

كيمياء المجموعات

الرئيسية

اعداد

د/ عادل المرغني

الهيدروجين Hydrogen

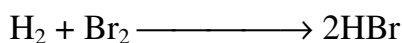
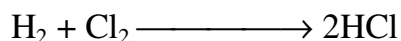
الرقم الذرى 1، الوزن الذرى 1.008، الوزن الجزئى 2.016، التركيب الإلكتروني $1S^1$.

موضع الهيدروجين فى الجدول الدورى

تتكون ذرة الهيدروجين من نواة تحمل شحنة واحدة موجبة بروتون - يدور حولها إلكترون واحد ($1S^1$). ومن دراسة الخواص الكيميائية للهيدروجين يمكن وضعه على رأس المجموعة الأولى (الفلزات القلوية) أو على رأس المجموعة السابعة (الهالوجينات) نظراً لوجود أوجه شبه بين الهيدروجين وهاتين المجموعتين.

أوجه الشبه للمعادن القلوية

- 1- ذرة الهيدروجين أحادية التكافؤ مثل ذرة الصوديوم والبوتاسيوم.
- 2- الهيدروجين ذو كهربية موجبة وله قابلية الاتحاد بالفلزات كالاتى:



المشابه له NaCl KBr

أوجه الاختلاف عن المعادن القلوية

- 1- له قدرة بسيطة لفقد إلكترونه الخارجى فى الاتحادات الكيميائية فلا يكون مركبات أيونية بسهولة.
- 2- له قابلية كبيرة لتكوين مركبات تساهمية مع كثير من العناصر.

أوجه الشبه للهالوجينات

1- يحتوى المدار الخارجى للهالوجينات على عدد من الإلكترونات يقل بإلكترون واحد عن الإلكترونات الموجودة فى المدار الخارجى للغاز الخامل الذى يليه فى الجدول الدورى وهم بذلك يشبهون الهيدروجين الذى يحتوى على إلكترون واحد أقل من الهليوم.

H	1S ¹					He	1S ²				
₉ F	1S ²	2S ²	2P ⁵			Ne	1S ²	2S ²	2P ⁶		
₁₇ Cl	1S ²	2S ²	2P ⁶	3S ²	3P ⁵	Ar	1S ²	2S ²	2P ⁶	3S ²	3P ⁶

2- يكون الهيدروجين هيدريدات (Hydrides) مع العناصر القلوية مثل LiH & NaH يكون فيها الهيدروجين أيون سالب مشابهاً فى ذلك الهالوجينات.

وجه الاختلاف مع الهالوجينات

الكهروسالبية للهيدروجين صغيرة جداً بالمقارنة بالهالوجينات. فذرة الهيدروجين لا تقبل إلكترونات مكونة أيون سالباً بسهولة إلا من معدن ذو كهربية موجبة عالية مثل الصوديوم والليثيوم وذلك يفسر الصعوبة التى يتم بها تكوين الهيدريدات بالمقارنة بالهالوجينات.

نظائر الهيدروجين

عندما يكون لنفس العنصر أكثر من رقم كتلة أو وزن ذرى فإن ذلك يعنى وجود نظائر لهذا العنصر. تختلف هذه النظائر فى الأوزان الذرية والخواص الطبيعية والتفاعلات النووية ولكنها تشترك فى جميع الخواص الكيميائية. وتحمل نظائر العنصر على نفس الشحنة النووية ونفس عدد الإلكترونات ولكنها تختلف فقط فى عدد النيوترونات ويمكن حساب عدد النيوترونات الموجودة فى النواة باستخدام العلاقة:

$$\text{الرقم الذرى} - \text{عدد النيوترونات} = \text{رقم الكتلة}$$

ويوجد فى الطبيعة ثلاث نظائر للهيدروجين هم:-

1- الهيدروجين العادى ${}^1\text{H}$.

2- الديوتيريوم ${}^2\text{H}$ & (Deuterium) D.

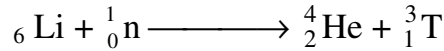
3- التريتيوم ${}^3\text{H}$ & (Tritium) T.

تختلف فقط الثلاثة نظائر فى بعض الخواص الكيمائية مثل ثابت الاتزان (Equilibrium constant) ومعدل التفاعل (Rate of reaction) فعلى سبيل المثال الهيدروجين العادى ${}^1\text{H}$ أكثر فى سرعة الامتصاص على الأسطح وأقل فى طاقة التنشيط فى التفاعلات مع الهالوجينات وبالتالي يتفاعل أسرع.

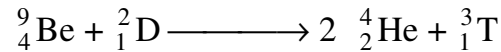
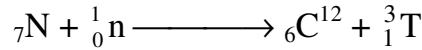
يحضر الديوتيريوم بالتحليل الكهربائى للماء الثقيل D_2O والذى يمكن الحصول عليه من التحليل الكهربى للماء العادى (عشرين لتر) حتى ينخفض الحجم إلى 1.5 سم³ ويحتوى الحجم المتبقى على حوالى 66% من الماء الثقيل وباستمرار التحليل الكهربى يمكن الحصول على ماء ثقيل نقى يمكن منه الحصول على الديوتيريوم.

ويحضر التريتيوم بالتحليل الكهربى المستمر بكميات كبيرة من الماء الثقيل يتبقى جزء صغير من T_2O ومنه يحضر التريتيوم بواسطة بعض التفاعلات النووية مثل:

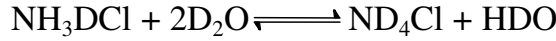
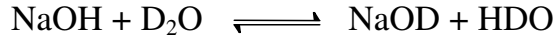
يحدث فى المفاعلات النووية:



يحدث فى الطبيعة:



وعنصر التريتيوم (T) عنصر مشع يتحول إلى الهيليوم ويقدر زمن نصف العمر بحوالى 16.5 سنة. ويحدث تفاعلات استبدال بين النظائر المختلفة للهيدروجين مثل:



الأرثو والبارا هيدروجين (Ortho & para hydrogen)

يتكون جزئ الهيدروجين من بروتونين يدور حول كل منهما إلكترونان، وكما يدور الإلكترون دوراناً مغزلياً حول نفسه فإن النواة تدور أيضاً حول نفسها دوراناً مغزلياً. فإذا كانت النواتان فى الجزئ تلتفان فى اتجاه واحد سُمى الهيدروجين بالأرثو، أما إذا كان الدوران فى اتجاهين متضادين سُمى بالبارا هيدروجين. والهيدروجين العادى عبارة عن خليط من الاثنين فى حالة اتزان.

البارا هيدروجين

الأرثو هيدروجين

لا يوجد غاز الهيدروجين فى الظروف العادية على هيئة ذرات منفردة وذلك لأن ذرات الهيدروجين تتحد مع بعضها مكونة جزئ الهيدروجين ثنائى الذرات. وتتكون الرابطة الكيميائية بين ذرات الهيدروجين باشتراك إلكترون من كل ذرة لتكوين رابطة تساهمية فإذا أعطى جزئ الهيدروجين الطاقة الكافية لكسر تلك الرابطة فإن جزئ الهيدروجين يتحول إلى ذرات ويعرف الهيدروجين الناتج فى هذه الحالة بالهيدروجين الذرى وينتج التفاعل الآتى:



ويمكن الحصول على الهيدروجين الذرى بتسخين الهيدروجين بواسطة سلك بلاتين تحت ضغط منخفض أو أثناء التفريغ الكهربى تحت ضغط منخفض.

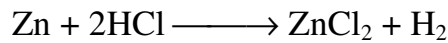
الهيدروجين حديث التولد (Nascent hydrogen) أكثر نشاطاً من الهيدروجين العادى وقد يكون ذلك لكون الهيدروجين حديث التولد عبارة عن هيدروجين ذرى نشط أو قد يكون ضغط التفاعل العالى هو الذى يؤدى إلى زيادة النشاط الكيميائى له. ويحضر الهيدروجين حديث التولد بالتحليل الكهربى أو بتفاعل الزنك فى المحاليل الحامضية أو بتفاعل الألومنيوم مع الزنك فى محاليل هيدروكسيد الصوديوم.

طرق تحضير غاز الهيدروجين

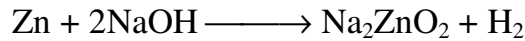
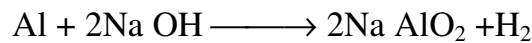
1- طرق الإحلال: وهى طرق تعتمد على إحلال الهيدروجين من مركباته بعناصر تسبقه

فى السلسلة الكهروكيميائية وتنقسم طرق الإحلال إلى:

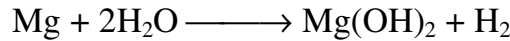
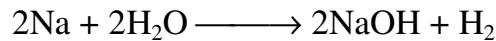
أ- إحلال فلز الهيدروجين فى الأحماض.



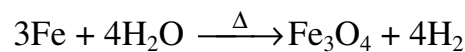
ب- إحلال فلز أمفوتيرى محل هيدروجين القلويات.



ج- إحلال فلز محل هيدروجين الماء.

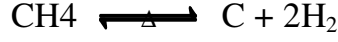


الفلزات الثقيلة الغير نشطة كيميائياً مثل الحديد لا تتفاعل مع الماء عند درجات الحرارة العادية ولكنه يتفاعل مع بخار الماء فوق الساخن (Super heated steam).



1- طرق تعتمد على التفكك:

أ- التفكك الحرارى (Thermal decomposition) مثل تكسير الهيدروكربونات.



ب- التفكك الكهربائى وفيه يتحلل الماء كهربائيا إلى غاز الهيدروجين والأكسجين ويكون نسبة حجم الهيدروجين إلى حجم الأكسجين 2:1 ولجعل الماء جيد التوصيل للكهرباء يجب إضافه هيدروكسيد الصوديوم أو حامض الهيدروكلوريك قبل إمرار التيار الكهربائى.

الطرق الصناعية لتحضير غاز الهيدروجين:

طريقة بوش: (Bosch)

وفيها يحضر الهيدروجين بإمرار بخار الماء الفوق مسخن على فحم الكوك الساخن فيتكون أولا غاز الماء وهو خليط من الهيدروجين وأول أكسيد الكربون ويخلط غاز الماء المتكون مع بخار الماء الساخن ويمرر الخليط على أكسيد الحديد الساخن وقليل من أكسيد الكروميك كعامل مساعد فيتأكسد غاز أول أكسيد الكربون إلى ثانى أكسيد الكربون.

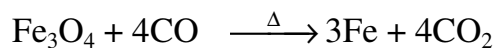
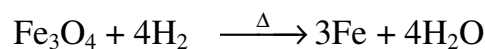


2- طريقة لين: (Lane process)

فى هذه الطريقة يمرر بخار الماء الساخن على فلز الحديد الساخن لدرجة الاحمرار فيتأكسد الحديد مكونا أكسيد الحديد المغناطيسى (Fe_3O_4) وهو عبارة عن خليط من أكسيد الحديدوز وأكسيد الحديدك ($\text{FeO} + \text{Fe}_2\text{O}_3$)

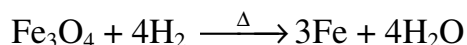
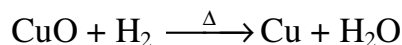


وحيث أن التفاعل عكسى يجب إمرار تيار بخار ماء باستمرار لإزاحة الاتزان ناحية تكوين غاز الهيدروجين. أما أكسيد الحديد المغناطيسى فيمكن اختزاله إلى حديد بإمرار غاز الماء على الأكسيد الساخن.

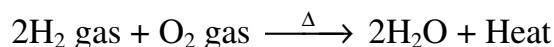


الخواص الكيميائية لغاز الهيدروجين

1- الهيدروجين كعامل مختزل



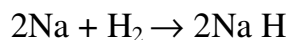
2- التفاعل مع الأكسجين



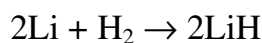
الحرارة الناتجة تكون كبيرة جدا وهذا النوع من التفاعلات يستخدم كوقود لصواريخ الدفع العملاقة التي تستخدم في نقل السفن إلى الفضاء.

3- التفاعل مع الفلزات

بتفاعل الهيدروجين مع الفلزات مكونا الهيدريدات:



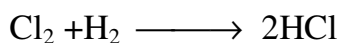
هيدريد الصوديوم



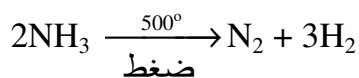
هيدريد الليثيوم

ويكون الهيدروجين في هذه المركبات أيون سالب إذ أن مصهور هذه الأملاح يوصل التيار الكهربائي ويتصاعد الهيدروجين عند المصعد.

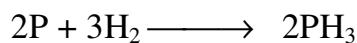
4- التفاعل مع اللافلزات



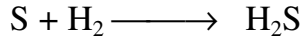
(في ضوء الشمس)



أمونيا



فوسفين

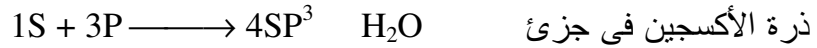
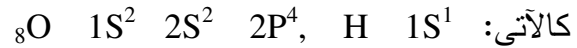


كبريتيد الهيدروجين

أكاسيد الهيدروجين Hydrogen Oxides

1 - الماء H₂O

جزئ الماء يتكون من ذرتين هيدروجين متحدتين مع ذرة واحدة من الأكسجين



تتجه الأربعة مدارات المهجنة من النوع SP^3 ناحية أركان الشكل الهرمي المنتظم (Tetrahedral) ويكون هناك مداران منهم مشغولين بزواج من الإلكترونات المفردة الغير متداخلة في روابط وتكون الزاوية بين كل مدار والآخر 104.5 درجة وذلك نتيجة للتناثر الشديد بين المدارات المحتوية على الإلكترونات غير مرتبطة وتلك المحتواه على إلكترونات روابط (bonding electron). يوجد الماء في الطبيعة في ثلاث صور صلب وسائل وغاز ويتجمد عند درجة الصفر المئوى ويغلى عند 100 درجة مئوية تحت ضغط قدره واحد جوى. وتبلغ كثافة الماء النهائية العظمى عند درجة 4 م (1 جم/سم³) وتقدر حرارة الانصهار الكامنة له 80 سعر/جم عند درجة الصفر المئوى.

نظرا للفرق في الكهروسالبية لعنصر الأكسجين بالنسبة لعنصر الهيدروجين فإن هناك استقطاب لإلكترونات الروابط بين ذرة الأكسجين وذرتى الهيدروجين فى جزئ الماء مما يؤدي إلى ظهور شحنات غير كاملة (جزئية) على كل من ذرات جزئ الماء كما هو موضح فى الشكل:

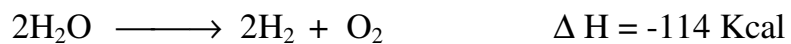
يؤدي ذلك الاستقطاب إلى ظهور ما يعرف باسم الرابطة الهيدروجينية (Hydrogen Bond) والتي فيها تعمل ذرة الهيدروجين كقنطرة بين ذرتين أكسجين أعلى في الكثافة الإلكترونية ويؤدي ذلك الشكل إلى ما يسمى بالتجمع المائي أو التجمع الجزئي للماء (Molecular association) وتعتمد هذه الجزيئات الموجودة في هذه التجمعات على درجة الحرارة لأن زيادة درجة الحرارة تؤدي إلى تحطيم الروابط الهيدروجينية وبالتالي تقل عدد الجزيئات الموجودة في هذه التجمعات. عند درجة الغليان تتحطم الروابط الهيدروجينية ويخرج بخار الماء على هيئة جزيئات بسيطة وبالعكس فانخفاض درجة الحرارة يؤدي إلى زيادة درجة التجمع وتترابط الجزيئات أكثر بالروابط الهيدروجينية ما يؤدي إلى الانخفاض في حجم الماء الجزئي (أي زيادة كثافة الماء) ويستمر انخفاض الحجم للماء بانخفاض درجة الحرارة حتى تصل الكثافة إلى نهاية عظمى. بزيادة انخفاض درجة الحرارة مرة أخرى (أقل من 4م) يبدأ الحجم في الزيادة مرة ثانية (تنقص الكثافة) وتدل هذه الزيادة في الحجم أو النقص في الكثافة إلى حدوث تغير في تركيب وترتيب الجزيئات. وقد أثبتت الدراسات البلورية أن جزيئات الماء في بلورات الثلج تكون متجمعة بحيث تحاط كل ذرة أكسجين بأربعة ذرات من الهيدروجين موزعة على شكل هرمي يرتبط اثنان منها بروابط إلكترونية (تساهمية) والأخران بروابط هيدروجينية.

ويشمل هذه التركيب على فراغات كبيرة. فعند درجات الحرارة الأقل من 4م تتحول التجمعات الجزيئية الخطية (Linear Association) إلى تجمعات هرمية لها التركيب الثلجي (Tetrahedral) الذي يتميز بكبر حجم الجزئي بالمقارنة بالتجمعات الخطية وهذا يفسر كثافة الثلج بالمقارنة بالماء السائل.

الخواص الكيميائية للماء

1- التفكك الحراري

يتفكك الماء عند درجات الحرارة العالية إلى غاز الهيدروجين والأكسجين

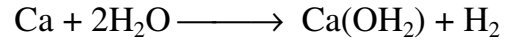
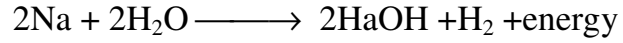


وهذا التفاعل عكسى ويتجه الاتزان ناحية النواتج برفع درجة الحرارة ونقصان الضغط.

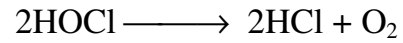
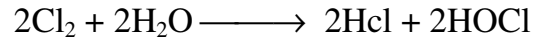
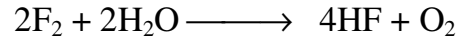
2- التفكك الكهربائي للماء

يتحلل الماء المحمض كهربيا إلى مكوناته الأصلية حيث يتصاعد الهيدروجين عند المهبط والأكسجين عند المصعد بنسبة 2 : 1 حجما.

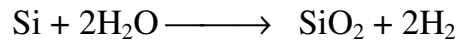
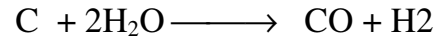
3- تفاعلات الماء



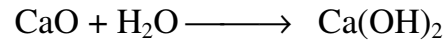
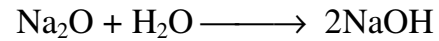
يتفاعل الماغنسيوم مع الماء الساخن بينما المنجنيز والحديد والزنك مع بخار الماء الساخن ولا يتفاعل الألومنيوم مع الماء لتكوين طبقة من الأكسيد تحميه من التفاعل مع الماء كما يتفاعل الماء مع اللافلزات مثل الفلور عند درجات الحرارة العادية ومع الكلور فى وجود ضوء الشمس.



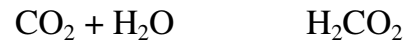
حرارة
عالية

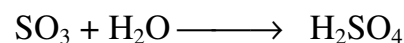


كما يتحد الماء مباشرة مع كثير من أكاسيد الفلزات مكونا الهيدروكسيدات.

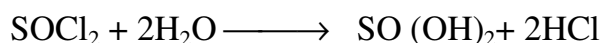
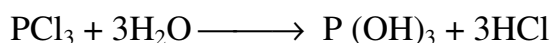


ويتحد مع أكاسيد اللافلزات مكونا الأحماض:

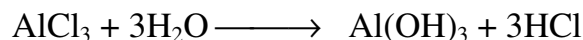
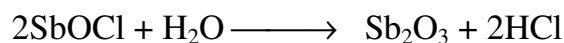
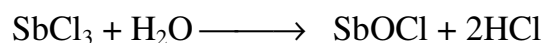




يحلل الماء كثيراً من هاليدات اللافلزات تحليلاً مائياً (Hydrolysis) وينتج من ذلك هاليدات الهيدروجين وحامض اللافلز الأوكسجين.

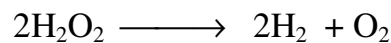
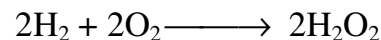


كذلك تتحلل هاليدات الفلزات مائياً مكونة هاليدات الهيدروجين ويترسب هيدروكسيد الفلز أو هاليد القاعدي

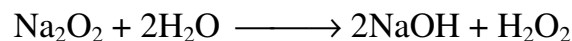


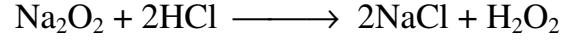
2- فوق أكسيد الهيدروجين H_2O_2 Hydrogen peroxide

يتكون فوق أكسيد الهيدروجين أثناء تفاعل الأوكسجين والهيدروجين لتكوين الماء أنه يعتقد أن فوق أكسيد الهيدروجين يتكون أولاً ثم يتفكك معطياً الماء وينطلق الأوكسجين النشط الذي يقوم بإعادة الدورة مرة أخرى:

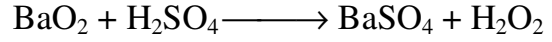


لذلك نجد العينات المحضرة حديثاً من تفاعل الأوكسجين والهيدروجين تحتوى على كميات كبيرة من فوق أكسيد الهيدروجين كما يحضر فوق أكسيد الهيدروجين فى المعمل بإضافة فوق أكسيد الصوديوم إلى الماء أو حامض الهيدروكلوريك المخفف البارد.



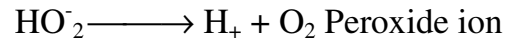
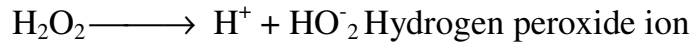


ويحضر فوق أكسيد الهيدروجين فى الصناعة بتفاعل فوق أكسيد الباريوم (الذى يحضر بتسخين أكسيد الباريوم فى الهواء مع

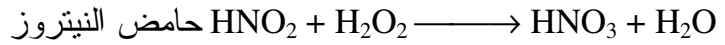
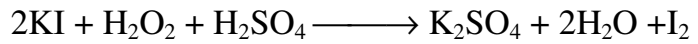
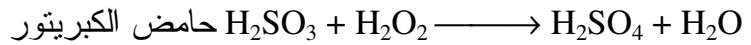


الخواص الكيميائية لفوق أكسيد الهيدروجين

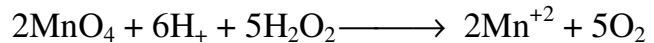
يسلك فوق أكسيد الهيدروجين مسلك الأحماض الضعيفة ويتأين على مرحلتين حيث يتكون فى المرحلة الأولى أيون بيروكسيد هيدروجين وفى الثانية يتكون أيون البروكسيد.



ويعتبر فوق أكسيد الهيدروجين عامل مؤكسد قوى خاصة فى المحاليل الحامضية

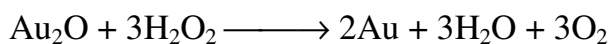
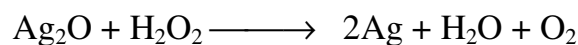


كما يتفاعل فوق أكسيد الهيدروجين مع المواد المؤكسدة القوية سالكا بذلك مسلك العوامل المختزلة فى الوسط الحامضى.



أما فى الوسط القاعدى والمتعادل فإن برمنجنات البوتاسيوم تختزل إلى ثانى أكسيد المنجنيز (MnO_2).

أما أكاسيد الفضة والذهب فتعطى معادن الفضة والذهب إذا اختزلت أكسيد الهيدروجين:



من التحليل الكمي والوصفي أثبت تينارد (Thenard) أن الرمز الجزئى لـ فوق أكسيد الهيدروجين هو H_2O_2 . ونظرا لعدم ثبات جزئى فوق أكسيد الهيدروجين وتحلله إلى جزئى ماء وخروج ذرة أكسجين:

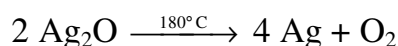
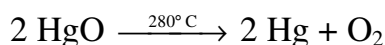
الأكسجين

يحضر الأكسجين فى المعمل بتفكك بعض مركباته مثل الأكاسيد وأملاح الأحماض

الأكسوجينية. Oxy-acids.

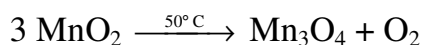
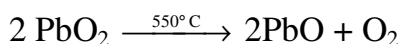
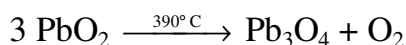
1- تفكك الأكسيد

تتفكك أكاسيد الفلزات الغير نشطة التى تقع فى آخر السلسلة الكهروكيميائية مثل أكسيد الفضة (Ag_2O) وأكسيد الزئبقيك (HgO) وحرارياً فتعطى الأكسجين والفلز.



لكن أكاسيد الفلزات المتوسطة النشاط فإنها تتفكك مكونات أكاسيد منخفضة lower

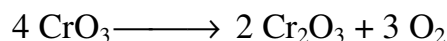
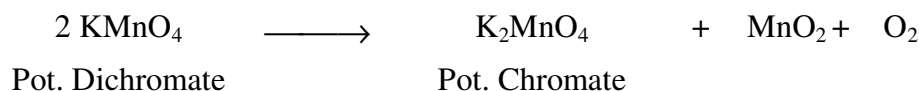
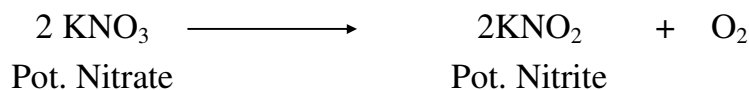
oxides ويتصاعد غاز الأكسجين:



أما أكاسيد الفلزات النشطة التى تقع فى أعلى السلسلة الكهروكيميائية مثل أكسيد

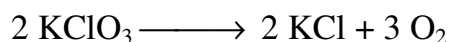
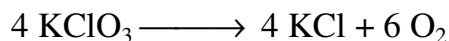
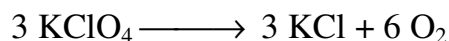
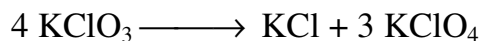
الألومنيوم وأكسيد الماغنسيوم وأكسيد الصوديوم ثابتة جداً ولا تتحلل بالحرارة.

