

الباب الرابع  
عناصر المجموعة الثانية



## الباب الرابع

### " عناصر المجموعة الثانية "

#### الصفات العامة للمجموعة :-

تتمثل عناصر المجموعة الثانية بالبريليوم (Be) والمغنيسيوم (Mg) والكالسيوم (Ca) والسترونثيوم (Sr) والباريوم (Ba) والراديوم (Ra) ، وتشابه هذه العناصر في بعض من خواصها لعناصر الفلزات القلوية (المجموعة الأولى B ، Alkali metals) وتختلف عنها في البعض الآخر نتيجة / اختلاف عدد الكترونات التكافؤ في عناصر المجموعتين. ويتمثل الترتيب الإلكتروني لها في حالة الاستقرار (ground state) بترتيب أقرب غاز نبيل مع وجود الكترولين في أوربيتال S الخارجي ، من السهل فقدانها لتكوين حالة انتأكس ثنائية الشحنة الموجبة ( $M^{2+}$ ) .

يوضح الجدول التالي الترتيب الإلكتروني مع بعض الخواص الفيزيائية المناسبة لهذه العناصر. وباختصار يعد البريليوم فريداً في سلوكه الكيميائي حيث تتغلب على خواصه الصفات التساهمية. أما كيمياء المغنيسيوم فهي وسط بين البريليوم وبقية العنصر الثقيلة في المجموعة ، ولكنه لا يتشابه كثيراً مع العناصر الثقيلة الأيونية كما هو متوقع من تشابه عناصر المجموعة الأولى ، الصوديوم والبوتاسيوم والريديوم والسيزيوم مع بعضها ، حيث ان له قابلية كبيرة على تكوين الروابط التساهمية كما يمكن ترسيبه على شكل هيدروكسيد من المحاليل المائية في حين تكون هيدروكسيدات العناصر الأخرى معتدلة الذوبان في الماء.

ونجد أن انصاف الاقطار الذرية لهذه العناصر اصغر مما هي عليه لفلزات المجموعة الاولى بالمقارنة بسبب الزيادة بالشحنة الموجبة للنواة وبما أن عدد

الكترونات التكافؤ في هذه العناصر هو ضعف عددها في فلزات المجموعة الأولى ، لذلك فإن لها درجات الانصهار وغلجان عاليتين كما أن كثافتها عالية. وتعد جميع هذه الفلزات ذات كهروموجبية عالية (Electropositive) كما تشير إلى ذلك بعض من خواصها الكيميائية ، مثل فعاليتها العالية. جهد التأين ( Ionization Potential ) وجهد القطب القياسي ( Standard electrode potential ) . وكذلك الطبيعة الايونية لمركبات العناصر الثقيلة منها. ويشير جهد الإلكترود المنخفض ، للبريليوم ( أقل من بقية العناصر ) إلى التباعد الكبيرة في التعويض عن الطاقة بواسطة طاقة التميؤ ( Hydration energy) مما ينتج عنه حرارة تسامى عالية وجهد تأين عال ، وكما في حالة المجموعة الأولى. يمتلك الايون الاصفر (ايون البريليوم الثنائي الموجب) اكبر نصف قطر ايوني مائى .

### الترتيب الكتروني وبعض الخواص الفيزيائية للعناصر القلوية الترابية

$\Delta H_{Hyd}$ (ev)	نصف القطر الأيوني (أتجستروم)	جهد الكترون القياسي (V)	التأين	جهد التأين ( الكترون فولت ev )			الترتيب الكتروني	العدد الذري	العنصر
				III	II	I			
24.8 -	0.31	1.69	1.5	153.85	18.21	9.32	He   2S <sup>2</sup>	4	Be
20.2 -	0.65	2.37	1.2	80.21	15.03	7.64	Ne   3S <sup>2</sup>	12	Mg
16.6 -	0.99	2.87	1.0	51.21	11.87	6.64	Ar   4S <sup>2</sup>	20	Ca
15.2 -	1.10	2.89	1.0	-	10.98	5.69	Kr   5S <sup>2</sup>	38	Sr
13.7 -	1.29	2.90	0.9	-	9.95	5.21	Xe   6S <sup>2</sup>	56	Ba
-	1.50	2.92	-	-	10.10	2.28	Rn   7S <sup>2</sup>	88	Ra

وتبين أن جميع أيونات  $M^{2+}$  أصغر حجماً وأقل استقطاباً من أيونات  $M^+$  المتشابهة إلكترونياً. حيث أنها تحرف عن الخواص الأيونية الكاملة في أملاحها إذ يعود ذلك إلى قلة أهمية إستقطابها الذي يكون في حالة أيون المغنيسيوم الثنائي الموجب وبصورة استثنائية. في حالة يون البريليوم الثنائي الموجب قليلاً جداً بحيث تحتوى الروابط الناتجة في مركبات المغنيسيوم على درجة معينة من الصفات التساهمية فى حين تكون مركبات البريليوم تساهمية تماماً.

أما الكالسيوم والسترونشيوم والباريوم والرانسيوم ، فإنها تكون مركبات متشابهة ، كما تتغير الخواص الكيميائية والفيزيائية للعناصر والمركبات بصورة مماثلة مع الزيادة فى الحجم بالطريقة نفسها تقريباً كما يحدث لعناصر مركبات المجموعة الأولى (الفلزات القلوية) ، وتعد الطبيعة الأيونية والكهروموجبية للرانسيوم هى الأعلى. ولهذه الأيونات الموجبة الكبيرة القدرة على زيادة استقرار الأيونات السالبة الكبيرة مثل البيروكسيدات وأيونات فوق الأكاسيد والأيونات متعددة الهاليدات ، وغيرها. ويمكن إظهار التناقص فى صفات هذه العناصر بدءاً من الكالسيوم مع ازدياد العدد الذرى الذى بنجاه الرانسيوم فى مجموعة الكالسيوم بما يلى :

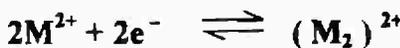
- أ- تزداد قابلية تمييه الأملاح المتبلورة .
- ب- تتناقص قابلية ذوبان الكبريتات والنترات والكلوريدات وغيرها .
- ج- تتناقص قابلية ذوبان الهاليدات فى الكحول الأثيرى .
- د- يزداد الاستقرار الحرارى للكربونات والنترات والبيروكسيدات.
- هـ- تزداد سرعة تفاعل الفلزات مع الهيدروجين.

وهناك أيضاً بعض التشابهات الأخرى. تعد جميع نظائر الرانسيوم نشطة إشعاعياً (Radioactive) ولطولها عمراً (تقاس بعمر النصف) هو  $^{226}\text{Ra}$  (  $\alpha$  1600 سنة ) ويتكون هذا النظير فى سلسلة التحلل الطبيعى لليورانسيوم  $^{238}\text{U}$

وقد تم فصله لأول مرة من قبل بيري (Pierre) وماري كيوري (Marie Curie) ، واستعمل كثيراً للمعالجات الإشعاعية أما الآن فقد استعيز عنه بالنظائر المشعة المحضرة بواسطة المفاعلات النووية .

وتصنف عناصر الزنك والكاميوم والزنبق التي تحتوى على الكترونين فى مدار s الخارجى بعد مدار d المملوء بالالكترونات فى المجموعة الثانية ب ، ومع أن هناك اختلافات معتبرة بين مجموعتى الزنك والكالسيوم الثانويتين ، إلا أن الزنك وبدرجة أقل من الكاديوم يظهران بعض التشابه الكيميائى للبريليوم والمغنيسيوم. كما توجد ايونات قليلة ذات انصاف اقطار ايونية وخواص كيميائية متشابهة لايونى السترونتيوم والباريوم فى الحالة الثنائية الموجبة ، ومن بينها ايونات اللانثانات ( Lanthanides ) فى التكافؤ الثانى الموجب. وخاصة ايون اليوربيوم ( $Eu^{2+}$ ) وكذلك الايونات المشابهة التى تتأكسد بسهولة مثل ايونى السماريوم واليتربيوم ( $Yb^{2+}$  ,  $Sm^{2+}$ ) وبسبب هذا التشابه الكيميائى يوجد اليوربيوم غالباً فى الطبيعة مع فلزات الزمرة الثانية.

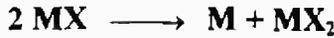
من ملاحظة جهد التأين لعناصر فلزات الاتربة القلوية يتضح أن حالة التاكسد الاحادية الموجبة يمكن أن تتكون بسهولة. وفى الحقيقة تعد حالة التكافؤ الاحادى الموجب لهذه العناصر غير مهمة كيميائياً. وقد لوحظت ايونات  $M^{+1}$  تحت ظروف غير عادية فقط. فمثلاً فى التحليل الكهربائى للمحاليل المائية الموصلة باستخدام اقطاب من البريليوم أو فى التحليل الكهربائى لمحاليل البريدن التى تستخدم اقطاباً من المغنيسيوم لتعطى محاليل ذات قابلية اختزال عالية ، عند القطب الموجب ، يعتقد أنها تحتوى على ايونات البريليوم والمغنيسيوم الاحادية الموجبة على التوالى. بالإضافة إلى ذلك تشير مخططات للطور (Phase diagrams) للنظام  $M - MX_2$  (  $Sr = M$  ) لـ  $Ba$  و  $Cl = X$  أو  $I$  إلى وجود نوعيات مثل  $M_2^{2+}$  فى هذا النظام التى تكون فى حالة اتزان من نوع كما يلى :



كذلك تشير الدراسات إلى وجود أيون  $Mg^{2+}$  بكونه ناتجاً من التفاعل بين المغنيسيوم الفلزى ومنصهر كلوريد المغنيسيوم حيث يعمل هذا الأيون بشكل عامل مختزل عن القطب السالب. وهناك بعض الإثباتات لوجود أيون  $Be^+$  في الكلوريدات المنصهرة فمثلاً :



إلا أنه لم يتم فصل أى مركب فى هذه الحالة ، وقد اظهرت النتائج الحسابية باستخدام نورة بورن - هابرا (Born - Hober) أنه بسبب ارتفاع طاقة الشبكة البلورية لمركبات  $MX_2$  فان مركبات  $MX$  تعد غي مستقرة ويحدث لها عادة تفكك ذاتى حسب المعادلة الآتية :



ولقد وجد أن سلوك البريليوم يشبه سلوك الليثيوم كذلك سوف نتناول بالشرح عنصر البريليوم .

## البريليوم Beryllium :-

### وجوده وطرق تحضيره :-

أن اهم خامات البريليوم هو خام البيريل  $[Be_3 Al_2 (SiO_3)_6]$  الذى يوجد غالباً على اشكال بلورية سداسية السطوح. وهو يعد من العناصر النادرة لأن المتوفر منه لا تعدى نسبته فى الطبيعة إلى 0.0006 % من وزن قشرة الأرض. تعد طرق فصل عنصر البريليوم من خام البريل معقدة وصعبة. ولبسطها تشتمل على صهر الخام فى فرن كهربائى عند درجة 1500 إلى 1600 م وتجميع الناتج فى ماء بارد. ومن ثمة تستحق لكتلة الناتجة المشابهة بالزجاج ويتم مفاعلتها مع حامض الكبريتيك المركز لتنتج كبريتات الامونيوم والبريليوم المتهمية جزئياً. وبعد التنصيف تفصل عن السيليكا المصاحبة لها بواسطة الماء ثم تضاف زيادة من كبريتات الامونيوم ليترسب شب

الامونيوم (  $\text{Ammonium alum}$  ) . أما كبريتات البريليوم المتبقية فى المحلول فانها تجمع بالترشيح وتقى بعملية إعادة البلورة ثم تحرق عند درجة حرارة 1350 م لتتحول إلى الاوكسيد .

وهناك طريقة أخرى تستعمل الان للحصول على البريليوم من هذا الخام تتلخص بتحريك البريل عند درجة 800 م مع  $\text{NaHF}_2$  مما يؤدي إلى تحول البريليوم الموجود إلى  $\text{Na}_2\text{BeF}_4$  الذى يمكن أن يستخلص بواسطة الماء من السيليكات والالومينا المتبقية ومن هذا المحلول يتم ترسيب البريليوم بواسطة الهيدروكسيد .

ومن اهم الطرق اتمتبعه فى الوقت الحاضر للحصول على البريليوم وكذلك بقية الفلزات القلوية الترابية هى اختزال المركبات التى تحتوى على هذه العناصر فى حالات التأكسد الثنائية الموجبة باستخدام عوامل مختزلة قوية جداً. وبصورة عامة يستعمل بنجاح الاختزال بواسطة عمليات التحليل الكهربائى للاملاح المنصهرة لهذه العناصر. ويحضر البريليوم بواسطة التحليل الكهربائى لمنصهر كلوريد البريليوم ويضاف عادة كلوريد الصوديوم لزيادة التوصيل الكهربائى وذلك لأن كلوريد البريليوم ذو قابلية ضعيفة جداً للتوصيل بسبب طبيعته التساهمية .

