

## مادة الكيمياء اللاعضوية/ المرحلة الثانية /النظري

ا.د.باسمة محسن سرحان، ا.د.تغريد هاشم النور، م.د.ايناس جاسم وحيد،

م.د.ورود علي جعفر

### الهيدروجين (Hydrogen) H<sub>2</sub>

#### الهيدروجين

إن اسم الهيدروجين يعني مولد الماء الذي أطلق عليه العالم لافوازيه.

#### الخواص العامة والفيزيائية للهيدروجين

#### غرابة موقع الهيدروجين في الجدول الدوري

ففي الوقت الذي يعتبر فيه أن غاز الهليوم (He) من أحد الغازات النبيلة، فإن الهيدروجين يمكن أن يظهر تشابه ملحوظ مع ثلاث زمر في الجدول الدوري والتي تستحق الإشارة لها كدليل لكيمياء الهيدروجين.

#### تواجد الهيدروجين

#### النظير

#### نظائر للهيدروجين

#### طرائق الحصول على نظائر الهيدروجين

#### صور الهيدروجين

#### طرائق عملية فصل الأورثو عن البارو

#### الخواص الفيزيائية للهيدروجين الجزيئي

#### الخواص الكيميائية للهيدروجين (الخواص الاختزالية)

#### طرق تحضير الهيدروجين الذري

#### طرائق تحضير غاز الهيدروجين مختبرياً

#### تحضير الهيدروجين الجزيئي تجارياً

لمعرفة الفرق بين جزيئة H<sub>2</sub> وجزيئة HF من حيث نوع الآصرة

خواص آصرية مميزة (فريدة) (Unique bonding features)

#### الهيدريدات البينية

تكوين أواصر بمثابة جسور هيدروجينية (Hydrogen bridge bonds)

الأواصر الهيدروجينية

الأدلة على وجود الأصرة الهيدروجينية

أمثلة للأواصر الهيدروجينية بين التجمع الجزيئي للهيدريدات

الأواصر الهيدروجينية في نفس الجزيئة

الهيدريدات

1- الهيدريدات الملحية (الهيدريدات الأيونية) (Ionic hydride)

2. الهيدريدات التساهمية (Covalent hydrides)

3. هيدريدات العناصر الانتقالية (The transition elements hydrides)

4. هيدريدات اللانثانيدات (Lanthanides hydrides)

5. هيدريدات الأكتينيدات (Actinides hydrides)

الزمرة الأولى

زمرة القلويات (IA)

جدول يبين التركيب الإلكتروني وحالات الأكسدة لعناصر الزمرة الأولى

Elements	Electronic configuration	Oxidation states
Lithium (Li)	$2[\text{He}]2s^1$	+1
Sodium (Na)	$10[\text{Ne}]3s^1$	+1
Potassium (K)	$18[\text{Ar}]4s^1$	+1
Robdium (Rb)	$36[\text{Kr}]5s^1$	+1
Cesium (Cs)	$54[\text{Xe}]6s^1$	+1
Fransium (Fr)	$86[\text{Rn}]7s^1$	+1

ومن ملاحظة الجدول فإن عناصر الزمرة الأولى لها حالة أكسدة واحدة هي (+1)

للوصول إلى الترتيب الإلكتروني المشابه للغازات النبيلة أو أقرب غاز نبيل لها.

وجود عناصر زمرة القلويات

صفات عناصر زمرة القلويات

الفائدة من عناصر الزمرة الأولى

عنصر الليثيوم Li

عنصر الصوديوم Na

عنصر البوتاسيوم K

طرائق تحضير عناصر الزمرة الأولى

1. فلز الليثيوم (Li)

2. فلز الصوديوم (Na)

3. فلز البوتاسيوم (K)

4. فلز الروبيديوم (Rb) وفلز السيزيوم (Cs)

5. فلز الفرانسيوم (Fr)

شذوذ الليثيوم عن باقي أفراد زمرة القلويات

محاليل الفلزات القلوية في سائل الأمونيا

مركبات العناصر القلوية

1. الهاليدات

(أ) الهاليدات الأحادية

(ب) متعدد الهاليدات للعناصر القلوية

2. الأكاسيد

الزمرة الثانية

زمرة القلوية الترابية (IIA)

جدول يبين التركيب الإلكتروني وحالات الأكسدة لعناصر الزمرة الثانية

Element	Electronic configuration	Oxidation states
Berlum (Be)	$2[\text{He}]2\text{S}^2$	+2
Magnesium (Mg)	$10[\text{Ne}]3\text{S}^2$	+2
Calicum (Ca)	$18[\text{Ar}]4\text{S}^2$	+2
Strontium (Sr)	$36[\text{Kr}]5\text{S}^2$	+2
Barium (Ba)	$54[\text{Xe}]6\text{S}^2$	+2
Radium (Ra)	$86[\text{Rn}]7\text{S}^2$	+2

سميت بزمرة القلوية الترابية لكون صفات أكاسيدها تقع وسط ما بين الزمرة الأولى

(زمرة القلويات) وما بين الزمرة الثالثة (زمرة الترابيات).

وتتملك عناصر الزمرة الثانية حالة تأكسدية واحدة وهي (+2) وذلك لصعوبة أو استحالة الانتقال الإلكتروني للأيون في حالة كل عنصر من عناصر الزمرة الثانية بعد فقدان  $ns^2$  لكون أن الترتيب الإلكتروني أصبح مشابه إلى الترتيب الإلكتروني للغازات النبيلة أي وصولها إلى حالة من الاستقرار.

صفات عناصر الزمرة الثانية

وجود عناصر الزمرة الثانية

استخدامات عناصر زمرة القلوية الترابية

فلز البريليوم (Be) ومركباته

فلز المغنيسيوم (Mg) ومركباته

فلز الكالسيوم (Ca) ومركباته

فلز السترونتيوم (Sr) ومركباته

فلز الباريوم (Ba) ومركباته

فلز الراديوم (Ra) ومركباته

طرائق تحضير فلزات عناصر القلوية الترابية

1. فلز البريليوم (Be)

2. فلز المغنيسيوم (Mg)

3. تحضير كل من فلز Ca و Sr و Ba

4. الراديوم (Ra)

شذوذ عنصر البريليوم عن أفراد زمرة القلوية الترابية

تفاعلات العناصر القلوية الترابية

1. مع الكربون لتكوين الكربيدات ( $C^{-4}$ )

2. مع الهالوجينات لتكوين الهاليدات ( $X^{-}$ )

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

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

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

6. مع الهيدروجين لتكوين الهيدريدات ( $H^{-}$ )

7. تكوين المركبات العضوية الفلزية

8. مع الحوامض

9. الأكاسيد والهيدروكسيدات

10. مع الأمونيا

11. الكربونات والكبريتات

الزمرة الثالثة

زمرة الترابيات (IIIA)

جدول يبين التركيب الإلكتروني وحالات الأكسدة لعناصر الزمرة الثالثة:

Element	Electronic Configuration	Oxidation States
Boron (B)	$2[\text{He}]2s^2 2p^1$	3
Aluminum (Al)	$10[\text{Ne}]3s^2 3p^1$	3
Gallium (Ga)	$18[\text{Ar}]3d^{10} 4s^2 4p^1$	1, 3
Indium (In)	$36[\text{Kr}]4d^{10} 5s^2 5p^1$	1, 3
Thalium (Tl)	$54[\text{Xe}]4f^{14} 5d^{10} 6s^2 6p^1$	1, 3

صفات عناصر الزمرة الثالثة

لكل عنصر من عناصر الزمرة الثالثة له تركيب إلكتروني خارجي متشابه لذلك يتشابه بالخواص الكيميائية. التكافؤ الشائع لكل عنصر من عناصر الزمرة الثالثة هو (3) وكذلك (1) وتزداد أهمية التكافؤ الأوطأ في حالة العناصر الثقيلة (In و Tl) بينما في حالة (Al و B) لهما التكافؤ (3) وذلك لكون طاقة الإلكترونات بين الأوربيتالات s و p متقاربة أو متساوية تقريباً. بينما في حالة Ga فإن الغلاف الخارجي يجذب بشدة إلى النواة أكثر مما في حالة Al مما يسبب صغر حجمه مع ازدياد كثافته. أما في حالة In و Tl فإن طاقة الإلكترونات للأوربيتال s أقل من طاقة الإلكترونات في الأوربيتال p أي يكون فرق بالطاقة بين s و p لذلك يكون تكافؤهما (1) على الأغلب.

استخدامات عناصر الزمرة الثالثة

التفاعلات العامة لعناصر الزمرة الثالثة

1. مع الأوكسجين ( $\text{O}^{-2}$ )

2. مع النتروجين ( $N^{-3}$ )

3. مع الهالوجينات ( $X^{-}$ )

4. مع الكبريت ( $S^{-2}$ )

5. مع القواعد (NaOH)

6. مع الحوامض (HCl)

وجود البورون

خواص البورون الكيميائية

انتشار مركبات البورون

مركبات البورون

1. مركبات البورون الأوكسجينية:

أ. ثالث أوكسيد البورون (أوكسيد البورون)  $B_2O_3$

ب. حامض البوريك (Boric Acid) أو أورثوبوريك ( $B(OH)_3$  Orthoboric)

صفات حامض البوريك

ج. البورات (Borates)

وتقسم إلى نوعين:

(1) البورات المتميهة (المائية):

(2) البورات غير المتميهة (غير مائية):

2. البوريدات (Borides)

3. هيدريدات البورون (Boron hydrides) أو البورانات

4. الكربورات (Carbonates)

5. مركبات البورون النيتروجينية (Boron nitrogen compounds)

6. هاليدات البورون الثلاثية ( $BX_3$  Triborone halides)

أ. ثلاثي فلوريد البورون ( $BF_3$ )

ب. هاليدات البورون الثلاثية الأخرى

الألمنيوم (Aluminium) Al

تحضير الألمنيوم صناعياً

## صفات الألمنيوم

### 1 مركبات الألمنيوم (Aluminium Compounds)

1. مركبات الألمنيوم الأوكسجينية

2. هاليدات الألمنيوم ( $AlX_3$ )

3. كارييد الألمنيوم ( $Al_4C_3$ )

4. هيدريد الألمنيوم الليثيوم ( $LiAlH_4$ )

5. كبريتات الألمنيوم وشب الألمنيوم (Alum)

### الزمرة الرابعة

### زمرة الكربون (IVA)

جدول يبين التركيب الإلكتروني وحالات الأكسدة لعناصر الزمرة الرابعة

Element	Electron configuration	Oxidation states
Carbon (C)	$2[He] 2s^2 2p^2$	+2, +4
Selicon (Si)	$10[Ne] 3s^2 3p^2$	+2, +4
Germanium (Ge)	$18[Ar] 3d^{10} 4s^2 4p^2$	+2, +4
Tin (Sn)	$36[Kr] 4d^{10} 5s^2 5p^2$	+2, +4
Lead (Pb)	$54[Xe] 4f^{14} 5d^{10} 6s^2 6p^2$	+2, +4

### الصفات العامة للزمرة الرابعة

1. لها ترتيب إلكتروني خارجي متشابه ولذلك تتشابه في الخواص الكيميائية لها. يقل الترتيب الإلكتروني لعناصر هذه الزمرة بأربع إلكترونات عن الترتيب الإلكتروني لأقرب غاز نبيل. إن إكتساب أربع إلكترونات من قبل أفراد الزمرة الرابعة لتكوين ( $M^{-4}$ ) يكون غير ممكن وفق حسابات الطاقة (ما عدا الكربون) لتكوين الكارييدات الأيونية للفلزات ذات كهروموجبية عالية مثل كارييد الألمنيوم ( $Al_4C_3$ ).

### التفاعلات العامة لأفراد الزمرة الرابعة

1. مع الأوكسجين ( $O^{-2}$ )

2. مع الهالوجينات ( $X^{-}$ )

3. مع الكبريت ( $S^{-2}$ )

4. مع الحوامض المعدنية

5. مع القواعد

أفراد الزمرة الرابعة

1. الكربون (C)

صور الكربون

1) الماس (Diamond) (الصورة الأولى)

2. الكرافيت (Graphite) (الصورة الثانية)

مركبات الكربون (Carbon Compounds)

أ. الكاربيدات (Carbides)

وتصنف الكاربيدات بصورة عامة إلى ثلاثة أنواع:

أ) الكاربيدات الأيونية (شبيهة الأملاح) (Ionic-Carbides (Salt liek)

ب) كاربيدات الفلزات (الخلالية) (Metallic Carbides (Interstitial)

ج) الكاربيدات التساهمية (Covalent Carbides)

ب. أكاسيد الكربون (Carbon Oxides)

أ) ثاني أكسيد ثالث كربون (تحت أكسيد الكربون)

$C_3O_2$  (Carbon Sub-Oxide)

ب) أول أكسيد الكربون (CO (Carbon Monoxide)

صفات CO

تفاعلات CO

الكشف عن غاز أول أكسيد الكربون

ج) ثنائي أكسيد الكربون (CO<sub>2</sub> (Carbon Dioxides)

صفات CO<sub>2</sub>

ج. مركبات الكربون مع الكبريت (Carbon-Sulfur Compounds)

ثاني كبريتيد الكربون (CS<sub>2</sub>)

صفات CS<sub>2</sub>

تفاعلات CS<sub>2</sub>

د. مركبات الكربون مع النيتروجين (Carbon-Nitrogen Compounds)

أ) سيانيد الهيدروجين (Hydrogen Cyanide) HCN

صفات HCN

ب) السيانوجين (Cyanogen)  $(CN)_2$

صفات السيانوجين

مقارنة بين الكاربون وباقي أفراد الزمرة الرابعة

مركبات السليكون

صفات السيلان

تواجد كل من Si و Ge و Sn و Pb

السلاسلية (Catenation)

## الزمرة الخامسة

### زمرة النيتروجين (VA)

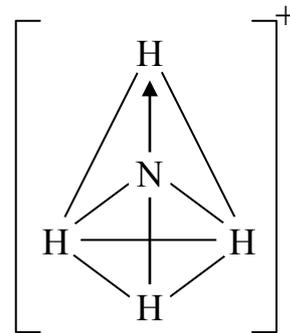
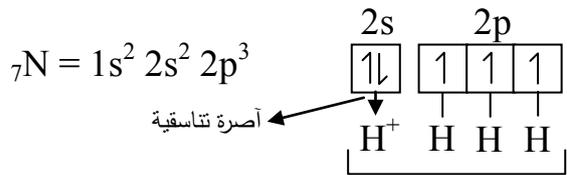
جدول يبين التركيب الإلكتروني وحالات الأكسدة لعناصر الزمرة الخامسة

Element	Electronic Configuration	Oxidation States
Nitrogen (N)	$2[\text{He}] 2s^2 2p^3$	-3, -2, -1, 0, +1, +2, +3, +4, +5
Phosphour (P)	$10[\text{Ne}] 3s^2 3p^3$	+3, +5
Arsinic (As)	$18[\text{Ar}] 3d^{10} 4s^2 4p^3$	+3, +5
Antimony (Sb)	$36[\text{Kr}] 4d^{10} 5s^2 5p^3$	+3, +5
Bismuth (Bi)	$54[\text{Xe}] 4f^{14} 5d^{10} 6s^2 6p^3$	+3, +5

### صفات عناصر الزمرة الخامسة

1. لها ترتيب إلكتروني خارجي متشابه لذلك تتشابه عناصر الزمرة الخامسة بالخواص الكيميائية لها.

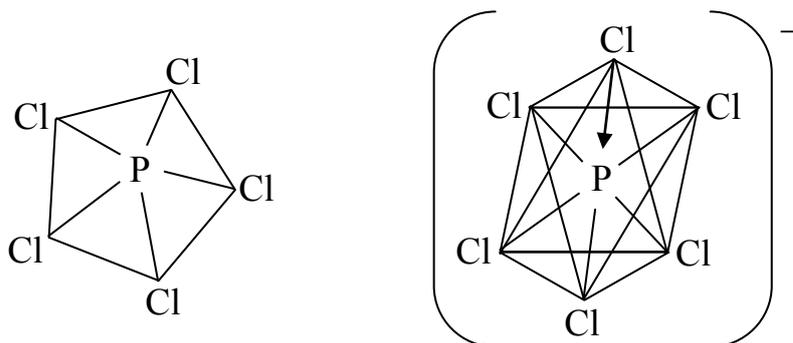
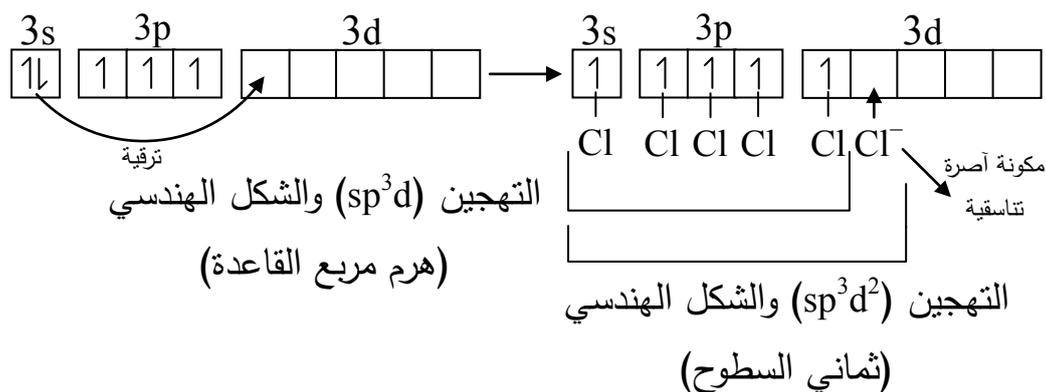
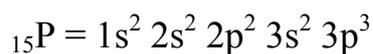
2. هناك فروق بين كيمياء النيتروجين وكيمياء بقية عناصر الزمرة الخامسة بسبب عدم احتواء النيتروجين على أوربيتال d بعكس باقي أفراد الزمرة الخامسة أي أن غلاف النيتروجين لا يتسع لأكثر من (8) إلكترونات ولذلك فإن أقصى عدد تأصر يساوي (4) لتكوين ثلاث أوامر تساهمية متأصرة مع آصرة تناسقية واحدة كما في حالة أيون الأمونيوم  $(\text{NH}_4^+)$ .



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

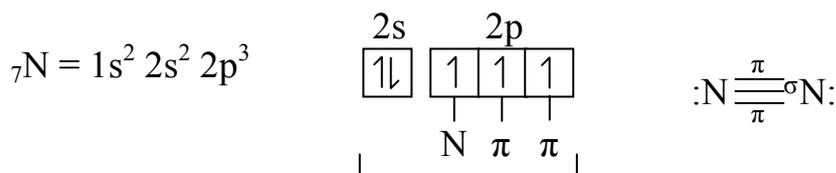
بينما ذرات العناصر الأخرى فلها أوربيتال d فارغ مما يساعد على زيادة عدد إلكتروناتها في الغلاف التكافؤي مثلاً الفسفور يظهر بحالات تأكسدية متعددة مثل  $\text{HPO}_2$  و  $\text{H}_3\text{PO}_3$  و  $\text{H}_3\text{PO}_4$  و ... الخ. ويتضح من إمكانية الفسفور على استعمال

جميع إلكتروناته التكافؤية (خمسة إلكترونات) في تكوين أوامر تساهمية إضافة إلى قدرته في استخدام أوريبيتالاته 3d لاستقبال زوج من الإلكترونات من مجموعة مانحة للإلكترونات كما في المعقد الأيوني  $\text{PCl}_6^-$  (ويحدث هذا عندما تكون المجموعات المرتبطة به ذو كهروسالبية عالية).



بينما في الحالات التأكسدية لكل من As و Sb و Bi هي +3 و +5 كما في  $\text{MX}_3$  و  $\text{MX}_5$  على التوالي.

3. يكون النيتروجين أوامر مزدوجة وثلاثية (Triple and Double).



أي أن كل ذرة نيتروجين تستعمل أوربيتالاتها غير المهجنة من خلال التداخل الرأسي لتكوين الأواصر  $\pi$ .

4. الفسفور والنيتروجين لهما صفة تساهمية (Covalent character) في مركباتهم بينما باقي عناصر الزمرة الخامسة (Bi, Sb, As) يغلب عليها الطابع الأيوني (Ionic character) مثل  $\text{BiF}_3$ .

5. تتغير الخواص الحامضية والقاعدية للأكاسيد من حامضية في P إلى القاعدية في Bi.

### دراسة خواص جزيئة النيتروجين

تواجده: يتواجد النيتروجين في الهواء الجوي بنسبة 78% من حجمه.

تحضيره: بوساطة التقطير التجزيئي (Fractional Distillation) للهواء المسال (درجة غليان النيتروجين -196.8 °م).

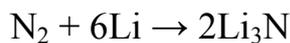
نظائره: للنيتروجين نظيران هما  $^{14}_7\text{N}$  وجود بوفرة في الطبيعة حوالي 99.6% و  $^{15}_7\text{N}$  وجوده بنسبة قليلة جداً حوالي 0.365%.

صفاته: يعتبر النيتروجين غاز خامل نسبياً (بسبب قوة أثرته الثلاثية التي تتألف من أصرة سكما ( $\sigma$ ) وأصرتين من نوع ( $\pi$ ) مع وجود المزدوج الإلكتروني على كل من ذرة النيتروجين سيحصل تنافر مع الكثافة الإلكترونية للأصرة الثلاثية لذا يجعل النيتروجين فعال نسبياً) مع صعوبة في كسر الأصرة الثلاثية لتحويلها إلى ذرتين من النيتروجين.



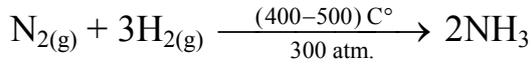
تحتاج إلى قيمة  $\Delta H = +944.7$  كيلوجول/مول أي أنها جزيئة مستقرة جداً وهذا السبب المباشر الذي يجعل صعوبة دخول النيتروجين في تفاعلات كيميائية وحتى في درجة 3000 °م حيث لا تتفكك جزيئاته في درجة ملحوظة. من تفاعلاته القليلة:

1. يتفاعل النيتروجين مع الليثيوم ببطء بدرجة حرارة الغرفة مكوناً نيتريد الليثيوم (وهو من النيتريدات الأيونية):

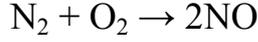


2. تزداد قابلية تفاعل النيتروجين بارتفاع درجة الحرارة بوجود عامل مساعد مثل:

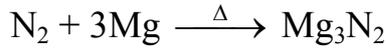
- اتحاد النيتروجين مع الهيدروجين مكوناً الأمونيا (بطريقة هابر):



- اتحاد النيتروجين مع الأوكسجين:



- اتحاد النيتروجين عند تسخينه مع Mg والأتربة القلوية والألمنيوم والفلزات الانتقالية:

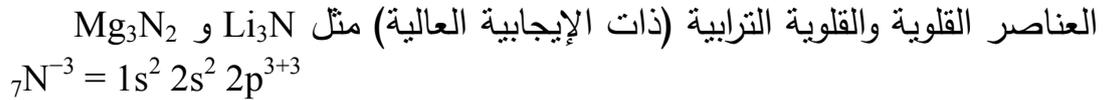


### تآصر النيتروجين

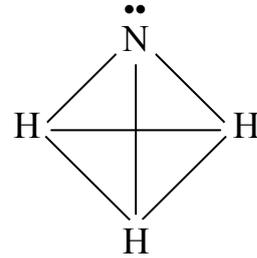
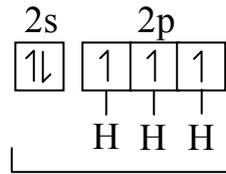
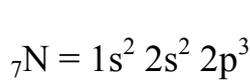
يحتوي غلاف النيتروجين الخارجي على 5 إلكترونات من خلال ترتيبها الإلكتروني ( $1s^2 2s^2 2p^3$ ) الذي يسع 8 إلكترونات للوصول إلى ترتيب الغلاف المغلق (الغاز النبيل).

ولكي تملأ ذرة النيتروجين غلافها التكافؤي فيتم بإحدى الطرائق الآتية:

1. اكتساب 3 إلكترونات وتكوين أيون النيتريد ( $\text{N}^{3-}$ ) كما في حالة نيتريدات

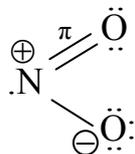


2. تكوين أواصر تساهمية منفردة كالأمونيا



التهجين ( $sp$ ) والشكل الهندسي (هرم مثلثي القاعدة)

أو تكوين أواصر تساهمية بصورة معقدة (أواصر متعددة):

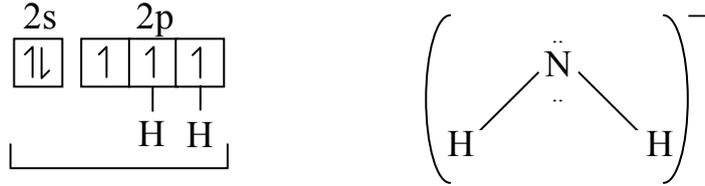
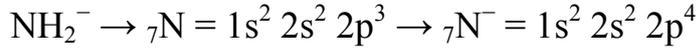


وجزيئة  $\text{NO}_2$



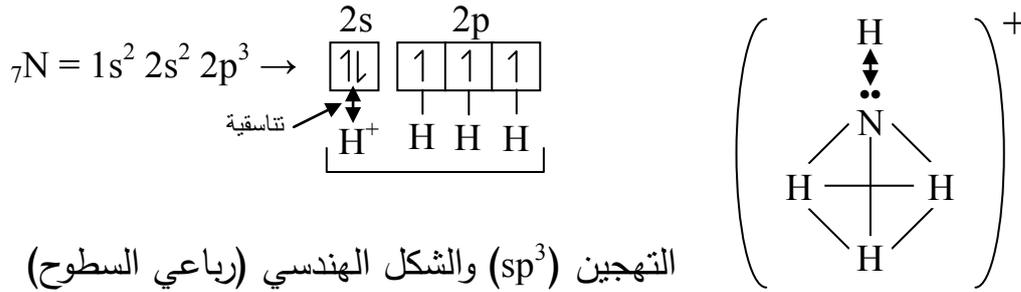


3. تكوين أواصر تساهمية مع اكتساب إلكترون لتكوين الأמיד ( $\text{NH}_2^-$ ) أو الكترولين لتكوين الأمايد ( $\text{NH}^{2-}$ )



نوع التهجين ( $sp^3$ ) والشكل الهندسي (زاوي)

4. تكوين أواصر تساهمية وأصرة واحدة تناسقية مثل  $\text{NH}_4^+$



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

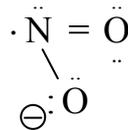
### ملاحظات حول النيتروجين

1. توجد مركبات ثابتة للنيتروجين بحيث يكون الغلاف التكافؤي للذرة المركزية غير

كامل مثل أول أكسيد النيتروجين (أكسيد النيتريل) NO



وثاني أكسيد النيتروجين ( $\text{NO}_2$ )

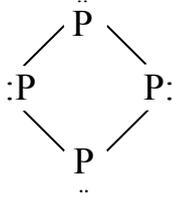
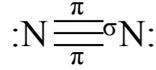


2. يختلف النيتروجين عن باقي أعضاء الزمرة الخامسة من حيث قدرته على تكوين

أواصر متعددة وبهذا فإنه يشبه كل من عنصري الكربون والأوكسجين المجاورين

للنيتروجين في الجدول الدوري.