ب- تتفكك أملاح الأحماض الأكسجينية حرارياً مثل النترات (NO_3^- Nitrates)
والكلورات (ClO_3^- Chlorates) (وثاني الكرومات ($Cr_2O_7^{2-}$ Dichromates)
والبيرمنجات (MnO_4^- Permanganate) تبعاً للمعادلات الآتية:



ويحضر الأكسجين في المعمل بتسخين كلورات البوتاسيوم ($KClO_3$) في وجود

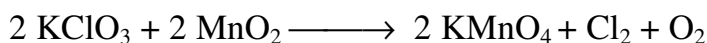
ثاني أكسيد المنجنيز (MnO_2) Manganese Dioxide



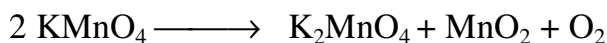
ولكن في وجود ثاي أكسيد المنجنيز كعامل مساعد فيتم عند درجات حرارة أقل

(235°C) ويعتقد أن التفاعل يتم حسب الخطوات الآتية:

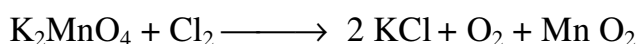
1- تكوين برمنجات البوتاسيوم



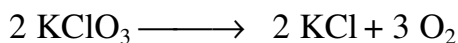
2- تفكك برمنجات البوتاسيوم



3- تفاعل برمنجات البوتاسيوم (Potassium Manganate) مع الكلور



وبجمع المعادلات الثلاثة السابقة ينتج:



وتفسر هذه التفاعلات وجود آثار من غاز الكلور مختلطاً مع الأكسجين المحضر. واكتساب كلوريد البوتاسيوم المتبقى باللون الوردي وذلك يثبت تكون برمجيات البوتاسيوم.

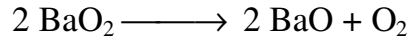
تحضير الأكسجين فى الصناعة بطرق تعتمد على التفكك الحرارى:

طريقة برين (Brin's Process)

وتتلخص هذه الطريقة بإمرار تيار من الهواء الخالى من ثانى أكسيد الكربون على أكسيد الباريوم (BaO) الساخن (500°م). فيتفاعل الأكسجين الجوى مع أكسيد الباريوم مكوناً بروكسيد الباريوم (BaO₂).



وإذا سخن بروكسيد الباريوم لدرجة حرارة 800°م يتفكك بروكسيد الباريوم ويخرج الأكسجين.



وبتكرار هذه العملية يمكن الحصول على كميات كبيرة من الأكسجين، ويجب أن ينقى الهواء الجوى المستخدم من المواد العضوية والتراب أو أى مادة أخرى تكون مركبات مع أكسيد الباريوم. وقد عدلت هذه الطريقة بحفظ درجة الحرارة ثابتة أثناء كل مراحل التفاعل عند 700°م. ويتحول أكسيد الباريوم إلى بروكسيد الباريوم تحت ضغط 2 جوى. ثم يتفكك بروكسيد الباريوم تحت ضغط منخفض (0.5 ضغط جوى). والغاز المتكون بهذه الطريقة يحتوى على 95% اكسوجين و5% نيتروجين.

تحضير الأكسجين صناعياً بالتحلل الكهربائى للماء

الماء مصدر رخيص الثمن وموجود بوفرة وغنى بالأكسجين (90% بالوزن) وبالتحليل الكهربى للماء المحمض، يمكن الحصول على الأكسجين. وهذه الطريقة سهلة وتستعمل فى تحضير الأكسجين صناعياً فى الأماكن التى تتوفر فيها مصادر الكهرباء.

تحضير الأكسجين من الهواء الجوى

يحضر الأكسجين صناعياً من الهواء الجوى وذلك إما بالنتقير الجزيئى (Fractional distillation) للهواء السائل وتعرف هذه الطريقة بطريقة لند (Lind's process) او بالإسالة الجزيئية للهواء الجوى (Fractional liquefaction) بطريقة كلاود (Claude's process) فعد تبخير الهواء السائل يتبخّر النيتروجين أولاً نظراً لإنخفاض درجة غليانه (-195°م) تاركاً الأكسجين الذى يبدأ فى التبخير عند درجة - 182.5°م. كذلك إسالة الهواء الجوى فإن الأوكسجين يسال أولاً تاركاً النيتروجين فى الحالة الغازية.

طرق إسالة الهواء

يسال الهواء الجوى باستخدام ظاهرة تأثير جول-تومسون (Joule-Thomson effect) فإذا سمح لغاز مضغوط بالتمدد المفاجئ فى فراغ معزول عزلاً حرارياً (Adiabatic Conditions) فيلاحظ انخفاض شديد فى درجة حرارة الغاز. وذلك يرجع لأن جزيئات الغاز المضغوط تكون متجاذبة مع بعض بواسطة قوة تجاذب فان درفالس (Van der Waals) ولكن عند تمدد الفلز فان الجزيئات تتباعد عن بعض ويلزم لذلك تعادل طاقة التجاذب بين الجزيئات. وتحصل جزيئات الغاز على هذه الطاقة من الحركة الداخلية للجزيئات (Internal kinetic energy) فتتخفف بذلك طاقة الحركة الداخلية للجزيئات متسببة فى خفض درجة حرارة الغاز (Critical temperature) التى يبدأ عندها فى التحول من الحالة الغازية إلى الحالة السائلة.

فى طريقة لند يضغط الغاز حتى يصل ضغطه إلى حوالى 200 ضغط جوى. ويسمح بعد ذلك للغاز المضغوط للتمدد فى أنبوبة مغزلية فينخفض الضغط إلى حوالى 1 ضغط جوى وتتنخفض بذلك درجة حرارة الهواء. ويمر الهواء بعد ذلك فى أنبوبة خارجية تحيط بالأنبوبة المغزلية الداخلية ويسحب مرة ثانية بمضخة حيث يضغط هناك حتى يصل

ضغطه إلى 200 ضغط جوى وتكرر عمليات الضغط والتمدد حتى تنخفض درجة حرارة الهواء إلى الدرجة التي يبدأ عندها التحول من الحالة الغازية إلى الحالة السائلة.

ويجمع الهواء السائل فى خزان مخصص لذلك ويؤخذ الهواء المسال بعد ذلك إلى أبراج التجزئة (Fractionating column) حيث يقطر جزئياً لفصل الأكسجين عن النيتروجين.

الخواص الطبيعية لغاز الأوكسجين

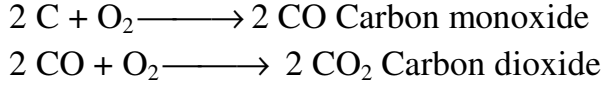
الأكسجين غاز لا لون له ولا رائحة يذوب بصعوبة فى الماء وهذه الكمية الذائبة ضرورية لحياة الأسماك والكائنات الحية الأخرى فى الماء. والأكسجين السائل له لون أزرق باهت وذو قوة مغناطيسية عالية (Paramagnetic). ويغلى الأكسجين عند درجة -183°م ويمكن تجميد الأكسجين السائل إلى مادة صلبة تميل إلى الزرقة وتتصهر عند درجة -218.4°م.

الخواص الكيميائية للأوكسجين

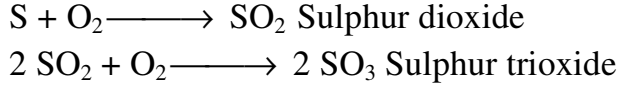
الأكسجين من الغازات شديدة التفاعل فيتفاعل مع كثير من الفلزات واللافلزات مكوناً الأكاسيد المختلفة. ومعظم التفاعلات التى تحدث فى الطبيعة مثل صدأ الحديد واحترق الخشب والمواد العضوية ما هى إلا تفاعلات هذه المواد مع أكسجين الجو. فيتفاعل الأكسجين مع الفلزات النشطة التى تقع فى أول السلسلة الكهروكيميائية الصوديوم والبوتاسيوم مكوناً أكاسيد ثابتة لا تتحلل بالحرارة. أما الفلزات التى تقع فى وسط السلسلة الكهروكيميائية فإنها تتفاعل مكونة أكاسيد مختلفة. تتفكك الأكاسيد العالية إلى أكاسيد منخفضة ويطلق الأكسجين أما الفلزات الغير نشطة التى تقع فى أسفل السلسلة الكهروكيميائية فإنها تتفاعل مع الأكسجين بصعوبة.

وإذا تكون الأكسيد فإنه يتفكك بسهولة معطياً الفلز والأكسجين. ويحترق الفوسفور والكبريت والكربون فى الأكسجين مكوناً أكاسيد مختلفة تبعاً للمعادلات الآتية:

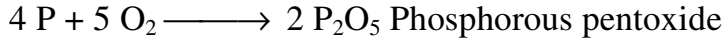
أ- التفاعل مع الكربون



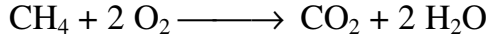
ب- التفاعل مع الكبريت



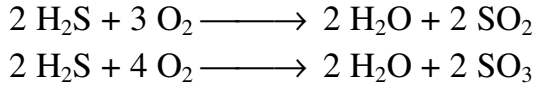
ج- التفاعل مع الفوسفور



أما المركبات الهيدروكربونية (Hydrocarbons) فإنها تحترق فى الأوكسجين مكونة ثانى أكسيد الكربون والماء. فيحترق غاز الميثان وهو من أهم مركبات الغاز الطبيعى كالاتى:



كذلك يحترق كبريتيد الهيدروجين معطياً أكاسيد الكبريت فإذا كانت كمية الأوكسجين صغيرة تكون ثانى أكسيد الكبريت أما إذا احترق كبريتيد الهيدروجين فى كمية كبيرة من الأوكسجين وفى وجود عامل مساعد تكون ثالث أكسيد الكبريت.



الأكاسيد

عرفنا أن الأوكسجين يتفاعل مع عدد كبير من الفلزات واللافلزات مكوناً مركبات تعرف بالأكاسيد ومن دراسة الخواص الكيميائية لكثير من الأكاسيد يمكننا أن نقسم الأكاسيد إلى الأنواع الآتية:

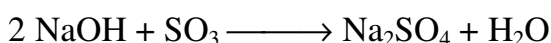
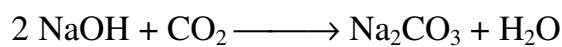
- 1- أكاسيد متعادلة Neutral oxides
- 2- أكاسيد حامضية Acidic oxides
- 3- أكاسيد قاعدية Basic oxides
- 4- أكاسيد مترددة Amphoteric oxides
- 5- أكاسيد مركبة أو مخلوطة Mixed or compound oxides

1- الأكاسيد المتعادلة

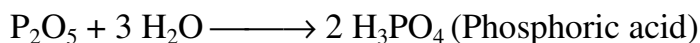
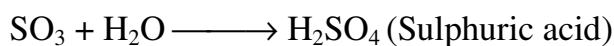
وهذه الأكاسيد لا تظهر أى ميل إلى التفاعل مع الأحماض والقلويات مثل أكسيد النيتروز (Nitrous oxide).

2- الأكاسيد الحامضية

تتفاعل هذه الأكاسيد مع القلويات مكونة أملاح Salts. فثنائي أكسيد الكربون أكسيد حامضى لأنه يتفاعل مع هيدروكسيد الصوديوم مكوناً كربونات الصوديوم وكذلك يتفاعل ثالث أكسيد الكبريت مع هيدروكسيد الصوديوم معطياً كبريتات الصوديوم.

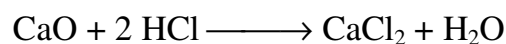
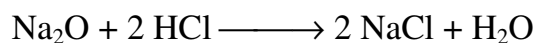


ويلاحظ أن كثير من الأكاسيد الحامضية تذوب فى الماء مكونة أحماض وتعرف هذه الأكاسيد بأنهدريد الحامض. فثالث أكسيد الكبريت يعتبر أنهيدريد حامض الكبريتيك حيث أن هذه الأكاسيد يذوب فى الماء مكوناً حامض الكبريتيك. كذلك يتفاعل حامض خامس أكسيد الفوسفور (أنهدريد حامض الفوسفوريك) فى الماء بشدة مكوناً حامض الفوسفوريك.



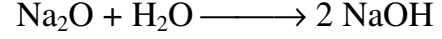
3- الأكاسيد القاعدية

كثير من الأكاسيد تتفاعل مع الأحماض مكونه أملاح وماء. وتعرف هذه الأكاسيد بالأكاسيد القاعدية.



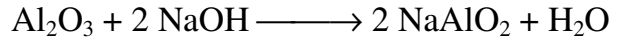
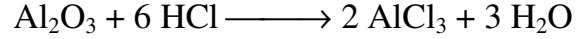
وتذوب بعض الأكاسيد القاعدية فى الماء بسهولة مكوناً هيدروكسيدات hydroxides وتعرف هذه الأكاسيد فى بعض الأحيان باسم أنهيدريد القاعدة

(Basic anhydride) ومن أمثلة هذه الأكاسيد الصوديوم الذى يذوب بسهولة فى الماء مكوناً هيدروكسيد الصوديوم، وعموماً فإن أغلب أكاسيد الفلزات تكون أكاسيد قاعدية.



4- الأكاسيد المترددة

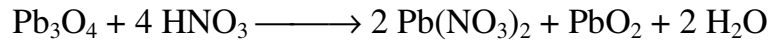
لكثير من الأكاسيد المقدرة على التفاعل مع القلويات والأحماض. فأكسيد الألومنيوم Aluminium oxide (Al_2O_3) يتفاعل مع حامض الهيدروكلوريك مكوناً كلوريد الألومنيوم (AlCl_3) ويمكن لأكسيد الألومنيوم التفاعل مع هيدروكسيد الصوديوم مكوناً أومينات الصوديوم (Sodium Aluminate (NaAl_2O_3)).



وتعرف مثل هذه الأكاسيد بالأكاسيد المترددة أى أنها تسلك سلوك الأكاسيد القاعدية والحامضية ومن أمثلة هذه الأكاسيد: أكسيد الزنك (ZnO) وأكسيد القصدير وأول أكسيد الرصاص.

5- الأكاسيد المركبة أو المخلوطة

وهذه الأكاسيد تسلك سلوك مخلوط م أكاسيد مختلفة للعنصر الواحد وأكسيد الرصاص الأحمر (Pb_3O_4) يسلك كيميائياً كما لو كا مخلوطاً من أول أكسيد وثانى أكسيد الرصاص ($2 \text{PbO} + \text{PbO}_2$) فيتفاعل هذا الأكسيد مع حامض النيتريك المركز مكوناً نترات الرصاص ويتبقى ثانى أكسيد الرصاص الذى لا يتفاعل مع حامض النيتريك.

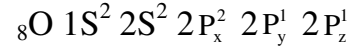


ومن أمثلة هذه الأكاسيد أيضاً أكسيد الحديد المغناطيسى ($\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{FeO}$) Fe_3O_4

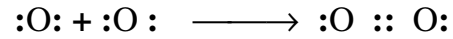
وأكسيد المنجنيز ($\text{MnO} + \text{Mn}_2\text{O}_3$) Mn_3O_4

تركيب جزئ الأوكسجين

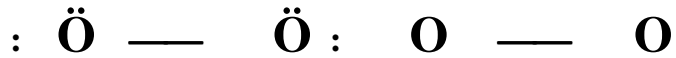
يتكون غاز الأوكسجين من جزئ ثنائى الذرة (O_2). ولمعرفة التركيب الإلكتروني لجزئ الأوكسجين يجب أولاً مناقشة التركيب الإلكتروني لذرة الأوكسجين، فذرة الأوكسجين تتكون من نوة يدور حولها ثمانية إلكترونات موزعة كالتالى:



فيتضح من هذا التركيب أن ذرة الأوكسجين تحتوى على أليكترونين مفردين ($2P_y^1$ $2P_z^1$) يميلان إلى الإزدواج مع إلكترونى ذرة أوكسجين أخرى للوصول إلى تركيب الغاز الخامل، وبذلك تتكون رابطة ثنائية Double bond بين الذرتين.



ورغم أن هذا التركيب الإلكتروني لجزئ الأوكسجين يفسر كثير من خواص الأوكسجين الطبيعية والكيميائية إلا أنه لا يفسر الخواص المغناطيسية لهذا الجزئ. فالأوكسجين غاز له خواص بارامغناطيسية. ومن المعروف أن جميع المواد البارامغناطيسية تحوى إلكترونات منفردة لذلك لا يمكننا قبول التركيب السابق لجزئ الأوكسجين. أما التركيب الذى أفترض لجزئ الأوكسجين فيحتوى على إلكترونيين مفردين ويمكن تمثيله كالتالى:



وعلى أساس هذا التركيب يمكن تفسير جميع تفاعلات جزئ الأوكسجين.

الأوكسجين الذرى

تتمكن طاقة الإشعاع الفوق بنفسجى من تكسير الرابطة الأحادية فى جزئ الأوكسجين وتحوله إلى ذرات مفردة. وتكون الذرات المتكونة أنشط وأسرع فى تفاعلاتها من الأوكسجين العادى.

طاقة O₂

والأوكسجين الذرى عامل مؤكسد أكثر قوة من الأوكسجين الجزيئى. وهو مثل الهيدروجين الذرى يتحول بسهولة إلى الأوكسجين الجزيئى مع انطلاق كمية كبيرة من الطاقة. كذلك يتحد الأوكسجين الذرى مع الأوكسجين الجزيئى مكوناً غاز الأوزون Ozone (O₃)

نظائر الأوكسجين

يتكون غاز الأوكسجين من ثلاث نظائر ذات الأوزان الذرية 17 و 18 بجانب الأوكسجين العادى ذات الوزن الذرى 16.

الرمز	${}^8O^{16}$	${}^8O^{17}$	${}^8O^{18}$
العدد الذرى	8	8	8
عدد النيوترونات	8	9	10
الوزن الذرى (عدد الكتلة)	16	17	18
نسبة وجوده	99.737	0.039	0.704

ومن معرفة نسبة وجود كل نظير فى غاز الأوكسجين يكون الوزن الذرى للأوكسجين العادى مساوياً 16.0044 ويعرف هذا بالوزن الذرى الطبيعى (Physical atomic weight) ونظراً لأن غالبية غاز الأوكسجين يتكون من الأوكسجين 16. فقد اتخذ 16/1 من وزن ذرة الأوكسجين كمقياس للأوزان الذرية. ويعرف الوزن الذرى 16 بالوزن الذرى الكيمائى وتكون النسبة بين الوزنين مساوياً 1.0027

عناصر المجموعة S

1- المجموعة الأولى (الفلزات القلوية)

العنصر	الرمز	التركيب الإلكتروني
--------	-------	--------------------

الليثيوم	Lithium (Li)	[He] 2S ¹
الصوديوم	Sodium (Na)	[Ne] 2S ¹
البوتاسيوم	Potassium (K)	[Ar] 4S ¹
الروبيديوم	Rubidium (Rb)	[Kr] 5S ¹
السيوم	Caesium (Cs)	[Xe] 6S ¹
الفرانسيوم	Francium (Fr)	[Rn] 7S ¹

عناصر المجموعة الأولى كلها تملك فى مداراتها الخارجية ns¹ واحد إلكترون فقط فهى بذلك أحادية التكافؤ ونتيجة لهذا التشابه فى التوزيع الإلكتروني تتشابه معظم الخواص الكيميائية لهذه المجموعة كأن تشترك كل العناصر فى بعض الصفات مثل معظمها لين غير صلب ونشطة جداً وتكون فلزات أحادية التكافؤ وأيوناتها عديمة اللون. ويختلف عنصر الليثيوم عن باقى عناصر المجموعة الأولى.

الخواص العامة للمجموعة

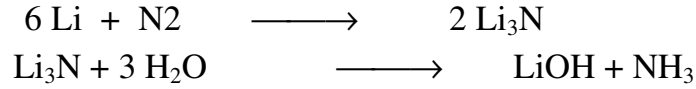
يزداد الحجم الأيونى أو الذرى لعناصر المجموعة الأولى من Li إلى Fr ونظراً لكبر الحجم الأيونى فإن عناصر المجموعة الأولى لها كثافة أقل ولها قدرة عالية جداً على فقد الإلكترون ns¹ الأخير لتصبح أيون موجب وهى بذلك أقل المجموعات فى جهد التأين عبر الجدول الدورى كله ولكن يزداد جهد التأين من عنصر Fr إلى عنصر Li (اتجاه صغر حجم الذرة).

يستخدم عنصرى السيزيوم والبوتاسيوم فى الصناعات التى تعتمد على ظاهرة الكهروضوئية نظراً لإشعاع تلك العناصر لإلكتروناتها عند سقوط الضوء عليها . و ذلك لأن حجم هذه العناصر كبير وجهد تأينها صغير جدا لذلك فتكفي طاقة الضوء لتحرير إلكترون مستوى الأخير منها 0 كهروسالبية وجهد التأين لعناصر المجموعة الأولى صغيرة جداً إذا ما قورنت بباقى المجموعات فى الجدول الدورى وتقل الكهروسالبية وجهد التأين إذا اتجهنا من عنصر Li إلى عنصر Fr.

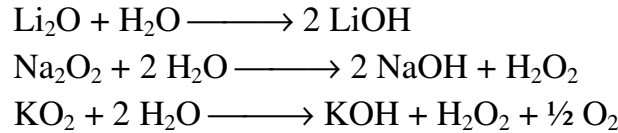
عناصر المجموعة الأولى تكون مركبات أيونية ويكون أقوى مركب أيوني فى الطبيعة بين عنصر الفلور مع عنصر السيزيوم CsF حيث أن الفلور هو أكثر العناصر فى الكهروسالبية وعنصر Cs هو أعلى المركبات كهرومغناطيسية.

الخواص الكيميائية للمجموعة

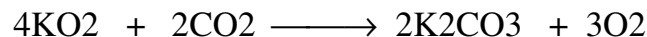
عناصر المجموعة الأولى نشطة كيميائياً لذلك تحفظ عناصر هذه المجموعة تحت سطح من الكيروسين أو النفط وذلك لمنع وصول الهواء و بخار الماء إليها 0 وعند تعرض شرائح معادنها للهواء الجوى فإنها تكون أكاسيد بينما يكون عنصر الليثيوم النيتريد (Li₃N) والذي يتفكك عند درجات الحرارة العالية إلى الفلز مرة أخرى بينما يتفاعل مع الماء كالاتى:



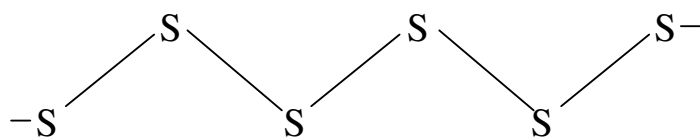
عند حرق عناصر المجموعة الأولى فى جو من الأوكسجين فإنها تكون الأكاسيد ويكون الليثيوم أكسيد أحادى Li₂O بينما يكون الصوديوم بيروكسيد الصوديوم Na₂O₂ (Peroxide) وتكون باقى عناصر المجموعة أكاسيد أعلى من النوع (super oxides) (MO₂ 0KO₂) ويكون الأكسيد الأحادى له التركيب الأيونى أى يفقد الفلز عدد من الإلكترونات يكتبها الأوكسجين بينما التركيب الإلكتروني لفرق الأكاسيد (Peroxides) يكون فيها ارتباط ذرتى الأوكسجين برابطة تساهمية وترتبط بالفلز بروابط أيونية [-O-O-]²⁻. والتركيب الإلكتروني للأكاسيد الأعلى يكون [O=O]⁻ ويحتوى على إلكترون مفرد أى أنه بارامغناطيسى.



أهمية سوبر أكسيد البوتاسيوم يستخدم في الأماكن المغلقة مثل الطائرات والغواصات و الأنفاق لأنه يتفاعل مع غاز ثاني أكسيد الكربون الناتج عن التنفس و ينتج غاز الأوكسجين و كربونات البوتاسيوم و ذلك في وجود عامل حفاز

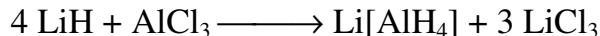
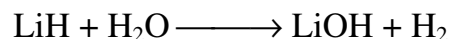


تتفاعل عناصر المجموعة الأولى كلها مع عنصر الكبريت مكوناً الكبريتيد (Na_2Sn) ويكون لها الترتيب الفراغى الآتى حيث $n = 2, 3, 4, 5, 6$.



تتفاعل عناصر المجموعة مع الهيدروجين مكونة مركبات أيونية مثل الهيدريدات

$M^+ H^-$ وتتفاعل الهيدريدات مع الماء ويتصاعد الهيدروجين



ويستخدم هيدريد الليثيوم الألومينيومي $\text{Li}[\text{AlH}_4]$ فى اختزال كثير من المركبات فهو يختزل المركبات العضوية المحتوية على مجموعات كربونيل (CO) إلى الكحولات المناظرة كما يستخدم فى اختزال بعض المركبات الغير عضوية مثل:



الذائبية والهيدرة Solubility and hydration

تذوب جميع أملاح المجموعة الأولى فى الماء وتعتبر موصلات جيدة للتيار

الكهربائى وقد أشارت قياسات التوصيل الكهربى إلى الترتيب الآتى فى المحاليل المائية:



ويرجع السبب فى ذلك إلى هيدرة الأيونات فى المحاليل أى تحاط بجزيئات الماء. وعنصر الليثيوم نظراً لصغر حجم أيونه فهو أكثر العناصر هيدرة وأقل فى الحركة Mobility وعلى ذلك يمكن الأخذ فى الإعتبار أن سرعة الأيونات تقل فى الاتجاه من Cs إلى Li فى المحاليل المائية ويظهر هذا السلوك أيضاً فى الأملاح البلورية للفلزات المكونة للمجموعة الأولى. حجم الأيون المحاط بجزيئات الماء (هيدرايت) يكون مهم جداً فى معرفة سرعة مرور هذه الأيونات خلال جدران الخلايا وأيضاً يوضح هذا السلوك كيف أن أيون الليثيوم هيدريد يستخرج أولاً عند استخدام مبادل الأيونات الموجبة (Cation exchange columns)

تتوقف ذائبية العناصر (الأملاح) على مقدار الفرق فى الطاقة بين طاقة تكوين البلورة Lattice energy وطاقة الهيدرة Hydration energy وقد وجد أن الأملاح التى لا تذوب يكون طاقة تكوين بلوراتها أكبر من طاقة هيدرتها. ويوضح الجدول الآتى مقدار طاقة الهيدرة لعناصر المجموعة الأولى ومنها يمكن توقع أن ذوبان عناصر المجموعة الأولى فى الماء يقل تنازلياً عبر المجموعة. بينما تذوب الفلزات القلوية فى الأمونيا السائلة مكونة محلول أزرق له خواص مختزلة قوية وتعتبر محاليلها موصل جيد للتيار الكهربى أكثر من أى أملاح أخرى فى أى سائل مذيب. ويعتمد التوصيل للتيار الكهربى على وجود إلكترون محاط بجزيئات المذيب (Solvated electron).

