

گروه قلیایی خاکی

شامل بریلیم، منیزیم، کلسیم، استرانسیم، باریوم و رادیم است. رادیم یک عنصر پرتوزاست و توسط واکنشهای هسته‌ای به وجود می‌آید. واژه قلیایی بازگوکننده این واقعیت است که پاره‌ای از ترکیبهای این عنصرها بازی یا قلیایی هستند و واژه خاکی از نظر تاریخی برای بیان این مطلب بوده است که بسیاری از ترکیبهای این عنصرها در آب انحلال ناپذیرند.

وجود در طبیعت

بریلیم به صورت $Be_3Al(SiO_3)_6$ به نام بریل، منیزیم به صورتهای $CaCO_3.MgCO_3$ به نام دولومیت و $KMgCl_3.6H_2O$ به نام کارنالیت و نیز در سیلیکاتهای طبیعی در پوسته جامد زمین و نیز به صورت نمکهای محلول در آب دریا وجود دارد. کلسیم به صورت $CaCO_3$ در سنگهای آهکی، $CaSO_4.2H_2O$ به نام ژپس (سنگ گچ)، دولومیت و سیلیکاتها یافت می‌شود. استرانسیم، به طور عمده به صورت $SrCO_3$ به نام استرنسیت و باریوم به صورت $BaSO_4$ به نام باریت وجود دارد. رادیم نسبتاً کمیاب است (در سنگ معدن اورانیوم به صورت ناخالصی یافت می‌شود).

خواص کلی این فلزها در جدول زیر گردآوری شده است.



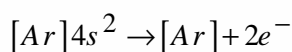
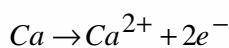
پاره‌ای از خواص فیزیکی عنصرهای گروه IIA

Ba	Sr	Ca	Mg	Be	
56	38	20	12	4	عدد اتمی
$[Xe]6s^2$	$[Kr]5s^2$	$[Ar]4s^2$	$[Ne]3s^2$	$[He]2s^2$	آرایش الکترونی
503	549	590	738	899	انرژی نخستین یونش (kJ/mol)
					$M(g) \rightarrow M^+(g) + e^-$
1064	1145	1451	1757		انرژی دومین یونش (kJ/mol)
					965
					$M^+(g) \rightarrow M^{2+}(g) + e^-$
4140	4916	7733	14810		انرژی سومین یونش (kJ/mol)
3470					
					$M^{2+}(g) \rightarrow M^{3+}(g) + e^-$
2/15	1/97	1/6	1/11		شعاع اتمی ⁰
2/22					
1/27	1/06	0/7	0/31		شعاع یونی ⁰ $(A)M^{2+}$
1/43					
0/95	1/00	1/31	1/56		الکترون‌گاتیوی (مقیاس پائولینگ)
0/89					
727	768	839	649	1287	دمای ذوب (⁰ C)

1381	1494	1105	2484	دمای جوش ($^{\circ}C$)	
1640					
3/62	2/6	1/55	1/73	1/85	چگالی (g/cm^3)
-2/90	-2/89	-2/87	-2/73	-1/85	پتانسیل الکترودی استاندارد، $E^{\circ} (V)$
					$M^{2+}(aq) + 2e^{-} \rightarrow M(s)$

اتمهای عنصرهای گروه IIA دو الکترون s لایه ظرفیت خود را در یک واکنش شیمیایی از دست

داده، یونهای پایداری با آرایش الکترونی یک گاز نجیب تشکیل می‌دهند. مثلاً،



با توجه به جدول بالا ملاحظه می‌شود که به عنوان مثال در مورد منیزیم، نسبت انرژی دومین

یونش به انرژی نخستین یونش در حدود دو برابر، اما نسبت انرژی سومین یونش به انرژی دومین یونش

بیش از پنج برابر است. این مقایسه می‌رساند که پس از جدا کردن دو الکترون اول که الکترونهای

ظرفیت منیزیم هستند، الکترون سوم را باید از یک آرایش الکترونی پایدار مانند آرایش الکترونی گاز

نجیب نئون جدا کنیم که این عمل انرژی زیادی نیاز دارد. افزایش انرژی دومین یونش نسبت به انرژی

نخستین یونش برای این است که در مورد جدا کردن نخستین الکترون، این الکترون را از یک اتم گازی

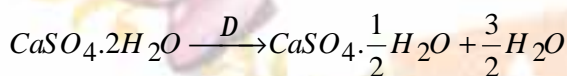
خنثی جدا می‌کنیم، حال آنکه در مورد دومین یونش، الکترون را باید از یون یک بار مثبت جدا کنیم و

برای غلبه بر نیروی جاذبه بین یون Mg^{+} گازی و الکترونی که جدا می‌شود، باید انرژی بیشتری صرف

شود. پس در مورد عنصرهای گروه IIA به این نتیجه می‌رسیم که پایدارترین عدد اکسایش این عنصرها در ترکیبهای آنها عدد اکسایش $+2$ است.

