

الباب الثالث

عناصر المجموعة الأولى

الباب الثالث

" عناصر المجموعة الأولى "

الصفات العامة للمجموعة :-

تحتوي ذرات العناصر القلوية علي الكترون واحد في مدارها الخارجي . حيث ان هذا الالكترون يجذب كثيراً عن جذب النواة لذا نجد أن طاقات التأين **Ionization Energy** لهذه العناصر منخفضة ، مقارنة بطاقات التأين للعناصر الأخرى . بينما نجد أن طاقة تأين السيزيوم هي أقل طاقة تأين أولي من أي عنصر آخر معروف ولكن طاقة التأين الثاني تكون عالية بعشرة أضعاف طاقة التأين الأولي . كما أن العناصر القلوية بصورة عامة تظهر حالة تأكسد احادية موجبة لفقدانها الالكترون الخارجي بسهولة . وبالنظر للتشابه في التركيب الالكتروني لهذه العناصر نجد أن العناصر القلوية تتشابه كثيراً في خواصها الكيماوية .

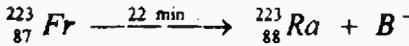
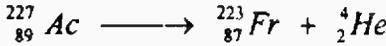
ونجد في الجدول التالي بعض الخصائص العامة للفلزات القلوية وهذه الفلزات القلوية مواد لينة لماعة وشديدة التأكسد نظراً لفاعليتها الشديدة . وبذا فهي غير موجودة بصورة حرة في الطبيعة . وهي تتفاعل بشدة مع الماء ولذلك نجد أنها موجودة في مياه البحار علي شكل أملاح كلوريدات ، ولنفس السبب فان العناصر القلوية هي من مكونات الصخور التي يمكن اعتبارها مركبات للعناصر القلوية التي تشمل علي السيلكون والأكسجين والأمونيوم تكونت نتيجة لتبخر البحار في الأزمنة الجيولوجية القديمة .

كما أن الترسبات الملحية تعد مصادر مهمة للعناصر القلوية . إن كلاً من ليوني للصوديوم والبوتاسيوم عناصر مهمة في الخلايا الحية وهي تدخل في تركيبها وتؤثر علي أفعالها ، كعمليات الضغط الأسموزي في الخلية وفاعلية الأنزيمات فان البوتاسيوم

صفات الفلزات القلوية

فرانسيوم	سيزيوم	رابيديوم	بوتاسيوم	صوديوم	ليثيوم	الصفات
87	55	37	19	11	3	العدد الذري
$6s^2 6p^6 7s^1$	$5s^2 5p^6 6s^1$	$4s^2 4p^6 5s^1$	$3s^2 3p^6 4s^1$	$2s^2 p^6 3s^1$	$1s^2 2s^1$	التوزيع الخارجي للإلكترونات
223	133	85.87	39.40	23	6.7	عدد الكتلة للنظائر الطبيعية
-	132.91	85.48	38.096	22.997	6.940	الوزن الذري
-	1.90	1.532	0.862	0.971	0.535	كثافة الصلب
-	69.95	55.80	45.36	23.68	12.97	الحجم الذري للصلب
-	28.45	39.0	63.5	97.9	179	درجة الانصهار
-	670	700	757.5	882.9	1336	درجة الغليان
-	3.893	4.176	4.339	5.138	5.390	جهد التأين و e_r
-	63	70	77	97	123	حرارة التميؤ لأيونات الفلز
-	0.7	0.8	0.8	0.9	1.0	الكهربية السالبة
القطر A						
-	2.35	2.16	2.025	1.572	1.225	M
-	1.69	1.48	1.33	0.95	0.60	M
جزئية الفلز ، M_0						
-	10.4	11.3	11.8	17.5	27.2	طاقة الرابطة
-	4.55	-	3.91	3.08	2.67	مسافة الرابطة الملاحظة
-	4.70	4.32	4.06	3.14	2.66	مسافة الرابطة المحسوبة

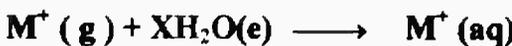
والصوديوم فقط يوجدان بنسبة عالية في القشرة الأرضية الطبيعية حيث عن الصوديوم يكون 2.83 % والبوتاسيوم 2.53 % أما بقية العناصر القلوية فهي أقل وجوداً فالليثيوم يكون $10^{-30} \times 6.5$ % والريديوم $10^{-20} \times 3.1$ % والسيزيوم $10^{-40} \times 7$ % أما الفرانسيوم فيكون في الطبيعة من اشعاع عنصر الأكتينوم لدقائق ألفا ، والفرانسيوم المتكون ذي عمر نصف 22 دقيقة يطلق أشعة β يعطي عنصر الراديوم المشع كما يلي :



ووجد أن مركبات هذه العناصر بصورة عامة أيونية ولكن هناك بعض المركبات العضوية - الفلزية تكون ذات طبيعة تساهمية حيث تتسم طبيعة الروابط المتكونة من ارتباط العناصر الفلزية القلوية مع اللجنادات الأحادية **Monodentata ligands** أو اللجنادات الكليية **Chelatay liganda** ببعض الخصائص التساهمية ولو بنسبة ضئيلة جداً . وتظهر الصفات التساهمية بصورة واضحة في الجزيئات الثنائية للفلزات القلوية M_2 في حالاتها البخارية .