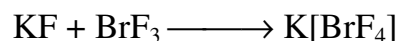
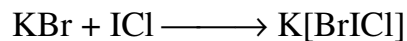
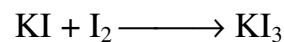
العنصر	نصف القطر الأیونی A°	نصف القطر المحاط بالماء A°	ΔH Hydrati on KJ/Mol	الطاقة الكلیة لهیدرة مركبات اليود KJ/Mol	MI	طاقة تكوين البلورة مع عنصر اليود KJ/Mol
Li ⁺	0.6	3.40	-519	LiI	-824	-763
Na ⁺	0.95	2.76	-406	NaI	-711	-703
K ⁺	1.33	2.32	-322	KI	-627	-647
Rb ⁺	1.48	2.28	-293	RbI	-598	-624
Cs ⁺	1.69	2.28	-264	CsI	-569	-601

الهاليدات Halides

عنصر الليثيوم نظراً لصغر حجم أيونه فهو يكون هيدريدات بسهولة عن باقي عناصر المجموعة وبالتالي تكون أملاحه من الهالوجينات أكثر عدداً في جزيئات الماء فعلى سبيل المثال LiI, LiBr, LiCl تكون على الصورة LiX.3H₂O بينما باقي الفلزات القلوية تكون أملاح الهاليد بدون جزيئات ماء:

MX (NaCl, KI, CsCl) ولها نفس التركيب البلوري لجزئ كلوريد الصوديوم.

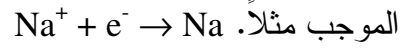
تتفاعل هاليدات الفلزات القلوية مع الهالوجينات وتكون مترابكات هالوجينية داخلية أيونية مثل:



استخلاص معادن المجموعة الأولى

تعتبر معادن المجموعة الأولى من أقوى العوامل المختزلة المعروفة وبالتالي فهي لا تستخلص عن طريق اخزال أكاسيدها. ومن أفضل طرق استخلاصها هو التحليل الكهربى لهاليدات عند درجات الحرارة العالية وقد يستخدم مصهور كلوريد الصوديوم مضافاً إليه بعض من كلوريد الكالسيوم لاستخراج عنصر الصوديوم النقي عند درجات حرارة أقل.

ولتحضير العنصر الحر لابد من طريقة ما لإرجاع الإلكترون المفقود إلى الأيون

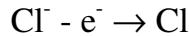
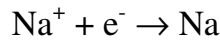


ومن الصعب إحداث هذه العملية بالطرق الكيميائية العادية لذلك يستخدم التيار الكهربى فى تحضير هذه العناصر وقد حصل ديفى Davy لأول مرة على فلزى الصوديوم والبوتاسيوم بعد اكتشاف التحليل الكهربى سنة 1807 وقد أمكن الحصول على فلزات الليثيوم والروبيديوم والسيزيوم بنفس هذه الطريقة.

والطريقة المتبعة فى تحضير هذه الفلزات هى التحليل الكهربى لمصهور هاليداتاها فى وجود بعض المواد الصهارة التى تخفض درجات انصهار هذه الهاليدات.

تحضير فلزات الصوديوم (طريقة دونز)

يحضر فلز الصوديوم بالتحليل الكهربى لمصهور كلوريد الصوديوم فى وجود مادة صهارة مثل كلوريد الكالسيوم لتخفض درجة انصهار كلوريد الصوديوم من 801°م إلى 600°م ويحدث اختزال أيون الصوديوم باكتساب إلكترون من المهبط وأيون الكلور يفقد الكترونا عند المصعد ويتحول إلى كلور ذرى ثم جزيئات كلور غازية عند المهبط

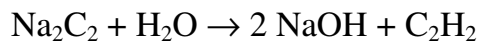


الكربيدات

عند تسخين الليثيوم مع الكربون فهو يعطى كربيد الليثيوم Li_2C_2 وباقى عناصر المجموعة تكون الكربيد بتفاعلها مع الاستيلين.

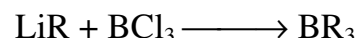
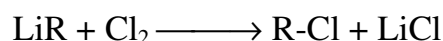
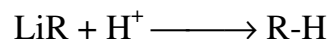
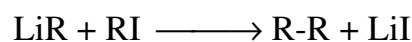
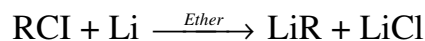


وتحتوى هذه المركبات على أيون الكربيد $(\text{H}-\text{C}=\text{C})^-$ أو $(\text{C}=\text{C})^{-2}$ وتتحلل مع الماء معطية الأستيلين ولذلك سميت هذه المركبات بالاستيليدات:



المركبات العضوية

تستبدل ذرة الهيدروجين في المركبات العضوية بأحد الفلزات القلوية مكوناً أملاح مثل خلات الصوديوم وبنزوات البوتاسيوم وغيرها.

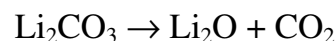


وتعتبر هذه المركبات $M^+ R^-$ مركبات أيونية وهى نشطة من الناحية الكيميائية وتعطى لهب عند تعرضها للهواء الجوى.

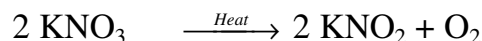
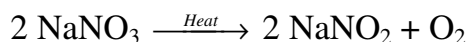
أثر الحرارة على الأملاح الأكسجينية للأقلاء

تمتاز الأملاح الأكسجينية للأقلاء بأنها ثابتة حرارياً:

أ- جميع كربونات الأقلاء لا تتحلل بالحرارة ما عدا كربونات الليثيوم التى تتحل عند 1000°C .



ب- تتحلل نترات الأقلاء انحلالاً جزئياً إلى نيتريت الفلز والأكسجين.



وعند انحلال نترات البوتاسيوم يحدث انفجار شديد، لهذا تستخدم فى صناعة البارود. لا تصلح نترات الصوديوم فى صناعة البارود لأنها متميعة أى تمتص الرطوبة من الجو.

المتراكبات

تكون الفلزات القلوية مركبات تساهمية مثل LiCH_3 أو NaC_2H_5 وتكون فلزات المجموعة الأولى متراكبات بسهولة منها المتراكبات الحلقية (Chelate complexes) ويظهر عنصر الليثيوم تشابهاً مع عناصر المجموعة الثانية نظراً للعلاقة القطرية بينه وبين الفلزات القلوية الأرضية مثل عنصر الماغنسيوم.

الدور الكيميائى الحيوى للصوديوم

أيونات الصوديوم من أكثر الأيونات وجوداً فى بلازما الدم والمحاليل المحيطة بالخلايا فى الجسم ولهذا الأيونات دور مهم فى العمليات الحيوية فهى تكون الوسط اللازم لنقل المواد الغذائية كالجلوكوز والأحماض الأمينية وبعض الأيونات غير العضوية مثل أيون البوتاسيوم إلى داخل الخلايا.

وأيون الصوديوم خارج الخلايا هو المسئول عن خروج ودخول الماء من وإلى الخلايا، ويتم نقل هذه المواد بألية خاصة تسمى فعل الضخ Pumping action حيث تضخ أيونات الصوديوم إلى خارج الخلايا وفى نفس الوقت تضخ المواد الغذائية إلى داخلها.

وتوجد أيونات الصوديوم فى المحاليل المائية المحيطة بالخلايا على هيئة بيكربونات الصوديوم والتي تعمل مع حمض الكربونيك الموجود - فى نفس الوسط كمحلول منظم حيث تحفظ الرقم الهيدروجينى لهذا السائل عند تركيزه حيث هذا التركيز لازم لتنشيط بعض العمليات الحيوية المطلوب إسرأعها مع تثبيط بعض العمليات الأخرى، وتقوم بيكربونات الصوديوم بدور مهم فى نقل ثانى أكسيد الكربون من الخلايا إلى الدم الذى ينقله بدوره إلى الرئتين فيخرج مع هواء الزفير.

ويحتاج الجسم البشرى إلى كميات ثابتة من الصوديوم يتحصل عليها من ملح الطعام المضاف للغذاء أو الداخلى أصلاً فى تركيبه، وإذا نقص تركيز الصوديوم فى الجسم عن المستوى المطلوب وجب تعويض هذا النقص بإضافة كميات من كلوريد الصوديوم للطعام أو إعطائه للجسم على هيئة محلول. أما إذا زادت كمية الصوديوم فى الجسم عن المستوى المطلوب فإن الكلية والجلد يقومان بإخراجه عن طريق البول أو العرق.

الدور الكيمائى الحيوى للبوتاسيوم

تلعب أيونات البوتاسيوم دوراً مهماً فى الخلية فهى أكثر العناصر وفرة فى الخلية ويكون تركيزه ثابت تقريباً من 100-150 ملليمول ويلزم هذا التركيز العالى من أجل تخليق البروتينات التى تحكم التفاعل الكيمائى فى الخلية - ويدخل البوتاسيوم فى عملية أكسدة الجلوكوز فى الخلية لإنتاج الطاقة اللازمة لنشاطها. وتسبب أيونات البوتاسيوم انبساط القلب أثناء عملية النبض. كما أن التركيز المحدد للصوديوم والبوتاسيوم معاً حول جدران الخلايا العصبية والخلايا العضلية يسبب الإحساس فى العصب بالإثارة ونقل الإشارات العصبية.

استخداماته

بسبب السعة الحرارية العالية لليثيوم (الاعلى بين المواد الصلبة) فالليثيوم يستخدم فى تطبيقات النقل الحراري ،

كما انه يستخدم فى الاقطاب السالبة للبطاريات بسبب جهده الكهروكيميائى العالى، ومن استخداماته الاخرى :

املاح الليثيوم ككربونات الليثيوم (Li_2CO_3) ، وغيرها من الاملاح تستخدم كموازن للمزاج وعلاج بعض الامراض العصبية-النفسية ، كما ان له تأثير مضاد للاكتئاب.

كلورايد الليثيوم وبرومايد الليثيوم ، مركبان ماصان للماء ، ويستخدمان كمواد محافظة على الجفاف وماصة لرطوبة الهواء.

يستخدم الليثيوم في صناعة زجاج وخزف عاليي المقاومة للحرارو والاحماض ، كما ان فلوريد الليثيوم يتمتع بشفافية عالية تسمح بصنع مراصد ضوئية شديدة الشفافية من بلوراته الاحادية.

يستخدم الليثيوم في البطاريات ، فاحتياطي بطاريات الليثيوم تزيد من 6 الى 7 مرات عن نظيراتها من الزنك ، كما انها تحتل درجات حرارة عالية ، فهي لا تتفرغ حتى لو ارتفعت درجة الحرارة الى 40 مئوية او انخفضت الى -20 مئوية.

يدخل الليثيوم مع بعض المركبات العضوية في تركيب مواد التشحيم للآليات التي تعمل في درجات حرارة شديدة الانخفاض.

للنظير Li-6 قدرة عالية نسبيا على التقاط النيوترونات البطيئة ، الامر الذي جعله يستخدم كمنظم للتفاعلات النووية وفي الحواجز الواقية من الاشعاع.

الصفات الشاذة لليثيوم

لا يعتبر الليثيوم فى كثير من الوجوه، نموذجاً لفلزات المجموعة، ولكنه يشبه فى خواصه عناصر المجموعة الثانية وبالذات الماغنسيوم Mg، إن هذا التشابه نتيجة لقوة الاستقطاب (polarizing power) وهى تساوى الشحنة الأيونية مقسومة على مربع نصف قطر الأيون. قوة الاستقطاب هذه تتساوى فى حالة كل من أيونى Mg^{2+} , Li^{+} .

الصفات التالية توضح الخواص الشاذة لليثيوم ومقارنته بخواص المجموعة II:

- 1- درجات الذوبان والغليان أعلى فى حالة الليثيوم مقارنة بالفلزات الأخرى.
- 2- الليثيوم أصلب عنصر فى المجموعة I، كما أنه يتفاعل ببطء مع الأكسجين مكوناً الأكسيد العادى. الأكاسيد العليا غير ثابتة.
- 3- الليثيوم أقل كهربية موجية، وبالتالي فمركباته أقل ثباتاً: كربونات، ونترات وهيدروكسيد الليثيوم تكون الأكسجين بمجرد التسخين كما أنه لا يكون بيكربونات.
- 4- عكس المجموعة I، ولكن مثل المجموعة II، فإن الليثيوم يكون النيتريد Li_3N .
- 5- مثل أملاح الماغنسيوم فإن Li_3PO_4 , Li_2CO_3 لا تذوب بينما $LiOH$ شحيح الذوبان فى الماء.
- 6- نظراً للصفات التكافؤية فإن هاليدات وألكيلات الليثيوم والماغنسيوم تذوب فى المذيبات العضوية.
- 7- أيون الليثيوم وأملاحه أكثر تميؤاً من بقية عناصر المجموعة.
- 8- عكس كبريتات العناصر الأخرى فى المجموعة، فإن كبريتات الليثيوم لا تكون .Alums

2- عناصر المجموعة IIA (العناصر القلوية الأرضية)

تشمل هذه المجموعة كلاً من عناصر البريليوم Be، الماغنسيوم Mg، الكالسيوم Ca، السترونشيوم Sr، الباريوم Ba، وعنصر الراديوم Ra.

التركيب الإلكتروني

ذرات عناصر هذه المجموعة تحتوى على إلكترونين فى المدار الأخير S، كما فعلنا سابقاً يمكننا كتابة التشكيل الإلكتروني كما يلي $2S^2, 3S^2, 4S^2, 5S^2, 6S^2, 7S^2$ أى أنها ثائية التكافؤ وبالتالي فإن الفلزات تكون عالية النشاط وتعطى مركبات أيونية عديمة اللون ولكنها أقل قاعدية من فلزات المجموعة الأولى.

الخواص العامة

بينما عنصر البريليوم غير شائع لأنه غير متواجد بكثرة ولصعوبة استخلاصه، فإن عنصرى الماغنسيوم والكالسيوم متواجدان بكثرة غالبية فى القشرة الأرضية. الإسترونشيوم والباريوم أقل تواجداً ولكنهما معروفان.

ذرات هذه العناصر أصغر حجماً من مثيلاتها فى المجموعة السابقة نظراً للجذب الذى تقوم به شحنة النواة الزائدة على الإلكترونين الخارجين. الأيونات هى الأخرى كبيرة ولكنها أصغر من مثيلاتها فى المجموعة السابقة، ويرجع ذلك إلى أن التخلص من الإلكترونين الأخيرين يؤدي إلى زيادة شحنة النواة المؤثرة أكثر. نتيجة لذلك فإن العناصر أكثر كثافة وصلابة كما أن لها درجات انصهار عالية عن عناصر المجموعة الأولى 0 تتميز العناصر القلوية بنقط إنصهار و غليان مرتفعة حيث تصل نقط الأنصهار من 180 - 290 م° بينما نقط الغليان من 670 - 1340 م° 5 و يرجع ذلك إلى قوة الترابط الداخلي فى الشبكة البلورية وذلك لان مستوي الطاقة الأخير يحتوي علي إلكترونين وكلما زاد عدد إلكترونات التكافؤ كلما زادت قوة الرابطة الفلزية وكلما زاد الفلز للتوصيل الكهربى و الحرارى ودرجة الأنصهار والغليان 0 كما فى الجدول (2)

Symbol	Abundance in earth's crust p.p.m.	Atomic radius A°	Ionic radius A/2 ⁺ A°	Density g/cc	Ionization potentials		Electro negativity
					1 st eV	2 nd eV	
Be	6	0.89	0.31	1.8	9.3	18.2	1.5
Mg	20.900	1.36	0.65	1.7	7.6	15.0	1.2
Ca	36.300	1.74	0.99	1.6	6.1	11.9	1.0
Sr	300	1.91	1.13	2.6	5.7	11.0	1.0
Ba	250	1.98	1.35	3.5	5.2	10.0	0.9
Ra	1.3 × 10 ⁻⁴	-	1.50	5.0	5.3	10.1	-

مركبات هذه العناصر ثنائية التكافؤ وأيونية. نظراً لأن ذرات هذه العناصر أصغر من مثيلاتها في المجموعة الأولى، فإن إلكتروناتها تكون أكثر إتصافاً بالنواة مما يجعلها تحتاج طاقة أعلى لإزالة الإلكترون الأول (جهد التأين الأول أكبر في هذه الحالة من المجموعة الأولى). بمجرد إزالة الإلكترون الأول، فإن نسبة شحنة النواة إلى الشحنة الإلكترونية في المدارات تزداد مما يجعل الإلكترون الثاني أكثر إتصافاً، وهذا بدوره يحتاج إلى طاقة أكبر -ضعف الطاقة المطلوبة للإلكترون الأول تقريباً- حتى يترك الذرة. هذه الطاقة الزائدة لطرد الإلكترون الثاني يعوض عنها بطاقة التبخر في حالة البلورات أو من طاقة الذوبان في المحاليل . يمكننا ملاحظة زيادة جهد التأين في مجموعة البريليوم عن مجموعة الليثيوم نتيجة لصغر الحجم الذري ، يمكننا أن نلاحظ أيضاً أن عنصر البريليوم هو أكبر العناصر في طاقة جهد التأين و بالتالي يلجأ إلي تكوين روابط تساهمية 0 تعتبر العناصر علي ذلك الأساس عوامل مختزلة قوية و تتحد بقوة مع اللا فلزات لتكوين مركبات أيونية 0 مركبات هذه العناصر أكثر تميؤاً من عناصر المجموعة الأولى، مثل $BaCl_2 \cdot 2H_2O$, $MgCl_2 \cdot 6H_2O$

لا تقتصر الروابط التي تكونها هذه العناصر علي الروابط الأيونية بينما يكتنفها تكوين روابط تساهمية و تعتمد القابلية لتكوين روابط تساهمية علي قوة الأستقطاب Polarizing Power التي تعطي بالعلاقة $charge/radius$ في عنصر الليثيوم يعزي قابليته لتكوين

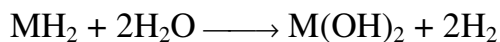
بينما أكسيد الماغنسيوم يتفاعل مع الماء مكوناً $Mg(OH)_2$ ضعيفة القاعدية، فإن أكسيد الكالسيوم يتفاعل مع الماء سريعاً ليعطى $Ca(OH)_2$ وهى قاعدة متوسطة القوة. هيدروكسيدات الأسترنشيوم والباريوم أكثر قاعدية من السابقة.

تحضر الأكاسيد بالتحلل الحرارى للكربونات، النترات أو الهيدروكسيدات. إن زيادة القاعدية يمكن توضيحها من درجة حرارة تحلل الكربونات:

$BeCO_3$ عند أقل من $100^\circ C$ ، $MgCO_3$ عن $400^\circ C$ ، $CaCO_3$ $900^\circ C$ ، $SrCO_3$ عند $1290^\circ C$ ، $BaCO_3$ عند $1360^\circ C$. يحضر أكسيد الكالسيوم على نطاق واسع بتسخين $CaCO_3$ فى الجير، ويستخدم فى صناعة كربيد الكالسيوم ومسحوق التبييض والزجاج والأسمنت.

تكون هذه العناصر باستثناء البريليوم بروكسيدات MO_2 . بروكسيد الباريوم يحضر بإمرار الهواء على BaO عند درجة $500^\circ C$. بروكسيد السترونشيوم يحضر عند درجات حرارة وضغط عاليين. CaO_2 يحضر المائى منه أولاً بمعالجة الهيدروكسيد بيروكسيد الهيدروجين ثم إزالة الماء من الناتج، أما بروكسيد الماغنسيوم فيحضر مباشرة باستخدام H_2O_2 . هذه البروكسيدات مواد بيضاء، أيونية، صلبة تحتوى على أيون $O-O$ وبمعالجتها بالأحماض يتكون H_2O_2 .

جميع هذه العناصر باستثناء البريليوم تكون هيدريدات MH_2 بالتفاعل المباشر هيدريد البريليوم غير النقى يحضر باختزال كلوريد البريليوم بهيدريد الليثيوم الألومينيومى H_4LiAl . تتفاعل الهيدريدات مع الأكسجين بالتسخين متحولة إلى الأكسيد وبخار الماء بشدة حسب التفاعل:

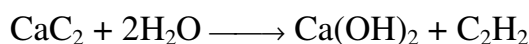


تتفاعل هذه الفلزات مع الهالوجينات عند درجات الحرارة المناسبة مكونة الهاليدات MX_2 . يمكن تحضيرها كذلك من تأثير الحامض الهالوجينى على الفلز أو الكربونات هاليدات البريليوم مركبات تكافؤية، وتدخن فى الهواء نتيجة التميع. الفلوريدات

MF_2 لا تذوب. الهاليدات الأخرى أيونية وتذوب فى الماء بسرعة، وإن كان الذوبان يقل مع زيادة العدد الذرى. $CaCl_2$ عامل مجفف .

على عكس المجموعة الأولى، فإن عناصر هذه المجموعة تشتعل فى النيتروجين مكونة نيتريدات M_3N_2 ، وهى مركبات عديمة اللون تتحلل بالتسخين، كما تتفاعل مع الماء مكونة الأوكسيد أو الهيدروكسيد مع تصاعد الأمونيا.

تسخين الفلز (Mg-Ba)، أو أكسيده فى الكربون ينتج عنه تكويني الكربيدات MC_2 . تركيب هذه الكربيدات مثل تركيب $(M^{2+} \text{ and } C \equiv C^{2-})$. يتفاعل مع كربيد الكالسيوم مع الماء كما يلى:



المتراكبات

لم يلاحظ عن فلزات هذه المجموعة قدرتها على تكوين متراكبات، وإن كانت الأيونات صغيرة الحجم وعالية الشحنة والتي بها مدارات فارغة عند طاقات متناسبة تنفق تماماً وتكوين متراكبات. لذلك نجد أن البريليوم عديدة بينما الباريوم لا يكون إلا القليل. فلوريد البريليوم BeF_2 يتناسق مع أيونات فلوريد أخرى مكوناً $(BeF_3)^-$ أو $(BeF_4)^{2-}$ ، رابع فلوروبيريلات $M_2(BeF_4)^{2-}$ مركبات معروفة وتشبه الكبريتات فى خواصها. فى معظم الحالات نجد أن البريليوم رباعى التناسق فى متراكباته كما أن تركيبها الفراغى هو الرباعى مما يتفق مع المدارات المتاحة لتكوين المتراكبات.

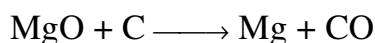
بنفس الطريقة نجد أن $BeCl_2 \cdot A_2$ (حيث A هى إيثير الدهيد أوكيتون) و $(Be(OH_2)_4)^{2+}$ متراكبات رباعية. كما يوجد عدد من المركبات المخليبية الثابتة البريليوم مثل خلاات البريليوم القاعدية $Be_4O(CH_3COO)_6$ ، وأكسالات البريليوم كما فى الشكل التالى:

أهم متراكبات الماغنسيوم هو الكلوروفيل، بينما يكون الكالسيوم وباقي المجموعة فقط متراكبات مع المواد التناسقية القوية مثل استيل الأسيتون والـ EDTA.

استخلاص الفلزات

كما في حالة المجموعة الأولى، يمكن استخدام مهبط الزئبق في التحليل الكهربى ولكن صعوبة استخلاص الفلز من المملغم تحول دون استخدام هذه الطريقة. جميع هذه الفلزات يمكن تحضيرها بالتحليل الكهربى لمصهور الكلوريد فى وجود كلوريد الصوديوم لتخفيض درجة الانصهار. البريليوم عادة يستخلص على هيئة المتراكب لاستخلاص البريليوم من معادن السيليكاتين للبريليوم كانت تعتمد على تسخين المعدن أو صهره مع القلويات ثم المعالجة بحامض الكبريتيك ينتج BeSO_4 .

يحضر الماغنسيوم بتسخين الأوكسيد MgO والكربون عند درجة 2000°C .



ولكنه يحضر الآن تجارياً بطريقة Pidgeon باختزال الأوكسيد مع الغروسليلون والالومنيوم. اما السترونشيوم والباريوم فيحضران من اختزال الأوكسيد مع الألومنيوم.

الخواص الشاذة للبريليوم

- للبريليوم خواص شاذة عن بقية المجموعة ولكنه يشبه الألومنيوم -العنصر التالي في المجموعة التالية- كما هو الحال مع عنصر الليثيوم.
- 1- الصغر الشديد لحجم ذرة البريليوم وارتفاع كهربيتية السالبة نسبياً تؤديان إلى ميل شديد لتكوين روابط تكافؤية. وهكذا فإن درجة انصهار مركباته تكون منخفضة عن مركبات بقية عناصر المجموعة، كما أنها تذوب في المذيبات العضوية وتنمياً مثل مركبات الألومنيوم.
 - 2- يكون عديد من المتراكبات أكثر من باقي العناصر S ويفضل تكوين متراكبات ذات عدد تناسق =4 كما في حالة BeF_4 .
 - 3- البريليوم يشبه الألومنيوم في أنه لا يتفاعل مع حمض النيتريك حيث يتكون طبقة من الأكسيد طبقة غير مسامية تمنع تفاعل الفلز مع الحمض .
 - 4- له خواص مترددة، كما يطرد H_2 مع NaOH ويكون البريللات مثل الألومنيوم الذي يكون الألومينات.
 - 5- أملاح البريليوم هي من أكثر الأملاح قابلية للذوبان عن باقي عناصر المجموعة حيث نجد أن أملاح الكبريتات ، و الكلورات و غيرها لها درجة ذائبية مرتفعة عن الأملاح المناظرة لباقي العناصر.
 - 6- يتفاعل مع الكربون مباشرة لتكوين كربيد البريليوم الذي ينحل بالماء لتكوين غاز الميثان Be_2C مثل Al_4C_3 يعطى الميثان. بينما باقي كربيدات المجموعة CaC_2 تعطي غاز الأسيتيلين 0
 - 7- يكون البريليوم مع الهالوجينات BeX_2 متعدد الجزيئات بينما الألومنيوم ثنائي الجزيئات ، الرابطة بين Be وذرتي الكلور في BeCl_2 رابطة تساهمية من خلال تهجين SP وهو مركب خطي 0

عناصر الفئة P (P-Block elements)

1- عناصر المجموعة الثالثة (Group III)

تضم هذه المجموعة عناصر البورون (B)، الألومنيوم (Al)، الجاليوم (Ga)، الإنديوم (In)، والثاليوم (Tl). وتحتوى ذرات هذه العناصر على إلكترونين فى المستوى الفرعي S وإلكترون واحد فى المستوى الفرعي P. كما فى الجدول التالى (3):

Symbol	Abundance in earth's crust p.p.m.	Ionic radius $M^{3+} \text{ \AA}$	Sum of first three ionization potentials $M \rightarrow M^{3+} \text{ eV}$	Electro-negativity
B	3.0	0.20	70.1	2.0
Al	81.300	0.52	53.0	1.5
Ga	15.0	0.60	57.0	1.6
In	0.1	0.81	52.5	1.7
Tl	~2.0	0.95	56.1	1.8

الخواص العامة

بينما البورون لا فلز (non-metal) فإن بقية العناصر عبارة عن فلزات نشطة. الألومنيوم يعتبر ثالث عنصر موجود فى القشرة الأرضية، أما بقية العناصر فتواجدها يقل كثيراً عن ذلك. يكون لجميع العناصر فى معظم مركباتها حالة التأكسد (+3)، باستثناء الثاليوم الذى يتميز بدرجة تأكسد (+1)، ويشكل الجاليوم والإنديوم حالات تأكسد أقل من (+3) ولكنها غير ثابتة ولها خواص اختزالية. إن صغر حجم الأيونات وارتفاع قيمة جهود التأين الثلاثة الأولى يؤدى إلى أن هذه العناصر تكون روابط تكافؤية بدرجة كبيرة. مركبات البورون حيث تزداد هاتان الصفتان عادة تكافؤية، كما أن المركبات البسيطة مثل $AlCl_3$ و $GaCl_3$ اللامائية مركبات تكافؤية. رغم هذا فإن طاقة التميؤ العالية التى

تتصاعد في محاليل مركبات هذه العناصر توازن جهود التأين العالية مما يؤدي إلى وجود أيونات الفلزات في الحالة المائية.

