# الباب الحادى والعشرون

## فلزات المجموعة الثانية من الترتيب الدورى

---

### الأقلاء الأرضية The Alkaline Earth Metals

البريليوم ، المغنسيوم ، الكالسيوم ، الاسترنشيوم ، الباريوم

يحتوى المجموعة الثانية الرئيسية على فلزات البريليوم والمغنسيوم والكالسيوم والاسترنشيوم والباريوم والراديوم . وتحتوى ذرات هذه الفلزات على اليكترونين فى المدارات الخارجية ( اليكترونات التكافؤ ) ولذلك فانها ثنائية التكافؤ ، تعطى نوعاً واحداً فقط من الأملاح . وهى جميعها عناصر خفيفة يزداد نشاطها الكيميائى بزيادة العدد الذرى ، ولذلك خلافاً لعناصر المجموعة الفرعية ( المجموعة ب ) فهى فلزات ثقيلة ويقل نشاطها بزيادة العدد الذرى . ويعتبر البريليوم وهو أول عناصر المجموعة ، فلزا اتصال بين عناصر الأقلاء الأرضية والأرضيات،فهو يشبه الألومنيوم فى المجموعة الثالثة فى خواصه الكيميائية . ويختلف البريليوم والمغنسيوم إلى حد ما فى خواصها عن بقية عناصر المجموعة ، فهيدروكسيدا البريليوم والمغنسيوم لا يذوبان فى الماء ويتفككان بالحرارة بسهولة إلى الاكسيد والماء .وهيدروكسيد البريليوم متردد فى حين أن هيدروكسيدات الكالسيوم والاسترنشيوم والباريوم قواعد قوية ولا تتميأ أيوناتها كثيراً فى المحلول المائى ، وخلافاً لأملاح الأقلاء ، فان كثيراً من أملاح الأقلاء الارضية شحيحة الذوبان فى الماء ، وتزداد قابلية ذوبان هيدركسيدات الفلزات وفلوريداتها بزيادة الوزن الذرى ولكن قابليةذوبان الكربونات والكرومات والكبريتات تقل فى نفس الاتجاه .

ولا تميل هذه العناصر فيما عدا البريليوم إلى تكوين أيونات متراكبة ، ويختلف البريليوم والمغنسيوم عن بقية العناصر فى أنهما لا يعطيان بيروكسيدات ، وأن كبريتاتهما قابلة للذوبان فى الماء ولا يعطيان ألوانا مميزة فى لهب بنزن . فالكالسيوم يعطى لوناً أحمر طوبى والاسترنشيوم لوناً قرمزياً والباريوم لوناً أصفر مخضرة .

الكالسيوم كا Ca والاسترنشيوم ستر Sr والباريوم با Ba

**أحوال وجودها :** يوجد الكالسيوم فى القشرة الأرضية على هيئة كربونات كالسيوم فى الحجر الجيرى والطباشير والرخام والمحارات البحرية كما يوجد مختلطاً مع المغنسيوم فى الدولوميت $CaCO_3 . MgCO_3$ والجبس $CaSO_4 . 2H_2O$ والفلورسپار $CaF_2$ والفسفوريت ( فوسفات الكالسيوم ) والاباتيت ( فوسفات كالسيوم + فلوريد ) .

ويوجد الاسترنشيوم فى السيلستيت $SrSO_4$ والاسترنشيانيت $SrCO_3$ والباريوم على هيئة الباريت $BaSO_4$ والويذريت $BaCO_3$ .

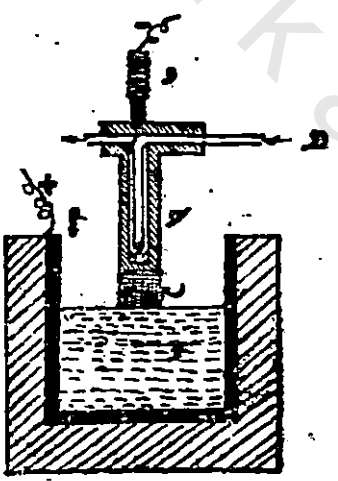
**تحضير الكالسيوم والاسترنشيوم والباريوم :**

أهم الطرق المستخدمة فى تحضير هذه الفلزات هى التحليل الإليكتروليتى لمصهور الاملاح وخاصة الكلوريدات . فنظراً لنشاط العناصر الكيميائى ، فان الأملاح يسهل اختزالها بالطرق الكيميائية .

