تفاعلات العناصر القلوية الترابية

1. مع الكاربون لتكوين الكاربيدات (C^{-4})

تتحد عناصر الزمرة الثانية مع الكاربون لتكوين الكاربيدات. ففي حالة Be يكون كاربيد البريليوم عند درجة حرارة عالية والذي بدوره يتحلل مائياً ومحرراً غاز الميثان كما يلي:

$$Be + C \xrightarrow{\Delta} Be_2C$$

$$Be_2C + 4H_2O \rightarrow 2Be(OH)_2 + CH_4$$

بينما مع Mg مكوناً Mg_2C_3 الذي يتحلل مائياً إلى البروباين كما يلي:

$$2Mg + 3C \rightarrow Mg_2C_3$$

$$Mg_2C_3 + 4H_2O \rightarrow Mg(OH)_2 + CH_3{-}C{\equiv}C{-}H$$

ويتحد الكاربون مع بقية عناصر الزمرة الثانية (Ba, Sr, Ca) مكوناً كاربيدات الفلز وعند تفاعلها مع الماء محررة غاز الاستيلين كما يلي:

$$M + C \xrightarrow{\Delta} M_2C \qquad (M = Ca, Sr, Ba)$$

$$M_2C + 2H_2O \rightarrow M(OH)_2 + H{-}C{\equiv}C{-}H$$

2. مع الهالوجينات لتكوين الهاليدات (X^-)

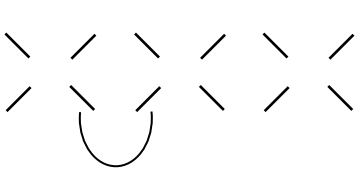
تتحد جميع عناصر الزمرة الثانية مع الهالوجين لتكوين الهاليدات

$$M + X_2 \rightarrow MX_2 \qquad (M = \text{جميع عناصر الزمرة})$$

$(X = F, Cl, Br, I)$

ويمكن تحضير $BeCl_2$ اللامائي الجاف ذو درجة انصهار 405 °م من إمرار رباعي كلوريد الكاربون (CCl_4) على أوكسيد البريليوم (BeO) بدرجة حرارية 800 °م.

من صفاته يتكون بخار هذا المركب ($BeCl_2$) عند درجة 750 °م من جزيئات خطية ذات تهجين من نوع (sp) بينما تركيب الجزيئة الذي يكون بشكل ثنائي الجزيئة (الدايمر) يتكون عند درجة حرارية أوطأ التي تحاط كل ذرة من الفلز بأربع ذرات من الكلور بشكل رباعي السطوح.



Cl Cl Cl Cl

(يكون التآصر بشكل (3c-2e) وذلك لسد النقص الإلكتروني لذرة Be)

3. مع الأوكسجين لتكوين الأكاسيد (O^{-2})

تتحد عناصر الزمرة الثانية مع الأوكسجين لتكوين الأوكسيد الأحادي الصلب الأبيض كما يلي:

$$M + ½O_2 \rightarrow MO \qquad (M = \text{عناصر الزمرة الثانية})$$

وتتفاعل هذه الأكاسيد ما عدا (Mg, Be) مباشرة مع الماء أو تمتص CO_2 من الجو لتحويل الأوكسيد إلى الهيدروكسيد والتفاعل باعث للحرارة كما يلي:

$$CaO + H_2O \rightarrow Ca(OH)_2 \qquad \Delta H = -65\ KJ/mol$$

ويحضر بيروكسيد السترونيوم (SrO_2) من الأوكسيد عند درجة حرارة 350 °م وضغط 200 جو وكذلك CaO_2 و MgO_2 يحضر من التجفيف الحذر للمركب المائي من هيدروكسيد وبيروكسيد الهيدروجين. ويتفاعل BeO مع الأوكسجين عند درجة 600 °م ليكون بيروكسيد الباريوم (BaO_2).

4. مع الكبريت لتكوين الكبريتيدات (S^{-2})

تتفاعل مركبات عناصر الزمرة الثانية مع الكبريت لتكوين الكبريتيدات كما يلي:

$$M^{+2} + S^{-2} \rightarrow MS \qquad (M = \text{عناصر الزمرة الثانية})$$

5. مع النتروجين لتكوين النتريدات (N^{-3})

تتفاعل مركبات عناصر الزمرة الثانية عند تسخينها مع النتروجين لتكوين النتريديات كما يلي:

$$3M^{+2} + N_2 \xrightarrow{\Delta} M_3N_2$$

6. مع الهيدروجين لتكوين الهيدريدات (H^-)