3. يتواجد النيتروجين على هيئة جزيئات  $N_2$  الذي يحوي على أوامر ثلاثية



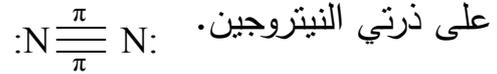
بينما الفسفور يتواجد على هيئة جزيئات  $P_4$  أو بشكل تركيب طبقي متبلمر وفي كلتا الحالتين يكون  $P$  أوامر أحادية وذات شكل رباعي السطوح مشوه. ويتواجد الفسفور بهيئات متعددة منها: الفسفور

الأبيض، الفسفور الأسود، الفسفور الأحمر.

والفسفور الأبيض هو مادة سامة جداً ولا يذوب بالماء بينما الفسفور الأسود يعتبر من أكثر أشكال الفسفور استقراراً ويشابه الكرافيت بالمظهر الخارجي والتوصيل الكهربائي.

أما الفسفور الأحمر فهو متوسط الفعالية بين الفسفور الأسود والأبيض ويكون غير سام وهو الأكثر شيوعاً والخامل كيميائياً الأقل نسبياً.

4. تكون أوامر نيتروجين-نيتروجين ( $N-N$ ): المنفردة (الأحادية) ضعيفة مقارنة مع الأوامر ( $C-C$ ) وذلك بسبب التناثر للإلكترونات غير المتأصرة الموجودة



## مركبات النيتروجين (Nitrogen Compounds)

### 1. النيتريدات (Nitrides)

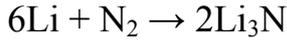
وهي مركبات ناتجة من تفاعل النيتروجين مع عنصر آخر ذو كهروسالبية كهربائية أقل من النيتروجين.

وتصنف هذه المركبات نسبة إلى نوع الأوامر إلى ثلاث مجموعات هي:

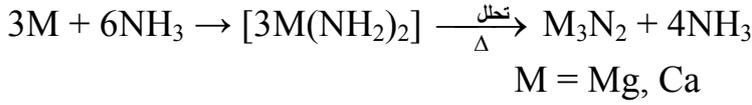
#### أ. النيتريدات الأيونية (Ionic Nitrides)

وتتكون من تفاعل النيتروجين مع عناصر زمرة القلويات (IA) مثل  $Li_3N$  و  $Na_3N$  وعناصر زمرة القلوية الترابية (IIA) مثل  $Mg_3N$  الحاوية على مجموعة ( $N^{3-}$ ).

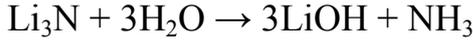
يحضر نيتريد الليثيوم بواسطة الاتحاد المباشر من تفاعل الليثيوم مع النيتروجين كما في المعادلة الآتية:



كما يحضر كل من نيتريد المغنيسيوم والكالسيوم من تفاعل Mg و Ca مع الأمونيا ويكون التفاعل على مرحلتين لتكوين أميد وسطي كما يلي:



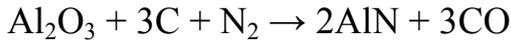
وتتحلل هذه النيتريدات بالماء مكونة الأمونيا وهيدروكسيدات الفلز كما يلي:



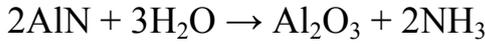
### ب. النيتريدات التساهمية (Covalent Nitrides)

وتتكون من عناصر الزمرة الثالثة (IIIA) مثل نيتريد البورون (BN) ونيتريد الألمنيوم (AlN) وهي مركبات ذات درجات انصهار عالية كما توجد هنالك نيتريدات تساهمية متطايرة مع عناصر الزمرة الرابعة (IVA) مثل نيتريد السليكون (Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>)

ويحضر نيتريد الألمنيوم من اختزال أكسيد الفلز بوجود النيتروجين كما يلي:



إن كيمياء النيتريدات هي ليست متطورة بالشكل الجيد وهذا يعود إلى أن بعض النيتريدات تكون خاملة، كما أن تلك التي تتفاعل تميل إلى التحلل المائي كما يلي:



### ج. نيتريدات العناصر الانتقالية (النيتريدات الخالية)

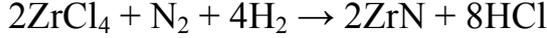
#### (Transition Elements Nitrides)

يحتل النيتروجين في هذا النوع من النيتريدات الفجوات الناشئة بين ذرات الفلز وكثيراً ما تكون غير متزنة كيميائياً (غير نسبية تماماً).

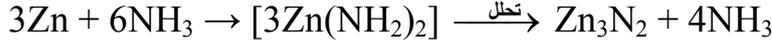
ومن صفاتها فهي مواد صلبة موصلة جيدة للتيار الكهربائي ولها درجات انصهار عالية وتكون خاملة كيميائياً.

ويحضر هذا النوع من النيتريدات من اختزال أكسيد الفلز أو هاليدته بوجود النيتروجين مثل تحضير نيتريد التيتانيوم (TiN) ونيتريد الزركونيوم (ZrN) و WN و MoN و MnN و FeN و ... الخ.

للحصول على TiN و ZrN حسب المعادلات الآتية:

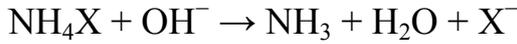


أو تكوين أميد العنصر (كمركب وسطي) ناتج من تفاعل العنصر مع الأمونيا كما في تحضير  $\text{Zn}_3\text{N}_2$  كما يلي:



## 2. الأمونيا (Ammonia)

يحضر مختبرياً من تفاعل أحد أملاح الأمونيوم مع قاعدة قوية مثل NaOH أو KOH:



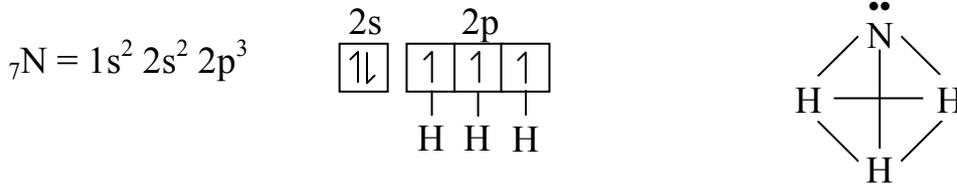
يحضر صناعياً بطريقة (هابر-بوش) من التفاعل المباشر بين الهيدروجين (الذي يحصل عليه من البترول) والنيتروجين (الذي يحصل عليه من الهواء) بوجود عامل مساعد (من خلال إمراره فوق برادة حديد) كما يلي:



## طبيعة وصفات الأمونيا

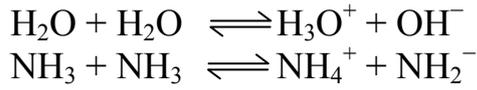
(1) تعتبر الأمونيا من أهم مركبات النيتروجين مع الهيدروجين التي تغلي بدرجة - 33.5 °م وتتصهر بدرجة - 77 °م.

(2) تهجين جزيئة الأمونيا ( $\text{sp}^3$ ) والشكل الهندسي (هرم مثلث القاعدة):



(3) يعتبر سائل الأمونيا مذيب قطبي لا مائي له ثابت عزل كهربائي ( Dielectric Constant ) مقداره (23 D) عند درجة - 33 °م.

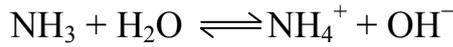
(4) سلوك الأمونيا السائلة يشابه الماء في التأين الذاتي (Self ionization) وفي هذه الحالة السائلة ترتبط جزيئاتها معاً بواسطة أوامر هيدروجينية وتحقق التوازن الآتي:



ويعتبر  $\text{H}_3\text{O}^+$  حامضي قوي مقارنة مع  $\text{NH}_4^+$ .

(5) غاز الأمونيا عديم اللون وذو رائحة نفاذة ويكون شديد الذوبان بالماء أكثر من أي غاز آخر (لتر واحد من الماء يذيب أضعاف حجم الغاز) وهذا يعود إلى تكوين الأواصر الهيدروجينية مع المذيب.

ويكون ثابت الاتزان للتفاعل الآتي عند درجة 25 م°:

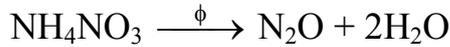
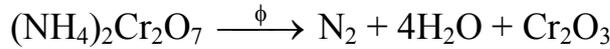


مع وجود رائحة للأمونيا مهما كان محلول الأمونيا مخففاً.

(6) يحترق غاز الأمونيا بالهواء وينتج عنه غاز النيتروجين والماء (ولا تكفي الحرارة الناتجة في هذا التفاعل لاشتعال الأمونيا من تلقاء نفسه) كما يلي:



(7) يتأكسد أيون الأمونيوم إلى النيتروجين أو أكاسيد النيتروجين وذلك عند تسخين أملاحه التي تكون أيوناتها السالبة عوامل مؤكسدة مثل  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  و  $\text{ClO}_4^-$  و  $\text{NO}_3^-$  ... الخ كما يلي:

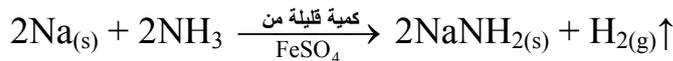


وكثيراً ما يكون التسخين شديداً لمثل هذه الأملاح مصحوباً بانفجار لذا تستخدم هذه الأملاح في المفرقات.

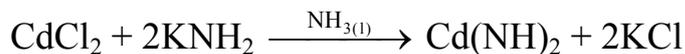
## تفاعلات الأمونيا (Ammonia Reactions)

### (أ) الأميدات والأميدات (Amids and Imides)

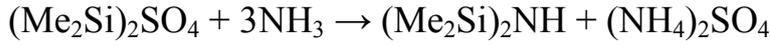
تحضر الأميدات للفلزات القلوية الترابية (IIA) من تفاعل محاليلها مع الأمونيا بوجود القليل من العامل المساعد (عادة تكون عملية قليلة من أمد أملاح العناصر الانتقالية) كما يلي:



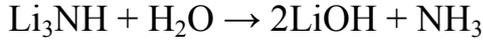
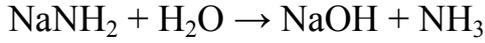
وتحضر أميدات أخرى مثل أميد الكادميوم من إضافة أميد البوتاسيوم إلى سائل الأمونيا الحاوي على ملح ذائب للعنصر المراد تحضير أميده كما يلي:



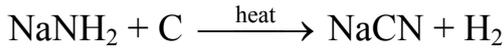
بينما تحضر الأميدات العضوية الفلزية من تفاعلات التبادل كما يلي:



وتتحلل الأميدات والأميدات مائياً وبسرعة كما يلي:



كما يمكن اختزال أميد الصوديوم مع الكاربون عند استخدام عامل مساعد كالحرارة كما يلي:



### ب) الهيدرازين ( $\text{N}_2\text{H}_4$ Hydrazine)

يحضر من أكسدة الأمونيا جزئياً بواسطة حامض الهيدروكلوريك في المحلول القاعدي أو هايپوكلوريت الصوديوم (Sodium Hypochlorite) وحسب المعادلات الآتية:



وكذلك يمكن أن يحضر من تشحيح الأمونيا بوجود الغازات الخاملة.

### صفات الهيدرازين

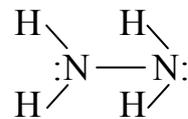
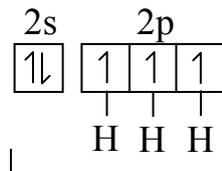
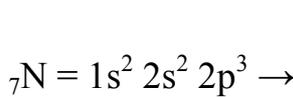
(1) سائل مدخن عديم اللون ينصهر في درجة 1.8 °م ويغلي بدرجة 114 °م للهيدرازين اللمائي (Anhydrous).

(2) يسلك الهيدرازين كقاعدة ولكنه أقل قاعدية من الأمونيا حيث يكتسب بروتون أو بروتونين من الحوامض مكوناً نوعين من الأملاح:

النوع الأول: اكتساب بروتون واحد بصيغة  $\text{N}_2\text{H}_5^+$

النوع الثاني: اكتساب بروتونين فقط بصيغة  $\text{N}_2\text{H}_6^{++}$

(3)



التهجين ( $sp^3$ ) والشكل الهندسي (هرم مثلثي القاعدة)

ويستخدم كوقود للصواريخ وذلك نظراً للطاقة الكبيرة الناتجة من احتراقه كما في المعادلة الآتية:

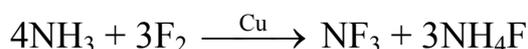


### 3. مركبات النيتروجين مع الهالوجينات (هاليدات النيتروجين)

يكون النيتروجين أربع أنواع من الهاليدات وتحضر على شكل مركبات نقية من النيتروجين والهالوجين فقط.

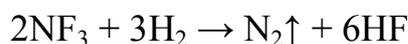
#### (أ) ثالث فلوريد النيتروجين ( $\text{NF}_3$ )

يحضر من تفاعل الأمونيا مع الفلور بوجود النحاس كعامل مساعد كما يلي:



#### صفات $\text{NF}_3$

غاز عديم اللون يغلي بدرجة -129 °م ولا يتأثر بالأحماض والقواعد ولكنه يتفكك عند وجود شرارة وهيدروجين كما يلي:

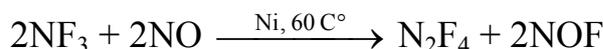


#### (ب) ثنائي فلوريد ثنائي النيتروجين ( $\text{N}_2\text{F}_2$ )

يحضر من التحلل الكهربائي للخليط المكون من فلوريد الأمونيوم ( $\text{NH}_4\text{F}$ ) وحامض الهيدروفلوريك ( $\text{HF}$ ).

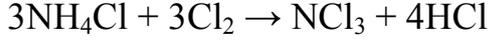
#### (ج) رابع فلوريد ثنائي النيتروجين ( $\text{N}_2\text{F}_4$ )

يحضر من إمرار خليط من ثالث فلوريد النيتروجين ( $\text{NF}_3$ ) مع أكسيد النيتريك ( $\text{NO}$ ) على انبوبة مسخنة من النيكل ولفترة قصيرة كما يلي:



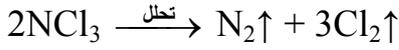
### د) ثالث كلوريد النيتروجين (NCl<sub>3</sub>)

يحضر من تفاعل غاز الكلور مع محلول مركز من كلوريد الأمونيوم الحامضي كما يلي:

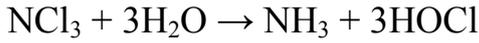


### صفات NCl<sub>3</sub>

سائل زيتي أصفر اللون يغلي بدرجة 71 °م ويكون متفجر وعديم الاستقرار جداً ويتحلل إلى غاز النيتروجين والكلور كما يلي:



ويذوب بالمذيبات العضوية ويتحلل بالماء مكوناً الأمونيا وهايبيوكلوريت الهيدروجين (HOCl) كما يلي:



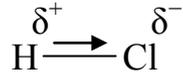
أما مركبات البروم واليود فتوجد على شكل معقدات مع الأمونيا مثل ثالث يوديد النيتروجين (NI<sub>3</sub>.NH<sub>3</sub>) وثالث بروميد النيتروجين (NBr<sub>3</sub>.NH<sub>3</sub>). وتحضر من إضافة البروم أو اليود إلى الأمونيا كما في المعادلة الآتية:



وتكون هذه المركبات متفجرة وخطرة جداً حيث تنفجر من أقل لمسة أو حركة لذا يكون خزنها وحتى تحت الماء خطر للغاية.

### عزم القطبين (عزم القطب)

وهو مقدار الشحنة الموجودة على الذرة مضروباً في طول المسافة (الأصرة) بين هذه الذرة والذرة المجاورة.



يوجد اختلاف في السلبية الكهربائية لذرة Cl و H ولكون ذرة Cl لها سالبية كهربائية أعلى من ذرة H لذا تظهر شحنة سالبة جزئية على ذرة Cl وشحنة موجبة جزئية على ذرة H وهاتان الشحنتان متساويتان بالمقدار ومختلفتان بالشحنة.

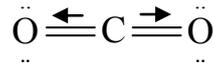
(ويمكن تمثيل عزم القطب بينهما بسهم بحيث تكون نهاية السهم المدبب فوق الذرة الأكثر كهروسالبية بينما النهاية الأخرى فوق الذرة الأقل كهروسالبية).

## الفائدة من عزم القطبين

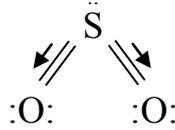
- (1) تعيين الشكل الفضائي للجزيئة.
- (2) التعرف على تهجين الذرة المركزية.

## الفرق بين $CO_2$ و $SO_2$ اعتماداً على عزم القطبين

في حالة  $CO_2$  إن  $\mu = 0$  صفر لذلك فإن  $CO_2$  لها شكل هندسي خطي.



بينما في حالة  $SO_2$  فإن  $\mu \neq 0$  صفر لذلك فالشكل الهندسي منحنى (زاوي).



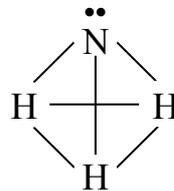
وتم الاستنتاج من خلال هذا العزم أنه نظراً للتنافر الحاصل بين الزوج الإلكتروني غير المتأصر على ذرة S مع الإلكترونات المتأصرة بين ذرة S وذرتي O بحيث أن الزاوية O-S-O تصبح أقل من  $180^\circ$  لذلك تكون غير مستقيمة أي الشكل (زاوي) وبذلك يصبح لها عزم قطب.

## مثال آخر

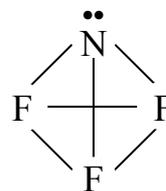
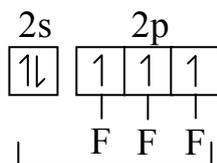
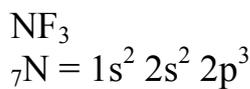
عند تعيين الشكل الفضائي لجزيئة الأمونيا ففي حالة كون  $\mu = 0$  صفر يعني أن:

- (1) كل من ذرات الهيدروجين الثلاث وذرة النيتروجين تقع في مستوي واحد وبذلك يكون التهجين من نوع  $(sp^2)$ .
- (2) الزوج الإلكتروني غير المتأصر يكون غير مهجنأ أي (لا يدخل بالتهجين)، يعني أن أوربيتال ذري  $(2p_z)$  التابع لذرة النيتروجين.

ولكن بظهور عزم القطبين في الجزيئة فقد تم إلغاء افتراض كل من رقم (1) و (2) وتم التوصل إلى أن التهجين لجزيئة الأمونيا من نوع  $(sp^3)$  والشكل الفضائي هو هرم مثلث القاعدة.

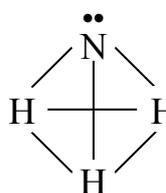
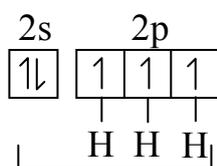
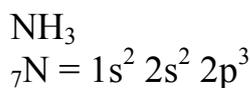


للتعرف على أوجه التشابه والاختلاف بين المركبين  $\text{NH}_3$  و  $\text{NF}_3$   
**أوجه التشابه:**



نوع التهجين ( $sp^3$ )

والشكل الهندسي (هرم مثلثي القاعدة)



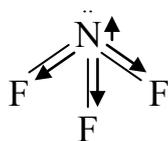
نوع التهجين ( $sp^3$ )

والشكل الهندسي (هرم مثلثي القاعدة)

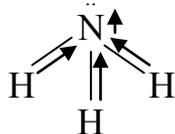
**أوجه الاختلاف:**

(1) لا يسلك  $\text{NF}_3$  كقاعدة لويس على الرغم من احتواء ذرة النيتروجين المركزية على مزدوج إلكتروني منفرد بسبب السالبية الكهربائية العالية للفلور حيث تعمل على سحب الكثافة الإلكترونية من قبل ذرات الفلور إلى جانبها بعيداً عن ذرة النيتروجين وبذلك تصبح ذرة النيتروجين عاجزة عن منح المزدوج الإلكتروني المنفرد بينما نجد  $\text{NH}_3$  تسلك كقاعدة لويس.

(2) إن عزم  $\text{NF}_3$  ( $\mu = 0.23$  ديباي) وتعزى هذه القيمة إلى أن عزم الأقطاب الناتجة من الأواصر الثلاث في  $\text{NF}_3$  تكون بعكس اتجاه عزم ثنائي القطب الناتج عن الزوج الإلكتروني غير المتأصر وذلك لكون F ذو كهروسالبية أعلى من N لذلك يكون اتجاه عزم القطب باتجاه ذرات F.



أما في حالة الأمونيا فإن قيمة عزم الأمونيا أي ( $\mu = 1.47$  ديباي) وتعزى هذه القيمة الكبيرة إلى أن عزم القطب الناتج عن المزدوج الإلكتروني يكون لهما نفس اتجاه عزم القطب الناتج عن الأواصر الثلاث أي اتجاه عزم القطب باتجاه ذرة النيتروجين.



وهكذا تكون محلة العزم عالية للأمونيا ومنخفضة لثالث فلوريد النيتروجين.

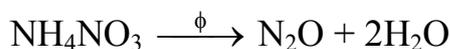
#### 4. أكاسيد النيتروجين (Oxides of Nitrogen)

إن أكاسيد النيتروجين لا تشابه أكاسيد بقية عناصر الزمرة الخامسة حيث يلعب تآصر ( $P\pi-P\pi$ ) دوراً كبيراً في تراكيب هذه الأكاسيد.

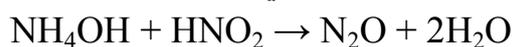
#### أ) أوكسيد النيتروز ( $N_2O$ Nitrous Oxide)

يحضر بطريقتين:

(1) من التحلل الحراري لنترات الأمونيوم بدرجة 180-250 °م كما يلي:



(2) من تفاعل هيدروكسيد الأمونيوم مع حامض النيتروز كما يلي:

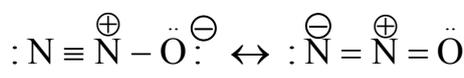


#### صفات $N_2O$

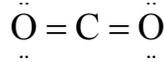
غاز عديم اللون وأقل فعالية من أكاسيد النيتروجين. له درجة غليان -89 °م وذو رائحة عطرة وحلو المذاق والذي يستعمل عند مزجه مع الأوكسجين في التخدير لطب الأسنان والعمليات الصغرى ويطلق عليه بالغاز المضحك.

وله تهجين من نوع ( $sp$ ) وشكل هندسي مستقيم.

وقد أظهرت المطيافية تحت الحمراء أي جزيئيه غير متناظرة ويحتمل أن يكون تركيبها ذات تهجين رينبي كما يلي:



وبهذا فإنه يشابه الصيغة التركيبية لجزيئة CO<sub>2</sub>



### ب) أكسيد النيتريك (Nitric Oxide) NO

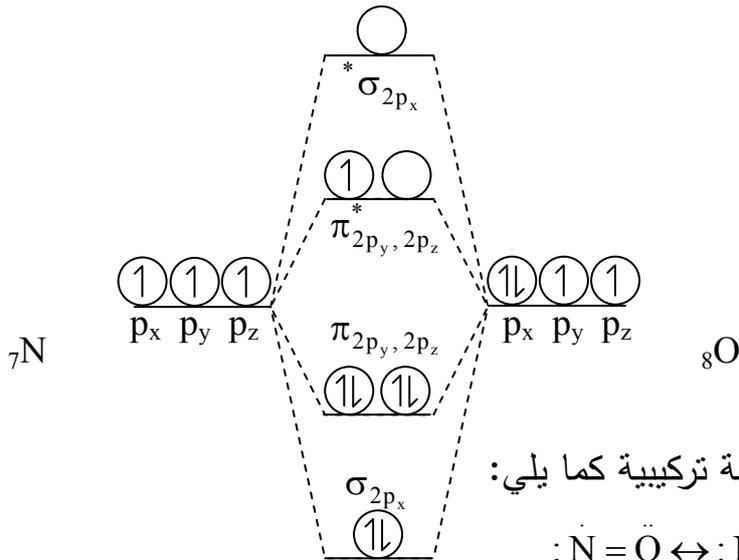
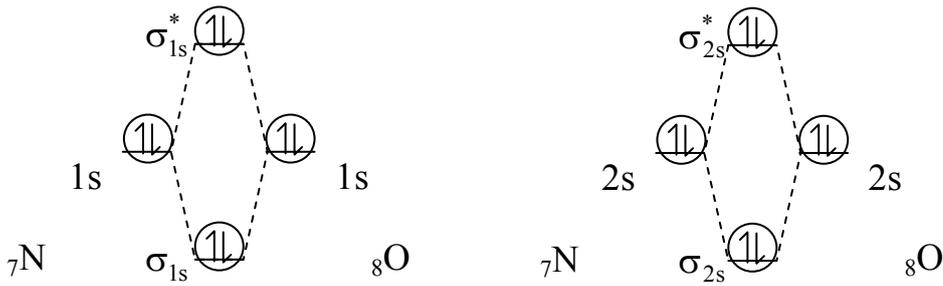
يحضر من اختزال حامض النيتريك لفلز النحاس كما يلي:



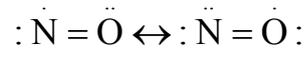
#### صفات NO

غاز عديم اللون في الحالة الغازية وأزرق اللون في الحالة السائلة والصلبة وله درجة غليان -152 °م وهو أكسيد متعادل. ولجزيئة NO لها صفة بارامغناطيسية

لاحتوائها على إلكترون منفرد ولتوضيح ذلك حسب نظرية الأوربيتال الجزيئي:



وبذلك له صيغة تركيبية كما يلي:

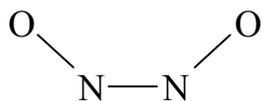


وبوجود الإلكترون المنفرد معطياً اللون الأزرق وعندما يتكثف ويصبح سائل أو

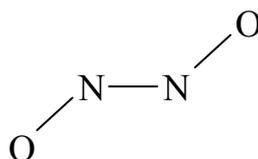
صلب يفقد NO الإلكترون الموجود في  $\pi 2p_2$  بسهولة مكوناً أيون النيتروزونيوم  $\text{NO}^+$

بحيث ترتبط جزيئات NO في الحالة الصلبة أو السائلة مع بعضها البعض بأواصر ضعيفة مكونة جزيئة ثنائية التبلر.