**الكالسيوم :** يجرى التحليل الكهربائى للكالسيوم فى فرن مبطن بالجرافيت شكل ٦٦ يعمل كمصعد ، أما المهبط فهو عبارة عن قضيب من النحاس طرفه مصنوع من الحديد . وينغمس عند ابتداء التجربة تحت سطح مصهور

كلوريد الكالسيوم فيترسب الفلز على المهبط الذى يرفع ببطء فيتكون قضيب غير منتظم من الكالسيوم الفلزى يعمل كمهبط فى الجزء النهائى من التجربة . وعندما يرفع القضيب يتجمد مصهور الملح الملتصق به ويمنعه من الاحتراق . والكالسيوم المحضر بهذه الطريقة تبلغ نقاوته ٨٥٪ فاذا أريد تنقيته فانه يصهر فى جو من الارجون أو يقطر فى الفراغ .

**الاسترنشيوم** : يحضر الفلز بنفس الطريقة السابقة باستخدام مصهور



(ا) بطانة من الجرافيت ( مصعد )
(ب) فلز الكالسيوم
(ج) مهبط مبرد بالماء
(د) مصهور كلوريد الكالسيوم
(هـ) ماء (و) مسمار محوى

( شكل ٦٦ )
الفرن المستخدم لتحضير الكالسيوم

من كلوريد الاسترنشيوم المخلوط مع كلوريد البوتاسيوم .

**الباريوم** : تستخدم نفس الطريقة السابقة أيضا . كما أنه يمكن تحليل محلول مائى من كلوريد الباريوم باستخدام مهبط من الزئبق ، ثم يقطر الزئبق تاركا الباريوم . وفى طريقة كنج يختزل مخلوط من أكسيد الباريوم وبيروكسيده

بالالومنيوم فى فرن فراغى ، تحت ضغط ١٠$^{-٣}$ ـ ١٠$^{-٤}$ مم ، ودرجة حرارة ٩٥٠° ـ ١١٠٠°م حيث يتقطر الباريوم الناتج .

**خواص الكالسيوم والاسترنشيوم والباريوم :**

الفلزات بيضاء فضية متبلورة طرية سهلة الطرق والسحب ، والكالسيوم أصلب من الرصاص ، والاسترنشيوم فى صلابة الرصاص ، أما الباريوم فطرى. وهى جميعاً عناصر نشطة يزداد نشاطها بزيادة الوزن الذرى . فالكالسيوم لايتفاعل مع الاكسجين إلا إذا سخن ، ويتأكسد الاسترنشيوم بسرعة فى الهواء ، أما الباريوم فسريع الاشتعال فى الهواء الرطب . وتتفاعل هذه الفلزات وهى ساخنة مع الهيدروجين مكونة هيدريد ومع النتروجين مكونة نتريد ومع الكبريت مكونة كبريتيد ومع الهالوجين مكونة هاليد ومع الفوسفور مكونة فوسفيد . وتحل هذه الفلزات محل الهيدروجين فى الماء مكونة هيدروكسيد .

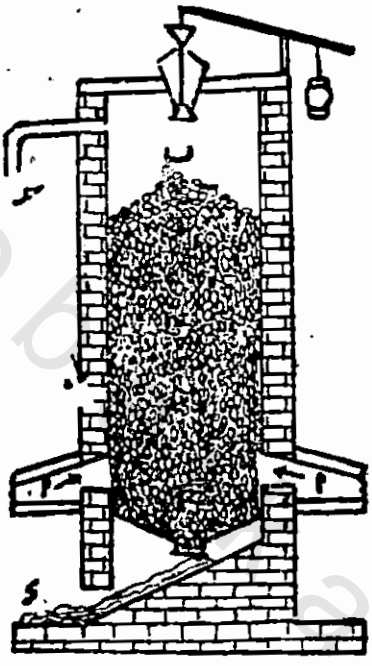
ويستخدم الكالسيوم كمجفف للمذيبات العضوية وكعامل مختزل فى تحضير بعض الفلزات ، ولإزالة الغازات الذائبة فى الفلزات ، ولزيادة صلابة الرصاص المستخدم فى تغطية الاسلاك ، وعمل ألواح البطاريات . وتستخدم سبيكة مع السليكون فى صناعة الصلب .

وليس للاسترنشيوم فوائد تجاريه . أما الباريوم فيستخدم فى صناعة الانابيب المفرغة .

**أكاسيد الكالسيوم والاسترنشيوم والباريوم :**

إذا سخنت كربونات هذه الفلزات فانها تنحل معطية الاكسيد وثانى

أكسيد الكربون . وترتفع درجة التفكك بارتفاع قاعدية الاكسيد فهى تبلغ ٩٠٠°م فى حالة الكالسيوم ، ١٤٣٠°م فى حالة الباريوم .



(شكل٦٧) قمينه جير (ا) نار (ب) كربونات كالسيوم (ج) فتحة لخروج ثانى اكسيد الكربون (د) اكسيد كالسيوم

ويحضر أكسيد الكالسيوم أو الجير الحى ، فى قمائن تشبه المداخن (شكل٦٧)، حيث يغذى الحجر الجيرى عند قمة القمينة ، ويسخن إلى الدرجة المطلوبة بواسطة تيار من الغاز الساخن ويسحب الجير من قاع القمينة. وتعمل الغازات المارة خلال القرن على إنقاص الضغط الجزئى لثانى أكسيد الكربون إلى قيمة منخفضة فيتم التفكك عند درجة حرارة منخفضة عن درجة حرارة التفكك تحت الضغط الجوى المعتاد . ويستخدم الفحم أو الغاز كوقود فى هذه القمائن .

وأكسيد الكالسيوم النقى مادة بيضاء لاشكلية تشع ضوءاً يسمى بضوء الجير عند تسخينها إلى درجة عالية . ويتفاعل الأكسيد مع الماء بشدة مع انطلاق كمية كبيرة من الحرارة ، وتسمى هذه العملية باطفاء الجير . ويعرف هيدروكسيد الكالسيوم الناتج بالجير المطفأ .

$$CaO + H_2O \rightarrow Ca(OH)_2 + 15.5k,cal$$

ويستخدم أكسيد الكالسيوم كمادة مجففة فى تحضير الكحول وفى تجفيف النشادر ، ويستخدم مخلوط منه مع الصودا الكاوية المسمى بالجير الصودى للتجفيف والتخلص من ثانى أكسيد الكربون من الغازات .

**اكسيد الباريوم** : يحضر بتسخين الكربونات مع الكربون الذى يختزل ثانى أكسيد الكربون إلى أول أكسيد الكربون ، وبذلك تختل حالة الاتزان فى النظام ، ويحدث التفكك عند درجه حرارة أقل من درجة التفكك تحت الضغط الجوى . ويحضر الأكسيد أيضاً بتسخين نترات الباريوم . ويستخدم الأكسيد كعامل مجفف وفى تحضير فوق أكسيد الباريوم .

**فوق اكسيد الباريوم** : يعطى الكالسيوم والاسترنشيوم والباريوم بيروكسيدات صيغتها فز ام ($MO_2$) . ويحضر فوق أكسيد الباريوم بتسخين أكسيد الباريوم كما سبق ذكر ذلك فى باب الأكسجين . وهو يستخدم كعامل تبيض لتكوينه فوق أكسيد الهيدروجين بتفاعله مع الاحماض المخففة .

**هيدروكسيد الكالسيوم والاسترنشيوم والباريوم :**

عندما تتفاعل أكاسيد الكالسيوم والاسترنشيوم والباريوم مع الماء تتكون الهيدروكسيدات المناظرة ، ويحدث انطلاق للحرارة يزداد مقدارها بزيادة الرقم الذرى ، كما أن قابلية ذوبان الهيدروكسيدات تزداد فى نفس الاتجاه . وتكون الحرارة الناتجة كافية لإشعال الخشب والورق ولذلك يخزن الجير على هيئة جير مطفأ منعاً للحرائق.

**هيدروكسيد الكالسيوم** : مسحوق أبيض يعمل عجينة مع الماء ، ومحلوله

فى الماء قلوى التأثير ويسمى ماء الجير وهو يعتبر قاعدة قوية . ونظراً لرخصه فانه يستخدم على هيئة معلق يسمى لبن الجير فى العمليات الصناعية المحتاجة إلى قاعدة ، ويشتمل المعلق على حالة الاتزان التالية :

$$Ca(OH)_2 \rightleftharpoons Ca(OH)_2 \rightleftharpoons Ca^{++} + 2OH^-$$

صلب ذاب

وتدل حالة الاتزان هذه على أنه عندما تستنفذ أيونات الهيدروكسيد تذوب كمية أخرى من الجسم الصلب وهكذا . ويستخدم الجير فى تحضير اللونة بخلطه مع الرمل والماء لعمل عجينة . وهذه العجينة تجف بتعرضها للهواء نتيجة لامتصاص الجير لثانى أكسيد الكربون مكوناً كربونات الكالسيوم . وتحضر عجينة الجير المستخدمة فى طلاء الجدران بنفس الطريقة مع إضافة مادة رابطة مثل الالياف أو الشعر . ويستخدم الجير فى تنقية سكر البنجر بترسيبه على هيئة مركب شحيح الذوبان . وبعد ترشيح الراسب وغسله يفصل السكر بالمعالجة بثانى أكسيد الكربون الذى يحول الجير إلى كربونات كالسيوم ، كما يستخدم فى عدد كبير من الصناعات الهامة .

**هيدروكسيد الاسترنشيوم** : يحضر بتأثير البخار فوق المسخن على كربونات الاسترنشيوم وهو يذوب إلى حد ما فى الماء الساخن ، ويتبلور من المحلول على هيئة هيدرات ثمانى الماء .

**هيدروكسيد الباريوم** : يحضر بنفس الطرق السابقة ويتبلور أيضا على هيئة هيدرات ثمانى الماء ، وهو أكثر الهيدروكسيدات قابلية للذوبان ، ولذلك يستخدم فى الكيمياء التحليلية ، ويفضل على الصودا الكاوية لأن كربوناته عديمة الذوبان فترسب .

**كربونات الكالسيوم :**

توجد كربونات الكالسيوم فى الطبيعة فى صورتين بلورتين هما الأرجوانيت والكلسيت . وهى شحيحة الذوبان فى الماء يمكن تحضيرها فى المعمل بطريقة الترسيب . والكالسيت هى الصورة الثابتة عند درجات الحرارة المنخفضه ، وتتكون إذا حدث الترسيب عند درجة حراره أقل من ٣٠°م. أما الأرجوانيت فانه هو الصورة الثابتة عند الدرجات العالية . وتذوب الكربونات فى محاليل ثانى أكسيد الكربون مكونة البيكربونات التى تنحل ثانية بالتسخين مرسبة الكربونات . كما أن الكربونات تترسب بواسطة ماء الجير وهذا هو أساس إزالة عسر الماء المؤقت .

**كلوريدات الكالسيوم والاسترنشيوم والباريوم :**

يحضر كلوريد الكالسيوم بمعالجة الأكسيد أو الهيدروكسيد أو الكربونات بحمض الهيدركلوريك ، وهو يتبلور من الماء على هيئة هيدرات سداسى الماء ، يمكن تحويلة إلى الملح اللامائى بالتسخين ، ولكن قد يحدث بعض التميؤ أثناء التسخين .

$$CaCl_2 + H_2O \rightarrow CaO + 2HCl$$

ويستخدم الملح اللامائى كعامل مجفف ، ويعطى مركبات مع كل من النشادر مثل كا كل٢ ، ٨ ن هـ٣ ($CaCl_2\,8NH_3$) والكحول الإثيلى مثل كا كل٢ ، ٤ ك٢ هـ٥ ا هـ $CaCl_2.4C_2H_5OH$ ومن ثم فانه لا يمكن استخدامه فى تجفيف هذه المواد .

ويذوب كلوريد الكالسيوم بسهولة فى الماء ويعطى مع الجليد مخلوطاً

مبرداً يستخدم فى التبريد إلى — ٥٥°م . كما يستخدم الملح فى ترسيب الأتربة على الطرق الزراعية ، والتخلص من الثلج المترسب على هذه الطرق .

ويحضر كلوريد الاسترنشيوم بنفس الطريقة . ويستخدم فى الألعاب النارية لاعطاء اللون الأحمر كما يستخدم فى الأشارات الحربية .

$$BaSO_4 + 4C + CaCl_2 \rightarrow BaCl_2 + CaS + 4CO$$

وعند تبخير محلوله تتكون بلورات ثنائية الماء ، وهو سام كبقية أملاح الباريوم .

### كبريتات الكالسيوم والاسترنشيوم والباريوم

**كبريتات الكالسيوم** : توجد على هيئة الانهدريت $CaSO_4$ أو الجبس $CaSO_4\ 2H_2O$ وعلى الرغم من قلة ذوبانها فى الماء فانها هى المسببه للعسر الدائم . وإذا سخن الجبس فانه يفقد ثلاثة أرباع ماء التبلور مكوناً نصف هيدرات hemihydrate .

$$2CaSO_4 2H_2O \rightarrow (CaSO_4)_2\ H_2O + 3H_2O$$

ويسمى نصف الهيدرات بعجينة باريس Plaster of Paris ، وإذا سحقت عجينة باريس جيدا وخلطت بالماء فأنها تشك مكونة بلورات متداخلة من الجبس ، ويؤدى هذا الشك إلى زيادة فى الحجم ، ولذلك فانها تملاء أى حيز ( قالب ) توضع فيه وتستخدم فى صناعة التماثيل وتغطية الجدران .

ويستخدم الجبس فى صناعة أسمنت بورتلند ، وأصابع الطباشير ومعجون الأسنان .

كبريتات الباريوم : يستخدم خام الباريت في تحضير مركبات الباريوم الاخرى . ولما كانت الكبريتات عديمة الذوبان فى الماء فانها تحول إلى كبريتيد بواسطة الكربون :

$$BaSO_4 + 4C \rightarrow BaS + 4CO$$

وبعد ذلك يذاب الكبريتيد في أى حمض من الأحماض لتكوين الملح المطلوب . وتستخدم كبريتات الباريوم فى عمل صور الاشعة السينية للامعاء لانها لا تمرر هذه الاشعة ، تؤخذ الفيرسامة نظراً لصغر قابليتها للذوبان وتستخدم فى التقدير الوزنى للباريوم أو الكبريتات .

**مركبات اخرى للكالسيوم والاستر نشيوم والباريوم :**

من أملاح الكالسيوم (ا) كربيد الكالسيوم الذى يستخدم فى تحضير الاسيتلين ، (ب) سينااميد الكالسيوم ويستخدم فى تثبيت النتروجين ، (ج) للمحوق المزيل للالوان ، (د) نترات الكالسيوم وفوسفات الكالسيوم وتستخدمان فى التسميد ، (هـ) سليكات الكالسيوم وتستخدم فى صناعة الزجاج ، (و) تنجستات الكالسيوم وتستخدم فى عمل الطلاء للضوء .

ومن أملاح الباريوم : (ا) فلوسليكات الباريوم وتستخدم كمضاد للحشرات (ب) كربونات الباريوم وتستخدم كسم للفيران (ج) نترات الباريوم وتستخدم فى الحصول على اللون الاخضر (د) بيركلورات الباريوم وتستخدم فى تجفيف الغازات .