همه فلزهای قلیایی خاکی جلای سفید نقره‌ای دارند و نسبتاً نرمند. مقایسه خواص فیزیکی آنها با فلزهای قلیایی نشان می‌دهد که دماهای ذوب، جوش، چگالی، آنتالپی ذوب و تبخیر آنها از فلزهای قلیایی، به طور بارزی بالاتر است. این به علت بیشتر بودن تعداد الکترون‌ها لایه ظرفیت، کوچکتر بودن شعاع فلزی و متبلور شدن در سیستمهای انباشته‌تر است.

فلزهای قلیایی خاکی فقط به صورت کاتیون $+2$ در طبیعت یافت می‌شوند. بیشتر این یونها با آنیونهایی با بار -2 مانند کربنات و سولفات ترکیبهای انحلال‌ناپذیر تشکیل می‌دهند و در طبیعت به صورت کربنات، سولفات و سیلیکات یافت می‌شوند. بریلیم به مقدار قابل توجه در کانی بریل، $3BeO \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$ وجود دارد. منیزیم به طور گسترده به صورت کربنات، $MgCO_3$ ، و دولومیت، $MgCO_3 \cdot CaCO_3$ ، و همچنین به صورت سیلیکات در کانیهای چون آزبست (پنبه‌نسوز)، $3MgSiO_3 \cdot CaSiO_3$ ، و به صورت Mg^{2+} در آب دریا وجود دارد. مقدار زیادی کلسیم به صورت کربنات در گل سفید، سنگ آهک و مرمر یافت می‌شود. مقداری کلسیم نیز به صورت $CaSO_4$ و ژپس، $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ ، وجود دارد. ژپس یا گچ بر اثر گرمای ملایم به گچ بنایی یا گچ شکسته‌بندی به فرمول $CaSO_4 \cdot \frac{1}{2}H_2O$ تبدیل می‌شود.



این واکنش برگشت‌پذیر است و با ریختن اندکی آب بر آن به گچ متبلور و سخت تبدیل می‌شود.

استرانسیم و باریوم کمیاب‌ترند و کانیهای متداول آنها $BaSO_4$ ، $SrCO_3$ است. رادیم آخرین عنصر گروه

IIA بسیار کمیاب است و در طبیعت به صورت عنصری پرتوزا یافت می‌شود و از واپاشی هسته‌ای عنصرهای سنگینتر مانند اورانیم بوجود می‌آید.

خواص شیمیایی

در هیچ ترکیب غیر کمپلکس، Be^{2+} شناخته نشده است. در محلولهای آبی پتانسیل کاهش *Be* از فلزهای هم‌گروه خود بسیار کمتر است و بر همین اساس فعالیت فلزی آن بسیار کم است. در مقابل، پتانسیل کاهش کلسیم، استرانسیم، باریم و رادیم نسبتاً بالا و در حدود پتانسیل کاهش فلزهای قلیایی سنگین است. البته منیزیم وضعیت حدواسط دارد. به علت کوچکتر بودن شعاع اتمی و بیشتر بودن بار مؤثر هسته آنها نسبت به فلزهای قلیایی، انرژی اولین یونش آنها از فلزهای قلیایی هم‌دوره خود بیشتر است.

انرژیهای اولین و دومین یونش آنها نسبتاً کم، ولی انرژی سومین یونش آنها بسیار بالا است. از این رو، در محلول و در تشکیل ترکیبات یونی به آسانی دو الکترون لایه ظرفیت اتم خود را از دست می‌دهند و به کاتیون M^{2+} با آرایش الکترونی گاز بی‌اثر تبدیل می‌شوند، با عدد اکسایش دیگری، در ترکیبها شرکت نمی‌کنند. اصولاً بعد از فلزهای قلیایی فعالترین فلزها محسوب می‌شوند. به طوری که در طبیعت به حالت آزاد یافت نمی‌شوند. قابل توجه است که اگرچه انرژی اولین و دومین یونش آنها نسبت به انرژی یونش فلزهای قلیایی بیشتر است، ولی در مقابل، انرژی آپیوشی و انرژی شبکه بلور ترکیبهای آنها نیز از فلزهای قلیایی بیشتر است. از این رو، در محلول به آسانی به کاتیون M^{2+} تبدیل می‌شوند.