ومن خلال نتائج أطيف الأشعة تحت الحمراء وحيود الأشعة السينية بحيث تم اقتراح ثلاثة تراكيب ثنائية التبلر يتضمن اثنان منها وجود الأصرة N-N في الجزيئة المستوية الذي يعطي الأيزمرين سيز وترانس كما يلي:



(Cis isomer)



(Trans isomer)

أما الدايمر الثالث فيكون فيه ترتيب الذرات على هيئة مستطيلة كما يلي:



### ج) ثلاثي أكسيد ثنائي النيتروجين (Dinitrogen oxides) $\text{N}_2\text{O}_3$

#### صفات $\text{N}_2\text{O}_3$

يكون معروف في الحالة الصلبة فقط أزرق اللون ويتحلل بدرجة انصهار  $-110^\circ \text{C}$  إلى NO و  $\text{NO}_2$  في الحالة السائلة والغازية:



وهذا يعني أن  $\text{N}_2\text{O}_3$  في الظروف الاعتيادية هي كيمياء خليط متساوي من NO و  $\text{NO}_2$ .



### د) أكاسيد ثنائي أكسيد النيتروجين (Nitrogen Dioxide) $\text{NO}_2$ ورباعي أكسيد

#### ثنائي النيتروجين (Dinitrogen tetraoxide) $\text{N}_2\text{O}_4$

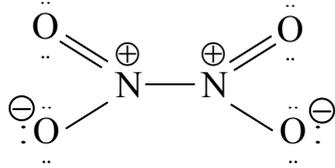
#### صفات $\text{NO}_2$ و $\text{N}_2\text{O}_4$

(1) يكون  $\text{NO}_2$  ذات لون بني ويمتلك صفة البارمغناطيسية بينما  $\text{N}_2\text{O}_4$  يكون عديم اللون وذو مركب مستو وذات صفة دايمغناطيسية.

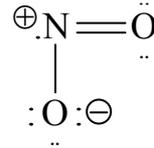
(2) إن NO<sub>2</sub> في حالة توازن مع N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>



أي أن N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> تنتج من ازدواج الإلكترونين المنفردين لجزيئتي NO<sub>2</sub> والتفاعل ماص للحرارة ويتفكك NO<sub>2</sub> ويزداد التفكك بزيادة درجة الحرارة إلى 100 م°. وعند التكثيف للخليط إلى مادة صلبة نجد أن الشبكية مكونة من وحدات N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> فقط.



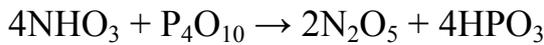
الصيغة التركيبية لـ (N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)



الصيغة التركيبية لـ (NO<sub>2</sub>)

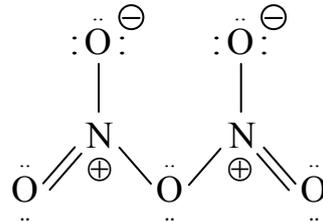
(هـ) خامس أكسيد ثنائي النيتروجين (Dinitrogen Pentaoxide) N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>

يحضر من سحب الماء من حامض النيتريك بوساطة خامس أكسيد الفسفور كما يلي:



صفات N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>

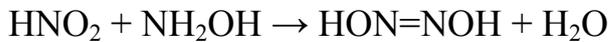
يكون صلب عديم اللون مستقراً عند درجة الصفر المئوي غير انه يتفكك ببطء مع ارتفاع درجة الحرارة إلى N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> و O<sub>2</sub> ويتفاعل بشدة مع الماء مكوناً حامض النيتريك ويعد من العوامل المؤكسدة القوية. وله صيغة تركيبية كما يلي:



الحوامض الأوكسجينية للنيتروجين (Oxy-acids of Nitrogen)

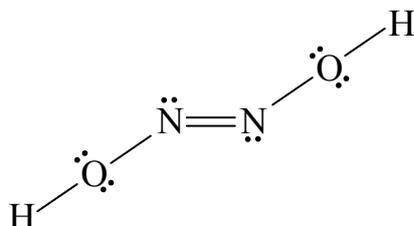
(أ) حامض الهايبونيتروز (Hyponitrous acid) H<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub> أو (حامض النيتريك "I")

يحضر بتأثير حامض النيتروز على الهيدروكسيل أمين كما يلي:



## صفات $H_2N_2O_2$

مادة صلبة بشكل بلورات بيضاء اللون ويعتبر حامض ثنائي القاعدة ضعيف ويتحلل إلى الماء وأوكسيد النيتروز كما يلي:



وله صيغة تركيبية كما يلي:

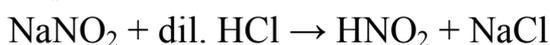
وقد دلت الدراسات الطيفية على

وجوده بشكل ترانس (HON=NOH)

(ب) حامض النيتروز (Nitrous acid) ( $HNO_2$ ) أو (حامض النيتريك "III")

يحضر بطريقتين

(1) من تفاعل الأحماض المخففة مع أيون النيتريت ويكون التحضير أنياً كما يلي:



(2) بإذابة  $N_2O_3$  بالماء معطياً حامض النيتروز اللامائي كما يلي:

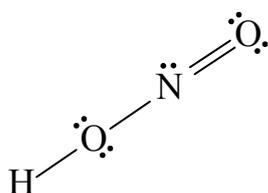


## صفات $HNO_2$

وهو حامض غير معروف بصورته الحرة (الطليقة) ويكون غير مستقر ما عدا في المحاليل المخففة ويتحلل الحامض بالحرارة معطياً النواتج الآتية:



وله صيغة تركيبية كما يلي:



(ج) حامض النيتريك (V) ( $HNO_3$  (Nitric acid)

يحضر من تفاعل نترات البوتاسيوم مع حامض الكبريتيك المركز بدرجة الصفر

المئوي بالتقطير تحت ضغط مخلخل للحصول على الحامض النقي كما يلي:



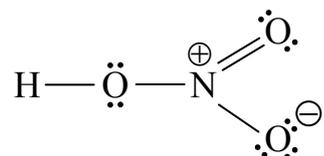
## صفات HNO<sub>3</sub>

(1) سائل عديم اللون ينصهر بدرجة -41.6° م ويغلي بدرجة 83° م ويجب خزنه

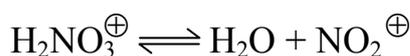
تحت درجة الصفر المئوي لمنع التفكك البسيط للحامض حسب المعادلة الآتية:



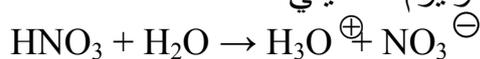
(2) له صيغة تركيبية كما يلي:



(3) له درجة عالية من التأين الذاتي كما يلي:



ويتأين كلياً بالماء إلى أيون النترات وأيون الأوكسونيوم كما يلي:



وحامض النيتريك هو حامض قوي أحادي القاعدية وتعتبر كل أملاحه قابلة للذوبان بالماء.

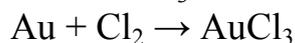
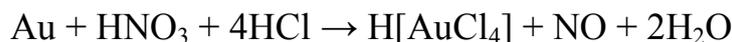
(4) يعتبر حامض النيتريك عامل مؤكسد قوي وتزداد قدرته على التأكسد بزيادة التركيز ودرجة الحرارة.

## الماء الملكي (Aqua Regia)

هو خليط من حجم واحد من HNO<sub>3</sub> وثلاثة حجوم من HCl المركزين، وإن هذا الماء الملكي يذيب كل من الذهب والبلاتين. إن المقدرة الفائقة لهذا الخليط على الأكسدة تعزى إلى الكلوروهايبيوكلوريد النيتروجيني كما يلي:



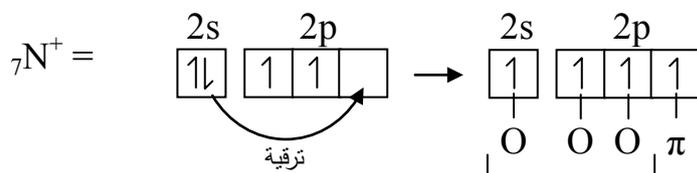
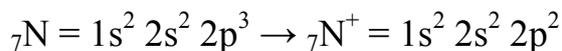
ويهاجم الذهب والبلاتين لتكوين الكلور لهذه الفلزات كما يلي:



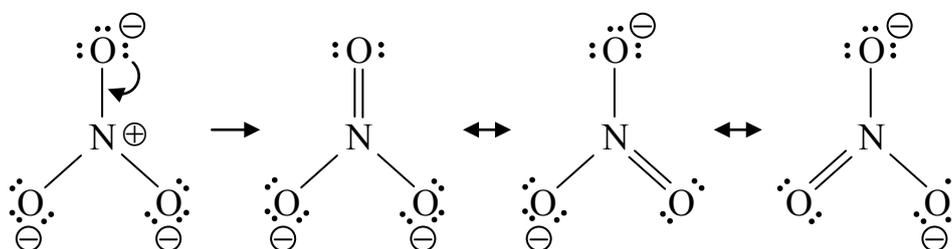
(Cloro in water)

## أيون النترات ( $\text{NO}_3^-$ )

وهي ذات صيغة مستوية ويعود الثبات الأيوني لها إلى طاقة الرنين (حالات الرنين) لها:



نوع التهجين ( $sp^2$ ) والشكل الهندسي (مثلث مستوي)



مركبات عناصر الزمرة الخامسة (P و As و Sb و Bi)

### 1. الهيدريدات (Hydrides)

تكون عناصر الزمرة الخامسة هيدريدات أحادية الجزيئة وغازية وبصيغة ( $\text{MH}_3$ ) ومن المعروف نقل عموماً ثبات هذه الهيدريدات أي استقرارها الحراري من الأعلى إلى الأسفل تبعاً لانخفاض طاقة الأصرة لها.

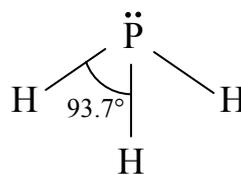
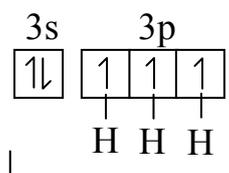
Hydride	M-H	Bond Energy (E) KJ/mol
$\text{NH}_3$ (Ammonia)	N-H	391
$\text{PH}_3$ (Phosphine)	P-H	322
$\text{AsH}_3$ (Arsine)	As-H	274
$\text{SbH}_3$ (Stibine)	Sb-H	255
$\text{BiH}_3$ (Bismuthine)	Bi-H	

تحضر من تفاعل ثلاثي كلوريد العنصر ( $MCl_3$ ) مع هيدريد فلزي مثل رابع هيدريد الألمنيوم الليثيوم أو يسمى النات الليثيوم ( $LiAlH_4$  Lithium alante) وهي من أحدث طرق تحضير الفوسفين حسب المعادلة الآتية:

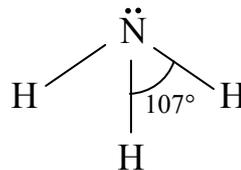
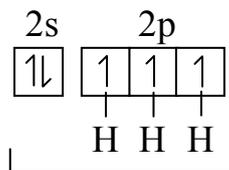
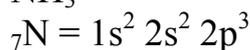


للتعرف على وجه الاختلاف والتشابه بين الفوسفين والأمونيا:

**أوجه التشابه:**



نوع التهجين ( $sp^3$ ) والشكل الهندسي (هرم مثلثي القاعدة)



نوع التهجين ( $sp^3$ ) والشكل الهندسي (هرم مثلثي القاعدة)

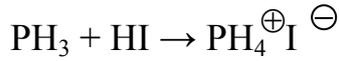
**أوجه الاختلاف:**

(1) يمتلك الفوسفين تركيب هرمي والزاوية (HPH) تساوي  $93.7^\circ$  أصغر مما في الأمونيا وتقارب قيمتها الزاوية بين الأواصر الناتجة من تداخل الأوربيتالات p للفسفور مع أوربيتالات s للهيدروجين  $90^\circ$  دون افتراض تهجين  $sp^3$  لذرة الفسفور وبناءً على ذلك فإن الإلكترونين غير المتأصرين على ذرة الفسفور يغلب عليها الطابع s (s character) وتكون موزعة بشكل كروي حول النواة لهذه الذرة الأمر الذي يعرقل إمكانية الفوسفين على المساهمة بهذه الإلكترونات كي يسلك كقاعدة لويس بعكس الأمونيا إذ يستدل من الزاوية (HNH) تساوي  $107^\circ$  إلى أن ذرة النيتروجين مهجنة  $sp^3$  وأن زوج الإلكترونات غير المتأصرة الموجود في اوربيتال

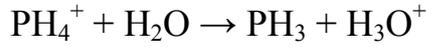
$sp^3$  المهجن والمتجه نحو النيتروجين نحو أحد أركان شكل رباع السطوح الأمر الذي يسهل من إمكانية مساهمة الأمونيا بهذه الإلكترونات ويجعلها من قواعد لويس القوية.

وبذلك فإن ميل هيدريدات عناصر الزمرة الخامسة للتفاعل كقواعد لويس يقل من النيتروجين إلى البزموت.

(2) تنتج أملاح الفوسفونيوم (Phosphonium) من تفاعل الفوسفين مع الأحماض القوية غير المؤكسدة مثل HI كما يلي:



ويتحلل يوديد الفوسفونيوم بالماء فوراً مكوناً الفوسفين كما يلي:



وهذا يعني أن  $PH_4^+$  يكون غير ثابت وغير مستقر بينما  $NH_4^+$  ثابت ومستقر.

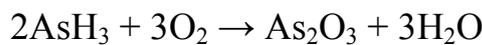
### هيدريدات الزرنيخ (Arsine) $AsH_3$

وهو مركب سام ويتحلل بسهولة بالحرارة إلى مكوناته ويترب الزرنيخ على شكل راسب رصاصي اللون بشكل مرآة وتستخدم هذه الخاصية للكشف عن الزرنيخ ويعرف باختبار مارس (Marsh test).

### هيدريدات الأنتيمون (Stibine) $SbH_3$

وهو يشبه الأرسين إلا أنه أقل ثباتاً منه حيث أن المرآة الزرنيخية تذوب بمحلول هائيوكلوريت الصوديوم (NaOCl) في حين لا تذوب المرآة الأنتيمونية المتكونة في هذا المحلول.

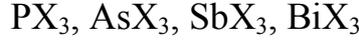
وجميع هيدريدات عناصر الزمرة الخامسة هي عوامل مختزلة قوية بحيث تشتعل بالهواء مكونة الأكاسيد مثل:



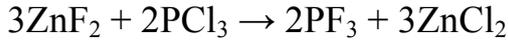
## 2. الهاليدات (Halides)

تكون أفراد الزمرة الخامسة نوعين من الهاليدات وهي:

### (أ) الهاليدات الثلاثية (Trihalides) $MX_3$



وتحضر ما عدا (ثالث فلوريد الفسفور) من تفاعل الهالوجين مع زيادة من العنصر بينما  $PF_3$  يحضر من تفاعل ثنائي فلوريد الخارصين مع ثالث كلوريد الفسفور كما يلي:

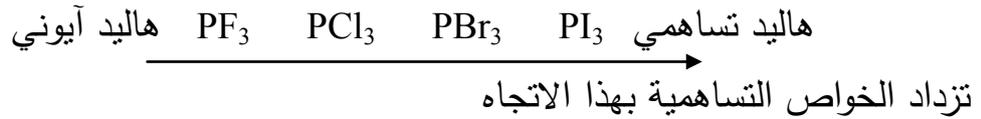


### صفات الهاليدات الثلاثية

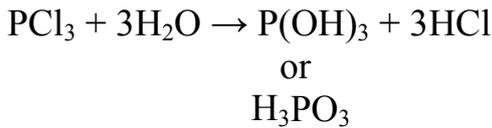
(1) يغلب عليها الطابع التساهمي كما تزداد الخواص الأيونية من  $P \leftarrow Bi$  لنفس الهاليدات.



تظهر الخواص الأيونية إذا كان هناك فرق كبير بالكهروسالبية بين الذرتين بينما تظهر الخواص التساهمية إذا كان هناك تساوي أو تقارب بالكهروسالبية بين الذرتين.



(2) تتحلل الهاليدات الثلاثية في الماء معطية الحامض المقابل وهيدروكسيد الفلز  
مثال:



## ب) الهاليدات الخماسية (Pentahalides)

أمثلة حول أنواعها:



$\text{AsF}_5$  وهو الهاليد الخماسي الوحيد للزرنيخ.

## 3. الأكاسيد (Oxides)

يوجد نوعان من الأكاسيد:

في حالة الأكسدة الثلاثية بصيغة  $\text{M}_2\text{O}_3$

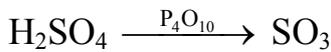
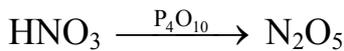
وفي حالة الأكسدة الخماسية بصيغة  $\text{M}_2\text{O}_5$

وتزداد الخواص القاعدية لأكاسيدها بازدياد العدد الذري أي أن أكسيد الفسفور والزرنيخ تعتبر أكاسيد حامضية لكون P لا فلز و As شبه فلز وأكسيد الأنثيمون تعتبر أكاسيد أمفوتيرية لكون Sb شبه فلز، بينما أكسيد البزموت تعتبر أكاسيد قاعدية لكون Bi فلز.

(إن تسمية أكاسيد الفسفور الثلاثي والخماسي يعود إلى أسباب تاريخية رغم أن الصيغة صحيحة لهذه الأكاسيد لذلك تكون  $\text{P}_4\text{O}_6$  وليس  $\text{P}_2\text{O}_3$  و  $\text{P}_4\text{O}_{10}$  وليس  $\text{P}_2\text{O}_5$ .)

## خواص خامس أكسيد الفسفور ( $\text{P}_4\text{O}_{10}$ Pentaoxide Phosphour)

(1) له قابلية شديدة على امتصاص الماء ويعود ذلك إلى ميل ذرات العنصر (P) في  $\text{P}_4\text{O}_{10}$  إلى اكتساب الإلكترونات لذلك يستخدم في تجفيف المركبات التي لا تتفاعل معه الذي له القابلية على امتصاص الماء من معظم الحوامض الأوكسجينية اللامائية ويحولها إلى أنهيدريدات مثلاً حامض النيتريك وحامض الكبريتيك كما يلي:



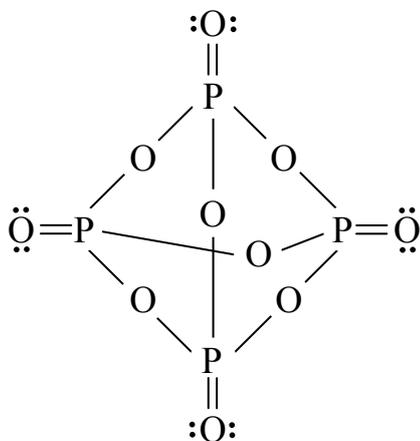
(2) يذوب  $\text{P}_4\text{O}_{10}$  بالماء مكوناً حامض الفسفوريك كما يلي:



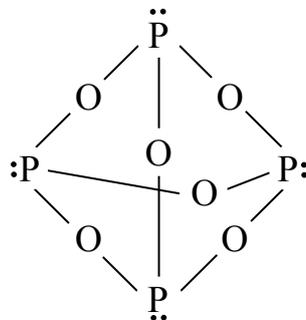
ويذوب  $P_4O_{10}$  بالماء مكوناً حامض الفسفوروز كما يلي:



(3) الصيغ التركيبية لكل من  $P_4O_{10}$  و  $P_4O_6$



( $P_4O_{10}$ )



( $P_4O_6$ )

أما أكاسيد الزرنيخ مثل  $As_4O_6$  و  $As_4O_{10}$

وأكاسيد الأنتيمون مثل  $Sb_4O_6$  و  $Sb_4O_{10}$

بينما البزموت فالأوكسيد الوحيد المعروف له هو أوكسيد البزموت الثلاثي ( $Bi_2O_3$ ) وله سلوك قاعدي.

### الحوامض الأوكسجينية للفسفور (Oxo-acids of Phosphour)

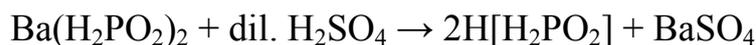
#### الخواص العامة

(1) يكون الفسفور العديد من الحوامض الأوكسجينية لا تعرف جميعها بصورة حرة ولكن قسم منها بصورة أملاحه فقط.

(2) إن ذرات الفسفور في الحوامض ومشتقاتها ذات تهجين ( $sp^3$ ) وتحتل الذرات الأربع المرتبطة مباشرة مع الفسفور أركان رباعي السطوح بينما ذرات P المركز.

#### أ) حامض الهايبوفوسفوروز ( $H_3PO_2$ (Hypophosphorous acid)

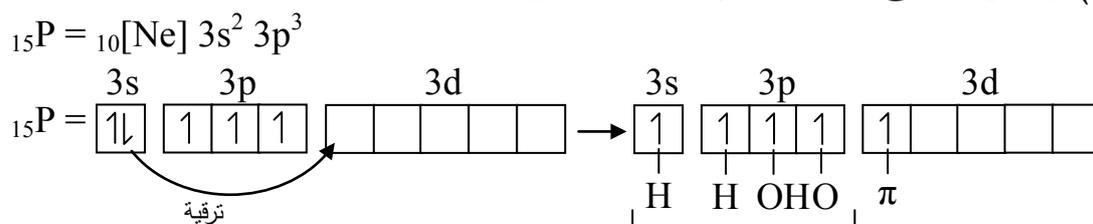
يحضر من تفاعل حامض الكبريتيم المخفف مع هاييوسفوسفات الباريوم المحضر من تفاعل الفسفور الأبيض مع هيدروكسيد الباريوم كما يلي:



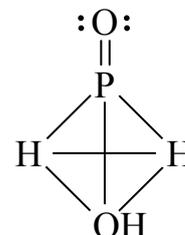
### صفات $\text{H}_3\text{PO}_2$

(1) وهو بلورات عديمة اللون ينصهر بدرجة 26.5 °م، ويمثل الحامض وأملاحه عوامل مختزلة قوية إذ يحول النحاس إلى هيدريدات النحاس.

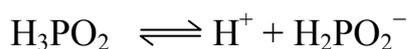
(2) وللتعرف على الصيغة التركيبية للحامض:



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



(3) ويستدل من خلال دراسة N.M.R. على أن ذرتين من الهيدروجين مرتبطة مباشرة مع ذرة الفسفور مع وجود مجموعة هيدروكسيل مرتبطة مع الفسفور أي يمكن أن يفقد ذرة الهيدروجين المتصلة بالأوكسجين فقط على هيئة بروتون مكونة الأيون السالب  $[\text{H}_2\text{PO}_2]^-$  فهو حامض أحادي القاعدة.

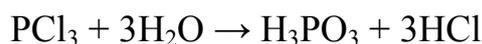


### ب) حامض الفوسفوروز ( $\text{H}_3\text{PO}_3$ Phosphorous acid)

(1) ويحضر من تفاعل  $\text{P}_4\text{O}_6$  مع الماء البارد كما يلي:



(2) من التحلل المائي لثالث كلوريد الفسفور كما يلي:

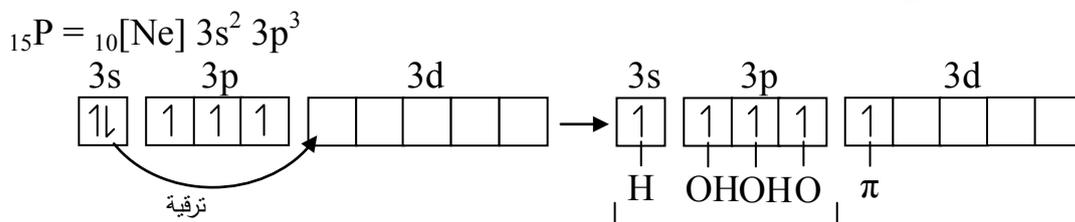


## صفات H<sub>3</sub>PO<sub>3</sub>

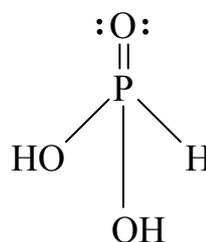
(1) وهو مادة بلورية بيضاء متميعة ينصهر بدرجة 70 °م ويتفكك عند تسخين

الحامض إلى الفوسفين وحامض الفوسفوريك كما يلي:

(2) للتعرف على الصيغة التركيبية للحامض:



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



(3) من دراسة أطياف N.M.R. للحامض وأملاحه وجد أن ذرة هيدروجين واحدة

مرتبطة مباشرة مع ذرة الفسفور مع وجود مجموعتين من الهيدروكسيل مرتبطة بذرة

الفسفور لذلك يمكن أن يفقد اثنين من ذرات الهيدروجين مكوناً الأيونين السالبين

$\text{H}_2\text{PO}_3^-$  و  $\text{HPO}_3^{2-}$  أي ثنائي القاعدة:



ويمثل الحامض وأملاحه عوامل مختزلة قوية.