تزداد فعالية فلزات المجموعة القلوية الترابية في تكوين الهيدريدات كلما نزلنا إلى أسفل الزمرة الثانية لذلك فإن البريليوم لا يتفاعل مع الهيدروجين مباشرة ولكن يمكن أن يكّون هيدريتاً تساهمياً عند اختزال كلوريد البريليوم أو ثنائي مثيل البريليوم مع المركب رباعي هيدريد الليثيوم الألمنيوم ($LiAlH_4$) في محلول أثيلي كما في المعادلة الآتية:

$$2BeCl_2 + LiAlH_4 \xrightarrow{\text{ethoxy ethane}} 2BeH_2 + LiCl + AlCl_3$$

ومن صفاته يكون BeH_2 مادة صلبة بيضاء تحتوي على شوائب من الإيثر والمواد المتفاعلة ويتفكك بدرجة 125 °م ويتحلل مائياً مكوناً هيدروكسيد البريليوم ومحرراً غاز الهيدروجين كما يلي:

$$BeH_2 + 2H_2O \rightarrow Be(OH)_2 + H_2\uparrow$$

ويكون هيدريد البريليوم ذات صفات تساهمية سائدة.

بينما بقية هيدريدات عناصر الزمرة الثانية تتكون من الاتحاد المباشر تحت ظروف معتدلة

$$M + H_2 \xrightarrow{(150-250)\ C^o} MH_2 \qquad (M = Be \text{ كل عناصر الزمرة الثانية ما عدا})$$

وتمتاز هيدريدات Ba, Sr, Ca بأنها تمتلك صفة آيونية أساسية وكذلك كل الهيدريدات لفلزات الزمرة الثانية تمثل عوامل مختزلة وقادرة على تحرر الهيدروجين من الماء تحت الظروف الاعتيادية وهي أقل قوة من هيدريدات الفلزات القلوية.

$$MH_2 + 2H_2O \rightarrow M(OH)_2 + 2H_2\uparrow$$

(M = كل عناصر الزمرة الثانية)

7. تكوين المركبات العضوية الفلزية

تعد المركبات العضوية لكل من Ba, Sr, Ca مركبات آيونية ذات فاعلية كبيرة وشبيهة بمركبات الصوديوم والبوتاسيوم من هذا النوع إلا أنها أقل أهمية.

يمكن الحصول على ألكيلات البريليوم كما يلي:

$$Hg(CH_3)_2 + Be \xrightarrow{110\ C^o} Be(CH_3)_2 + Hg$$

وكذلك مع أريلات البريليوم من تفاعل أريل الليثيوم مع كلوريد البريليوم في مذيب كما يلي:

$$2LiPh + BeCl_2 \xrightarrow{ether} Be(Ph)_2 + 2LiCl$$

وتعد هاليدات المغنيسيوم الألكيلية والآريلية (كواشف كرينيارد) معروفة بشكل جيد بسبب استخدامها الواسع في الكيمياء العضوية التحضيرية.

وتحضر من تفاعل المغنيسيوم مع الهاليدات العضوية بوجود الإيثر الجاف كما يلي:

$$RX + Mg \xrightarrow[\text{جاف}]{ether} RMgX$$

8. مع الحوامض

تتفاعل كل عناصر الزمرة الثانية (ما عدا Be) مع الحوامض محررة غاز الهيدروجين كما يلي:

$$M + 2H^+ \rightarrow M^{+2} + H_2\uparrow \Rightarrow M + 2HCl\ \ MCl_2 + H_2\uparrow$$

or $M + H_2SO_4 \rightarrow MSO_4 + H_2\uparrow$

(كل عناصر الزمرة الثانية ما عدا M = Be)

وكذلك كل عناصر الزمرة الثانية تتفاعل مع حامض النتريك المركز (ما عدا Be) محررة أوكسيد النتروجين (NO) كما في المعادلة الآتية:

$$3M + 8H+ + 2NO_3^- \rightarrow 3M^{+2} + 2NO + 4H_2O$$

وإن عدم تفاعل Be مع حامض النتريك المركز لكون حجم الأوكسيد الناتج هو أكبر من حجم الفلز الذي ينتج عنه وبذلك سيغطي سطح الفلز وطبقة الأوكسيد بحيث تمنع من مهاجمة الفلز مرة ثانية وبذلك يكون فلز البريليوم خاملاً تجاه حامض النتريك المركز بينما بتخفيف الحوامض مثل HNO_3 و H_2SO_4 و HCl ستتفاعل مع فلز Be وذلك كون أن طبقة الأوكسيد تذوب بالماء.