ومن الملاحظ أن فعالية العناصر القلوية تزداد بزيادة العدد الذري حيث أن جهد التأين يقل كلما زاد العدد الذري للعنصر القلوي ، فعنصر السيزيوم يعد عظمي هذا الأساس أكثر هذه العناصر فعالية في حين يعد الليثيوم أقلها فعالية . كذلك فإن حجوم الذرات للعناصر القلوية تزداد بزيادة العدد الذري ويعد العنصر القلوي أكبر عناصر دورته حجماً سواء في حالته الذرية أو الأيونية .

ومن ذلك يتبع أن مقدار تركيز الشحنة على الحجم قليل نسبياً ، أي : أن القابلية الاستقطابية لهذه العناصر قليلة فهي لا تميل لهذا السبب إلى تكوين أيونات معقدة ، ولنفس السبب فإن طاقات تميؤ **Hydration Energy** لهذه العناصر تكون قليلة .



وبالنظر الي الجدول السابق نجد بصورة عامة أن هناك علاقة وثيقة بين تغير العدد الذري والحجم من جهة وبين الصفات الكيميائية والفيزيائية لهذه العناصر من جهة أخرى وعموماً فإن ازدياد الحجم الذري للعناصر القلوية يؤثر في نقصان التدريجي للقوة الاستقطابية لذرة العنصر وهذا يؤدي الي نقصان في طاقة الرابطة التساهمية للجزيئات الثنائية الذرة M_2 . وبالمثل تقل طاقة الشبكية البلورية **Lattice Energy** لمعظم أملاح الفلزات القلوية بازدياد الحجم الذري والعدد الذري وعلي هذا الأساس نجد نقصاناً في طاقات التميؤ للعناصر القلوية .

وعلي ذلك يكون لليثيوم أكبر طاقة تميؤ من بقية عناصر المجموعة . ووجد أن درجات انصهار وغلجان عناصر المجموعة تقل بازدياد الحجم الذري أو العدد الذري وكذلك سهولة التجزؤ الحراري **Thermal decomposition** لنترات و كربونات هذه العناصر .

وكما علمنا فان فعالية هذه العناصر تجاه المواد الكيماوية ما عدا تفاعلها مع النيتروجين تزداد من عنصر الليثيوم الي عنصر السيزيوم . فالمعروف ان الليثيوم يتفاعل ببطء في حين يتفاعل الصوديوم بحدة ويحدث عنصر البوتاسيوم نهياً عند تفاعله مع الماء أما عنصر الرينيوم والسيزيوم فيحدث كل منهما انفجاراً عند تفاعله مع الماء . ونتيجة لكون عنصر الليثيوم هو أصغر العناصر حجماً لذا فقد أصبح ذا استقطابية عالية وذلك لكون قوة الاستقطاب في عنصر ما هي مقدار تركيز الشحنة أي (مقدار الشحنة / الحجم) وبذلك فقد أصبح عنصر الليثيوم الذي يقع في أعلى المجموعة يشذ في كثير من صفاته عن بقية عناصر المجموعة في حين نجد أن هناك تشابهاً بين عنصر الليثيوم وصفات عنصر المغنسيوم الذي يقع في مجموعة العناصر الترابية (IIA) .

ويعود هذه التشابه بين صفات هذين العنصرين الي ما نكرناه في قوة الاستقطاب حيث يتشابه العنصران من حيث انصاف أقطارهما وبذلك تتشابه نسبة الشحنة الي الحجم ، أي ان قوة استقطاب العنصرين متقاربة . وفيما يأتي أهم

الخصائص التي يشذ فيها عنصر الليثيوم عن بقية عناصر المجموعة وأوجه التشابه مع صفات عنصر المغنسيوم .

1- تكون درجات انصهار وغلجان عنصر الليثيوم عالية مقارنة مع درجات انصهار بقية العناصر القلوية وغلجانها ويكون عنصر الليثيوم ذا صلابة أكثر من بقية عناصر المجموعة .