(ج) حامض الفوسفوريك أو أورثوفوسفوريك ( $\text{H}_3\text{PO}_4$  Orthophosphoric acid)

(1) يحضر من تفاعل حامض الكبريتيك المركز مع صخور الفوسفات المسحوقة

(فوسفات الكالسيوم).

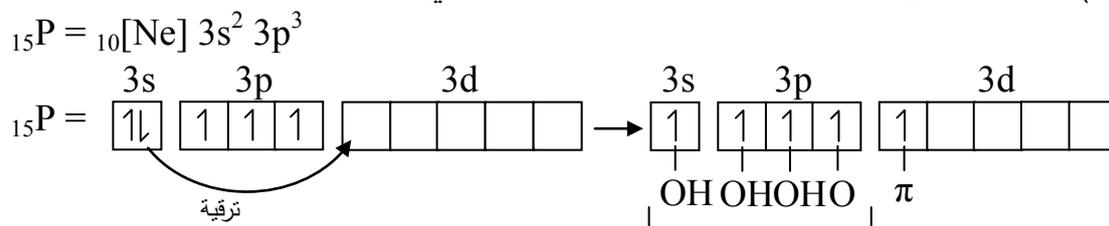
(2) من إذابة  $\text{P}_4\text{O}_{10}$  مع الماء كما يلي:



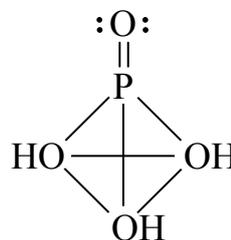
## صفات H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>

(1) مركب بلوري عديم اللون له درجة انصهار 42 °م وذو قوة حامضية تشابه قوة حامضية حامض الفوسفوروز.

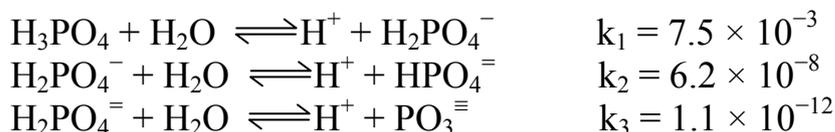
(2) للتعرف على الصيغة التركيبية للحامض كما يلي:



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

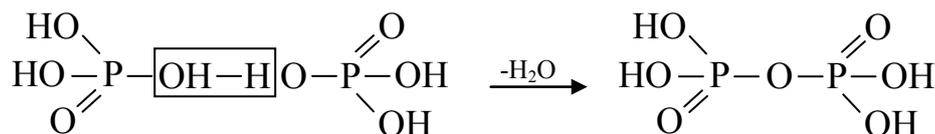


(3) يمكن أن يفقد ثلاث ذرات هيدروجين المرتبطة مع ذرات الأوكسجين أي يمر بثلاث مراحل للحصول على  $\text{PO}_4^{3-}$  في المرحلة الأخيرة أي أن الحامض هو ثلاثي القاعدة:

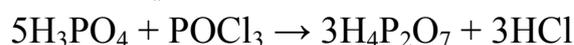


## د) حامض البايروفوسفوريك ( $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$ (Pyrophosphoric acid)

(1) يحضر من تسخين الأورثوفوسفوريك عند درجة 240 °م أي عملية فقدان جزيئة ماء كما يلي:



(2) من تسخين الأورثوفوسفوريك مع أوكسجين كلوريد الفوسفوروز كما يلي:





**الزمرة السادسة**  
**زمرة الأوكسجين (VIA)**

جدول يبين التركيب الإلكتروني وحالات الأكسدة لعناصر الزمرة السادسة.

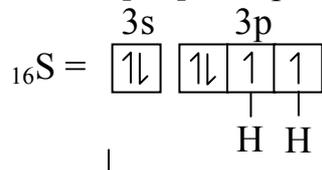
Elements	Electronic Structure	Oxidation States
Oxygen (O)	$2[\text{He}] 2s^2 2p^4$	-2, -1
Sulfur (S)	$10[\text{Ne}] 3s^2 3p^4$	-2, +2, +4, +6
Selenium (Se)	$18[\text{Ar}] 3d^{10} 4s^2 4p^4$	-2, +2, +4, +6
Tellurium (Te)	$36[\text{Kr}] 4d^{10} 5s^2 5p^4$	+2, +4, +6
Polonium (Po)	$54[\text{Xe}] 4f^{14} 5d^{10} 6s^2 6p^4$	+2, +4

**الخواص العامة لعناصر الزمرة السادسة**

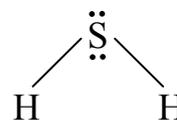
- الترتيب الإلكتروني لأفراد الزمرة السادسة يقل بالكترونين عن الترتيب الإلكتروني للغاز النبيل ( $ns^2 np^4$ ) أي يتشبع بـ 8 إلكترونات وعليه لكي يكتمل الترتيب الإلكتروني بحيث يأخذ الغلاف المغلق (الغاز النبيل) بإحدى الطرائق الآتية:
  - اكتساب الإلكترونين لتكوين الأوكسيد  $O^{-2}$  وكبريتيد  $S^{-2}$  وتلينيد  $Te^{-2}$  وسيلينيد  $Se^{-2}$ ، إلا أن هذه الأيونات لا توجد إلا في مركباتها مع العناصر ذات الإيجابية العالية (القلوية والقلوية الترابية) مثل كبريتيد الصوديوم  $Na_2S$ .
  - تكوين أصرتين تساهميتين منفردتين (أحاديتين) مثل جزيئة  $H_2O$  و  $H_2S$  و  $(CH_3)_2S$  و ... الخ.

$H_2S$

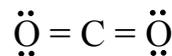
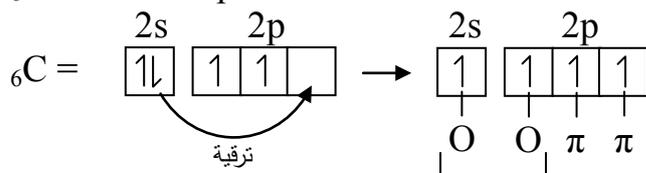
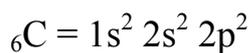
$${}_{16}S = {}_{10}[\text{Ne}] 3s^2 3p^4$$



التهجين ( $sp^3$ ) والشكل الهندسي (زاوي)



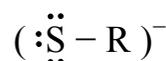
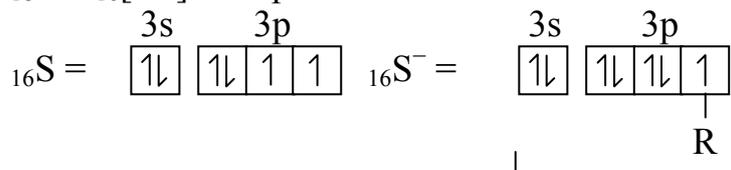
أو أصرة مزدوجة مثل  $CO_2$



التهجين (sp) والشكل الهندسي (مستقيم)

ج. تكوين فصائل (أنواع) أيونية ذات آصرة تساهمية واحدة (أحادية) وشحنة سالبة

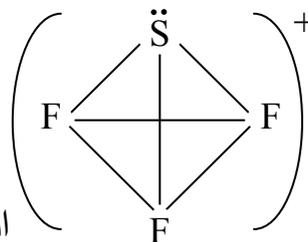
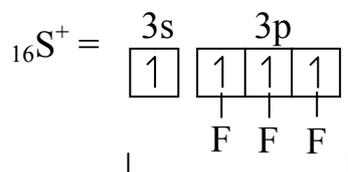
واحدة من اكتساب إلكترون واحد مثل  $\text{OH}^-$  و  $\text{RS}^-$ .



التهجين ( $sp^3$ ) والشكل الهندسي (مستقيم)

د. تكوين فصائل (أنواع) ذات ثلاث أواصر تساهمية وشحنة موجبة واحدة مثل

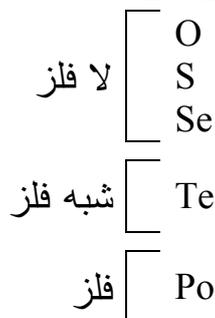
$\text{H}_3\text{O}^+$  و  $\text{SF}_3^+$  و  $\text{Me}_3\text{S}^+$



التهجين ( $sp^3$ ) والشكل الهندسي (هرم مثلثي القاعدة)

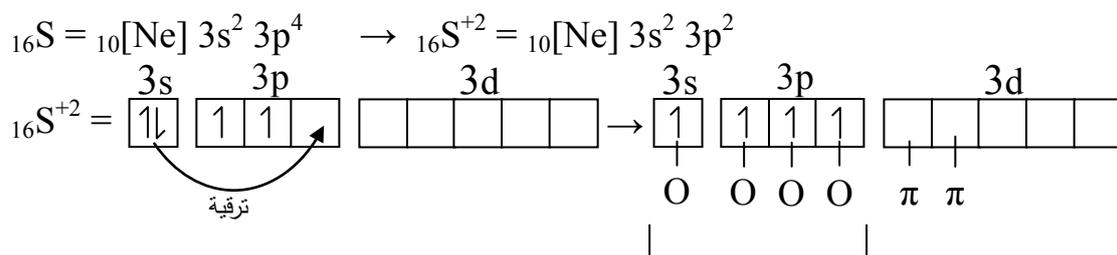
2. إن عناصر الزمرة السادسة باستثناء البولونيوم هي عناصر لا فلزية وتكون

مركبات تساهمية حيث تتدرج الخواص الفلزية للزمرة من الأعلى إلى الأسفل:

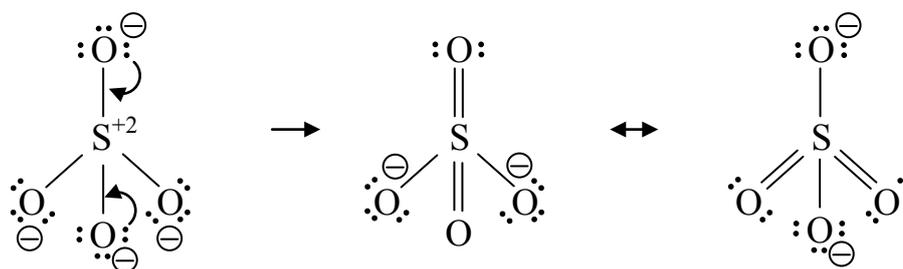


3. إن العدد التناسقي لعناصر الزمرة السادسة ما عدا الأوكسجين يكون غير محدد بأربعة كما أن تكافؤها غير محدد بالتثائي كما في حالة الأوكسجين وذلك بسبب إمكانية استعمال العناصر أوربيتالات d في الارتباط لذلك فيزداد ميلها في تكوين مركبات معقدة سداسية التناسق ذات سحنة سالبة مثل  $[\text{SeBr}_6]^{-2}$  و  $[\text{TeBr}_6]^{-2}$  و  $[\text{PoI}_6]^{-2}$ .

4. قدرة العناصر من الكبريت إلى البولونيوم على تهجين واستخدام أوربيتالات d لتكوين أوامر متعددة (مزدوجة) لكون أن الأوكسجين لا يحتوي على أوربيتال d فمثلاً لو أخذنا أيون الكبريتات ( $\text{SO}_4^{-2}$ ) يمكن تفسير انكماش الأصرة (S-O) على أساس أن أوربيتالات d الفارغة على ذرة الكبريت تستقبل الإلكترونات من أوربيتالات p الممتلئة الموجودة على ذرة الأوكسجين وبذلك يصبح طول الأصرة (S-O) لها بعض الخواص للأصرة الثنائية (المزدوجة) أي وجود أربعة أوامر تساهمية منفردة من نوع ( $\sigma$ ) وأصرتين مزدوجة من نوع ( $\pi$ ) لأيون الكبريتات.



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



## دراسة خصائص الأوكسجين

### وجود الأوكسجين في الطبيعة

يعتبر الأوكسجين من أكثر العناصر انتشاراً إذ يكون 50% وزناً من القشرة الأرضية حيث يدخل في تركيب الماء والسليكات وهي من المكونات الأساسية للقشرة الأرضية.

وكذلك يكون الأوكسجين مركبات مع جميع العناصر تقريباً وذلك بالاتحاد المباشر بين الأوكسجين مع كل العناصر ما عدا الهالوجينات وبعض العناصر النبيلة مثل الذهب والبلاتين والغازات الخاملة مثل الهليوم والنيوم والآركون و... الخ، ويتم الاتحاد أما في درجات الحرارة الاعتيادية أو العالية.

### تحضير الأوكسجين

تجارياً يفصله من الهواء المسال ويتم ذلك بإزالة النيتروجين من الهواء المسال عن طريق غليانه وتبخره، إذ إن درجة غليانه أقل من الأوكسجين.

### مختبرياً وبصورة نقية

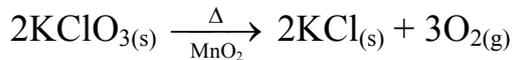
بعدة طرائق منها:

(1) بوساطة التحلل الحراري لأوكسيد الزئبق.

(2) بوساطة التحلل الكهربائي للماء.

(3) بوساطة التحلل الحراري لكlorates البوتاسيوم بوجود  $MnO_2$  كعامل محفز

(مساعد) كما يلي:



### نظائر وصور الأوكسجين

يوجد ثلاث نظائر للأوكسجين في الطبيعة وهي:

$^{16}_8O$  (الأوكسجين الطبيعي) ونسبته 99.76%

$^{17}_8O$  ونسبته 0.37%

$^{18}_8O$  ونسبته 0.20%

وللأوكسجين صورتان تأصيليتان (Allotropes)  
الصورة الأولى (جزيئة الأوكسجين)  $O_2$  (ويمثل الشكل المستقر)  
الصورة الثانية (الأوزون)  $O_3$

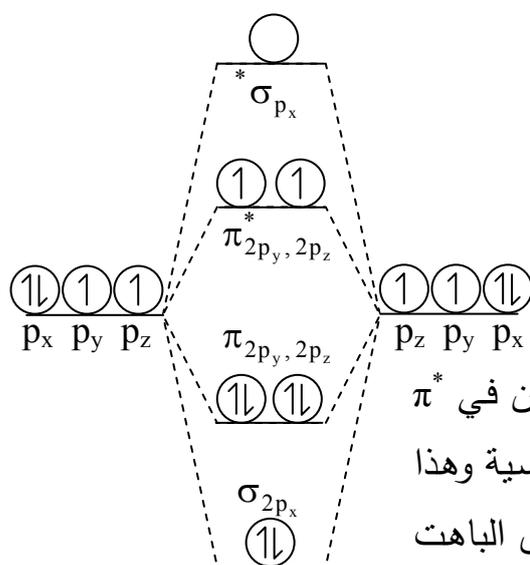
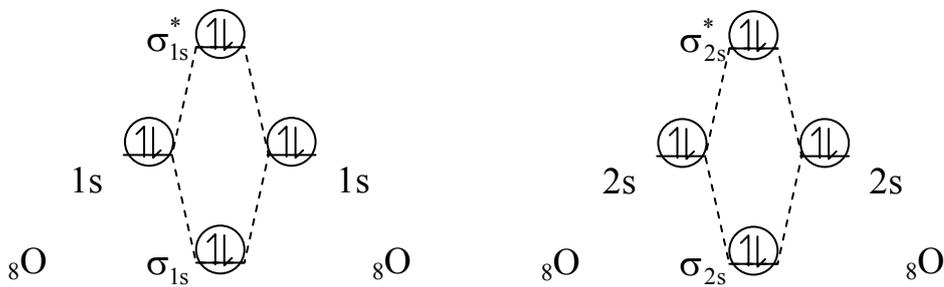
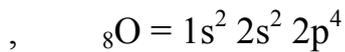
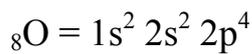
## الصورة الأولى

### جزيئة الأوكسجين $O_2$

#### صفاتها

- (1) في الظروف الاعتيادية تكون الحالة الحرة للأوكسجين لجزيء ثنائي الذرات بشكل غاز عديم اللون والطعم والرائحة وهو أكثر كثافة من الهواء قليلاً وعند تبريده يكون سائلاً أزرقاً باهت يغلي بدرجة  $-183^\circ$  م ويتجمد بدرجة  $-219^\circ$  م ليعطي مادة صلبة زرقاء باهتة.
- (2) إن الغلاف الخارجي للأوكسجين يتشعب بثمانية إلكترونات لكي يصل إلى ترتيب الغاز النبيل بعدة طرائق التي تم ذكرها سابقاً.
- (3) إن لجزيئة الأوكسجين  $O_2$  خواص بارامغناطيسية في حالاتها الغازية والسائلة والصلبة لاحتوائه على إلكترونين منفردين حسب نظرية الأوربيتال الجزيئي (MOT)، كما أن لها طاقة تفكك عالية مساوية إلى 496 كيلوكلري/مول تبعاً لنظرية آصرة التكافؤ (VBT) على أن تعطي تركيب لجزيئة الأوكسجين  $\ddot{O} = \ddot{O}$  والذي يفسر هذا التركيب ارتفاع قيمة طاقة التفكك إلا أنها لم تفسر الخواص البارامغناطيسية ولكن استطاعت نظرية الأوربيتال الجزيئي أن تعطي الإجابة الصحيحة حول صفة البارامغناطيسية.

O<sub>2</sub>



تبيين وجود إلكترونين منفردين في  $\pi^*$  مما يفسر صفة البارمغناطيسية وهذا ما يفسر ظهور اللون الأزرق الباهت في الحالتين السائلة والصلبة.

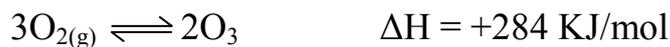
### الصورة الثانية

### الأوزون O<sub>3</sub>

### تحضيره

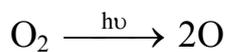
يحضر بطريقتين هما:

(1) يحصل الأوزون عادة بفعل التفريغ الكهربائي على الأوكسجين كما يلي:



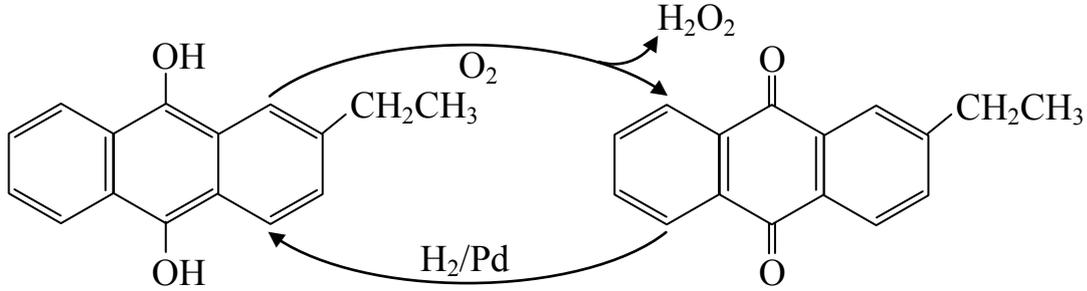
(2) يتكون الأوزون بفعل الأشعة فوق البنفسجية على الأوكسجين في طبقات الجو

العليا حيث تقوم الأشعة بفصل جزيئات الأوكسجين إلى ذرات





anthraquinone ( $C_{16}H_{12}O_2$ ) والكوينون الناتج يختزل بواسطة غاز الهيدروجين فيحصل على  $H_2O_2$  كمحلول مائي بتركيز 20% والمواد الأولية اللازمة لمثل هذا التفاعل هي  $O_2$  و  $H_2$  و  $H_2O$  وتعرف بعملية ريدل.



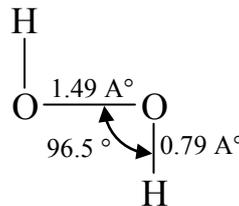
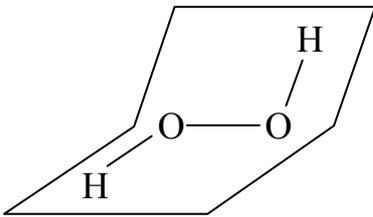
### خواصه

(1) يغلي  $H_2O_2$  بدرجة 152.1 °م ويتجمد بدرجة -0.89 °م ويكون بشكل سائل شرابي عديم اللون (تخثين القوام) وذو لون أزرق باهت.

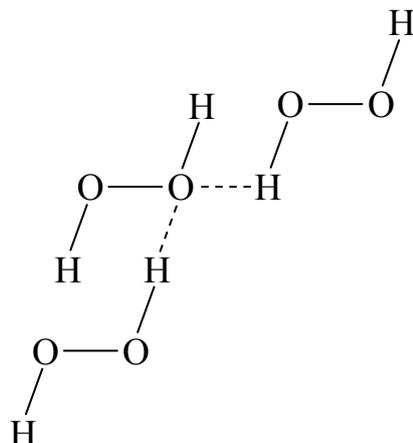
(2)  $H_2O_2$  له ثابت عزل كهربائي مقداره (93) أما محلوله المائي بتركيز 65% فله ثابت عزل كهربائي مقداره (120) وبذلك يكون بيروكسيد الهيدروجين ومحلوله المائي من المذيبات المؤينة الممتازة إلا أن سهولة تفككه وقوته كعامل مؤكسد تمنع من استخدامه كمذيب.

(3) شكل جزيئة  $H_2O_2$  ليست مستقيمة فمن الناحية التركيبية يقال أن  $H_2O_2$  بأنها ثنائية الأسطح (Dihedron) لأن المجموعتين (-OH) تقعان في مستويين مختلفين.

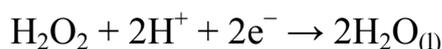
وهذا الشكل يمثل التركيب الأكثر استقراراً لأن تأثير التبادل بين أزواج الإلكترونات المنفردة على ذرتي الأوكسجين يكون في حده الأدنى.



وفي الحالة السائلة تتجمع الجزيئات بواسطة أواصر هيدروجينية بدرجة أكبر مما في الماء كما يلي:



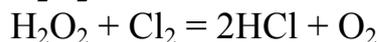
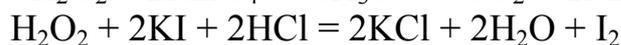
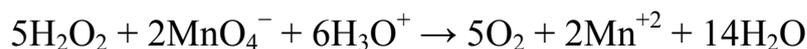
(4) إن  $H_2O_2$  يكون كعامل مؤكسد بالوسط الحامضي لسهولة انفصال الأوكسجين كما يلي:



مثلاً يؤكسد الحديد (II) إلى الحديد (III) كما يلي:

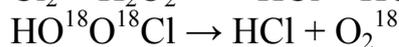


ولا يتفاعل محلول  $H_2O_2$  كعامل مختزل إلا مع العوامل المؤكسدة القوية مثل برمنغنات البوتاسيوم ( $KMnO_4$ ) والكلور ( $Cl_2$ ) وآيون الستريك ( $Ce^{+4}$ ) كما في المعادلات الآتية:



(5) وقد وجد باستخدام  $H_2O_2$  المعنون  $H_2O_2^{18}$  وإن الأوكسجين المنطلق ينتج من  $H_2O_2$  وليس من  $H_2O$  مما يدعو إلى القول بأن العوامل المؤكسدة المذكورة أعلاه لا تكسر الأواصر O-O بل يزيل الإلكترونات فقط.

وفي حالة الكلور كعامل مؤكسد قوي فإن التفاعل يسير تبعاً للمعادلتين الآتيتين:



## من مركبات الأوزون

### الأوزنيدات (Ozonides) ( $O_3^-$ )

وهي مركبات صلبة تنتج من تفاعل الأوزون مع هيدروكسيد البوتاسيوم أو الروبيديوم أو السيزيوم الصلبة بحيث تعطي مواد تسمى الأوزنيدات كما في المعادلة الآتية:

$$3MOH_{(s)} + 2O_{3(g)} \rightarrow 2MO_3_{(s)} + MOH.H_2O_{(s)} + \frac{1}{2}O_{2(g)}$$

### وجود عناصر الكبريت والسليزيوم والتوليريوم والبولونيوم في الطبيعة

#### الكبريت (S)

ويوجد في الطبيعة على هيئة عنصر وقد عرف منذ زمن بعيد باسم الكبريت وكذلك على شكل مركبات مثل  $H_2S$  و  $CaSO_4^-$  و  $SO_2$  و ... الخ.

#### السلينيوم والتوليريوم (Te و Se)

توجد كشوائب في خامات الكبريت على هيئة سلينيديات وتوليريديات الفلزات.

#### البولونيوم (Po)

يوجد بكميات قليلة في خاماته ويمكن الحصول عليه أيضاً من تشعيع البزموت في المفاعلات النووية كما يلي:



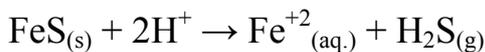
ويفصل عنه بالتسامي أو بطرق كيميائية أخرى.

### مركبات الكبريت والسليزيوم والتوليريوم والبولونيوم

#### 1. الهيدريدات ( $H^-$ (Hydrides)

##### تحضيرها

تحضر من فعل الحوامض على أملاح الفلزات مثلاً  $H_2S$  يحضر بوساطة تأثير حامض الهيدروكلوريك أو حامض الكبريتيك على كبريتيد الحديد (II) بجهاز كب (Kipp's Apparatus) كما يلي:



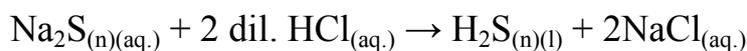
## خواصها

- (1) تعتبر كل من  $H_2S$  و  $HeSe$  و  $H_2Te$  مواد غازية وتعتبر من أشد المواد سمية وتفوق سميتها سيانيد الهيدروجين ( $HCN$ ) وتتميز برائحتها الكريهة.
- (2) يقل استقرار هذه المركبات ابتداءً من  $H_2S \leftarrow H_2Po$  حيث تقل قوة الآصرة أي أن  $H_2S$  و  $H_2Se$  تكون مستقرة ثرموديناميكياً بينما  $H_2Po$  و  $H_2Te$  تكون مركبات غير مستقرة.
- (3) إن محاليل جميع هذه الهيدريدات ذات أثر حامضي ضعيف جداً إلا أن نشاطها الكيميائي وكذلك ثوابت تفككها تزداد بزيادة العدد الذري للعنصر.