مسحوق البورون يكون عادة غير نقي، يشتعل في الهواء مكوناً الأكسيد والنيتريد ومع الهالوجينات مكوناً ثلاثي الهاليد، كما يختزل أحماض النيتريك والكبريتيك كما يفصل الهيدروجين بالتفاعل مع هيدروكسيد الصوديوم. على العكس من ذلك فإن البورون النقي البللوري لا يتفاعل إلا عند درجات حرارة عالية مع حامض الكبريتيك المركز الساخن أو بروكسيد الصوديوم الساخن.

فلزات الجاليوم والألمونيوم والاندسيوم والثاليوم بيضاء نقية. الألومنيوم ثابت في الهواء نتيجة لتكوين طبقة من الأكسيد و هذه الطبقة غير مسامية تمنع تفاعل الفلز مع الوسط المحيط . الجاليوم والاندسيوم عناصر ثابتة في الهواء و لا تتأثر بالماء إلا في وجود الأكسجين. الثاليوم قليل التفاعل.

الخواص الكيميائية

كما ذكرنا سابقاً فالبورون يكون ثلاثي التكافؤ في جميع مركباته. ويحصل البورون على هذا التكافؤ بانتقال إلكترون من المدار 2S إلى المدار P ويتشكل التهجين SP^2 عنصر البورون يشبه السليكون أكثر من بقية عناصر مجموعته. الخواص التالية توضح التشابه مع سليكون أو الإختلاف مع بقية عناصر المجموعة.

1- تشابه حامض البوريك والسيليسيك. صحيح أن حامض البوريك $B(OH)_3$ حامض ضعيف لأنه لا يملك خواص مترددة بينما $Al(OH)_3$ قاعدى أساسا وله صفات مترددة.

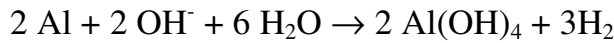
2- هيدريدات البورون والسيليكون مواد متطايرة وتشتعل تلقائياً، كما أنها تتمياً بسرعة أما هيدريد الألمونيوم فهو مادة صلبة متبلرة تركيبها غير معروف.

3- هاليدات البورون، باستثناء BF_3 ، تكون $B(OH)_3$ بالتميؤ مثل هاليدات السيليكون. أما هاليدات الألومنيوم فتتبعاً جزئياً مع الماء.

4- الأكاسيد SiO_2 ، B_2O_3 في خواصها الحامضية، البورون المتبلر يعتبر حامل كيميائياً لا يتأثر بحامض H_2SO_4 أو HCl الساخن، ولكنه يتأكسد ببطء مع حامض النيتريك. أما البورون اللابلوري فهو أنشط كيميائياً ويزداد هذا النشاط لارتفاع درجة الحرارة. بعض تفاعلات البورون المذكورة في الجدول التالي:

Reagent	Compound
$O_2 + 700^\circ C$	B_2O_3
$F_2; Cl_2; Br_2 + heat$	BX_3
$N_2 + 1200^\circ C$	BN
Metals + heat	Borides
$S + heat$	B_2S_3
$NH_3 + heat$	$BN + H_2$

الألومنيوم يبدو ثابتاً في الهواء بسبب طبقة الأكسيد الواقية على سطحه. رغم أنه شديد الكهربية الموجبة ($E = -1.66 v$) فإنه لا يستطيع إزاحة الهيدروجين من الماء بسبب تكوي طبقة الهيدروكسيد القليلة الانحلال على سطحه. ينحل الألومنيوم في حمض HCl وحمض الكبريتيك المخفف كذلك ينحل بالتسخين في محاليل هيدروكسيدات العناصر القلوية مكوناً أيون الألومينات المعقدة:



يتفاعل مع الهالوجينات في الدرجة العادية أو بالتسخين مكوناً Al_2X_6 ، كما يتفاعل مع الكبريت والنيتروجين والفسفور والكربون معطياً الكبريتيد Al_2S_3 والنتريد AlN الفوسفيد AlP و الكربيد Al_4C_3 .

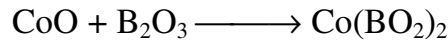
لا تتغير خاصيته الكهربائية الموجبة لعناصر هذه المجموعة بصورة منتظمة من البورون إلى الثاليوم أى أنها لا تزداد تدريجياً بإزيد الجهد الذرى، كالذى لاحظناه عند دراسة المجموعتين IA, IIA فى هذه المجموعة تزداد الكهربائية الموجبة من البورون إلى الألومنيوم، ثم تتناقص من جديد اعتباراً من الجاليوم وحتى الثاليوم ويفسر ذلك بأن عناصر الجاليوم والاندسيوم والثاليوم لا تلى مباشرة عناصر المجموعة IIA التى تسبقها، ولكن يوجد بينهما العناصر الانتقالية. فتلاحظ عند الانتقال من البريليوم إلى البورون أو الماغنسيوم إلى الألومنيوم ان شحنة النواة تزداد واحدة فقط، بينما تزداد شحنة النواة عند الانتقال من الكالسيوم إلى الجاليوم بإحدى عشرة شحنة دون تغيير الطبقة الرئيسية أى أنه فى هذه الحالة يزداد ارتباط إلكترونات الطبقة الخارجية فى ذرة الجاليوم وهذا بدوره إلى إضعاف صفة الكهربائية الموجبة وتكرر هذه الحالة وبصورة مشابهة فى كل من عنصرى الاندسيوم والثاليوم.

أكاسيد البورون والبورات

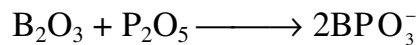
يمكن تحضير أكاسيد جميع عناصر هذه المجموعة بتسخين العنصر فى الأكسجين. يحضر B_2O_3 بإنتزاع الماء من حمض البوريك.



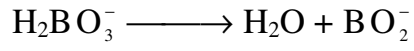
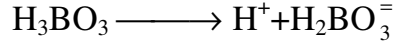
B_2O_3 حامض الخواص وهو اندريد حامض الأرتوبوريك. بتسخين مع أكاسيد الفلزات يكون ميتابورات والتى لها عادة ألوان مميزة. وهذا هو الأساس لما يعرف بكشف البوراكس.



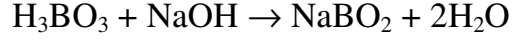
يتفاعل مع أكاسيد الأحماض القوية مثل P_2O_5 مكوناً الفوسفات وفى هذه الحالة فهو يقوم بدور قاعدة:



حمض الأرتوبوريك يقوم بدور حامض أحادى القاعدة ضعيف



و على ذلك يمكن معايرته مع هيدروكسيد الصوديوم:

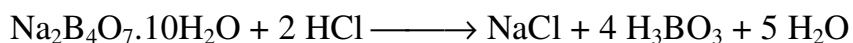


صوديوم ميتابورات

اضافة المركبات العضوية عديدة الهيدروكسيل مثل الجلسرين، المانيتول أو السكر يجعل الأرتوبوريك حمضاً قوياً، مما يسهل تحديد نقطة النهاية.

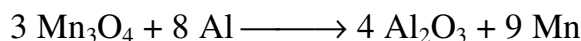
كل ذرة بورون في البورات، ترتبط بثلاثة ذرات من الأكسجين عند قمم مثلث متساوي الأضلاع. حمض الأرتوبوريك يحتوى على وحدات مثلثات $\text{O}_3^- \text{B}$ ترتبط معا برابطة هيدروجينية، أما الأورثوبورات فتحوى أيونات $\text{O}_3^- \text{B}$ ، بينما فى الميتابورات فإن هذه الوحدات ترتبط معاً مكونة سلسلة متبلرة أو تركيب حلقي، كما فى الشكل التالى:

يوجد فى تركيب معظم متراكبات البورات المجموعة الرباعية BO_4 بالإضافة إلى BO_3 البوراكس $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$ هو أكثر الميتابورات شيوعاً، وهو مادة قياسية أولية لمعايرة الأحماض:

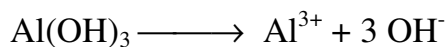


أكاسيد العناصر الأخرى

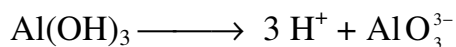
تحضر الألومينا Al_2O_3 بانتزاع الماء من $Al(OH)_3$ أو من العنصرين. الألومنيوم له رغبة شديدة للأوكسجين. وحرارة تكوين Al_2O_3 أعلى من 400ك.كالورى مما يجعله صالحاً للإختزال الحرارى لأكاسيد الفلزات مثل:



يترسب هيدروكسيد الألومنيوم كراسب أبيض جيلاتينى وله خواص مترددة حيث يقوم بدور قاعدة معطياً مع الأحماض أملاحاً تحتوى على الأيونية $Al(H_2O)_6^{3+}$.



كما يقوم بدور حمض معطياً أملاحاً تسمى الألومينات تحتوى على AlO_2^- أو AlO_3^{3-}



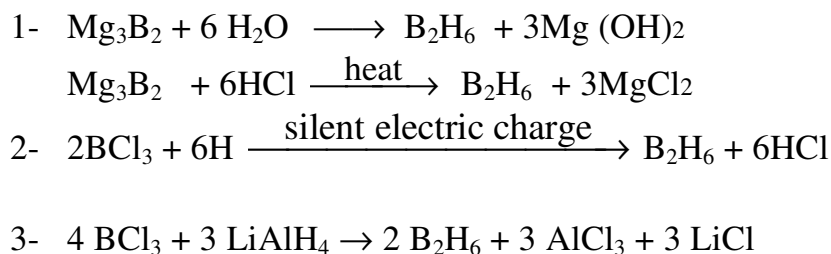
أيونات الألومينات تكون متمياًة: $3H_2O \dots AlO_3^{3-} AlO_2^- 2H_2O$

ويستحسن كتابتها Al(OH)_4^- أو Al(OH)_6^{3-} لذلك فإن Al(OH)_3 يذوب فى هيدروكسيد الصوديوم مكوناً ألويمينات الصوديوم. والأخير يذوب فى هيدروكسيد الصوديوم أو البوتاسيوم مكوناً جالات (Gallates) $(\text{M} = \text{Tl or In})\text{M}_2\text{O}_3$ هى أكاسيد قاعدية ولا يكون هيدرات أو هيدروكسيدات TlOH قاعدة قوية تذوب فى الماء وبهذا يختلف عن M(OH)_3 .

الهيدريدات

لا تتفاعل عناصر هذه المجموعة مباشرة مع الهيدروجين ورغم ذلك فقد أمكن تحضير العديد من الهيدريدات المهمة. هيدريدات البورون تسمى أحياناً "البورانات" Boranes، ويمكن تقسيمها إلى نوعين: B_nH_{n+4} و B_nH_{n+6} والأخير أقل ثباتاً والمعروف منها: ثنائى B_2O_6 رباعى B_4H_{10} خماسى (نوعان B_5H_9 ، B_5H_{11} وهو غير ثابت)، سداسى B_6H_{10} ، تاسع مع البوران B_9H_{15} ، عاشر البوران (نوعان) $\text{B}_{10}\text{H}_{14}$ ، $\text{B}_{10}\text{H}_{16}$.

ثنائى البوران هو الذى خضع لدراسة مفصلة، ويمكن تحضيره بالطرق الآتية:

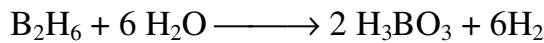


البورانات تعتبر ذات أهمية قصوى حيث لا يوجد عدداً كافياً من إلكترونات التكافؤ لتكوين الروابط التكافؤية المطلوبة، أى أنه يوجد نقص فى الإلكترونات، فى جزئ ثنائى البوران يوجد 12 إلكترون تكافؤ، ثلاث من كل ذرة بورون، وستاً من ذرات الهيدروجين، أثبتت نتائج الدراسات التركيبية أن هذا المركب تركيبه هو:

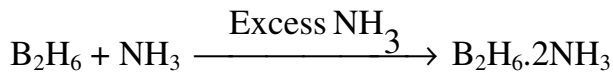
ذرتا الهيدروجين اللتان تقومان بدور "وصله" توجدان في مستوى متعامد مع بقية
الجزئ، ذرات الهيدروجين الأربعة الأخرى تختلف عن الذرتان الأوليتان، حيث ثبت أن
جزئ ثنائي البوران لا يمكن أن يحل محل ذرات الهيدروجين فيه أكثر من اربعة
مجموعات ميثيل ليعطى $Me_4B_2H_2$ وإلا تكسر الجزئ إلى BMe_3 . طول الرابطة B—H
الخارجية يماثل الطول العادى للروابط التى لا يوجد بها نقص فى الإلكترونات، وعلى
ذلك فإن النقص فى الإلكترونات يكون فى الروابط الموصلة. والسؤال هو كيف ترتبط
ذرات هذا الجزئ؟ يفترض تكوين تهجين من نوع SP^3 فى كل من ذرتى البورون. حينما
ترتبط كل ذرة بورون مع ذرتى هيدروجين (الخارجيتان)، يبقى لدى كل ذرة بورون
الكتروناً واحداً، ثم ترتبط ذرتا البورون بينهما بواسطة وصلتين (Bridge) هيدروجينين،
وتتكون الوصلة الهيدروجينية نتيجة اندماج مدار مهجن SP^3 فى كل من ذرتى البورون
مع مدار 1S من ذرة الهيدروجين بالتبادل. وبذلك تكون وصلة الهيدروجين B-H-B وهى
تتكون من ثلاث مدارات ولكنها تحتوى على زوج واحد من الإلكترونات (إلكترون من
ذرة البورون وآخر من ذرة هيدروجين) كما فى الشكل.

تعرف هذه الرابطة بالرابطة ثنائية الإلكترون ثلاثية المركز. مثل هذه الروابط
التى تتكون من عدد من المدارات أكبر من عدد الإلكترونات تسمى ورابط ناقصة
الإلكترونات "Deficient electron bond".

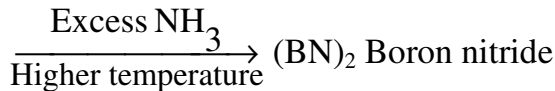
البورانات مواد متطايرة وتتحلل إلى البورون والهيدروجين عند درجة الحرارة
العالية، وتحترق أو تنفجر فى الهواء كما يتحلل بالماء أو القلوى المائى:

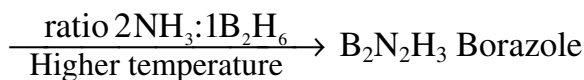


كما أنها تتفاعل مع الأمونيا ولكن الناتج يعتمد على ظروف التفاعل:



Lower temperature



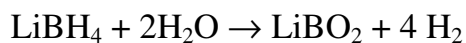


المركب $\text{B}_2\text{H}_6 \cdot 2\text{NH}_3$ مركب أيوني $\text{H}_3\text{N}-\text{BH}_2-\text{N}^-\text{BH}_3^+$ ويتحول إلى البورازول بالتسخين. نتريد البورون له تركيب يماثل الجرافيت، كما أن خواص تركيب البورازول تشبه البنزين كما في الشكل التالي:

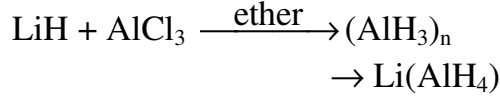
بالإضافة إلى البورانات، فإن البورون يكون مع الهيدروجين مركبات أكثر ثباتاً تسمى البوروهيدريدات وتحتوي المجموعة H_4B^- .



تحضر بوروهيدرات الفلزات الأخرى من بوروهيدرات الصوديوم. الأيون BH_4^- تركيبه رباعي ويتفاعل مع الماء بسهولة. LiBH_4 يتفاعل مع الماء بشدة أما NaBH_4 فيمكن تبلره من الماء مع بعض التحلل، بينما KBH_4 ثابتاً تماماً في الماء.



هذه البوروهيدريدات القلوية تعتبر عوامل مختزلة مهمة في الكيمياء غير العناصر الأخرى في هذه المجموعة تكون هيدريدات روابط ناقصة الإلكترونات مثل $(\text{AlH}_3)_n$ والذي يمكن تحضيره:



المركب الأخير (Lithium allanate) $\text{Li}(\text{AlH}_4)$ والذي يحضر في وجود زيادة من LiH ، يعتبر من أهم المواد المختزلة في الكيمياء العضوية.

الجاليوم يكون LiGaH_4 والاندسيوم يعطى $(\text{InH}_3)_n$ ولكن من المشكوك فيه هيدريدات مع الثاليون.

الهاليدات

في هاليدات البورون BX_3 لا يكتمل حوله ثمانية إلكترونات حسب القاعدة المعروفة. وكنتيجة لذلك فإن هذه المركبات لها قدرة كبيرة لتقوم بدور قابلة الإلكترونات (أحماض لويس) حيث يصل البورون إلى أعلى درجة تناسق -رباعي- مع تهجينه من نوع sp^3 ، وعلى ذلك فإن قواعد لويس المختلفة مثل الأمينات الفوسفين، الأثيرات، السخ، تكون مركبات مع BX_3 بنسبة 1:1.

هناك دلائل قوية على أن القوة النسبية لهاليدات البورون، على اعتبار أنها أحماض لويس تقل في الاتجاه BF_3 , BCl_3 , BBr_3 ، هذا الترتيب هو عكس الترتيب المتوقع على أساس زيادة حجم أو الكهربائية السالبة للهالوجين. يمكن تفسير ذلك على ضوء الرابطة التي توجد بين البورون والهالوجين حيث قوة الرابطة تكون في الترتيب BF_3 , BCl_3 , BBr_3 مركبات الألومنيوم وباقي عناصر المجموعة.

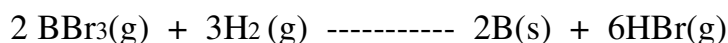
كما تكون بقية عناصر المجموعة هاليدات صيغتها العامة MX_3 ، وذلك بالإتحاد المباشر بين العنصر والهالوجين ما عدا ثلاثي يوديد الثاليوم TlI_3 ، أي أن الثاليوم في

TlH_3 أحادياً وليس ثلاثياً. بقية هاليدات الثاليوم مركبات غير ثابتة، فمثلاً يتفكك ثالث كلوريد الثاليوم عند 40°C إلى $TlCl$ والكلور. ويتفكك ثلاثى بروميد الثاليوم عند درجة حرارة أقل إلى $TlBr_2$. حالة تأكسد الثاليوم فى $TlBr_2$ ظاهرياً $+2$ ، بينما الأكسدة الفعلية فيه كالتالى: $Tl^{(I)}(Tl^{III}Br_4)$

تكون هاليدات الألومنيوم جزيئات مضاعفة Al_2X_6 تشغل ذرات الهالوجين رؤوس رباعى الوجوه ويحتل الألومنيوم مركزه. تبقى الجزيئات على شكلها المتبلر فى درجات الحرارة المنخفضة وفى المحاليل اللاقطبية مثل البنزين إلا أنها تتفكك بارتفاع درجة الحرارة متحولة إلى $AlCl_3$. يكون الألومنيوم وباقى عناصر المجموعة، بالإضافة إلى الهاليدات البسيطة، هاليدات معقدة أهمها فلورو الألومينات: $M_3(AIF_6)$, $M_2(AIF_5)$, $M(AIF_4)$

استخلاص العناصر

البورون يمكن الحصول عليه باختزال B_2O_3 مع المغنسيوم أو الصوديوم، كما يمكن تحضيره باستخدام فتيل التنجستن فى اختزال BCl_3 بالهيدروجين. يستخدم البورون النقى جداً والمحضر من التحليل الحرارى ليود البورون BI_3 فى زيادة صلابة الحديد الصلب.



و من أهم استخدامات البورون استعماله فى أنواع من الزجاج المقاوم للحرارة مثل زجاج (البايركس) و يستخدم أيضا فى صناعة الأطباق و المعدات المطلية بالميناء Enamel كما يستخدم فى عمليات اللحام وكعامل مساعد فى صناعة البتروكيميائيات تعتبر عناصر هذه المجموعة جيدة التوصيل للحرارة والكهرباء إلا أن البورون ضعيف فى التوصيل الكهربى و يزداد التوصيل بأزدياد درجة الحرارة وهو يتشابه بهذه الصفة مع السيليكون و الجرمانيوم وتسمى هذه العناصر بأنصاف الموصلات وهى مهمة فى صناعة أجهزة الترانزستور و الحاسبات 0

يحضر الألومنيوم من خام البوكسيت (Al_2O_3) بإضافة هيدروكسيد الصوديوم حيث يتكون ألومينات الصوديوم الذائبة وبالتالي ينفصل الألومنيوم عن أكسيد الحديد. يرسب هيدروكسيد الألومنيوم مع CO_2 ثم يحول إلى Al_2O_3 الذي يصهر مع الكيوليت Na_3AlF_6 ثم يحلل كهربياً.

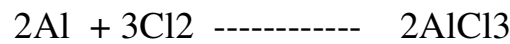
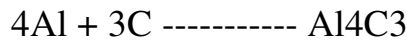
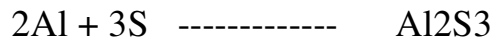
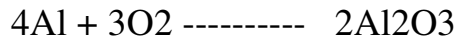
العناصر الأخرى توجد بكميات قليلة وتحضر بالتحليل الكهربى للمحاليل المائية لأملحها. و يستخدم الألومنيوم في صنع الكابلات الكهربائية و في صنع الطائرات كما يستخدم بعض سبائكه مع الفلزات الأخرى في كثير من الصناعات العسكرية و المدنية و كذلك في صناعة الأواني المنزلية و في صناعة الدهانات المقاومة للتآكل 0

تفاعلاته:

1- مع الهواء:

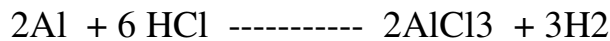
تتكون طبقة من الأكسيد في الهواء الرطب تمنع استمرار تفاعل الفلز مع الهواء 0

2- مع اللافلزات :



3- مع الأحماض :

يتفاعل مع حمض الهيدروكلوريك المخفف و المركز و يتصاعد غاز الهيدروجين



ولايتفاعل مع حمض النتريك HNO₃ لأنه يتغطي بطبقة من الأكسيد تتع تفاعل
الفلز مع الحمض 0

4-مع القلويات :

يتفاعل الألومنيوم مع القواعد القوية ويعطي الألومنيات و يتصاعد غاز
الهيدروجين



عناصر المجموعة الرابعة

تضم هذه المجموعة الكربون C، السليكون Si، والجرمانيوم Ge والقصدير Sn، والرصاص Pb. تحوى عناصر هذه المجموعة فى الطبقة الخارجية لذراتها على إلكترونين فى المدار S والإلكترونين فى المدار P. تزداد الصفة الفلزية لهذه العناصر بإزدياد العدد الذرى، فالكربون يتميز بالصفة اللافلزية الواضحة، بينما يسلك السليكون سلوكاً كيميائياً الفلزات، والجرمانيوم شبه فلز أما القصدير والرصاص فيعتبران فلزين ويكون لعناصر هذه الفصيلة درجة أكسدة (+2) و (+4)، ويتناقص التكافؤ الاعلى (+4) فى المجموعة من أعلى إلى أسفل.

بعض خواص عناصر المجموعة فى الجدول التالى:

العنصر	التشكيل الإلكتروني	جهد التأين				نصف قطر التكافؤ	السالبية الكهربية
		الأول	الثانى	الثالث	الرابع		
الكربون	He 2S ² 2P ²	11.26	24.38	47.8	64.5	0.77	2.5
السليكون	Ne 3S ² 3P ²	8.15	16.34	33.5	45.1	1.17	1.74
الجرمانيوم	Ar 4S ² 4P ²	7.88	15.39	34.2	45.7	1.22	2.02
القصدير	Kr 5S ² 5P ²	7.33	14.36	30.6	39.6	1.40	1.72
الرصاص	Re 6S ² 6P ²	7.41	15.03	32.0	42.3	1.54	1.55

يوجد الكربون فى الطبيعة فى حالته الحرة بشكلين بلورين هما الماس والجرافيت. وله شكل آخر غير بلورى كما يوجد فى مركبات عضوية وغير عضوية وفى الهواء الجوى على شكل ثانى أكسيد الكربون. السليكون فهو من أكثر العناصر انتشاراً فى الطبيعة ويوجد على شكل ثانى أكسيد السليكون (السليكا). بقية العناصر تعتبر من العناصر النادرة. من أهم خاماته الجرمانيوم خام الأجيروريت 4Ag₂S, GeS₂ الكاستريت SnO₂ من أهم خامات القصدير. أما الرصاص فأهم خاماته الجالينيت PbS والانجليت

$PbSO_4$. يحضر السليكون باختزال SiO_2 النقي أو SiX_4 بواسطة الماغنسيوم أو الكربون عند درجة حرارة عالية. الجرمانيوم والقصدير يحضرا باختزال الأكسيد بالهيدروجين أو الكربون.

الكربون

يعرف للكربون مركبات تزيد عن أى عنصر آخر باستثناء الهيدروجين. فكيمياء الكربون منتشعبة الشكل، أفرد لها فرع خاص مستقل يعرف بالكيمياء العضوية. لا يوجد أيون C^{4+} فى أى عملية كيميائية بسبب قيم جهود التأين العالية. كما أن الكربون يشكل روابط مشتركة ولكن تتوقف قطبيتها أو لا قطبيتها على قيمة الكهربية السالبة للذرة الأخرى. الكاتيونات من نوع $R_1R_2R_3C^+$ تعرف بالكربونيوم أيون أما $R_1R_2R_3C^-$ فتعرف بالكربينيون.