در میان این عناصرها بریلیم خواص نسبتاً متفاوتی دارد. زیرا شعاع اتمی آن نسبتاً کوچک و

پتانسیل یونی کاتیون Be^{2+} بسیار زیاد است. از این رو، مانند آلومینیم (تشابه قطری) آنیونها را بیشتر

پلاریزه کرده و به طور عمده پیوند کوالانسی تشکیل می‌دهد (در صورتی که فلزهای دیگر این گروه به

طور عمده پیوندهای یونی تشکیل می‌دهند). برای مثال، $BeCl_2$ کوالانسی است و در فاز جامد به

صورت پلیمر با ساختار زنجیری (با عدد کوئوردیناسیون 4) در می‌آید.

اکسید بریلیم (BeO) در فاز گازی کوالانسی است و مانند بلاند روی (ZnS) در حالت جامد شبکه

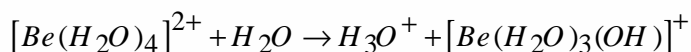
فضایی با عدد کوئوردیناسیون 4 به وجود می‌آورد (همین‌طور BeS) افزون بر آن، با مواد آلی قطبی مانند

الکل ترکیب اضافی $BeCl_2(OEt_2)$ می‌دهد و نیز با آنیونهایی مانند F^- ، یون کمپلکس چهاروجهی

BeF_4^{2-} تشکیل می‌دهد که خواص آن مانند SO_4^{2-} است ($PbBeF_4$ مانند $PbSO_4$ در آب نامحلول

است).

یون آبپوش شده آن به علت بالا بودن پتانسیل یونی کاتیون، خاصیت اسیدی دارد:



منیزیم خواصی حدواسط بریلیم و عناصرهای دیگر این گروه دارد. برای مثال، هیدروکسید آن

مانند هیدروکسید بریلیم در آب حل می‌شود. غیر از بریلیم و منیزیم، عناصرهای دیگر آن گروه در دمای

معمولی با آب واکنش می‌دهند. با بسیاری از نافلزها نیز در دمای معمولی یا بر اثر گرما واکنش می‌دهند.

تفاوت عمده آنها با فلزهای قلیایی در این است که بسیاری از ترکیبهای آنها در آب نامحلولند. برای

مثال، غیر از نیترات، استات و هالید (بجز CaF_2) نمکهای دیگر آنها در آب حل نمی‌شوند. حلالیت

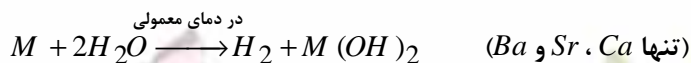
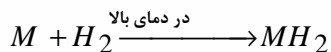
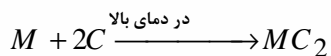
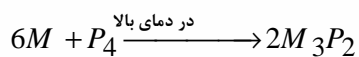
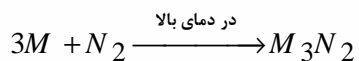
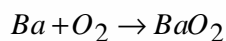
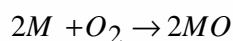
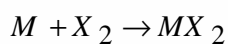
اکسید و هیدروکسید آنها با افزایش عدد اتمی افزایش ولی حلالیت سولفات و کرومات آنها با افزایش

عدد اتمی کاهش می یابد (اصولاً با افزایش عدد اتمی انرژی آبیوشی آنها بیش از انرژی شبکه بلور آنها کاهش می یابد). برخی از ترکیبهای آنها مانند MgI_2 ، $MgBr_2$ و $CaCl_2$ در حلالهای آلی قطبی مانند الکل، بر اثر تشکیل ترکیبهای اضافی $MX_2(OEt)_2$ حل می شوند.

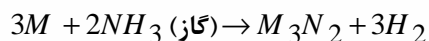
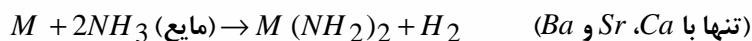
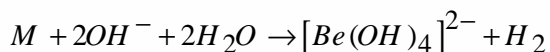
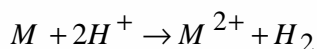
پایداری کربنات و نیترات آنها در مقابل گرما با افزایش عدد اتمی افزایش می یابد. برای مثال، کربنات بریلیم در $100^{\circ}C$ ولی کربنات باریم در $136^{\circ}C$ تجزیه می شود.

خواص شیمیایی فلزهای قلیایی خاکی را می توان چنین خلاصه کرد:

با تمام هالوژنها:



(بریلیم حتی در دمای سرخ با آب واکنش نمی دهد).



روشهای تهیه

بریلیم را از کاهش کلرید یا اکسید آن به وسیله Mg یا Ca تهیه می‌کنند.