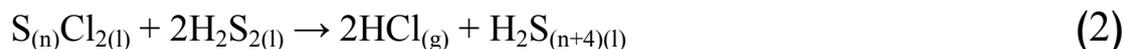
## السلفانات (Sulfanes)

وهي نوع من أنواع الهيدريدات وقد أمكن تحضير من  $H_2S_2 \leftarrow H_2S_6$  وبصورة نقية كما يلي:

(1) من تفاعل كبريتيد الصوديوم



(n = 4-6) حيث أن n = عدد ذرات الكبريت



## 2. الهاليدات (Halides)

من هذه المركبات هي:  $S_2Cl_2$  و  $SCl_2$  و  $SCl_4$  و  $Se_2Cl_2$  و  $SeCl_2$  و  $TeCl_4$  و  $TeBr_4$  و  $SeBr_4$  و  $Se_2Br_2$  و  $SeBr_2$ .

أ. رابع فلوريد الكبريت ( $SF_4$  Sulfur tetrafluoride)

تحضير  $SF_4$

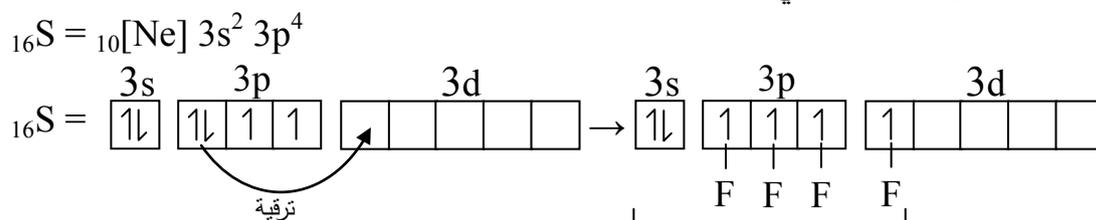
من معاملة ثنائي كلوريد الكبريت مع فلوريد الصوديوم في مذيب الأسيتونتريل ( $CH_3CN$ ) عند درجة (70-80) °م كما في المعادلة الآتية:



## خواص SF<sub>4</sub>

وهو مادة فعالة جداً ويتحلل مائياً إلى فلوريد الثايونيل وفلوريد الهيدروجين كما يلي:  
 $SF_4 + H_2O \rightarrow SOF_2 + 2HF$

وله صيغة تركيبية كما يلي:



التهجين ( $sp^3d$ ) والشكل الهندسي (ثنائي الهرم المثلي)

أو (هرم مربع القاعدة)

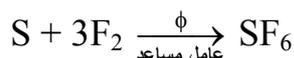
(حيث يشغل الإلكترون المنفرد إحدى رؤوس المستوي):



## ب. سادس فلوريد الكبريت SF<sub>6</sub> (Sulfur hexafluoride)

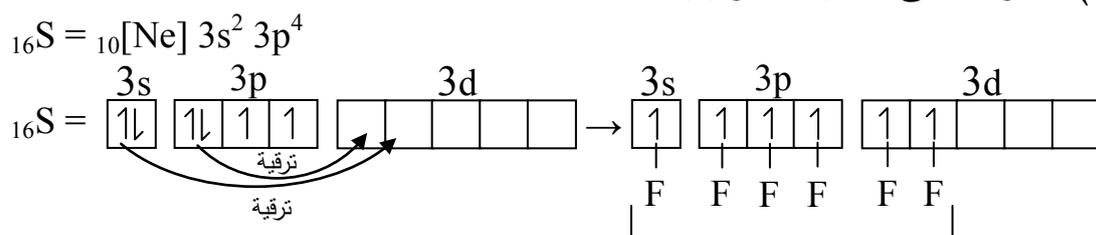
### تحضير SF<sub>6</sub>

من التفاعل المباشر بين الفلور والكبريت أي (حرق الكبريت في وسط من الفلور)  
 كما يلي:

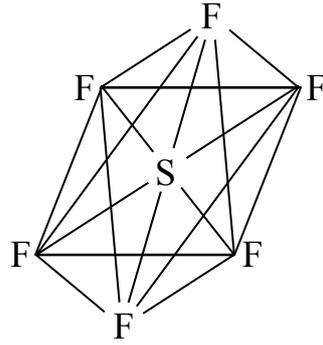


### خواص SF<sub>6</sub>

- (1) وهو غاز عديم اللون والرائحة كما إنه سام ولا يحترق تحت الظروف الاعتيادية ويمتلك قابلية ذوبان واطئة في الماء.
- (2) للتعرف على الصيغة التركيبية له:



التهجين ( $sp^3d^2$ ) والشكل الهندسي (ثمانى السطوح)

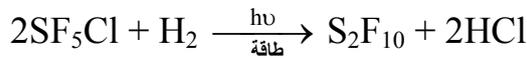


(3) ويعتبر جزيئة مستقرة جداً وله ثابت عزل كهربائي عالي ويتفاعل فقط تحت الظروف غير الاعتيادية ونظراً لخموله وارتفاع قوة العزل الكهربائي له ووزنه الجزيئي فيستخدم كعازل غازي الفولتية العالية والمعدات الكهربائية الأخرى.

### ج. عشاري فلوريد ثنائي الكبريت (Disulfur decafluoride) $S_2F_{10}$

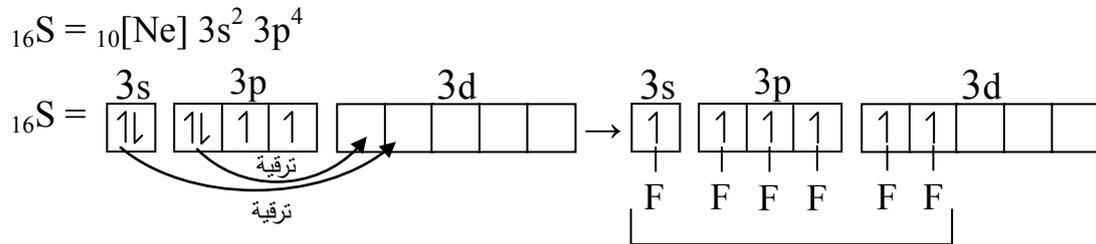
#### تحضير $S_2F_{10}$

من تفاعل خامس فلوريد كلوريد الكبريت مع الهيدروجين عند الأشعة الضوئية ( $h\nu$ ) كما يلي:

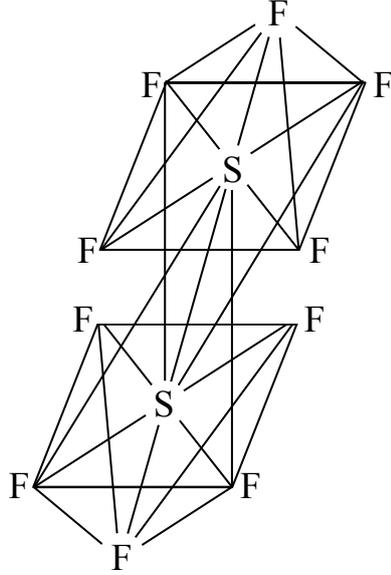


#### خواص $S_2F_{10}$

وهو مركب شديد السمية وتأثيره الحياتي أو البايولوجي يشابه تأثير الفوسجين وكذلك يكون غير فعال في درجات الحرارة الاعتيادية. وللتعرف على الصيغة التركيبية له:



التهجين ( $sp^3d^2$ ) والشكل الهندسي (ثمانى السطوح)



(حيث أن كل ذرة كبريت تقع في مركز ثماني السطوح ومحاطة بخمس جزيئات من الفلور).

### 3. الأكاسيد (Oxides)

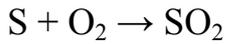
وتشمل  $SO_2$  و  $SO$  و  $S_2O$  و  $TeO_2$  و  $Se_2O_3$  و  $SeO_2$  و  $SO_3$  و  $TeO_3$  و  $Te_2O_3$ . بينما البولونيوم فيكون صيغة معقدة  $[PoO(OH)_2]PoO_2$ .

#### أ. ثاني أكسيد الكبريت ( $SO_2$ Sulfur dioxide)

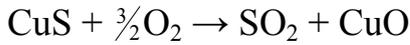
##### تحضير $SO_2$

له طرائق عديدة منها:

(1) من حرق الكبريت في كمية محدودة من الأوكسجين كما يلي:

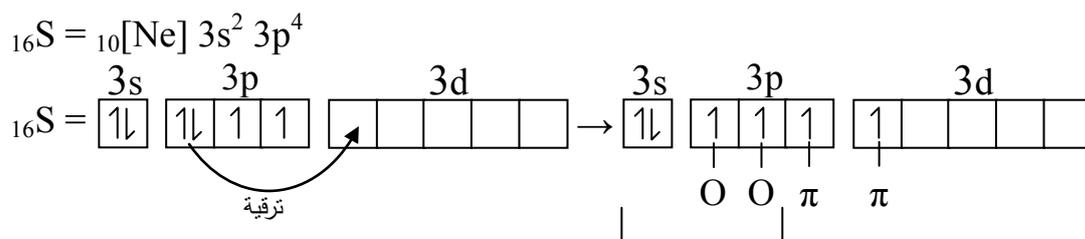


(2) من حرق كبريتيدات الفلزات في الهواء كما يلي:

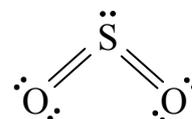


##### خواص $SO_2$

(1) من دراسات جزيئة  $SO_2$  في الحالة البلورية والحالة البخارية التي أظهرت بأنها جزيئة منحنية (غير خطية) لذا فهو قطبي مما يؤدي إلى جعل درجة غليانه عالية نسبياً ويسمح بإسالته بسهولة تحت ضغط خفيف نسبياً لهذا السبب يستعمل  $SO_2$  كغاز في بعض أنظمة التبريد.



التهجين ( $sp^2$ ) والشكل الهندسي زاوي (منحني)



(2) يعتبر  $\text{SO}_2$  عامل مختزل ضعيف في الوسط الحامضي وتزداد قوته كعامل

مختزل في الوسط القاعدي حيث يتكون أيون الكبريتيت ( $\text{SO}_3^{-2}$ )

(3) يتفاعل  $\text{SO}_2$  كقاعدة لويس وذلك لوجود زوج منفرد من الإلكترونات على ذرة

الكبريت ويكون مركبات مثل  $2\text{SnBr}_4 \leftarrow \text{SO}_2$  و  $\text{Al}_2\text{Cl}_6 \leftarrow \text{SO}_2$  و  $\text{BF}_3 \leftarrow \text{SO}_2$

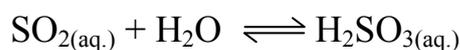
وكذلك يمكن أن يتفاعل  $\text{SO}_2$  كحامض لويس مع بعض الأمينات مثلاً

$\text{Me}_3\text{N} \rightarrow \text{SO}_2$  وهو مادة بلورية مستقرة لكون أن ذرة الكبريت ناقصة إلكترونياً كما

يعتبر سائل  $\text{SO}_2$  هو أحد المذيبات غير المائية المهمة.

(4) يذوب  $\text{SO}_2$  في الماء مكوناً حامض الكبريتوز وهو حامض ثنائي البروتون

ضعيف كما يلي:



ب. ثالث أوكسيد الكبريت ( $\text{SO}_3$  Sulfur trioxide)

تحضير  $\text{SO}_3$

من الأوكسدة المباشرة للكبريت أو من تفاعل  $\text{SO}_2$  مع الأوكسجين كما في المعادلة

الآتية:

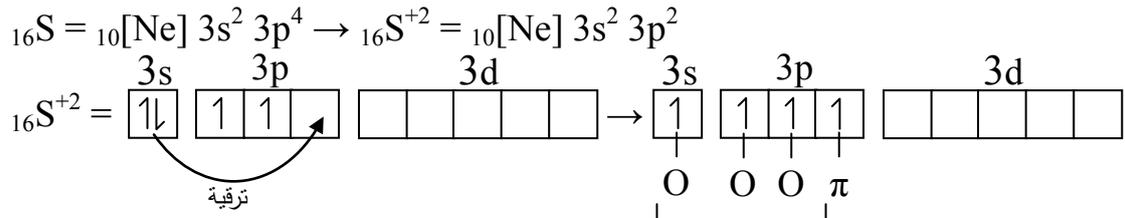


خواص  $\text{SO}_3$

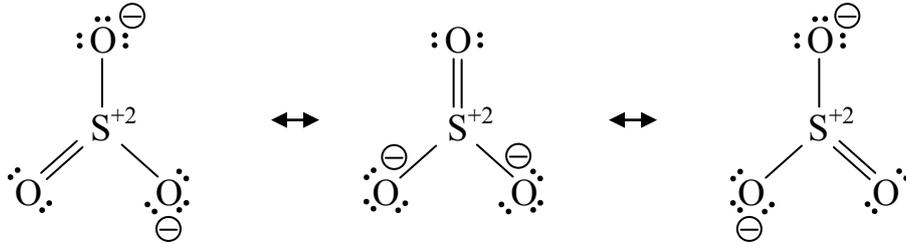
(1) يذوب  $\text{SO}_3$  في الماء بشدة مكوناً حامض الكبريتيك كما يلي:



(2) للتعرف على الصيغة التركيبية لجزيئة  $\text{SO}_3$  في الحالة الغازية كما يلي:



التهجين ( $sp^2$ ) والشكل الهندسي (مثلث مستوي)

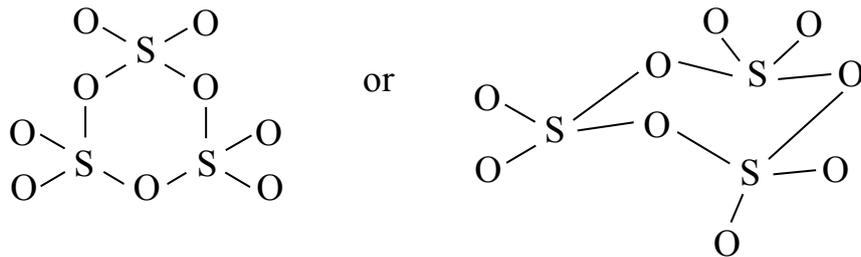


(3) أما في الحالة الصلبة فيكون  $\text{SO}_3$  ذات تركيب معقد حيث يكون ثلاث صور معروفة وهي:



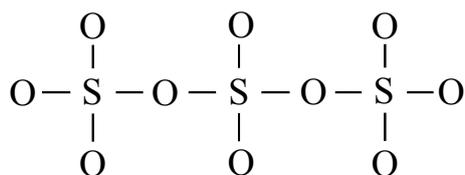
### $\gamma\text{-SO}_3$ (1)

ويسمى بشبيه الجليد والذي ينتج من تكثيف أبخرته تحت درجة  $-80^\circ\text{C}$  وله درجة انصهار  $16.8^\circ\text{C}$  وتتكون من حلقات ثلاثية التبلر (Cyclic trimers) وتتألف من جزيئات  $\text{S}_3\text{O}_9$  ذات أشكال  $\text{SO}_4$  رباعية السطوح كل منها تشترك بذرة أوكسجين.



### $\beta\text{-SO}_3$ (2)

ويسمى بشبيه الأسبستوز وله درجة انصهار  $32.5^\circ\text{C}$  ويتكون من سلاسل غير محددة من أشكال  $\text{SO}_4$  رباعية السطوح وتشترك أيضاً بذرة أوكسجين بحيث تكون ذرات الأوكسجين الأربع في ترتيب رباعي السطوح.



$\alpha\text{-SO}_3$  (3)

وله درجة انصهار 62.6 °م وهو أكثر استقراراً. في الحقيقة إن تركيبه يشابه تركيب  $\beta\text{-SO}_3$  مع اتصال السلاسل مع بعضها عن طريق بعض الذرات.

### الحوامض الأوكسجينية (Oxyacids)

يكون كل من S و Se و Te حوامض أوكسجينية وأهمها حوامض الكبريت ولكن بعض هذه الحوامض غير معروفة إلا على هيئة أملاح وتقسم حوامض الكبريت إلى ثلاث مجموعات حسب عدد ذرات الكبريت في جزيئة الحامض كما يلي:

#### (1) حوامض تحتوي على ذرة كبريت واحدة

مثل حامض الكبريتوز ( $\text{H}_2\text{SO}_3$  (Sulfurous acid) وحامض الكبريتيك (Sulfuric

$\text{H}_2\text{SO}_4$  (acid

#### (2) حوامض تحتوي على ذرتين من الكبريت

مثل

حامض الثايوكبريتيك ( $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3$  (Thiosulfuric acid)

حامض ثنائي الثايونوز ( $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_4$  (Dithionous acid)

حامض البيروكبريتوز ( $\text{Pyrosulfurous acid}$ ) ثنائي الكبريتوز (disulfurous)

$\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_5$

حامض ثنائي الثايونيك ( $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_6$  (Dithionic acid)

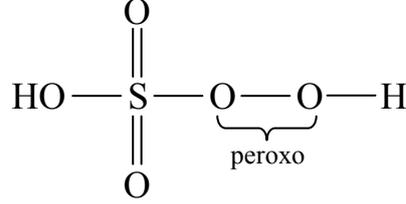
حامض البيروكبريتيك ( $\text{Pyrosulfuric acid}$ ) ثنائي كبريتيك ( $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7$  (disulfuric)

#### (3) حوامض تحتوي على ثلاث ذرات من الكبريت أو أكثر

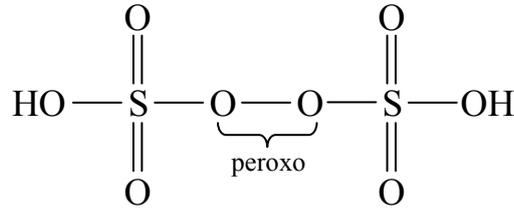
حوامض متعددة الثايونيك ( $\text{H}_2\text{S}_2\text{SnO}_6$  (Polythionic acids)

وحوامض البيروكسو (Peroxo acids) وهي الحوامض الحاوية على جسور (O-O) مثل:

حامض بيروكسو أحادي الكبريتيك ( $H_2S_2O_5$  Peroxodisulfuric acid)



وحامض بيروكسو ثنائي الكبريتيك ( $H_2S_2O_8$  Peroxodisulfuric acid)



### 1. حامض الكبريتوز ( $H_2SO_3$ Sulfurous acid)

هذا الحامض غير معروف إلا على صورة أملاحه ويكون له نوعان من الأملاح هي:

#### أ. البيكبريتات (Bisulfites)

وهي أملاح تحتوي على أيون  $HSO_3^-$  مثل  $NaHSO_3$  كبريتيت الصوديوم الحامضية (Sodium bisulfite).

#### ب. الكبريتات (Sulfites)

وهي أملاح تحتوي على أيون الكبريتات  $SO_3^{2-}$  مثل  $Na_2SO_3$  كبريتيت الصوديوم (Sodium sulfite) وهذا الملح أي مع الفلزات القلوية التي تذوب بالماء وتستخدم كعوامل مختزلة.

### 2. حوامض السيلينوز والتيلوروز

تحضر من إذابة ثاني أكسيد السيلينيوم ( $SeO_2$ ) في الماء معطية محاليل تحتوي على حامض السيلينوز ذو تركيب بصيغة معقدة  $OSe(OH)_2$ ، وعند إضافة نصف الكمية المكافئة من القاعدة يتكون مركب بصيغة ( $H_2SeO_3$ ) من حامض السيلينوز.

بينما ثاني أكسيد التيلوريوم ( $\text{TeO}_2$ ) لا يذوب في الماء بدرجة تذكر ولكنه يذوب في القواعد القوية مكونة أملاح التيلوريتية (Tellurites) للفلزات القلوية ( $\text{M}_2\text{TeO}_3$ ) والتيلوريتيت الهيدروجينية (Bitellurite) للفلزات القلوية ( $\text{MHTeO}_3$ ) والبايروتيلوريت (Pyrotellurite).

### 3. حامض الكبريتيك ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ Sulfuric acid)

#### تحضيره

يعتبر حامض الكبريتيك من أكثر حوامض الكبريت أهمية من الناحية التجارية فيحضر على نطاق واسع بطريقتين هما:  
أ. طريقة الغرف التجارية ب. طريقة التلامس

#### أ. طريقة الغرف التجارية

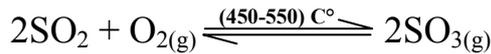
من استخدام أكاسيد النيتروجين كعوامل مساعدة حيث يتكون نيتروزيل حامض الكبريتيك بصيغة ( $\text{HOSO}_2\text{ONO}$ ) كمركب وسطي.

#### ب. طريقة التلامس

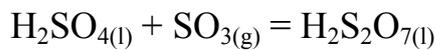
وتتلخص الطريقة بعدة خطوات هي:

(1) بتحميص (حرق) الكبريت في الهواء لإنتاج  $\text{SO}_2$  ويحرر هذا الأوكسيد فوق عامل مساعد عند درجة (450-550)  $^\circ\text{C}$ .

(2) وعند تحرر  $\text{SO}_2$  فوق عامل مساعد سيتكون ثالث أوكسيد الكبريت ( $\text{SO}_3$ ) حسب المعادلة الآتية:



(3) ويمرر  $\text{SO}_3$  في أحواض تحوي على حامض الكبريتيك المركز (لأن قابلية ذوبان الفلز في الحامض أكثر مما في الماء) كما يلي:



(4) يضاف الماء تدريجياً ليتفاعل مع  $SO_3$  الزائد ويكون المزيد من حامض الكبريتيك (VI) المركز بنسبة 98%. وإن التفاعل المباشر بين  $SO_3$  و  $H_2O$  ينتج ضباباً يصعب تكثيفه.



### ملاحظة حول العامل المساعد

لقد أبطأ استعمال كل من البلاتين أو خماسي أوكسيد الفناديوم (V) كعامل مساعد في الوقت الحاضر. وقد تم استعمال الفناديوم (V) الذي يسمى بالمعزز (Promoted).

### المعزز

وهو عبارة عن حبيبات من السليكا مغطاة بغشاء رقيق من بايروكبريتات ألكيل الفلز (Pyrosulfate alkyl metal) يوجد فيها بعض من فصائل أيونية تضم الفناديوم.

### خواصه

- (1) يتأين تأيناً ذاتياً مما يفسر ارتفاع درجة توصيله للكهرباء.
- (2) يعتبر حامض الكبريتيك اللامائي مذيب جيد لأصناف عديد من المركبات وذلك بسبب ثابت عزله العالي واستقطابه العالي وقدرته على تكوين التآصر الهيدروجيني الضمني لذلك يكون سائل لزج زيتي له درجة غليان عالية 270 °م وينجم بدرجة 10 °م ويمتزج بسهولة مع الماء وتكون حرارة التميؤ عالية جداً.
- (3) لا يعتبر حامض الكبريتيك عامل مؤكسد قوي ولو أن الحامض ذو تركيز 98% وتؤكسد بعض المواد عندما يكون ساخناً ويؤكسد عدداً من اللافلزات إلى أوكسيداتها أو إلى حوامضها الأوكسيجينية مثل:  $C \leftarrow CO_2$  و  $S \leftarrow SO_2$  و  $P \leftarrow H_3PO_4$  ويؤكسد أيضاً فلزات معينة مثل  $Al$  و  $Zn$  و  $Cu$  و  $Ag$  و  $Hg$  إلى كبريتاتها ومحررة  $SO_3$  في هذه العملية.

(4) لحامض الكبريتيك المركز ألفة شديدة نحو الماء فهو يعمل على سلب مكونات الماء من المركبات العضوية التي تنفحم في بعض الأحيان مثل السكريات كالسكروز  $C_{12}H_{22}O_{11}$  يتحول إلى الكربون والماء.

#### 4. حامض السيلينيك والتولوريك

##### حامض السيلينيك

يحضر من أكسدة السيلينيدات أو بصهر السيلينيوم مع نترات البوتاسيوم.

##### حامض التولونيك

يختلف في تحضيره عن حامض الكبريتيك والسيلينيك والذي يحضر من أكسدة التولوريوم بمزج حامض الكروميك وحامض النتريك بوساطة  $H_2O_2$  مكوناً حامض الأورثوتولوريك  $Te(OH)_6$  والذي يتكون من بلورات ذات جزيئات ثمانية السطوح وتوجد بينها أوامر هيدروجينية ويعتبر حامض ضعيف ثنائي القاعدة. وعند التسخين يفقد الماء معطياً ثلاثي أكسيد التولوريوم ( $TeO_3$ ) وعند تسخينه أكثر متحولاً إلى ثنائي أكسيد التولوريوم ( $TeO_2$ ).

بينما حامض السيلينيك عبارة عن بلورات عديمة اللون تتصهر بدرجة  $57^\circ$  م معطياً سائلاً زيتياً سمياً صيغته ( $H_2SeO_4$ ).

ولحامض السيلينيك مميزات مشابهة لحامض الكبريتيك من حيث انه متميع يذوب بالماء باعثاً حرارة عالية ويحرق المركبات العضوية الحاوية على الماء ولكنه يعتبر عامل مؤكسد أقوى من حامض الكبريتيك.

## الزمرة السابعة زمرة الهالوجينات (VIIA)

جدول يبين التركيب الإلكتروني وحالات الأكسدة لعناصر الزمرة السابعة

Element	Electronic Configuration	Oxidation States
Fluorine (F)	$2[\text{He}] 2s^2 2p^5$	-1
Chlorine (Cl)	$10[\text{Ne}] 3s^2 3p^5$	-1, +1, +3, +4, +5, +6, +7
Bromine (Br)	$18[\text{Ar}] 3d^{10} 4s^2 4p^5$	-1, +1, +3, +4, +5, +6
Iodine (I)	$36[\text{Kr}] 4d^{10} 5s^2 5p^5$	-1, +1, +3, +5, +7
Astatine (At)	$54[\text{Xe}] 4f^{14} 5d^{10} 6s^2 6p^5$	

سميت الزمرة السابعة بزمرة الهالوجينات وتعود هذه التسمية إلى أصل إغريقي ومعناها مكونات الأملاح.