### خواص واستعمالات فلز البريليوم :

البريليوم فلز ذو لون أبيض - فضى وهو صلب جداً غير أنه هش وتدل كثافته المنخفضة 1.86 جم / سم على خفته ، كما أنه ذو درجة انصهار عالية 1284م ويشابه للمغنيسيوم فى خواصه الكيميائية فى بعض النواحي إلا أنه لا يتفاعل مع الماء حتى عند درجة حرارة الاحمرار ويتشابه أيضاً مع الزنك والامونيوم فى تفاعله مع المحاليل القاعدية الكاوية مكوناً ما يسمى بايون البريليت من المحتمل أن يكون  $[\text{Be}(\text{OH})_2]^-$  . وحتى وقت ليس بالبعيد كان البريليوم غير واسع الاستعمال ، ولكنه استعمل حديثاً فى المبائك. وخاصة بشكل مبائك البريليوم البرونزية مع النحاس. وتحتوى السبيكة النموذجية على 2.25 الى 2.5 % من البريليوم .

وتتميز هذه السبائك بصلابتها الشديدة وقابليتها الكبيرة للشد. وقد أدت مقاومتها العالية للتآكل الكهربائي إلى استعمالها في العديد من الأجهزة الكهربائية ويكون البريليوم سبائك أخرى مع الألمنيوم والنيكل والكوبلت لها بعض الاستعمالات القليلة في بناء الطائرات. إذ تمتلك جميعها مقاومة جيدة لعملية التآكل. يستعمل البريليوم عنصراً حراً في عمل شبائيك لأنابيب الأشعة السينية لأنه 17 مرة أكثر شفافية من الألمنيوم ذي السمك المشابه ، كما تستعمل مركبات البريليوم في طلاء المصابيح المشعة .

ويتشابه فلز البريليوم مع الألمنيوم من حيث مقاومته للأحماض إذا لم يطحن أو يحول إلى ملغم . ويعود ذلك إلى تكوين طبقة رقيقة من الأوكسيد على سطح الفلز تمنعه من التفاعل. ويشير جهد القطب القياسي المنخفض 71.69 إلى سرعة تفاعله مع الأحماض المخففة إذ تعتمد هذه السرعة بدرجة كبيرة على مصدر تصنيع الفلز (درجة النقاوة ونسبة الشوائب الموجودة) ويكون لفلز النقي جداً سرعة الذوبان النسبية في الأحماض كالاتي :



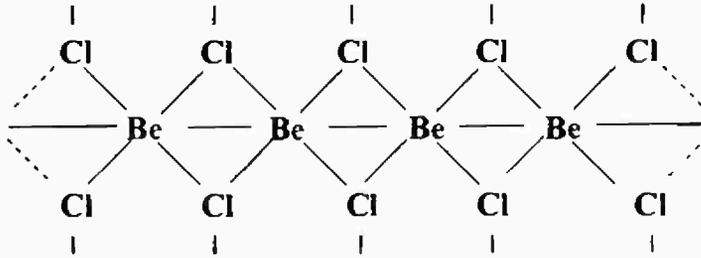
ويذوب الفلز بسرعة في محلول 3 مولارى من حامض الكبريتيك و 5 مولارى من فلز الامونيوم ولكنه يذوب ببطء في حامض النتريك .

### الكيمياء الفراغية والخاصية التساهمية للبريليوم :-

نتيجة لحجم البريليوم الصغير فإن جهد التأين وطاقة التماسى تكونان عاليتين بحيث أن مجموع طاقة التمييه والطاقة الشبكية غير كاف لحدوث انفصال كامل للشحنة وتكوين أيونات البريليوم للتثنائي الموجب البسيطة ، وفي الحقيقة في جميع مركبات البريليوم التي تم تخصيصها حتى مع العناصر ذات الكهروسلبية العالية (مثل الأوكسجين والفلور) تظهر الخاصية التساهمية في تزيب هذه للمركبات هي الأكثر تفرقاً.

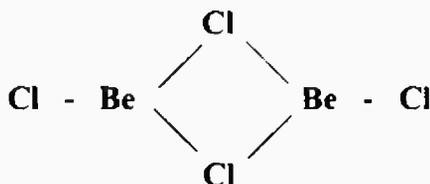
ومن ناحية أخرى ، لغرض تكوين رابطتين تساهميتين - Be - يجب أن يكون الكتروني 2S غير مزدوجين ، وتتكون جزيئات  $BeX_2$  الحرة نتيجة لانتقال ذرة بريليوم إلى حالة بحيث يشغل فيها الكترونات التكافؤ أوربيبتالات هجينة متكافئة من نوع sp ليتكون نظام X - Be - X الخطي (linear) وفي مثل هذه الجزيئة الخطية يكون العدد التناسقي لذرة البريليوم مساوياً إلى اثنين . وللبريليوم قابلية زيادة هذا العدد إلى أربعة ، وهو الحد الاقصى لعناصر الدورة القصيرة الاولى .

ويمكن أن يحدث ذلك بطريقة البلمرة ( Polymerization ) من خلال تكوين جسور بين جزيئات كلوريد البريليوم الصلب  $BeCl_2$  أو  $Be(CH_3)_2$  لتكوين  $(BeCl_2)_x$  أو  $[Be(CH_3)_2]_x$  كما هو مبين في الشكل التالي :



بنية كلوريد البريليوم المتبلر

ويمثل هذا التناسق الرباعي السطوح (Tetrahedral) غير المنتظم الذى يتوسطه أيون البريليوم وذلك لأن زوايا Be - Cl تساوى 98 فقط ، وهذا يعنى استطالة وحدات  $BeCl_2BeCl_2$  باتجاه محور السلسلة ، يتسمى كلوريد البريليوم بسهولة عند درجات الحرارة العالية (750 °م) ويكون فى الحالة الغازية على هيئة جزيئات  $BeCl_2$  الخطية المفردة ، وعند درجات حرارة أقل هناك كميات ملموسة من الدايمر 20% عند درجة حرارة (560 °م) يكون فيها العدد التناسقي لذرة البريليوم مساوياً لثلاثة مثل :



حيث يتفكك كلياً بالتسخين عند درجة (1000 ° م) ليعطى كلوريد البريليوم المفرد .

ويمكن أن تأخذ ذرة البريليوم على أعلى عدد تناسقي في المركبات التي يسلك فيها البريليوم كحامض لويس حيث يكون كلوريد البريليوم الايثرات  $[\text{Cl}_2 \text{ Be}(\text{OR}_2)_2]^{2+}$  ، وأيونات معقدة مثل  $[\text{Be}(\text{H}_2\text{O})_4]^{+2}$  و  $[\text{Be}(\text{OH})_4]^{-2}$  ، وتتكون اربع روابط على شكل رباعي السطوح تقريباً في المركبات الكنيئية **Chelate** مثل استيل الاسيتون  $[\text{Be}(\text{acac})_2]$  الذي تتساوى فيه أطوال روابط **C - O** و **Be - O** . وهناك أمثلة قليلة جداً لمركبات البريليوم التي توجد عند درجة الحرارة العادية بحيث تأخذ فيها ذرة البريليوم العدد التناسقي 2 مع تكون روابط **sp** الخطية ، ومن أمثلة ذلك السيلازان  $[\text{Be}(\text{CMe}_3)_2, \text{silazane}]$  و  $[\text{Be} \text{ N} (\text{Si Me}_3)_2]$  ويحتمل أن يعود سبب تكون هذا النوع من البنية إلى الاعاقة الفراغية ( **Steric factor** ) .

### مركبات البريليوم :-

يكون البريليوم ثلاثة أنواع من المركبات الثنائية البسيطة والمركبات المعقدة والمركبات العضوية ومن الملاحظ أن هذه المركبات سامة جداً لذلك فإن للتعامل معها يتطلب الحذر والتحفظ التام .

### المركبات الثنائية :-

يتم الحصول على لوكسيد البريليوم الابيض ، وهو يساهمى الترابط المتبلور في بنية من نوع الفورنزليت ، يحرق البريليوم أو مركباته في الهواء وهو يشابه

او كسيد الالومنيوم من حيث صلابته ودرجة انصهاره العالية (2570 °م) وتعدد أشكاله ، فالشكل الذي يتكون عند درجات حرارة أعلى مر (800 °م) يعد قليل الفاعلية ويمكن إذابته في مزيج ساخن من حامض الكبريتيك المركز وكبريتات الامونيوم. أما الاشكال الاخرى الاكثر فاعلية فانها تنوب في محاليل ساحنة من الهيدروكسيدات القلوية او بكبريتات البوناسيوم  $KHSO_4$  المنصهرة .

وتتكون الهيدروكسيدات من إضافة ايون الهيدروكسيد إلى كوريد البريليوم أو إلى محاليل مركبات البريليوم الاخرى ، وتعد هذه ا هيدروكسيدات امفوتيرية وتكون ايونات البريليت  $[Be(OH)_4]^{-2}$  في المحلول القلوي ، وعند تبخير هذه المحاليل يتبلور الهيدروكسيد ذو الشكل الاكثر استقرار من بين الاشكال المتعددة للمركب .

ويمكن الحصول على فلوريد البريليوم من التحلل الحراري لرباعي فلوروبريليت الامونيوم  $(NH_4)_2 Be F_4$  وهي مادة متميعة تشبه الزجاج تحتوى على سلاسل مرتبة بصورة عشوائية من  $F_2 Be$  ,  $F_2 Be$  ... تشكل فيها ايونات الفلور جسورا ترتبط بواسطها ذرات البريليوم بعضها ولذلك تكون بنية هذا المركب مشابهة لبنيات كلوريد وبروميد البريليوم باستثناء ، كون ترتيب السلاسل غير منتظمة الاتجاه . ينصهر فلوريد البريليوم عند درجة (803 °م) ليعطى سائلا لزجا ذا قابلية توصيل كهربائي ضعيفة. ويمكن التقليل من بلمرة السائل بإضافة فلوريد الليثيوم ليكون الايون المعقد  $(BeF_4)^2$  .

ويحضر كلوريد البريليوم من لمرار رباعي كلوريد الكاربون ( $CCl_4$ ) على لو كسيد البريليوم في درجة (800 °م) كما يمكن تحضير الكلوريد والبروميد بكميات صغيرة وبدرجة عالية من النقاوة بالتفاعل المباشر بين العناصر في أنبوبة ساخنة ، ينوب الكلوريد الابيض المتبلور درجة انصهاره (405 °م) في الماء مع تصاعد كمية من الحرارة (أى لن التفاعل باعث للحرارة) ، كما ينوب بسهولة في المنذبات التى تحتوى على الاوكسجين مثل الايثر .

ويتم الحصول على الملح  $[\text{Be}(\text{H}_2\text{O})_4] \text{Cl}_2$  من محاليل حامض الهيدروكلوريك وفي الحالة المنصهرة يتفاعل مع الهاليدات القلوية ليعطى ايونات الكلورو - بريليت  $(\text{BeCl}_4)^{2-}$  ( Chloroberyllate ) ولا يمكن لهذا النوع من الايونات أن يتكون في المحلول المائي ويتكون النتراید  $\text{Be}_3\text{N}_2$  من تفاعل البريليوم مع الامونيا أو النتروجين عند درجة حرارة ( 900-1000 ° م ) وتكون النترایدات على شكل بلورات عديمة اللون تتمياً بسهولة في الماء ويتفاعل الفلز مع الاثلين عند درجة حرارة ( 450 ° م ) ليعطى كربيد البريليوم  $(\text{BeC}_2)$  .

### المركبات المعقدة :-

ان اهم المركبات المعقدة التي يكونها البريليوم هي تلك التي يكون فيها الليجاند ( Ligand ) محتوياً على ذرة واحدة أو اكثر من الاوكسجين التي تمثل الجهة التناسقية ( Coordination Site ) فيه. ففي المحاليل الحامضية القوية يتكون الايون المائي  $[\text{Be}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$  الذي يمكن الحصول بسهولة على املاح متبلورة منه باتحاده مع ايونات سالبة مختلفة ، مثل ايون الكلور وتكون جزئيات الماء مرتبطة به بقوة بحيث ان املاح الكبريتات لا تفقد الماء لتعطى كبريتات البريليوم الابالنتسخين الشديد في حين لا يفقد  $[\text{Be}(\text{H}_2\text{O})_4] \text{Cl}_2$  الماء عند تجفيفه باستعمال خماسى اوكسيد الفوسفور  $\text{P}_2\text{O}_5$  مما يدل على قوى الترابط بين جزئيات الماء وايون البريليوم .