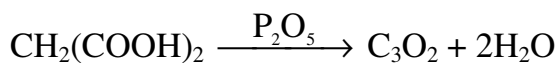
ظاهرة التآصل :

هو وجود العنصر فى أكثر من صورة تتفق جميعها فى الخواص الكيميائية وتختلف فى الخواص الطبيعية مثل درجة الأنصهار واللون والشكل البلوري و ذلك لأختلاف الشكل البنائي وعدد الذرات وتوزيعها فى الشكل البلوري 0 وتظهر هذه الظاهرة فى اللافلزات الصلبة فقط و لا تظهر فى اللافلزات الغازية أو السائلة 0

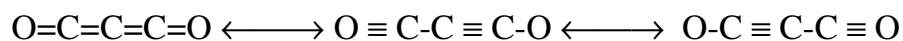
يتبلور الماس على شكل مكعب حيث ترتبط كل ذرة كربون بأربع روابط مشتركة مع أربع ذرات كربون أخرى تقع فى رؤوس رباعى وجوه منتظم أى أن الكربون تستعمل تهجينه من نوع SP^3 . أما الجرافيت فيكون ترتيب الذرات فيه على شكل مضلعات سداسية منتظمة تشكل طبقات مستوية ترتبط فيها ذرة الكربون بثلاث ذرات أخرى ويكون التهجين من نوع SP^2 وترتبط المستويات فيها بقوى فاندرفالس. تسبب الكترولونات الرابطة π غير المتموضعة خاصية البريق المعدنى والتوصيل الكهربى والحرارى.

يتحد الكربون مع العناصر الأقل كهربية سالبة مشكلاً الكربيدات، ومع الهالوجينات يكون الهاليدات أبسطها CX_4 . رباعي فلوريد الكربون غاز عديم اللون يحضر بتأثير الفلور على كربيد الكالسيوم CaC_2 . رباعي كلوريد الكربون سائل عديم اللون يستخدم كمذيب لكثير من المواد العضوية، بينما رباعي بروميد الكربون مادة ذات لون أصفر، أما Cl_4 فهو مادة بلورية حمراء قائمة، كما يشكل الكربون هاليدات مختلفة مثل CF_3Cl , CF_2Cl_2 , $CFCl_3$ ويعرف الهاليد المختلط CF_2Cl_2 باسم الفريون يستعمل فى أجهزة التبريد.

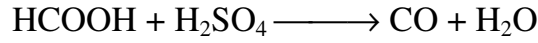
يكون الكربون أكسيدين رئيسيين هما ثانى أكسيد الكربون وأول أكسيد الكربون وبالأسالة إليهما تعرف للكربون أكاسيد أخرى مثل C_3O_2 والأكسيد $C_{12}O_9$ هناك أكسيد خاص وهو C_5O_2 يشك بوجوده. يحضر C_3O_2 من حمض المالونيك بإزالة الماء منه بواسطة P_2O_5 :



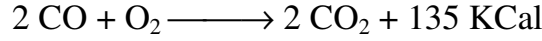
لهذا الأكسيد بنسبة خطية حيث توجد ذرات الأكسجين على طرفيه:



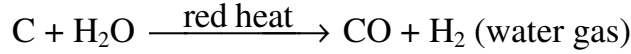
أول أكسيد الكربون غاز عديم اللون والرائحة، والرابطة قوة ثلاثية: رابطة واحدة من نوع σ ورابطتان من نوع π وتفسير تركيبه يستلزم استخدام نظريتي المدارات- الجزيئية والمدارات التكافؤية. وهو يحضر بحرق الكربون فى كمية محدودة من الهواء، أو بإنتزاع الماء من حمض الفورميك باستخدام حمض الكبريتيك المركز. وهو غاز سام جدا لأن سرعة ارتباطه بالدم تفوق سرعة ارتباط الدم بالأكسجين 120 مرة .



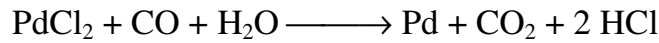
غاز CO يشتعل فى الهواء وتتطلق كمية كبيرة من الحرارة، وبالتالي فان CO يعتبر وقوداً مهماً.



الغاز المائي وهو خليط من CO و H₂ وغاز الفحم وهو خليط من CO, H₂, CH₄, وغازات أخرى تعتبر وقود صناعية هامة. و كذلك تعتبر عوامل مختزلة قوية

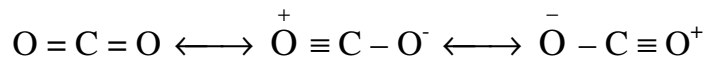


وأول أكسيد الكربون يتميز بفاعليته الكيميائية، فهو مادة مختزلة يختزل Fe₂O₃، MnO₂ فى درجات الحرارة العالية إلى الفلز كما يختزل البلاديوم من محاليل أملاحه الثنائية:

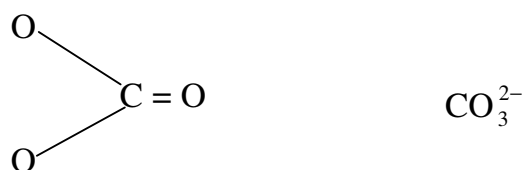


ولهذا التفاعل أهمية كبيرة فى الكيمياء التحليلية للكشف عن CO، كما يرتبط CO مع ذرات الفلزات الانتقالية مشكلاً كربونيلات الفلزات مثل Ni(CO)₄، Fe(CO)₅. يشكل CO معقدات مع بعض أملاح العناصر مثل CuCl₂·2H₂O. يكون CO من أقوى المواد سمية للإنسان ويعزى ذلك لارتباطه مع هيموجلوبين الدم، إذ يشكل مركب كربونيل الهيموجلوبين والذى هو أكثر ثباتاً من أوكسى الهيموجلوبين وبذلك يمنع حمل الأوكسجين من الرئتين إلى الجسم عن طريق الفم.

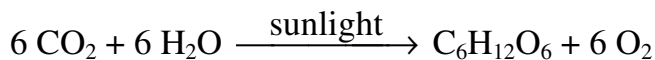
ثاني أكسيد الكربون يحضر في الصناعة بحرق الفحم بكمية زائدة من الأوكسجين، أو بالتفكك الحرارى للكربونات. وهو جزئى خطى:



ويمكن افتراض تشكل هذا الجزئ بحدوث تهجين SP في ذرة الكربون لتشكل رابطتى مع المدارين $2P_x$ التابعين لذرتى الأوكسجين. أما المدارات $2P$ المتبقيات في ذرتا الكربون والذاتان لم يشتركا في التهجين فيشكلان مع المدار $2P$ في كل من ذرة الأوكسجين رابطتين من النوع π ومتعامدين: وبنفس الطريقة يكون ترتيب حمض الكربونيك (H_2CO_3) الناتج من ذوبان CO_2 فى الماء.



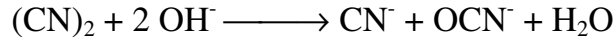
حمض الكربونيك يوجد فى الماء فقط ولا يمكن عزله. من الناحية البيولوجية يعتبر ثاني أكسيد الكربون مهما فى عملية البناء الضوئى. حيث يدخل فى عملية البناء الضوئى فى تكوين الجلوكوز و أنتاج الأوكسجين ولذلك ينصح بزرع سياج من الأشجار داخل المدن وخارجها لكي يقلل من التلوث و نسبة ثاني أكسيد الكربون



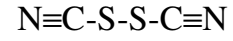
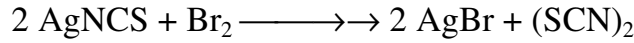
تسمى المشتقات الهالوجينية لحمض الكربونيك أما باوكسي هاليدات أو بهاليدات الكربونيل COX_2 ($X = I, Cl, Br$). هذه المركبات بنيتها مثلثة مستوية ويكون التهجين فى ذرة الكربون من نوع SP^2 والزاوية C-X يبلغ 110° . من أهمها كلوريد الكربونيل أو ما يعرف بالفوسفين وهو غاز سام جداً.

من أهم مركبات الكربون مع الكبريت من الناحية العملية ثاني كبريتيد الكربون CS_2 أما مع النيتروجين فيكون مركبات عديدة منها سيانيد الهيدروجين HCN وهو شديد

السمية يحضر بتفاعل CO مع النشادر عند 500-700°م وفي وجود أكسيد الألومنيوم. كما يشكل غاز السيانوجين (CN)₂ وهو سام ويحضر بالتفكك الحرارى لبعض سيانيدات الفلزات الثقيلة مثل AgCN أو Hg(CN)₂. لجزيئ السيانوجين تركيب خطى N≡C-C≡N وهو جيد الإتحلال فى الماء والكحول. يتحول نتيجة تفاعله مع هيدروكسيدات الفلزات القلوية إلى السيانيد CN⁻ والسيانات OCN⁻.



مع النيتروجين والكبريت معاً يشكل الكربون مركبات سلفوسيانيد الهيدروجين HSCN الذى يحضر بتأثير كبريتات البوتاسيوم الحمضية على KSCN. وبنية يعتقد أنها H-N=C=S. أما السلفوسيانوجين (SCN)₂ فهو مادة بلورية صفراء تحضر بتفاعل البروم مع محلول سلفوسيانيد الفضة فى CS₂:



(SCN)₂ ثنائى البلمرة بنسبة غالباً خطية:

ولست N≡C-S-C≡N كما يشكل الكربون مركبات متشابهه مع السيلينيوم مثل SeCN⁻، (SeCN)₂ ولا يوجد دليل على وجود الأيون TeCN⁻.

السليكون

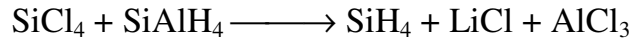
السليكون النقى يوجد على شكل مادة بلورية داكنة لامعة. ويتبلور حسب النمط المكعبى ويتشابه تركيبه مع الماس. كما يتميز بضعف نشاطه الكيميائى إلا أنه يتحد مع كثير من العناصر فى درجات الحرارة المرتفعة، فمثلاً مع الأكسجين يعطى SiO₂ ومع الهالوجينات SiX₄ ومع الكبريت والنتروجين والكربون SiS₂، Si₃N₄، SiC ويتحد مع معظم الفلزات مكوناً السيليدات. يقاوم السليكون فعل الأحماض باستثناء حامض فلوريد الهيدروجين يقوم السليكون فى معظم مركباته على أساس الرابطة المشتركة بسبب صغر

حجم ذرته، ولكن بما أن قيمة الكهربائية السالبة له صغيرة نسبياً (1.8) لذا فإن الرابطة في ثنائي أكسيد السيليكون هي 50% أيونية.

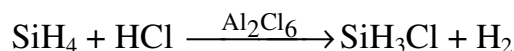
يكون لذرة السيليكون المثرة التشكيل الإلكتروني $3s^1 3p_x^1 3p_y^1 3p_z^1$ فتشكل أربع روابط من النوع نتيجة لتهجية من نوع sp^3 مثل الكربون وبما أن ذرة السيليكون تحوى مدارات شاغرة لذا يمكن لها أن تشكل أكثر من أربع روابط 3σ كما فى الايون $(SiF_6)^{2-}$ التى تحوى 6 روابط، ويكون التهجين الحاصل فى ذرة السيليكون فى هذه الحالة sp^3d^2 . وعلى هذا يمكن لذرة السيليكون أن تتم الروابط الأربعة σ بروابط d ويكون هذه النظام للربط أكثر ملائمة كن استخدام المدارات P فى ذرة السيليكون من أجل تشكيل الروابط كما لاحظنا فى الكربون ولهذا السبب السيليكون مركبات مثل تلك الموجودة كالايثيلين والفوسجين والبنزين والجرافيت والاسيتيلين هذا ولا يمكن أن توجد الجزيئات SiO_2 أو SiS_2 على شكل جزيئات منفردة مثل CO_2 أو CS_2 بل على مركبات صلبة ذات بنية بلورية معقدة.

مركبات السيليكون

يشكل مع الهيدروجين مركبات تعرف باسم السيلانات، صيغتها العامة Si_nH_{2n+2} حيث يكون فيها لكل ذرة سيليكون شكل رباعى الوجوه تكون السيلانات SiH_4 , Si_2H_6 على شكل غازات فى حين أن Si_3H_8 , Si_4H_{10} على شكل سوائل. وتحضر بتفاعل هاليدات السيليكون مع هيدريد الليثيوم والألومنيوم:



وهى أقل ثباتاً من الإلكانات C_nH_{2n+2} نظراً لأنه طاقة الرابطة Si-H (70 كيلوسعر/جزيغرام) أصغر من طاقة الرابطة C-H (99). ولكن السيلانات أنشط كيميائياً وتتفاعل مع الهالوجينات محدثة انفجاراً ومع هاليدات الهيدروجين (بأستثناء فلوريد الهيدروجين) وجود هاليدات الألومنيوم مشكلة هاليدات السيلانات:



ولهذا لها خواص اختزالية قوية فهي تختزل البرمنجنات إلى Hg^{2+} إلى Hg^+ ثم إلى Hg يشكل السيليكون هاليدات بسيطة Si_4 وهاليدات أخرى إلى $\text{Si}_n\text{X}_{2n+2}$ وتهجين ذرة السيليكون فيها من نوع SP^3 .

يعرف للسيليكون أكسيدات SiO و SiO_2 (السيليكا). ونظرا لاختلاف فى بنية SiO_2 عن CO_2 فإنها مختلفان فى الصفات الكيميائية والفيزيائية. SiO يحضر بإختزال SiO_2 بواسطة السيليكون عند درجة حرارة مرتفعة فى الفراغ. لا يتم الحصول على حمض السيليسليك H_4SiO_4 مباشرة بأحلال SiO_2 فى الماء ولكن بإضافة حمض إلى محلول مائى لسيلينات الفلزات القلوية. والسيليكات تتشكل عندما تصهر كربونات الفلزات مع السيليكا عند حوالى 1300°C . وللسيليكات تركيبات بللورية كثيرة ومعقدة.

عناصر الجرمانيوم والقصدير والرصاص

تشكل هذه العناصر كما فى حالة السيليكون والكربون أربع روابط عند حصول التهجين إلا أنه يتناقص ميل مساهمة الزوج الإلكتروني فى المدار nS . من أجل تشكيل روابط بأزدياد العدد الذرى للعنصر. وهذا يعنى أن القصدير وخاصة الرصاص يتم فيهما اشتراك إلكترون المدارات np من أجل تشكل الروابط. لهذا يزداد ثبات التكافؤ (II) وعليه فإن مركبات لقصدير الثنائى تتصف بأنها مواد مختزلة قوية فهي تتأكسد بسهولة إلى مركبات القصدير الرباعية (IV)، وعلى خلاف ذلك فإن مركبات الرصاص الرباعية تتصف بخواص مؤكسدة قوية لسهولة اختزالها إلى مركبات للرصاص (II).

يشكل الجرمانيوم مركبات مع الهيدروجين صيغتها العامة $\text{Ge}_n\text{H}_{2n+2}$ والقصدير يشكل فقط الهيداريدان Sn_2H_4 و Sn_2H_6 وأما الرصاص فإنه يشكل الهيدريد PbH_4 غير ثابت. كما يشكل هذه العناصر هاليدات من النوع MX_2 تتمتع بصفة أيونية واضحة إذا ما قورنت مع هاليدات من نوع MX_4 .

الأكاسيد MO تتمتع بصفة مترددة أما الأكاسيد MO₂ فهي حمضية إلى مترددة وتتناقص الخاصية الحامضية MO₂ من الجرمانيوم وحتى الرصاص.

يشكل كل من هذه العناصر الكبريتيدات MS و MS₂ ماعدا الرصاص الذى يعطى PbS فقط. كما يشكل الرصاص الثنائى أملاحا صعبة الانحلال مثل كرومات الرصاص PbCrO₄ و لكنه يشكل مركبا عضويا ثابتا هو رباعى أيثيل الرصاص (C₂H₅)₄ Pb، وهو عبارة عن سائل سام لا يذوب فى الماء يضاف إلى البنزين لتحسين خواصه كوقود يستخدم الرصاص بكميات كبيرة في ألواح بطاريات التخزين التي تعمل في السيارات. وفي تغليف الكابلات الكهربائية. كما تستخدم كميات كبيرة منه في تطيين المواسير والخزانات وأجهزة أشعة X - وبسبب كثافته العالية ولخصائصه النووية، يستخدم الرصاص على نطاق واسع كعنصر واق من المواد المشعة. ويستخدم الرصاص أيضا في الخليط المعدني مثل سبيكة اللحام والمواد المعدنية الحاملة. كما تستهلك كميات كبيرة من الرصاص في شكل مركباته وخاصة الدهانات و الأصباغ

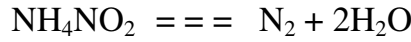
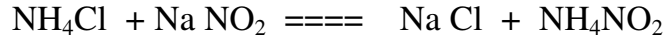
المجموعة الخامسة (VA)

تشمل هذه المجموعة عناصر النتروجين N، والفوسفور P و الزرنيخ As و الانتيمون Sb و البزموت Bi تحتوى ذرات هذه العناصر فى طبقتهما الخارجية على إلكترونين فى المدار nS وثلاثة إلكترونات فى المدارات nP وتتمتع هذه العناصر بدرجة

أكسدة (-3) و (+5) يتناقص للتكافؤ الأكبر +5 فى المجموعة من أعلى إلى أسفل فى حين يزداد ثبات التكافؤ بالترتيب نفسه. يظهر فى هذه المجموعة التدرج فى الصفات و بصورة واضحة من لا فلز النتروجين إلى فلز البزموت.

وجود العناصر فى الطبيعة وتحضيرها واستعمالاتها

يوجد النتروجين حرا على شكل N_2 ويوجد بكميات كبيرة على شكل مركب غير عضوى هو نترات الصوديوم (نترات شيلى). يمكن الحصول عليه فى الصناعة من الهواء السائل بالتقطير التجزئى، وأما فى المعمل فيحضر بتسخين نترات الامونيوم:



وكذلك بالتفكك الحرارى للازيد الصوديوم أو الباريوم. وللنتروجين أهمية كبيرة فى الصناعة فهو يدخل فى صناعة النشادر وحمض النتريك والمتفجرات والاصباغ والأسمدة.

لا يوجد الفوسفور حرا فى الطبيعة ولكن على شكل مركبات كفسفات الكالسيوم والاباتيت $Ca_5X(PO_4)_3$ حيث X ترمز إلى الكلور أو الفوسفور أو HO. الفوسفور يعتبر عنصرا هاما مثل النتروجين. فهو يدخل فى تركيب النسيج العصبى فى الدماغ والعظام ويحضر بإختزال الفوسفات بواسطة الفحم والسيليكا فى أفران كهربية. ويستعمل فى صناعة الثقاب، العناصر المتبقية قليلة الانتشار فى الطبيعة. يحضر الزرنيخ بتكلس البيزيت الزرنيخى بمعزل عن الهواء أما الانتيمون فيحضر بصهر كبريتيد الانتيمون مع الحديد. والانتيومون يستعمل فى عدد من السبائك مع القصدير والرصاص البزموت يحضر بصهر كبريتيد مع الحديد مثل الانتيمون.

النتروجين

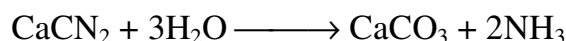
النتروجين غاز عديم اللون والرائحة . ويتألف جزئ النتروجين :N ≡ N: من رابطتين π ورابطة σ والتهجين في كل من ذرتي النتروجين من النوع SP طاقة الرابطة الثلاثة في جزئ النتروجين كبيرة جدا (226 كيلو سعر/جزيغرام) وعلى هذا يكون الازوت خاملا كيميائيا ويتطلب تفاعلة مع العناصر درجات عالية من الحرارة.

طالما أن ذرة النتروجين تحوى خمسة إلكترونات في طبقتها الخارجية لذلك يكون لذرة النتروجين حالة تأكسد أخرى في مركباته. رقم التأكسد +5 يوجد فى المركبين HNO_3 و +4 مثل NO_2 و +3 فى مركبات مثل HNO_2 و NO_2^- أما +2 فى مركبات مثل NO بينما +1 فى $\text{H}_2\text{N}_2\text{O}_2$ بالطبع فرقم التأكسد للنتروجين فى جزئ النتروجين هو صفر أما -1 ، -2 ، -3 فهى فى NH_2OH و N_2H_4 و NH_3 على التوالى.

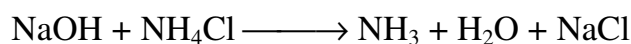
مركبات النتروجين

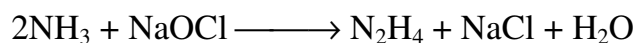
النشادر NH_3

غاز عديم اللون يحضر صناعيا بالاتحاد المباشر بين الهيدروجين والنتروجين عند درجات 400-500°م تحت ضغوط مرتفعة (100-300ض-ج) وفى وجود عامل مساعد مثل أكسيد الحديد. ويمكن الحصول عليه أيضا من تفكك سيناميد البوتاسيوم أو الكالسيوم ببخار الماء الساخن:

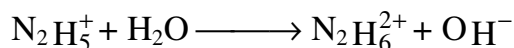
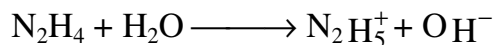


ويحضر معمليا بتفاعل أملاح الامونيوم مع الهيدروكسيدات القلوية القوية. ويجفف غاز النشادر بأمراة علي أكسيد كالسيوم لا مائي لامتصاص بخار الماء لانه لا يتفاعل مع النشادر, بينما لا يصلح التجفيف بحمض الكبريتيك المركز أو خامس أكسيد الفوسفور 0



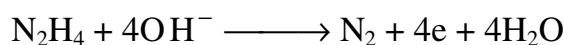


وهو كقاعدة أضعف من النشادر ويتأين في الماء كما يلي:

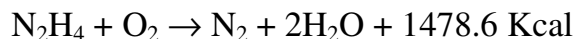


وثابت التوازن للتفاعل الأول $= 8.5 \times 10^{-7}$ وللتفاعل الثانى هو 9×10^{-16} .

والهيدرازين مادة مختزلة قوية وعلى الأخص فى الوسط القلوى:



يحترق الهيدرازين بأكسجين الهواء مع انطلاق كمية كبيرة من الحرارة:



ولهذا التفاعل أهمية كبيرة حيث يمكن استخدام الهيدرازين كوقود للصواريخ

حمض الهيدرازين: HN_3

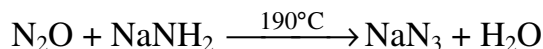
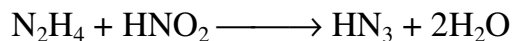
ترتبط ذرات النتروجين الثلاث فى الجزيء مع بعض بشكل خطى

$\text{H}-\text{N} = \text{N} \equiv \text{N}$ وتتشكل الروابط σ نتيجة استخدام المدارات المهجنة SP^2 فى ذرة

النتروجين (1) المرتبطة مع المدار 1S فى ذرة الهيدروجين، ومع المدارات SP فى كل

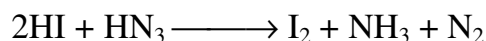
من ذرتى النتروجين (2)، (3). يحضر الحمض وأملاحه من المواد التى تحوى على ذرتى

نتروجين مرتبطتين معا كالهيدرازين وأكسيد النتروجين N_2O

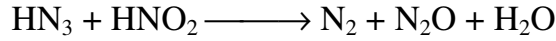
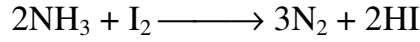


وحمض للهيدرازويك حمض ضعيف تعرف أملاحه بالازيدات (M = Na, K)

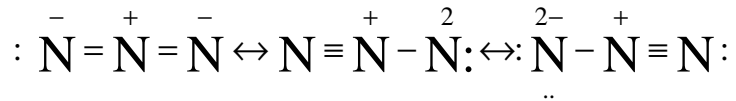
(MN_3) ويقوم الحمض بدور مادة مؤكسدة كما فى التفاعل:



كما يقوم بدور مادة مختزله في التفاعلين التاليين:



أيون الازيد نفسه متماثل وخطى وتركيبه الإلكتروني يمكن التعبير عنه على ضوء نظرية رابطة التكافؤ كما يلي:



هيدروكسل الأمين

مادة غير ثابتة يحضر بإختزال نترات الصوديوم في وسط حمضى بواسطة كبريتيت الصوديوم الحمضى عند درجة صفر درجة مئوية.

هاليدات النتروجين

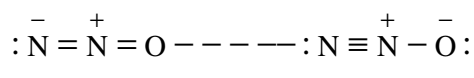
هذه يمكن اعتبارها مشتقة من النشادر أو الهيدرازين أو حمض الهيدرازويك باستبدال ذرات هالوجين ببعض أو جمع ذرات الهيدورجين. فمثلا تحضر الفلوريدات NH_2F و NHF_2 و NF_3 بالتحلل الكهربائي لهيدروفلوريد الامونيوم $\text{HN}_4\text{H}_4\text{F}_2$ وتحضر الكلوريدات المشابهة بإمرار غاز الكلور في محلول كلوريد الامونيوم عند pH مناسب. وهذه جميعا متفجرة تتفكك جمعها بالماء. كما تحضر البروميدات NH_2Br و NHBr_2 من تفاعل البروم مع النشادر في محلول اثيرى عند درجات منخفضة من الحرارة. كذلك اليوديد NH_3 و NI_3 تتحلل بزيادة من النشادر مشكلة NH_2I . وهذه الهاليدات جميعا تعتبر مشتقة من النشادر.

من المعروف كذلك بعض الهاليدات المشتقة من حمض الهيدرازويك مثل فلوريد الازيد FN_3 و IN_3 وجميعها أيضا غير ثابت وتتفكك بانفجار شديد رباعى فلوريد

الهيدرازين N_2F_4 غاز ينصهر عند -168°م ويغلي عند -73.5°م يتشابه في بنيته مع الهيدرازين.

أكاسيد النتروجين وأحماضه الأكسجين

يكون النتروجين أكسيد النتروز N_2O وأكسيد النتريك NO وثالث أكسيد النتروجين NO_3 ثلاثي أكسيد النتروجين N_2O_3 وثنائي الأكسيد NO_2 ثم خامس الأكسيد N_2O_5 . أكسيد النتروز غاز يكون لجزيئه البنية الخطية NNO ويمكن اعتباره مهجن أو أو تولد نتيجة الرنين بين صيغتين:



وحسب نظرية التكافؤ فإن التهجين في ذرة النتروجين وذرة الأكسجين يكون من نوع sp يحضر هذا الأكسيد بتسخين نترات الامونيوم عند حوالي 115°م يعرف بغاز الضحك رغم ذوبانه في الماء فهو لا يكون حمض الهيبوننتروز $H_2N_2O_2$.

