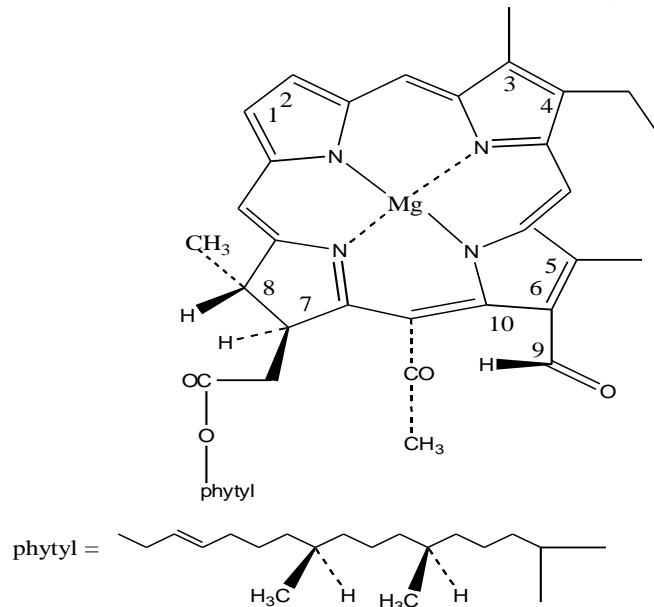


الفصل الرابع الزمرة الثانية العناصر القلوية الترابية Alkaline earth

مقدمة :-

تحتل بعض العناصر أهمية خاصة لحياة الانسان فلا يمكن تخيل الحياة من دون عناصر هذه الزمرة خاصة المغنيسيوم الذي يدخل في تركيب الكلوروفيل الذي يمتص الطاقة الشمسية المستخدمة من قبل النبات في تحويل ثنائي أوكسيد الكربون والماء الى مواد سكرية .



تتضمن هذه الزمرة على ناصر البريليوم (Be) والمغنيسيوم (Mg) والكالسيوم (Ca) والسنتر وتنيوم (Sr) والباريوم (Ba) والراديوم (Ra) والراديوم يشتهر بخواصه الاشعاعية . لا توجد هذه العناصر بصورة حرة بسبب فعاليتها العالية .
تدعى هذه العناصر بالقلوية الترابية لان صفات اكاسيد عناصرها هي وسط بين العناصر القلوية (الليثيوم والصوديوم) والترابية (الالمنيوم وعناصر الزمرة الثالثة والرابعة B) .

وجودها وتوزيعها :-

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

يتواجد البريليوم في خام بيريل ($\text{Be}_2\text{Al}_2(\text{SiO}_3)_6$ (Beryl) . في حين يتواجد كل من الباريوم والسترونشيوم على شكل املاح كبريتات BaSO_4 ، SrSO_4 . عناصر هذه الزمرة أكثر صلادة من الفلزات القلوية وتقل الصلادة بزيادة العدد الذري لعناصر هذه الزمرة .

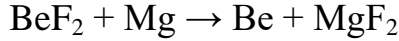
ان نصف القطر الذري والايوني لعناصر هذه الزمرة أصغر من عناصر الزمرة الاولى جاراتها ويعود السبب الى زيادة قوة التجاذب الالكتروستاتيكي . علل ذلك ؟
يختلف البريليوم عن بقية عناصر هذه الزمرة لصغر حجمه وكثافته شحنته العالية لايونه ولذلك يمتاز بتكوينه أواصر تساهمية . على العموم فان السلوك العام لعناصر هذه الزمرة يؤخذ من سلوك عنصر الكالسيوم .

البريليوم (Beryllium) Be :-

يعد واحد من اندر العناصر تواجداً في القشرة الارضية وتقدر وفرته بحدود ٢-٦ جزء بالمليون . ويستخلص من خام البيريل بتسخينه الى (٧٠٠-٧٥٠) °م مع فلورو سليكات الصوديوم ومن ثم تحلله مائياً لاستخلاص فلوروبريل الصوديوم .

تحضير البريليوم :-

(١) الاختزال الكيميائي :- يحضر البريليوم من اختزال فلوريد البريليوم كيميائياً بواسطة فلز المغنيسيوم :-



(٢) الاختزال الكهربائي :- يحضر البريليوم من التحلل الكهربائي لمنصهر $\text{NaCl} - \text{BeCl}_2$.

يشابه البريليوم في مقاومته للتأكسد عنصر الالمنيوم على الرغم من جهد القطب العالي ويعود السبب الى ان حجم الاوكسيد الناتج أكبر من حجم الفلز الذي نتج منه وبذلك سوف يغطي سطح الفلز طبقة من الاوكسيد تمنع مهاجمة الفلز اكثر .
حامض النتريك يجعل البريليوم خاملاً الا ان الفلز يذوب في المحاليل المائية للحوامض المخففة للكبريتيك والهيدروكلوريك والنتريك .
كما يذوب الفلز في المحاليل المائية لهيدروكسيد الصوديوم والبوتاسيوم ليكون البيرولات (Mg_2BeO_2) .

ان الاصرة التي يكونها البريليوم في العديد من مركباته أيونية الا ان لها صفات تساهمية مميزة وكما هو متوقع من كهوسلبيته العالية (١,٥) .
يكون البريليوم $1s^2 2s^2$ مشابه للهيليوم $1s^2$ ذي التكافؤ صفر الا انه يكون أصرتين تساهميتين بترقية الكترون واحد من الكتروني 2s الى مستوى 2p منتجا أصرتين من نوع sp الخطية .

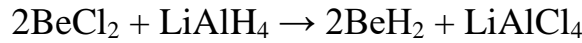
كما يكون البريليوم العديد من المركبات المعقدة التي يتقبل فيها الاشتراك بزوجين إضافيين من الالكترونات لتكوين تهجين من نوع sp^3 رباعي السطوح . تكون لمثل هذه الاواصر قطبية عالية كما ان البريليوم لا يستطيع تحديد عدده التناسقي الى اكثر من (٤) بسبب :-

- (١) حجم البريليوم الصغير .
- (٢) عدم توفر اوربتالات اخرى قريبة الطاقة الضرورية للتهجين .

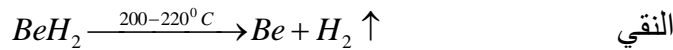
كما يتمتع البريليوم بنسبة (شحنة/نصف قطر) عالية (٦,٤٥) اعلى من بقية عناصر هذه الزمرة ومشابه الى الالمنيوم (Ca⁺²=2.02 , Mg⁺²=3.07 , Li⁺=1.67 , Al⁺³=6.00) وهذه القيم تعكس التشابه بين كيمياء البريليوم والالمنيوم والفرق الشاسع بين كيمياء البريليوم وبقية عناصر زمرة.

مركبات البريليوم :- هيدريد البريليوم :-

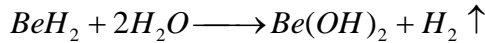
لا يمكن تحضيره من التفاعل المباشر بين فلز البريليوم والهيدروجين ولكن يحضر من مفاعلة هيدريد الالمنيوم الليثيوم مع كلوريد البريليوم او ثنائي مثيل بريليوم :-



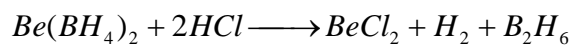
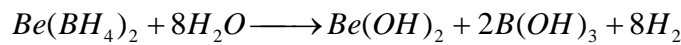
هيدريد البريليوم مستقراً في درجات الحرارة الاعتيادية ويتفكك بفعل الحرارة ووجود الشوائب



ويتحلل مائياً الهيدريد النقي بوجود حامض اما الهيدريد الغير نقي فيتحلل مائياً بدون وجود اي عامل مساعد



من الجدير بالذكر ان بوروهيدريد البريليوم يختلف عن هيدريد البريليوم فبوروهيدريد البريليوم يشتعل في الهواء مباشرة (بسرعة) كما يتفاعل بشدة مع الماء كما يتفاعل مع الحوامض



هاليدات البريليوم :-

تختلف خواص فلوريد البريليوم بصورة كبيرة عن بقية الهاليدات نتيجة لاختلاف الدرجة الايونية في اواصر البريليوم - الهالوجين .

ف نجد ان الصفة الايونية في اصرة Be - F تصل الى ٨٠% في حين تكون الصفة الايونية مع الكلور ٤٢% ، مع البروم ٣٥% ، مع اليود ٢٥% . على هذا الاساس يمكن القول ان فلوريد البريليوم ايوني وبقية الهاليدات تساهمية بصورة كبيرة .

يحضر فلوريد البريليوم بطريقتين :-

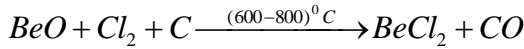
١- من التفكك الحراري لفلوروبيرلات الالمنيوم $\text{BeF}_4(\text{NH}_4)_2$ عند درجة حرارة (٢٧٠-٢٨٠)° م الذي يحضر من اذابة هيدروكسيد البريليوم في المحلول المائي لفلوريد الالمنيوم الهيدروجيني .

٢- من مفاعلة حامض الهيدروفلوريك اللامائي على صخور البيريليا (او كسيد البريليوم) عند درجة حرارة (٢٢٠)° م .

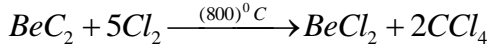
يمتاز فلوريد البريليوم الماء بشدة فيكون من الصعب بلورته فيكون زجاجاً مثل السليكا . حيود الاشعة السينية (X-Ray diffraction) يبين ان لزجاج فلوريد البريليوم بنية شبكية عشوائية مشابهة للسليكا حيث يحاط البريليوم باربعة ذرات فلور موزعة على هيئة هرم رباعي السطوح . يحاط ايون الفلور بايوني بريليوم في الحالة الصلبة ، اما في الحالة الغازية فالجزيئة تكون بهيئة احادية . على العكس من بقية الهاليدات التي تكون بهيئة ثنائية الجزيئة في الحالة الغازية .

يحضر كلوريد البريليوم بطريقتين :-

(١) من تسخين خليط من اوكسيد البريليوم مع الكربون في غاز الكلور

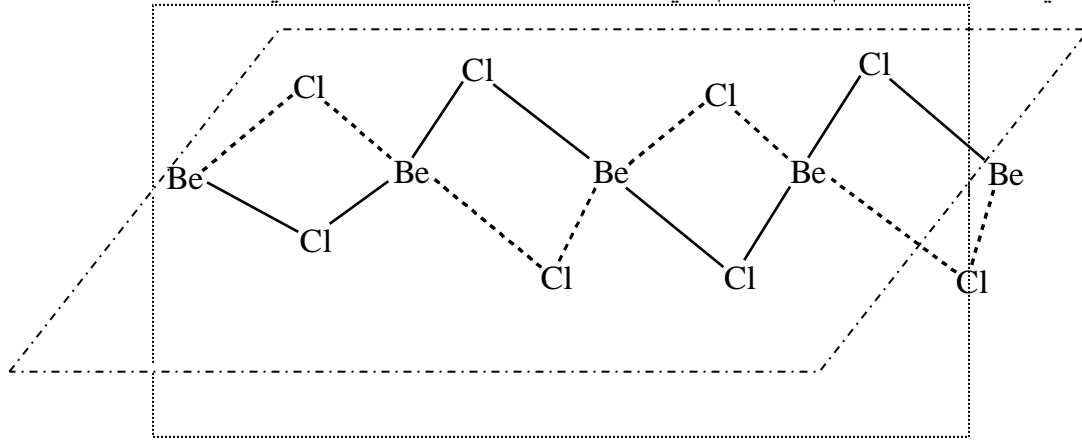


(٢) تسخين خليط من كربيد البريليوم مع الكلور

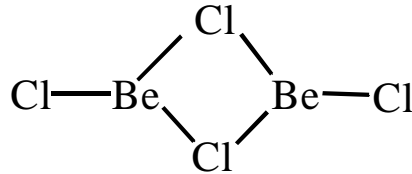


يوجد كلوريد البريليوم بعدد من الاشكال البلورية وفيها يتكون من وحدات $BeCl_4$ رباعية السطوح مع زاوية كلور - بريليوم - كلور مقدارها (٩٨) .

ان زاوية أصرة كلور- بريليوم تبين ان الأصرة تحتوي على مزدوج الكتروني ويمكن للكلور ان يستخدم هذه المزدوجات الغير متأصرة لتكوين اواصر جسرية كلورية وهذا النوع من التآصر يظهر كذلك في هاليدات الالمنيوم والجاليوم ففي الطور الصلب يتكون الشكل التالي



وعلى العكس من سلوك الفلوريد تترافق جزيئتان من جزيئات كلوريد البريليوم في الطور البخاري مكونة ثنائية الجزيئة مع جسر كلوري :-



ويتفكك ثنائي الجزيئة الى الاحادي الجزيئة الخطية عند (١٠٠٠)° م .

يكون كلوريد البريليوم معقدات مستقرة مع ليكندات (Ligands) متعادلة مقارنة مع الفلوريد



يحضر بروميد البريليوم بنفس طريقة تحضير كلوريد البريليوم اما يوديد البريليوم فيحضر باحدى الطرق التالية :-

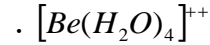
- ١- امرار خليط من النتروجين ويوديد الهيدروجين فوق فلز البريليوم الساخن .
 - ٢- امرار خليط من النتروجين ويوديد الهيدروجين فوق كربيد البريليوم عند درجة حرارة (٦٠٠-٨٠٠)° م .
 - ٣- تسخين اليود والبريليوم في انبوبة مغلقة .
- ان كلا المركبين (يوديد وبروميد البريليوم) يكونان معقدات مستقرة مشابهة لمعقدات الكلوريد وهي موجودة على شكل متعددات في الحالة الصلبة .

أوكسيد وهيدروكسيد البريليوم :-

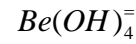
يحضر اوكسيد البريليوم

- 1- حرق هيدروكسيد البريليوم .
- 2- حرق املاح البريليوم الاوكسجينية مثل الكبريتات والنترات
- 3- حرق خلالت البريليوم القاعدية $Be_4O(Ch_3COO)_6$.
وهو اوكسيد صلد ذو درجة انصهار عالية ، موصل للكهربائية .وله مقطع عرضي نووي واطيء لذلك يستخدم كمهديء في المفاعلات النووية ذات الدرجات الحرارية العالية .

يتميز اوكسيد البريليوم عن بقية اكاسيد الزمرة الثانية كونه يسلك سلوك امفوتيري فهو :-
أ- يتفاعل ببطء مع الحوامض المركزة جداً لاعطاء محاليل ايونات متميئة



ب- يتفاعل مع القواعد القوية ويدخل المحلول كايون سالب ذا صيغة من الممكن ان تكون



ان الطبيعة الامفوتيرية هذه قد تكون ناتجة عن حجم ايون البريليوم الصغير وكثافة شحنته العالية فبذلك يستطيع ايون البريليوم من استقطاب الجزيئات المحيطة به وسحب الكترناتها اليه فعلى سبيل المثال ان تأثير سحب الالكترونات من جزيئات الماء المحيط به يسهل من عملية انتزاع بروتونات الماء وتكوين $Be(OH)_4^-$ وبذلك يكون $[Be(H_2O)_4]^{++}$ حامضاً و $Be(OH)_4^-$ قاعدة .

كاربونات وكبريتات البريليوم :-

يمكن تحضير كاربونات البريليوم باحدى الطريقتين التاليتين :-

1- طريقة الاحلال :-

تترسب كاربونات البريليوم عند اضافة كاربونات الصوديوم الى محلول يحتوي على ملح البريليوم يتحرر من هذا التفاعل ثنائي اوكسيد الكربون وذلك بسبب حامضية المحلول الناتجة من التحلل المائي لايون البريليوم . يتكون الراسب من خليط من هيدروكسيد وكاربونات البريليوم . ان كاربونات البريليوم الاوكسجينية هذه تفقد الماء عند تسخينها الى درجة حرارة $(80)^\circ$ م وثنائي اوكسيد الكربون عند $(300)^\circ$ م وهذا دليل على وجودها بهيئة مزيج .

2- طريقة امرار غاز ثنائي اوكسيد الكربون :-

وتحضر كاربونات البريليوم $BeCO_3.4H_2O$ أيضاً من امرار غاز ثنائي اوكسيد الكربون خلال عالق مائي لهيدروكسيد البريليوم .

اما الكبريتات فتحضر من :-

(1) تسخين محلول اوكسيد البريليوم او كاربوناته او هيدروكسيده في حامض الكبريتيك

المخفف فتننتج كبريتات البريليوم احادية التميؤ $BeSO_4.H_2O$.

(2) تسخين اوكسيد البريليوم او كاربوناته او هيدروكسيده في حامض الكبريتيك المركز

الساخن الى درجة حرارة $(400)^\circ$ م فتننتج كبريتات البريليوم اللامائية.

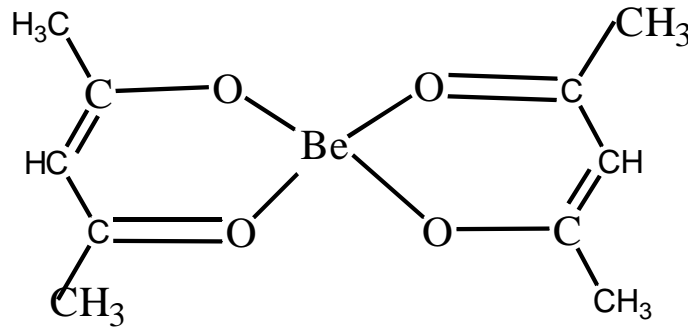
ان كلا من كبريتات وكاربونات البريليوم معتدلة الاستقرار تجاه الحرارة الا انها اقل استقراراً من بقية كاربونات وكبريتات القلويات الترابية الاخرى . ان هذا الفرق ناتج من قوة الاستقطاب العالية لايون البريليوم الذي يشوه التوزيع الالكتروني للكاربونات أو الكبريتات أي يركزها في الجزء القريب منه (قابلية الاستقطاب للبريليوم هذه أعلى بكثير من بقية عناصر زمرة) وبذلك يضعف او اصر C-

O و S-O ويقال من الاستقرار الحرارية للكربونات والكبريتات . على هذا الاساس فان استقرارية كربونات وكبريتات عناصر زمرة القلويات الترابية تجاه الحرارة تزداد بزيادة العدد الذري .

معقدات البريليوم :-

تكون الأصرة في معقدات البريليوم ايونية اساساً ففي هذه المعقدات يجب ان تزداد قوة التآصر او الارتباط كلما ازدادت الشحنة الايونية لكل من الايون الفلزي والليكاند (Ligand) وكذلك كلما انخفض نصف قطر الايون الفلزي الذي يؤدي الى زيادة نسبة شحنته الى نصف قطره (كثافة الشحنة).

على هذا الاساس يكون البريليوم عدد كبير من المعقدات مع ليكاندات عضوية مثل الاثيلين ثنائي الامين رباعي حامض الخليك (Ethylene Diamine Tetra Acetic acid) EDTA والاسثيل اسيتون والاوكلالات الخ في هذه المعقدات يكون العدد التناسقي (Coordination number) للبريليوم اربعة موزعة لبنية هرم رباعي



معقد الثنائي اسثيل اسيتون بريليوم (II)

Bis (acetylacetonato) Beryllium II Complex

المغنيسيوم والكالسيوم والسنترونتيوم والباريوم والراديوم :-

هذه العناصر تكون صفاتها فلزية وتدعى بالعناصر الخفيفة باستثناء الراديوم لان كثافتها أقل من (٥) غم / سم^٣ .

في الكثير من الواجه يشابه المغنيسيوم عنصر الخارصين كما ان عنصري الباريوم والراديوم يختلفان في كثافتهما عن بقية عناصر الزمرة الا انهما يشابهان بقية عناصر الزمرة في الخواص الفيزيائية الاخرى

Ba	Sr	Ca	Mg	Be	الخاصية
[Xe]6s ²	[Kr]5s ²	[Ar]4s ²	[Ne]3s ²	[He]2s ²	الترتيب الالكتروني
٥,٢	٥,٧	٦,١	٧,٦	٩,٣	طاقة التأين الاولى (ev)
١٠,٠	١١,٠	١١,٩	١٥,٠	١٨,٢	طاقة التأين الثانية (ev)
٠,٩	١,٠	١,٠	١,٢	١,٥	السالبية الكهربائية

٧٢٧	٧٦٨	٨٣٩	٦٤٩	١٢٨٧	درجة الانصهار (م°)
١٨٤٩	١٣٨١	١٤٩٤	١١٠٥	٢٥٠٠	درجة الغليان (م°)
٣,٨٧	٢,٦٠	١,٥٥	١,٧٤	١,٨٥	الكثافة (غم/سم ^٣)
١,٣٥	١,١٣	٠,٩٩	٠,٦٥	٠,٣١	نصف القطر الأيوني (A)
٢,٩٠-	٢,٨٩-	٢,٨٧-	٢,٣٥-	١,٧-	جهد القطب القياسي (فولت)
١,٥	١,٨	٢,٠	٣,١	٦,٥	$\frac{q}{r}$

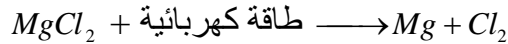
كما ان هيدروكسيد المغنيسيوم والخاصين أقل ذوباناً في الماء من هيدروكسيد الكالسيوم في حين تكون كبريتات المغنيسيوم أكثر ذوباناً من كبريتات الكالسيوم في الماء .
ان لجميع العناصر الخمسة كهروموجبية قوية وتتميز بالتكافؤ الثنائي في مركباتها .

تحضيرها :-

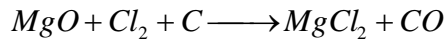
المغنيسيوم

هنالك طريقتان تستخدمان لتحضيره هما :-

١- طريقة الاختزال الكهربائي :- يستخدم كل من كلوريد المغنيسيوم اللامائي وكلوريد المغنيسيوم المتميه :-
(أ) كلوريد المغنيسيوم اللامائي :- يمكن تحضير المغنيسيوم بواسطة الاختزال الكهربائي لمنصهر كلوريد المغنيسيوم اللامائي



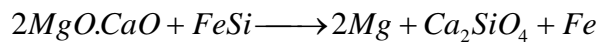
يستفاد من الكلور المتحرر في مفاعله مع اوكسيد المغنيسيوم والكاربون لانتاج كلوريد المغنيسيوم الذي يستفاد منه مرة اخرى في الخلية :-



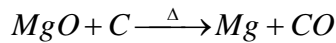
(ب) كلوريد المغنيسيوم المتميه :- اما عند استخدام كلوريد المغنيسيوم المتميه فيحدث تفاعل جانبي بين الماء وكلوريد المغنيسيوم لتكوين اوكسيد المغنيسيوم وكلوريد الهيدروجين فتستلك الكثير من أقطاب الكرافيت للتخلص من الاوكسيد ويستخدم كلوريد الهيدروجين في انتاج المزيد من كلوريد المغنيسيوم .

٢- طريقة الاختزال الحراري

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



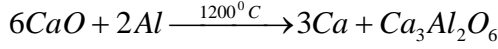
كما يحضر أيضاً من اختزال اوكسيد المغنيسيوم بواسطة الفحم (الكاربون) عند درجة حرارة (١٨٠٠) م° :-



وتفضل طريقة على الاخرى بحسب رخص الكهرباء وتوفرها .

الكالسيوم

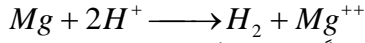
بالنسبة لتحضير الكالسيوم فتستخدم الطرائق السابقة نفسها (الاختزال بالكهرباء والحرارة) بالإضافة الى طريقة اخرى باستخدام حجر الكلس النقي والالمنيوم كعامل مختزل :-



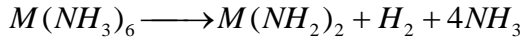
وتستخدم الطريقة الاخيرة نفسها في انتاج السترننتيوم والباريوم ، اما الراديوم فيستخرج من التحلل الكهربائي لمغرم كلوريد الراديوم .

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 المناطق .
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 ونتريدات 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 Sr , Ba فتوجد بكميات ضئيلة مع الكالسيوم ولا تبدو ضرورية حياتياً لحد الآن .