2- يظهر الليثيوم ميلاً للذوبان في المذيبات وتكوين مركبات روابطها طبيعة تساهمية في الغالب على غرار الهيدروجين . ومثال ذلك غاز فلوريد الهيدروجين وفلوريد الليثيوم LiF .

3- يتحد الليثيوم مع النتروجين في درجة حرارة 45°م وتتكون بذلك بلورات حمراء من نتريد الليثيوم Li_3N وعلى نفس الغرار يتحد عنصر المغنسيوم مكوناً نتريد المغنسيوم Mg_3N_2 ان هذا الاتحاد يكون بطيئاً في درجات الحرارة المنخفضة ولكنه يزداد بارتفاع درجة الحرارة (2.00 م) وبذا فان كلا من عنصر الليثيوم والمغنسيوم يستعمل لازالة النيتروجين من الغازات الأخرى .

4- تحل العناصر القلوية فيما عدا عنصر الليثيوم محل ذرة الهيدروجين الحامضية للمركب $\text{C}_6\text{H}_5\text{C} \equiv \text{CH}$ محررة غاز الهيدروجين .

5- ان منصهرات العناصر القلوية تمتزج مع بعضها الا ان منصهر الليثيوم لا يمتزج مع أي من عناصر المجموعة فيما عدا الصوديوم وفوق درجة 380°م .

6- ان خاصية ايون الليثيوم كونه صغيراً جداً وتتركز عليه شحنة عالية جعل مركباته تشذ بالمقارنة مع مركبات عناصر المجموعة فنجد ان ايون الليثيوم الصغير يكون مركبات مستقرة مع الأيونات السالبة الصغيرة الحجم

بسبب كون طاقة الشبكية عالية علي نقيض ذلك فان المركبات الأيونية المتكونة من أيونات سائبة كبيرة الحجم لا تكون مستقرة لضعف قوة الرص **Packing** بين تلك الأيونات الكبيرة جداً والصغيرة جداً . حيث أن هيدريد الليثيوم ثابت في درجات الحرارة العادية ولا يتجزأ الا في درجات الحرارة العالية (955 ° م) .

7- يتجزأ هيدروكسيد الليثيوم في درجة الحرارة الحمراء في حين تتسامى بقية هيدروكسيدات العناصر القلوية . ويكون هيدروكسيد أقل نوباناً من بقية هيدروكسيدات العناصر القلوية .

8- تكون كربونات الليثيوم أقل ثباتاً مقارنة بقية كربونات الفلزات القلوية .

9- ان أملاح الليثيوم والمغنسيوم تتشابه من حيث قابلية نوبانها في الماء . وأن فلوريد الليثيوم علي سبيل المثال أقل نوباناً في الماء ويمكن ترسيبه من محلول فلوريد الأمونيوم . ان أملاح الليثيوم تختلف عن بقية العناصر القلوية بصورة عامة من حيث قابلية نوبانها . نجد مثلاً ان كلاً من كلوريد الليثيوم **LiCl** وبرومييد الليثيوم ويوديد الليثيوم وكلورات الليثيوم تذوب جميعها في المذيبات العضوية كالاسيتون والكحول الأثيري وخالات الأثير . أما كلوريد الليثيوم فيذوب في البنزين .

وتختلف بركلورات الصوديوم عن بركلورات الليثيوم بأن الملح الأول أقل نوباناً ونقل كثيراً في الذوبان كل من بركلورات الرينيوم والسيزيوم عن قابلية نوبان بركلورات الليثيوم . وتفسر قابلية نوبان بركلورات الليثيوم ال زيادة قابلية الذوبان لأيون الليثيوم . ان أملاح كبريتات العناصر القلوية فيما عدا كبريتات الليثيوم تكون أملاحاً مزبوجة علي غرار الملح المزبوج $K_2Al_2(SO_4)_4 \cdot 24 H_2O$ والمعروفة بالشب (**Alum**) . وبالنظر للطبيعة المساهمية لهاليدات والكيلات الليثيوم والمغنسيوم فان هذه المركبات تذوب في المذيبات العضوية .

هذه بصورة عامة بعض الملاحظات علي صفات العناصر القلوية ومركباتها مقارنة بعنصر الليثيوم ومركباته . يضاف الي ذلك أن هناك بعض الأيونات الموجبة الأحادية الشحنة يكون لها أنصاف أقطار مشابهة لأنصاف أقطار الأيونات القلوية وذلك مما أدى الي التشابه في السلوك الكيميائي لهذه الأيونات المذكورة مع أيونات العناصر القلوية .

