحة عنصـر أقل كهروموجبية من مركب عضـوي فلزي آخر أو جذر عضـوي حر يحمل اقل كهروسلبية من مركب عضوي فلزي آخر .

مع الاخذ بنظر الاعتبار عند التحضير استخدام جو خامل وابعاد الهواء والرطوبة ؟؟؟

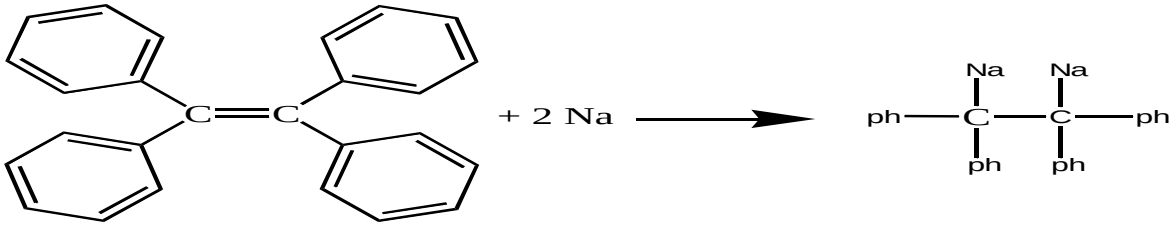


$$2R-C\equiv CH + 2M \xrightarrow{\Delta} 2R-C\equiv C-M + H_2$$



$$CH_3COONa + NaNH_2 \xrightarrow{\Delta} Na - CH_2 - COONa + NH_3$$

$$Na - CH_2 - COONa + CO_2 \longrightarrow NaOOC - CH_2 - COONa$$



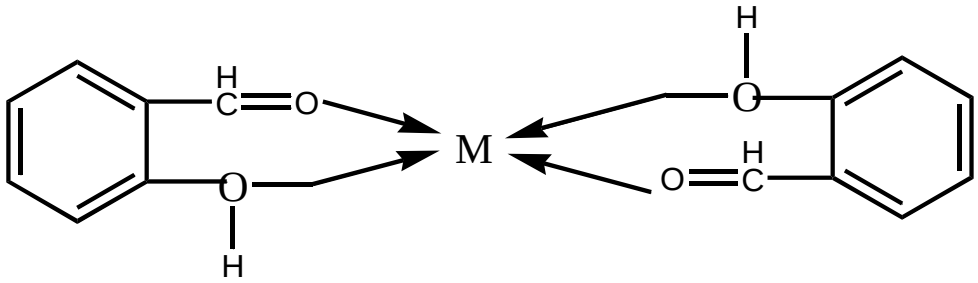
أو تفاعل السيزيوم مع الاثيلين عند درجة حرارة (٥٠ °م) لتكوين مركب $C_2H_4Cs_2$

$$2M + HgR_2 \longrightarrow 2R - M + Hg$$

$$2NaC_2H_5 + Hg(CH_3)_2 \longrightarrow 2NaCH_3 + HG(C_2H_5)_2$$

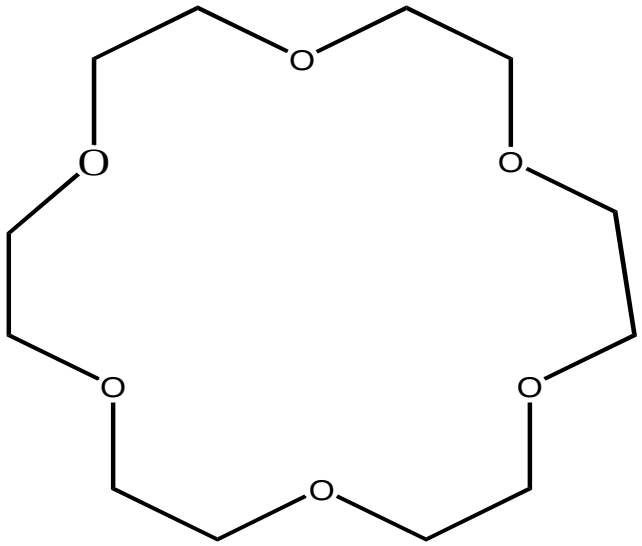
(٨) معقدات الفلزات القلوية

تتكون المعقدات التناسقية بواسطة الايونات الفلزية ذات الحجم الصغير والشحنة الموجبة العالية لذلك فان الليثيوم يكون معقدات تناسقية بينما بقية العناصر القلوية نلاحظ قلة قابليتها على تكوين المعقدات من هذه المعقدات التناسقية القليلة معقد السلسيل الديهايد :-



M = Na , K , Rb , Cs .

يكون الليثيوم معقد تناســـقي مع الايثرات التاجية بينما بقية الفلزات القلوية لايمكنها تكوين مثل هذه المعقدات التناسقية



مركب الايثر التاجي Crown Ether Compound

ملخص عن العناصر القلوية :-

أ- في خواصها الفيزياوية تشابه بقية الفلزات ولكنها تختلف بكونها ناعمة (Soft) مع كثافة قليلة ودرجة انصهار واطئة . تشع الكتروناتها عند تنشيطها بالاشعة فوق البنفسجية .

ب- تكون اكثر العناصر كهروموجبية وتتفاعل بشدة وتظهر ميلاً الى العناصر العالية الكهروسلبية وعند اتحادها معها تبعث حرارة وتكون مركبات مســـتقرة جداً . ولذلك تكون القلويات عوامل مختزلة قوية .

ج- أكاسيدها قواعد قوية تذوب في الماء لتكون القواعد والتي من صفاتها أشتقت كلمة القلويات .

د- مركباتها اللاعضـوية ذائبة في الماء عديمة اللون ، عدا ان يكون الايون السـالب ملوناً ، غير متسـامية مع درجات انصـهار وغليان عالية وتوصـل الكهربائية عند انصـهارها أو ذوبانها في الماء .

هـــ- تكون الهيدريدات ومنها يتحرر الهيدروجين عند القطب السالب خلال عملية التحلل الكهربائي لمنصـهراتها .

و- املاحها مع الحوامض الضعيفة تتأين كلياً معطية محلولاً قاعدياً .

ز- جميع أيوناتها ذات شحنة موجبة واحدة .