وينتج عنصر الأستاتين (At) بكميات قليلة جداً من عمليات الانحلال الإشعاعي لمتسلسلات اليورانيوم والثوريوم وهو عنصر قصير العمر ولا يعرف الكثير عن خواصه ولهذا يستثنى من دراسة هذه الزمرة.

### خواص عناصر الزمرة السابعة

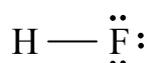
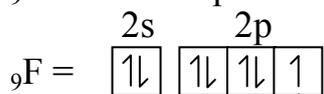
1. الهالوجينات جميعها شديدة الفعالية بحيث لا يمكن وجودها في الطبيعة بصورة حرة وبهيئة عنصرية ولها درجات انصهار وجليان عالية بحيث تزداد كلما نزلنا إلى أسفل عناصر الزمرة السابعة وهذا عامل واضح من حالتها الفيزيائية الاعتيادية لذلك نجد أن F و Cl غازات و Br سائل بينما I و At تمثل عناصر صلبة ولتوضيح درجات غليان وانصهار الهالوجينات كما في الجدول المبين أدناه:

	F	Cl	Br	I
درجة الانصهار (C°)	-223	-102	-7.3	114
درجة الغليان (C°)	-188	-34.6	59	184

2. لها ترتيب إلكتروني خارجي متشابه بغض النظر عن رقم الدورة ( $ns^2 np^5$ ) أي أن كل عنصر منهم يحتاج إلى إلكترون واحد ليصل إلى الترتيب الإلكتروني لأقرب غاز نبيل وهذا مما يفسر ميل عناصر الزمرة السابعة إلى ما يلي:  
 أ. اكتساب إلكترون وتكوين الأيونات السالبة (هاليدات أيونية)  $X^-$  كما في حالة NaCl و KCl و ... الخ.

ب. مشاركتها بالإلكترونات لتكوين أوامر تساهمية منفردة (هاليدات تساهمية) كما في حالة HCl و HF و ... الخ.

$${}_9F = 1s^2 2s^2 2p^5$$



التهجين ( $sp^3$ ) والشكل الهندسي (مستقيم)

ج. ويفسر أيضاً وجودها على هيئة جزيئات ثنائية الذرة:



3. بإمكان كل عناصر الزمرة السابعة ما عدا الفلور أن تظهر بأعداد تأكسدية في مركباتها مع الأوكسجين (لأن الأوكسجين أكثر منها سالبية) ما عدا الفلور الذي يمتلك سالبية أعلى من سالبية الأوكسجين، وإن وجود حالة تأكسد موجبة يبدو غير ممكن.

4. أغلب خواص عناصر الزمرة السابعة تتدرج بانتظام من الفلور إلى اليود بحيث يتناقص جهد التأين الأول من F ← I بزيادة نصف قطر الذرة.

5. تزداد الخاصية الفلزية من F ← I حيث يشير لمعان اليود إلى الخواص الفلزية الضئيلة.

6. يتواجد الهالوجين في الظروف الاعتيادية بشكل جزيئات ثنائية الذرة بحيث ترتبط بين الذرتين أصرة تساهمية أحادية قوية أي بوجود قوى طاقات الأواصر تؤدي إلى زيادة حرارة التكوين وهناك قوى تجاذب ضعيفة بين الجزيئات في الحالتين الصلبة والسائلة ويعود ذلك إلى قوى فاندرفال الضعيفة ومن الملاحظ أن للهالوجينات

الموجودة في أسفل الزمرة تمتلك قوى فاندرفال عالية كما هو متوقع وذلك بسبب زيادة عدد الإلكترونات وبالتالي تزداد درجات انصهار وغليان عناصر زمرة الهالوجينات.

فمثلاً يلاحظ أن جزيئة اليود من أكبر الجزيئات في الزمرة حجماً ولها أكبر عدد من الإلكترونات مما يجعل استقطابها سهلاً وبالتالي تمتلك قوى فاندرفال عالية لذلك يتواجد اليود بالحالة الصلبة في الظروف الاعتيادية مع ارتفاع درجة انصهار اليود.

7. يعتبر الفلور أكثر فعالية من جميع أفراد الزمرة السابعة وله أعلى كهروسالبية من بين جميع عناصر الجدول الدوري قيمته (4) مما يفسر ميله الشديد لاكتساب الإلكترون ولذلك فهو من أقوى العوامل المؤكسدة المعروفة وبذلك يمكن القول بأنه نقل السالبية من  $I \leftarrow F$  وكذلك نقل قوة الأكسدة من  $I \leftarrow F$ .

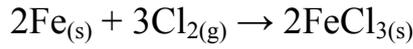
### شذوذ عنصر الفلور عن بقية عناصر زمرة الهالوجينات

1. صغر حجم الفلور مع سالبية كهربائية عالية.
  2. عدم احتواءه على أوربيتالات d أي يكون غير قادر على توسيع مداره التكافؤي وبالتالي يكون الحد الأعلى (الأقصى) لعدد الإلكترونات في هذا الغلاف 8 إلكترونات.
  3. يختلف الفلور عن بقية الهالوجينات في سهولة كسر الآصرة في جزيئة الفلور بسبب قلة طاقة تفكك الجزيئة والذي يعزى إلى التنافر بين ذرتي الجزيئة والإلكترونات غير المتآصرة بسبب قصر الآصرة بين  $(\ddot{F}-\ddot{F}:)$ .
- أما في جزيئة الكلور فنجد أن لها طاقة تفكك أعلى من باقي عناصر الزمرة وذلك لكون أن إلكتروناتها غير المتآصرة تكون مع أوربيتالات d الفارغة للذرة المجاورة ما يسمى بآصرة من نوع  $(p_{\pi}-d_{\pi})$  مما يزيد من قوة الآصرة بين  $(\ddot{Cl}-\ddot{Cl}:)$ .
- بينما كبر حجم ذرات البروم واليود يقلل من إمكانية تكوينهما لأواصر من نوع  $(p_{\pi}-d_{\pi})$  ولذا فتكون طاقة تفكك جزيئاتها أقل مما في حالة الكلور.



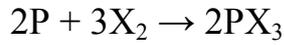
## تفاعلات عناصر الزمرة السابعة

1. تتحد جميع الهالوجينات مع أغلب الفلزات بسبب الفعالية الكبيرة للهالوجينات بحيث أن الفلور هو العنصر الأكثر فعالية من مجموعته بينما فعالية باقي العناصر الأخرى تتناقص تدريجياً عند النزول إلى أسفل الزمرة السابعة وبسبب قواها التأكسدية العالية فإن كل من F و Cl يميلان لإعطاء العناصر الأخرى حالات تأكسد أعلى مثال:

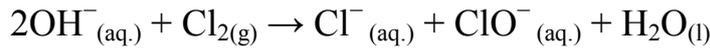


بينما لا يكون هذا ضرورياً مع البروم واليود.

2. تتفاعل الهالوجينات مع عدد كبير من اللافلزات مثال:



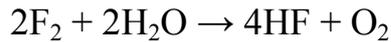
3. مع القلويات مثال:



## طرائق تحضير عناصر الزمرة السابعة

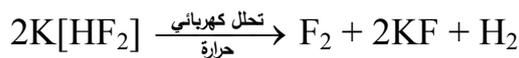
### 1. جزيئة الفلور ( $\text{F}_2$ )

يعتبر الفلور من أكثر العناصر فعالية وأقوى العوامل المؤكسدة لذا لا يمكن تحضيره من المحاليل المائية لأنه يؤكسد الماء أي يفكك الماء إلى الأوكسجين كما يلي:



### التحضير الأول:

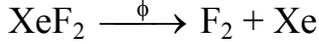
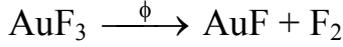
من التحليل الكهربائي لمنصهر الفلوريدات (مزيج من KF:HF) داخل أوعية من النحاس أو سبائك النحاس وتكون بنسبة (1:13) ويمثل النيكل كقطب سالب لكون الفلور عند تفاعله معها يكون طبقة عازلة من الفلوريد لمنع استمرار التفاعل وتحمي (تقي) الأوعية. بينما الكربون الخالي من الكرافيت كقطب موجب.



ويستخدم KF.(2-3)HF كإلكتروليت (electrolyte) وتكون درجة انصهاره ما بين (70-100) °م ويضاف KF إلى HF لكون حامض الهيدروفلوريك الجاف غير موصل للتيار الكهربائي وعند تفاعله مع KF يعطي محاليل موصلة للكهربائية يمكن تحليلها كهربائياً وتتكون المعقدات الآتية:  $\text{K}[\text{H}_2\text{HF}_3]$  و  $\text{K}[\text{HF}_2]$ .

## التحضير الثاني:

من التفكك الحراري لبعض الفلوريدات مثل فلوريد الذهب أو فلوريد الزينون كما يلي:



or  $\text{XeF}_4$

or  $\text{XeF}_6$

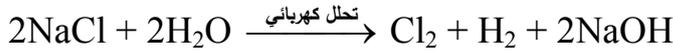
## صفات جزيئة الفلور

وهو غاز شاحب له رائحة مشخصة تشبه رائحة  $\text{O}_3$  أو  $\text{Cl}_2$  ويعد من أكثر العناصر فعالية ويتحد مباشرة (على الأغلب بشكل عنيف وبشدة وعند درجة حرارة الغرفة) مع كل العناصر باستثناء  $\text{O}_2$  و  $\text{N}_2$  والغازات النبيلة الخفيفة.

## 2. جزيئة الكلور ( $\text{Cl}_2$ )

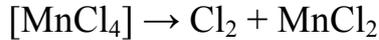
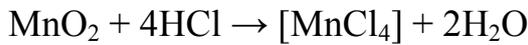
### صناعياً

يعتبر التحليل الكهربائي لمحلول  $\text{NaCl}$  هو من أهم الطرائق المستعملة في الصناعة لتحضير  $\text{Cl}_2$  كما يلي:



### مختبرياً

من أكسدة حامض  $\text{HCl}$  المركز بوساطة أحد العوامل المؤكسدة القوية مثل  $\text{KMnO}_4$  و  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  و  $\text{PbO}_2$  و  $\text{MnO}_2$  وكمثال على ذلك:



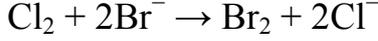
## صفات جزيئة الكلور

وهو غاز أصفر مخضر يذوب باعتدال بالماء ويتفاعل معه، وعند إمرار الغاز في محاليل مخففة من كلوريد الكالسيوم بدرجة الصفر المئوي مكونة بلورات ريشية من هيدريدات الكلور ( $\text{Cl}_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ )

### 3. جزيئة البروم (Br<sub>2</sub>)

#### صناعياً

من أكسدة البروميد إلى البروم باستخدام الكلور كما يلي:



#### مختبرياً

من أكسدة البروميد بوساطة ثاني أكسيد المنغنيز كما يلي:



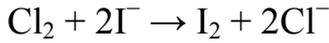
#### صفات جزيئة البروم

هو سائل أحمر غامق كثيف في درجة حرارة الغرفة ويزوب في الماء باعتدال ويمتزج مع المذيبات غير المستقطبة مثل CCl<sub>4</sub> و CS<sub>2</sub> وكذلك يشابه الكلور من حيث تكوين الهيدريدات المتبلورة.

### 4. جزيئة اليود (I<sub>2</sub>)

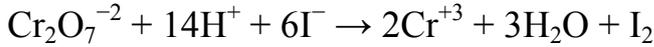
#### صناعياً

من أكسدة اليوديد بالكلور كما يلي:



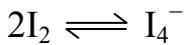
#### مختبرياً

من أكسدة اليوديد بأحد العوامل المؤكسدة مثل Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>-2</sup> كما يلي:



#### صفات جزيئة اليود

وهو مادة صلبة ذات لمعان خفيف ولون أسود وبتسامي ليعطي غازاً بنفسجياً ويزوب بقلّة في الماء وكذلك يذوب في المذيبات غير المستقطبة معطياً محاليلاً بنفسجية حيث يتبلر اليود في هذه المحاليل.



وتكون محاليل اليود في الهيدروكربونات غير المشبعة بنية اللون وكذلك في سائل SO<sub>2</sub> والكحولات والكيوتونات بينما في البنزين تكون بنية اللون ذات لون وردي.

## الهاليدات (Halides)

وتقسم إلى قسمين: 1. الهاليدات الأيونية 2. الهاليدات الجزيئية

### 1. الهاليدات الأيونية (Ionic Halides)

وتتكون مع عناصر زمرة القلوبات (IA) وزمرة القلوبية الترابية (IIA) (ما عدا Li و Be) مكونة هاليدات تساهمية (Covalent halides) وكذلك مع عدد كبير من العناصر الانتقالية مكونة الفلوريدات عادة أكثر أيونية من الهاليدات الأخرى وهذا يعود إلى صغر حجم  $F^-$  وارتفاع ساليته الكهربائية مما يضعف الاستقطابية على عكس أيونات  $Cl^-$  و  $Br^-$  و  $I^-$  التي تكون أكثر قابلية على الاستقطاب بسبب كبر حجمها وقلة ساليته الكهربائية مقارنة بالفلوريدات. ولهذا السبب تكون هاليدات مع الأيونات الموجبة الصغيرة الحجم مثل  $Cu^{+2}$  و  $Hg^+$  و  $Hg_2^{++}$  مكونة هاليدات تساهمية وذلك لكون أن تركيز الشحنة الموجبة عليها يكون عالي بسبب صغر حجمها مما يسهل استقطابها من قبل الأيون السالب وبذلك يحصل تداخل أوربيتالي بين الأيونين مكوناً الأصرة التساهمية.

### ومن صفات الهاليدات ذات الطابع التساهمي

بأنها لا تذوب بالماء مثل  $CuCl_2$  و  $Hg_2Cl_2$  وهاليدات الفضة ما عدا (فلوريد الفضة  $AgF$  لكونه أيوني). بينما في حالة الأكسدة العالية تكون هاليدات تساهمية مثل  $PbCl_4$  و  $SnCl_4$  و  $SnCl_5$  ويعود ذلك أنه في حالة الأكسدة العالية يكون تركيز الشحنة على الأيون الموجب عالي مما يسهل عملية الاستقطاب لها من قبل الأيون السالب وينتج تكوين الأصرة التساهمية.

### 2. الهاليدات الجزيئية (Molecular Halides)

وهي الهاليدات التي تكونها الهالوجينات مع اللافلزات والعناصر الانتقالية في حالة أكسدتها العالية مثل أيونات العناصر الانتقالية صغيرة الحجم مثل  $Cu^{+2}$  و  $Hg^{+2}$  و  $Ag^+$  مكونة هاليدات جزيئية.

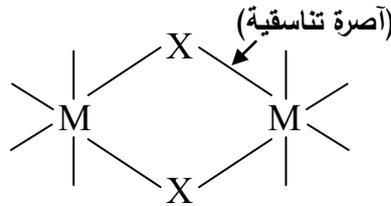
## صفاتها

وهي غازات أو سوائل أو مواد صلبة سهلة التطاير وتترابط جزيئاتها بوساطة قوى فاندرفال الناتجة عن تجاذب ثنائيات الأقطاب (وتسمى الهاليدات الجزيئية أحياناً بالهاليدات التساهمية).

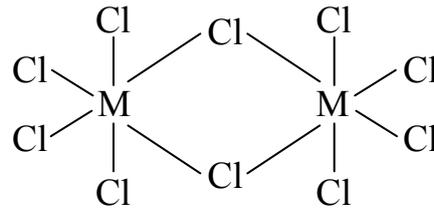
## المميزات التركيبية للهاليدات الجزيئية

إن هذا النوع من المركبات تكون حاوية على جسور هاليدية (Halide Bridges) بحيث يرتبط الهاليد مع ذرتين من ذرات الفلز.

ويكون ارتباط ذرة الهاليد بأصرة تساهمية مع إحدى ذرات الفلز وبأصرة تناسقية يساهم الهاليد فيها بإلكترونين مع الذرة الأخرى كما يلي:



إلا أن الدراسات التركيبية دلت على أن الأصرتين المحيبتين بالهاليدات متشابهين تماماً وبناءً على ذلك فسرت هذه الأواصر بأنها أواصر من نوع أربع إلكترونات وثلاثة (Four electron-three center)  $4e-3c$  كما يلي:



(حيث  $M =$  لا فلز أو عنصر انتقالي في حالة الأكسدة العالية)

## مركبات الهالوجينات مع الأوكسجين (Halides compounds with oxygen)

### ملاحظة

نظراً لوجود الفلور ذي سالبية كهربائية عالية أكبر من الأوكسجين فتسمى مركباتها (بفلوريدات الأوكسجين) وليس بأوكسيد الفلوريد بينما الهالوجينات الأخرى يطلق عليها (بأكاسيد الهالوجينات).

## أ. فلوريدات الأوكسجين

### (1) فلوريد الأوكسجين (Oxygen flouride) OF<sub>2</sub>

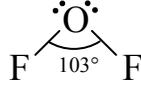
#### تحضيره

من إمرار الفلور في محلول 2% من هيدروكسيد الصوديوم كما يلي:

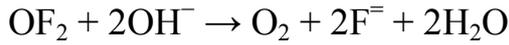


#### صفاته

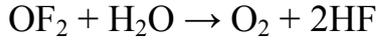
- وهو غاز أصفر فاتح سام وخامل نسبياً وله بنية تشبه بنية جزيئة الماء.



- يمكن مزجه مع الغازات مثل H<sub>2</sub> و CH<sub>4</sub> و CO بدون حدوث أي تفاعل بينما يتحلل مع القواعد كما يلي:



- يتفاعل مع الماء ينتج الأوكسجين و HF كما يلي:



### (2) ثنائي فلوريد ثنائي الأوكسجين (Dioxygen diflouride) O<sub>2</sub>F<sub>2</sub>

#### تحضيره

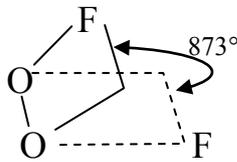
من التفريغ الكهربائي (Electric discharge) لخليط من الأوكسجين والفلور تحت ضغط منخفض وبدرجة حرارة -185 م°.

#### صفاته

- وهو مادة صلبة حمراء-برتقالية اللون.

- غير ثابت ويتفكك إلى أوكسجين و فلور عند درجة -50 م°.

- وهو عامل مؤكسد قوي وتركيبه للجزيئة يشبه تركيب H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.



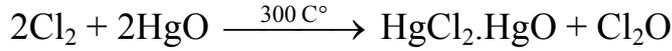
## ب. أكاسيد الكلور (Chloro oxides)

وتمتاز بأن هذه الأكاسيد شديدة الفعالية وغير ثابتة ولها ميل كبير للانفجار تحت ظروف مختلفة.

### (1) أكسيد الكلور (Chloro oxide) $Cl_2O$

#### تحضيره

من تفاعل الكلور مع أكسيد الزئبق في درجة حرارة الغرفة وهو حديث التحضير كما يلي:

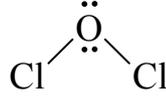


#### صفاته

وهو غاز أصفر-محمّر بدرجة حرارة الغرفة ويذوب في الماء مكوناً حامض الهايپوكلوريك (HOCl) كما يلي:



- له شكل زاوي (منحني) وبصيغة تركيبية متوقعة كما يلي:



- يمكن تسييل أكسيد الكلور عند درجة 4 °م ويتفجر عند تسخينه.

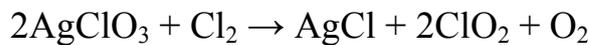
### (2) ثاني أكسيد الكلور (Chloro dioxide) $ClO_2$

#### تحضيره

من اختزال كلورات البوتاسيوم بواسطة حامض الأوكزاليك الرطب أو ثنائي أكسيد الكبريت كما يلي:

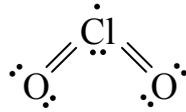


وكذلك يحضر بطريقة أفضل بفعل الكلور على كلورات الفضة كما يلي:



### صفاته

- غاز أصفر بدرجة غليان 10 م°.
- وهو مركب شديد الفعالية والانفجار ويستعمل كعامل مؤكسد ويحتوي على إلكترون منفرد بالرغم من امتلاكه إلكترون منفرد فليس له القابلية على تكوين جزيئة بشكل ثنائية التبلمر (Dimer) حيث يعتقد أن الإلكترون المنفرد غير متمركز على ذرة الكلور فقط بل منتشر على كل الجزيئة.
- يكون شكله زاوي (منحني) وبصيغة تركيبية متوقعة كما يلي:



### (3) سداسي أكسيد ثنائي الكلور (Dichloro hexaoxide) Cl<sub>2</sub>O<sub>6</sub>

#### تحضيره

- بمزج ClO<sub>2</sub> مع الأوكسجين الممزوج بالأوزون عند درجة الصفر المئوي كما يلي:
- $$2\text{ClO}_2 + 3\text{O}_3 \rightarrow \text{Cl}_2\text{O}_6 + 2\text{O}_2$$

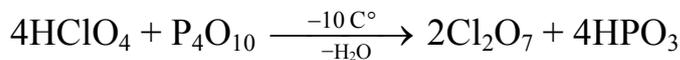
#### صفاته

- سائل ذو لون أحمر درجة انجماده 35 م°.
- وهو عامل مؤكسد قوي جداً ويعتبر أكسيد حامضي من خلال تفاعله مع المحلول القلوي المائي.
- وهو أكسيد غير ثابت ويتحلل إلى ثاني أكسيد الكلور والأوكسجين وتركيبه غير معروف.

### (4) سباعي أكسيد ثنائي الكلور (Dichloro heptaoxide) Cl<sub>2</sub>O<sub>7</sub>

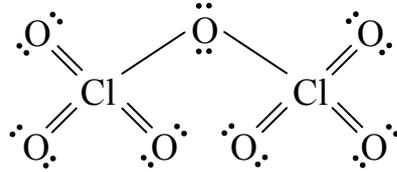
#### تحضيره

- من انتزاع الماء من حامض الكلوريك (VII) بوساطة أكسيد الفسفور (V) كما في المعادلة الآتية:



## صفاته

- سائل زيتي عديم اللون وإنه من أكثر أكاسيد الكلور ثباتاً وصيغته كما يلي:



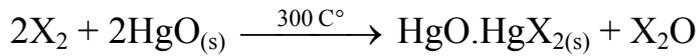
- وهو عامل مؤكسد أضعف من بقية أكاسيدات الكلور ويتفجر عند تسخينه.

## ج. أكاسيد البروم (Bromine oxides)

### (1) أكسيد البروم (Bromine oxide) $\text{Br}_2\text{O}$

#### تحضيره

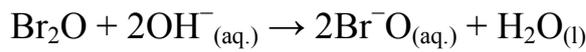
يحضر بالتفاعل ما بين  $\text{Br}_2$  و  $\text{O}_2$  تحت التفريغ الكهربائي وبدرجات حرارة واطئة وكذلك من إمرار الهالوجين فوق أكسيد الزئبق (II) المحضر حديثاً عند درجة 300 م° كما يلي:



#### صفاته

- ذات لون بني غامق بشكل سائل ويتحلل إلى  $\text{Br}_2$  و  $\text{O}_2$  بدرجة 50 م°.

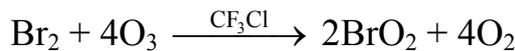
- في المحلول القلوي مكوناً الهايبوهاليت (I) (Halates) كما يلي:



### (2) ثاني أكسيد البروم (Bromine dioxide) $\text{BrO}_2$

#### تحضيره

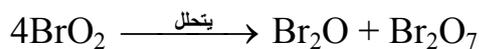
من التفاعل ما بين  $\text{Br}_2$  و  $\text{O}_2$  تحت التفريغ الكهربائي وبدرجات حرارة واطئة وكذلك من اتحاد الأوزون مع البروم في محلول فلوروكربون كما يلي:



#### صفاته

- وهو مادة صلبة صفراء ويكون مستقر فقط تحت درجة -40 م° وغير ثابت عند ارتفاع درجة الحرارة.

- يتجزأ  $\text{BrO}_2$  في ضغط واطئ محرراً  $\text{Br}_2\text{O}$  ومادة صلبة بيضاء من سباعي  
أوكسيد البروم:



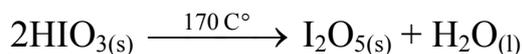
- عامل مؤكسد قوي جداً وقابل للانفجار وخاصة بوجود عوامل مختزلة.

#### د. أكاسيد اليود (Iodine oxides)

##### (1) خماسي أوكسيد ثنائي اليود ( $\text{I}_2\text{O}_5$ (Diiodine pentaoxide))

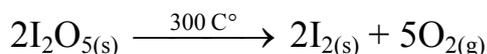
##### تحضيره

من سحب الماء من حامض الأيوديك (V) عند درجة 70 °م مكوناً انهيدريد حامض  
الأيوديك كما يلي:

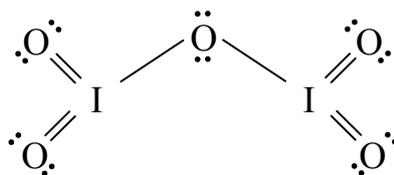


##### صفاته

- وهو مسحوق أبيض ويعتبر الأوكسيد الأكثر استقراراً للهالوجينات ويتجزأ فقط عند  
تسخينه فوق درجة 300 °م كما يلي:



- وهو مادة مؤكسدة قوية جداً وله صيغة تركيبية متوقعة كما يلي:



#### الحوامض الأوكسجينية للهالوجينات (Halogens oxyacids)

وتتكون الحوامض الأوكسجينية للهالوجينات عادة كما هو معروف من ذوبان  
الأكاسيد في الماء.