وعلي سبيل المثال هناك تشابه في السلوك الكيميائي لأيون NH_4^+ (الذي يتشابه نصف قطره مع نصف قطر أيون البوتاسيوم) مع أيون البوتاسيوم K^+ حيث نجد أن نوبان أملاح الأمونيوم NH_4^+ وتركيبها البلوري يتشابه مع أملاح أيون البوتاسيوم . كذلك هناك تشابه بين أيون الثاليوم Ti^+ وأيون الرينيوم Rb^+ من حيث الأيونين فمثلاً ان كلاً من هيدروكسيد الثاليوم والرينيوم يمتص CO_2 من الجو ويكون كربونات الفلز . كذلك فان الكاتيون $[(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{CO}]^+$ يسلك سلوك الفلزات القلوية فهو يكون قاعدة قوية $[(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{CO}]^+\text{OH}$ تمتص CO_2 مكوناً أملاحاً غير ذاتية .

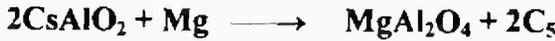
طرق تحضير الفلزات القلوية واستعمالاتها :-

يحضر كل من الليثيوم والصوديوم بطريقة التحلل الكهربائي لمنصهرات أملاحهما أو لمنصهر مزيج ملحي ذي درجة حرارة منخفضة . ان كلوريد الصوديوم ينصهر في درجة 800 ° م ولكن إضافة أملاح أخرى مثل كلوريد الكالسيوم أو كربونات الصوديوم يؤدي الي تخفيض درجة انصهار المزيج .

وعلي أي حال من البوتاسيوم والرينيوم والميزيوم تحضر بطريقة اختزال كلوريداتها بالنظر لكون منصهرات هذه العناصر ذات درجة منخفضة لا يمكن تحضيرها بطريقة التحلل الكهربائي . ان اختزال كلوريدات الفلزات الأخيرة يتم في درجة عالية ونحت ضغط مخلخل كما في التفاعلات الآتية :



ويحضر السيزيوم باختزال ألومنيات السيزيوم CsAlO_2 كما في التفاعل الآتي :



ان جميع الفلزات القلوية تكون بيضاء ذات لمعان فضي عدا عنصر السيزيوم فيكون أصفر ذهبياً وتتم تنقية هذه الفلزات بطريقة التقطير التجزيئي كما أن عنصر الفرانسيوم كما نعلم يتكون من التحلل الإشعاعي لعنصر الأكتينيوم 227 وأن الفرانسيوم 223 المتكون هو أحد النظائر المشعة للفرانسيوم ويكون ذا عمر نصف 22 دقيقة حيث يطلق أشعة β .

ويكون لليثيوم نظيران ${}^6\text{Li}$ ونسبة وجوده (7.3 %) و ${}^7\text{Li}$ ونسبة وجوده (92.7 %) وتوجد نظائر مشعة لكل من البوتاسيوم والريديوم . وأن البوتاسيوم ${}^{40}\text{K}$ يتحلل إشعاعياً بإطلاقه أشعة بيتا ويكون عمر النصف لهذا النظير يساوي 1.3×10^6 سنة . أما عنصر الريديوم فيوجد له نظيران أحدهما الريديوم ${}^{87}\text{Rb}$ ونسبة وجوده (28 %) وهو مشع حيث يطلق أشعة بيتا ويكون عمر النصف لهذا النظير يساوي 6×10^{10} سنة .

ان فلز الصوديوم يستعمل بكميات كبيرة بصفة عامل مختزل قوي حيث يستعمل في كثير من الصناعة كالأصباغ العضوية والعقاقير وكذلك في اختزال مركبات بعض العناصر وتحويلها إلى فلزات حرة . ويستعمل الصوديوم عاملاً لإنترزاغ الماء وفي الحصول على الكثير من المنبيات العضوية الخالية من الماء . ويستعمل الصوديوم في تحضير العديد من المركبات منها سيانيد الصوديوم وبيروكسيد الصوديوم وفي تحضير رابع أثيرات الرصاص . ويستعمل في صناعة المبانك وبالامكان عمل سبيكة سائلة من الصوديوم والبوتاسيوم تكون نسبة البوتاسيوم فيها 77.2 % ان

الحرارة النوعية لهذه السبيكة عالية وتكون ذات مدى سيولة واسع مما يجعل استعمالها مفيداً كمبرد في المفاعلات النووية .

ويمكن ان يستعمل الصوديوم لوحده لنفس الغرض حيث أن عنصر الصوديوم يستعمل في تحضير ملغم الصوديوم المعروف في قوة اختزاله وأهميته حيث يمكن استعماله في المحاليل المائية . ونظراً لمعدل انتقال الحرارة في الصوديوم فإنه يستعمل مبرداً في الفولاذ المستعمل في ماكنات الطائرة خاصة إذا استعمل منصهره في وسط الـ Valres ويمنع ارتفاع درجة الحرارة وكذلك فإن بخار الصوديوم في المصابيح يعطيها لوناً أصفر قوياً يستعمل في إضاءة الطرق الخارجية .