وتعد محاليل املاح البريليوم حامضية وهذا يعود إلى تكون الايون المائي باعتبار أن التفكك الاولي يمثل كالاتى :-



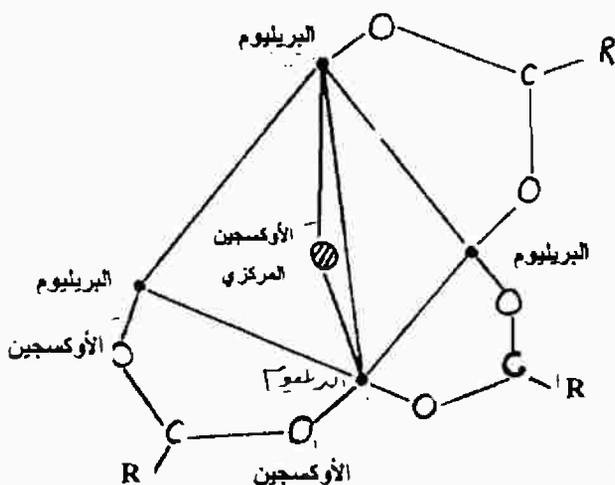
ولاملاح البريليوم خاصية لاذابة كميات اضافية من الاوكسيد أو الهيدروكسيد لا يعود هذا السلوك إلى تكون النوعيات المعقدة التي تحتوى على جسور من  $\text{Be} - \text{O} - \text{Be}$  ,  $\text{Be} - \text{OH} - \text{Be}$  . أما حالة الاتزان التي تحدث

والتي تشتمل على تفكك الايون المعقد المائي فانها معقدة نوعا ما وتعتمد على طبيعة الايون السالب والتركيز ودرجة الحرارة وكذلك الاس الهيدروجيني للمحلول .

وأهم المركبات الاخرى التي تأخذ العدد التناسقي الرباعي هي  $[Be_2(OH)]^{3+}$  ,  $[Be_3(OH)_3]^{3+}$  (من المحتمل أن يكون حلقياً) وكذلك  $[Be_4(OH)_4]^{4+}$  . أما اهم نوعية معقدة توجد في المحلول القاعدي المركز فهي  $[Be(OH)_4]^{2-}$  .

ومن المعقدات الأخرى لليجاندات التي تحتوي على الاوكسجين هي المعقدات المعروفة بمركبات الاضافة (Adducts) التي تتكون من تفاعل هاليدات البريليوم أو الالكيلات ( Alkyls ) مع الايثرات والكيثونات وغيرها من الجزئيات المتعادلة ، ومن أمثلة هذه المعقدات  $[BeCl_2(OEt)_2]$  وكذلك الايونات المعقدة الموجبة الشحنة  $[Be(DMF)_4]^{2+}$  (N.N – dimethylformamide,  $HCONMe_2 = DMF$ )

ومن اكثر المعقدات هي التي تتكون من تسخين هيدروكسيد البريليوم مع الاحماض الكربوكسيلية وتأخذ الصيغة العامة  $[Be_4O(OOCR)_6]$  مثل  $[Be_4O(CH_3COO)_4]$  الذي يكون ابيض اللون ينوب في المذيبات العضوية ولكنه غير قابل للذوبان في الماء أو في الكحولات الضعيفة وهو يتحلل في الاحماض المخففة ، وقد أظهرت الدراسات بواسطة الأشعة السينية أن مثل هذه المركبات لها بنيات ، مشابهة لما موضح في الشكل التالي بحيث تكون فيها ذرة الاوكسجين محاطة على شكل رباعي المسطوح باربعة ذرات من البريليوم وكل ذرة محاطة بدورها بأربع ذرات اوكسجين كما يلي :



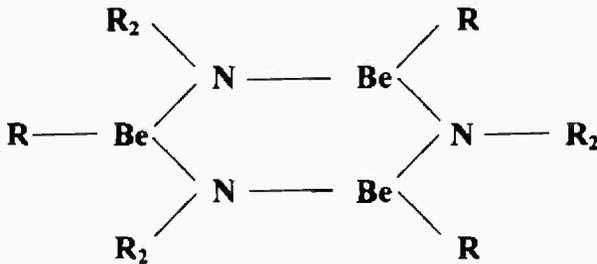
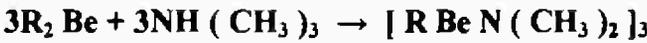
بنية معقدات الكربوكسيليت القاعدية . [  $\text{Be}_4\text{O}(\text{OOCR})_4$  ] حيث تظهر ثلاث مجموعات من الأستات فقط

ويستفاد من هذه المركبات لتثقية البيريليوم بواسطة الاستخلاص من المحلول المائي إلى الطبقة العضوية ، وعند اذابة كلوريد البيريليوم في  $\text{N}_2\text{O}_4$  يتكون  $(\text{Be NO}_3)_2 \cdot 2\text{N}_2\text{O}_4$  المتبلور الذي يعطى عند التسخين إلى درجة (50 م°) نترات البيريليوم وتتفكك هذه النترات عند درجة (125 م°) لينتج  $\text{Be}_4\text{O}(\text{NO}_3)_6 \cdot \text{N}_2\text{O}_4$  .

ويعد رابعي فلوروبريليت ( **Tetrafluoroberyllate** ) المعقد الهالوجيني الوحيد الذي يمكن الحصول على من اذابة لوكسيد وهيدروكسيد البيريليوم في محلول مركز أو منصهرات الفلوريدات الحامضية مثل  $\text{HF}$  ,  $\text{NH}_4$  وتتشابه الكيمياء البلورية لهذا الايون المعقد  $(\text{BeF}_4)^{-2}$  ذي بنية رباعي المسطوح مع ايون الكبريتات

السالب والاملاح المشابهة ، مثل  $Pb Be F_4$  و  $Pb SO_3$  لامتلاكهما بنيات وخواص  
نوبانية متشابهة .

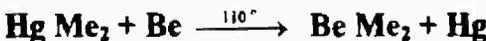
كما تعد معظم معقدات النيتروجين الاخرى مشتقة من الهيدريدات أو من  
مركبات البريليوم العضوية ، ومن المركبات المعروفة الاخرى التى تتكون من تفاعل  
ثنائى الكيل البريليوم مع ثنائى مثيل الامين هو المركب المبين فى الشكل التالى الذى  
ياخذ فيه البريليوم العدد التناسقى الثلاثى كما يلى :



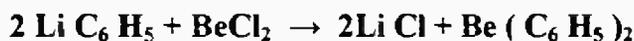
الترايمر ( trimer )  $[ (RbeNR_2)_3 ]$  الذى يتضح فيه التناسق الثلاثى للبريليوم

### مركبات البريليوم العضوية :-

يمكن الحصول على الكيلات للبريليوم من تفاعل كلوريد البريليوم مع  
لكيلات الليثيوم أو مع كواشف جرينارد ( Grignard reagent ) ، ومن افضل  
الطرق لتحضير هذه المركبات بحالة نقية هى التى تتم بتسخين الفلز مع ثنائى الكيل  
الزئبق ، كما هو مبين فى المعادلة الاتية :



حيث تجمع هذه الاكيلات بعملية التسامي أو التقطير فى الفراغ ، وتنتج اريلات البريليوم من تفاعل اريل الليثيوم مع كلوريد البريليوم فى مذيب ثنائى ايثل اثير لأن كلوريد الليثيوم المتكون لا يذوب فى هذا المذيب مما يؤدي الي امكانية فصل مركب البريليوم العضوى الناتج بصورة نقيّة ، كما هو مبين فى المعادلة الآتية :



وتعد الكيلات البريليوم السائلة أو الصلبة ذات فعالية عالية ، فهى تشتمل تلقائيا فى الهواء وتتحلل بشدة فى الماء ، ويمثل ثنائى مثيل البريليوم سلسلة متبلرة تحتوى سلسلته على جسور من مجموعة المثيل ، أما فى الحالة الغازية فيوجد على شكل جزيئات احادية خطية ناتجة من تهجين  $sp$  كما انه يتكون أحادي الجزيئة فى الأيثر ، ومن المحتمل أن يعود ذلك الي تكون المعقد  $\text{Me}_2 \text{Be (Oht)}_2$  أما الاكيلات العالية فانها اقل درجة للبلورة ، فثنائى اثيل - وثنائى ايسوبروبيل البريليوم مكونات بشكل دايمر فى البنزين ، إلا أن ثلاثى بيوتيل (  $t - \text{butyl}$  ) البريليوم يعد مركبات احاديا .

تتفاعل الكيلات البريليوم مع بعض المركبات لتعطي معقدات ملونة يتكون عند تفاعلها مع 2 ، 2 ثنائى البريدين ، مثلا المعقد  $[(\text{bipy}) \text{Be (C}_2\text{H}_5)_2]$  ذى اللون الاحمر البراق حيث يعتقد ان الوان هذه المركبات والمعقدات المشابهة ، الناتجة من التفاعل مع الامينات الاروماتية التى تكونها الكيلات كلا من البريليوم ، للزنك ، الكاديوم ، الالمنيوم والكالسيوم ، تعود إلى الانتقال الالكترونى من رابطة فلز - كاربون لى مدارات الامين الاقل غير المشغولة .

## المغنيسيوم والسترونثيوم والكالسيوم والباريوم :

### وجود وانتشار العناصر :-

بسبب الفعالية العالية لعناصر المجموعة الثانية ( أ ) فانها توجد دائما في الطبيعة بشكل مركبات بدلا من وجودها بمثابة عناصر حرة وهي تتراوح في توفرها من العناصر الشائعة جدا إلى العناصر النادرة ، فالكالسيوم يمثل العنصر الخامس حسب المقياس الذرى لانتشار العناصر في الصخور البركانية ، ويأتى ترتيب المغنيسيوم السابع ، والباريوم والسترونثيوم الحادى والعشرين والثانى والعشرين ، على التوالى وفي جدول التالى النسب المئوية لانتشار هذه العناصر فى الطبيعة .

### النسب المئوية الوزنية لانتشار عناصر المجموعة الثانية ( أ ) فى الطبيعة (من وزن قشرة الارض)

العنصر	Be	Mg	Ca	Sr	Ba	Ra
%	0.0006	2	3.6	نادر	0.05	نادر جداً

وينتشر المغنيسيوم بكثرة بشكل خامات السيليكات مثل الاسبستوز ( Asbestos )  
 $Ca Mg_3 Si_4 O_{12}$  والكاربونات والاكسيد والكلوريد ، اما اهم خاماته التى  
تعد مصدرا للفلز فهى المغنيسايت  $MgCO_3$  Magnesite والدولومايت  
 $Dolomite MgCO_3 . CaCO_3$  هذا بالاضافة إلى مصادره المائية من الينابيع  
والابار ومياه البحر ( التى تشكل 13 % من وفرته ) وكذلك يوجد بشكل الكبريتات  
مثل ملح ايسوم  $MgSO_4 . 7H_2O$  والكمسيرايت  $MgSO_4 . H_2O$  . كما يوجد  
على شكل ملح مزدوج لكلوريد يعرف باسم كارالايت  $K Cl MgCl_2 6H_2O$   
ومن اهم خامات الكالسيوم هى السيليكات والكاربونات مثل الطباشير Chalk ،  
الكاسيت Calcite ، حجر الكلس limestone والمرمر Marble ، والاباتايت  
 $CaF_2$   $3Ca_3P_2O_8$  والكبريتات . مثل الجبس  $CaSO_4 2H_2O$  والكبريتات الجافة  
 $CaSO_4$  والفوسفات  $Ca_3(PO_4)_2$  والفلوروسبار fluorospat .

كما توجد املاح الكالسيوم فى المياه الطبيعية ، كذلك تعد مركبات الكالسيوم من مكونات انسجة الحيوانات والنباتات الاساسية ، فالعظام على سبيل المثال تكون بدرجة كبيرة من فوسفات الكالسيوم . ويوجد السترونتيوم فى الطبيعة على شكل الكاربونات المعروفة بالسترونيتات  $Sr CO_4$  ( Strontianite ) ، بمكيات قليلة على شكل الكبريتات المعروفة بالسلسنايت  $Sr So_4$  ( Celestite ) كما يوجد ايضا بمكيات قليلة مصاحبا لخامات الفلزات القلوية الترابية الاخرى . وينتشر الباريوم فى الصبغة على شكل الكبريتات ( Heavy spar ) أو الباريت  $Ba So_4$  ( Barytes ) والكاربونات المعروفة باسم ويثيريت  $Ba CO_3$  ( Witherite ) وكذلك يوجد على شكل منجنات الباريوم غير النقية  $Ba O MnO_2$  .