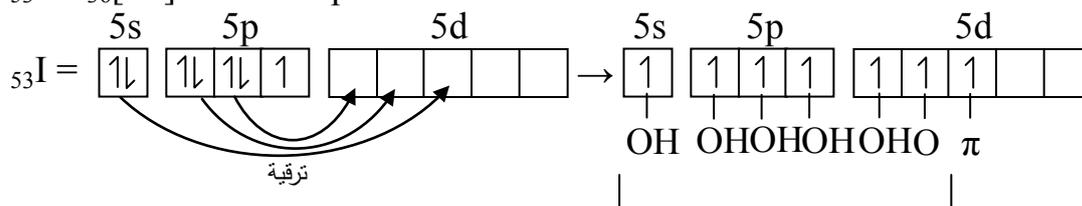
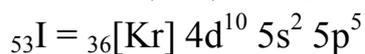
وتعتبر الحوامض الأوكسجينية للكلور من أهم هذه المركبات.

الجدول الآتي يبين بعض الحوامض الأوكسجينية للهالوجينات (ما عدا الفلور فلا  
يكون حوامض أوكسجينية) وهذا يعود لكون الفلور يؤكسد الماء ويحوّله إلى  
أوكسجين حسب المعادل الآتية:

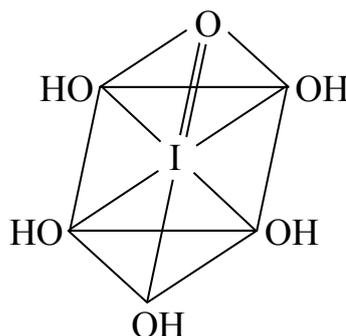


عدد الأكسدة للهالوجين The oxidate number of halogen	اسم الأيون المشتق من الحامض Derivative ion name from acid	اسم الحامض Acid name	صيغة الحامض Acid form
+1	أيون الهايبوهاليت $(XO)^-$ (Hypohalous ion)	حامض الهايبوهالوز (تحت الهالوز) (Hypohalous acid)	HXO .1 X = Cl, Br, I مثل HClO
+1	أيون الهايبوكلوريت $(ClO)^-$ (Hypochlorite ion)	حامض الهايبوكلوروز (Hypochlorous acid)	
+3	أيون الهاليت $XO_2^-$ (Halite ion)	حامض الهالوز (Halous acid)	HXO <sub>2</sub> .2 X = Cl, Br, I مثل HClO <sub>2</sub>
+3	أيون الكلوريت $ClO_2^-$ Chlorite ion	حامض الكلوروز (Chlorous acid)	
+5	أيون الهالات $XO_3^-$ (Halate ion)	حامض الهاليك (Halic acid)	HXO <sub>3</sub> .3 X = Cl, Br, I مثل HClO <sub>3</sub>
+5	أيون الكلورات $ClO_3^-$ (Chlorate ion)	حامض الكلوريك (Chloric acid)	
+7	أيون البيرهالات $XO_4^-$ (Perhalate ion)	حامض البيرهاليك (فوق الهاليك) (Perhalic acid)	HXO <sub>4</sub> .4 X = Cl, Br, I مثل HClO <sub>4</sub>
+7	أيون البيركلورات $ClO_4^-$ (Perchlorate ion)	حامض البيركلوريك (Perchloric acid)	

### حامض الأورثوبيرايوديك $(OH)_5IO$ أو $H_5IO_6$ (Ortho periodic acid)



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



## أنواع الحوامض للكlor هي

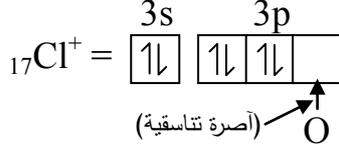
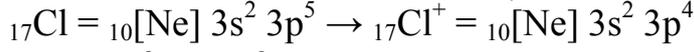


وبفقدان البروتونات  $(-\text{H})^+$  تتكون الأيونات السالبة للحوامض الأوكسجينية:



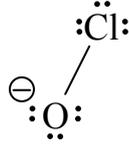
دراسة الصيغ التركيبية لكل حامض من حوامض الكلوريد كما يلي:

### 1. أيون الهايبوكلوريت ( $\text{ClO}^-$ Hypochlorite ion)

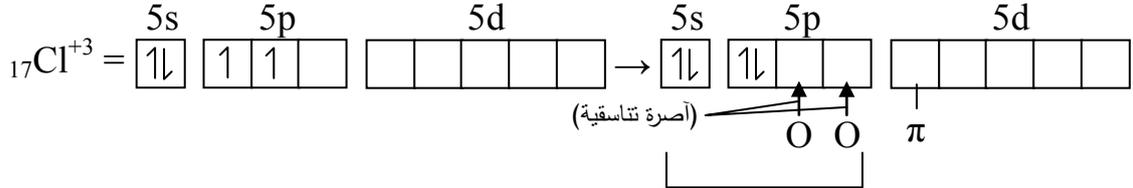
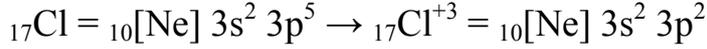


نوع التهجين ( $sp^3$ ) والشكل الهندسي (مستقيم)

$p.e = 3$  ,  $\delta = 1$  ,  $\pi = 0$



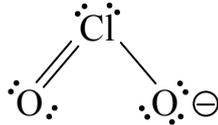
### 2. أيون الكلوريت ( $\text{ClO}_2^-$ Chlorite ion)



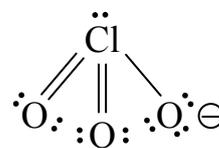
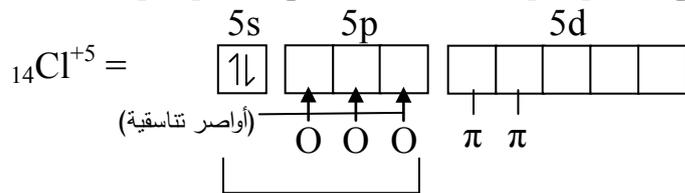
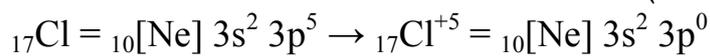
نوع التهجين ( $sp^3$ ) والشكل الهندسي (زاوي)

V-shape

$p.e = 2$  ,  $\delta = 2$  ,  $\pi = 1$



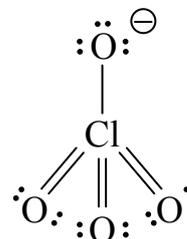
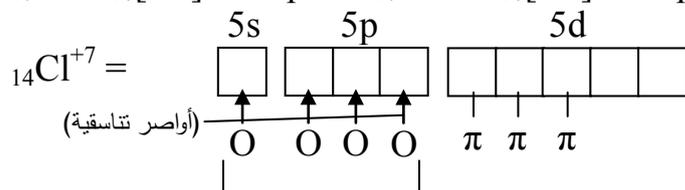
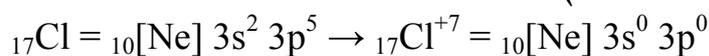
### 3. أيون الكلورات (Chlorate ion) $\text{ClO}_3^-$



نوع التهجين ( $sp^3$ ) والشكل الهندسي (هرم مثلثي القاعدة)

$$p.e = 1, \delta = 3, \pi = 2$$

### 4. أيون البيركلورات (Perchlorate ion) $\text{ClO}_4^-$



نوع التهجين ( $sp^3$ ) والشكل الهندسي (هرم مثلثي القاعدة)

$$p.e = 0, \delta = 4, \pi = 3$$

من الملاحظ أن ذرة الكلور لها تهجين ( $sp^3$ ) مكوناً أربع أواصر من نوع  $\sigma$  مع ذرات الأوكسجين ولها شكل رباعي السطوح.

أما قصر الأصرة Cl-O والصفات الأخرى التي تتفق مع الأواصر الثنائية فيعزى إلى التداخل بين أوربيتالات d الفارغة لذرة الكلور مع أوربيتالات 2p المملوءة لذرات الأوكسجين وتكوين ما يسمى بأصرة ( $p_\pi-d_\pi$ ) وهذا النوع من الأواصر له دور مهم في كيمياء المركبات المتكونة مع لا فلزات الدورة الثالثة وتشمل (Cl و S و P و Si) ومع لا فلزات الدورة الثانية وتشمل (F و N و O) ومن المعروف أن لا فلزات الدورة الثانية لا تمتلك أوربيتالات d فارغة فليس بإمكانها تكوين مثل هذه الأواصر أي إنها تستطيع أن تكون أواصر مزدوجة أخرى بالاستعانة بأوربيتالات s و p.

تتواجد الهالوجينات بشكل جزيئات وليس بشكل ذرات وهذا يعزى إلى التركيب الإلكتروني للهالوجينات ( $ns^2 np^5$ ) فإنها تحتاج إلى إلكترون واحد لتصل إلى ترتيب

الغاز النبيل لذلك تتأصر تساهمياً مع ذرة أخرى لكي تصل إلى ذرة الغاز النبيل مثل  $\text{Cl}_2$ .

### مركبات الهالوجينات البينية (Interhalogen compounds)

إن ثبات الهالوجين الثنائية لتكوين أواصر تساهمية من أزواج الإلكترونات ويمكن أن يكون سبباً لتكوين جزيئات بين ذرات الهالوجينات المختلفة لذلك تكون الهالوجينات فيما بينها مركبات من نوع  $\text{XX}_n^-$  حيث أن:

$$n = \text{عدد فردي}$$

$X^-$  = الهالوجين الخفيف أي (الهالوجين الذي يكون فيه العدد الذري قليلاً)

$X$  = الهالوجين الثقيل أي (الهالوجين ذو العدد الذري الكبير)

وبناءً على ذلك:

(1) يكون عدد ذرات الهالوجين في المركبات البينية هو عدد زوجي دائماً.

(2) تكون جميع الإلكترونات المتأصرة وغير المتأصرة مزدوجة مما يفسر خواصها الدايمغناطيسية.

(3) جميع الهالوجينات البينية هي عبارة عن فلوريدات ما عدا:

كلوريد البروم ( $\text{BrCl}$ )

كلوريد اليود ( $\text{ICl}$ )

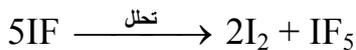
ثالث كلوريد اليود ( $\text{ICl}_3$ )

بروميدي اليود ( $\text{IBr}$ )

وسيتم التطرق إلى شرح هذه المركبات ضمن المجاميع الآتية.

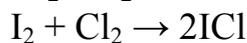
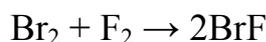
### (أ) مركبات ثنائية الذرة (Diatomic compounds) ( $1 = n$ )

تشمل مثل هذه المركبات ( $\text{ICl}$  و  $\text{IBr}$  و  $\text{BrCl}$  و  $\text{BrF}$  و  $\text{ClF}$ ). أما  $\text{IF}$  (فلورو يوديد) يكون غير معروف لكونه غير مستقر تجاه التأكسد والاختزال الذاتي كما يلي:



## تحضيرها

من تفاعل الهالوجينات مع بعضها البعض مثال:



بينما يحضر CIF من تفاعل الكلور مع  $\text{ClF}_3$  عند درجة (250-300) °م كما يلي:



## خواصها

- (1) تقع خواصها بين خواص الهالوجينات الداخلة في تركيبها.
- (2) تكون أواصرها مستقطبة بعكس أواصر جزيئات الهالوجينات.

## (ب) ثلاثي كلوريد اليود ( $\text{ICl}_3$ Iodine trichloride)

### تحضيره

من تفاعل الكلور المسال مع الكمية القياسية من اليود أو بإضافة كمية أقل من اليود ثم تبخير اليود الزائد.

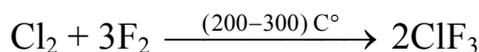
### خواصه

وهو مسحوق برتقالي غير ثابت عند درجة حرارة أعلى من درجة حرارة الغرفة.

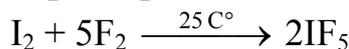
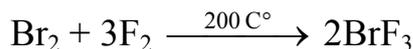
## (ج) فلوريدات الهالوجين (Halogen flourides)

### تحضيرها

يحضر  $\text{ClF}_3$  من تفاعل الفلور والكلور عند درجة حرارة 200-300 °م كما يلي:



وتوجد تحاضير أخرى مثال:



## خواصها

وهي مركبات فعالة جداً وتتفاعل مع الماء والمركبات العضوية بشدة وأحياناً تؤدي

شدة التفاعل إلى الانفجار ويمكن ترتيبها حسب فعاليتها كما يلي:



وإن  $\text{BrF}_3$  و  $\text{IF}_5$  موصلة للتيار الكهربائي وذلك ناتج عن أنها تكون جسور فلوريدية.

## أشكال مركبات الهالوجينات البينية (Structure of inter halogen compounds)

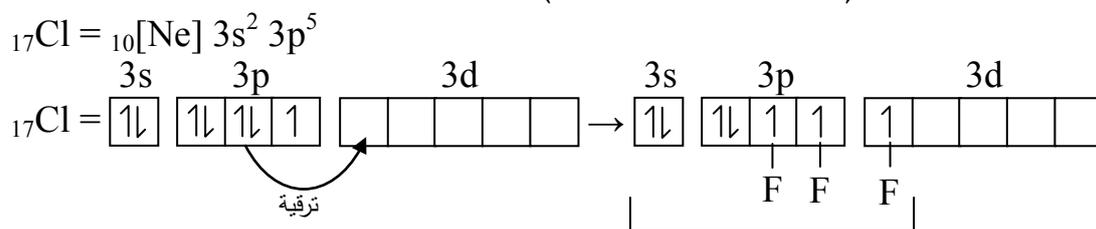
يمكن استنتاج أشكال مركبات الهالوجينات البينية بالاستعانة بنموذج فيشر حسب

قاعدة (VSEPR) أي قاعدة تنافر الأزواج الإلكترونية في الغلاف التكافؤي

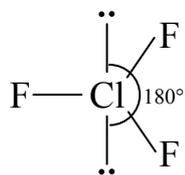
(Valance Shell Electron Pair Repulsion)

### 1. مركبات رباعية الذرة (Tetra atom compounds) ( $n = 3$ )

#### ثالث فلوريد الكلور ( $\text{ClF}_3$ (Trifluoro chloride)

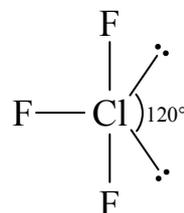


نوع التهجين ( $sp^3d$ ) والشكل الهندسي (ثنائي الهرم المثلثي)



(هذا الشكل مستقر تكون الزاوية

كبيرة  $180^\circ$ )

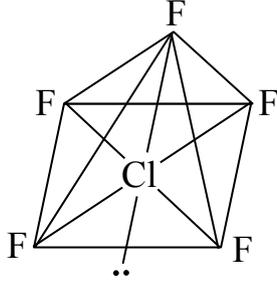
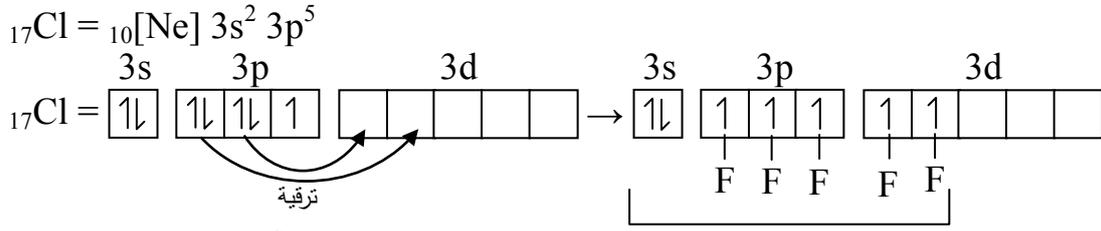


(هذا الشكل غير مستقر لكون الزاوية

صغيرة  $120^\circ$  أي يكون التنافر كبير جداً)

## 2. مركبات سداسية الذرة (Hexa atom compounds) (n = 5)

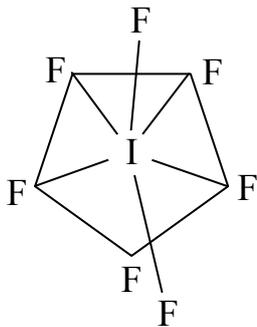
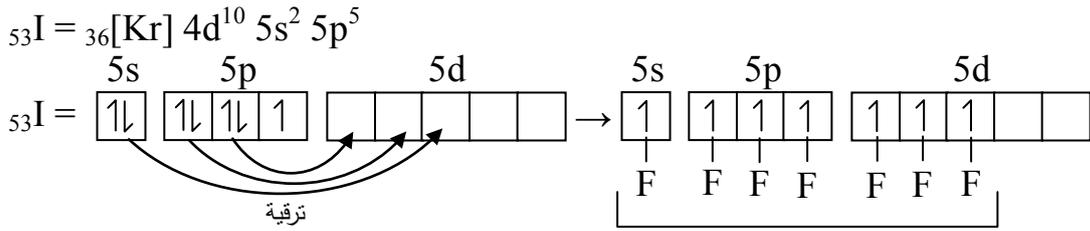
مثال:  $\text{BrF}_5$  و  $\text{ClF}_5$



نوع التهجين ( $sp^3d^2$ ) والشكل الهندسي (هرم مربع القاعدة) وليس ثماني السطوح لعدم دخول المزدوج الإلكتروني.

## 3. مركبات ثمانية الذرة (Octa atom compounds) (n = 7)

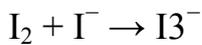
مثال: سباعي فلورو يودييد ( $\text{IF}_7$  Heptafluoro iodide)

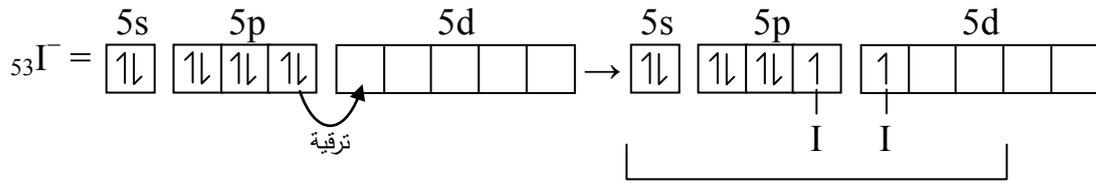
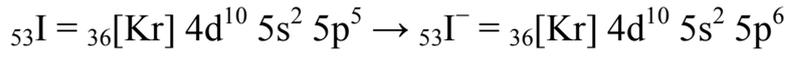


نوع التهجين ( $sp^3d^3$ ) والشكل الهندسي (ثنائي الهرم الخماسي Pentagonal bipyramide).

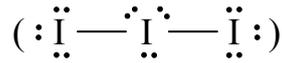
## أيونات البولي هاليد (Polyhalide ions)

من المعروف أن اليود صعب الذوبان في الماء لكنه يذوب بسهولة في محلول يودييد البوتاسيوم ( $\text{KI}$ ) ويعزى ذلك إلى تفاعل اليود مع أيون اليودييد مكوناً أيون اليودييد الثلاثي ( $\text{I}_3^-$ ) كما يلي:

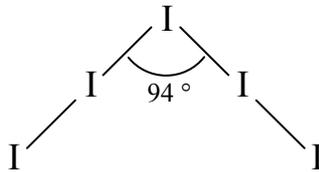




نوع التهجين ( $sp^3d$ ) والشكل الهندسي (مستقيم)



أما الصيغة  $\text{I}_5^-$  (أيون اليوديد الخماسي) ويكون شكله زاوي



**الزمرة الثامنة**  
**زمرة الغازات النبيلة (VIII A)**

جدول يبين التركيب الإلكتروني وحالات الأكسدة لعناصر الزمرة الثامنة

Element	Electron Configuration	Oxidation States
Helium (He)	$1s^2$	0
Neon (Ne)	$2[He] 2s^2 2p^6$	0
Argon (Ar)	$10[Ne] 3s^2 3p^6$	0
Krypton (Kr)	$18[Ar] 3d^{10} 4s^2 4p^6$	0
Xenon (Xe)	$36[Kr] 4d^{10} 5s^2 5p^6$	0
Radon (Rn)	$54[Xe] 4f^{14} 5d^{10} 6s^2 6p^6$	0

سميت هذه الزمرة بالغازات الخاملة سابقاً للاعتقاد السائد آنذاك بأنها عديمة الفعالية الكيميائية نظراً لارتفاع جهود تأينها ولأنها أقل العناصر ألفة إلكترونية وكذلك أطلق على الترتيب الإلكتروني للذرات لهذه الغازات بالترتيب الإلكتروني المستقر. كما أنه كان يطلق عليها أيضاً الغازات النادرة على الرغم من إنها تمثل 1% بالحجم تقريباً من حجم 1.29 من كتلة الغلاف الجوي.

**الخواص العامة لعناصر الزمرة الثامنة**

1. لها ترتيب إلكتروني خارجي مستقر (مغلق) من نوع  $(ns^2 np^6)$ .
2. تمتلك طاقات تأين عالية خاصة في حالة العناصر الخفيفة لها بسبب قرب الإلكترونات من النواة.
3. يكون لها درجات غليان واطئة جداً لعدم وجود أواصر بين الذرات ما عدا قوى فاندرفال في الحالات الصلبة والسائلة. وتزداد درجة الغليان وحرارة التبخر للغازات النبيلة بزيادة العدد الذري.
4. تكون قابلية الغازات النبيلة على تكوين مركبات محدودة جداً. وقد أمكن إجراء بعض التفاعلات للغازات Kr و Xe و Rn مع عناصر ذات سالبية كهربائية عالية مثل F و O فكانت الأواصر المتكونة بين ذرات هذه العناصر و F و O مستقرة.

## وجود الغازات النبيلة

### الهليوم (He)

يعد He من أخف الغازات المعروفة بعد الهيدروجين وثاني أكثر الغازات وفرةً في الكون. فيوجد غاز الهليوم 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 لكون أن الجاذبية الأرضية لهذا الغاز ليست قوية بما فيه الكفاية لإعاقة انفلاته التدريجي باتجاه الفضاء. إضافة إلى ذلك فإن وجود الهليوم في الغلاف الجوي للأرض نتيجة التفكك التلقائي لبعض النظائر المشعة الثقيلة كانهلال نظائر اليورانيوم أو اليورانيوم مع إصدار جسيمات ألفا ( $\alpha$ -Particles) التي تتحول إلى غاز الهليوم أي أن غاز الهليوم يوجد برفقة المعادن التي تحتوي على عناصر باعثة لأشعة ألفا مثل بجيليند (Pitchblend). وإذا كانت الصخور صلبة لا تسمح بنفوذها يبقى الهليوم محصوراً بداخلها (مضغوط) (Occluded helium). كما تعد مكامن الغاز الطبيعي (Natural gas) والحقول الغازية مصدراً لغاز الهليوم حيث تبلغ نسبته 2% وهي المصدر التجاري الرئيسي لهذا الغاز.

### النيون (Ne)

يوجد هذا الغاز بكميات قليلة في الغلاف الجوي للأرض بنسبة 0.0018% حجماً وفي صخور قشرة الأرض ويكون هذا الغاز أخف من الهواء.

### الأركون (Ar)

يوجد Ar طبيعياً في الصخور ويتشكل في الهواء الجوي بنسبة 0.93% حجماً ويعتبر أعلى الغازات النبيلة في نسبة تواجده. ويتم إطلاق الأركون بصفة مستمرة في الغلاف الجوي من انحلال البوتاسيوم في قشرة الأرض وكذلك يوجد Ar في جو المريخ بنسبة 1.6%.

## الكريبتون (Kr)

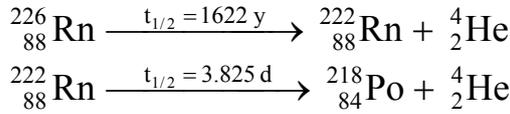
يوجد القليل من غاز الكريبتون في الغاز الطبيعي وفي البراكين، ولكن معظم وجوده يكون في الغلاف الجوي للأرض حيث يوجد بنسبة 0.0001% حجماً.

## الزينون (Xe)

يوجد الزينون بكميات قليلة في الجو بنسبة 0.0000087% حجماً. ويعتبر أقل الغازات النبيلة في نسبة تواجده في الغلاف الجوي للأرض، كما يوجد في جو المريخ بحدود حوالي 0.08 جزء بالمليون.

## الرادون (Rn)

وهو غاز مشع واشتق الرادون من الراديوم لكون أن Rn ناتج من الانحلال الإشعاعي للراديوم مكوناً نظير الرادون  $^{222}\text{Rn}$  وهو من أكثر النظائر استقراراً للرادون وله عمر نصف يساوي 3.825 يوماً:



## مركبات الغازات النبيلة (Compounds of Noble Gases)

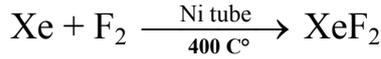
منذ اكتشاف الغازات النبيلة ولأكثر من 65 سنة كان يعتقد بأنها كانت غير تفاعلية ولا تكون مركبات على الإطلاق، ولكن ثبت أن الغازات النبيلة تكون مركبات كيميائية أصيلة باستثناء الهليوم والنيون والأركون لم تعرف لها مركبات حتى الآن بينما نجحت المحاولات في تكوين مركبات للغازات الخاملة مع الأوكسيدات والفلوريدات فقط لعناصر الكريبتون والزينون والرادون.

## 1. مركبات الزينون (II) Xenon (II) compounds (II)

### أ. ثنائي فلوريد الزينون (Xenon (II) difluoride) XeF<sub>2</sub>

#### تحضيره

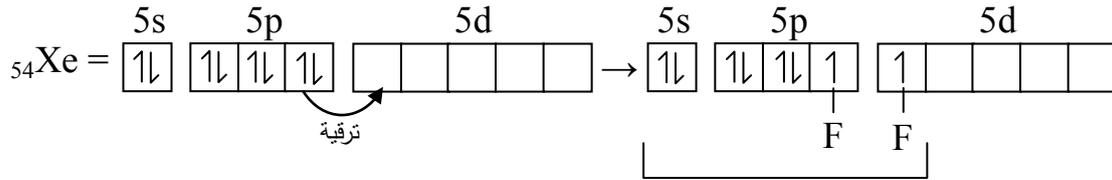
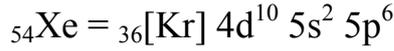
من تسخين الزينون والفلور مع زيادة من غاز الزينون في أنبوب من النيكل عند درجة حرارة 400 م° للحصول على مادة صلبة عديمة اللون كما يلي:



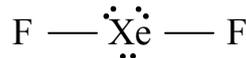
#### خواصه

(1) يمثل XeF<sub>2</sub> مادة بلورية بيضاء اللون عند درجة حرارة الغرفة ولها درجة انصهار 140 م°.