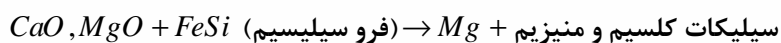
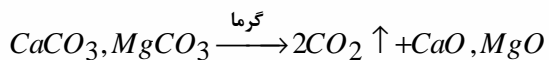
منیزیم که بین فلزهای قلیایی خاکی بیشتر از همه مصرف دارد، از آب دریا به دست می‌آید. یون

منیزیم به میزان 0/13٪ در آب دریا وجود دارد. این یون را ابتدا به وسیله آب آهک به صورت منیزیم

هیدروکسید رسوب می‌دهند، سپس آن را در هیدروکلریک اسید حل می‌کنند. از تغلیظ محلول اخیر،

نمک منیزیم به فرمول $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ متبلور می‌شود. از الکترولیز مذاب این نمک در دمای $700^\circ C$ ،

منیزیم در کاتد و گاز کلر در آند بدست می‌آید. روش دیگر تهیه فلز منیزیم، واکنش دولومیت



کاربردهای مهم

بریلیم، به علت شفاف بودن در مقابل پرتوهای X ، در تهیه دریچه دستگاههای مولد پرتوهای X ، به علت دیرگداز بودن، پوشانندگی و داشتن خواص سرامیکی در ساختار رآکتور اتمی و به صورت آلیاژ با نیکل (مقاوم در مقابل آب دریا) در کشتی سازی مصرف دارد.

منیزیم از گروه IIA بیشترین کاربرد را دارد. منیزیم به طور گسترده در تهیه آلیاژهای سبک وزن که استحکام کششی زیادی دارند؛ یعنی، به علت کشیده شدن به آسانی پاره نمی شوند، به کار می رود و این آلیاژها در ساخت قطعات هواپیما و لوازم خانگی مصرف می شوند. اگرچه استحکام ساختاری منیزیم زیاد نیست، ولی می توان استحکام آن را به وسیله آلیاژ کردن منیزیم با آلومینیم، روی و منگنز افزایش داد. آلومینیم استحکام کششی آلیاژ را زیاد می کند، فلز روی خواص ماشین کاری آلیاژ را بهبود می بخشد و فلز منگنز مقاومت آلیاژ را در برابر عوامل خوردگی زیاد می کند.

نظر به اینکه منیزیم با نور خیره کننده ای در هوا می سوزد، از گرد یا نوار آن در عکاسی به عنوان منبع نور شدید استفاده می شود. لامپ عکاسی دارای ورقه نازکی از فلز منیزیم یا آلومینیم در فضای اکسیژن است. با عبور جریان برق، این فلز گرم می شود و به طور ناگهانی در واکنش با اکسیژن مشتعل می شود. منیزیم اکسید، MgO ، منیزیم هیدروکسید، $Mg(OH)_2$ ، و منیزیم سولفات آبیوشیده، $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ ، از ترکیبهای متداول منیزیم هستند. منیزیم اکسید دمای ذوب زیادی دارد و واکنش پذیری آن کم است و به عنوان یک ماده دیرگداز برای پوشش داخلی کوره ها به کار می رود. منیزیم هیدروکسید یک باز بسیار ضعیف است و در خمیر دندان به کار می رود. این هیدروکسید موجب

خنثی شدن اسیدها می شود و از کرم خوردگی دندانها جلوگیری می کند. منیزیم هیدروکسید به حالت

تعلیق در آب همان «شیر منیزی» است که برای معالجه سوءهاضمه به کار می رود.

به علت زیاد بودن واکنش پذیری کلسیم، استرانسیم و باریم، این فلزها کاربرد محدودی دارند. به

علت تمایل زیاد این فلزها به واکنش با اکسیژن از آنها در تولید فولاد جهت زدودن اکسیژن استفاده

می شود. همچنین، این فلزها به عنوان «گاز زدا» (برای گرفتن مقدار ناچیز اکسیژن) در داخل لامپهای

الکترونی و لامپ رادیو به کار می روند. از مهمترین ترکیبهای کلسیم می توان آهک، CaO ، و سنگ

آهک، $CaCO_3$ ، را نام برد. آهک را از گرم کردن سنگ آهک تهیه می کنند. سالیانه هزارها تن آهک را

برای مقابله با خاصیت اسیدی خاک به کار می برند. از آهک در تهیه سیمان و ساروج نیز استفاده

می شود. نمکهای کلسیم، استرانسیم و باریم در دمای زیاد رنگهای زیبایی به شعله می دهند. رنگ شعله

نمکهای کلسیم قرمز، نمکهای استرانسیم قرمز تند و نمکهای باریم سبز روشن است. از نمکهای فرار این

فلزها در مراسم آتشبازی استفاده می شود.