### طرق تحضير العناصر :-

#### المغنيسيوم:

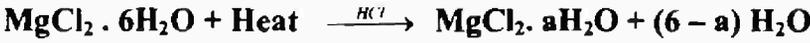
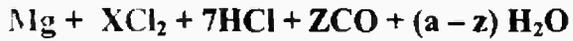
يستخدم ذل من التحليل الكهربائى والاختزال الحرارى للانتاج التجارى لفلز المغنيسيوم ، وتحضر الكميات الاكبر من الفلز بواسطة التحليل الكهربائى لكوريد المغنيسيوم ، وهناك طريقتان تستخدمان للتحليل الكهربائى وهما الطريقة الجافة والطريقة المائية. ويمكن كتابة معادلة التفاعل فى العملية الجافة كالاتى :



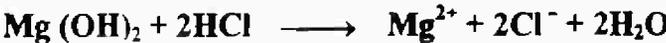
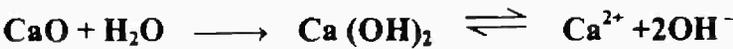
حيث يزال الكلور من الخلية لاستعماله فى التفاعل مع اوكسيد المغنيسيوم والكاربون ليعطى كلوريد المغنيسيوم :



أما فى الطريقة المائية ، فان للماء يتفاعل مع كلوريد المغنيسيوم ليتكون لوكسيد المغنيسيوم وكلوريد الهيدروجين ، ويستفاد فى هذه العملية من كلوريد الهيدروجين فى انتاج كلوريد المغنيسيوم المائى وهكذا ، يمكن كتابة التفاعلات الكلية كالاتى :



ويتم الحصول على كلوريد المغنسيوم لهذه العمليات بطرق أخرى ، مثل إمرار الكلور على مزيج من المغنسيوم والكربون عند درجة الاحمرار . أو يحضر من ماء البحر . وفي هذه العملية يعامل ماء البحر المرشح مع كمية من الجير المطفأ حيث يترسب هيدروكسيد المغنسيوم  $\text{Mg(OH)}_2$  الذي يفصل بالترشيح ويحول إلى كلوريد المغنيسيوم بواسطة حامض الهيدروكلوريك ، كما هو مبين في المعادلة في اعلاه ، لو ان تسخن قشور حيوانات النواعم البحرية ( Oyster ) التي تتكون من كربونات الكالسيوم ، بدرجة كبيرة ، للحصول على اوكسيد الكالسيوم الذي يضاف إلى ماء البحر ليكون هيدروكسيد الكالسيوم تتفاعل مع ملح المغنيسيوم الذائب في ماء البحر مكون هيدروكسيد المغنيسيوم غير الذائب حيث يفصل بالترشيح ثم يعامل مع حامض الهيدروكلوريك للحصول على كلوريد المغنيسيوم الذي يجفف ثم يحلل كهربائياً للحصول على المغنيسيوم بنقاوة عالية جداً كما يلي:



كذلك يتم الحصول على المغنيسيوم بواسطة عمليات الاختزال الحراري ، ففي هذه العملية يحضر اوكسيد المغنيسيوم و اوكسيد الكالسيوم من تسخين الدولومايت ثم يختزل الاوكسيد عند درجة حرارة عالية جدا بواسطة سليميد الحديدوز (FeSi) ، وبما ان التفاعل يجري عند درجة حرارة (أعلى من 1110 ° م) وهي أعلى من درجة

غليان المغنيسيوم لذلك يكون الناتج على شكل غاز المغنيسيوم الذى يترك المزيج المتفاعل ويكتف ليعطى الفلز الصلب ذا النقاوة العالية كما يلي:



### الكالسيوم :-

يحضر الكالسيوم تجاريا بواسطة كل من التحليل الكهربائى والاختزال الحرارى ولكن لأسباب اقتصادية تفضل الطريقة الثانية على الاولى ، فى عملية التحليل الكهربائى يحلل منصهر كلوريد الكالسيوم الجاف المحتوى على فلوريد الكالسيوم أو كلوريد البوتاسيوم عند درجة 780 - 800 م حيث يتجمع الكالسيوم عند الاقطاب السالبة (المكونة من الحديد أو الجرافيت) المبردة بالماء ، يكون الناتج محتويا على كميات معتبرة من كلوريد الكالسيوم اذ ينقى باعادة الانصهار أو بالتقطير .

ويتم الحصول على الكالسيوم فى عملية الاختزال الحرارى من تحويل حجر الكلس ذى النقاوة العالية إل اوكسيد الكالسيوم الذى يختزل بواسطة الالمنيوم كما يلي :-



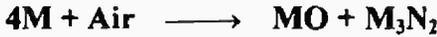
كذلك يمكن الحصول على الكالسيوم من تفكك كاربيد الكالسيوم فى الفراغ عند درجات حرارة عالية جداً .

### السترونيوم والباريوم :-

يمكن الحصول على كل من هذين العنصرين من اختزال الاكاسيد بواسطة الالمنيوم كما هو مبين فى حالة الكالسيوم ، كذلك يحضر الباريوم من التحليل الكهربائى لكلوريد الباريوم باستخدام قطب سالب من الزئبق حيث يتم الحصول بعد ذلك على الباريوم بواسطة تقطير الزئبق من الملمع .

## خواصها واستعمالاتها :-

تتميز هذه العناصر بلون ابيض - فضى وفعاليتها العالية ، فعند تسخينها فى الهواء تتحول بسهولة الى مزيج من الاوكسيد والنتريد . كاللاتى :



ويبين جدول التالى بعض الخواص الفيزيائية لعناصر المجموعة الثانية ( أ ) :

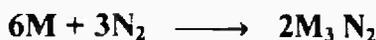
### بعض الخواص الفيزيائية لعناصر المجموعة الثانية ( أ )

الباريوم	المسترونسيوم	الكالسيوم	المغنسيوم	الخاصية والوحدات
3.62	2.63	1.55	1.738	الكثافة ( جم / سم <sup>3</sup> )
37.9	33.3	25.9	13.98	الحجم الذري ( سم <sup>3</sup> / جم ذرة )
1290	1600	2400	4570	المرونة ( جم / مم <sup>2</sup> )
50	2.3	3.5	4.46	المقاومة الكهربائية
-	-	0.3	0.37	التوصيل الحراري ( سعر / سم درجة مئوية )
727	768	839	649	درجة الانصهار ( م )
1849	1381	1494	1105	درجة الغليان ( م )
13.9	224	51	88	حرارة الانحماج ( سعر / جم )
244	430	923	1253	حرارة التبخر ( سعر / جم )

وتتفاعل مع الهيدروجين ومع معظم اللافلزات كالهالوجينات والكبريت والفسفور وغيرها فمثلا تتكون الهيدريدات عند تفاعلها مع الهيدروجين :



وتتكون النتريدات مع النيتروجين :



يتفاعل المغنيسيوم مع الماء ببطء شديد حتى عند درجة الغليان ، لكن الفلز الساخن يتفاعل بسرعة عند امرار تيار من بخار الماء عليه ليحرر الهيدروجين ويعطى هيدروكسيد المغنيسيوم كما هو مبين فى المعادلة الآتية :



أما الكالسيوم والسترنسيوم والباريوم فانها تتفاعل بسرعة مع الماء لتحرر الهيدروجين وتعطى الهيدروكسيد ايضا اذ تزداد الفعالية تجاه الماء من الكالسيوم إلى الباريوم . وتسلك الفلزات مع الكحول بطريقة متشابهة بتكوينها الالكوكسيدات والهيدروجين ، لكن هذا التفاعل بعضى جدا مع المغنيسيوم ما لم ينشط بواسطة اليود .



وتتفاعل جميع هذه الفلزات مع الاحماض لتحرر الهيدروجين



غير انها لا تتأثر بالمحاليل القاعدية بسبب كونها ذات كهروموجبة عالية ، فالمغنيسيوم مثلا يزيح معظم الفلزات من املاحها .

وباستثناء المغنيسيوم فإن بقية العناصر تنوب في سائل الامونيا لتكون سداسى الامين مثل  $Ba (NH_3)_6$  وتكون هذه المحاليل زرقاء داكنة كما يمتلك الراسب عدد عملية التبخير مظهراً ذهبياً أو نحاسياً ، وتعد هذه الامينات غير ثابتة حيث تتفكك بوجود المحفزات الى الاميدات ( Amides ) حسب المعادلة الآتية :



أما المغنيسيوم فإنه يتفاعل مع محاليل الاملاح الامونيوم ليحرر الهيدروجين ، فعند تفاعله مع كلوريد الامونيوم يعطى الملح الثنائى حسب المعادلة الآتية :



كما ان له القابلية على اختزال معظم الاكاسيد ، فهو يختزل على سبيل المثال أكاسيد الصوديوم والبوتاسيوم عند التسخين كما يلى :



ومن استعمالات المغنيسيوم المهمة استخدامه ضوءاً كشافاً فى التصوير الفوتوغرافى ( Deoxidizing Flash light ) وفى الالعاب النارية ، وبسبب كثافته المنخفضة فإنه يستعمل بكثرة فى عمل السبائك الخفيفة حيث يكون مع الالمنيوم سبيكة تسمى ماجناليوم ( Magnalium ) التى تحتوى على 5% مغنيسيوم و 95% المنيوم ويكون نوعا اخر من السبائك المعروفة باسم اليكترون ( Elektron ) تتكون من 95 % مغنيسيوم و 5% زنك وكذلك سبيكة الدور اليومين ( Duralumin ) التى تحتوى على 5% مغنيسيوم (95% عناصر اخرى ) .

أما فى المعمل فإنه يستعمل الاختزال الاكاسيد مثل اوكسيد السيليكون لتحضير السيليكون ، وهو عامل مختزل بصورة عامة :



كذلك يستعمل في تحضير كواشف جرينارد (للتحضيرات العضوية) كما يستخدم فلز الكالسيوم في الوقت الحاضر بصورة واسعة في التعدين بمثابة عامل مزيل للاوكسجين ( **Doxidizing** ) ومزيل للكبريت ( **Desulphurizing** ) كما انه يستعمل لتقوية الرصاص في السبائك كذلك لازالة البزموث من الرصاص وازالة الكبريت من النفط وازالة النيتروجين من الارجون وبعض الغازات النبيلة الاخرى ، ويستعمل بمثابة عامل مختزل في تحضير بعض الفلزات النادرة ، مثل الثوريوم والزركونيوم ويستخدم ايضا عاملا مجففا في الكيمياء العضوية ومثال ذلك عند تحضير الكحولات المصلفة .

وليس هناك استعمالات مهمة للسترونتيوم وقد اقترح استعماله في الخلايا الكهروكيميائية كما تستعمل بعض مركباته ، مثل الهيدروكسيد في تنقية السكر وتستخدم النترات في الالعب النارية للحصول على اللهب الاحمر ويستعمل الباريوم لوحده أو بشكل سبيكة مع الالمنيوم لازالة الغازات النشطة من الانابيب المفرغة من الهواء .

### الإشكال البلورية :-

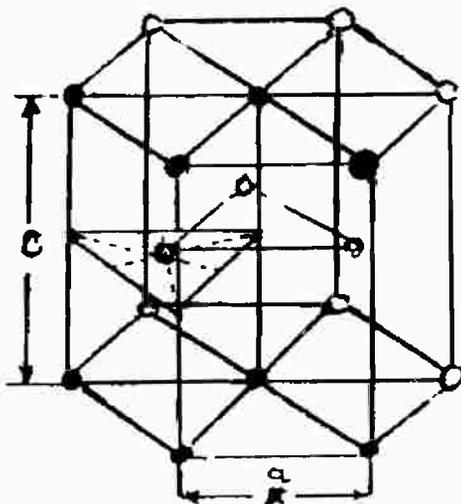
يبين الجدول التالي قيم انصاف الاقطار الذرية والثوابت الشبكية ( **Constants lattice** ) لعناصر الاتربة القلوية . يتشابه المغنيسيوم مع البريليوم في تكوينه بلورات تأخذ للرص المحكم المداسى (Hexagonal close-packed hep) خلال جميع معدلات درجات الحرارة التى يكون عندها في الحالة الصلبة . في هذه البنية الموضحة في الشكل التالي . تمثل الكرات الثماني السوداء ذرات المغنيسيوم في زوايا وحدة الخلية ( **Unit-cell** ) وتشير الكرات المنقطة إلى الذرات القريبة من مركز الخلية . في حين تمثل الكرات البيضاء الخارجية بعض الذرات المجاورة التى تبين كيفية تطور الشكل المداسى . تمتلك كل

ذرة اثني عشر مجاوراً عند المسافة  $a$  نفسها تقريبا التي تساوي 3.20 أنجستروم تكون مستويات الذرات في المواقع المطابقة على مسافة 5.20 أنجستروم تحت درجتى 215-300 على التوالي . تمتلك بلورات الكالسيوم والسترونتيوم بنية المكعب المركزى الوجه ( Fee , face centered cubic ) كما هو مبين فى الشكل التالي .  
 ففي هذه البنية والترتيب السداسى فى اعلاء تكون الكرات المرتصة فى تلامس مع بعضها حيث يملئ الفراغ اعلى ما يمكن بنسبة 74.05% تكون  $a$  فى شبكة للكالسيوم مساوية 5.59 أنجستروم وتمتلك كل ذرة اثني عشر مجاوراً على مسافة  $\frac{a}{\sqrt{2}}$  أو 3.95 أنجستروم ويتبلور كل من الكالسيوم والسترونتيوم عند درجات الحرارة الاعلى فى أشكال مختلفة .