ان استعمال الصوديوم في كثير من هذه النواحي جعل استعمال البوتاسيوم أقل خطراً بسهولة إنتاج الأول . ان الليثيوم يستعمل عاملاً مجففاً وفي تنقية الفلزات وان الليثيوم له قابلية للاتحاد مع الهيدروجين وتكوين الهيدريدات ومع الأكسجين والنيتروجين والكبريت بين أهميته في استعماله في أنصهار المعادن وتنقيتها ويستعمل الليثيوم في كثير الطرق الكيميائية العضوية . وبالنظر لتأثر السيزيوم بالضوء فإنه يستعمل في صناعة الخلايا الضوئية .

محاليل الفلزات القلوية في سائل الأمونيا :-

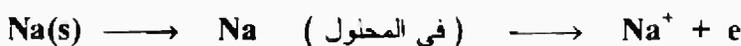
عند إضافة قطعة صغيرة من فلز قلوي في سائل الأمونيا يتحول اللون العديم الي لون أزرق في يادئ الأمر وعند إضافة زيادة من الفلز القلوي فإن اللون يتحول الي أزرق غامق برونزي ينفصل عن اللون الأزرق ويتحول أخيراً الي لون برونزي . ولقد وجد أن هذا للسائل الناتج موصل جيد للكهربائية وعند تبخر الأمونيا يعود الفلز الي ما كان عليه أول الأمر .

وهذه الظاهرة بدت محيرة للطماء ولن لصن لتفسير لهذه الظاهرة اعتمدت تأين الفلز أساساً وتحوله الي كاتيون Cation واعطائه الي للكترونات . ان الالكترونات التي يطلقها الفلز تحاط بمجموعة من جزيئات المنذب وقد عرف

الالكترونات المحاط بهذه الجزيئات بالالكترونات الذائبة **Solvated el.** ويمكن توضيح ذلك بالمعادلة الآتية :



ان هذا الالكترون الذائب يكون ذا عمر طويل نسبياً وقد شخص اللون الأزرق بملاحظة الامتصاص في منطقة الطيف بحدود **15000 A** . وبما أن الأيونات الفلزية عديمة اللون وبذا فإن اللون الأزرق يعود الي الالكترون الذائب وان دراسات طيف الرنين المغناطيسي **NMR** والالكتروني **ESR** اثبتت وجود الالكترونات المعزولة ولكن ظاهرة نقصان بارامغناطيسية المحلول بزيادة التركيز فسرت علي أساس تكوين فصائل دايا مغناطيسية **Diamagnetic** تحوي علي أزواج الالكترونات ويمكن توضيح ذلك في المعادلة الآتية :



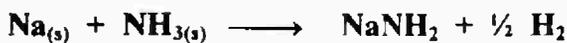
ان اشتراك الالكترونات مع جزيئات الأمونيا المحيطة بها نوبان الأيونات الفلزية أصبح موضع نقاش ولكن أحسن التفسير فناعة هو ان الالكترونات غير متمركزة ولكنها عائمة فوق حجم كبير من جزيئات المذيب المحيطة به مظهرة استقطاباً الكترونياً حيث أن الالكترون محصور في مجال محصلة الاستقطاب ونتيجة للتآفر الحادث بين هذه الالكترونات والكترونات جزيئات المذيب يحدث تباعد بينها وتكوين فجوة ذات أقصى احتمالية لوجود الالكترونات قدرت بحدود **3.0 - 3.4 A°** .

ان اعتماد فكرة الفجوة هذه يتفق مع حقيقة كون كثافة المحاليل الناتجة من اضافة الفلزات القلوية هي أقل كثافة من سائل الأمونيا الأصلي نظراً لوجود هذه الفجوات وازدياد حجم المحلول بمقدار أكثر مما هو متوقع عند اضافة حجوم الفلز والمذيب ، تنوب الفلزات القلوية ودرجات متفاوتة في الأمينات الأخرى . ان كلا من الصوديوم والبوتاسيوم يذوب في سائل أميد

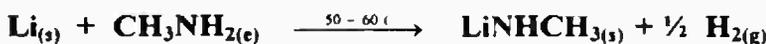
الفوسفور Hexamethyle phosphor amide كما أمكن الحصول علي محاليل ثابتة عند اذابة كل من البوتاسيوم والريديوم والميزيوم في التتراهيدروفيوران (THF) .

ان أهمية محاليل الأمونيا والأمينات للفلزات القلوية يكمن في كونها تعتمد اساساً في كثير من التحضيرات العضوية واللاعضوية . ان محلول فلز الليثيوم ذو حساسية عالية للاختزال . كما ان كلا من البيثيوم والمثيل أمين Methyl amine اظهرا قوة لاختزال الحلقات الأروماتية والأوليفيات الأحادية الحلقية Aromatic rings & Cyclie mono lefvers .

ويعد محلول الصوديوم في سائل الأمونيا أكثر شيوعاً من حيث استخدامه لأغراض التحضير حيث يستعمل في تحضير أميد الصوديوم بوجود آثار من أملاح كلوريد الحديدك بوصفه عاملاً معجلاً ويتم التفاعل كيمو ضوئياً كما يلي :



وبالمثل يتفاعل الليثيوم مع الأمينات كما يلي :



ويستخدم ثاني الكيل أميد الليثيوم Dialkyl lithium amide بصورة واسعة في تحضير المركبات المحتوية الرابطة M - NR₂ كما هو واضح في المعادلة الآتية :



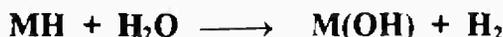
مركبات العناصر القلوية :

1- هيدريدات الفلزات القلوية :

عند تسخين الفلزات مع غاز الهيدروجين تتكون مركبات بلورية بيضاء ذات صيغة عامة MH تعرف بالهيدريدات



ان قوة الفلزات الاختزالية تؤدي الي اختزال الهيدروجين الي H^- وتكوين هذه المركبات ذات الطبيعة الأيونية والشبيهة بالملاح . كما ان تركيب الهيدريدات يشبه التركيب البلوري لملاح الطعام وهي توصل التيار الكهربائي في حالاتها المنصهرة حيث تحرر الهيدروجين علي القطب الموجب ويترسب الفلز علي القطب السالب وهذا يوضح ان الهيدريدات مكونة من الفلز الموجب وأيون الهيدروجين السالب H^- . ان الهيدريدات هي عوامل مختزلة قوية حيث تتفاعل بشدة مع الماء وتحرر غاز الهيدروجين مع تكوين هيدروكسيد الفلز القلوي .



2- النيتريدات والمركبات النيتروجينية :

يحضر نتريد الليثيوم Li_3N من تسخين الليثيوم مع غاز النيتروجين ويعطي مسحوقاً أحمر غامقاً . أما بالنسبة لنتريدات الفلزات القلوية الأخرى كتنتريد الصوديوم Na_3N فيحضر من إذابة الصوديوم مع أزيد الصوديوم NaN_3 في سائل الأمونيا وبعد أن يتبخر سائل الأمونيا نحصل علي مادة صلبة حمراء من نتريد الصوديوم كما في التفاعل الآتي :

نجد ان نتريد الصوديوم يتجزأ في درجة 150 م ليعطي هيدريد الصوديوم والأمونيا :

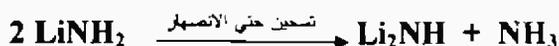


وكذا نتريد الليثيوم يكون ذا طبيعة أيونية وهو أكثر ثباتاً من بقية نتريدات الفلزات القلوية .

لقد علمنا أن العناصر القلوية عند تسخينها مع الأمونيا تعطي بلورات بيضاء لأמידات هذه الفلزات MNH_2 لا تنوب هذه الأميدات في المنذبات العضوية وإنما تتحلل في الماء البارد لتعطي الأمونيا كما يلي :



وعند تسخين أميد الليثيوم $LiNH_2$ تحت ضغط مخلخل فهو يعطي أميد الليثيوم Li_2NH Lithium imidi :



توجد نترات الصوديوم $NaNO_3$ في أنحاء مختلفة في العالم وخاصة بكميات كبيرة في شيلي وعلي هذا الأساس تعرف بملح شيلي وتعد هذه النترات مصدراً لتحضير حامض النتريك والمركبات النيتروجينية الأخرى وتعد نترات البوتاسيوم . وكما استعملنا قديماً ذات أهمية في صناعة البارود الذي يتكون من مزيج من نترات البوتاسيوم والكبريت والكربون . حيث تعد نترات البوتاسيوم عاملاً مؤكسداً جيداً عند اشتعال البارود يؤدي الي حدوث حجوم كبيرة وحرارة من الغازات وهي ثاني أكسيد الكبريت وأول أكسيد الكربون وثاني أكسيد الكربون والنيتروجين . ويمكن تحضير نترات البوتاسيوم من كلوريد البوتاسيوم كما في التفاعلات الآتية :



ونستعمل نترات البوتاسيوم سماً كيميائياً ومصدراً للنباتات الخضراء . ولقد وجد ان نترات الصوديوم والبوتاسيوم والريديوم والسييزيوم تتجزأ معطية

النتريتات **Nitrites** والأكسجين بينما تتجزأ نترات الليثيوم معطية أوكسيد الفلز والأكسجين والنترجين .

3- أكاسيد الفلزات القلوية :

ان عنصر الليثيوم هو الوحيد من بين العناصر القلوية الذي يتحد مباشرة مع الأوكسجين ليكون أوكسيد الليثيوم كما يلي :



في حين تحصر الأكاسيد المماثلة للصوديوم والبوتاسيوم من تسخين نترات هذه الفلزات أو الأكاسيد الفوقية لها كما يلي :



عند تسخين فلز الصوديوم في وفرة من الأوكسجين أو الهواء فإنه يعطي بيروكسيد الصوديوم Na_2O_2 بينما يكون في حالة تسخين البوتاسيوم الريدوم والسيزيوم فوق الأكاسيد **Superoxides** ذات القانون العام MO_2 .

أما بيروكسيد الليثيوم فيحضر من ترسيبه مع H_2O_2 من هيدروكسيد الليثيوم الكحولي . ويمكن تخفيف الراسب فوق حامض أوكسيد الفوسفور P_2O_5 ليعطي بيروكسيد الليثيوم اللامائي Li_2O_2 وهذا يتجزأ سريعاً وذلك لتأثير الشحنة الموجبة القوية حول أيون الليثيوم لاستقطاب الشحنة السالبة O_2^{2-} وبذا فإنها تمنع انتشارها حول ذرتي الأوكسجين . وان مجال الشحنة حول أيون الصوديوم أضعف مما هو في الليثيوم وبذا فهو يسمح بتكوين البيروكسيدات ولكنه من ناحية أخرى يعد أقوى من مجال الشحنة في البوتاسيوم والريدوم والسيزيوم وهذا يمع تكوين فوق الأكاسيد التي تمثل لتكوينها الفلزات الأخيرة نتيجة لضعف مجال الشحنة الموجبة الواحدة بالنسبة لما هو في الصوديوم والليثيوم .

ان فوق الأكاسيد للفلزات المذكورة لها منظومة شبكية شبيهة بمنظومة كربيد الكالسيوم CaC_2 التي تكون هرمياً رباعياً حيث ان الأيون السالب O_2 له الكترون منفرد حيث تظهر بارامغناطيسية هذا الأيون في الفلزات القلوية التي تعد قليلة من هذه الناحية .

وان البيروكسيدات $K_2O_2 \cdot Rb_2O_2 \cdot Cs_2O_2$ يمكن الحصول عليها من تجزؤ فوق الأكاسيد للفلزات المذكورة وعلى سبيل المثال أمكن الحصول على Cs_2O_2 من تسخين Cs_2O الي حوالي درجة 330 م . القلوية في الماء وتكون هيدروكسيدات الفلزات كما في المعادلة الآتية :



أما البيروكسيدات فتعطي بيروكسيد الهيدروجين عند ذوبانه في الماء ولكن فوق الأكاسيد فانها تحرر الأوكسجين عند تفاعلها مع الماء



ان بيروكسيد الصوديوم مادة صلبة بيضاء ويعد أهم الأكاسيد للفلزات القلوية ونو أهمية تجارية حيث يستعمل عاملاً مؤكسداً فورياً ومصدراً للحصول على الأوكسجين وبيروكسيد الهيدروجين .

4- الهاليدات :-

ان هاليدات العناصر القلوية تعد مثلاً للمركبات الأيونية فيما عدا يوريد الليثيوم وهذا ناتج من كونها تتألف من العناصر القلوية ذات الموجبة العالية والهالوجينات ذات السالبة لقلوية ولكن يوريد الليثيوم على عكس ذلك يعد تساهمياً الي حد ما . وان أيون الليثيوم ذو قوة استقطابية عالية حيث هو أصفر ليون موجب في الفلزات لقلوية كما أن أيون اليود هو أكبر أيون بسيط سالب وأسهل استقطاباً . أن جميع الهاليدات عدا فلوريد

الليثيوم تذوب في الماء وان عدم ذوبان فلوريد الليثيوم يعود الي كبر طاقة الشبكية البلورية الناتجة من اتحاد الأيون الصغير الموجب لليثيوم وأيونات الفلور الصغيرة .

والملاحظ في جميع فلوريدات الفلزات القلوية فإن حرارة التكوين تقل كلما ازداد العدد والحجم النري للفلز القلوي بينما يحصل العكس في بقية هاليدات الفلزات القلوية كما في الجدول التالي :

حرارة تكوين هاليدات الفلزات القلوية (كيلو سعر / مول)

الفلز	الفلوريد	الكلوريد	البروميد	اليوديد
Li	144.7	97.5	83.7	65.0
Na	136.6	98.2	80.3	69.5
K	134.5	104.9	94.2	78.9
Rb	132.8	104.9	96.1	80.8
Cs	131.5	106.6	97.5	83.9

ونلاحظ ان الشدود في فلوريدات الفلزات القلوية يعود مرة أخرى الي كبر طاقة الشبكية **Lattice Energy** . وتم ملاحظة نفس العلاقة مع الأيونات السالبة الصغيرة الأخرى كالهيدريد H^- أو النتريد N^{3-} أو الكاربيد C^{2-} أو الأوكسيد O^{2-} .
والجدول التالي بين طاقات الشبكية لهاليدات الفلزات القلوية والمحسوبة حسب طريقة بورن - هابر **Born - Haber cycle** والتي توضح علاقة طاقة الشبكية مع نوع هاليد الفلز القلوي .

طاقات الشبكية لهاليدات الفلزات القلوية

اليونيد	البروميد	الكلوريد	الفلوريد	الفلز
170.7	183.1	193.3	240.1	Li
160.8	171.7	180.4	215.0	Na
149.0	157.8	164.4	190.4	K
144.2	152.5	158.9	181.8	Rb
136.1	143.5	148.9	172.8	Cs

ونتيجة لكبر طاقات الشبكية **Lattice Energies** لفلوريدات الفلزات القلوية عموماً نجد أنها لا تميل الي تكوين متعدد الهاليد الثابت **Polyhalids** في حين تميل الكلوريدات الي تكوين متعدد الهاليد وبصورة أكبر البروميدات واليوديدات وبعبارة أخرى ان تكوين متعدد الهاليد يزداد بنقصان طاقة الشبكية (**Lattice energy**) وعلى هذا الأساس ، كما يبدو من الجدول التالي ان يوديد السيزيوم أكثر هاليدات الفلزات القلوية ميلاً لتكوين متعدد الهاليد ، ولهذا يتفق مع النتائج العملية لدراسة الثابت الحراري **Thermal Stability** لعدد من متعدد الهاليد للفلزات القلوية كما في الجدول التالي :

كما ان عنصري الليثيوم والصوديوم لا يكونان مركبات ثالث اليوديد I_3^- في حين يكون البوتاسيوم مركباً أحادي لتثبيو H_2O . KI_3 وهو ثابت في درجة 25 م وعند فقدان لجزيئة الماء فان ذلك يرافقه فقدان اليود وكما يبدو من الجدول السابق أن كلا من الريديوم والسيزيوم يكونان مركبات ثابتة ولا مائية .

حرارة التثبيت لبعض متعدد الهاليدات

درجة حرارة التجزؤ تحت ضغط m 760 C	المركب
250	Cs I ₃
192	Rb I ₃
142.5	Cs Br ₃
105.5	Rb Br ₃
201.5	Cs Br I ₂
242.5	Cs Br ₂ I
186.5	Rb Br ₂ I
209	Cs Cl ₂ I
151	Rb Cl ₂ I
124	Cs Cl Br ₂
81	Rb Cl Br ₂
138	Cs Cl ₂ Br
93	Rb Cl ₂ Br

المركبات العضوية الفلزية :

ان المركبات العضوية الفلزية لعناصر المجموعة الأولى تشكل حقلاً مهماً في هذا النوع من الكيمياء والتي تشمل مركبات تحتوي علي ترابط مباشر بين الكربون وعنصر آخر ذي سالبية أقل من الكربون وبصورة عامة يمكن تصنيف المركبات العضوية الفلزية لعناصر المجموعة الأولى إلي ثلاثة أنواع :

- أ- الألكيلات والأريلات للفلزات القلوية وتكون عديمة اللون وذات طبيعة تساهمية .
- ب- مركبات أيونية ملونة ومن أمثلتها $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2^-\text{Na}^+$.
- ج- المركبت الأيونية غير الملونة ومثال ذلك $\text{Na}^+\text{C}_5\text{H}_5$ ان مركبات الليثيوم والصوديوم هي أكثر هذه الأنواع أهمية من بين عناصر المجموعة . وان مر بين الاستعمالات الهامة لعنصر الليثيوم في الصناعة والتحضيرات الكيميائية هو استعماله في تحضير العديد من مركبات الليثيوم العضوية . ان الكيالات واريالات الليثيوم تتشابه بصورة عامة مع كواشف جرينارد رغم أنها أكثر فعالية منها . ان أفضل الطرق للحصول علي هذا النوع من المركبات يتم باستعمال كلوريد الألكيل أو الأريل في مذيب عضوي كالبنتزين أو الأيثر البترولي **Petroloum ether** .