(2) وللتعرف على شكل الجزيئة (Shape of Molecule) كما يلي:



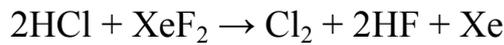
نوع التهجين (sp<sup>3</sup>d) والشكل الهندسي (مستقيم)



(3) وكذلك من خواص XeF<sub>2</sub> بأنه يمتلك صفات مؤكسدة (Oxidizing properties)

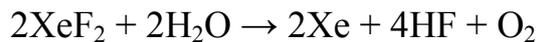
حيث يؤكسد عدد من المركبات ويختزل نفسه إلى Xe مثلاً يؤكسد HCl معطياً

غاز الكلور كما يلي:



(4) ويعاني XeF<sub>2</sub> في تفاعلات التحلل (Hydrolysis reactions) ولا يتغير عند

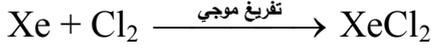
إذابته بالماء أو في المحاليل الحامضية ولكن عند تركه يتحلل ببطأ كما يلي:



## ب. ثاني كلوريد الزينون (Xenon (II) dichloride) XeCl<sub>2</sub>

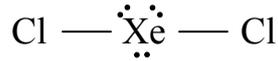
### تحضيره

من خلط الزينون والكلوريد بنسبة 1:2 وتعريض الخليط إلى تفريغ كهروموجي (Microwave discharge) كما يلي:



### خواصه

- (1) وهو مادة صلبة عديمة اللون.
- (2) يعتبر عاملاً مؤكسداً قوياً وعامل كلورة في التفاعلات الكيميائية العضوية.
- (3) وللتعرف على شكل الجزيئة فهي تشابه جزيئة XeF<sub>2</sub> أي مستقيم.



## ج. أوكسيد وهيدروكسيد الزينون (Xenon (II) oxide and hydroxide (II)

اكتشف وجود أوكسيد الزينون في الحالة الغازية XeO<sub>(g)</sub> قبل عام 1962 بطريقة التحليل الطيفي.

### تحضيره

من التحلل المائي أو من تميته ثنائي كلوريد الزينون كما يلي:

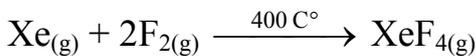
$$2\text{XeCl}_2 + 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Xe}(\text{OH})_2 + \text{XeO} + 4\text{HCl}$$

## 2. مركبات الزينون (Xenon (IV) Compounds (IV)

### أ. رابع فلوريد الزينون (Xenon (IV) tetrafluoride) XeF<sub>4</sub>

### تحضيره

من تسخين خليط من غاز الزينون وغاز الفلور بنسبة 5:1 في إناء مغلق من النيكل تحت ضغط 6 جو ودرجة حرارة 400 °م كما يلي:



## خواصه

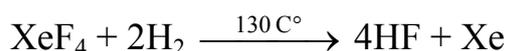
(1) تكون  $\text{XeF}_4$  مادة بلورية بيضاء عند درجة الحرارة الاعتيادية ولها درجة انصهار

$117^\circ \text{م}$  ويكون أقل تبخراً من  $\text{XeF}_6$  ويذوب في  $\text{CF}_3\text{COOH}$ .

(2) يمتلك  $\text{XeF}_4$  صفات مؤكسدة بحيث يؤكسد  $\text{XeF}_4$  عدداً من المركبات ويختزل

نفسه إلى  $\text{Xe}$  مثلاً يختزل  $\text{XeF}_4$  بواسطة الهيدروجين بدرجة حرارة  $130^\circ \text{م}$  كما

يلي:



(3) يتحلل بالماء عند الوسط القاعدي كما يلي:



(4) يعاني  $\text{XeF}_4$  تفاعلات التحلل (Hydrolysis reactions) عند تحلله بالماء أي

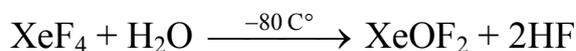
من تفاعل التأكسد والاختزال الذاتي (Disproportionation) مكوناً مركبات صلبة

شديدة الانفجار مثل  $\text{XeO}_3$ .

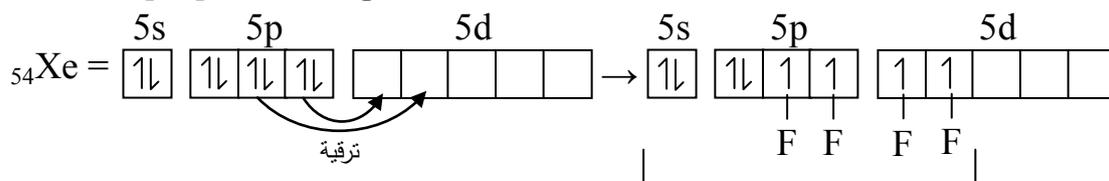
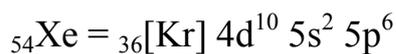


بينما تحلل المركب  $\text{XeF}_4$  عند درجة حرارة  $-80^\circ \text{م}$  معطياً أوكسي ثنائي فلورايد

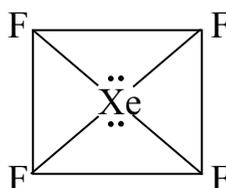
الزينون ( $\text{XeOF}_2$  Xenon oxydifluoride) كما يلي:



(5) للتعرف على الشكل للجزيئة  $\text{XeF}_4$  كما يلي:



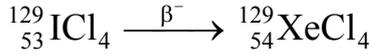
نوع التهجين ( $sp^3d^2$ ) والشكل الهندسي (مربع مستوي Square Planar)



ب. رابع كلوريد الزينون (IV) (Xenon (IV) tetrachloride)  $\text{XeCl}_4$

تحضيره

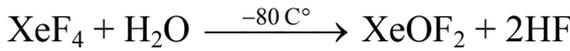
من الفحص الطيفي فقد تكون من التحلل الإشعاعي لرابع كلوريد اليود نتيجة القصف بأشعة  $\beta^-$  السالبة كما يلي:



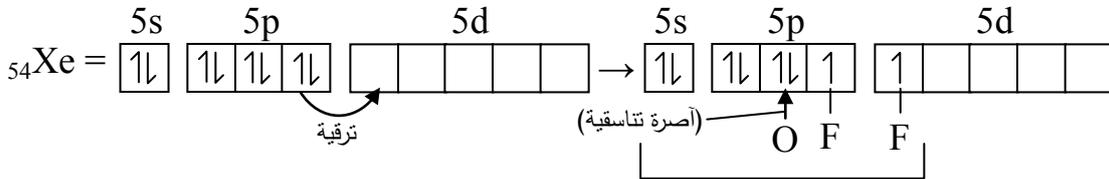
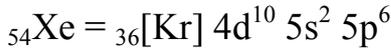
ج. ثنائي فلوريد أوكسيد الزينون (IV) (Xenon (IV) oxide difluoride)  $\text{XeOF}_2$

تحضيره

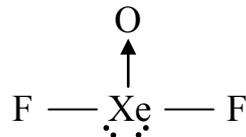
وهو مادة صلبة صفراء اللون براقية يتكون من تمييه رباعي فلوريد الزينون في درجة حرارة  $-80^\circ\text{C}$  كما في المعادلة الآتية:



للتعرف على شكل جزيئة  $\text{XeOF}_2$  كما يلي:



نوع التهجين ( $sp^3d$ ) والشكل الهندسي (ثنائي الهرم المثلي)



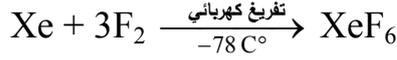
وبذلك فإن  $\text{XeOF}_2$  يشابه تماماً بنية كل من ثلاثي فلوريد الكلور ( $\text{ClF}_3$ ) وثلاثي فلوروم البروم ( $\text{BrF}_3$ ) والزاوية ( $\text{F-Xe-F}$ ) تساوي  $90^\circ$ .

### 3. مركبات الزينون (VI) (Xenon (VI) Compounds)

أ. سادس فلوريد الزينون (VI) (Xenon (VI) hexafluoride)  $\text{XeF}_6$

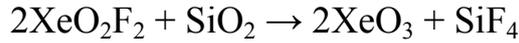
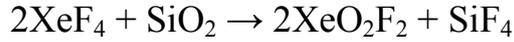
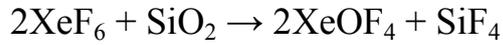
#### تحضيره

من التفريغ الكهربائي لخليط من غاز الفلور وغاز الزينون في درجة -78 °م وتكون نسبة  $\text{Xe:F}_2$  تساوي 1:3 كما يلي:

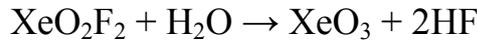
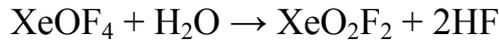
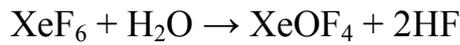


#### خواصه

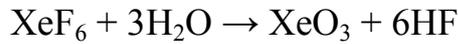
(1) يكون  $\text{XeF}_4$  مادة صلبة بيضاء بشكل بلورات شفافة عند درجة حرارة الغرفة ودرجة غليانه 75.6 °م ودرجة انصهاره مساوياً 49.5 °م مكوناً سائلاً اصفر.  
(2) يعتبر  $\text{XeF}_6$  أقل استقراراً من كل  $\text{XeF}_2$  و  $\text{XeF}_4$  ولهذا لا يمكن تخزينه في أوان زجاجية أو كوارتزية بسبب حدوث تفاعل تدريجي (Stepwise interaction) بينه وبين ثاني أكسيد السليكون الموجود في تركيب الزجاج والكوارتز لتكوين  $\text{XeO}_4$  و  $\text{XeO}_3$  كما في المعادلات الآتية:



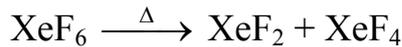
(3) يتأثر  $\text{XeF}_6$  بالماء مكوناً  $\text{XeOF}_4$  و  $\text{XeO}_2\text{F}_2$  و  $\text{XeO}_3$  كما يلي:



وعند تفاعل  $\text{XeF}_6$  مع وفرة من الماء يتكون  $\text{XeO}_3$  فقط كما يلي:



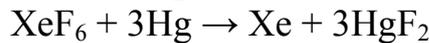
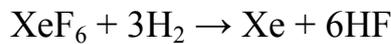
(4) يتأثر  $\text{XeF}_6$  بالتسخين الشديد فيتجزأ إلى  $\text{XeF}_2$  و  $\text{XeF}_4$  كما يلي:



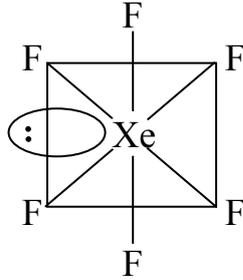
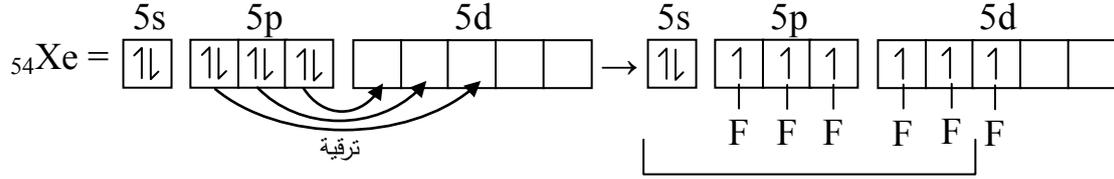
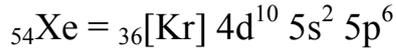
(5) يسلك  $\text{XeF}_6$  كعامل مؤكسد قوي بحيث يتفاعل مع الهيدروجين بشدة مكوناً غاز

الزينون وغاز فلوريد الهيدروجين ومع الزئبق مكوناً فلوريد الزئبق وغاز الزينون كما

يلي:



(6) للتعرف على شكل جزيئة XeF<sub>6</sub> كما يلي:



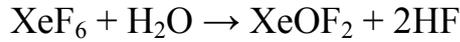
نوع التهجين ( $sp^3d^3$ ) والشكل الهندسي (ثماني السطوح مشوه Distorted octahedral)

ب. رابع فلوريد أوكسيد الزينون (VI) (Xenon (VI) oxide tetrafluoride)



تحضيره

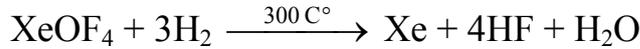
من تفاعل سادس فلوريد الزينون مع الماء كما يلي:



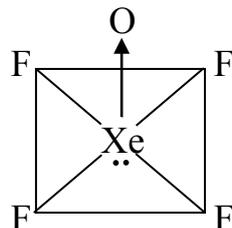
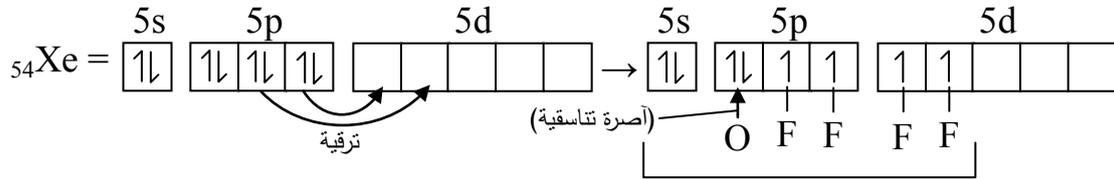
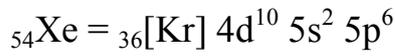
خواصه

(1) وهو سائل متطاير عديم اللون ومادة صلبة عند درجة 245 كلفن.

(2) يختزل XeOF<sub>4</sub> بالهيدروجين إلى غاز الزينون عند درجة 300 م° كما يلي:



(3) للتعرف على شكل جزيئة XeOF<sub>4</sub> كما يلي:

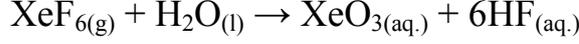


نوع التهجين ( $sp^3d^2$ ) والشكل الهندسي (هرم مربع القاعدة Square pyramidal)

### ج. ثلاثي أوكسيد الزينون (VI) (Xenon (VI) trioxide) $\text{XeO}_3$

#### تحضيره

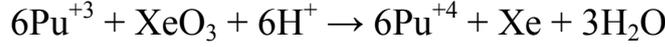
من التحلل لسادس فلوريد الزينون في وفرة من الماء كما يلي:



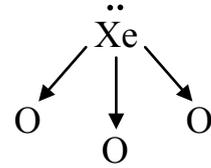
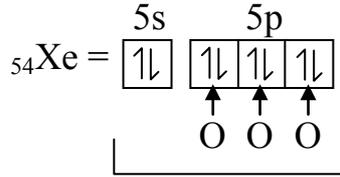
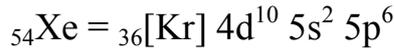
#### خواصه

(1) مركب صلب غير متطاير وعديم اللون وهو مادة حساسة متفجرة خطيرة ولها نفس تأثير T.N.T.

(2) وهو عامل مؤكسد قوي في المحلول المائي ويؤكسد  $\text{Pu}^{3+}$  إلى  $\text{Pu}^{4+}$  بوجود أيونات  $\text{H}^+$  كما يلي:



(3) للتعرف على شكل جزيئة  $\text{XeO}_3$  كما يلي:



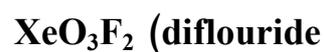
التهجين ( $sp^3$ ) والشكل الهندسي (هرم مثلثي القاعدة)

### 4. مركبات الزينون (VIII) (Xenon (VIII) Compounds)

#### أ. ثماني فلوريد الزينون (VIII) (Xenon (VIII) octafluoride) $\text{XeF}_8$

تبين المعلومات المتوفرة في الوقت الحاضر أن ثماني فلوريد الزينون غير معروف على الرغم من إمكانية تحضيره لأنه غير مستقر حرارياً في الظروف الاعتيادية.

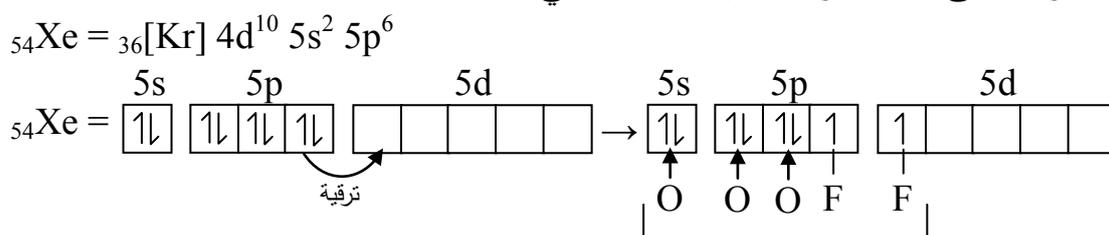
ب. ثنائي فلوريد ثلاثي أكسيد الزينون (VIII) ( Xenon (VIII) trioxide )



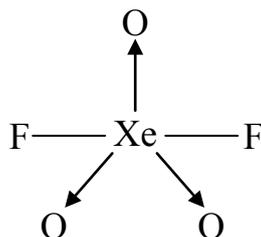
**تحضيره**

من تفاعل سداسي فلوريد الزينون ( $\text{XeF}_6$ ) وبرزينات الصوديوم ( $\text{Na}_4\text{XeO}_6$ ) يتكون رباعي أكسيد الزينون ( $\text{XeO}_4$ ) بكميات قليلة جداً بالإضافة إلى ( $\text{XeO}_3\text{F}_2$ ) ويتطاير كل من المركبين بدرجة حرارة -78 °م، ويعتبر  $\text{XeO}_3\text{F}_2$  أكثر تطايراً من  $\text{XeO}_2\text{F}_2$ .

وللتعرف على شكل جزيئة  $\text{XeO}_3\text{F}_2$  كما يلي:



نوع التهجين ( $sp^3d$ ) والشكل الهندسي (ثنائي الهرم المثلي)



ج. رباعي أكسيد الزينون (VIII) ( Xenon (VIII) tetraoxide )  $\text{XeO}_4$

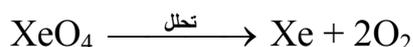
ويعتبر كل من  $\text{XeO}_4$  و  $\text{XeO}_3\text{F}_2$  المركبان الوحيدان المعروفان لغاز الزينون في حالة الأكسدة الثمانية في الوقت الحاضر.

**تحضيره**

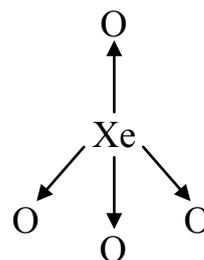
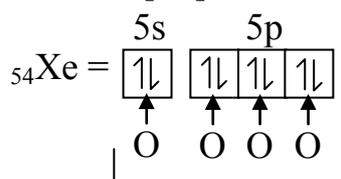
من تفاعل حامض الكبريتيك المركز المبرد بدرجة -5 °م ويكتف  $\text{XeO}_4$  المتحرر في أوان مبردة بالنيتروجين السائل.

## خواصه

(1) وهو مادة صلبة صفراء اللون متسامية بدرجة -78 °م ويتحلل إلى غاز الزينون وغاز الأوكسجين مصحوباً بانفجار شديد قبل الوصول لدرجة الصفر المئوي كما يلي:



(2) للتعرف على شكل جزيئة XeO<sub>4</sub> كما يلي:



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

## د. الزينات الثمانية (البرزينات) (Xenon (VIII) (Perxenate)

### تحضيرها

(وهي أحسن مثال لمركبات الزينون (VIII).

حضرت لأول مرة من تميه سداسي فلوريد الزينون في وسط يحتوي على هيدروكسيد الصوديوم المركز حيث يتحرر غاز الزينون وتترسب برزينات الصوديوم. ويمكن تمثيل عملية التمييه في المعادلة الآتية:



### خواصها

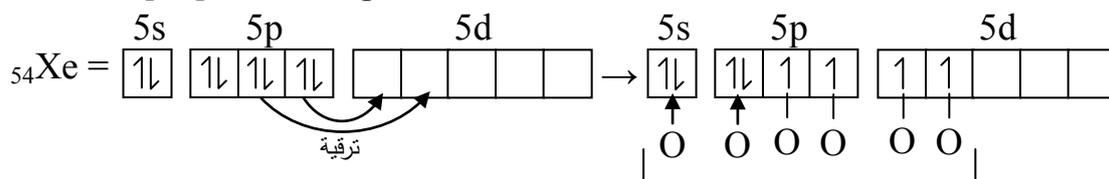
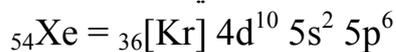
(1) وهي مواد صلبة عديمة اللون مستقرة حرارياً وتتحول أملاح الصوديوم المتميه إلى غير متميهة في درجة حرارة 100 °م وتتحلل فجأة بدرجة 360 °م.

(2) تعتبر محاليل أملاح الفلزات القلوية قاعدية نتيجة تحرر مول واحد من الهيدروكسيد لكل مول من الملح المذاب كما يلي:

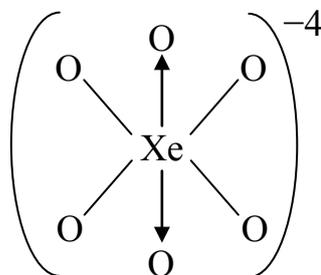


(3) تعتبر محاليل البرزينات عوامل مؤكسدة قوية جداً وسريعة حيث يتحول الزينون الثماني (VIII) إلى الزينون السداسي (VI) Xe ويتأكسد أيون اليوديد بوساطتها إلى عنصر اليود في وسط قاعدي.

(4) للتعرف على الشكل الهندسي لبرزينات الصوديوم المتميئة كما يلي:



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



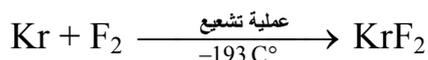
### مركبات الكريبتون (Krypton Compounds)

من أهم مركبات الكريبتون

#### ثنائي فلوريد الكريبتون (II) ( $\text{KrF}_2$ Krypton difluoride)

تحضيره

من تشعيع خليط من غاز الكريبتون والفلور بأشعة كاما ( $\gamma$ ) أو الأشعة فوق البنفسجية (U.V) في درجة حرارة واطئة أو بالتفريغ الكهربائي بسبب عدم الاستقرار كما في المعادلة الآتية:



خواصه

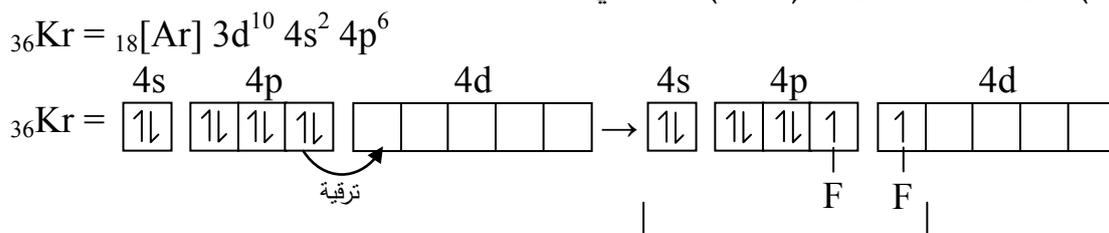
(1) وهو مادة صلبة عديمة اللون في الحالة الصلبة والبخارية ويتحلل تلقائياً في درجات حرارة أوطأ بكثير من درجة حرارة الغرفة.

(2) يعتبر  $KrF_2$  عامل فلورة (Flourinating agent) ذو فعالية عالية وذلك لعدم استقراره حرارياً.

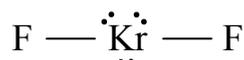
(3) يتأثر بالماء محرقاً غاز الكريتون وغاز الأوكسجين وفلوريد الهيدروجين كما يلي:



(4) لدراسة شكل جزيئة ( $KrF_2$ ) كما يلي:



نوع التهجين ( $sp^3d$ ) والشكل الهندسي (مستقيم)

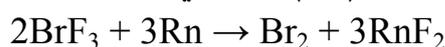


**فلوريدات الرادون (Radon Flourides)**

**$RnF_2$  (Radon (II) diflouride) (II) ثنائي فلوريد الرادون**

**تحضيره**

من تفاعل  ${}^{222}Rn$  مع الفلور (فلوريدات الهالوجين) ما عدا ( $IF_5$ ) كما يلي:



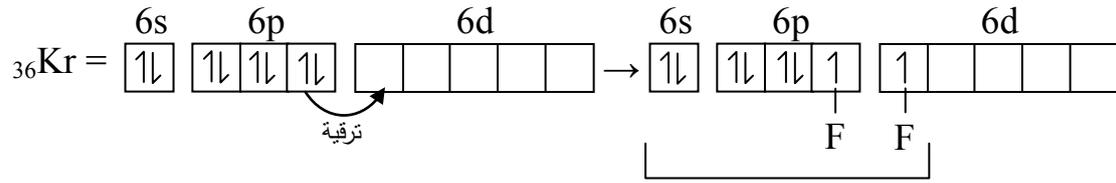
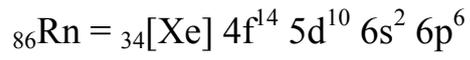
**خواصه**

(1) مادة صلبة بيضاء اللون ولها فعالية مشابهة تماماً لفعالية  ${}^{222}Rn$  ويتحلل بدرجة فوق  $250^\circ C$  وتحت ضغط واطئ.

(2) يتفاعل  $RnF_2$  مع الماء محرقاً غاز الرادون ذو فعالية قليلة غير كافية لتكوين أكاسيد الرادون كما يلي:



(3) للتعرف على الصيغة التركيبية لجزيئة  $\text{RnF}_2$ :



نوع التهجين ( $sp^3d$ ) والشكل الهندسي (مستقيم)