9. الأكاسيد والهيدروكسيدات

يتفاعل كل من Ca و Sr و Ba و Ra مع الماء البارد لتكوين الهيدروكسيد

$M + 2H_2O \rightarrow M(OH)_2 + H_2$ (M = Be, Mg كل عناصر الزمرة الثانية ما عدا)

وتتفكك الهيدروكسيدات إلى الأوكسيد كما يلي:

$$M(OH)_2 \xrightarrow{\text{تفكك}} MO + H_2O$$

بينما أوكسيد البريليوم (BeO) من حرق الفلز أو احد مركباته في الأوكسجين أو بتفاعل كل من Be و Mg يكونان الأكاسيد مع بخار الماء كما في المعادلة الآتية:

$$M + H_2O_{V.} \rightarrow MO + H_2 \qquad (M = Be, Mg)$$

ومن صفات BeO بأنه مادة صلبة بيضاء اللون غير قابلة للذوبان ولها درجة انصهار 257 °م وكذلك يكون خاملاً تجاه الماء بسبب امتلاكه الصفة التساهمية لصغر حجمه وتركيز الشحنة الموجبة عليه لذلك فمن الصعوبة كسر الآصرة التساهمية.

أما بالنسبة إلى MgO فإن تحويله إلى $Mg(OH)_2$ يكون ببطء شديد أي يحتاج إلى ماء ساخن لرفع الدرجة الحرارية لكون MgO يمتلك بعض الصفة التساهمية لصغر حجمه وتركيز الشحنة الموجبة عليه لذلك يحتاج إلى ماء ساخن لكسر الآصرة التساهمية وله درجة انصهار عالية جداً حوالي 2800 °م لذلك يستعمل في الأفران العالية.

وبذلك تزداد قابلية ذوبان هيدروكسيدات فلزات الزمرة الثانية بازدياد العدد الذري لعناصر هذه الزمرة أي تزداد الاستقرارية الحرارية.

وإن قاعدية هذه الأكاسيد تزداد بزيادة العدد الذري (زيادة الصفة الفلزية) كلما نزلنا إلى أسفل الزمرة الثانية لذلك فإن BeO يسلك سلوك أمفوتيري.

وبذلك يمكن تمييز البريليوم عن بقية أكاسيد زمرته من حيث خواصه أو سلوكه الأمفوتيري فيمكن ترسيب أملاح البريليوم من محاليله المائية بشكل هيدروكسيد البريليوم من خلال الإذابة البطيئة له في الحوامض المركزة جداً

لإعطاء محاليل آيونات متميئة ذات صيغة $[Be(H_2O)_4]^{+2}$ وكذلك يتفاعل مع القواعد القوية مثل KOH و NaOH بحيث يدخل المحلول كآيون سالب بصيغة $[Be(OH)_4]^{-2}$ وهذا الآيون السالب يسمى بآيون البيرلات (Beryllate) وتعزى هذه الطبيعة الأمفوتيرية إلى صغر حجم البريليوم وكثافة الشحنة العالية له.

10. مع الأمونيا

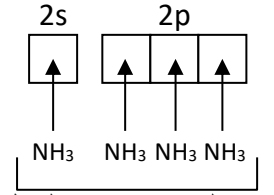
تذوب كل من آيونات عناصر الزمرة الثانية (Ba^{+2}, Sr^{+2}, Ca^{+2}, Mg^{+2}) في سائل الأمونيا مكونة محاليل زرقاء داكنة كما يمتلك الراسب بعد عملية الترسيب مظهراً ذهبياً أو نحاسياً وتكون بشكل معقدات ذات تناسق سداسي كما في المعادلة الآتية:

$M^{+2} + 6NH_3 \rightarrow [M(NH_3)_6]^{+2}$ (M = Be كل عناصر الزمرة الثانية ما عدا)

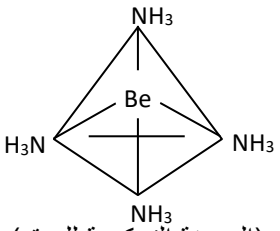
ويلاحظ أن آيون البريليوم يختلف عن باقي عناصر الزمرة الثانية الذي يكون معقد رباعي التناسق بدلاً من سداسي التناسق وهذا يعود إلى صغر حجمه إضافة إلى ذلك بأنه لا يحتوي على أوربيتالات d فارغة مقارنة مع المغنيسيوم أي لا يستطيع أن يوسع من عدده التناسقي لذلك يكون رباعي التناسق بصيغة $[Be(NH_3)_4]^{+2}$.

