

مركبات القلويات الترابية

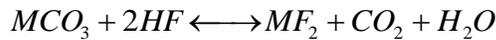
الهيدريدات :-

تحضر هيدريدات كل من المغنيسيوم والكالسيوم والسترونشيوم والباريوم من التماس المباشر بين الهيدروجين والفلز عند درجة حرارة (١٥٠-٢٥٠)° م كما يمكن استخدام الاكاسيد او الهاليدات . هذه المركبات تحتوي على أيون الهيدروجين السالب (الهيدريد) وهي عوامل مختزلة قوية الا انها ليست مثل قوة هيدريدات القلويات كما لا تذوب الهيدريدات في المذيبات العضوية واللاعضوية الاعتيادية .

هاليدات القلويات الترابية :-

١- الفلوريدات

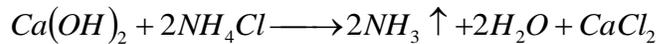
وأهمها فلوريد الكالسيوم وتحضر من تفاعل حامض الهيدروفلوريك (HF) مع كربونات الفلز كما موضح بالمعادلة التالية :-



كما حضرت معقدات فلوريدات لعناصر القلويات الترابية ذات صيغة AMF_3 (A هو عنصر قلوي) ، بالإضافة الى خليط الهالوجينات BaClF و Ba₂ClF₃ وكذلك مركبات ذات صيغة MgF_4^{2-} معروفة .

٢- الكلوريدات

يحضر كلوريد المغنيسيوم من التماس المباشر بين العنصر والكلور . كما ان كلوريد الكالسيوم يكون ناتج عرضي في عملية صولفي (كما مر ذكره في الفصل السابق) :



اما كلوريد السترونشيوم فيحضر من اذابة الكربونات في حامض الهيدروكلوريك . ويحضر كلوريد الباريوم من تفاعل محلول كبريتيد أو كربونات الباريوم مع حامض الهيدروكلوريك (كلوريد الباريوم تعتبر من المواد السامة) . وتحضر البروميديات واليوديدات فتحضر بالطرق السابقة .

سيانيدات القلويات الترابية

- ١- يحضر سيانيد المغنيسيوم من تفاعل المغنيسيوم المقطع الى قطع صغيرة جداً مع سيانيد الامونيوم في سائل الامونيا وتزال الامونيا بتبخيرها تحت ضغط مخلخل .
- ٢- يحضر سيانيد الكالسيوم $[Ca(CN)_2]$ بتسخين سيانمايد الكالسيوم (CaNCN) مع الكربون بوجود كلوريد الصوديوم .
- ٣- سيانيدات بقية العناصر فتحضر من تفاعل سيانيد الهيدروجين مع هيدروكسيد الفلز في الماء أو الايثر الكحولي (petroleum ether) .

أكاسيد وهيدروكسيدات القلويات الترابية

تحضر اكاسيد عناصر القلويات الترابية من تسخين كربوناتها باستثناء المغنيسيوم . وتتفاعل هذه الاكاسيد مع الماء وتحرر حرارة عالية لتكون الهيدروكسيدات . كما يتفاعل اوكسيد المغنيسيوم مع الماء عند سحقه سحقاََ دقيقاً ، كما تتفاعل اكاسيد كل من الباريوم والسترونتيوم مع الاوكسجين مكونة البيروكسيدات . جميع القلويات الترابية تكون البيروكسيدات ذات الصيغة MO_2 وتحتوي على أيون O_2^{2-} . كما ان فوق اوكسيد O_2^- الكالسيوم والسترونتيوم والباريوم حضرت من تفاعل بيروكسيد الهيدروجين مع البيروكسيدات . وتتأكسد أكاسيد الباريوم والسترونتيوم مع الاوكسجين عند درجة حرارة ٥٥٠ و ٤٠٠ م ، اما بيروكسيد الكالسيوم والمغنيسيوم فتحضر من تفاعل بيروكسيد الهيدروجين مع ملح مناسب .

فوسفات القلويات الترابية

تكون عناصر القلويات الترابية العديد من الفوسفات وأهمها فوسفات الكالسيوم والمغنيسيوم .
وفيما يلي أهم فوسفات القلويات الترابية :-

١- المغنيسيوم :- فوسفات المغنيسيوم الهيدروجينية $MgHPO_4 \cdot 3H_2O$ و $MgHPO_4 \cdot 7H_2O$.

٢- السترونتيوم :- فوسفات السترونتيوم الهيدروجينية اللامائية $SrHPO_4$.

٣- الباريوم :- فوسفات الباريوم ثنائي الهيدروجين $Ba(H_2PO_4)_2$ والفوسفات الهيدروجينية $BaHPO_4$.

٤- الكالسيوم :- هنالك (١٥) نوع من الفوسفات منها $Ca(H_2PO_4)_2 \cdot H_2O$ التي تحضر بفعل زيادة قليلة من حامض الفسفوريك على حجر الكلس ثم تجفيفه ، ويستخدم في (Baking Powder) و $Ca(H_2PO_4)_2$ و $CaHPO_4 \cdot 2H_2O$ و $CaHPO_4 \cdot \frac{1}{2}H_2O$ واورثو فوسفات ثلاثي الكالسيوم $3CaO \cdot P_2O_5$ وينصهر تحت درجة حرارة ١١٠٠ °م وقد وجد هذا المركب على سطح القمر خلال رحلة ابولو.

جميع الفوسفات تكون غير ذائبة في الماء الى حد ما مما يزيد من صعوبة تنقيتها .

كبريتات القلويات الترابية

لقد درست كبريتات القلويات الترابية بصورة موسعة وقد ركزت معظم الدراسات حول تميه ومعقدات الملح . لكبريتات المغنيسيوم سبعة أشكال من عدد جزيئات التميه ويوجد احادي التميه وسابع التميه في الخامات الطبيعية . تحضر كبريتات المغنيسيوم من تفاعل حامض الكبريتيك مع أكسيد المغنيسيوم أو هيدروكسيده وتحضر كبريتات المغنيسيوم اللامائية من ازالة الماء من كبريتات المغنيسيوم المتميه بواسطة تسخينها أو بوجود حامض الكبريتيك المركز .

كما حضرت املاح ذات صيغة $MgSO_4 \cdot H_2SO_4$ و $MgSO_4 \cdot 2H_2SO_4$. كما ان هنالك املاحاً

مزدوجة تتكون من العناصر القلوية وكبريتات القلويات الترابية :-

$K_2SO_4 \cdot 2MgSO_4$ و $K_2SO_4 \cdot MgSO_4 \cdot 4H_2O$ و $KCl \cdot MgSO_4 \cdot 3H_2O$ و $K_2SO_4 \cdot MgSO_4 \cdot 6H_2O$ كسماد للنبات وهو حساس لأيون الكلوريد .

كما توجد كبريتات الكالسيوم اللامائية والثنائية التمييه في الصخور الجبسية ، كما يوجد على

شكل جبس باريس (Plaster of Paris) المستخدم في تثبيت العظام المكسورة $CaSO_4 \cdot \frac{1}{2}H_2O$.

كما توجد كبريتات السترونشيوم اللامائية في الخامات وتتفكك عند $(1580)^\circ$ م فاقدة SO_3 . وتستخدم كبريتات الباريوم في تصوير الأشعة الطبية (الأشعة الملونة) ((ان أيون الباريوم سام الا ان كبريتات الباريوم غير ذائبة في الماء الى حد لا نجد لها أي تأثير فسيولوجي على جسم الانسان . وتتفكك كبريتات الباريوم الى اوكسيد الباريوم و SO_3 عند $(1580)^\circ$ م .

اما كبريتات الراديوم فنتج من عملية استخلاصه من خاماته . ان قابلية الذوبان الضئيلة جداً

لكبريتات الراديوم $(1 \times 10^{-4} \text{ غم} / 100 \text{ غم من الماء})$ هي الاساس في فصله عن الباريوم.

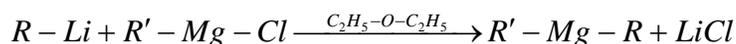
المسحوق القاصر :- $Ca(OCl)_2 \cdot 2Ca(OH)_2$

يعتبر هابيوكلوريت الكالسيوم مصدر مستقر للهابيوكلوريت والكلور الجاهز المستخدم في العديد من التطبيقات وبصورة خاصة تلك التي تعتمد على فعاليتها البكتيرية وكذلك على قابليتها للأكسدة ويطلق عليها أسم (المسحوق القاصر) .

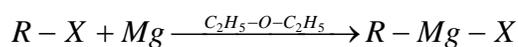
ان السائل القاصر هو محلول لهابيوكلوريت الكالسيوم وكلوريد الكالسيوم ويحتوي على ٨٥-١٠٠ غم / لتر من الكلور الجاهز . ويحضر من امرار غاز الكلور في محلول مائي معلق لهيدروكسيد الكالسيوم فينتج $Ca(OCl)_2 \cdot 2Ca(OH)_2$ الذي يتبلور عند التراكيز العالية منه ويستخدم بصورة خاصة في قصر عجينة الخشب عند صناعة الورق من الخشب .

المركبات العضوية الفلزية للقلويات الترابية :-

ان مشتقات الالكيل والاريل لجميع عناصر القلويات الترابية معروفة باستثناء الراديوم . كما ان مركبات المغنيسيوم العضوية قد درست دراسة وافية نظراً لاهميتها في الكيمياء العضوية. ان الطريقة العامة لتحضير مركبات ثنائي الالكيل للمغنيسيوم هي تفاعل الكيل ليثيوم مع كلوريد مغنيسيوم الالكيل (R-Mg-X) في ثنائي أثيل ايثر .



ان ثنائي أثيل المغنيسيوم مادة بيضاء صلبة ومتعددة (Polymeric) . ان كاشف كرينيارد (Grignard Reagent) هو جزيئات R-Mg-X الذائبة في الايثر قد حضر بالتفاعل المباشر بين المغنيسيوم وكلوريد الالكيل أو الاريل :-



(حيث ان X هو عبارة عن هالوجين) .