أكسيد النتريك NO يحوى عددا فرديا من الإلكترونات ولذلك فهو يتميز بصفة مغناطيسية طردية. يوجد في الطور السائل أو الصلب على شكل جزيئات ثنائية متبلورة ذات البنية التالية:

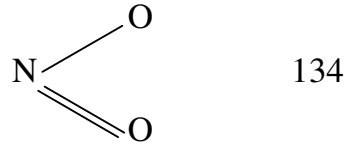


ويحضر صناعيا بأكسدة النشادر بواسطة اكسجين الهواء في وجود عامل مساعد (البلاتين) عند 500°م يدخل NO في تكوين المتراكبات الفلزية كمجموعة تناسقية عند تكوين المتراكب ينتقل إلكترون المدار الجزئ ضد الربط في NO إلى الأيون الفلزى وتكون أيون النتروزين NO^+ والتي تتناسق مع الذرة المركزية للمتراكب مثل: $(Fe(NO)(H_2O)_5)^{2+}$. ومن الممكن أن يحدث العكس في بعض المتراكبات فيأخذ الجزئ

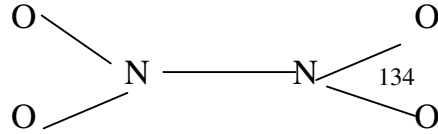
NO إلكترونا من أيون الفلز وينتج الأيون NO^- كما فى المترابك (Co (NO) $(\text{NH}_3)_5^{2+}$.

ثنائى النتروجين وثلاثى الأوكسيد N_2O_3 : يوجد عند درجات حرارة أقل من درجة الانصهار (-102م°) بشكل مادة صلبة زرقاء. يذوب فى الماء معطيا الحامض HNO_2 لذا يمكن اعتباره أنهيدريد الحامض ويحضر بتفاعل مزيج من NO , NO_2 عند درجة أقل من 100م°.

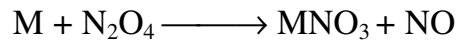
ثنائى اكسيد النتروجين NO_2 غاز بنى محمر يتفكك بالتسخين إلى NO والأكسجين وبنيتة كما يلى:



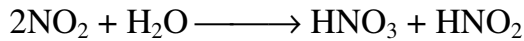
وهو يحوى عددا فرديا من الإلكترونات يؤدي وجود الإلكترون المنفرد فى الجزئ إلى تكوين الجزئ N_2O_4 المتبلر نتيجة ازدواج جزيئين بالإلكترونهما المنفرد. بنيه N_2O_4 تكون مستوية:



ويحضر بأكسدة NO بالأكسجين أو بالتفكك الحرارى لنترات المعادن الثقيلة كما أنه مادة مؤكسدة قوية:

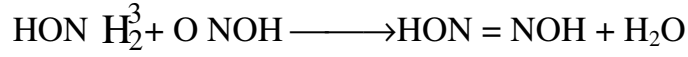


يذوب فى الماء مكونا حمض النتروز وحمض النتريك.



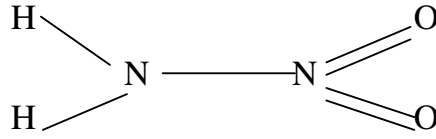
خامس الأكسيد N_2O_5 جسم صلب بلورى عديم اللون فى الحالة الغازية يتألف من جزيئات $O_2N - O - NO_2$ أما فى الحالة البلورية فتكون جزيئاته أيونية $NO_2^+NO_3^-$. ويحضر بانتزاع الماء من HNO_3 بواسطة خامس أكسيد الفوسفور P_2O_5 .

حمض الهيبونتروز $H_2N_2O_2$ مادة بيضاء قابلة للانفجار عندما تكون فى الحالة الجافة، وتحضر بتأثير حامض النتريك على هيدروكسيل الأمين:



وهو حامض ضعيف أكدت الدراسات أن تركيب الحامض هو

يوجد مشابه (isomer) هو النتراميد (nitramide) تركيبية:

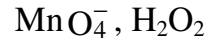


حمض النتروز HNO_2 حمض متوسط القوة قليل الثبات يتفكك فى المحلول

بسهولة



وهو يقوم بدور مادة مؤكسدة أو مختزلة. فيتأكسد بالمواد المؤكسدة مثل



أو H_2O_2 إلى حامض النتريك، كما يختزل بالمواد المختزلة القوية إلى درجات

تأكسد أقل مثل (....., N_2O , NO).

تحضر أملاح النتريت $M(I)NO_2$ بالنفكك الحرارى لنترات الفلزات القلوية والنتريتات تذوب جمعها فى الماء باستثناء الفضة الرنين فى أيون النتريت NO_2^- يظهر من الشكلين التاليين.

فى هذا التركيب فإن الرابطان تشكلا باستخدام النتروجين مدارين مهجنه SP^2 من المدارات الثلاث المهجنة فى جين يبقى فى المدار الثالث زوج إلكترونى حر. أما الرابطة π غير المتوضعة فتنشك بواحدة المدارين P_z فى كل من ذرتى النتروجين والأكسجين.

حامض النتريك HNO_3

يحضر فى الصناعة بعدة طرق أهمها طريقة استفالد التى تعتمد على أكسدة الامونيا، حيث بمرور مزيج من الامونيا والأكسجين على فلز للبلاتين المسخن إلى درجة حرارة عالية فتتأكسد الامونيا إلى NO يحول بسهولة إلى NO_2 بواسطة أكسجين الهواء NO_2 يتفاعل مع الماء فى وجود أكسجين الهواء فتنحول إلى HNO_3 الحامض النقى سائل عديم اللون يتفكك بتأثير الضوء NO_2 الذى يبقى دائما فيه مما يؤدى إلى تحول لون المحلول إلى اللون الأصفر.

$$2NO_2 + \frac{1}{2} O_2 + H_2O \xrightarrow{h\nu} 2HNO_3$$

لجزئ حامض النتريك فى الحالة الغازية البنية المستوية التالية:

يتأين الحامض حسب التفاعل:



الحامض يعتبر مادة مؤكسدة قوية اذ يؤكسد كبريتيد الهيدروجين والكبريت الى حمض الكبريتيك، والفسفور الى H_3PO_4 .

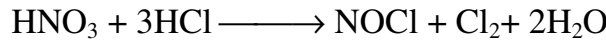
تحضر أملاحه - النترات - نتيجة ذوبان الفلز في حامض النتريك. ومعظم النترات جيدة الذوبان في الماء بنية الأيون NO_3^- عبارة عن رنين بين صيغ:

حسب نظرية التكافؤ يستخدم النتروجين تهجين sp^2

مركبات النتروزيل والنتريل:

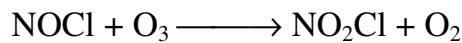
هاليدات النتروزين NOX

يعرف منها NOF و NOCl و NOBr و تعتبر مشتقات هالوجينية لحمض النتروز بتناقص ثبات هذه الهاليدات بشدة من الفلوريد حتى البروميد. تتصف جميعها بفعاليتها الكيميائية وبخواصها المؤكسدة القوية. بشكل كلوريد النتريك NOCl من نوع حامض النتريك وحامض HCl بنسبة 1:3:



يعرف محلول هذا المزيج بالماء الملكي. كذلك تعرف أملاح النتروزيل التي تحوى الأيون NO^+Cl^- ، $NO^+SO_4^-$ ، $NO^+BF_4^-$ هاليدات النتريل NO_2X . وتعتبر كمشتقات هالوجينية النتريك NO_2F

يتكون فلوريد النتريل NO_2F من تفاعل NO_2 أما كلوريد النتريل فيتكون نتيجة تفاعل الايزون مع كلوريد النتروزيل



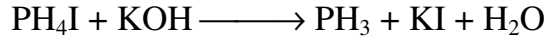
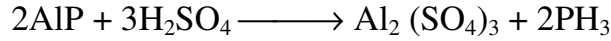
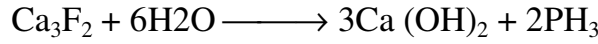
وهذه الهاليدات ذات فاعلية كيميائية كبيرة.

وذلك تعرف أملاح النترييل التى تحوى الايون NO_2^+ مثل $\text{NO}_2^+\text{ClO}_4^-$ إلخ.

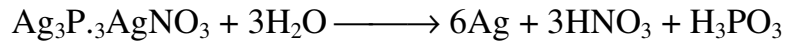
الفوسفور

تبدو ظاهرة التآصيل واضحة فى الفوسفور. وهناك الفوسفور الأبيض والذى من جزيئات P_4 وهى تأخذ شكل رباعى الوجوه المنتظم له فاعلية كيميائية شديدة أما الفوسفور الأحمر فهو يشكل فى حالة تسخين الفوسفور الأبيض فى جو خامل، وهو أقل من الأبيض غير سام. والشكل الثالث للفوسفور هو الأسود ويشكل أيضا بتسخين تحت ضغط مرتفع جدا وهو أقل فاعلية من الأحمر.

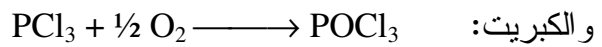
يكون الفوسفور مركب الفوسفين PH_3 وثنائى الفوسفين P_2H_4 وهى تماثل مركبات النتروجين ويحضر الفوسفين بتفكك الفوسفيدات بالماء أو الأحماض المخففة وكذلك مع أملاح الفوسفينيوم مثل:



والفوسفين يكون مع الأحماض القوية أملاح الفوسفينيوم PH_4X وهو مادة مختزلة قوية فهو يرسب الفضة من نترات الفضة بالإضافة إلى الفوسفيد:



يكون الفوسفور نوعين من الهاليدات PX_3 ، PX_5 بالإضافة إلى P_2X_4 جزئ PX_3 رباعى الوجوه حيث يكون الفوسفور نيجين SP^3 مثل NH_3 والزوايا X-P-X تتراوح بين 100 إلى 104° يحضر PX_3 مع الماء معطيا H_3PO_3 كما تتفاعل مع الأكسجين

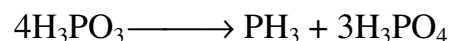


أما جزيئات PX_5 شكل هرم ثلاثى مضاعف للحالة الغازية، أما فى الحالة البللورية فإن تركيب PCl_5 هو $(PCl_6)^-$ $(PCl_4)^+$ والايون $(PCl_4)^-$ رباعى الوجوه (تهجينه SP^3) أما (PCl_6) فهو ثمانى الوجوه (SP^3d^2). لذلك فإن محلول PCl_5 فى النتروبنزين يكون موصلا للكهرباء.

يعرف للفوسفور ثلاثة أكاسيد هى ثلاثى أكسيد الفسفور P_4O_6 ورباعى أكسيد الفسفور $(PO_2)_n$ وخامس أكسيد الفسفور P_4O_{10} ثلاثى أكسيد يحضر بالتسخين المباشر مع كمية كافية من الأوكسجين. أما P_4O_{10} فيحضر بالتسخين مع كمية كافية من الأوكسجين. وخامس الأوكسيد يعرف بأنه شديد الامتصاص للماء لذلك يستخدم للتجفيف.

أما بالنسبة لأحماض الفوسفور الاكسيجينية فيعرف له حمض الهيبوفسفورز H_3PO_2 (Hypophosphurous) H_3PO_3 أما حمض الفوسفور H_3PO_3 فهو عديم اللون ثنائى الحامضية بسبب ارتباط ذرة هيدروجين واحدة مباشرة لذرة الفسفور :

حامض الهيبوفسفوروز مادة مختزلة قوية عن حمض الفسفوروز تقل هذه الخاصية. الحامض الأخير بتفكك بالتسخين فى حالة عدم وجود الماء ما يلى:



حمض الهيبوفوسفوريك $H_4P_2O_6$ فهو رباعى الحامضية وبنية الفراغية هى:

ينتج من تفاعل خامس أكسيد الفسفور مع الماء عديد من الأحماض حسب كمية الماء المتفاعل من: حمض أورثو فوسفوريك H_3PO_4 يحضر ن تأثير حمض الكبريتيك

على فوسفات المعادن أو بأكسدة الفوسفور الأحمر حمض النتريك. يرتبط الفوسفور بأربع رابطة σ مع أربع ذرات أكسجين مع وجود رابطة π مع ذرة أكسجين غير المرتبطة بذرة الهيدروجين

حامض الاورثو فوسفوريك حامض متوسط القوة، يفقد الماء ليعطى حامض البيرو فوسفوريك بالتسخين عند 220م° حامض $H_4P_2O_7$ غير ثابت المحلول حيث تحد مع الماء معطيا H_3PO_4 وأن كان أقوى من H_3PO_4 وله نوعان من الأملاح $M_2 H_2 P_2 O_7$ و $M_4 P_2 O_7$ يتרכب الأول P_2O_7 كما فى الشكل السابق.

حامض ميتافوسفوريك يتكون حين ما يفقد جزئ من حامض H_2PO_4 جزئياً من الماء من أملاحه ثلاثى ميتافوسفات الصوديوم $Na_3 P_3O_9$ وبنية الايون $O_9^{3-}P_3$ بنية حلقية تتكون من ثلاث رباعيات وجوه PO_4 أما $O_{12}^{4-}P_4$ فيتكون من أربعة رباعيات وجوه:

عناصر الزرنيخ والانتيمون والبيزموت

الزرنيخ والانتيمون يعطيان مركبات هيدروجينية شبيهه بالفوسفين وهى مواد سامة مثل الارسين AsH_3 والسستين SbH_3 ولهما خواص مختزلة قوية. أما البيزموتين BiH_3 فهو مركب غازى غير ثابت. تكون هذه العناصر الهاليدات MX_3 وبصورة أقل MX_5 بالتفاعل المباشر مع الهالوجين.

مع الماء يعطى $SbCl_3$ مركب أوكسى كلوريد الانتيمون $SbOCl$ الجزيئات MX_5 رباعية الوجوه تقع ذرة العنصر فى أحد رؤوسه أما الجزيئات فهى على شكل هرم ثلاثى مضاعف.

يعطى الزرنيخ والانتيمون أكاسيد M_4O_6 وتركيبها مثل P_4O_6 أما البزموت فيكون Bi_2O_3 . كذلك يعرف لكل من هذه العناصر خماسى الأوكسيد M_2O_5 تكون هذه العناصر مركبات كبريتية مثل M_2S_3 وكذلك As_2S_5 و Sb_2S_5 .

عناصر المجموعة السادسة

تضم هذه المجموعة عناصر الأكسجين O_2 والكبريت S، والسلينيوم Se، والتليريوم Te، والعنصر البولونيوم Po، تحتوى ذرات هذه العناصر فى الطبقة الإلكترونية الخارجية على إلكترونين فى المدار nS وأربعة إلكترونات فى المدار nP لذلك تميل ذرة العنصر إلى الحصول على إلكترونين آخرين فتكون درجة الأكسدة فيها (-2) أو أن تشترك بإلكترونين لتشكيل رابطتين كيميائيتين وبالتالي يصبح للذرة التشكيل الإلكتروني للغاز الخامل.

تختلف ذرات عناصر S و Se و Te و Po عن ذرة الأكسجين باحتوائها المدارات التى يمكن أن تستخدمها فى تشكيل روابط، لذا يمكن لذرات العناصر أن تشكل أربع أو ست روابط. يتم هذا بإثارة الذرة ويصبح التشكيل الإلكتروني فيها هو: $ns^1 np_x^1 np_y^1 np_z^1 nd_{x^2-y^2}^1 nd_z^1$. لذلك نجد لذرة الكبريت وباقي ذرات عناصر الفصيلة رقم أكسدة أعظم + 06 أما فى ذرة الأكسجين فنجد أن الإلكترونين المنفردين لا يمكن أن يشكلوا أكثر من رابطتين كيميائيتين، فيكونان رابطتين أما من نوع σ كما فى H_2O حيث يكون التهجين من نوع SP^3 أو أن تكونا رابطة مضاعف كما فى $H_2C = O$ ويحصل فى هذه الحالة تهجين من نوع SP^2 لا يوجد للأكسجين تكافؤ موجب إلا عندما يتحد مع الفلور.

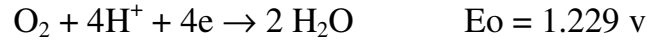
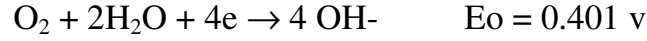
وجود العناصر فى الطبيعة وتحضيرها

الأكسجين أكثر العناصر انتشارا فى القشرة الأرضية، وفى الماء والهواء يحضر الأكسجين صناعيا أما بالتقطير الجزأ للهواء السائل، أو بالتحليل الكهربى للماء فى المعمل يحضر بالتفكك الحرارى لبعض الأكاسيد وفوق الأكاسيد والأملاح الأكسجينية.

يوجد الكبريت فى الطبيعة أما حرا أو على شكل مركبات، ويستخلص بصهر الكبريت الموجود تحت الأرض بتيار من بخار الماء الساخن. أما السيلينيوم والتليريوم فيوجدان بكميات صغيرة مع الكبريت.

الخواص الكيميائية والفيزيائية للعناصر

يعرف للأكسجين الجزئ العادى O_2 والاوزون O_3 والمتبلمر O_4 والجزئ العادى يتمتع بمغناطيسية طردية. أما O_4 فيتميز بمغناطيسية عكسية للأكسجين خواص مؤكسدة قوية تكون هذه الصفة أقوى فى الوسط الحامضى:



الكبريت له عدة أشكال متأصلة يتكون كل منها من جزيئات ثمانية الذرة S_8 يختلفان بالطبع بطريقة وضع الجزيئات فى البناء البلورى. جزيئات لها نفس التركيب فى الحالة السائلة والبخرية:

السيلينيوم أيضا يوجد له صور متأصلة تتكون جزيئات من ثمانية ذرات.

الجدول التالي يعطى بعض خواص عناصر هذه المجموعة

العنصر	O	S	Se	Te	Po
درجة الانصهار	218.8	11 أو 12.8	217.4	450	252
نصف القطر الذرى	0.66	1.04	1.17	1.37	1.70
نصف القطر الايوني					
M ²⁻	1.4	1.84	1.98	2.21	
M ⁴⁺	-	0.37	0.50	0.70	
M ⁶⁺	-	0.29	0.42	0.56	
جهد التأين الأول	13.6	10.4	1.75	9.01	8.43
جهد التأين الثانى	35.1	23.4	31.5	18.6	-
جهد التأين الثالث	54.9	35	32	31	-

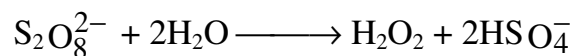
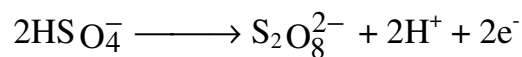
مركبات العناصر

المركبات مع الهيدروجين

الأكسجين يكون مركبين هما الماء H_2O فوق بيروكسيد الهيدروجين H_2O_2 وجزئ الماء جزئ قطبى نتيجة للكهربية السالبة للأكسجين. جزيئات الماء ترتبط بواسطة الرابطة الهيدروجينية. تكون العناصر الاخرى مركبات هيدروجينية رمزها H_2X . ولكنها توجد كجزيئات مستقلة فى الحالة السائلة أن تأثير الرابطة الهيدروجينية على جزيئات الماء يوضح نفسها فى الخواص الشاذة إذا ما قورنت ببقية المركبات H_2X كما فى الجدول التالى:

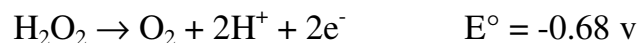
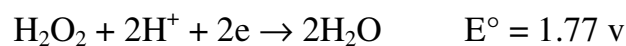
H ₂ Te	H ₂ Se	H ₂ S	H ₂ O	
51-	16-	85-	صفر	درجة الانصهار
2-	41-	60-	100	درجة الغليان
34.2	12.5	4.8-	68.55-	حرارة التكوين
5.55	4.62	4.46	9.72	الحرارة الكامنة للتبخر (Kcal/mole)

فوق أكسيد الهيدروجين أو بروكسيد الهيدروجين H₂O₂ يحضر بأكسدة حمض الكبريتيك أو الكبريتات الهيدروجينية للامونيوم أو البوتاسيوم كهربياً، ثم تميؤ البيروكسيد الناتج:

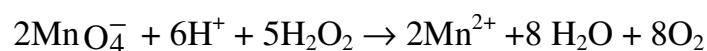
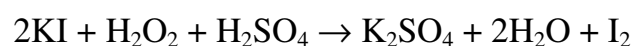
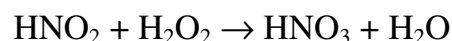
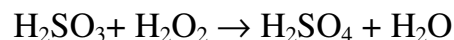
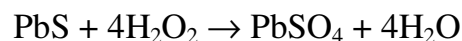


بنسبة جزئ H₂O₂ كما فى الشكل التالي:

فى المحاليل المائية يمكن لـ H₂O₂ أن يقوم بدور مؤكسد أو مختزل كما يلى:



كنتيجة للجهود Potential الموضحة فإن H_2O_2 يعتبر عامل مؤكسد قوى فى الوسط الحامضى أو القلوى. ولكنه مع المواد المؤكسدة القوية مثل MnO_4^- فإنه يقوم بدور عامل مختزل:



هاليدات العناصر

تتكون الهاليدات المختلفة المبنية فى الجدول التالى:

I	Br	Cl	F	
	S_2Br_2	S_2Cl_2	S_2F_2	E_2X_2
	Se_2Br_2	Se_2Cl_2		
		SCl_2	SF_2	EX_2
	$SeBr_2$	$SeCl_2$		
	$TeBr_2$	$TeCl_2$		
		SCl_4	SF_4	EX_4
	$SeBr_4$	$SeCl_4$	SeF_4	
TeI_4	$TeBr_4$	$TeCl_4$	TeF_4	
			SF_6	EX_6
			SeF_6	
			TeF_6	
			S_2F_{10}	E_2X_{10}

البنية الفراغية للهاليدات كما يلي:

الأكاسيد

يعرف للكبريت أكسيد الكبريت S_2O ثاني أكسيد الكبريت SO_2 ، وثالث أكسيد الكبريت SO_3 وفوق الأكسيد SO_4 . أكسيد الكبريت S_2O أكسيد غير ثابت فى الدرجة العادية من الحرارة يمكن الحصول عليه بفعل التفريغ الكهربى لـ SO_2 ، أما SO_2 فتركيبه هو:

واضح أن التهجين من نوع SP^2 (من الزاوية α). كما أن قصر الرابطة توضح أن كلا من الرابطين تملك الرابطة المضاعفة. البنية الفراغية لثالث الأكسيد هى من نوع المثلث المستوى.

يحضر SO_3 من الاتحاد المباشر بين SO_2 والأكسجين،



يكون الثليريوم أول أكسيد الثليريوم TeO من التفكك الحرارى للكبريت TeSO_3 كما يكون كل من Se و Te ثانى الأوكسيد SeO_2 و TeO_2 ويحضران من حرق العنصر فى تيار من الأوكسجين أو الهواء.

الأحماض الأوكسجينية

يمكن تصنيف أحماض الكبريت إلى أربع فئات:

1- أحماض تحوى ذرة واحدة من

H_2SO_4	حمض السلفوكسيل
H_2SO_3	حمض الكبريتوز
H_2SO_4	حمض الكبريتيك

2- أحماض تحوى ذرتين من الكبريت

$\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_2$	حمض ثيو الكبريتوز
$\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3$	حمض كبريتيك
$\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_4$	حمض ثنائى الثيونوز
$\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_5$	حمض بيروكبريتوز
$\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_6$	حمض ثنائى الثيوتيك
$\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7$	حمض بيروكبريتيك

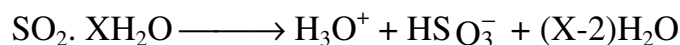
3- أحماض تحوى ثلاث ذرات أو أكثر من الكبريت

H_2SnO_6	حمض عديد الثيون
--------------------------	-----------------

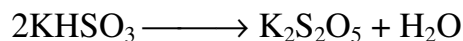
4- أحماض البيروكسو-التي تحوى

H_2SO_5	حمض بيروكسو أحادى الكبريتيك
$\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$	حمض بيروكسو ثنائى الكبريتيك

حمض الكبريتوز H_2SO_3 يمكن اعتباره محلول SO_2 المائى. وقد بينت الدراسات الحديثة بأن هذا المحلول يحتوى $\text{SO}_2 \cdot \text{XH}_2\text{O}$ الذى يتأين كما يلى:



يشترك من الحامض نوعين من الأملاح MHSO_3 (البيكربيتيت)، و M_2SO_3 الكبريتيت تتأكسد أملاح الكبريتيت بأوكسجين الهواء إلى الكبريتات أما الأملاح الحمضية فتتحول بالتسخين إلى أملاح ثنائى الكبريتوز.

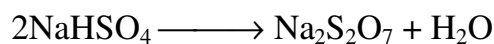


للأيون SO_3^{2-} شكل رباعى الوجوه (تهجين sp^3) حيث تشكل ثلاثة مدارات مهجنة ثلاث روابط من نوع σ مع ثلاث ذرات اكسجين، بينما يشغل المدار المهجن الرابع بزواج إلكترونى حر. المدار d غير المهجن فى الكبريت يكون رابطة π مع المدار P_z فى إحدى ذرات الأكسجين الثلاث.

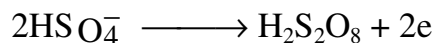
حمض الكبريتيك يحضر فى الصناعة من SO_2 أما بطريقة غرف الرصاص أو بطريقة التماس. لجزئ الحمض البنية التالية:

لحمض الكبريتيك خواص مؤكسدة فهو يؤكسد معظم المعادن بالتسخين، كما يؤكسد H_2S ، الكربون إلى CO_2 .

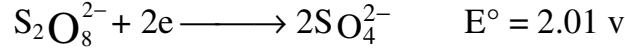
يكون الحمض نوعين من الأملاح: أملاح حمضية MHSO_4 و M_2SO_4 بتسخين الأملاح الحمضية:



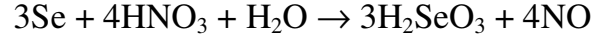
حامض $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$ يحتوى على مجموعة البيروكسيو $-\text{O}-\text{O}-$ وهو يحضر بالتحليل الكهربائى لحمض الكبريتيك البارد المتوسط التركيز:



للحمض وأملاحه $M_2S_2O_8$ خواص مؤكسدة قوية:



يعرف للسيلينيوم أحماض H_2SeO_3 وهو يحضر بأكسدة Se بحمض النتريك



أما حمض السيلينيك H_2SeO_4 فهو يحضر بتفاعل حمض الكبريتيك مع سيلينيات الباريوم $BaSeO_4$ وهو مادة مؤكسدة أقوى من حمض الكبريتيك أما Te فيشكل حمض الفلوريك H_6TeO_6 وهو حمض ضعيف جدا.