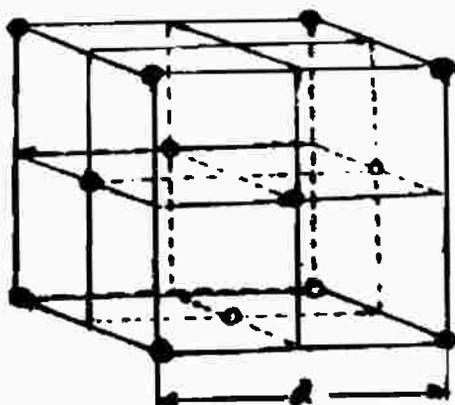
### الأشكال البلورية لعناصر الأتربة القلوية

المصدر	النوبات قشبية		نصف القطر الذري	نوع الرص	الشكل	درجة الحرارة م	العنصر
	c	a					
1	5.20	3.20	1.60	hep	-	< 0 - 650	المغسيوم
2	-	5.29	1.97	fee	$\alpha$	< 0 - 300	الكلسيوم
3	-	-	1.87	fee	$\beta$	300 - 450	
3	6.52	3.98	1.81	hep	$\gamma$	> 450	
4	-	6.07	2.13	fee	$\alpha$	< 0 - 215	السترونتيوم
5, 4, 3	7.05	4.31	2.02	hep	$\beta$	215 - 605	
5, 4, 3	-	4.87	1.95	bee	$\gamma$	> 605	
7, 6	-	5.01	2.17	bee	-	< 0 - 700	الباريوم
8	-	5.15	2.32 , 2.23	bee	-	< 0 - 700	الراتيوم

وتأخذ بلورات الباريوم ترتيب المكعب المركزي الجسم ( Body-centered cubic . bcc ) إذ يسمح هذا النظام امتلاء 68.02 % من الفراغ المتوفر وتمتلك كل ذرة ثمانية مجاورات على مسافة  $\frac{0.5a}{3}$  أو 3.34 انجستروم ويتبلور الراديوم في النظام نفسه ولكن هناك قيما تقديرية والثوابت الشبكية كما ان انصاف الاقطار المبنية في الجدول السابق هي للاعداد التناسقية 8 و 12 على التوالي .



بنية الرص المحكم السداسي ( hcp )



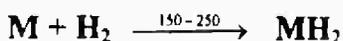
بنية الرص المحكم المكعب - مركزي الوجه ( fcc )

## مركبات فلزات الاتربة القلوية :-

### 1- الهيدريدات :

يحضر هيدريد المغنيسيوم من تسخين الفلز في الهيدروجين تحت ضغط متوسط أو بواسطة الانحلال الحرارى لثنائى الكيل المغنيسيوم أو كاشف جرينيارد- يمثل هيدريد المغنيسيوم مادة صلبة بيضاء غير متطايرة حيث تساهى مسافة  $Mg - H$  الى 1.95 انجستريم واقصر مسافة بين نرتى هيدروجين 2.49 انجستروم فى حين تكون المسافات الاخرى بين نرات الهيدروجين مساوية 2.79 انجستروم وهو لا يتفكك بسهولة بالتسخين عند اقل من درجة 300م يكون هيدريد المغنيسيوم الناتج من التفاعل المباشر للعناصر ذا لون رصاصى فاتح وثابت فى الهواء. ويتفاعل بشدة مع الماء والكحولات كما انه عامل مختزل جيد .

يمكن تحضير هيدريدات الكالسيوم والسترونتيوم والباريوم من التفاعل المباشر للهيدريد، جين مع الفلزات عند درجات حرارة تتراوح بين 150 - 250 كما يلى :



ومن الطرق الاخلارى لتحضير هيدريد الكالسيوم هى اختزال اوكسيد الكالسيوم بواسطة المغنيسيوم بوجود الهيدروجين عند درجة حرارة عالية كما يلى :



تكون هذه الهيدريدات بلورات لها شكل المعين المتعامد حيث تأخذ الذرات الفلزية ترتيب الرص المحكم المدلمى مع نرات الهيدروجين التى تشغل الفجوات الكبيرة .

وهناك نوعان من نرات الهيدروجين غير المتكافئة ، فمثلا فى هيدريد السترونتيوم تكون ثلاث نرات على مسافة 2.35 انجستروم واربع على مسافة 2.71 انجستروم ولا تنوب هذه الهيدريدات فى المذيبات العضوية العادية ، وعند ذابقتها فى الاملاح

المنصهرة وتحليلها كهربائياً يتحرر الهيدروجين عند القطب الموجب إذ يعد ذلك من مميزات المركبات التي تحتوى على ايون الهيدريد السالب ويكون ضغط التفكك لهيدريد الكالسيوم 0.1 مم تقريبا عند درجة 600 م وضغط جوى واحد عند درجة 1000 م فى حين تكون هيدريدات الفلزات الاقل ثباتاً.

وتتشابه الخواص الكيميائية لهيدريدات الكالسيوم والسترونشيوم والباريوم إلى درجة كبيرة ، فهى تعد عوامل مختزلة جيدة ولكنها اقل قوة من هيدريدات الفلزات القلوية ، وهى تتحلل فى الماء بسهولة لكن التفاعل لا يكون شديدا بحيث ينتج عنه اشتعال الهيدروجين المتحرر وتعد هذه الفعالية المتوسطة من الاسباب الرئيسة لاستعمال هيدريد الكالسيوم بمثابة عامل مجفف ومصدر مناسب لغاز الهيدروجين .

## 2- الهاليدات :-

### أ- الفلوريدات :-

يعد فلوريد الكالسيوم من اهم فلوريدات فلزات الاتربة القلوية حيث يعرف باسم الخام فلوروسبار وهو من مصادر الفلور المهمة . وتحضر الفلوريدات فى المختبر من تفاعل حامض الهيدرو - فلوريك مع الكاربونات كما يلى :



يبين الجدول التالى بعض الخواص الفيزيائية لهذه المركبات تتحلل هذه الفلوريدات بدرجة بسيطة فى الماء، ويعد فلوريد المغنيسيوم الوحيد الذى ينوب بدرجة ملموسة 0.0076 جم فى 100 جم ماء عند درجة 18 م وفيما يلى جدول الخواص الفيزيائية لفلوريدات فلزات الأتربة القلوية .

## الخواص الفيزيائية للمركبات

BaF <sub>2</sub>	SrF <sub>2</sub>	CaF <sub>2</sub>	MgF <sub>2</sub>	الخاصية
1320	1400	1418	1263	درجة الانصهار (م)
2260	2460	2500	1227	درجة الغليان (م)
4.89	4.24	3.18	-	الكثافة (جم/سم <sup>3</sup> )
470	491	523	617	انثالي التآين Δ (كيلو سعر/مول)
3	4.3	7.1	13.9	Δ Hfusion (كيلو سعر/مول)
83	-	-	65	Δ Hvap (كيلو سعر / مول)
143.5	145.2	145.2	131.8	Δ Hf (كيلو سعر / مكافئ)
2.32	2.20	-	1.77	طول الرابطة MX <sub>2</sub> (انجستروم)

### ب- الكلوريدات

يعتبر كلوريد المغنيسيوم من اهم املاح المغنيسيوم فى الصناعة فهو يستعمل فى شكله الجاف والمائى المداسى ، وهو يوجد فى ماء البحر كما يوجد على شكل خام الكارناليت ( Carnallite . KClMgCl<sub>2</sub> . 6H<sub>2</sub>O ) ، وهو ناتج عرضى لصناعة البوتاس ( Potash ) حيث يستخدم كمصدر لأكسيد المغنيسيوم ، ويحضر فى المعمل بالطريقة العادية بتبلور من المحاليل على شكل MgCl<sub>2</sub> 6H<sub>2</sub>O ، ولا يمكن تجفيف هذا المركب بالتسخين لأن يفقد الماء وكلوريد الهيدروجين ليعطى الاوكسيد كلوريد الذى يتحول الى الاوكسيد عند تسخينه الى درجة 600 م كما يلى :



ويمكن الحصول على الملح الجاف بانتزاع الماء بواسطة تيار من كلوريد الهيدروجين عن درجة 450 م وتشتمل طريقة أخرى للحصول عليه على تفاعل اوكسيد المغنيسيوم مع الكلور بوجود تيار من اول اوكسيد الكاربون عند درجة 800 م.

وعند عمل عجينة سمبكة من محلول مركز من كلوريد المغنيسيوم مع المغنيسيا المحروقة فان المزيج يتصلب ويصبح كتلة شبيهة بالصخر بسبب تكوين الاوكسي كلوريد ويستعمل هذا المزيج تحت اسم سمنت لعمل الصخر الصناعى وغيره .

يتكون كلوريد الكالسيوم كناتج عرضى من عمليات صناعية عديدة لتحضير كاربونات الصوديوم التى يمكن تمثيلها كالاتى :



وتمثل القيم الاتية قابلية ذوبان كلوريد الكالسيوم فى الماء عند درجات الحرارة المختلفة .

260	100	60	40	20	10	0	45.9	درجة الحرارة ( م )
347	159	137	115	75	65	60	42.5	جم / 100 جم ماء

ويستعمل المركب الجاف بدرجة واسعة بمثابة عامل مجفف حيث يمتص للماء ويتحول الى المركب سداسى الماء الذى يكون اكثر مركباته المائية مستقرورا عند درجات الحرارة العادية .

ويحضر كلوريد السترونشيوم من اذابة الكربونات في حامض الهيدروكلوريك ، ويمكن تنقيته باعادة ترسيبه عن طريق اضافة الكحول الى المحول المائى . يتشابه كلوريد السترونشيوم مع كلوريد الكالسيوم بكونه ذا قابلية ذوبان عالية فى الماء 100 جم من الماء تذيب 50 جم منه عند درجة حرارة 15 م ليتكون مركب سداسى الماء ( Hexahydrate ,  $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  ) مشابه لكلوريد الكالسيوم الا انه اقل تميماً منه .

ويحضر كلوريد الباريوم من الكربونات أو الكبريتيد الناتج من اختزال الكبريتات وذلك باذابة هذه الاملاح فى حامض الهيدروكلوريك ، كما انه يحضر ايضا من التسخين الشديد لمزيج من الكبريتات والكاربون وكلوريد الكالسيوم ثم يعامل مع الماء للحصول على كلوريد الباريوم الذائب ، حيث تترسب من المحلول المائى لبلورات من (  $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  ) كما يلى :



والملاح الجاف عبارة عن مادة صلبة بيضاء اللون ، أما الملاح المائى فانه عديم اللون وشفاف ، وهو قابل للذوبان فى الماء حيث أن 100 جم من الماء تذيب 35.7 جم من الملاح الجاف عند درجة 20م ويستعمل بدرجة واسعة فى التحليل للكشف عن الكبريتات ولإيجادها .

الخواص الفيزيائية للمركبات

BaCl <sub>2</sub>	SrCl <sub>2</sub>	CaCl <sub>2</sub>	MgCl <sub>2</sub>	الخاصية
963	873	772	708	درجة الانصهار (م)
1560	1250	> 1600	1412	درجة الغليان (م)
3.86	3.05	2.15	2.32	الكثافة (جم/سم <sup>3</sup> )
415	438	461	545	انثاليبي التآين (كيلو سعر/مول)
5.4	4.1	6.8	10.3	$\Delta H_{\text{fusion}}$ (كيلو سعر/مول)
-	-	-	32.7	$\Delta H_{\text{vap}}$ (كيلو سعر / مول)
102.8-	99.0 -	95.0 -	76.7-	$\Delta H_f$ (كيلو سعر / مكافئ)
2.82	2.67	-	2.18	طول الرابطة MX <sub>2</sub> (انجستروم)

ج- البروميديات :

يوجد بروميد المغنيسيوم في ماء البحر وبعض الينابيع المعدنية ، وعند درجة صفر مئوية يتبلور من المحلول المائي بشكل سداسي الماء (  $\text{MgBr}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  ) الذي يكون متميعا جدا ومشابها لكلوريد المغنيسيوم ، يحضر البروميد الجاف من انتزاع الماء من الملح المائي في تيار من بروميد الهيدروجين أو عن طريق التفتك الحراري للملح الثنائي  $\text{MgBr}_2 \cdot \text{NH}_4\text{Br}$  في وسط من النيتروجين ، يكون بروميد المغنيسيوم سلسلة من مركبات الاضافة مع الكحولات تأخذ الصيغة العامة  $\text{MgBr}_2 \cdot 6\text{ROH}$  وكذلك مركبات مشابهة مع الانولين وحامض الفورميك والاستيك .