ولتوضيح الصيغة البنائية لكل من المعقدين $[Be(NH_3)_4]^{+2}$ و $[Mg(NH_3)_6]^{+2}$ كما يلي:

$_4Be = 1s^2\ 2s^2\ 2p^0 \rightarrow Be^{+2} = 1s^2\ 2s^0\ 2p^0$

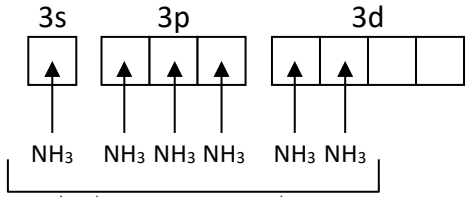


نوع التهجين (sp^3) والشكل الهندسي (رباعي السطوح)

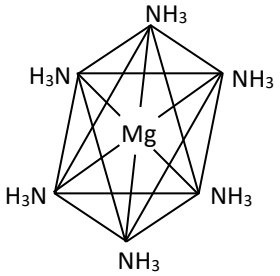


(الصيغة التركيبية للمعقد)

$_{12}Mg = {}_{10}[Ne]\ 3s^2\ 3p^0 \rightarrow {}_{12}Mg^{+2} = {}_{10}[Ne]\ 3s^0\ 3p^0\ 3d^0$



نوع التهجين (sp^3d^2) والشكل الهندسي (ثماني السطوح)



(الصيغة التركيبية للمعقد)

11. الكاربونات والكبريتات

تتفكك كاربونات عناصر الزمرة الثانية إلى أوكسيد وغاز ثاني أوكسيد الكاربون في درجات الحرارة الآتية:

تـزداد درجـة التفكـك بزيـادة درجة الحـرارة بازديـاد العـدد الذري

$$BeCO_3 \xrightarrow{100\,C^o} BeO + CO_2$$

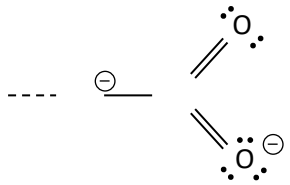
$$MgCO_3 \xrightarrow{450\,C^o} MgO + CO_2$$

$$CaCO_3 \xrightarrow{960\,C^o} CaO + CO_2$$

$$\xrightarrow{1190\,C^o}$$

ويعود الاختلاف في درجة حرارة التفكك لكاربونات الزمرة الثانية إلى أن تركيب الكاربونات الموضح ادناه:

$$\xrightarrow{1360\,C^o}$$



يلاحظ أن الآيون الفلزي (M^{+2}) يتصل بوساطة آصرة آيونية مع أقرب ذرة أوكسجين تحمل شحنة سالبة في آيون الكاربونات ولتكن رقم (1)، ففي حالة Be^{+2} فإن صغر حجم الأيون الفلزي مع ثبات الشحنة فسوف تزداد قوة التجاذب الإلكتروستاتيكي بين الأوكسجين رقم (1) والآيون الفلزي (M^{+2}) بسبب قوة استقطاب الأيون الفلزي من حيث صغر حجمه وتركيز الشحنة الموجبة عليه وبذلك تزداد الصفة التساهمية للآصرة (M–O) ويضعف في نفس الوقت للآصرة (O–C) ولذلك يميل المركب إلى التفكك في درجة حرارة واطئة إلى MO و CO_2 في حالة Be^{+2} بينما مع الأيونات الأخرى لباقي عناصر الزمرة الثانية فيكبر حجم الأيون الفلزي يقلل من قوة التجاذب الإلكتروستاتيكي بين الأوكسجين رقم (1) والأيون الفلزي بسبب ضعف قوة الاستقطاب لكبر حجمه وقلة الشحنة الموجبة عليه لذلك تزداد الصفة الآيونية بين (M–O) أي تحتاج إلى درجات حرارة عالية للتفكك إلى MO و CO_2.

إن كبريتات وكاربونات عناصر الزمرة الثانية تقل قابلية ذوبانها في الماء بزيادة حجم الأيون الموجب (M^{+2}) (بزيادة العدد الذري) بسبب ازدياد الصفة الآيونية وبالتالي قلة عدد جزيئات ماء التبلور لنقصان طاقة التميه كما في المركبات الآتية:

تقل قابلية ذوبانها بالماء بزيادة حجم الأيون الفلـزي M^{+2} أي بزيادة العدد الذري لعناصر الزمرة الثانية

$MgSO_4.7H_2O$

$CaSO_4.H_2O$

$SrSO_4$

$BaSO_4$