المشتقات الهالوجينية للأحماض الاكسيجينية

يمكن الحصول على هاليدات الأحماض بإحلال ذرات الهالوجين كل مجموعة أو مجموعتين من الكربوكسيل ويعرف منها كل من هاليد الحمض الكبريتوز أو (هاليد الثيونيل)، هاليد حمض الكبريتيك (هاليد السلفوريك) و HSO_3X (حامض هاليد والسلقون) وهاليد حمض ثنائي الكبريتيك $S_2O_5X_2$. لهاليدات الفيونيل SOX_2 بنيه هرنية والتجهين الموجود في ذرة الكبريت هو من نوع SP^3 .

وتكون الرابطة في S-O من النوع المضاعف تنتج من مساهمة الرابطة d وهاليدات الثيونيل معروفه للهالوجينات F و Cl و Br. ويحضر كلوريد الثيونيل بفعل PCl_5 على SO_2 . أما هاليدات السلفوريل SO_2X_2 فتملك بنية رباعى وجوه مشوه.

وهي معروفة لكل من F و Cl ويحضر كلوريد السلفوريل بالتفاعل المباشر بين SO_2 والكلوريد في وجود عامل مساعد.

حمض كلوروالسلفون HSO_3Cl يحضر في المعمل بالتفاعل المباشر بين SO_3 و كلوريد الهيدروجين.

يعرف للسلينيوم كلوريد السلينييل $SeOCl_2$ وهو يحضر من تفاعل SeO_2 مع SeO_2 في وسط SCl_4 . كما يعرف له كذلك $SeCF_2$ و $SeOBr_2$.

عناصر المجموعة السابعة اللافلزات (الهالوجينات)

عناصر هذه المجموعة: الفلور، الكلور، البروم، اليود

تعرف عناصر اللافلزات للمجموعة السابعة بالهالوجينات.

وإسم الهالوجين مشتق من اليونانية والتي تعنى تكوين الملح. وهذه العناصر توجد بإتساع فى الطبيعة على شكل أملاح الهاليدات.

الخصائص العامة لمجموعة الهالوجينات:

1- التوزيع الإلكتروني:

التوزيع الإلكتروني لذرات عناصر الهالوجينات كالاتى S^2P^5 .

العناصر	العدد الذرى	التوزيع الإلكتروني
الفلور	9	$1S^2; 2S^22P^5$
الكلور	17	$1S^2; 2S^22P^2; 3S^23P^5$
البروم	35	$1S^2; 2S^22P^6; 3S^23P^63d^{10}; 4S^24P^5$
اليود	53	$1S^2; 2S^22P^6; 3S^23P^63d^{10}; 4S^24P^64d^{10}; 5S^25P^5$

• كل عناصر الهالوجينات تحاول الوصول لأقرب غاز خامل ϕ وذلك بإكتساب إلكترون وتكون أيون.

الفلور (F) أقرب غاز خامل هو النيون (Ne).

الكلور (Cl) أقرب غاز خامل هو الأرجون (Ar).

البروم (Br) أقرب غاز حامل هو الكريبتون (Kr).

اليود (I) أقرب غاز حامل هو الزينون (Xe).

- ومن الممكن لهذه العناصر أن تكون رابطة تساهمية. ونجد أن اليود هو الوحيد الذى يكون أيون موجب $[R-I-R]^+$. أى أن اليود هو الوحيد الذى يكون كاتيون. وهذه الأملاح مثل أسيتات اليود $I(CH_3COO)_2$ أو فوسفات اليود IPO_4 وكذلك تلاحظ من خلال أيودات اليود $I(IO_3)_3$ فى الظروف العادية تكون الهالوجينات مركب مكون من ذرتين برابطة تساهمية واحدة ترتبط الذرات فى صورة ملح أو سائل بواسطة قوى لندن.

2- التكافؤ

كل عناصر الهالوجينات أحادية التكافؤ ويظهر هذا فى مركباتها الطبيعية مثل NaCl و BaCl₂ و AlCl₃ و SnCl₄ أى أنها تتجمع وترتبط حسب المعدن المتصل بها وتكافؤه.

3- الحالة التى توجد عليها الهالوجينات

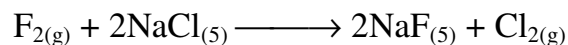
الفلور والكلور توجد فى الحالة الغازية فى درجة حرارة الغرفة بينما البروم يكون عبارة عن سائل وفى الجانب الآخر فالإيود عبارة عن ملح أسود صلب له بريق معدنى وفى الضغوط الجوية يتسامى بدون إنصهار وهو نادراً ما يذوب فى المذيبات العضوية.

4- اللون

الفلور	أصفر باهت
الكلور	أصفر مخضر
البروم	بنى محمر
اليود	بنفسجى غامق

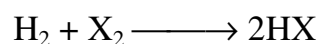
5- النشاط الكيميائي

في تفاعلات الإحلال نجد أن الفلور يحل محل I_2 , Br_2 , Cl_2 في أملاحهم، والبروم يحل محل I_2 في أملاحه.



6- الأحماض الهالوجينية

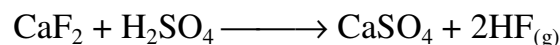
يحضر بالتفاعل بين الهيدروجين والهالوجين



ونجد أن معدل هذا التفاعل يقل من الفلور إلى اليود.

ونجد أنه يمكن تحضير HCl و HF عن طريق تفاعل حمض الكبريتيك المركز

الساخن مع $CaF_2, NaCl$



ولا يمكن استخدام هذه الطريقة في تحضير HI , HBr وذلك لأنه عامل مؤكسد

يؤدي إلى تحويل كل من I , Br إلى I_2 , Br_2 .



ونجد أن حرارة تكوين الأحماض الهالوجينية هي:

HF 38.500 سعر

HCl 22.000 سعر

HBr 12.100 سعر

HI 6.9400 سعر

ونجد أن ترتيب نشاطية هذه الأحماض هو:



7- التفاعلات بين الهالوجينات

هو تفاعل الهالوجينات مع بعضها $X_2 + X'_2 \rightarrow 2XX'$ مثل $ClF, BrCl$

وبالنسبة لـ XX'_3 مثل $(IF_3, ICl_3, ClF_3, BrF_3)$

XX'_5 مثل (ClF_5, BrF_5)

XX'_7 مثل (IF_7)

وتتم معظم هذه التفاعلات عن طريق التفاعل المباشر بين الهالوجينات عند الظروف المناسبة.

8- أكاسيد الهالوجينات

- فلوريد الأكسجين (F_2O) يستخدم فى إنتاج وقود الصواريخ ولونه أصفر شاحب.

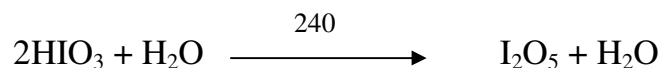


- كلوريد الأكسجين غير مستقر ويؤدى إلى انفجار ويعتبر ClO_2 عامل مؤكسد قوى ويكون موجود بكميات قليلة فى الهواء ويمكن تحضيره من

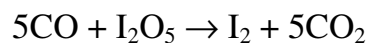


وإذا زاد تركيزه يؤدى لحدوث انفجار.

- يعتبر خامس أكسيد اليود I_2O_5 من العوامل المؤكسدة



حيث يتم معايرة CO حيث يتفاعل معه ويخرج I_2 وهذه طريقة أيودومتري.



الفلور

تحضيره

طريقة دينيس

من السهل تحضير الفلور بواسطة التحليل الكهربى للمركب NaHF_2 أو KHF_2 فى أنبوبة من النحاس وبها قطبين من الجرافيت. ونجد أن أنبوبة النحاس حاد ويمر بها تيار شدته 5 أمبير وفرق جهد 12 فولت.

خواصه

- هو غاز لونه أصفر باهت ذو رائحة قوية تشبه فوق أكسيد تشبه فوق أكسيد النيتروجين يمكن حفظه فى أوانى من الزجاج لأنه لا يؤثر فيه كثيراً. كثافة الفلور السائل هي 1.14 ويغلى عن درجة حرارة - 187م ويتجمد عند درجة -233م. يكون الفلور أبخرته فى الهواء الرطب ويتكون حامضى هيدروفلوريك وكمية كبيرة من الأوزون.
- الفلور عنصر نشيط جداً حيث يؤثر على معظم العناصر حتى فى درجة الحرارة المنخفضة ونجد أن الفلور يتحد بالهيدروجين فى الظلام ويعطى فرقعة. ونجد أن الفلور لا يتفاعل مع الأكسجين والنيتروجين والأرجون.
- نجد أن الفلور يتحد مع البروم، واليود، الكبريت، الفسفور، الزرنيخ مولداً حرارة وضوء. ونجد أن الكلور لا يتفاعل مع الكربون بينما الفلور يتحد بسهولة مع الكربون فى درجة حرارة الغرفة (يلزم التسخين فى حالة الكربون الجرافيتى) ويتحد كذلك الفلور بالسيليكون محدثاً اشتغلاً.

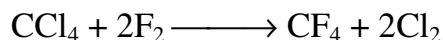
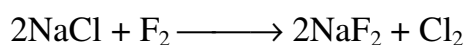
تفاعل الفلزات مع الفلور

- نجد أن معادن الأرض القلوية هي الوحيدة التى تشتعل عند اتحادها بالفلور عند الحرارة العادية وأما الفلزات الأخرى فيلزم تسخينها لكى تتفاعل معه فتشتعل ويتأثر

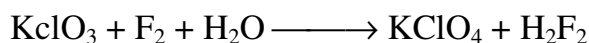
النحاس سطحياً بالفلور إذ أنه يتغطى بطبقة واقية من فلوريد النحاس وأما الذهب والبلاتين فلا يؤثر فيهما الفلور إلا بالتسخين الشديد.

- يؤثر الفلور بسهولة في معظم المركبات وخصوصاً المحتوية على هيدروجين فتنشعل أملاح الهيدروكلوريك والهيدروبيوديك الغازية به وينفرد اللافلز أن يبقى متحداً بالفلور إذا كانت كميته كافية.

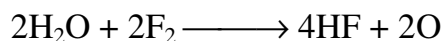
- بمعاملة هاليدات الفلزات بالفلور فنجد أنه يحل محل الهالوجينات الأخرى في أملاحها فنجد أن الفلور يحل محل الكلور في أملاحه:



- الفلور عامل مؤكسد قوى فإنه يؤكسد كلوريت البوتاسيوم إلى ببركلوريت



- ويحل الفلور الماء عن الدرجة الاعتيادية مكوناً حامضاً هيدروفلوريكاً وأكسجيناً أوزونياً



- لا يؤثر الفلور في الزجاج ولا يتفاعل معه إذا كان خالياً من حامض الهيدروفلوريك.

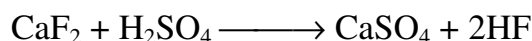
حامض الهيدروفلوريك

تحضيره

1- يحضر حامض الهيدروفلوريك بتقطير مسحوق من فلوريد الكالسيوم مع حامض

الكبرنيك تركيزه 90% في معوجة من الرصاص تسخن في حمام رملي وتتصل

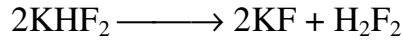
رقبة المعوجة بوعاء من الرصاص يوجد بداخله بوتقه من البلاتين مملوءة بالماء.



فيذوب الحامض المتكون في الماء وتكون نسبة الحامض الهيدروفلوريك في المحاليل التي تحضر في الصناعة نحو 40% تحفظ هذه المحاليل في زجاجات من الجوتابركا.

2- يتكون حامض الهيدروفلوريك من اتحاد الهيدروجين بالفلور في وجود رطوبة.

3- يتكون أيضاً بتسخين فلوريد البوتاسيوم الهيدروجيني.



• لا يكون حامض الهيدروفلوريك المحضر في الصناعة من معاملة الفلوريت بحامض الكبريتيك النقي إذ تكون به شوائب عديدة منها:

1- حامض العيدروفلوريك سيسليك H_2SiF_6 الناتج من السيلكا التي توجد بالفلوريت.

2- حامض الهيدروكلوريك الناتج من الكلوريدات التي توجد بالفلوريت.

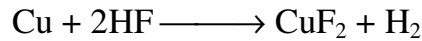
3- ثاني أكسيد الكبريت من تأثير حامض الكبريتيك على الرصاص تأثيراً بسيطاً.

4- آثار من حامض الكبريتيك.

خواصه

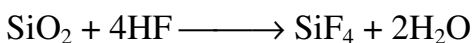
• حامض الهيدروفلوريك سائل عديم اللون، متبخر من كثافته 0.988 يغلي عند درجة 19.4م فيلزم حفظه في مبرد، يتجمد عند درجة حرارة 92.3م يذوب في الماء بتوليد حرارة شديدة وتكون محاليله المائية أبخرة كثيفة عند تعريضها للهواء الرطب.

• لا يؤثر حامض الهيدروفلوريك الجاف تماماً في اللافلزات والفلزات عند درجة حرارة الغرفة ماعدا المعادن القلوية. وأما في وجود الماء فإنه يؤثر في معظم العناصر حتى النحاس والفضة والسيلكون مكوناً فلوريد وهيدروجين.



• يذيب حامض الهيدروفلوريك معظم الأكاسيد مكوناً فلوريدات [ويتحد الفلوريدات لتكوين فلوريدات حامضية مثل (KHF_2)].

• ومن أهم خواصه أنه يؤثر في السليكا والسليكات.



ولذا لا يمكن حفظه فى أوعية زجاجية.

- ويعتبر حامض الهيدروفلوريك ومحلوله من المواد السامة الشديدة وهو يؤثر بشدة فى الجلد ويحدث حروقاً لا تلتئم بسهولة.

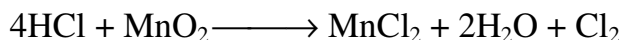
استعماله

يستعمل حامض الهيدروفلوريك خصوصاً للحفر على الزجاج فيغطى الزجاج بطلاء من الشمع وزيت التربنتين وينقش عليه الرسم ثم يوضع فوق فوهة وعاء يكون به مخلوط من فلوريد الكالسيوم وحامض الكبريتيك ويترع بعد ذلك الطلاء الشمعى بالتسخين ويستعمل فلوريد الصوديوم كمطهر لمنع تخمر بعض السوائل، ولحفظ الخشب.

الكلور

تحضيره

1- أكسدة حامض الهيدروكلوريك وذلك بواسطة MnO_2



2- بتحليل كلوريد الصوديوم كهربياً.

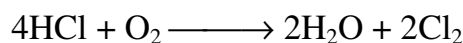
وكانت تستعمل طريقة الأكسدة فى المعمل والصناعة ولو أن هذه الطريقة لا تزال تستعمل فى المعمل إلا أن طريقة التحليل الكهربى تستعمل الآن بكثرة فى الصناعة.

تحضير الكلور فى الصناعة

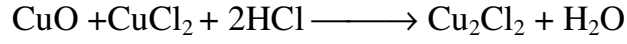
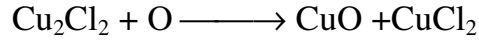
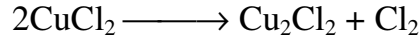
1- طريقة ديكسون

يستخدم الهواء فى هذه الطريقة كعامل مؤكسد وذلك بتمرير مزيج من الهواء وكلوريد الهيدروجين خلا أسطوانات عمودية محتوية على قطع من فخار مسامى تحتوى فى مسامها على كلوريد نحاسوز وتحفظ درجة الحرارة على حوالى 400م.

ويمكن تمثيل التفاعل النهائى كالتالى:



وهذا التفاعل يحدث على خطوات هي:

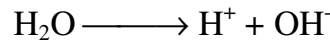
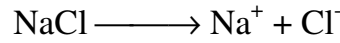


ويكون الكلور الناتج عن نقي إذ يكون محتوياً على كلوريد هيدروجين غير متحلل وعلى نيتروجين وأكسجين وبخار الماء. فتمرر الغازات المتصاعدة في أنابيب تكثيف.

2- طريقة التحليل الكهربى

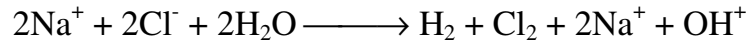
الكلور يحضر بطريقة التحليل الكهربى من خلال محلول من كلوريد الصوديوم

حيث نجد أن الكلور يتجه إلى الأنود وكذلك أيونات OH



ونجد في عملية التحليل أيونات Na^+ ، H^+ تتجه ناحية الكاثود وبذلك نجد تصاعد

الهيدروجين عند الكاثود والكلور عند الأنود.



خواصه

الكلور غاز لونه أصفر مخضر ورائحته خانقه تحدث سعالاً يتح الكلور مباشرة

مع جميع العناصر ماعدا الأكسجين والنيتروجين والكربون فيتحد مع الهيدروجين ببطئ

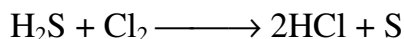
بتأثير الضوء المنتشر وبسرعة بتأثير ضوء الشمس المباشر (انفجار) وإذا اشغل مخلوط

من الهيدروجين والكلور فيتحد العنصران بحدوث انفجار.

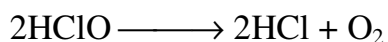
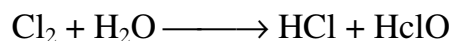
تفاعلاته

أ- تفاعلات الأكسدة

1- يعمل الكلور في وجود الماء عاملاً مؤكسداً يؤكسد ماء الكلور كبريتيد الهيدروجين فيرسب منه الكبريت.

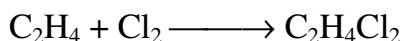
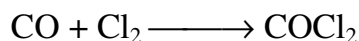
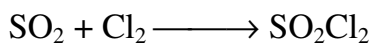


2- في وجود الماء وكمية كبيرة من الكلور يتكون كلوريد الهيدروجين وكذلك يتكون HClO والذي ينكسر معطياً أكسجين وكلوريد هيدروجين.

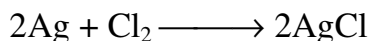
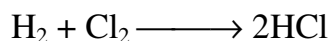
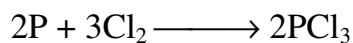
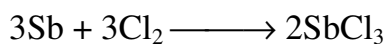


ب- تفاعلات الإضافة

الكلور يكون مركبات بالإضافة إلى CO , SO_2 وكذلك الهيدروكربونات المشبعة



ج- تفاعلات الكلور مع الفلزات واللافلزات



استعماله

يستعمل الكلور في إزالة الألوان والتطهير ويستعمل الكلور في تحضير بعض الكلوريدات في المعمل مثل كلوريد الألمونيوم وبياع في أسطوانات من الصلب.

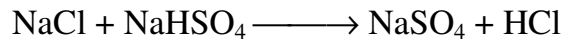
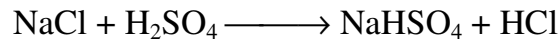
حامض الهيدروكلوريك

وجوده

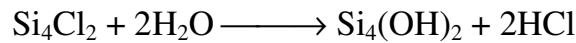
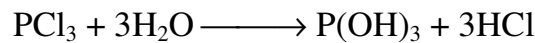
يوجد بكمية قليلة ضمن الغازات التى تتصاعد من البراكين وتحتوى مياه بعض الأنهار الذى ينشأ مجراها قرب البراكين على نسبة قليلة نه فى حالة نوربان وأما أملاحه (الكلوريدات) فهى منتشرة جداً فى الطبيعة.

تحضيره

1- يحضر حامض الهيدروكلوريك فى المعمل بمعاملة كلوريد الصوديوم بحامض الكبريتيك المركز فيحدث التفاعل بدون تسخين.



2- تكوين كلوريدات بعض اللافلزات حامض هيدروكلوريك بمعاملتها بالماء مثل كلوريدات البورون، الألمونيوم، الفسفور، السيلكون



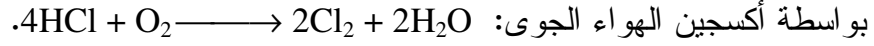
خواصه

هو غاز عديم اللون ذو رائحة خانقة وطعم حامضى شديد، يكون أبخرة كثيفة فى الهواء الرطب. يغلى حامض الهيدروكلوريك المسال على درجة -85م ويتجمد بالتبريد الشديد مكوناً بلورات بيضاء تنصهر عند درجة حرارة -111.4م.

تفاعلاته:

1- التفاعل مع المعادن: يذوب الخارصن فى محلول الحامضى $\text{Zn} + 2\text{HCl} \rightarrow \text{ZnCl}_2$ و H_2 ولا يؤثر الحامض فى الذهب والبلاتين.

2- فى وجود عامل حفاز مثل أكاسيد النحاس فنجد أن حامض الهيدروكلوريك يتأكسد



3- الفلور هو اللافلز الوحيد الذى يتفاعل مع هذا الحامض: $2\text{HCl} + \text{F}_2 \rightarrow \text{Cl}_2 + 2\text{HF}$

الأكاسيد

يتكون الكلور من ثلاثة أكاسيد معروفة هى:

1- أول أكسيد الكلور (Cl_2O)

2- ثانى أو فوق أكسيد الكلور Cl_2O_2

3- سابع أكسيد الكلور Cl_2O_7

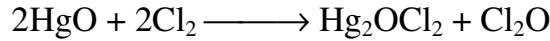
وهناك أكسيدان آخران: سادس أكسيد الكلور Cl_2O_6 رابع أكسيد الكلور ClO_4

وهذا غير محقق وجوده.

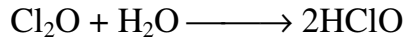
1- أول أكسيد الكلور Cl_2O

يحضر بمعاملة أكسيد الزئبق الأصفر المرسب حديثاً بغاز الكلور الجاف مع

التبريد.

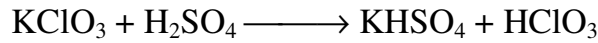


وهو يذوب فى الماء مكوناً Hypochlorous acid



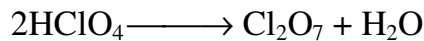
2- ثانى أكسيد الكلور Cl_2O_2

يحضر بإضافة كلوريدات البوتاسيوم باحتراس إلى حمض الكبريتيك المركز



3- سابع أكسيد الكلور Cl_2O_7

يحضر بوضع كمية من خامس أكسيد الفسفور مع حامض فوق الكلوريك

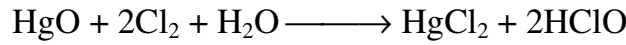


الأحماض الأكسجينية للكلور

الأحماض الأكسجينية للكلور المعروفة هي:

1- حامض تحت الكلوروز HClO

يحضر بمعاملة أكسيد الزئبق المرسب حديثاً بماء الكلور

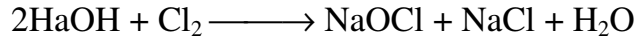


ومن أهم أملاحه

تحت كلوريت الصوديوم

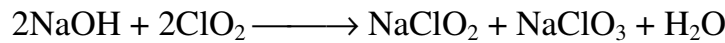
ويحضر بإمرار غاز الكلور في محلول مخفف بهيدروكسيد الصوديوم أو كربونات

الصوديوم

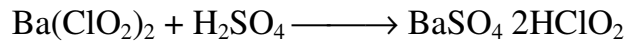


2- حامض الكلوروز HClO₂

- يحضر بمعاملة محلول من الصودا الكاوية بثاني أكسيد الكلور فيتكون مزيج من ملحين بكمية متساوية وهي كلورات وكلوريت الصوديوم.

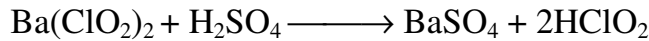


- وبمعاملة كلوريت الباريوم بحامض الكبريتيك المخفف نحصل على حامض الكلوروز



3- حامض الكلوريك HClO₃

- يحضر بصب حامض الكبريتيك نقطة نقطة على محلول كلورات الباريوم



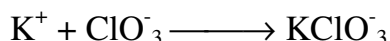
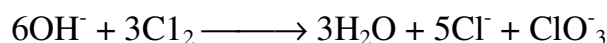
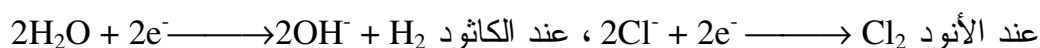
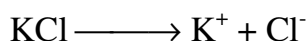
يكون المحلول المخفف من حامض الكلوريك عديم اللون والرائحة ولكنه يتحلل

تدريجياً بتعريضه للضوء.

ومن أهم أملاحه

كلورات البوتاسيوم

يحضر بالتحليل الكهربى لمحلول ساخن من كلوريد البوتاسيوم فى أجهزة خاصة التآين.



البروم

تحضيره فى الصناعة

1- يحضر البروم صناعياً فى الأماكن التى تتواجد فيها طبقات من الملح الصخرى وأملاح أخرى مختلفة فتذاب الأملاح بعد استخراجها فى الماء ثم يبخر المحلول فتتبلور معظم الأملاح أهمها (كلوريد البوتاسيوم) وتبقى الأملاح الكثيرة الذوبان وخصوصاً بروميد المغنسيوم - فى المحلول ويسمى هذا بالمحلول الأم-Mother liquor وهو يستخدم فى صناعة البروم إذ يحتوى المتر المكعب منه على 3.5 كجم من هذا العنصر.

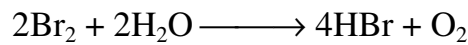
- وتجرى العملية فى برج ذى جدران وقاع مصنوعة من الأحجار السليكانية مملوء بقطع من الفخار المحروق ويوجد بقاع البرج ثقوب عديدة يصب المحلول الأم على درجة 60م فى أعلى البرج ويجرى من أسفله تيار من الكلور تنظم قوته بحسب المحلول المتساقط وتيار من بخار الماء فيفرد الجزء الأكبر من البروم على هيئة بخار ويتكاثف فى المكثف ويجمع فى وعاء من الخزف. وأما بقية البروم فيحمله المحلول مع كلوريد المغنسيوم إلى أسفل البرج ومنه إلى الخزان الموجود تحته حيث يمر على

مسطحات واسعة ويسخن بواسطة تيار بخار الماء يمر في وسط الخزان فيتبخر البروم من المحلول وتوصله قناة إلى البرج ثانية حيث يحمله التيار إلى المكثف فيتكثف البروم ويتجمع في وعاء الخزف. ويتبقى جزء من البخار بدون تكاثف يحمل معه كمية من البروم. فيمرر هذا البخار من أسفل في عمود خزفي مملوء ببيراة حديد يتساقط فيه ماء بارد ببطئ فيتحد البروم بالحديد مكوناً برميد الحديد $Fe_3 Br_8$ ويستعمل بروميد الحديد الذي ينتج عرضاً من صناعة البروم في تحضير بروميد البوتاسيوم وذلك بمعاملته بكاربونات البوتاسيوم.