وتحضر بروميدات الكالسيوم والسترونشيوم والباريوم بطرق معملية مثل تفاعل حامض الهيدروبروميك أو البرومين مع الاكاسيد أو الكاربونات أو الهيدروكسيدات تكون بروميدات الكالسيوم والسترونشيوم متميعة جداً حيث تكون الملح السداسى قابلة للذوبان فى الكحولات بدرجة متوسطة اذ تكون مركبات الاضافة ولكن بصورة اصعب قليلا مما هى حالة بروميد المغنيسيوم ويبين الجدول التالى بعض الخواص الفيزيائية لهذه المجموعة من البروميدات .

### الخواص الفيزيائية للمركبات

BaF <sub>2</sub>	SrF <sub>2</sub>	CaF <sub>2</sub>	MgF <sub>2</sub>	الخاصية
847	643	730	711	درجة الانصهار (م)
-	-	812	-	درجة الغليان (م)
4.79	4.22	3.35	3.72	الكثافة (جم/سم)
6.0	4.8	4.2	8.3	$\Delta H_{fusion}$ (كيلوسعر/مول)
90.2-	85.6-	80.7-	61.9-	$\Delta H_f$ (كيلوسعر / مكافئ )
2.99	2.82	-	2.34	طول الرابطة MX <sub>2</sub> ( انجستروم )

### د- اليوديدات :-

تتشابه كيمياء يوديد المغنيسيوم مع كيمياء بروميد المغنيسيوم ويمثل الملح الثماني الماء الشكل الثابت حيث يتم الحصول منه على الملح الجاف بواسطة التسخين فى تيار من يوديد الهيدروجين الجاف ثم بامرار تيار من النيتروجين ، وهو متميع جدا ويتفكك فى الهواء لتكوين اليود الحر . كالبروميد يذوب فى الكحولات ومذيبات عضوية اخرى ويكون عددا كبيرا من مركبات الاضافة .

وتحضر يوديدات المالسسيوم والسترونتيوم والباريوم من تفاعل حامض الهيدروبيوديك مع الكربونات كما يلي :



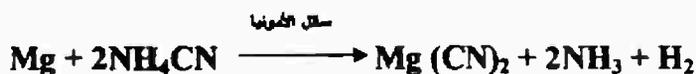
وهناك عدد كبير من اليوديدات المائية لهذه العناصر حيث يزداد استقرارها مع زيادة عدد جزئيات الماء في المركب وهي بهذه الخاصية لا تشابه الهاليدات الأخرى ويبين الجدول التالي بعض الخواص الفيزيائية ليوديدات هذه العناصر :

### الخواص الفيزيائية للمركبات

BaF <sub>2</sub>	SrF <sub>2</sub>	CaF <sub>2</sub>	MgF <sub>2</sub>	الخاصية
711	507	740	700	درجة الانصهار (م)
-	-	1100	-	درجة الغليان (م)
4.92	4.55	3.96	4.25	الكثافة (جم/سم <sup>3</sup> )
6.8	-	-	-	Δ Hfusion (كيلوسعر/مول)
72.0-	67.8-	63.9-	43.0	Δ Hf (كيلو سعر / مكافئ)

### 3- السيانيدات :

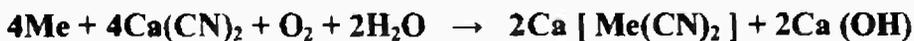
يحضر سيانيد المغنيسيوم Mg(CN)<sub>2</sub> من تفاعل مسحوق المغنيسيوم مع سيانيد الامونيوم في سائل الامونيا كما يلي :



ويحضر سيانيد الكالسيوم بكميات كبيرة من تسخين سياناميد الكالسيوم مع الكربون بوجود كلوريد الصوديوم حيث ينبغي تبريد الناتج بسهولة لمنع من التحول إلى السياناميد مرة ثانية. ويعد كل من سيانيد نيترونتيوم والباريوم أكثر استقراراً ويحضران عادة من تفاعل حامض الهيدروسيانيد مع الهيدروكسيدات في الماء أو في الأثير كما يلي :



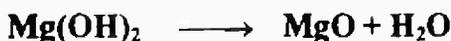
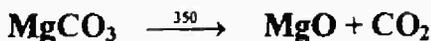
يستعمل سيانيد الكالسيوم لقصر خامات الفلزات الثمينة إذ تكون معقدات السيانيد الذائبة مع الفضة والذهب كما يلي :



ويتركب سيانيد الكالسيوم بواسطة الأحماض لإعطي HCN كما يتفاعل مع أملاح الحديدوز ويعطي سيانيد الحديدوز ويعطي الثايوسيانات عند تفاعله مع الكبريت في المحلول المائي .

#### 4- الأكاسيد والهيدروكسيدات :

يوجد أكسيد المغنيسيوم في الطبيعة ( Magnesia MgO ) بشكل خام بيريكلاس لكنه لا يعد مصدراً جيداً للأكسيد النقي ، فهو يحضر بواسطة تحميص الكربونات أو الهيدروكسيد عند درجة 350 م . ويمكن تحضير الأكسيد أيضاً من الكلوريد أو الكبريتات التي تتفكك في وسط مثل الهيدروجين أو أول أكسيد الكربون أو كبريتيد الهيدروجين كما يلي :



ونجد ان اوكسيد المغنيسيوم مسحوق ابيض قليل النوبان جدا فى الماء  $1 \times 10^{-4}$  جم / لتر تقريبا عن درجة 20 م . وهو مادة صلبة قوية ذو درجة انصهار عالية جدا 2642 م ما يجعله مناسباً للاستعمال فى الافران ذى درجة الحرارة العالية ، كما ان له استعمالات اخرى فى . بعض المستحضرات الطبية .

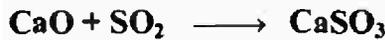
ويكون الكالسيوم ثلاثة انواع من الاكاسيد هى: اوكسيد الكالسيوم  $\text{CaO}$  وبيروكسيد الكالسيوم  $\text{CaO}_2$  ورباعى اوكسيد الكالسيوم  $\text{CaO}_4$  ويعد اوكسيد الكالسيوم  $\text{CaO}$  اهمها ويحضر بكميات كبيرة نم تسخين كاربونات الكالسيوم كما يلى :



وفى الحالة النقية يكون ابيض اللون وينصهر عند درجة 2702 م تقريبا وهو من المركبات الفعالة لكونه يتفاعل مع معظم الفلزات عند درجة 300 م واكثر ، وهو يتفاعل مع الماء ليعطى الهيدروكسيد كما يلى :



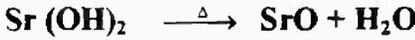
وتعرف عملية تحول الاوكسيد الى الهيدروكسيد باطفاء الجير . ولا يتفاعل اوكسيد الكالسيوم مع الغازات مثل  $\text{CO}_2$  أو  $\text{SO}_2$  عندما يكون بارداً ولكنه يتحد مع هذه الغازات بالتسخين كما يلى :



ويستعمل لوكسيد الكالسيوم لتحضير الجير المطفأ فى البناء كما انه يعد من مكونات السمنت الاساسية ، وفى المعمل يستعمل مجففاً للفضات مثل الامونيا والغازات الاخرى التى تتفاعل مع كلوريد الكالسيوم أو حامض الكبريتيك .

ويحضر بيروكسيد الكالسيوم من معاملة مزيج من الاوكسيد والماء مع بيروكسيد الهيدروجين وهو يتشابه في خواصه مع بيروكسيد الباريوم ، اما رباعي اوكسيد الكالسيوم فيمكن الحصول عليه بشكل مسحوق أصفر من تسخين البيروكسيد المائي  $\text{CaO}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  مع 30% من محلول بيروكسيد الهيدروجين .

كما يحضر اوكسيد السترونتيوم بكميات كبيرة من تسخين الكربونات في بخار ماء له درجة حرارة عالية جدا حيث يتصاعد غاز ثاني اوكسيد الكربون ويتكون الهيدروكسيد كما يلي :



ثم يحرق بعدها الهيدروكسيد ليعطى الاوكسيد وتستخدم هذه الطريقة غير المباشرة لأن الحرارة اللازمة لتحويل الكربونات مباشرة إلى الاوكسيد اعلى مما هي عليه في حالة الكالسيوم ، ويحضر هذا الاوكسيد تجاريا من تسخين السلسلتين  $\text{SrSO}_4$  ( Celestme ) مع الكربون ثم معاملة الكيريتيد الناتج مع الصودا الكاوية ، ويزال كبريتيد الصوديوم المتكون بواسطة الماء ثم يحول الهيدروكسيد الى اوكسيد السترونتيوم بالتسخين كما يلي :



ويتشابه لوكسيد السترونتيوم مع لوكسيد الكالسيوم إذ يتحول الى الهيدروكسيد عند إضافة الماء . ومن اهم اكاسيد الباريوم لوكسيد الباريوم  $\text{BaO}$  وبيروكسيد  $\text{BaO}_2$  و  $\text{Ba}_2\text{O}$  ويحضر اوكسيد الباريوم من تفكك الهيدروكسيد أو لتفترات عند حرارة الاحمرار (لا يحضر من الكربونات لأن تفككها يحتاج الى درجة حرارة عالية جدا) .

ووجد ان اوكسيد الباريوم مسحوق ابيض يمتص الماء عند التلامس معد مع تصاعد كمية كبيرة من الحرارة ، وعند تسخينه فى الهواء الى درجة 400 م او اكثر يتكون البيروكسيد :



ويؤدى ارتفاع درجة الحرارة او انخفاض الضغط الى تفكك البيروكسيد ، وقد استعملت هذه الخاصية لتحضير الاوكسجين من بيروكسيد الباريوم ، ويتكون بيروكسيد الباريوم ايضا من فعل بيروكسيد الهيدروجين على هيدروكسيد الباريوم ليعطى البيروكسيد المائى  $\text{BaO}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  ان بيروكسيد الباريوم مسحوق ابيض غير قابل للذوبان فى الماء يتفاعل مع الأحماض مكونا بيروكسيد الهيدروجين فى المحلول البارد او يعطى الاوكسجين فى درجات الحرارة العالية. وهو يستعمل فى صناعة بيروكسيد الهيدروجين .

تكون جميع هذه الاكاسيد ثابتة جداً تجاه الحرارة ، ومن اهم تفاعلاتها هو التفاعل مع الماء ، وباستثناء اوكسيد المغنيسيوم تعطى جميعها الهيدروكسيد بسرعة كبيرة فى حين لا يتفاعل اوكسيد المغنيسيوم الا اذا كان بشكل مسحوق نقيق ويعطى الجدول التالى بعض الخواص الفيزيائية لهذه الاكاسيد .

ويحضر أزيد المغنيسيوم من تفاعل اليهريد مع حامض الهيدروزروريك عند درجة حرارة منخفضة فى حين يحضر أزيد الكالسيوم من تفاعل اميد الكالسيوم مع اوكسيد النترور ، يكون كل من أزيد الكالسيوم والسترونتيوم بلورات لها البنية المعينية تحتوى على ثمانى جزيئات لكل وحدة خلية ، يكون ليون الأزيد خطياً أو متمائلاً مع مسافى N - N تساوى 1.12 لنجمتروم ويمتلك لويسن المسترومنيوم ثمانية مجاورات أقرب تقسم الى مجموعتين مع مسافة Sr - N و 2.63 و 2.77 لنجمتروم على التوالى .

### الخواص الفيزيائية للمركبات

BaO	SrO	CaO	MgO	الخاصية
1923	2430	2707	2642	درجة الانصهار (م)
2000	3000	2850	3600	درجة الغليان (م)
13.8	16.7	12.2	18.5	$\Delta H_{\text{fusion}}$ (كيلوسعر/مول)
111	161	147	156	$\Delta H_{\text{sub}}$ (كيلو سعر / مول )
66.7	70.6	75.9	71.9	$\Delta H_f$ ( كيلو سعر / مكافئ )
724	769	816	907	طاقة الشبكة ( كيلو سعر / مول )
5.72	4.7	325	3.58	الكثافة (جم/سم <sup>3</sup> )
126	96	88	83	قوة الرابطة ( كيلو سعر / مول )

وتكون جميع فلزات القلوية الفوسفيدات ذات الصيغة العامة  $M_2P_2$  حيث تحضر من تفاعل الفلز مع الفوسفور الاحمر فى انبوبة مغلقة او من امرار بخار الفوسفور فى تيار من الهيدروجين على الفلز . ويمكن تحضير فوسفيدات الكالسيوم والسترننيوم والباريوم من اختزال الفوسفات بواسطة الكربون.

وجميع هذه المركبات ثابتة بالنسبة للحرارة فى محيط خامل او ضغط مخلخل الى درجة 480 م للباريوم و 1240 للكالسيوم وتتفاعل جميعها مع الماء او الهواء الرطب لتعطى للفوسفين ، كما انها تتفاعل مع الاوكسجين بسرعة عند درجة 300م.

## 5- البوريدات والكاريبيدات والسليسيديتات :-

تمتلك جميع فلزات الاتربة القلوية كاريبيدات ذات صيغة عامة  $MC_2$  واستبيديتات ذات صيغة  $M(HC_2)_2$  يقل ثباتها بازدياد الوزن الجزيئى فمثلا  $Ba(HC_2)_2$  يتفكك عند درجة الحرارة العادية ، وتتبلور هذه الكاريبيدات فى درجة الحرارة العادية لتأخذ بنية كاريبيد الكالسيوم المشابهة لبنية كلوريد الصوديوم من ناحية ترتيب أيونات  $C_2^{+2}$  و  $M^{+2}$  لكن التماثل يتحول السى تماثل رباعى الجوانب بدلا من التماثل المكعبى بسبب الترتيب المتوازى للأيونات السالبة مع احد المحاور البلورية .

ويعد المغنيسيوم الفلز الوحيد من بين المجموعة الذى يكون الكاريبيد  $Mg_2C_3$  اذ تحضر هذه المادة الصلبة التى تتبلور بالشكل السداسى من تفاعل الميثان أو البنثان مع المغنيسيوم عند درجة 700 ويحضر ليضا من التفاعل المباشر مع الاستيلين أو من تسخين  $MgC_2$  وقد افترض ان المركب يتكون من وحدات  $C = C = C$  وذلك لان التحلل المائى يعطى البروبايين كما يلى :



يحضر سلسيد المغنيسيوم  $Mg_2Si$  من تسخين المغنيسيوم والسيليكون بوجود الهيدروجين أو من تفاعل المغنيسيوم مع ثنائى اوكسيد السيليكون ، ويمتلك هذا المركب بنية معاكسة لبنية الفلوريت وهو يستعمل بشكل عازل ، وهناك ثلاثة انواع من سيليسيديتات الكالسيوم  $Ca_2Si_2$  الذى يمتلك بنية كلوريد الرصاص و  $CaSi$  الذى يحتوى على سلاسل من ذرات السيليكون تساوى المسافة بينهما  $Si - Si = 2.47$  انجستروم و  $CaSi_2$  الذى تترتب فيه ايونات الكالسيوم بصورة مركزية بين الطبقات المجعدة من ذرات السيليكون اذ تمتلك كل ذرة سيليكون ثلاثة مجاورات تقرب على مسافة 2.48 انجستروم ولكل ذرة كالسيوم ستة مجاورات من ذرات السيليكون على مسافة 2.99 انجستروم .

## 6- الكاربونات :

توجد كاربونات المغنيسيوم بشكل المغنيسايت وكذلك مع كاربونات الكالسيوم بشكل الدولومايت  $\text{Ca CO}_3$ ،  $\text{Mg CO}_3$  وتحضر الكاربونات الجافة بمعاملة مزيج لمحلول كبريتات المغنيسيوم وبيكاربونات الصوديوم مع ثنائي اوكسيد الكربون الى ان يصبح المحلول فوق مشبع بالغاز. كما يمكن الحصول على الكاربونات المائية  $\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  من ترك مزيج من كبريتات المغنيسيوم وبيكاربونات الصوديوم لعدة ايام حيث ينفصل الراسب الابيض ببطء .

وعند استخدام كاربونات الصوديوم بدلا من البيكاربونات ينتج كاربونات قاعدية مختلفة. فاذا تم الترسيب من محاليل مخففة باردة تتكون كاربونات المغنيسيوم الخفيفة  $3\text{MgCO}_3 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  واذا تم الترسيب من محاليل مركزة ساخنة تتكون كاربونات المغنيسيوم الثقيلة  $3\text{MgCO}_3 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  .

وتستخدم هذه الكاربونات القاعدية بدرجة واسعة في الصناعات الملحبة والمطاط والاصباغ الجيرية بالاضافة الى استعمالها في تركيب الادوية و انتاج معجون الاسنان وساحيق التجميل. ولقد وجد ان جميع هذه الكاربونات غير قابلة للذوبان في الماء وتعطى الاوكسيد عند تسخينها . اما الكاربونات العادية فانها تذوب في الماء المشبع بثنائي اوكسيد الكربون وذلك لتكون البيكاربونات كما يلي :



وتوجد كاربونات الكالسيوم على ثلاثة انواع مختلفة الاشكال وهي الكاربونات المتبلورة المعينية الشكل التي تتكون عادة عند تحضير كاربونات الكالسيوم من محلول عند درجة حرارة 30م لو اكثر ، والنوع الثاني هو بلورات الكاربونات المثثية الشكل التي تعرف بالكالسيت . لاذ تتكون عندما تكون درجة حرارة المحلول اقل من 30 م ، اما النوع الثالث فهو الشكل غير المتبلور من الكاربونات مثل حجر الكلس  $\text{CaCO}_3$  الذي يكون على شكل كتل كبيرة منتشرة في معظم مناطق العالم تقريبا .

وهذا النوع من الكاربونات غير نقي تماما حيث يحتوى على بعض الكميات من كاربونات المغنيسيوم والطين والسليكا. وتستهلك كاربونات الكالسيوم فى التعدين وبصورة خاصة فى عملية تنقية الحديد وكذلك فى صناعة كاربونات الصوديوم ومعجون الاسنان وغير ذلك ويستعمل الكلس والمرمر فى المختبر مصدر لثنائى اوكسيد الكاربون .

وجد ان كاربونات السترونيوم توجد على شكل السترونتايت وتحضر تجاريا بصهر السلسيتين مع كاربونات الصوديوم وهى تشابه كاربونات الكالسيوم لكنها اقل تفككا بالحرارة. وتحضر كاربونات الباريوم من معاملة الكبريتيد مع ثنائى اوكسيد الكاربون بوجود الماء كما يلى :



وتميل كاربونات المجموعة الثانية عادة للتفكك لتعطي اوكسيد الفلز وثنائى اوكسيد الكاربون وتزداد قابلية التفكك كلما صغر حجم الايون الفلزى مع ثبات الشحنة الموجبة (+2) مما يسبب زيادة نسبة الرابطة التساهمية بين الاكسجين والفلز مع زيادة الرابطة الايونية بين الكاربون والاكسجين . لهذا تميل هذه الكاربونات الى التفكك ويؤيد ذلك انخفاض درجة حرارة التفكك كلما قل العدد الذرى للايون الفلزى .

#### 7- الفوسفات :

وجد أن فلزات هذه المجموعة تكون مركبات تكون فوسفاتية عديدة من اهمها فوسفات المغنيسيوم والكالسيوم تعد فوسفات المغنيسيوم الهيدروجينية  $\text{MgHPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  وسباعى الماء احادى الميل  $\text{Mg HPO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  وتمثل الفوسفات الهيدروجينية الجافة اهم فوسفات السترونتيوم  $\text{SrHPO}_4$  ، ويكون الباريوم الفوسفات ثنائية الهيدروجين  $\text{Ba (H}_2\text{PO}_4)_2$  واحادية الهيدروجين  $\text{Ba HPO}_4$  .

## 8- الكبريتات :-

وجد ان لكبريتات المغنيسيوم سبعة اشكال مائية اذ يوجد المركب احادى الماء بشكل خام الكيسيريت  $MgSO_4 \cdot H_2O$  وسباعى الماء بشكل ملح ابيسوم  $Mg SO_4 \cdot 7H_2O$  .

وتحضر كبريتات المغنيسيوم النقية من تفاعل حامض الكبريتيك مع الاوكسيد او الهيدروكسيد ، ويتم الحصول على املاح اقل نقاوة من الخامات او من اكسدة الكبريتيد وهناك املاح ثنائية عديدة لكبريتات المغنيسيوم مع املاح الفلزات القلوية ، إذ توجد معظمها فى الطبيعة مع الخامات .

ويستخدم الملح الثنائى  $K_2SO_4 Mg SO_4 6H_2O$  كسماد للنباتات الحساسة بالنسبة لايون الكلور وهناك مركبات عديدة اخرى للكبريتات المغنيسيوم مع الامونيا وحامض الكبريتيك والاكاسيد .

وتوجد كبريتات الكالسيوم فى الطبيعة بشكل المركب الجاف  $CaSO_4$  وكذلك الكبريتات المائية المعروفة بالجبسوم  $Ca SO_4 \cdot 2H_2O$  ويمكن تحضير الكبريتات المائية من مزج محاليل الكبريتات مع محاليل املاح الكالسيوم أو من معاملة كربونات او هيدروكسيد الكالسيوم مع حامض الكبريتيك المجفف .

ووجد ان كبريتات الكالسيوم قليلة الذوبان فى الماء فنجد ان 100 مل من الماء تذيب 0.08 جم من المركب عند درجة الصفر المئوى وتزداد قابلية الذوبان مع ارتفاع درجة الحرارة الى 40 م ثم تبدأ بعد ذلك فى التناقص ويؤدى وجودها فى المياه الطبيعية الى العصر الدائم .

وتبين أنه عند تسخين الجبسوم الى درجة 120 م يفقد 1.5 جزئية من الماء ويكون المركب نصف المائى  $[(Ca SO_4)_2 \cdot H_2O]$  وذلك بسبب الكميات الكبيرة من

الجبسوم المتوفرة التي تستعمل في صناعة الجبس. وعند اضافة كمية من الماء الى (تساوى مثلا ثلث وزن العينة) فانها تتحول الى كتلة بلاستيكية تأخذ 5-15 دقيقة الى ان تستقر لتصبح كتلة صلبة مسامية بيضاء اللون . ويحدث خلال عملية الاستقرار تمدد بسيط بحيث تأخذ شكلا مقعرا .

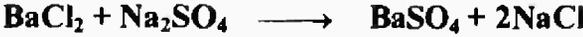
وإذا سخن الجبس او الجبسوم الى درجة حرارة اعلى من 200 م فانه يتحول الى كبريتات الكالسيوم الجافة التي لا تتحول الى الجبس مرة ثانية عند مزجها بالماء لان المادة الجافة تأخذ الماء ببطئ شديد ، ويحضر بيكبريتات الكالسيوم  $\text{Ca (HSO}_3)_2$  من امرار ثانی اوكسيد الكبريت على محلول اوكسيد الكالسيوم في الماء الى حد الاثباع ، وهو يستعمل بصورة واسعة لاذابة مادة اللجنين الخشبية في صناعة الورق وكذلك معقما في عملية التخدير .

وتأخذ كبريتات الكالسيوم بيئة طبقية ترتبط فيها الطبقات بواسطة الروابط الهيدروجينية من جزيئات الماء. حيث يفسر ذلك الانتشار البسيط الذي يحدث لبلورات المركب ترتبط كل جزيئة ماء بايون الكالسيوم وذرة اوكسجين لايون الكبريتات في الطبقة الواحدة وبذرة اوكسجين في الطبقة المجاورة وتبلغ مسافة  $\text{H}_2\text{O} - \text{OSO}_3$  حوالي 2.8 انجستروم في حين تكون المسافة  $\text{O} - \text{H}$  في الماء تساوي 0.98 انجستروم .

وبناء على التحليل بواسطة ريزونانس البروتون المغناطيسي يتضح ان ازالة الماء من الجبسوم لا يحدث انحرافا كبيرا للطبقات وتتقسم مسافات  $\text{S} - \text{O}$  الى مجموعتين 1.479 و 1.497 انجستروم ، تمثل للقيمة الاخيرة المسافة اللازمة لارتباط الاوكسجين الى جزيئة الماء.

وتوجد كبريتات السترونيوم في الطبيعة بشكل الملمستين وتختلف عن كبريتات الكالسيوم بقلة ذوبانها في الماء ولتعدام ذوبانها في كبريتات الامونيوم ، وهي تشابه كبريتات الباريوم في معظم خواصها الكيميائية ، وتوجد كبريتات الباريوم بشكل

الباريت أو السبار الثقيل ، كما انها تتكون بشكل راسب ابيض ثقيل من مزج محاليل لاملاح الباريوم القابلة الذوبان فى الماء مع كبريتات ذائبة كما يلى :



وهى مادة صلبة بيضاء لا تتأثر بحرارة اقل من درجة 1500 م كما انها لا تنوب فى الماء مطلقا. وعند معاملتها مع حامض الكبريتيك المركز تتكون الكبريتات الحامضية  $\text{Ba}(\text{HSO}_4)_2$  التى تكون ذات قابلية ذوبان متوسطة فى الماء ، وتتفكك هذه الكبريتات عند صهرها مع كربونات الصوديوم حسب المعادلة الآتية :



وتستعمل كبريتات الباريوم فى أخذ صور الأشعة السينية للقناة الهضمية وذلك يعود إلى قابلية ايون الباريوم الجيدة على تشتيت الأشعة السينية وهى تستعمل أيضا فى صناعة الاصباغ وخاصة الصبغة البيضاء .

## 9- النترات :-

تكون نترات فلزات الاتربة القلوية من تفاعل حامض النتريك او الاكاسيد تزداد قابلية هذه النترات بصورة ملحوظة مع درجة الحرارة اذ تستعمل هذه الداصية فى فصل وتنقية هذه المركبات. تكون نترات المغنيسيوم سداسية الماء ثابتة فى الحالة الصلبة بين درجة 18 - 56 م اذ تكون بلورات عديمة اللون لها شكل احادى المي ، تنصهر عند درجة 89 م وتتفكك عند درجة 400 م تقريبا لتعطى الاوكسيد .

وتكون النترات ثنائية الماء بين درجة 56 - 130 م ومن اهم استخدامات النترات هو استعمالها فى تركيز حامض النتريك لان ذلك لا يمكن ان يتم بالنقطير البسيط . وبما ان للنترات لفة أعلى للماء ، فلماذا تمتص الماء من الحامض وتحضر نترات المسترونيوم والباريوم من تفاعل محاليل مركزة للكوريدات مع نترات الصوديوم ، وهى تستخدم بصورة واسعة فى الألعاب النارية لاعطاء اللهب الاحمر والاخضر ،

على التوالي . وتتبلور نترات الكالسيوم والسترونيوم والباريوم من المحاليل المائية عند درجة 20 م بشكل  $Ba(NO_3)_2$  ,  $Sr(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$  ,  $Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$  ويمكن الحصول على النترات الجافة للكالسيوم والسترونيوم بسهولة من تسخين المركبات المائية .

### المركبات المعقدة :-

يكون المغنيسيوم بعض المركبات المعقدة مع الليجانداات التي تحتوى على الاوكسجين فمثلا ، عند ذوبان يوريد اوبرومييد المغنيسيوم فى الكحولات وغيرها من المذيبات العضوية تكون ايونات معقدة موجبة الشحنة ، ومع الاثيرات تنتج معقدات من نوع مركبات الاضافة مثل  $Mg Br_2 (THF)_4$  ,  $Mg Br (OET)_2$  ( Tetrahydrofuran = THF ) حيث يزداد العدد التناسقى فى المركب الى 6 وبعد المركب  $(Et_4 N)_2 Mg Cl_4$  المعقد الهالوجينى الوحيد لعناصر الفلزات الترابية اذ يحضر من تفاعل كلوريد المغنيسيوم مع  $Et_4NCl$  بوجود  $SO Cl_2$  .

واما الليجانداات التي تحتوى على النيتروجين فانها تكون معقدات ضعيفة توجد فقط فى الحالة الصلبة وتتفكك فى المحاليل المائية ، فمثلا تمتص هاليدات المغنيسيوم الامونيا او الامين لتعطى معقدات مثل  $[ Mg(NH_3)_6 ] Cl_2$  الذى يوجد فى الحالة الصلبة فقط ويمثل كلوروفيل معقدات كليلتية للمغنيسيوم  $C_{55}H_{(70.72)} N_4O_{(6.5)} Mg$  المهمة فى عملية التركيب الضوئى فى النباتات .

تعود هذه المعقدات لانظمة رباعى البيروول ( Tetrapyrrole ) التى يكون المركب الام فيها هو البورفين ومن اهم مشتقاته هى الكلوروفيلات والمركبات المشابهة. وفى مثل هذه المعقدات يكون المغنيسيوم رباعى التناسق ولكن للتداخل الابدع مع جزيئة ماء أو مذيب شائع الحدوث ، وقد وجد فى الكلوروفيل حدوث التداخل مع مجموعة الكيتون فى جزيئة اخرى. ويتضح ايضا تفضيل التناسق الخماسى على

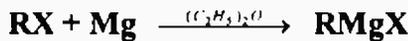


ان تكوين معقدات الكالسيوم بواسطة EDTA وكذلك متعدد الفوسفات يعد مهما جداً ليس فقط لازاحة الكالسيوم من الماء ولكن ذلك يعد طريقة مناسبة لتعين كمية الكالسيوم بواسطة التحليل الحجمي ، وكما في حالة المغنيسيوم لهاليات الكالسيوم القدرة على امتصاص الامونيا او الامينات لتعطى مركبات معقدة مثل  $[Ca(NH_3)_6]Cl_2$  .

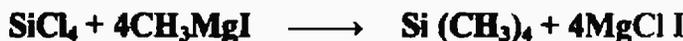
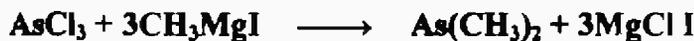
اما السترونتيوم والباريوم فانهما نوا قابلية اقل لتكوين المعقدات ، كما ان معقدتهما توجد في الحالة الصلبة فقط ، مثل تفاعل بيركلورات الباريوم والسترونيوم  $Ba(ClO_4)_2$  ,  $Sr(ClO_4)_2$  مع ثلاثى اثلين ثلاثى الامين  $NH_2CH_2CH_2NH_2$  لتكون معقدات من نوع  $[M(dien)_3](ClO_4)_2$  التى تاخذ العدد التناسقي 9 .

### المركبات العضوية لفلزات الاتربة القلوية :-

تعد كواشف جرينيارد من اهم المركبات العضوية الفلزية المعروفة للمغنيسيوم واكثرهما استعمالا وهى تحضر من تفاعل الفلز مع الهاليدات العضوية بوجود الايثر ، كما هو مبين في المعادلة :

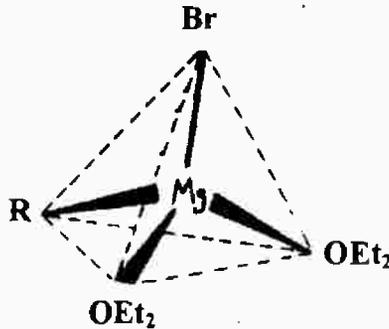


وتستخدم عادة بدرجة واسعة لتحضير مركبات الالكيل والاريل الفلزية للعناصر الاخرى اضافة الى استخداماتها الواسعة في التحاضير العضوية كما يلي :

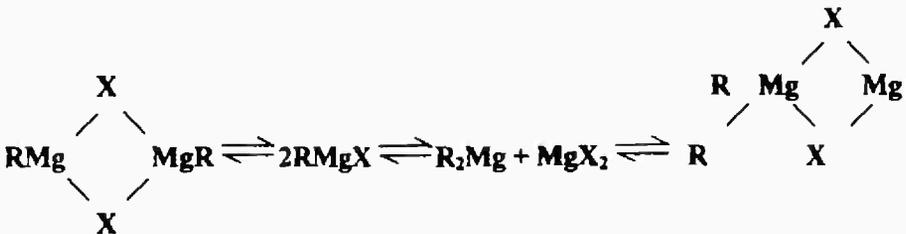


وقد اجريت دراسات واسعة على طبيعة كواشف جرينيارد في المحاليل الا انها لم تعط نتائج جيدة ، ويعود سبب الفشل الى وجود كميات قليلة من الماء او الاكسجين مما يمنع حصول الاتزان وحدث تفاعلات الاستبدال .

وقد بنيت دراسات الاشعة السينية على بلورات معينة من كواشف جرينيارد ووجد في المركبين  $C_2H_5 Mg Br \cdot 2(Et_2O)$  ,  $C_6H_5 MgBr \cdot 2(Et_2O)$  المغنيسيوم باربع روابط تتجه فراغيا نحو رؤوس شكل رباعي السطوح محاطة بنرات الكاربون والبرومين وذرتين من الاوكسجين تعودان الى الايثر ، كما هو مبين فى الشكل التالى :



أما فى حالة الجزئيات التى لا تشكل حواجز فراغية. مثل رباعى - هيدروفوران ( Tetrahydrofuran ) فان المركب يأخذ اعداد التناسقية اعلى كما فى  $CH_3MgBr \cdot 3THF$  الذى يظهر تعالئ ثنائى الهرم المثلى . ان طبيعة كواشف جرينيارد فى المحلول معقدة وتعتمد على عدة عوامل مثل طبيعة مجاميع الاكسيل والهاليد وكذلك على تركيز المذيب ودرجة الحرارة وبصورة عامة تكون طبيعة الاتزان التى تشتمل عليها فى المحلول كالاتى :



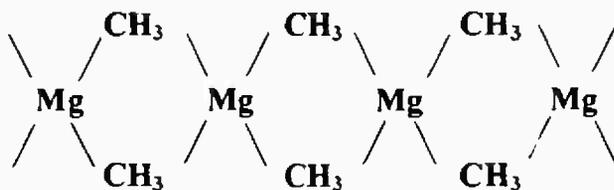
وعلى ايه حال مهما كانت طبيعة هذا المركب فانها ليست مهمة كاهميتها  
التفاعلات الكيميائية فهو يتفاعل عادة كما لو كانت ذرة الكربون سالبة الشحنة بالنسبة  
للمغنيسيوم (  $R^{\delta-} - M^{\delta+}gX$  ) ولذلك فان ناتج التفاعل يتكون نتيجة لارتباط الشحنة  
السالبة للكربون مع الشحنة الموجبة للفلز في المركب الثانى ، كما هو مبين فى  
المثال الاتى :



ومن بين مركبات المغنيسيوم العضوية الاخرى ثنائى الكيل او ثنائى اريل  
المغنيسيوم  $MgR_2$  التى تحضر بالتفاعل الجاف بين الفلز والكيل أو اريل الزئبق :



وتكون بنية هذه المركبات بشكل سلسلة متبلمرة مشابهة لبنية ثنائى مثيل  
البريليوم حيث تحتوى على جسور من مجاميع المثليين كما فى حالة ثنائى  
مثيل المغنيسيوم  $Mg[(CH_3)_2]_n$  .



وتفاعل فلز المغنيسيوم الساخن مع بخار سايكلوبنتادين ليعطى المركب  
 $Mg(C_5H_5)_2$  (يتكون المركب من وحدات  $(C_5H_5, Mg^+)$  ويمكن تحضيره أيضا من  
التفكك الحرارى للمركب الذى بدوره يحضر من تفاعل سايكلوبنتادين مع  
 $C_2H_5MgBr$  فى المحلول . وتعد جميع مركبات المغنيسيوم العضوية فعالة ، حيث  
أنها حساسة للتأكسد فى الهواء والتحلل بواسطة الماء .

وحتى الآن لا توجد بحوث واسعة حول المركبات العضوية لهذه العناصر. إلا أن تشابه كهروسالبية الكالسيوم والسترونشيوم مع عناصر الفلزات القلوية تفترض بان المركبات العضوية البسيطة مثل مشتقات الالكيل ( $MR_2$ ) تكون على الأغلب أيونية في خواصها ، فمثلاً تتأى مثل الكالسيوم والسترونشيوم والباريوم هي مركبات بيضاء متبلورة تتفكك في الفراغ عند درجة 400 °م كما أنها تتمياً وتحترق بسهولة عند تعريضه للهواء. وتحضر المركبات العضوية لهذه العناصر من التفاعل المباشر بينها وبين الجزيئات العضوية .

### الرادسيوم :-

لقد تم الحصول على فلز الراديوم لأول مرة سنة 1910 من قبل مدام كورى بواسطة التحليل الكهربائي للكوريد باستخدام قطب سالب من الزئبق ، حيث تم استخلاص الراديوم بعد تقطير الزئبق . والراديوم فلز أبيض يصبح قاتماً عند تعرضه للهواء بسبب تكون النتريد .

كما يعد الراديوم نادراً جداً إلا أن الكشف عنه سهل لانه عنصر مشع يتكون نتيجة لتحلل النوى للعناصر المشعة الاثقل ، وخاصة اليورانيوم . وهو يعد من أكثر العناصر المشعة فعالية ويستخلص من تحميص الخام مع كاربونات الصوديوم ثم يسخن مع حامض الكبريتيك المخفف، وعند ذوبان اليورانيوم في المحلول يغلى الراسب مع محلول من هيدروكسيد الصوديوم ثم يغسل بالماء .

أما الجزء غير الذائب فانه يعامل مع حامض الهيدروكلوريك ، وتغلى البقية غير الذائبة مع كاربونات الصوديوم. وتتقى الكاربونات الناتجة ثم تذاب في حامض الهيدروبروميك ليتكون بعد التبخير مزيج من بروميد الراديوم، ويتم الحصول على بروميد الراديوم النقي من البلورة الجزيئية وهناك طرق طويلة ومملة للحصول على املاح الراديوم التي توجد بكميات قليلة جداً .

وتتشابه املاح الراديوم مع أملاح الباريوم ، فهي عديمة اللون عندما تكون في الحالة النقية كما أنها تعطي ضوءاً اخضر في الظلام لذلك فإن لها بعض الاستعمالات كاستعمالها في الساعات والبوصلات وغير ذلك . وتعطي أملاح الراديوم لوناً أحمر قرمياً عند حرقها على المصباح الغازي .