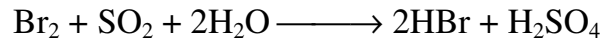
2- ويمكن أن يحضر البروم صناعة من المحلول الأم بواسطة التحليل الكهربى حيث تجمع البروم عند القطب الموجب (الأنود)

خواصه:

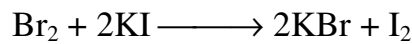
البروم سائل ذو لون أحمر مسود وهو سائل في درجة الحرارة العادية وأبخرة البروم ذات لون أحمر قائم سامة وخانقة. كثافته 3.188 في درجة صفر ودرجة غليانه 58.8م ويحدث انحلال جزئى في جزئيات البروم تزداد نسبتها كمد ارتفعت الحرارة $Br_2 \rightarrow 2Br$ يتجمد البروم بالتبريد مكوناً بللورات حمراء قائمة تتصهر على درجة -3.7م ويذوب البروم في الماء بنسبة 3.6% في درجة 20م ويق ذوبانه بارتفاع الحرارة ويسمى المحلول بماء البروم وهو ثابت إذا حفظ في الظلام ولكن يتحلل بتعريضه لضوء الشمس.



- يعتبر البروم عامل مؤكسد فيحول ثانى أكسيد الكبريت إلى حامض الكبريتيك



- البروم يحل محل اليود في محاليله مثل يوديد البوتاسيوم



- تأثير البروم على محاليل الصودا عند درجات الحرارة المختلفة على البار والساخن

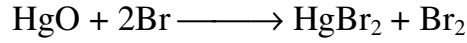
على البارد: $2\text{NaOH} + \text{Br}_2 \longrightarrow \text{NaBr} + \text{NaBrO} + \text{H}_2\text{O}$

على الساخن: $6\text{NaOH} + 3\text{Br}_2 \longrightarrow 5\text{NaBr} + \text{NaBrO}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$

مركبات البروم

1- أول أكسيد البروم (Bromine monoxide) Br_2O

ونحصل عليه عند تفاعل بخار البروم الجاف مع أكسيد الزئبق عند درجة 60م.



2- أكسيد البروم (Bromine oxide) Br_3O_8

نحصل عليه بتفاعل الأوزون النقي عند درجة حرارة 5م وضغط منخفض وهو عبارة عن بللورات بيضاء.

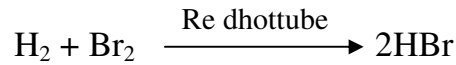
3- فوق أكسيد البروم (Bromine Peroxide) BrO_2

تم فصله عام 1947 بواسطة — شوارز عندما مرر شحنة كهربائية خلال مخلوط من البروم والأكسجين وذلك تحت ضغط ودرجة حرارة منخفضة وهو عبارة عن ملح أصفر غير ثابت.

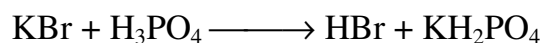
حامض الهيدروبروميك Hydrobromic acid

تحضيره

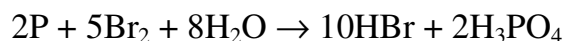
1- يتحد البروم والهيدروجين مباشرة عند إمرار مخلوط منهما أنبوبة ساخنة حمراء من البلاتين.



2- لا يمكن تحضير بروميد الهيدروجين بفعل حامض الكبريتيك المركز على ملح البروميد لسهولة تأكسده بحامض الكبريتيك ويمكن استعمال حامض الفوسفوريك بدلاً من حامض الكبريتيك.



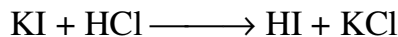
3- ومع ذلك إلا أن أحسن طريقة للتحضير بتفاعل البروم مع مخلوط من الفسفور والماء



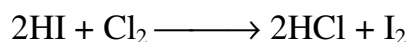
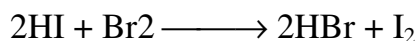
اليود

تحضيره

يمكن تحضى اليود من يوديد البوتاسيوم وذلك فى وجود حمض من الهيدروكلوريك أو حمض الكبريتيك



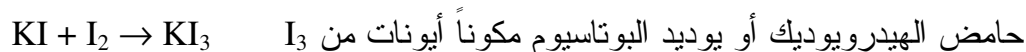
ثم يمرر غاز الكلور أو ماء البروم على نواتج التفاعل السابق:



خواصه

اليود صلب متبلور ذو لون مسود ولمعان معدنى وذو رائحة تقترب من رائحة الكلور والبروم، وكثافة 0.4.949 ينصهر عند درجة حرارة 114.2 ويغلى فى درجة حرارة 184.3م وهو يكون أبخرة حتى فى درجة الحرارة العادية وأبخرة اليود بنفسجية اللون.

يذوب اليود بقللة الماء فيكسبه لوناً أصفر بنياً ولكنه يذوب بسهولة إذا كان بالماء

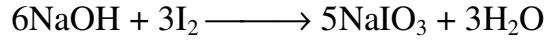


تفاعلات اليود

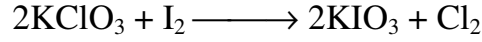
أ- من أهم تفاعلات اليود

1- اليود يذوب فى يوديد البوتاسيوم ليكون KI_3

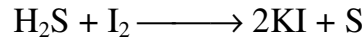
2- محلول اليود يزول لونه بواسطة محلول قاعدى وبالتسخين ليتكون يوديد أو يودات.



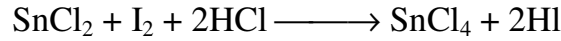
ب- عند تسخين اليود مع كلوريت البوتاسيوم يتكون الكلور ويودات البوتاسيوم



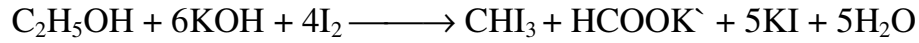
ج- عند مرور H_2S فى محلول اليود يترسب الكبريت



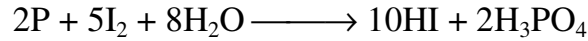
د- محلول اليود يزول لونه باستخدام محلول حامض من كلوريد التصدير



هـ- عند التسخين مع كحول وقاعدة فيغضى اليود أيودوفورم CHI_3



و- اليود مع الماء فى وجود فسفور أحمر يعطى حامض الهيدروبيوديك



حامض الهيدروبيوديك

تحضيره

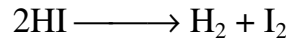
يحضر حامض الهيدروبيوديك بالاتحاد المباشر بين الهيدروجين واليود بإمرارهما على البلاتين الساخن والذى يعطى يوديد الهيدروجين وذلك باستعمال الجهاز المستعمل فى تحضير بروميد الهيدروجين.

يمزج الفسفور الأحمر واليود فى دورق جاف ثم يجعل الماء يتساقط تدريجياً على هذا المزيج من قمع ويرج الدورق باستمرار فيتصاعد الغاز ويمرر فى أنبوبة تحتوى على فسفور أحمر وسوف زجاجى للتخلص من اليود المنفرد ويجمع غاز يوديد الهيدروجين

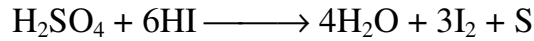
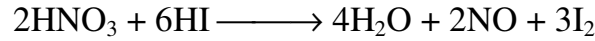
بإزاحة الهزاء. ويمكن تحضير حامض الهيدروبيوديك بإذابة الغاز المتحصل عليه فى الماء.

خواصه

- حامض الهيدروبيوديك غاز عديم اللون ذو رائحة خانقة طعم حامضى كثافته 4.44 درجة غليان الحامض المسال -35.5م ودرجة انصهار بلوراته -50.9م وهو كثير الذوبان فى الماء.
- يحل بسهولة بتأثير الحرارة فيكفى إدخال لك من البلاتين مسخن للإحمرار فى دورق مملوء بحامض الهيدروبيوديك لظهور لون أبخرة اليود البنفسجية.



- يوديد الهيدروجين عامل مختزل قوى حيث يختزل كثير من المركبات الأوكسجينية وذلك لسهولة فصل الهيدروجين منه. كما يختزل حامض الهيدروبيوديك حامض النتريك إلى أكسيد النتروجين وحامض الكبريتيك إلى الكبريت.



أكاسيد اليود

1- ثانى أكسيد اليود IO_2 أو I_2O_4

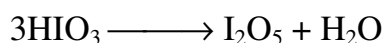
يتكون بمعاملة اليود بحامض النتريك البارد أو بتفاعل حامض اليوديك مع حمص الكبريتيك المركز الساخن ولونه أصفر ليمون.

2- أيودات اليود I₄ O₉

يحضر عند تسخين حامض اليوديك مع حامض الفسفوريك المركز أو بمعالجة اليود بإذابته في الكلورفورم بواسطة الأوزون.

3- خامس أكسيد اليود I₃O₅

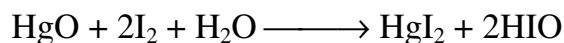
نحصل عليه بتسخين حامض اليوديك عند درجة حرارة 200م لمدة 3 ساعات وعند درجة حرارة 240م تمرر تيار من الهواء الجاف.



الأحماض الأكسجينية لليود

1- حامض تحت اليودوز (Hypoiodous acid) HIO

عند تفاعل اليود مع أكسيد الزئبق المرسب ورج محلولهما المائي يتكون هذا الحامض

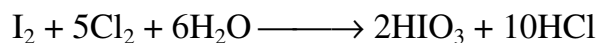


2- حامض اليوديك (Iodic acid) HIO₃

أ- يحضر بغليان اليود مع عشرة أمثال وزنه من حامض النتريك



ب- ويحضر أيضاً بإمرار غاز الكلور في ماء به يود معلق



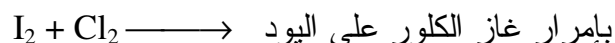
3- حامض فوق اليوديك (Periodic acid) HIO₄

يحضر بتحليل محلول مركز من حامض اليوديك تحليلاً كهربياً في درجة حرارة منخفضة ويكون القطب الموجب مصنوع من الرصاص ومغطى بثاني أكسيد الرصاص والقطب السالب يكون من البلاتين ويغمر في محلول مخفف من حامض الكبريتيك.

كلوريدات اليود

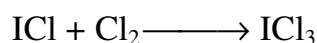
يعرف لليود كلوريدان: أول وثالث كلوريد اليود

يحضر أول كلوريد اليود ICl:



أما ثالث كلوريد اليود:

يحضر بمعاملة اليود بكمية زائدة من الكلور أو بمعاملة أول كلوريد اليود بالكلور



الغازات النادرة (المجموعة الصفيرية)

تشمل هذه المجموعة الهيليوم He النيون Ne الأرجون Ar الكريبتون Kr والزينون Xe والراديون Rn. وتشكيل ذرات هذه العناصر الإلكتروني هو ns^2 و np^6 فيما عدا الهيليوم فتشكيله $1s^2$. أى أنها تحوى فى مداراتها الخارجية إلكترونين كالهلم أو ثمانية إلكترونات وهذا ما يجعلها خاملة كيميائياً الجدول التالى يعطى بعض صفات هذه العناصر.

Rn	Xe	Kr	Ar	Ne	He	
86	54	36	18	10	2	العدد الذرى
10.75	12.13	14	15.8	21.6	24.6	جهد التأين الأول
202	181	116	84	24		درجة الانصهار (°K)
208.2	166.1	120.3	87.3	27.1	4.2	درجة الغليان (°K)
—	2.2	2.00	1.9	1.6	1.2	نصف قطر الذرة
4.3	3.27	2.31	1.5	-0.44	-0.22	الحرارة الكامنة التبخير

إن قدرة الغازات النادرة (البنية) على الدخول فى تفاعلات كيميائية تعتبر محدودة للغاية ولكن يتوقع أن تزيد هذه القدرة كلما قل جهد التأين.

هذه الغازات توجد فى الهواء بنسب ضئيلة جداً ولذا يمكن تحضيرها بالتقطير الجزئى للهواء للسائل. أما غاز الودون فيحصل عليه من التغيرات الإشاعية فبانطلاق أشعة من عنصر الراديوم المشع يتشكل غاز الودون الصفات الفيزيائية والكيميائية.

تكون الغازات النادرة وحيدة الذرة فى الحالة الغازية، وهذا ما يجعل خواصها الفيزيائية تتغير تدريجياً مع الوزن الذرى. أن قوى الجذب العاملة بين ذرات الغاز النادر هى فقط قوى فان درفال، لذا كان لها درجة غليان وانصهار منخفضة كما فى الجدول السابق.

الهيليوم هو السائل الوحيد الذى لا يتجمد بالتبريد فقط ويبقى سائلاً حتى عن درجة الصفر المطلق إذا بقى الضغط الواقع عليه هو الضغط العادى ولمكنه يتجمد بسرعة عند زيادة الضغط الواقع عليه.

وهذه السلسلة الكيميائية تحتوي العناصر الآتية : ، الهيليوم He ، النيون Ne الأرجون Ar ، الكريبتون Kr ، الزينون Xe ، الودون Rn بالإضافة إلى عنصر جديد قيد الأبحاث (لم يكتشف بعد) وهو الأتون أوكتيوم وله الرمز المؤقت Uuo

وخلافاً لمعظم العناصر الغازية، فإن الغازات النبيلة أحادية الذرة، أى توجد فى الطبيعة على شكل ذرات منفردة بدلاً من جزيئات من ذرتين أو أكثر

ويتميز تركيب هذه الغازات بوجود ثمانية إلكترونات فى المستوى الخارجى لها باستثناء الهيليوم حيث يحتوى المستوى الخارجى فيه على إلكترونين فقط ، وهذا ما يفسر خمول فاعليتها واستقرارها

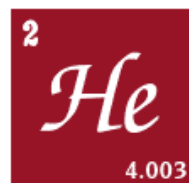
كانت الغازات النبيلة تعرف إلى عهد قريب بالغازات الخاملة نظراً لأنه لم يكن يعرف - حتى قبل عام 1962 - أنها تدخل فى أى تفاعل كيميائى نظراً لارتفاع جهود تأينها ولأنها أقل العناصر ألفة إلكترونية ولكن الآن أصبح هذا التعبير ليس دقيقاً نظراً لأن عدد منها يدخل فى تفاعلات كيميائية ، كما انه كان يطلق عليها أيضاً الغازات

النادرة على الرغم من أنها توجد في الهواء الجوي بنسبة 1 % بالحجم تقريباً

تاريخ الغازات النبيلة ووجودها في الطبيعة

نظراً لعدم نشاط الغازات النبيلة الكيميائي فإنها لم تكتشف حتى 1868, حينما تم اكتشاف الهيليوم بواسطة المطياف في الشمس .

الهيليوم



في سنة 1868 حدث كسوف كلي للشمس وأمكن بذلك دراسة الجو الضوئي المحيط بها بواسطة المطياف . وقد لاحظ جانسن (Janssen) وجود خط في المنطقة الصفراء من الطيف يختلف في طول موجته عن الخط المميز لعنصر الصوديوم وقد استنتج فرانكلاند (Frankland) ولوكير (Lockyer) أن الخط لا بد أن يكون لعنصر جديد لا يوجد على الأرض وسمي هيليوم اشتقاقاً من الكلمة اليونانية Helios ومعناه الشمس نظراً لوجوده في جو الشمس بكثرة

وفي عام 1894 درس ويليام رامزي (Ramsay)

الغازات الناتجة من تسخين معدن الكليفيت (Cleveite) ولاحظ أنها تحتوي على الهيدروجين والنيتروجين والأرجون كما لاحظ أن طيفها يحتوي على الخط المميز للهيليوم الذي سبق اكتشافه في جو الشمس وقد دل ذلك على وجود الهيليوم في الأرض كما أثبت كايزر (Kayser) وجود الهيليوم في الهواء الجوي المحيط

بالكرة الأرضية في عام 1895 يعد الهيليوم من أخف الغازات المعروفة بعد الهيدروجين , وثاني أكثر الغازات وفرة في الكون يوجد غاز الهيليوم بوفرة كبيرة جداً في النجوم , ويعود ذلك إلى الاندماج النووي للهيدروجين , إلا أن وجوده في الغلاف الجوي للأرض قليل حيث يصل إلى 0.0005 % حجماً . بسبب أن الجاذبية الأرضية لهذا الغاز ليست قوية بما فيه الكفاية لإعاقة انفلاته التدريجي باتجاه الفضاء , ويعود السبب في وجود الهيليوم في الغلاف الجوي الأرضي نتيجة للتفكك التلقائي لبعض النظائر المشعة الثقيلة مع إصدار جسيمات ألفا التي تتحول إلى غاز الهيليوم كما تعد مكامن الغاز الطبيعي والحقول الغازية مصدراً لغاز الهيليوم حيث تبلغ نسبته 2 % وهي المصدر التجاري الرئيسي لهذا الغاز

النيون



أكتشف النيون عام 1898 بواسطة كلاً من رامزي (Ramsay) وموريس وليم ترافرس (Travers)

عندما كانا يقومان بتقطير الهواء المسال تقطيراً تجزيئياً فعندما قاما بتقطير الجزء الذي يحتوي على الأرجون المسال تقطيراً تجزيئياً تبين أنه يحتوي على بعض الهيليوم وغاز آخر سمي نيون طبقاً للكلمة الإغريقية (Neos) والتي تعني الجديد , وقد تنبأ

رامزي بوجود هذا الغاز قبل ذلك بعام

يوجد هذا الغاز بكميات قليلة في الغلاف الجوي للأرض (بنسبة 0.0018 % حجماً) ,
وفي صخور قشرة الأرض . وغاز النيون أخف من الهواء

الأرجون



في عام 1892 لاحظ البارون رايلي

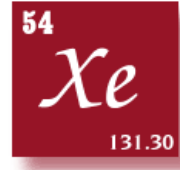
أن كثافة النيتروجين المحضر من الهواء أكبر من كثافة النيتروجين المحضر من مركباته
وقد استنتج من ذلك أن نيتروجين الجو يحتوي على غاز آخر أثقل منه وقد نجح
رامزي عام 1894 في فصل هذا الغاز من الهواء بعد إزالة الأكسجين والنيتروجين
منه ونظراً لأن هذا الغاز يتميز بخمول كيميائي فقد أطلق عليه اسم الأرجون ومعناه
باليونانية خامل أو كسول يوجد الأرجون طبيعياً في الصخور ويتشكل في الهواء
الجوي بنسبة 0.93 % حجماً , ويعتبر أعلى الغازات النبيلة في نسبة تواجده
يتم إطلاق الأرجون بصفة مستمرة في الغلاف الجوي من انحلال البوتاسيوم المشع في
قشرة الأرض ويوجد الأرجون في جو المريخ بنسبة 1.6 %

الكريبتون



أكتشف الكريبتون من قبل الكيميائيان البريطانيان السير ويليام رامزي وموريس ترافرس عام 1898م عند إجراء عملية التقطير التجزيئي للهواء المسال وسمي كريبتون ومعناها باليونانية الخفي يوجد القليل من غاز الكريبتون في الغاز الطبيعي وفي البراكين , ولكن معظم وجوده يكون في الغلاف الجوي للأرض حيث يوجد بنسبة 0.0001 % حجماً

الزينون



اكتشف الزينون عالما الكيمياء البريطانيان السير ويليام رامزي وموريس ترافرس عام 1898م عندما كانا يدرسان الهواء السائل. وسمي زينون وتعني باليونانية غريب يوجد الزينون بكميات قليلة في الجو (بنسبة 0.0000087 ,) % ويعتبر أقل الغازات النبيلة في نسبة تواجده في الغلاف الجوي للأرض , كما يوجد في جو المريخ بحدود حوالي 0.08 جزء بالمليون

الرادون



الرادون غاز مشع اكتشف عام 1900 م بواسطة العالم فريديريتش إيرنست دورن (Fredrich Ernst Dorn)

اشتق اسم الرادون من الراديوم حيث أنه يتكون بسبب الانحلال الإشعاعي لعنصر الراديوم. ويتكون الراديوم بدوره نتيجة للانحلال الإشعاعي لليورانيوم. ينطلق الرادون إلى الجو من التربة والصخور ويتسرب إلى المنازل من خلال الشقوق الموجودة في أرضيات وجدران الدور السفلي من المبنى بسبب الرادون الشديد التركيز، سرطان الرئة، إذا تمَّ استنشاقه بكميات كبيرة. أما خارج المنازل، فيكون الرادون مخفَّفًا إلى المستويات الآمنة التي لا تضر بالصحة العامة

أنون أوكتيوم Ununoctium



في عام 1999 أفادت الأبحاث في معمل لورانس بيركلي القومي عن اكتشاف كل من العناصر 116, 118 في بحث تم نشره في (خطابات مراجعة الفيزياء) وفي العام التالي , أعلنوا تراجعهم عن الإفادة السابقة بعد عدم استطاعة الأبحاث الوصول لنفس النتائج مرة أخرى. وفي يونيو عام 2002, أعلن مدير المعمل أن الإدعاء الأصلي باكتشاف العنصرين كان عن طريق فيكتور نينوف . أنون أوكتيوم هو اسم مؤقت بمعرفة (IUPAC)

طرق استخلاص الغازات النبيلة

تحضر الغازات النبيلة عادةً بالتقطير التجزيئي للهواء المسال إذ يحتوي الجزء الأكثر تطايراً على غازات النيتروجين والهيليوم والنيون . ويمكن التخلص من النيتروجين بالإسالة أولاً ثم بامتزازه على الفحم المنشط

يستخلص غاز الهيليوم من الغاز الطبيعي والحقول الغازية , وتتخلص عملية الاستخلاص بإدخال الغاز تحت ضغط منخفض (0.3 إلى 0.5 ضغط جوي) وينزع منه الماء والمركبات الهيدروكربونية القابلة للتكثف , ومن ثم يمرر في جهاز تنقية لإزالة الغبار , وبعد ذلك يمرر إلى أبراج الامتصاص لإزالة غاز ثاني أكسيد الكربون CO2 بواسطة

محلول من أحادي إيثانول أمين (MEA) وثنائي إيثيلين جليكول , وأخيراً يمرر في طبقة من البوكسيت , ولفصل الهيليوم الخام يدخل الغاز المنقى إلى وحدات خاصة ويبرد إلى درجة حرارة -156 درجة مئوية بواسطة التبادل الحراري مع الهيليوم الخام والغاز الطبيعي المستنزف , ويتم تمدد التيار المبرد في عمود فاصل حيث يتم تسهيل الغاز الطبيعي وفصله , وذلك بواسطة مبردات حلزونية يمر فيها نيتروجين بارد تحت ضغط منخفض ويكون الغاز المتبقي عبارة عن 75 % هيليوم و25 % نيتروجين

ولتنقية غاز الهيليوم يتم أولاً فصل آثار الهيدروجين في مفاعل مع كمية صغيرة من الهواء , حيث يتم أكسدته إلى ماء فوق محفز من البلاتين , أما النيتروجين فيتم فصله بالتبريد إلى درجة حرارة أقل من -193 درجة مئوية , ويتم تنقيته من الشوائب الأخرى بواسطة الإمتزاز في وحدات خاصة.

ينتج الهيليوم في معظم الوحدات بدرجة غليان -268.9 درجة مئوية تحت ضغط جوي واحد بالمقارنة مع الهيدروجين الذي يغلي عند درجة حرارة -252 درجة مئوية

أما غاز الأرجون وكذلك النيون والكريبتون والزنبيون فيتم تحضيرها تجارياً كمنتجات ثانوية من وحدات فصل الهواء بالتبريد , ويتم تقطير الهواء باستخدام أعمدة وأبراج مضاعفة خاصة , ويتم بعد ذلك فصل الغازات النبيلة عن طريق عمود في جانب الوحدة , يتم فصل الأرجون لأنه يغلي عند درجة أقل من درجة حرارة غليان الأكسجين , وبعد ذلك يسحب الأرجون من الطرف العلوي للعمود عند نقطة أعلى من مستوى منتج الأكسجين , ويتم تنقيته الأرجون الخام من الشوائب , مثل الأكسجين والنيتروجين في وحدات خاصة , وتتم إزالة الأكسجين على هيئة بخار ماء بإضافة الهيدروجين مع مادة محفزة عند درجة حرارة عالية , يجفف الغاز من بخار الماء الناتج في وحدات تجفيف خاصة , كما تتم إزالة النيتروجين بواسطة التقطير بالتبريد للحصول على الأرجون بنقاوة 99.999 %

أما الأنون أوكتيوم فقد اكتشف بقصف أهداف (Pb) بشعاع حادّ من أيونات الكريبتون الغنية بالطاقة

مركبات الغازات النادرة

الهيليوم هو الغاز الوحيد الذي يشكل He^+ وقد أمكن التحقق من وجود هذا الايون

بالتصوير الطبقي.

تشكل الغازات النادرة مركبات تسمى Clathrates وهى مواد بللورية متغيرة التركيب حيث تحتل ذرة الغاز فى هذه المركبات الفجوات الكائنة فى الشبكة البللورية للجزئيات المضيفة كالماء مثلاً وكمثال: هيدرات الغازات النادرة ذات الصبغة $BY.46H_2O$ حيث $Y = Xe, Ar, Or, Kr$ وهى تتكون نتيجة تبرد محلول الغاز النادر فى الماء بضغط مرتفعة.

كذلك تكون هيدرات مضاعفة مثل $2Y.R.17H_2O$ حيث Y ترمز إلى $Kr, Xe,$ $R, Ar,$ تركز إلى الاسيتون والكلوروفورم ورابع كلوريد الكربون.

لقد وجد بارليت Barlett عام 1962 أثناء تفاعل PtF_6 مع الأوكسجين تكون المركب $(PtF_6)^{+}O^{-}$. فذا كان من المعلوم أن جهد التأين الأول للزينون هو 12.13 إلكترون فولت وجهد تأين الأوكسجين الجزيئى هو 12.2 إلكترون فولت فعند محاولة إجراء تفاعل PtF_6 مع الزينون تشكلت وعند درجة حرارة الغرفة مادة بللورية ذات التركيب $XePtF_6$. لقد أدت هذه التجربة الهامة إلى إمكانية تحضير عدد كبير من مركبات الغازات النادرة الأخرى خاصة مركبات الزينون.

يدخل الزينون فى مركبات بدرجات أكسدة زوجية $II, IV, VI, VIII$ ويبين الجدول التالى بعض مركبات الزينون المعروفة.

تتكون فلوريدات الزينون بالتفاعل المباشر للعناصر تحت ظروف خاصة من الضغط ودرجة الحرارة كما يتمياً سداسى فلوريد الزينون بفصل بخار الماء كما يلى:

