

أسس الكيمياء غير العضوية

أ . د محمد مجدي عبد الله واصل

أسس الكيمياء غير العضوية

أ. د محمد مجدى عبد الله واصل

أستاذ الكيمياء - كلية العلوم

جامعة الأزهر

دار الفجر للنشر والتوزيع

أسس الكيمياء غير العضوية

أ . د محمد مجدي عبد الله واصل

رقم الإيداع

١٤٧٩٦

الترقيم الدولي I.S.B.N

977 - 358 - 098 - 9

حقوق النشر

الطبعة الأولى ٢٠٠٩

جميع الحقوق محفوظة للناشر

دار الفجر للنشر والتوزيع

؛ شارع هاشم الأثغر - النزهة الجديدة - القاهرة

ت : (00202) 26246252 ف : (00202) 26246265

لا يجوز نشر أي جزء من الكتاب أو اختزان مادته بطريقة الاسترجاع أو نقله على أي نحو أو بأي طريقة سواء كانت إلكترونية أو ميكانيكية أو بخلاف ذلك إلا بموافقة الناشر على هنا كتابة ومقوماً .

الإهداء

إلى روح أبي وأمي.....

إلى زوجتي وأولادي.....

إلى أحفادي: نور الدين..... ومحمد.....

إلى كل طلاب العلم.....

في مصر والعالم العربي.....

المؤلف

أ . د محمد مجدي عبد الله واصل

بِسْمِ اللّٰهِ الرَّحْمٰنِ الرَّحِیْمِ

" رَبَّنَا لَا تُؤَاخِذْنَا إِنْ نَسِينَا أَوْ أَخْطَانَا "

صدق الله العظيم

اللهم ذكرني ما نسيت

وعلمني ما جهلت

وانفعني بما علمتني

يا رب

الرجال أربعة

- رجل يدري ويدري أنه يدري ..
فذلك عالم .. فاتبعه —وه ...
- ورجل يدري ولا يدري أنه يدري ..
فذلك نائم .. فأيقظ —وه ...
- ورجل لا يدري ويدري أنه لا يدري ..
فذلك مسترشد .. فأرشده ..
- ورجل لا يدري ولا يدري أنه لا يدري ..
فذلك جاهل .. فرفضوه ...

المقدمة

كان اكتشاف القانون الدوري عام 1969 بواسطة العالم الروسي (مندليف) . أهم حدث في تاريخ الكيمياء بعد ثبوت النظرية الذرية والجزئية . حيث اعتبر ذلك فاتحه عهد جديد للكيمياء حدد طرق تطور هذا العلم لعشرات السنين القادمة .

واعتمادا علي القانون الدوري وضع (مندليف) تصنيفاً للعناصر الكيميائية بشكل جدول دوري ، مما ساعد كثيراً علي دراسة خواص العناصر الكيميائية ، كما لعب دوراً كبيراً في تطور علم بناء المادة فيما بعد .

ولقد لاحظ (مندليف) ، بعد ترتيبه كافة العناصر حسب تزايد كتلتها الذرية ، أن العناصر المتشابهة كيميائياً تقع علي مسافات منتظمة فيما بينها ، وبذلك تتكرر معظم خواصها دورياً ضمن مجموعات من هذه العناصر .

وحين وضع (مندليف) جدولته علي أساس اكتشافه للقانون الدوري ، كان العديد من العناصر لا يزال مجهولاً بعد . فقد كان عنصر السكندنيوم الذي يقع في الدور الرابع غير معروف وقتئذ . وقد كان التيتانيوم يلي الكالسيوم من حيث الكتلة الذرية ، إلا أنه لم يكن ممكناً وصفه بعد الكالسيوم مباشرة . ولهذا تخطي (مندليف) خانة واحدة أي انه ترك مكاناً شاغراً بين الكالسيوم والتيتانيوم .

وعلي نفس القياس ترك في الدور الرابع بين الزنك والزرنيخ مكانين شاغرين يشغلها حالياً عنصري الجاليوم والجرمانيوم . ولقد تأكدت تنبؤات (مندليف) بشكل واضح جداً خلال السنوات الخمسة عشرة التالية . إذ

اكتشفت العناصر الثلاثة التي توقعها (مندليف) . وبهذا كان اكتشاف الجاليوم والسكانديوم والجرمانيوم بمثابة نصر عظيم للقانون الدوري .

ولقد لعب الجدول الدوري دوراً هاماً في تعيين التكافؤ والكتل الذرية لبعض العناصر . وفي الوقت الحاضر لا يزال القانون الدوري المبدأ الرائد والموجه في الكيمياء . فبناء عليه حضرت صناعات في السنوات الأخيرة عناصر ما وراء اليورانيوم ، التي تقع بعد اليورانيوم في الجدول الدوري . كما ساعد التطور اللاحق للعلم . اعتماداً علي القانون الدوري في فهم بناء المادة بشكل أكثر عمقاً مما كان ممكناً أيام (مندليف) ، كما أعطت نظرية بناء الذرة التي وضعت في القرن العشرين القانون الدوري وضوحاً أكثر عمقاً .

ولقد لعب اكتشاف النشاط الإشعاعي ودراسته فيما بعد دوراً كبيراً في إيجاد الطبيعة المعقدة للذرة والتعرف علي بنيتها . كما أقترح بعد ذلك (رذرفورد) في عام 1911 مخطط لبناء الذرة والذي سماه بالنموذج النووي لذرة . ولقد أعطي هذا الاكتشاف تأكيد جديد علي ترتيب العناصر في الجدول الدوري . كما كان خطوة هامة نحو التعرف علي بناء الذرة . وانطلاقاً من النموذج النووي للذرة . وضع (بوهر) نظريته . فباعتماده علي نظرية الكم للطيف الذرية توصل الي نتيجة مفادها أن طاقة الإلكترون في الذرة لا يمكن أن تتغير بصورة مستمرة بل علي شكل قفزات أي بصور منقطعة .

هذا وبالرغم مما طرأ علي نظرية (بوهر) من تطوير وإضافات أجراها (سمر فيلد) ، وعلماء آخرون إلا أنها لم تستطيع تفسير بعض الخصائص الطيفية الهامة عند الذرات المتعددة الإلكترونات وحتى عند ذرة

الهيدروجين . ثم حدث تطور هائل بعد ذلك ، وتم وضع الجدول الدوري الحديث للعناصر .

ونحن نرى أن دراسة خواص العناصر هي الأساس النظري في دراسة الكيمياء غير العضوية . وانطلاقاً من هذا المبدأ فقد ركزنا علي دراسة كل العناصر كاملة (الموجودة في الجدول الحديث) . ويقع هذا الكتاب في احدي عشر باباً كأساس لدراسة الكيمياء غير العضوية . وهذه الأبواب هي (صفات العناصر الدورية ، الهيدروجين ، عناصر المجموعة الأولى ، عناصر المجموعة الثانية ، عناصر المجموعة الثالثة ، عناصر المجموعة الرابعة ، عناصر المجموعة الخامسة ، عناصر المجموعة السادسة ، عناصر المجموعة السابعة ، عناصر المجموعة الثامنة) بالإضافة الي الباب الحادي عشر وهو أسئلة عامة ، ويحتوي الكتاب علي أكثر من 200 سؤال حول كل أسس الكيمياء غير العضوية . واسأل الله العلي العظيم أن أكون بهذا الجهد المتواضع قد وفقت في عرض هذا الموضوع بما يتناسب وحاجة المكتبة العربية الي كتب في الكيمياء غير العضوية يحتاج إليها طلاب الجامعات المصرية والعربية والمعاهد العليا وكذلك الباحثين في مجال الكيمياء غير العضوية . والله ولي التوفيق .

المؤلف

أ.د. محمد مجدى عبد الله واصل

الباب الأول

صفات العناصر الدورية

الباب الأول

" صفات العناصر الدورية "

أولاً : مقدمة :-

ان الخطوة الأولى في بدء تصنيف العناصر هي التي وضعها (دوبراينر) . فقد وجد أن هناك عناصر معينة يمكن أن تدرج في مجموعات **groups** يتألف كل منها من ثلاث عناصر ذات صفات كيميائية متشابهة . كما لاحظ أيضاً أنه عند ترتيب عناصر المجموعة الواحدة وفقاً لزيادة أوزانها الفردية فان الوزن الفردي للعنصر الثاني في المجموعة يساوي الوسط الحسابي تقريباً للوزنين الفرديين للعنصرين الآخرين . وقد عرفت هذه المجموعات بثلاثيات (دوبراينر) والتي نجد بعضاً منها فيما يلي :

Cl	35	Ca	40	Li	7	S	32
Br	80	Sr	88	Na	23	Se	79
I	127	Ba	137	K	39	Te	128

والمملول الأساسي لهذه الثلاثيات هي أنها أوجدت فكرة مجموعات العناصر ذات الصفات المتشابهة والتي هي دالة إلى حد ما للوزن الذري .

بعد ذلك لاحظ (نيولاندز) أنه عند ترتيب العناصر المعروفة آنذاك حسب تزايد أوزانها الذرية ، لاحظ بأن العنصر الثامن يشابه العنصر الأول في صفاته وهكذا إعادة حصول صفات مشابهة بعد كل سبعة عناصر . وقد أسمى (نيولاندز) تكرار هذه الصفات أو هذه العلاقات بقانون الثمانيات . وفيما يلي جدول نيولاندز :

(1) H	(2) Li	(3) Be	(4) B	(5) C	(6) N	(7) O
(8) F	(9) Na	(10) Mg	(11) Al	(12) Si	(13) P	(14) S
(15) Cl	(16) K	(17) Ca				

وقد أختيرت العناصر السبعة عشر الأولى لأن قانون الثمانية ينطبق عليها بصورة جيدة . حيث أن العناصر الموجودة في نفس الخط العمودي من جدول نيولاندر هي ذات صفات متشابهة . وكل عنصر فيها مفصول ومتباعد عن العنصر الذي يليه بسبع عناصر .

وعلى الرغم من تعدد أشكال التصنيف التي قدمت سابقاً فإن أغلب الفضل في تطوير التصنيف الدوري للعناصر يكون للعالم الكيميائي الروسي (مندليف) وللفيزيائي الألماني (لوثر ماير) . لقد أبدكر هذان الرجلان كل علي أفراد ، وبنفس الوقت تقريباً ، تصنيفين شاملين مبيين علي مدي واسع من الصفات الكيميائية والفيزيائية .

حيث يبني تصنيف مندليف بدرجة رئيسية علي السلوك الكيميائي للعناصر ، في حين يعتني تصنيف لوثر ماير بالصفات الفيزيائية لها ، لكنهما توصلا تقريباً إلي نفس النتائج التي شكل منها القانون الدوري الذي ينص علي " أن صفات العناصر ومركباتها هي دوال دورية لأوزانها الذرية " .

وبعد ذلك حضر (مندليف) جدولاً أدرج فيه العناصر المعروفة لحد ذلك الوقت مرتبة في صفوف عمودية وحسب تزايد أوزانها الذرية ، كان من نتائجها أن العناصر التي تقع في صفوف أفقية تمثل عناصر ذات سلوك كيميائي متشابه وتكون مجموعة من مجاميع الجدول الدوري . ولقد ترك (مندليف) في جدولهِ أماكن أو فراغات للعناصر التي لم يتم اكتشافها . وهذه الأماكن أو الفراغات لا تشير إلي نوع العنصر المفقود (الذي لم يكتشف) فحسب وإنما تشير أيضاً إلي صفاته الكيميائية التي تشبه صفات عناصر مجموعته . وفي الجدول الآتي قسم من جدول مندليف المبني .

I		II		III		IV		V		VI		VII		VIII	
A	B	A	B	A	B	A	B	A	B	A	B	A	B	A	B
H															He
1															4
Li		Be			B		C		N		O		F		Ne
8.9		9			10.8		12		14		16		19		20.2
Na		Mg			Al		Si		P		S		Cl		Ar
23		24.3			27		28.1		31		32.1		35.5		39.9
K		Ca					Ti								
39.1		40.1					47.9								

ونجد أن عنصر السكندنيوم Sc الذي يأتي بعد الكلسيوم هو أحد العناصر الذي تتبأ (منديل) بموقعه حيث لم يكن مكتشفاً وهو الذي حدد صفاته وخصه وزنه الذري 45 وبالفعل فقد تم إكتشاف عنصر السكندنيوم وكان وزنه الذري 44.96 . ونلاحظ في هذا الجدول أيضاً أن مجموعة العناصر VIII B لم تكن معروفة في زمن مندليف وعند أكتشافها بعد حوالي عشرين عاماً أحتلت نفس الموقع . وقد تتبأ أيضاً بموقع كل من عنصري الجاليوم Ga والجرمانيوم Ge . وفيما يلي مقارنة للصفات الكيميائية والفيزيائية التي تتبأ بها مندليف لعنصر الجرمانيوم مثلاً مقارنة بالصفات الكيميائية والفيزيائية المعروفة عن هذا العنصر في الوقت الحاضر . كما بالجدول التالي :-

في الوقت الحاضر	تخمينات مندليف	
رمادي أبيض	رمادي غامق	اللون
72.59	72	الوزن الذري
5.35	5.5	الكثافة (جم / سم)
13.5	13	الحجم الذري (سم - نرة)
0.074	0.073	الحرارة النوعية (سعر / جم / درجة مئوية)
GeO ₂	XO ₂	صيغة الأوكسيد
4.703	4.7	كثافة الأوكسيد (جم / سم)
GeCl ₄	XCl ₄	صيغة الكلوريد
86	نون 100 مئوية	درجة غليان الكلوريد
1.844	1.9	كثافة الكلوريد (جم / سم)

وتعد الصفات الدورية للعناصر في الوقت الحاضر دوال دورية لأعدادها الذرية وليس لأوزانها الذرية ، وهذا استنتاج لم يتسن لمندليف التوصل إليه ، حيث لم يكتشف البروتون الا في عام 1902 م ، ولم تحدد الأعداد الذرية الا في عام 1913 م من قبل (موسلي) وبمرور السنوات فقد تغيرت أشكال الجدول الدوري التي كان منها الشكل القصير والشكل الطويل والشكل الحلزوني والشكل الحلزوني ثلاثي البعد ، وأشكال أخرى غيرها .

مما تقدم ينص القانون الدوري على ما يلي :-

ان الصفات الكيميائية والفيزيائية للعناصر ومركباتها هي دوال دورية لأعدادها الذرية . وهذا يعني أنه عندما ترتب العناصر حسب نظام ازدياد أعدادها الذرية ، وتدرس الصفات الكيميائية أو الفيزيائية لكل عنصر حسب هذا الترتيب ، يلاحظ حصول تشابهات دورية متكررة بين كل عنصر والعنصر الذي يقع تحته . ومن ترتيب جميع العناصر حسب هذا النظام يتكون الجدول الدوري كما بالشكل التالي ، وهو يتألف من دورات تضم العناصر المرتبة بصورة أفقية ، أما العناصر التي تتشابه في صفاتها الفيزيائية والكيميائية فتسمى بالمجامع وهي توجد بشكل أعمدة كما يلي :

Period	Group Ia	Group IIa	Group IIIa	Group IVa	Group Va	Group VIa	Group VIIa	Group VIII	Group Ib	Group IIb	Group IIIb	Group IVb	Group Vb	Group VIb	Group VIIb	Group O
1	H														I	Z
2	Li	Be													II	He
3	Na	Mg													III	
4	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	36
5	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd						36
6	Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	86
7	Fr	Ra	Ac													86

58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71
Lanthanide series 4/	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100	101	102	103
Actinide series 5/	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr

ويتألف الجدول الدوري من سبع دورات وهي . الدورة القصيرة جداً تليها دورتان قصيرتان ثم دورتان طويلتان فدورتان طويلتان جداً . تتألف الدورة الأولى ، وهي الدورة القصيرة جداً ، من عنصرين فقط وهما الهيدروجين والهيليوم . أما الدورات اللاحقة فتتألف من ثمانية عناصر لكل من الدورتين القصيرتين ، وثمانية عشر عنصر لكل من الدورتين الطويلتين . وأثنى وثلاثين عنصراً للدورة الطويلة جداً ، أما الدورة السابعة وهي الدورة الطويلة جداً الثانية فهي لم تكتمل حتي الآن وتحتوي علي سبعة عشر عنصراً ، وبهذا يكون المجموع الكلي لعدد عناصر الجدول الدوري 103 عنصراً . وباستثناء الدورة الأولى فإن كل دورة أخرى تبدأ بعنصر ينتمي إلي مجموعة العناصر القلوية (المجموعة IA) وتنتهي بغاز نادر (مجموعة الصفر) ، أي أن الدورة الواحدة تبدأ بعنصر فلزي فعال وتنتهي بعنصر غازي خامل عديم اللون . والعنصر الذي يسبق الغاز النادر في كل دورة ، باستثناء الدورة الأولى ، هو عنصر لافلزي شديد الفاعلية ينتمي إلي مجموعة الهالوجينات (المجموعة VII A) . وهناك نمط عام في الدورات التي تلي الدورة الأولى وهو ابتداء الدورة بعنصر قلوي ، وتغيير الخواص من عنصر إلي آخر ، وتلاشي الصفات الفلزية ، وتنامي الصفات اللافلزية ، حتي الوصول إلي عنصر لافلزي من عناصر الهالوجينات ذي الفعالية الشديدة ، وإكمال الدورة بعنصر لغاز نادر . وبما أن الجدول الدوري يصنف العناصر حسب صفاتها الكيميائية ، وبما أن الصفات الكيميائية تتحدد بالتركيب الإلكتروني للعناصر ، فعند ذلك يمكن القول أن الجدول الدوري يصنف العناصر حسب تراكيبها كما هو موضح أدناه :

العنصر	التركيب الإلكتروني	المجموعة	التركيب الإلكتروني لمدار التناقص
3Li	$1S^2 2s^1$	I A	ns^1
4Be	$1S^2 2s^2$	II A	ns^2
5B	$1S^2 2s^2 2P^1$	III B	$ns^2 np^1$
6C	$1S^2 2s^2 2P^2$	IV B	$ns^2 np^2$
7N	$1S^2 2s^2 2P^3$	V B	$ns^2 np^3$
8C	$1S^2 2s^2 2P^4$	VI B	$ns^2 np^4$
9F	$1S^2 2s^2 2P^5$	VII B	$ns^2 np^5$

ثانياً : مجموعات الجدول الدوري :

1- العناصر القلوية (المجموعة IA : Fr , Cs , Rb , K , Na , Li)

وهي عناصر لينة ذات درجات انصهار منخفضة وكثافة منخفضة ، ولها ميل شديد لتكوين أيونات موجبة أحادية تتفاعل بشدة مع أوكسجين الهواء . وتزداد فاعليتها ابتداءً من الليثيوم إلى السيزيوم بازدياد العدد الذري وتفاعلها مع الماء شديد جداً . والقواعد الناتجة عن هذا التفاعل قواعد قوية وعناصر هذه المجموعة عوامل مختزلة قوية ، وهي تفقد بريقها عند تعريضها للهواء .

2- العناصر القلوية الترابية (المجموعة IIA : Ra,Ba ,Sr ,Ca ,Mg ,Be)

عناصر أكثر صلابة وأكثر كثافة من العناصر القلوية . وهي تكون أيونات ثنائية الشحنة الموجبة بسهولة . غير أن فعاليتها أقل من فعالية العناصر القلوية . هيدروكسيدات قليلة الذوبان بالماء . باستثناء $Ba(OH)_2$ فهو معتدل الذوبان بالماء وتعد هذه الهيدروكسيدات ذات قوي قاعدية متوسطة .

3- مجموعة البورون (المجموعة IIIB : Tl , In , Ga , Al , B)

لجميع هذه العناصر ميل لتكوين أيونات ثلاثية الشحنة الموجبة بالرغم من كون الأيون B^{+3} عديم الاستقرار الا انه تعرف له مركبات عديدة بحالة التأكسد هذه الأوكسيدات . ولهذه المجموعة صفات حامضية وأخري قاعدية .

4- مجموعة الكربون (المجموعة IV B : Pb , Sn , Ge , Si , C)

عناصر هذه المجموعة لها ميل لتكوين حالة التأكسد +4 وللكربون ميل أضعف لتكوين حالة التأكسد هذه ، في حين يكون للرصاص ميل شديد لتكوينها . والرصاص في هذه المجموعة هو العنصر الفلزي . وهذا مثال واضح لما سبق ذكره من أن الصفات الفلزية تزداد نزولاً في المجموعة الواحدة ، أي بازدياد العدد الذري والكربون في هذه المجموعة عنصر لافلزي . أما السليكون والجرمانيوم مهما من أشباه الفلزات

والصفات اللافلزية الوحيدة للقصدير هي في احدي صوره المسماه بالقصدير الرمادي وأوكسيدات العناصر الأثقل فهي ذات صفات أمفوتيرية .

5- مجموعة النيتروجين (المجموعة VB : Bi , Sb , As , P , N)

تحتوي هذه المجموعة علي عنصر فلزي واحد فقط هو عنصر البزموت الذي يعد من أثقل عناصر مجموعته . والنيتروجين والفسفور من العناصر اللافلزية . أما الزرنيخ والأنتيمون من أشباه الفلزات . وتتراوح حالات تأكسد هذه المجموعة بين $3- : 5+$ لأوكسيدات النيتروجين والفسفور والزرنيخ صفات حامضية تتناقص حسب ازدياد العدد الذري لهذه العناصر الثلاثة أما أوكسيد الأنتيمون والبزموت فهما متغيران .

6- مجموعة الأوكسجين (المجموعة VI B : Po , Te , Se , S , O)

تحتوي هذه المجموعة علي ثلاثة عناصر لا فلزية هي الأوكسجين والكبريت والسلينيوم وتحتوي علي عنصرين من أشباه الفلزات هما عنصا التوليريوم والبولونيوم . وحالات التأكسد لهذه العناصر تتراوح بين $2-$ الي $6+$ يكون الكبريت والسلينيوم أوكسيدات حامضية . أما أوكسيدات التوليريوم فهي أمفوتيرية .

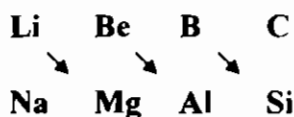
7- مجموعة الهالوجينات (المجموعة VII B : At , I , Br , Cl , F)

جميع عناصر هذه المجموعة ذات صفات لا فلزية قوية . وجميعها ايضا عناصر فعالة وأكثرها فعالة هو عنصر الفلور ، هايدريداتها ذات صفات حامضية ، وتعتبر الأحماض HCl ، HBr ، HI من الأحماض القوية ، بينما يعتبر HF نو صفات حامضية معتدلة . جميع أوكسيدات الكلور والبروم واليود ذات صفات حامضية . وعناصر هذه المجموعة عوامل مؤكسدة جيدة وتتفاعل بشدة مع الفلزات ، وتستطيع إزاحة أغلب اللافلزات الأخرى من مركباتها .

8- مجموعة الغازات النادرة (مجموعة الصفرة Rn , Xe , Kr , Ar , Ne , He)

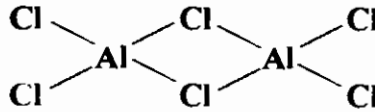
وهي عناصر خاملة كيميائياً تقريباً وفي الأونة الأخيرة فقط أمكن تحضير بعض مركبات العناصر ذات الأعداد الذرية العالية منها . وجزئيات هذه العناصر أحادية الذرة بخلاف ما عليه في الغازات الأخرى حيث تكون جزئيات ثنائية الذرة . والقوي التي تفصل ذرات هذه العناصر ضعيفة جداً ، ومقارنة فهي بين ذرات الرادون أقوى ما يمكن ، لكنها بين ذرات . الهيليوم أضعف ما يمكن ، ولهذا السبب يصعب تكثيف هذه الغازات ، ويوصف سلوكها عند الظروف العادية من ضغط ودرجة حرارة بالمعادلة العامة للغازات المثالية .

بالإضافة الي تشابه عناصر المجموعة الواحدة في سلوكها الكيميائي والفيزيائي ، فقد وجد ان لعناصر الدورة الثانية وخاصة عناصر **B , Be , Li** صفات كيميائية تشابه الصفات الكيميائية للعنصر الثاني في المجموعة التي تلي ، ويعرف مثل هذا التشابه بالتشابه القطري كما يلي :



ويعزي هذا التشابه إلي كون الجهد الأيوني **Ionic potential** للعنصرين المعينين متساوياً تقريباً ، والجهد الأيوني أو ما يسمى بكثافة الشحنة **Charge density** هو عبارة عن نسبة شحنة الأيون الي نصف قطره ، فمثلاً ان نصف قطر أيون البريليوم يساوي 0.31 أنجستروم وان جهده الأيوني يساوي 6.4 وهذا الجهد يساوي تقريباً الجهد الأيوني للألمونيوم $6.0 = \frac{+3}{0.5}$ ولهذا السبب تتشابه الصفات الكيميائية الي حد ما لهذين العنصرين . كما تشابه الصفات الكيميائية لعنصري البرون والسليكون لهذا السبب . وكذلك لعنصري الليثيوم والمغنسيوم . فمثلاً ينوب كلوريد الليثيوم **LiCl** في الكحول الأيثلي كثنويان كلوريد المغنسيوم فيه ، في حين أن بقية كلوريدات عناصر مجموعة الليثيوم لا تنوب في الكحول الأيثلي والمركبان

$AlCl_3$, $BeCl_2$ كلاهما من المركبات الصلبة المتطايرة ، يكونان في طورهما البخاري جزيئات بوليمرية ثنائية Al_2Cl_6 و Be_2H_4 dimers ذات تركيب جسري مثل :



في حين لا تكون بقية كلوريدات عناصر المجموعة الثانية هذا التركيب الجسري ، وتنصهر في درجات الحرارة العالية .

ثالثاً : الصفات الدورية للعناصر في الجدول الدوري :-

درجة الانصهار :

تزداد درجة انصهار العناصر خلال الدورة الواحدة ، وتبلغ نهايتها العظمي عند عنصر ينتمي إلي المجموعة الرابعة ثم تأخذ بعدها بالتناقص ، وكذلك الحال بالنسبة لدرجة الغليان كما في المثال الآتي :

العنصر	Ar	Cl	S	P	Si	Al	Mg	Na
درجة الانصهار	189-	101-	119	44	1410	659	651	978°C
درجة الغليان	186-	35-	445	280	2355	2270	1107	883°C

اتحاد العناصر مع الأوكسجين :

تزداد قابلية اتحاد عناصر الدورة الواحدة مع الأوكسجين لتكوين الأوكسيدات من حالة التأكسد +1 في عنصر ينتمي للمجموعة الأولى . أنتهاءً بحالة التأكسد +7 لعنصر ينتمي إلي المجموعة السابعة .

الأوكسيد	Cl ₂ O ₇	SO ₃	P ₂ O ₅	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	Na ₂ O
عدد التأكسد	7+	6+	5+	4+	3+	2+	1+

ويلاحظ في هذه الأوكسيدات أنها تبدأ بأكثرها قاعدية وتنتهي بأكثرها حامضية . حيث أن أوكسيد الألومونيوم في هذا المثال ذو سلوكين ، حامضي يتفاعله مع القواعد ، وقاعدي يتفاعله مع الأحماض ، وهو لهذا السبب يصنف مع الأوكسيدات الامفوتيرية نقل الصفات الأيونية لهذه الأوكسيدات ابتداءً من أوكسيد الصوديوم ، وتنتمي الصفات التساهمية لتبلغ أقصاها في نهاية أكاسيد الدورة .

ويفسر هذا التدرج في تغير صفات الأوكسيدات من قاعدية أو أيونية في بداية الدورة إلى حامضية أو تساهمية في نهاية الدورة علي ضوء فرق كهروسالبية **Electronegativity** الأوكسجين والعنصر الذي يرتبط به ، علي اعتبار أن كهروسالبية الأوكسجين تساوي 3.5 ونجد أن فرق الكهروسالبية هي :

Cl ₂ O ₇	SO ₃	P ₂ O ₅	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	Na ₂ O
0.5	1.0	1.4	1.7	2.0	2.3	2.6

ويتضح من هذه الفروق ما يأتي :

كلما كان الفرق كبير بين كهروسالبية الذرتين المرتبطتين ازدادت قطبية المركب الناتج فتزداد بذلك أيضاً صفاته الأيونية . وان تناقص فرق الكهروسالبية من يسار الدورة إلى يمينها يشير بوضوح إلى تنامي الصفات بنفس الإتجاه .

ويبدو واضحاً أن تغير صفات الأكاسيد في الدورة الواحدة من أيونية إلى تساهمية له تأثير مماثل على الصفات الفيزيائية لهذه الأكاسيد . لناخذ على سبيل المثال درجات انصهارها وهي كما يلي :

Na_2O	MgO	Al_2O_3	SiO_2	P_2O_5	SO_3	Cl_2O_7
920° C	2900	1040	1610	360	17	20-

ويلاحظ أن لأوكسيد الصوديوم Na_2O وأوكسيد المغنسيوم MgO درجات انصهار عالية لأنهما مركبان أيونان ذوا طاقة عالية للشبكية البلورية ، وتكون درجة انصهار أوكسيد المغنسيوم أعلى من درجة انصهار أوكسيد الصوديوم وذلك يرجع إلى كون أيون المغنسيوم ثنائي الشحنة الموجبة وان طاقة شبكية البلورية أعلى من طاقة الشبكية البلورية لأوكسيد الصوديوم (الصوديوم أحادي الشحنة الموجبة) . كما يلاحظ أيضاً أن درجة انصهار أوكسيد الألومونيوم Al_2O_3 أقل من درجة انصهار أوكسيد المغنسيوم على الرغم من كون الألومونيوم بحالة التأكسد +3 ومرجع هذا الاختلاف هو ظهور كمية قليلة من الصفات التساهمية في الرابطة $\text{Al} - \text{O}$ وتستمر الصفات التساهمية في التنامي إلى إلى ان تبلغ أشدها في سابع أوكسيد ثنائي الكلوريد Cl_2O_7 ، ويقابل هذا التنامي في الصفات التساهمية نقصان مستمر في درجات انصهار أكاسيد الدورة الواحدة .

ان ما ذكر عن تغير درجات أكاسيد الدورة الثالثة يصدق على الدورات الأخرى للعناصر غير الانتقالية فمثلاً تلاحظ التغيرات الآتية في الدورات إليها .

Li_2O	BeO	B_2O_3	CO_2	N_2O_5	O_2	OF_2	الدورة الثانية
1427	2550	450	56-	32	229-	224-	
K_2O	CaO	Ga_2O_3	GeO_2				الدورة الرابعة
350	2600	1725	1116				

ان جميع العناصر ، باستثناء الغازات النادرة ذات الأوزان الذرية المنخفضة ، تكون الأوكسيات . وهي لهذا السبب كثيرة جداً ويمكن تصنيفها استناداً الي تفاعلها مع الماء إلي ثلاثة أقسام وهي :

1- الأوكسيات الأيونية .

2- الأوكسيات التساهمية .

3- الأوكسيات ذات الصفات المشتركة .

وكما هو متوقع تتكون الأوكسيات الأيونية من قبل العناصر القلوية والقلوية الترابية أما الأوكسيات التساهمية فتتكون من قبل اللافلزات والعناصر الإنتقالية ويكون عدد من العناصر الثقيلة الأخرى أوكسيات تعد الروابط فيها ذات صفات مشتركة مع روابط الأوكسيات الأيونية والأوكسيات التساهمية . ويتفاعل كثير من الأوكسيات مع الماء مكونة الهيدروكسيات وهذه تعرف غالباً بالأحماض والقواعد . تتفاعل الأوكسيات الأيونية مع الماء منتجة القواعد ، أما الأوكسيات التساهمية فتنتج الأحماض والأوكسيات ذات الصفات المشتركة بينهما لا تتفاعل مع الماء إلي درجة محسوسة ولهذا يجب أن تحضر هيدروكسياتها بطريقة أخرى ، وتظهر هذه الهيدروكسيات أحياناً صفات مميزة لكلا الأحماض والقواعد . وهي تسمى بالهيدروكسيات الأمفوتيرية .

وتتكون الأوكسيات التساهمية من العناصر التي تستطيع أن تعطي حالات تأكسد عالية وموجبة ، وذلك مثل الأوكسيات Cl_2O_7 , Sb_2O_5 , SO_2 , CO_2 وإذا استطاع عنصر ان يكون أكثر من أوكسيد واحد ، فإن الأوكسيد ذا الصفات التساهمية الأكبر منهما هو الذي يكون العنصر فيه بحالة التأكسد الأعلى . ولهذا فإن خماسي أوكسيد الزرنيخ As_2O_5 ذو صفات تساهمية (ذو صفات حامضية) أكثر منها في ثلاثي أوكسيد الزرنيخ As_2O_3 وكذلك في سلسلة أوكسيات الكروم يلاحظ ان CrO_3 ذو صفات حامضية والأوكسيد Cr_2O_3 ذو صفات (أمفوتيرية) أما الأوكسيد

CrO فهو ذو صفات قاعدية . ان حالات التأكسد في سلسلة أوكسيدات الكروم المذكور أعلاه هي $6+$, $3+$, $2+$ علي التوالي .

وتكون الصفات التساهمية أكثر وضوحاً في الأوكسيد عندما يكون الأيون الموجب صغير الحجم نتيجة للاستقطاب . وتبعاً لذلك لو قارنا مثلاً بين الأوكسيد الذي يكونه كل من أيون البريليوم Be^{+2} وهو صغير الحجم . وأيون الباريوم Ba^{+2} وهو كبير الحجم نسبياً . ونجد أن أوكسيد البريليوم **BeO** ذو صفات تساهمية أوضح من الصفات التساهمية لأوكسيد الباريوم **BaO** كما نجد أيضاً أن هيدروكسيد البريليوم **Be(OH)₂** ذو صفات حامضية في حين نجد أن هيدروكسيد الباريوم **Ba(OH)₂** ذو صفات قاعدية قوية .

ويمكن استعمال هذه القاعدة للحكم علي أي الأوكسيدين اللذين يكونهما العنصر الواحد أكثر حامضية من الآخر . فمن الطبيعي أن نصف قطر الأيون لحالة التأكسد الأعلى هو أقصر من نصف قطر الأيون لحالة التأكسد الأقل لنفس العنصر . وهذا يؤدي بنا إلي الاستنتاج أيضاً بأن الأوكسيد لحالة التأكسد الأعلى هو أكثر حامضية من الأوكسيد لحالة التأكسد الأقل لنفس العنصر . وتزداد قابلية اتحاد عناصر السدورة الواحدة مه الهيدروجين لتبلغ أقصاها عند عنصر ينتمي إلي المجموعة الرابعة ثم تناقص بعد ذلك إلي نهاية الدورة .



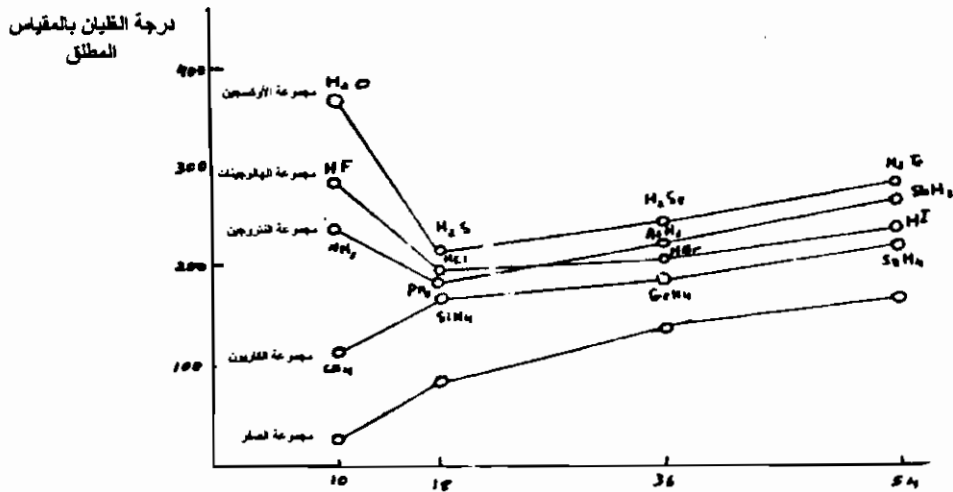
وتبدأ الدورة بالهيدريدات الأيونية . اذ يكون عدد تأكسد الهيدروجين فيها -1 . أي ان الهيدروجين فيها يحمل الشحنة السالبة . وتنتهي الدورة بالهيدريدات التساهمية القطبية حيث تشكل ذرة الهيدروجين فيها القطب الموجب للجزيئة ، وعدد تأكسده فيها يساوي +1 تزداد قطبية الرابطة في الهيدريدات التساهمية بازدياد فرق الكهروسالبية بين الهيدروجين والعنصر الذي يرتبط معه لتبلغ أقصاها في نهاية الدورة . أما عند عنصر السيلكون ففرق الكهروسالبية بينه وبين الهيدروجين ضئيل جداً بحيث تكون رابطةها ضعيفة القطبية .

وتسلك الهيدريدات الأيونية مثل هايدريد الصوديوم أو هايدريد المغنسيوم سلوك قواعد قوية وخاصة عند تفاعلها مع الماء . أما الهيدريدات التساهمية وخاصة في نهاية الدورة فتسلك سلوك أحماض قوية مثل HCl في نهاية الدورة الثالثة HF في نهاية الدورة الثانية وهايدريد الألمنيوم AlH_3 أمفوتيري كأوكسيد الألمنيوم ، فهو ذو صفات حامضية عند تفاعله مع القواعد و ذو صفات قاعدية عند تفاعله مع الأحماض .

وتميل درجات انصهار الهيدريدات وكذلك درجات غليانها للإختفاض من يسار الدورة الي يمينها وذلك لأن الهيدريدات الأيونية في بداية الدورة هي مركبات صلبة ذات شبكيات بلورية طاقتها عالية بعكس الهيدريدات التساهمية التي تكون بحالة غازية في نهاية الدورة . فدرجة انصهار هايدريد الليثيوم مثلاً تساوي 688 درجة مئوية ، في حين تكون درجة انصهار فلوريد الهيدروجين في نهاية دورة هايدريد الليثيوم فتساوي 83 درجة مئوية .

يبين الشكل التالي تغير درجات غليان هايدريدات بعض دورات العناصر والتي بدورها تلقي ضوءاً علي تغيرها ضمن مجاميع الجدول الدوري . يلاحظ في هذا الشكل ازدياد درجة غليان المجموعة الواحدة بازدياد الأوزان الجزيئية لهايدريداتها لكنه في مجموعات النيتروجين والهالوجينات والأوكسجين يلاحظ أن لهايدريد العنصر الأول من كل مجموعة درجة غليان تزيد بمقدار 100 الي 200 درجة مئوية عما يتوقع لها من اعتبار وزنها الجزيئي . وبعبارة أخرى تكون درجات غليان الأمونيا وفلوريد الهيدروجين والماء عالية وتعلل هذه الظاهرة بوجود الترابط الهيدروجيني بين جزيئات هذه المواد مما يزيد في صعوبة فصلها عن بعضها في الحالة السائلة . أما الميثان فلا يوجد مثل هذا الارتباط بين جزيئاته وذلك بسبب عدم وجود زوج منفرد من الإلكترونات علي ذرة الكربون بعكس ما عليه الحال في ذرة نيتروجين الأمونيا ، أو ذرة الفلور في جزيئة فلوريد الهيدروجين ، أو ذرة الأوكسجين في جزيئة الماء ، اذ ان

وجود هذا الزوج المنفرد يسهل للهيدروجين ان يكون جسراً أو رابطة هيدروجينية بين كل جزئيتين من فلوريد الهيدروجين أو بين كل جزئيتين من جزيئات الماء .



تغير درجات غليان هايدريدات بعض مجموعات العناصر

وبالنسبة لهايدريدات مجاميع عناصر الجدول الدوري فتصنف إلي أربعة

أقسام وهي :

- أ - الهايدريدات الشبيهة بالأملاح (الملحية) .
- ب - الهايدريدات الفلزية .
- ج - الهايدريدات المتبلرة .
- د - الهايدريدات التساهمية (الجزيئية) .

تتكون الهايدريدات الشبيهة بالأملاح من قبل العناصر ذات الكهروسالبية التي تتراوح بين 0.9 و 1.2 مثل العناصر القلوية والقلوية الترابية واللانثينيدات . ونهذه الهايدريدات شبكيات أيونية ، وهي ذات درجات انصهار عالية ، وعندما تكون في حالة منصهرة فهي مواد كتروليتية يؤدي امرار تيار كهربائي فيها إلي تحرر الهيدروجين عند القطب الموجب وترسب الفلز عند القطب السالب . يشير هذا السلوك إلي ان الهيدروجين في هذه المركبات هو بهيئة أيون سالب H^- يسمى بأيون الهيدريد .

وتتكون الهاليدرات الفلزية من قبل بعض العناصر الانتقالية ذات الكهروسالبية التي تتراوح بين 1.2 و 1.4 وهي بمثابة مسباتك ذات تراكيب غير . **Nonstoichiometric** نسبية

وتتكون أغلب الهاليدرات الشبيهة بالأملاح والفلزية بتسخين الفلز بالهيدروجين ، أو بالترسب الكهربائي **Electro deposition** للهيدروجين علي قطب من فلز . أما الهاليدرات التساهمية فتتكون من قبل أغلب عناصر المجموعات B وذلك من المجموعة B III إلي المجموعة B VII . وهي مركبات تساهمية غازية في الغالب عند درجات الحرارة الإعتيادية .

أما الهاليدرات المتبلورة فتتكون من قبل بعض العناصر ذات الكهروسالبية التي تتراوح بين 1.4 و 2.0 وهي مركبات صلبة ذات شبكيات ثنائية البعد وثلاثية البعد ترتبط الذرات فيها بروابط هيدروجينية جسرية .

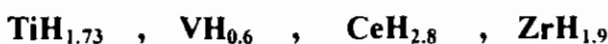
الهاليدرات الشبيهة بالأملاح (الملحية) :-

وهي مركبات متبلورة تحضر بواسطة تسخين الفلز في الهيدروجين فالكالسيوم مثلاً يتفاعل مع الهيدروجين عند درجة حرارة 150 مئوية . ولهاليدرات العناصر القلوية شبكيات شبيهة بشبكة كلوريد الصوديوم ، أما شبكيات هاليدرات العناصر القلوية الترابية فهي أقل انتظاماً . وللهاليدرات الملحية تراكيب نسبية **Stoichiometric** وبلوراتها أيونية ، وهي في الغالب أكثر كثافة الفلز الذي تتكون منه وذلك بسبب شدة قطبية الروابط في الشبكة الأيونية . ومن أكثر هاليدرات هذا النوع استقراراً هي هاليدرات عناصر الليثيوم والكلسيوم والسترونتيوم . أما هاليدرات بقية العناصر فتعاني تجزواً حرارياً فوق درجة حرارة 400 مئوية . وجميع هذه الهاليدرات تتأكسد بواسطة الهواء وبعضها يشتعل فيه بصورة تلقائية في درجات الحرارة الإعتيادية . وجميع هذه الهاليدرات تتفاعل بشدة مع الماء . ويستعمل

هايدريدات الليثيوم والصوديوم في تحضير مادتين مختزلتين مهمتين وهما هايدريد الليثيوم والأمونيوم LiAlH_4 وبور وهايدريد الصوديوم NaBH_4 .

الهايدريدات الفلزية :-

تسمى أيضاً بالهايدريدات الخلالية **Interstitial** وذلك بسبب اختفاء ذرات الهيدروجين بين طبقات الفلز . وهذه الهايدريدات ، علي غرار الهايدريدات الملحية ، تتكون بصورة مباشرة من اتحاد الفلز مع الهيدروجين ، غير ان ظروف التفاعل أكثر اعتدالاً . وتبين ان امصاص الهيدروجين من قبل بعض الفلزات ظاهرة معروفة وخاصة بالنسبة لبعض العناصر الإنتقالية . وعنصر البلاديوم مثال مهم لهذه الظاهرة . اذ خلال عملية التحلل الكهربائي يمتص قطب البلاديوم السالب حوالي 800 مرة بقدر حجمه من الهيدروجين . والهيدروجين المأخوذ بهذه الطريقة يزال بالتسخين الفراغي ، ولكن تبقى آثار منه بين شبكية البلاديوم ، ولهذا فان تراكيب هذه الهايدريدات غير نسبية كما يتضح من الأمثلة الآتية .



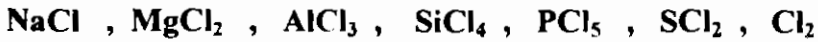
الهايدريدات التساهمية (الجزيئية) :-

في كثير من الحالات يستطيع عنصر واحد ان يكون هايدريداً تساهمياً وهايدريداً متبلمراً ولهذا نستطيع ان نسميهما معاً بالهايدريدات التساهمية . وتتكون الهايدريدات التساهمية من قبل عناصر المجموعات الأربع الأخيرة في الجدول الدوري . وتحتوي هذه الهايدريدات علي جزيئات أحادية منفصلة ، وهي لهذا السبب ذات درجات غليان منخفضة باستثناء الهايدريدات $\text{NH}_3 , \text{H}_2\text{O} , \text{HF}$.

اتحاد العناصر مع الكلور :-

تزداد قابلية العناصر في الدورة الواحدة للاتحاد مع الكلور لغرض تكوين الكلوريدات لتبلغ أقصاها عند عنصر ينتمي إلي المجموعة الخامسة ثم تتناقص بعد ذلك

إلى نهاية الدورة وهذا التغير في تكوين الكلوريدات يتماشى مع طبيعة الترابط الكيميائي للمركبات الناتجة كما يلي :-



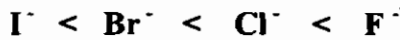
وتبدأ الدورة بالكلوريدات غير المتطايرة وهي مركبات أيونية صلبة مثل كلوريد الصوديوم وكلوريد المغنسيوم وتنتهي بغاز الكلور . أما رابع كلوريد السيليكون SiCl_4 وثاني كلوريد الكبريت SCl_2 فهما من المواد السائلة المتطايرة ويتفاعلان مع الماء بشدة ليكونا محاليل حامضية . وخامس كلوريد الفوسفور PCl_5 مادة صلبة متطايرة يكون مع الماء محلولاً حامضياً .

وطبقاً لطبيعة الترابط الكيميائي تميل درجات انصهار وكذلك درجات غليان كلوريدات العناصر للانخفاض من يسار الدورة إلى يمينها . وتتغير درجات انصهار كلوريدات عناصر الدورة الثالثة كما يأتي :

كلوريد العنصر	Cl_2	SCl_2	PCl_5	SiCl_4	AlCl_3	MgCl_2	NaCl
درجة الانصهار	101-			70-	180	714	808°C

وطبعاً لا يمكن ان يكون هذا الانخفاض منتظماً على طول الدورة الواحدة لان عوامل أخرى عدا طبيعة الترابط الكيميائي تلعب دوراً في حدوث هذه التغيرات ، ومن هذه العوامل نذكر الأشكال الهندسية للجزيئات ، ومقدار تناظرها ، وقوي فان درفالز التي هي الأخرى تلعب دوراً ، اذ تزداد أهميتها بازدياد الوزن الجزيئي للكلوريد . وتقل قابلية توصيل هذه الكلوريدات للكهربائية وذلك في محاليلها المائية ابتداءً من يسار الدورة الواحدة إلى يمينها ، وتلك من احدي نتائج طبيعة الترابط الكيميائي . وعلا وجه الاجمال ان ما ذكرناه عن تغير صفات كلوريدات العناصر في الدورة الواحدة يصدق على الفلوريدات والبروميديات والأيوديدات ، اخذين بنظر الاعتبار فرق الكهروسالبية

وبالتالي الصفة الأيونية للمركب الهاليدى الناتج وذلك حسب النظام الآتى للصفة الأيونية لهاليدات عنصر معين



ميل العناصر لتحرير الهيدروجين من الماء :-

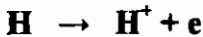
يكون ميل العناصر في بداية الدورة شديداً لتحرير الهيدروجين من الماء ، ويتلاشى هذا الميل في نهاية الدورة . فالصوديوم يحرر الهيدروجين بحصول انفجار عند وضعه في الماء . والمغنسيوم يحرره بسرعة ، لكن الألمنيوم يحرره ببطء أما السيلكون والفوسفور والكبريت والكلور فلا تحرر الهيدروجين من الماء .

رابعا : طبيعة العناصر في الجدول الدوري :-

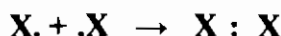
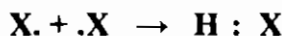
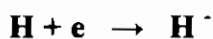
من عناصر الجدول الدوري والتي يبلغ عددها 105 عنصر يوجد عنصران فقط في الحالة السائلة في الظروف العادية وهما عنصر الزئبق من الفلزات وعنصر البروم من اللافلزات . ويوجد 11 عنصر في الحالة الغازية وجميعها من اللافلزات وهي الهيدروجين والنتروجين والأكسجين والفلور والكلور والهيليوم والنيون والأرجون والكربتون والزينون والرادون . وما تبقى من العناصر فيوجد في الحالة الصلبة .

موقع الهيدروجين في الجدول الدوري :-

يستطيع الهيدروجين أن يفقد إلكترونه مكوناً أيوناً موجباً تماماً كما هو الحال في العناصر القلوية .



كما يمكن للهيدروجين في بعض الأحيان أن يكتسب إلكترونات إضافياً مكوناً أيوناً سالباً كما تفعل الهالوجينات ، إذ يستطيع ان يسهم بالكترونه مع ذرة أخرى مكوناً رابطة تساهمية كما تفعل الهالوجينات أيضاً كما يتضح من التفاعلات التالية :



ان دراسة كميات الطاقة التي تتضمنها هذه العمليات هي التي تنبئ بالضبط عن مدى تشابه الهيدروجين مع أي من المجموعتين .

التشابه مع العناصر القلوية :

نعلم أن عنصراً كالصوديوم مثلاً ، عندما يكون أيوناً متميئاً **Hydrated ion** لابد أن يمر بخطوات التفاعل الآتية ، وبالتالي نتمكن من تقدير متطلبات الطاقة اللازمة .

- أ- يتسامى الصوديوم وهو بحالة صلبة إلي ذرات الصوديوم بالحالة الغازية ، وطاقة هذا التحول تسمى بطاقة التسامي **Sublimation energy** .
- ب- تتأين ذرات الصوديوم لتعطي أيونات الصوديوم بنفس الحالة الغازية ، والطاقة اللازمة لهذا التحول تسمى بطاقة التأين **Ionization energy** .
- ج- تتميأ أيونات الصوديوم عند وضعها في الماء مكونة أيونات متميأه **Hydration ions** والطاقة اللازمة لهذه العملية تسمى بطاقة التميؤ **Hydration energy** . ويجب التأكيد هنا اننا فصلنا مجمل عملية التحول المذكورة أعلاه الي خطوات ليتسني قياس كميات الطاقة المتضمنة . وبالنسبة لموقف الهيدروجين من خطوات عملية التحول هذه ، فإنه في الأصل

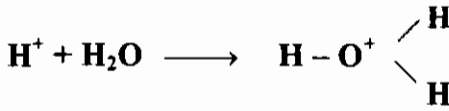
بحالة غازية ، أي لا يمر بالخطوة (أ) ولكن يكافئ هذه الخطوة كسر الرابطة الموجودة بين جزيئات ذرات الهيدروجين . والطاقة اللازمة لإحداث هذا التغيير تسمى طاقة تحلل الرابطة **Bond dissociation energy** .

والجدول التالي يبين مقارنات بين كميات الطاقة المشمولة بالخطوات الثلاث للهيدروجين من جهة ، والليثيوم والصوديوم من جهة أخرى .

مجملة الطاقة اللازمة	طاقة التميؤ	طاقة التأين	طاقة التماسك أو طاقة تحلل الرابطة	
كيلو جول / وزن نري جرامي	كيلو جول / وزن نري جرامي	كيلو جول / وزن نري جرامي	كيلو جول / وزن نري جرامي	
361.2 +	176.0 -	318.8 +	218.4 +	الهيدروجين
163.8 +	516.6 -	520.8 +	59.6 +	الليثيوم
197.4 +	407.4 -	499.8 +	109.2 +	الصوديوم
	$M^+ + nH_2O \rightarrow M^*_a(g)$	$H \rightarrow +e$ $M \rightarrow M^+ + e$	$\frac{1}{2} H_2 \rightarrow H(g)$ $M_{(s)} \rightarrow M(g)$	خطوة التفاعل

ويلاحظ من هذا الجدول أن تكوين أيونات ممتيئة للهيدروجين يحتاج مجملاً من الطاقة يقدر بحوالي ضعف مجمل الطاقة اللازمة للحصول علي علي أيونات ممتيئة للصوديوم أو الليثيوم . لكنه من وجهة نظر الطاقة لازالت امكانية تكوين أيونات الهيدروجين الممتيئة قائمة ، فهو لهذا المسبب يظهر بعض الصفات التي تشابه صفات العناصر القلوية وإن الفحص الدقيق للمعلومات الواردة في هذا الجدول يشير إلي وجود اختلاف ملحوظ بين بعض خطوات التفاعل بالنسبة للهيدروجين والعناصر القلوية ، وخاصة بالنسبة لطاقة التأين ، والتي هي للهيدروجين كبيرة بحيث لا تحبذ تكوين أيون موجب له . والهيدروجين ، استناداً إلي طاقة تأينة فقط ، يختلف في صفاته بصورة ملحوظة عن صفات العناصر القلوية . وليس من الصعب إن نفسر هذا الاختلاف ، علي أساس أن قطر أيون الهيدروجين الموجب (10^{13} سم) صغير جداً إذا ما قورن

بقطر الأيون الموجب لعنصر قلوي (10^8 سم⁻) ، فهو والحالة هذه ذو ميل شديد لجذب الإلكترونات المجاورة نحوه علي خلاف الأيون الموجب للعنصر القلوي ذي الحجم الأكبر . وبعبارة أخرى فان البروتون (أيون الهيدروجين الموجب) ذو قابلية استقطاب أعلى بكثير من قابلية استقطاب الأيون الموجب للعنصر القلوي . ونستطيع ان نقول أيضاً ان الإلكترون في ذرة الهيدروجين منجذب إلي نواته بقوة تعادل أضعاف القوة التي تسلطها نواة ذرة العنصر القلوي علي الإلكترون الخارجي فيها ويؤيد هذا القول ان البروتون اذا ما وجد في المحلول المائي فإنه يجذب النهاية السالبة لجزيئة الماء مكوناً أيون الهيدرونيوم **Hydronium ion** وهو أيون الهيدروجين المتميئ .



وهذا التفاعل مصحوب بتحرير كمية أكبر من الطاقة الحرارية **exothermic** اذا ما قورن مع العناصر القلوية .

التشابه مع الهالوجينات :

يمكن ان ننظر الي هذا التشابه من ناحيتين :

1- تكوين الأيون السالب :-

وذلك بالتقبل الكامل لألكترون اضافي ينتج عنه تكوين أيون الهيدريد بالنسبة للهيدروجين ، وايون الهاليد بالنسبة للهالوجينات . ولأجل تكوين مثل هذه الأيونات السالبة ينبغي تجزأة مجمل العملية الي الخطوات الآتية :



- أ- كسر الرابطة التي تربط ذرتي العنصر الواحد في جزيئته . والصاقه اللازمة لإحداث هذا التغير تسمى تحلل الرابطة (**Dissociation energy**) .
- ب- تقبل الذرة الناتجة بحالتها الغازية للإلكترون اضافي ، والطاقة المتحررة في هذه الخطوة تسمى بالألفة الإلكترونية **Electron affinity** .
- ج- تتما الأيونات السالبة الناتجة وذلك عند وجودها في محلول مائي ، والطاقة المتحررة في هذه الخطوة تسمى بطاقة التميؤ **Hydration energy** .

ويلاحظ أن تكوين أيون الهيدريد في حالته الغازية عملية تتطلب امتصاص كمية من الطاقة (**Endothermic**) مقدارها 147 كيلو جول / وزن ذري أيوني . في حين أن تكوين أيون الهاليد عملية تتحرر منها كمية من الطاقة (**Exothermic**) وأيون الهيدريد لهذا السبب يكون مركبات قليلة جداً إذا ما قورنت بالمركبات الهاليدية . وأيون الهيدريد أيضاً لا يوجد في المحلول المائي وذلك لميل الهيدروجين الشديد لتكوين مركبات تساهمية أكثر منها أيونية . وأيون الهيدريد قاعدة أقوى من أيون الهيدروكسيل OH^- . ولهذا السبب لا يوجد أيون الهيدريد في المحلول المائي ، إذ يحدث التفاعل الآتي مباشرة .



2- تكوين الرابطة التساهمية :-

والهيدروجين من هذه الناحية يماثل الهالوجينات في تكوين الروابط التساهمية التي تربط الذرات في جزيئاتها . لكن طاقة تحلل الرابطة في جزيئة الهيدروجين اعلي بكثير من طاقة تحلل الرابطة لأي من جزيئات الهالوجينات كما في الجدول التالي :

I_2	Br_2	Cl_2	F_2	H_2	طاقة تحلل الرابطة (كيلو / مول)
151.2	193.2	239.4	159.6	436.8	

وهذه المعلومات تشير أن لجزيئة الهيدروجين ميلاً أقل للاشتراك في التفاعلات الكيميائية من الهالوجينات .

ويمكن القول أنه بالرغم من وجود نقاط تشابه بين الهيدروجين والهالوجينات إلا ان دراسة توقعات الطاقة لتفاعلات الهيدروجين المختلفة لا تبين وجود تشابه ملحوظ معها . والأفضل أن يعد الهيدروجين عنصراً ذا صفات خاصة وان أفضل موقع له هو في قمة الجدول الدوري .

الفلزات واللافلزات :-

تقسم العناصر في الجدول الدوري بصورة عامة الي فلزات ولافلزات . تحتل الفلزات يسار ووسط الجدول الدوري ، أما اللافلزات فتحتل يمين الجدول الدوري . ولقد تطرقنا قبل قليل إلي أنماط تغير صفات العناصر وتشابهاها ضمن دورات ومجموع الجدول الدوري ، ولابد في هذا المجال من ذكر أهم الفروق بين الفلزات واللافلزات كما في الجدول التالي :

الفروق العامة بين الفلزات واللافلزات

اللافلزات	الفلزات
1- قد تكون في حالة صلبة أو سائلة أو غازية .	1- هي مواد صلبة بصورة عامة في الظروف الاعتيادية عدا الزئبق فهو سائل .
2- ليس لها بريق أو لمعان مميز	2- لها بريق أو لمعان مميز .
3- موصلات رديئة للحرارة والكهربائية	3- موصلات جيدة للحرارة والكهربائية
4- غير قابلة للطرق والسحب	4- قابلة للطرق والسحب
5- تكون روابط تساهمية في مركبتها . كما تكون أيونات سالبة .	5- تكون أيونات موجبة بصورة عامة .
6- أكاسيدها ذات تأثير حمضي .	6- أكاسيدها ذات تأثير قاعدي .

ويستعان بالتركيب الإلكتروني للعناصر في تفسير وتعليل الفروق الواردة في الجدول فالفلزات في شبكياتها البلورية عبارة عن أيونات ترتبط مع بعضها ارتباطاً معدنياً بواسطة الكترولونات التكافؤ (تطلق الكترولونات التكافؤ بسهولة وذلك لأن جهد

تأين الفلزات منخفض نسبياً) وهذه الإلكترونات تكون في حالة حركة مستمرة خلال جميع أرجاء الشبكية البلورية مما يمكن وصفها بأنها الكترونات غير موضعية **Delocalized** .

أما اللافلزات فلا تسمح بفقدان الكترونات تكافؤها ، غير أنها علي استعداد لأن تساهم بها مكونة جزيئات ذات روابط تساهمية قوية ويساوي عدد الروابط التساهمية في اللافلزات عدد الإلكترونات المنفردة الموجودة في المدار الخارجي (مدار التكافؤ) ففي ذرة الكلور مثلا هنالك الكترون منفرد واحد وهذا يؤدي إلي تكوين رابطة تساهمية واحدة بين كل ذرتين من ذراته .



وان الكتروني هذه الرابطة يتوسطان المنطقة بين الذرتين المترابطتين . أي يمكن القول ان الإلكترونات التي تربط ذرات اللافلزات محددة في مواقع معينة بعكس ما عليه في الفلزات . وتعد الفروق الثلاثة الأولى في الجدول السابق نتائج مباشرة لحركة الإلكترونات الدائمة وعدم موضوعيتها في شبكية الفلز مقارنة بموضوعية (**localization**) الإلكترونات التي تربط ذرات اللافلز مع بعضها ارتباطاً تساهمياً .

وتعزي ليونة الفلز وقابليته للطرق والسحب والانتواء الي كون لنسبة بين الإلكترونات الرابطة والأيونات (ضمن الشبكية البلورية) منخفضة (كنتيجة لعدم موضعية الكترونات التكافؤ) بحيث ان تسليط قوة معينة عليه تستطيع أن تعيد ترتيب ذراته ، واللافلزات ، ان كان بعضها في الحالة الصلبة عند الظروف العادية ، فجزئياتها صغيرة ومتماسكة مع بعضها بقوي ضعيفة وتكون شبكيات بلورية قابلة للكسر أو التحطيم عند تسليط قوة معينة عليها ، أو أنها تكون شبكيات ثلاثية البعد **3-Dimensional** ترتبط ذراتها مع بعضها بترايط تساهمي وثيق مما يعطيها شكلاً صلباً لا يجعلها قابلة للطرق والسحب واللي .

ونجد أن للفلزات بصورة عامة جهود تأين أقل من جهود تأين اللافلزات ، وهي بهذا تكون أيونات موجبة . وإذا كان بإمكان اللافلزات ان تكون أيونات موجبة فهذه الأيونات ستكون صغيرة الحجم وذات شحنة موجبة عالية ، وبالتالي ستكون ذات قابلية استقطاب عالية . لذا فاللافلزات تفضل أن تكون روابط تساهمية من أن تكون أيونات موجبة . وبإمكان ذرات بعض اللافلزات ان تتقبل الكترولونات اضافية مكونة أيونات سالبة (وتلك عملية مشروطة بتحرر كمية معينة من الطاقة الحرارية) أو ان تكون أيونات الأوكسي السالبة **Oxyanions** . ومركبات النحاس مثلاً تتألف بصورة رئيسية من أيوني النحاسوز والنحاسيك الموجبين ، لكن في مركبات الكلور قد يكون الكلور مرتبطاً برابطة تساهمية كما في $H - Cl$ أو قد يكون بهيئة أيون سالب كما في $NaCl$ أو قد يكون بهيئة أيون الأوكسي السالب كما في $ClO_4^- , ClO_3^- , ClO_2^-$.

ويعد مفهوم الحجم الأيوني مفهوماً غامضاً لأن الفكرة العامة الحديثة للذرات تصور انتشار الكثافة الإلكترونية لتمتد الي مالا نهاية . وبرغم ذلك فمن المناسب تمثيل الذرات بكرات مختلفة الحجم وقد وجد ان مسافات محددة تفصل بين مراكز الذرات في المركب ، وبهذا نستطيع ان نتصور المسافة بين أيوني الصوديوم Na^+ والكلوريد Cl^- مثلاً في كلوريد الصوديوم الصلب بانها ناشئة من مجموع مسافتين أحدهما تمثل نصف قطر الأيون السالب والأخرى تمثل نصف قطر الأيون الموجب . يسمى مجموع هاتين المسافتين بالمسافة البينية بين الأيونين **Interionic distance** وهي تمثل المسافة بين الأيونين في حالة الاتزان . ان هذا التصور معقول لا سيما وان الكثافات الإلكترونية تنخفض بازدياد المسافة بحيث ان معظم الكثافة الإلكترونية حول الأيون تحتوي في حيز صغير نسبياً . وثمة عامل آخر يعزز هذا التصور وهو أن التناظر بين السحب الإلكترونية **Electron clouds** يصبح شديداً وتزداد شدته بسرعة وذلك عند تساؤل المسافة ، ويكون هذا التناظر في حده الأدنى عند مسافة معينة من نواتي الأيونين ، وهي المسافة البينية . وهذا يعني أيضاً ان الكثافة الإلكترونية تشغل حجماً معيناً قريباً من النواة .

تأثير العدد التناسقي على نصف القطر الأيوني :-

الأنواع الشائعة للمركبات الأيونية ذات الصيغة العامة **AB** ثلاثة وهي :
المركبات التي لها بنية كلوريد الصوديوم **NaCl** ، والمركبات التي لها بنية كلوريد
السيوم **CsCl** ، والمركبات التي لها بنية زنك بلند **Zinc blende** .

وتختلف هذه الأنواع الثلاثة من المركبات بعدد الأيونات التي تحيط مباشرة
بأيون معاكس لها في الشحنة داخل الشكل البلوري . (ففي بنية كلوريد الصوديوم
يحاط كل أيون من أيونات الصوديوم مباشرة بستة من أيونات الكلوريد والتي تمثل
المجاورات الأقرب **Nearest neighbours** له . ويسمى هذا العدد بالعدد
التناسقي **Coordination number** لأيون الصوديوم . كما يحاط كل أيون من
أيونات الكلوريد مباشرة بستة من أيونات الصوديوم داخل الشكل البلوري . ويسمى هذا
العدد أيضاً بالعدد التناسقي لأيون الكلوريد . وفي بنية الكلوريد السيزيوم يحاط كل أيون
موجب Cs^+ مباشرة بثمانية من أيونات الكلوريد والعدد التناسقي لأيون السيزيوم في
هذه الحالة يساوي ثمانية . ويوجد نفس الترتيب لأيونات السيزيوم حول كل أيون من
أيونات الكلوريد .

أما في بنية زنك بلند فيحاط الأيون مباشرة بأربعة أيونات تعاكسية في
الشحنة ، والعدد التناسقي في هذه البنية يساوي أربعة . تقتصر انصاف الأقطار الأيونية
التي مر ذكرها على مركبات لها بنية كلوريد الصوديوم وهي تمثل مركبات للعدد
التناسقي 6 . يتأثر نصف قطر أيون معين بتغير العدد التناسقي في المركب الذي
يحتويه ، فنصف قطر الأيون Cl^- في كلوريد الصوديوم أصغر من نصف قطر نفس
الأيون في كلوريد السيزيوم وذلك بسبب اختلاف العدد التناسقي في المركبين . يعزي
هذا التأثير إلى قوي الترابط الداخلية المتبادلة بين الأيونات المتجاورة ، إذ كلما ازداد
عدد الأيونات المجاورة الأقرب قلت قوي الجذب المسلطة على كل منها من قبل الأيون
المحاط ، وكنتيجة لذلك تزداد المسافات البينية (وكذلك انصاف الأقطار الأيونية) التي
تفصل الأيونات ذات الشحنات المتعاكسة .

تغير أنصاف الأقطار الأيونية في الجدول الدوري :-

وإذا اخذت أنصاف الأقطار الأيونية المشتقة لبنية كلوريد الصوديوم كوحدة قياسية ، فإنها تزداد إذا ازداد العدد التناسقي وتنقص إذا قل العدد التناسقي ، ويعد هذا النقصان في نصف القطر الأيوني ملحوظاً رغم انخفاض قيمته المطلقة . يشكل مقدار الزيادة 3% عند التحول من العدد التناسقي 6 (بنية كلوريد الصوديوم) إلى العدد التناسقي 8 (بنية كلوريد السيزيوم) ، ويشكل مقدار النقصان 5% عند التحول من بنية كلوريد الصوديوم إلى بنية زنك بلند . فلو كان نصف قطر أيون معين يساوي 1.00 أنجستروم في بنية كلوريد الصوديوم فان مقداره سيكون 1.03 أنجستروم في بنية كلوريد السيزيوم و 0.95 أنجستروم في بنية زنك بلند .

والملاحظات التي نجد أنه من الضروري ذكرها عن تغير أنصاف الأقطار الأيونية في الجدول الدوري تتلخص بما يأتي .

أولاً : تزداد أنصاف أقطار الأيونات ذات الشحنة الموجبة المشابهة نرولاً في المجموعة الواحدة وذلك بإزدياد العدد الذري ، حيث يؤدي ازدياد العدد الذري إلى زيادة المسافة بين النواة والإلكترونات الخارجية وبالتالي يؤدي ذلك إلى ازدياد نصف قطر الأيون بهذا الاتجاه . وذلك بسبب أشغال الإلكترون لمستوي ذي كمي أعلى ، كما ان الكترونات الأوربتالات الداخلية تزيد عن ثابت الحجب (تؤدي إلى زيادة حجب الكترون التكافؤ عن قوة جذب النواة المؤثرة) ويؤدي ذلك إلى انخفاض جهد تأين العنصر وبالتالي إلى سرعة تكوين الأيون الموجب . كما في الجدول التالي :

الشحنة المؤثرة فعلاً $Z^* = Z - \sigma$	العدد الذري Z	ثابت الحجب	تركيبه الإلكتروني	العنصر
1.30	3	$2 \times 0.85 = 1.70$	$1s^2 2s^1$	Li
2.20	11	$8 \times 0.85 = 6.80$ $2 \times 1.00 = \frac{2.00}{8.80}$	[Ne] $3s^1$	Na
2.20	19	$8 \times 0.85 = 6.80$ $10 \times 1.00 = \frac{10.00}{16.80}$	[Ar] $4s^1$	K
2.20	37	$8 \times 0.85 = 6.80$ $28 \times 1.00 = \frac{28.00}{34.80}$	[Kr] $5s^1$	Rb
2.20	55	$8 \times 0.85 = 6.80$ $46 \times 1.00 = \frac{46.00}{52.80}$	[Xe] $6s^1$	Cs

في الجدول السابق اخترنا مجموعة العناصر القلوية ولاحظنا ازدياد انصاف أقطارها الأيونية نزولاً في هذه المجموعة . ويشمل هذا التغير أيضاً (ولسنفس الأسباب) مجموعات عناصر اللافلزات ، ففي مجموعة الهالوجينات مثلاً يلاحظ التغير الآتي :-



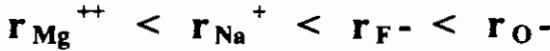
حيث يشير حرف r إلى نصف قطر الأيون .

ثانياً : نقل أنصاف أقطار الأيونات التي تحتوي علي نفس العدد من الإلكترونات (أي للذرات التي تقع في الدورة الواحدة) مع ازدياد العدد الذري وازدياد الشحنة الموجبة كما موصع في الجدول التالي :-

الأيون	العدد الذري	شحنة النواة	نصف قطر الأيون انجستروم
Na ⁺	10	11	0.95
Mg ⁺⁺	10	12	0.65
Al ⁺⁺⁺	10	13	0.50
Si ⁺⁺⁺⁺	10	14	0.41

ويفسر هذا التأثير بنسب ازدياد شحنة النواة المؤثرة علي الإلكترونات التي تشغل أوربتالات نفس عدد الكم الرئيسي ، الأمر الذي يؤدي الي ازدياد قوة جذب النواة لهذه الإلكترونات وبالتالي إلي نقصان أنصاف أقطار الأيونات . وهذا يعني أيضاً ان الحجم الأيوني يقل من يسار الدورة الواحدة إلي يمينها .

ويلاحظ هذا التغير نفسه لأيونات عناصر (لا يشترط أن تكون في دورة واحدة) تحتوي علي نفس العدد من الإلكترونات كما في المثال الآتي :



ثالثاً : تزداد أنصاف أقطار الأيونات ذات الشحنات السالبة المختلفة التي تحتوي علي نفس العدد من الإلكترونات والتي تقع في نفس الدورة ، وذلك بازدياد الشحنة علي الأيون ، كما يظهر في الجدول التالي لأزواج من هذه الأيونات :

الأيون	عدد الإلكترونات	شحنة النواة	نصف قطر الأيون أنجستروم
F^-	10	9	1.34
$O^{=}$	10	8	1.40
Cl^-	18	17	1.81
$S^{=}$	18	16	1.84
Br^-	36	35	1.95
$Se^{=}$	36	34	1.98

يعزي ازدياد نصف القطر في كل ز ج من الأيونات الي نقصان شحنة النواة .

رابعاً : يعتمد مقدار نصف قطر الأيون علي عدد الإلكترونات المفقودة أو المكتسبة في تكوينه . وإذا امكن تميز عدد من حالات التأكسد لعنصر معين فإن الأيون ذا الشحنة الموجبة الأكبر هو الأصغر من حيث الحجم . إن نصف قطر ذرة عنصر الحديد مثلاً يساوي 1.24 أنجستروم ، في حين يكون نصف قطر أيون الحديدوز Fe^+ أصغر ويساوي 0.80 أنجستروماً . بعد فقدان الكتروني من ذرة الحديد لتكوين أيون الحديدوز وتتجذب بقية الإلكترونات إلي الداخل بفعل شحنة النواة . أما نصف قطر أيون الحديدك Fe^{+} فيكون أصغر لنفس السبب وهو 0.64 أنجستروماً .

أنصاف الأقطار التساهمية :-

بالرغم من عدم دقة تحديد الحجم الذري وذلك للصعوبات الناجمة عن انتشار شحنة الإلكترونية ، فقد أمكن تقدير المسافات التي تفصل بين نويات بعض الذرات بدقة كافية وذلك من دراسة بلورات بعض المركبات التساهمية بطرق متعددة ، منها الطرق الطيفية وطريقة حيود الأشعة السينية وطريقة الحيود الإلكتروني . والمسافة بين

نواتي ذرتين تمثل الرابطة التساهمية التي تربط بينهما ، وان منتصف هذه المسافة يحدد نصف القطر التساهمي أو نصف القطر الذري . فمثلاً نجد طول الرابطة في جزيئة ايهيدروجين $H - H$ هو 0.74 انجستروماً وان نصف القطر التساهمي هو نصف هذا المقدار ، أي 0.37 انجستروماً وكذلك ان طول الرابطة بين ذرتي كربون هو 1.54 انجستروماً ، اما نصف القطر التساهمي لذرة الكربون فهو نصف هذا المقدار ، أي 0.77 انجستروماً .

ولقد أظهرت هذه الطرق أن طول الرابطة التساهمية بين زوج معين من الذرات يبقي متشابهاً أو يكاد يكون متشابهاً في عدد من الجزيئات المختلفة . فطول الرابطة $C - C$ هو نفسه في كثير من مركبات الكربون مثل الماس والكحول الأيثلي والبروبان وغيرها . كما وجد أيضاً أن طول الرابطة التساهمية بين ذرتين مختلفتين هو نفسه تقريباً في جزيئات أخرى تحتوي علي هاتين الذرتين فطول الرابطة $C - Cl$ مثلاً هو نفسه تقريباً في رابع كلوريد الكربون CCl_4 ، الكلوروفورم $CHCl_3$ وكلوريد الميثيل CH_3Cl .

واضافة إلي ذلك فقد وجد أن طول الرابطة $A - B$ يساوي الوسط الحسابي لطولي الرابطين $A - A$ و $B - B$ وان طول الرابطة $Cl - Cl$ ، مثلاً ، جزيئة الكلور يساوي 1.988 انجستروماً ، وطول الرابطة $C - C$ في الماس يعادل 1.542 انجستروماً . والوسط الحسابي لطولي هاتين الرابطين 1.765 انجستروم يمثل طول الرابطة $C - Cl$ وهو علي اتفاق تام تقريباً مع طول الرابطة $C - Cl$ المقدر تجريبياً وهو 1.766 ± 0.003 انجستروماً في جزيئة رابع كلوريد الكربون .

أنصاف لأقطار التساهمية في الروابط الفردية :

يمكننا استعمال الطريقة الحسابية التي سبق ذكرها لاشتقاق مجموعة من أنصاف الأقطار التساهمية حيث ان مجموع أي نصفي قطرين منها يعطي معنل المسافة البينية (طول الرابطة التساهمية) لذراتهما المرتبطة ببعضهما في الجزيئات

والبلورات والجدول التالي يعطي مجموعة من أنصاف الأقطار التساهمية لذرات بعض العناصر اللافلزية على اساس ارتباطها بروابط مفردة .

أنصاف الأقطار التساهمية في الروابط المفردة

H 0.30	B 0.88	C 0.77	N 0.70	O 0.66-	F 0.64
		Si 1.17	P 1.10	S 1.04	Cl 0.99
		Ge 1.22	As 1.21	Se 1.17	Br 1.14
		Sn 1.40	Sb 1.41	Te 1.37	I 1.33

ويجب أن نؤكد ان هذه الأعداد تطبق فقط عندما تظهر العناصر المعينة تكافؤها الاعتيادي الذي يحدده موقعها في الجدول الدوري (أي عندما يظهر كل عنصر تكافؤ مجموعته فقط) . فمثلاً يستعمل الرقم 0.64 لعنصر الفلور عند تكوينه رابطة تساهمية واحدة بحكم موقعه في الجدول الدوري ، ويستعمل الرقم 0.66 لعنصر الأوكسجين عند تكوينه رابطتين تساهميتين مفردتين .

يلاحظ في الجدول السابق أن أنصاف الأقطار التساهمية للعناصر التي تقع في دورة واحدة كعناصر البورون والكربون والنيتروجين والأوكسجين والفلور مثلاً يلاحظ تتناقص أنصاف أقطارها التساهمية وذلك بازدياد أعدادها الذرية . ويعزى هذا التأثير إلى ازدياد شحنة النواة ابتداء من يسار الدورة إلى يمينها في حين أن الإلكترونات الخارجية تشغل مدارات لها نفس العدد الكمي الرئيسي مما يجعل هذه الإلكترونات أكثر انجذاباً نحو النواة بالاتجاه المذكور .

ومن ناحية أخرى يلاحظ في الجدول نفسه ازدياد نصف القطر التساهمي بازدياد العدد الذري وذلك للعناصر التي تقع في مجموعة واحدة في الجدول الدوري .

كما ان ازدياد شحنة النواة بين كل عنصر والذي يليه في المجموعة لا يستطيع أن يلغي تأثير ازدياد قيمة العدد الكمي الرئيسي للإلكترونات الخارجية في هذا الاتجاه . وان حاصل هذين التأثيرين المتعاكسين يجعل الإلكترونات الخارجية أبعد عن النواة ابتداءً من أعلى المجموعة إلي أسفلها .

ويجب ان نذكر أن أنصاف الأقطار التساهمية لذرات الأوكسجين والفلور والنيتروجين كما بينها الجدول السابق قد شكلت قبل توفر النتائج التجريبية للروابط $F - F$, $O - O$, $N - N$ وقد دلت التجارب اللاحقة ان قيم أنصاف أقطار هذه الذرات تشذ كثيراً عما هو عليه في هذا الجدول . ان المقدار 0.64 يعطي طولاً للرابطة $F - F$ مقداره 1.28 أنجستروم . غير أن القيمة المستحصل عليها من دراسة F_2 بطريقة الحيود الإلكتروني هي 1.45 أنجستروم وبالنسبة لطول الرابطة $O - O$ فهو 1.47 أنجستروماً في جزيئة بيروكسيد الهيدروجين H_2O_2 كما قدرت تجريبياً في حين أن القيمة المعطاه في الجدول لنصف القطر تعطي لهذه الرابطة طولاً مقداره 1.32 أنجستروماً . أما الرابطة $N - N$ فطولها في جزيئة الهيدرازين N_2H_4 يساوي 1.47 أنجستروماً ، لكن الجدول يعطي لها طولاً مقداره 1.40 أنجستروماً .

أما القيمة 0.30 أنجستروم لنصف قطر ذرة الهيدروجين فهي محسوبة كمعدل تقريبي لنصف قطر الهيدروجين في هايدرات الفلزات $M - H$ وليس في جزيئة الهيدروجين $H - H$ حيث أن نصف القطر فيها يساوي 0.37 أنجستروماً .

أنصاف الأقطار التساهمية في الروابط المضاعفة :

تمتاز الرابطة الثنائية **Double bond** والرابطة الثلاثية **Triple bond** بأن لهما أطوالاً ثابتة تقريباً في عدد من الجزيئات المختلفة . وعلاقة الوسط الحسابي لاشتقاق أطوال هذه الروابط هو المعول عليه وبهذا من الممكن تعيين أنصاف الأقطار

التساهمية لذرات في جزيئات تحتوي علي روابط ثنائية أو ثلاثية ، والجدول التالي يعطي بعضاً من هذه القيم .

أنصاف الأقطار التساهمية لذرات ترتبط برابطة ثنائية أو ثلاثية

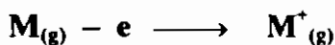
B	C	N	O
0.76	0.67	0.60	0.57
0.68	0.60	0.55	-
	Si	P	S
	1.07	1.00	0.94
	1.00	0.93	
	Ge	As	Se
	1.12	1.11	1.07
	Sn	Sb	Te
	1.30	1.31	1.27

وبمقارنة الروابط الثنائية والثلاثية مع الروابط المفردة نجد أن الرابطة الثنائية أقصر بمقدار 7 الي 14 % ، والرابطة الثلاثية أقصر بحوالي 15 الي 23 % .

ويتضح من الجدول السابق أن نصف القطر التساهمي يتناقص بازدياد العدد الذري في الدورة الواحدة ويزداد العدد الذري العدد في المجموعة الواحدة . كما يلاحظ أيضاً أن طول الرابطة يقل بزيادة رتبة الرابطة وذلك بصورة تتماشى مع ازدياد طاقة تحلل الرابطة .

جهد التأين :-

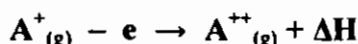
أن عملية انتاج أيون موجب غازي في أدنى مستوي طاقته ، والكترون منفصل من ذرة في أدنى مستوي طاقتها تحتاج إلي استهلاك كمية من الطاقة تسمى بطاقة أو جهد التأين **Ionization potential** الأول . ويمكن تمثيل هذه العملية بالمعادلة العامة الآتية :



وبالنسبة لعنصر الصوديوم مثلاً ، تكون المعادلة .



ومن الممكن ابعاد الكترون آخر بصرف كمية اضافية أخرى من الطاقة تدعى بجهد التأين الثاني والذي يمثل بالمعادلة العامة الآتية :



وهذه المعادلة لعنصر الصوديوم هي



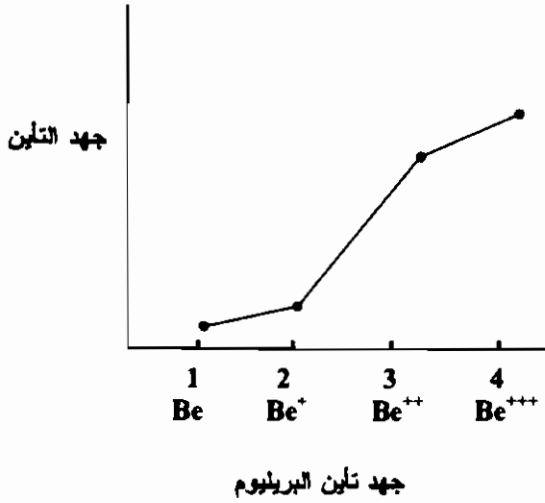
ان استعمال عبارة " جهد التأين " فقط تعني أننا نقصد به جهد التأين الأول . أما اذا كان المقصود هو جهد التأين الثاني أو الثالث أو الرابع فينبغي الإشارة إليه كأن نقول جهد التأين الثاني أو الثالث أو الرابع وهكذا . يوضح الجدول التالي جهود تأين بعض الذرات . يلاحظ في هذا الجدول ان الطاقة المستهلكة لإزالة الإلكترون تزداد بزيادة درجة التأين . وبعبارة أخرى نلاحظ أن جهد التأين الرابع أكبر من جهد التأين الثالث وهذا أكبر من جهد التأين الثاني وبدوره أكبر من جهد التأين الأول . ويعمل ذلك بزيادة الشحنة المؤثرة للنواة على الإلكترون كلما ازدادت درجة التأين .

ويمكن قياس جهد التأين بصورة مباشرة باستعمال طرق مختلفة ومن أهمها طريقة التحليل التفصيلي الدقيق للأطياف الخطية للذرات **Atomic line spectra** .

جهود تأين بعض الذرات وبعض أيوناتها بوحدات كيلو جول / مول

Na	Ne	F	O	N	C	B	Be	Li	He	H	العنصر
494	2080	1680	1310	1400	1090	799	900	519	2370	1310	جهد التأين الأول
4560	3950	3360	3390	2850	2390	2420	1760	7310	5220		جهد التأين الثاني
6900	6150	6070	5310	4560	4600	3660	14900	11800			جهد التأين الثالث
9540	9290	8410	7450	7450	6230	25000	20900				جهد التأين الرابع
13400	12100	11000	11000	9460	37800	32600					جهد التأين الخامس
16700	15100	15100	13300	35100	46900						جهد التأين السادس
20200	20000	17900	71000	64000							جهد التأين السابع
25500	23000	91600	84000								جهد التأين الثامن
28900	115000	106000									جهد التأين التاسع
141000	130000										جهد التأين العاشر
160000											جهد التأين الحادي عشر

ومن الجدول السابق نستنتج أن جهود التأين تزداد باضطراد وذلك بازدياد الإلكترونات المبعدة من نفس الذرة . لاحظ الشكل التالي الذي يمثل جهود التأين لذرة وأيونات البريليوم :



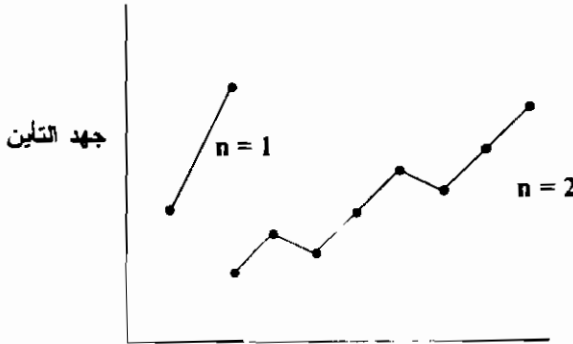
اذ يلاحظ أن الفرق في جهد التأين يزداد بصورة ملحوظة عند ابعاد الإلكترون الثاني من أيون البريليوم أحادي الشحنة الموجبة ، وهذا يدل علي أن الإلكترون الثاني أقوى ارتباطاً بالنواة من الإلكترون الأول . وبعبارة أخرى ، ان الإلكترون ذا جهد التأين الأعلى في أيون موجب يكون دائماً أقوى ارتباطاً بالنواة من الإلكترون ذي الطاقة الأعلى في الذرة المتعادلة وذلك بسبب محصلة الشحنة الموجبة .

ان عامل ازدياد الإلكترونات المبعدة هو ليس العامل الوحيد الذي يسبب ازدياد جهود التأين المتعاقبة . يلاحظ من الجدول السابق أو من الشكل السابق حصول قفزات كبيرة في جهود التأين . فالفرق بين جهدي التأين الثاني والثالث هو أكبر بكثير من الفرق بين جهدي التأين الأول والثاني . فان كان سبب ذلك هو مجرد تأثير ازدياد الشحنة ، عند ذلك يتوقع فرق أكبر بين جهدي التأين الثالث والرابع ، غير أن ذلك ليس صحيحاً دائماً ، والشكل السابق يفسر لنا ذلك بعد ابعاد الكترونين من ذرة البريليوم يتحول التركيب الإلكتروني من $1s^2 2s^2$ الي $1s^2$ في الأيون B^{++} ، والتركيب الإلكتروني الأخير يعادل التركيب الإلكتروني لذرة الهيليوم ، وبهذا فابعاد الإلكترون الثالث يجب أن يتم من المدار $1s$ ذي الطاقة الأقل بدلاً من المدار $2s$ ، وعليه يزداد جهد التأين ليس بزيادة الشحنة فحسب وانما أيضاً بسبب ابعاد الإلكترون من مستوي

ذي عدد كمي رئيسي منخفض وجدول جهود التأين بين بوضوح هذا التأثير لذرات أخرى غير البريليوم ، إذ بمجرد بلوغ التركيب الإلكتروني للغاز النادر بعد ابعاد عدد من الإلكترونات تحصل زيادة مفاجئة في جهد التأين وذلك لأن التركيب الإلكتروني للغاز النادر يمثل تركيباً إلكترونياً مستقراً ينبغي صرف كمية كبيرة من الطاقة لأجل ابعاد أحد إلكتروناته .

تغير جهد التأين خلال دورات الجدول الدوري :-

إن ثمة تسلسلاً منتظماً آخر في تغير جهد التأين ، وهو ذلك التغير الذي يلاحظ عبر كل دورة من دورات الجدول الدوري . يبين الشكل التالي ازدياد جهد التأين بازدياد العدد الذري لعناصر كل دورة من دورات الجدول الدوري كما يلي :



تغير جهد التأين عبر دورات الجدول الدوري

يعزي هذا التأثير إلي ازدياد شحنة النواة التي تسلط قوة جذب أكبر علي الإلكترون ، وهذا بسبب انخفاض طاقة الإلكترون ، الأمر الذي يجعل ابعاده صعباً مقارنة بابعاد الكترون من ذرة متعادلة .

ويجب ملاحظة كون الكترونات عناصر الدورة الثانية التي تبدأ بعنصر الليثيوم وتنتهي بعنصر النيون تشغل المدارات $2s$. $2p$ أي لها نفس العدد الكمي

الرئيسي ($n = 2$) ، كما أن لذرات عناصر هذه الدورة نفس العدد من الكترونات اللب **Core electrons** والتي تملأ المدار $1s$ (وهذا اللب يمثل التركيب الإلكتروني لعنصر الهيليوم $1s^2$) . ان الإلكترونين $1s^2$ يتنافران مع الإلكترونات الخارجية بمقدار يناد لا يتغير لأن عدد هذه الإلكترونات ثابت وهو الكترونان فقط . والنقصان البسيط بين جهتي البريليوم والبورون سببه ان للبريليوم التركيب الإلكتروني $2s^2$ وهو أكثر استقراراً من التركيب الإلكتروني $2p^1$ لعنصر البورون ، ومعني ذلك ان الإلكترون في $2s$ لعنصر البريليوم أكثر ارتباطاً بنواته من ارتباط الإلكترون $2p^1$ بنواة ذرة البورون .

وعند مقارنة عنصرَي النيتروجين ($1s^2 2s^2 2p^3$) والأكسجين ($1s^2 2s^2 2p^4$) نجد أن للنيتروجين جهد تأين أعلى من جهد تأين الأكسجين وذلك لأن الإلكترون الذي يراد ابعاده من ذرة النيتروجير أكثر استقراراً (لأنه يوجد في مدار نصف ممتلئ $2p^3$ يمثل أقل كمية من التناظر بين الإلكترونات) من الإلكترون الذي يراد ابعاده من ذرة الاوكسجين (وهو يوجد في مدار اكثر من نصف ممتلئ $2p^4$ يمثل وجود تناظر أكبر) .

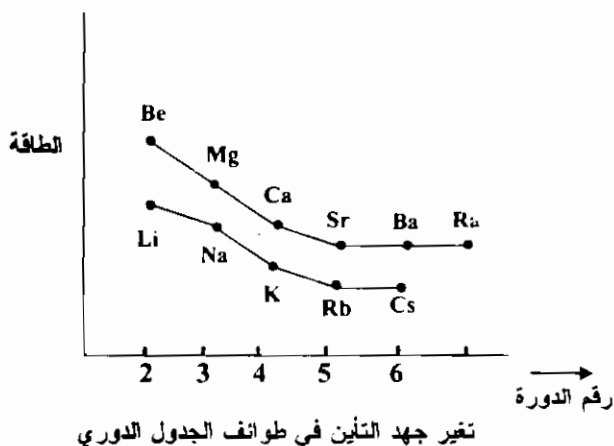
ويلاحظ نفس التغير في جهد التأين الثاني لعناصر الدورة الواحدة ان ثمة اتجاهاً من يسار الدورة إلي يمينها ، ومن نتائج هذا التغير نستخلص ما يأتي :-

أولاً :- تتكون الأيونات الموجبة من قبل العناصر التي تقع في الجهة اليسرى من الجدول الدوري ، وذلك لأن ازدياد جهد التأين ابتداءً من يسار الدورة الواحدة الي يمينها يجعل تكوين الأيونات الموجبة في يمين الجدول الدوري أمراً صعباً لأنه يتطلب صرف كميات كبيرة من الطاقة .

ثانياً: - تتفاعل العناصر الموجودة في يمين الجدول الدوري أما عن طريق تكوين أيونات سالبة أو عن طريق تكوين روابط تساهمية .

تغير جهد التأين خلال مجاميع الجدول الدوري :-

من الأنماط المنتظمة الأخرى في جهود التأين في الجدول هو تناقصها ابتداءً من أعلى كل مجموعة إلى أسفلها ، كما هو مبين في الشكل التالي :



يلاحظ ان النقصان في جهد التأين بين عنصر والذي يليه في المجموعة الواحدة صغير بحيث أن مجمل تبليه خلال المجموعة يكاد يكون قليلاً نسبياً ، وهذه الحقيقة تفسر لنا جزئياً تشابه عناصر المجموعة الواحدة في سلوكها الكيميائي .

وهناك عدد من العوامل المتضاربة تحدد القيم النهائية لجهود التأين وتغيراتها . تتزايد شحنة النواة ابتداءً من أعلى المجموعة إلى أسفلها وهذا مما يعمل على خفض الطاقة الإلكترونية وبالتالي يحاول ان يزيد جهود التأين في نفس الإتجاه ، لكن هذا العامل يعاكسه عاملان آخران وهما .

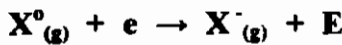
1- ان للكثرون الخارجي المبعد عدداً كميّاً رئيسياً يختلف لكل عنصر من

عناصر المجموعة ، فهو يزداد بمقدار واحد بين كل عنصر والذي يليه نزولاً في المجموعة مما يزيد من سهولة ابعاد الإلكترون الخارجي لعناصر المجموعة باستمرار وبالتالي يقلل من جهود تأينها باستمرار .

2- والعامل الثاني هو تغير عدد الكترونات اللب **Core electrons** بين كل عنصر والذي يليه في المجموعة (والكترونات اللب في المعدن تتمركز بين الكترونات التكافؤ والنواة) . ان عدد الكترونات اللب في عنصر الليثيوم الكترونان يمثلان المدار الممتلئ $1s^2$ وعددها في عنصر الصوديوم عشر الكترونات $1s^2 2s^2 2p^6$ أما في عنصر البوتاسيوم فعدها ثمانية عشر الكترونات وهي $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$. ان الكترونات اللب تتأفر مع الكترونات التكافؤ من ناحية ، وتحجبها من تأثير شحنة النواة من جهة أخرى ، وفي كلتا الحالتين يصبح أبعاد الإلكترون الخارجي نزولاً في المجموعة الواحدة أكثر سهولة وبالتالي يستمر نقصان جهد تأين عناصر المجموعة بهذا الاتجاه .

الألفة الإلكترونية :-

ان احدي خطوات تكوين جزيئة مثل جزيئة كلوريد الصوديوم تتضمن ارتباط الكترون واحد بذرة من الكلور في حالتها الغازية مكونة أيون الكلوريد في حالته الغازية كما يلي :



وتكوين الأيونات السالبة ظاهرة شائعة في تكوين المركبات الأيونية البسيطة غير أن المعلومات المتوفرة عن تبدلات الطاقة في تكوين الأيونات السالبة بحالتها الغازية قليلة نسبة للمعلومات المتوفرة عن جهود التأين . ويبين الجدول التالي مقادير الطاقة المتحررة نتيجة اكتساب بعض الذرات في حالتها الغازية لالكترون مكونة أيونات سالبة في حالتها الغازية وتسمى الطاقة المتحررة بالألفة الإلكترونية **Electron affinity** للذرة .

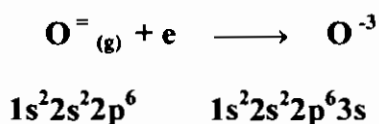
الألفة الإلكترونية لبعض العناصر بوحدات كيلو جول / مول

الألفة الإلكترونية	العنصر	الألفة الإلكترونية	العنصر
54.4-	Be	72.4	H
27.2-	Mg	349	F
27.2	B	364	Cl
45.4	Al	343	Br
100.0	C	314	I
127.0	Si	142	(O ^{''}) O
27.2-	N	207-	(S ^{''}) S
72.3	P	382-	(Se ^{''}) Se
		45.4	Li
		72.3	Na
		63.5	K

يوضح هذا الجدول تحرر كمية من الطاقة عند تكوين أيونات سالبة للهيدروجين وعناصر مجموعة الهالوجينات ونماذج من عناصر لمجموعات أخرى . لجميع الأيونات السالبة للعناصر المدرجة في هذا الجدول تركيب الكتروني يشبه التركيب الإلكتروني للغاز النادر المماثل . وتشير الأرقام الواردة في الجدول ان أيوني F^- , Cl^- يتكونان بسهولة أكثر من تكوين الأيونين Br^- , I^- والأشارة السالبة للألفة الإلكترونية لعناصر الاوكسجين والكبريت والسليزيوم مثلاً تدل علي امتصاص كمية من الطاقة نتيجة تكوين الأيونات السالبة O_2^- , S^- , Se^- .

وعند إضافة الكترونات أخرى إلي هذه الأيونات تزداد محصلة الشحنة السالبة عليها ، وان هذه الإلكترونات الأخرى ستضاف إلي مدار ذي عدد كمي رئيسي أعلى ،

وهذا من دون شك سيتطلب امتصاص كمية أخرى من الطاقة . فمثلاً لإجراء العملية التالية :



وينبغي إضافة كمية هائلة من الطاقة لا يمكن إنجازها أو تجهيزها بتفاعل كيميائي ، وفي الحقيقة لم تنجح محاولات إضافة الكترونات إلى أيونات بحيث يتعدى تركيبها الإلكتروني التركيب الإلكتروني للغاز النادر . وبعبارة أخرى إن أقصى كمية للشحنة السالبة علي الأيون هي تلك التي توصله إلي التركيب الإلكتروني للغاز النادر .

وتتخذ الألفة الإلكترونية وجهد التأين مقياساً يمثل الذرات للأشترار في التفاعلات الكيميائية مع ذرات أخرى لتكوين المركبات . فان كان جهد التأين لذرة معينة منخفضاً ، والألفة الإلكترونية لذرة أخرى عالية ، يتوقع حصول تفاعل بينهما يؤدي إلي تكوين مركب ذي طبيعة أيونية ، كما في الأمثلة الآتية :

ونجد أن للصوديوم جهد تأين مقداره 494 كيلو جول / مول ، وهو جهد تأين منخفض نسبياً . وللفلور ألفة الكترونية مقدارها 349 كيلو جول / مول ، وهي ألفة عالية نسبياً . يتحد أيون الصوديوم مع أيون الفلور لتكوين مركب فلوريد الصوديوم



والنتيجة النتيجة المذكورة أعلاه لا تشجع علي حصول التفاعل بالاتجاه المرسوم له ، لأنه تفاعل يحصل بامتصاص الطاقة ، أي ينبغي ان نجهز له ما لا يقل عن 145 كيلو جول لكي يحدث . ولكن برغم هذه النتيجة فان التفاعل يحصل بتحرير كمية من الطاقة . كيف يبرز حصول مثل هذا التفاعل ؟ في الحسابات المذكورة أعلاه أخذنا بنظر الاعتبار جهد التأين والألفة الإلكترونية فحصلنا علي النتيجة غير المشجعة لكن هناك كمية مهمة من الطاقة تتضمن عملية تكوين المركب NaF لا ينبغي اهمالها بل أخذها بنظر الإعتبار ، وهي طاقة التجاذب الالكتروستاتيكي بين الأيون Na^+ والأيون F^- في الشبكة البلورية ، وهذه الطاقة كبيرة (تسمى طاقة الشبكية البلورية تستطيع ان تعوض عن أكثر من 145 كيلو جول .

وتأكيدا علي أهمية طاقة الشبكية البلورية في تكوين المركبات الأيونية رغم النتيجة الناقصة لحسابات الألفة الإلكترونية وجهد التأين ، نذكر عملية تكوين اوكسيد المغنسيوم . ان جهد التأين الثاني للمغنسيوم 1812.5 كيلو جول ، والألفة الإلكترونية للأوكسجين O^- تساوي 142 كيلو جول وهي هنا تمثل كمية من الطاقة تصرف لتكوين الأيون (لأنها سالبة) .



تشير هذه النتيجة إلي وجوب صرف 1954.5 كيلو جول لكي يحصل بالاتجاه المرسوم له لكن بالرغم من ذلك فالتفاعل يحصل بتحرير الطاقة . وذلك لأن طاقة الشبكة البلورية المنحررة (نتيجة التجاذب الالكتروستاتيكي بين الأيونات الموجبة

والسالبة) تستطيع ان تعوض عن كمية الطاقة المذكورة اعلاه ومقدارها 1954.5 كيلو جول .

والنتائج التي حصلنا عليها في عمليتي تكوين NaF و MgO مستعينين بمعلومات الألفة الإلكترونية وجهد التأين ، توضح لنا أن عناصر المجموعة I A تكون مركباتها الأيونية وهي في حالة الأكسد + 1 لأنها تكون متعادلة كهربائياً في مركباتها بحالة الأكسد هذه (للأيونين الموجب والسالب التركيب الإلكتروني لغاز نادر) مثل المركبات NaBr , NaCl , NaF . أما عناصر المجموعة IIA فتكون مركباتها الأيونية المتعادلة كهربائياً فيها وهي بحالة الأكسد +2 (للأيونين الموجب والسالب التركيب الإلكتروني لغاز نادر) مثل المركبات CaCl_2 , MgCl_2 , MgO .

والآن ننظر ما هي دلالة معلومات الألفة الإلكترونية وجهد التأين عن جزيئات تساهمية مستقطبة كالجزيئيتين HF , HCl ؟ يدل جهدا تأين الهيدروجين والكلور ان الهيدروجين يجتذب الإلكترونات نحوه أكثر من الكلور ، غير أن ألفتهم الإلكترونية تشير الي عكس ذلك . أما في جزيئة HF فيدل جهدا تأين الهيدروجين والفلور وكذلك ألفتهم الإلكترونية علي أن الفلور يجتذب الإلكترونات نحوه أكثر من الهيدروجين . ومعني ذلك أنه اذا اريد تقدير قابلية ذرة علي اجتذاب الإلكترونات من ذرة أخرى ترتبط معها ينظر الي جهدي تأينهما واليألفتيها الإلكترونية .

العالمية الكهربائية (الكهروسالبية) :-

الكهروسالبية هي تعبير عن قدرة الذرة الموجودة في جزيئة ما علي اجتذاب الكترونيات الرابطة نحوها . ويرمز لها بالحرف X . أما قطبية الرابطة $A - B$ مثلاً ، أو الصفة الأيونية لها فتقدر بدلالة فرق كهروسالبية العنرتين A , B ، أي $X_B - X_A$. والكمية $X_B = X_A$ تصف رابطة تساهمية صرفة ليس للذرتين A , B فيها ميل لإجتذاب الإلكترونات نحوهما (أي لهما ميل متساوي في

Parameters اجتذاب الإلكترونات) تعري كهروسالبية العناصر إلى نفس الوسائط الذرية (شحنة النواة ، ثابت الحجب ، العدد الذري ، العدد الكمي الرئيسي للإلكترونات الخارجية) التي نعزي إليها جهود التأين ، وتتغير تقريبا بنفس طريقة تغيرها في الجدول الدوري .

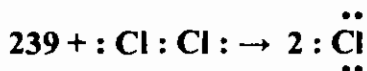
وبعكس جهد التأين لا يمكن قياس وتحديد الكهروسالبية بطريقة محددة ومباشرة . ولقد أقرحت طرق لقياسها ومنها طريقة موليكن التي تمثل الكهروسالبية المطلقة للذرة بنصف مجموع جهد تأينها I وألفتها الإلكترونية E أي $X = \frac{1}{2} (I + E)$ وعلي هذا الأساس تلاحظ كهروسالبية عالية للذرة عندما يكون لها جهد تأين عال (لها ميل قليل جداً للتخلي نهائياً عن أحد الكترونها الخارجية) .

والألفة الكترونية العالية أي (لها ميل شديد للاستحواذ علي الكترون إضافي) . وبالرغم من سهولة الصيغة التي أقرحها موليكن غير أن الصعوبة كانت في قياس الألفة الإلكترونية والتي لم يتسن قياسها إلا لعدد قليل من العناصر ، وحتى ان بعض القيم المستحصل عليها يكتنفها بعض الشك .

وقد أقرحت معايير أخرى للكهروسالبية يبني بعضها علي التركيب الإلكتروني وأنصاف الأقطار الذرية . وبعضها يبني علي قياسات عزم ثنائي القطب **Dipole moment** والنسبة المئوية للصفة الأيونية .

أما المعيار الذي أقرحه بولنك والذي هو الآن الأكثر استعمالاً . فيبني علي المعلومات المشتقة من القياسات التجريبية لطاقة الروابط الكيميائية . فمثلاً ، تقاس طاقة الرابطة $H - Cl$ بدلالة الرابطين $H - H$ ، $Cl - Cl$ كما يأتي :

طاقة الرابطة $Cl - Cl$ هي الطاقة اللازمة لفصل ذرتي الكلور عن بعضهما وتساوي 239 كيلو جول / مول ، وهي تمثل طاقة رابطة تساهمية صرفة تسهم ذرتا الكلور في تكوينها بمقدار متساوي .



وكذلك ، طاقة الرابطة $H - H$ تساوي 437 كيلو جول / مول

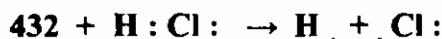


والقيمة المتوقعة لطاقة الرابطة $H - Cl$ هي الوسط الحسابي Arithmetic mean لطاقة الرابطين $H - H$ ، $Cl - Cl$ أي :

$$338 = \frac{437 + 239}{2}$$

كيلو جول

غير أن القيمة المقدره تجريبياً لطاقة الرابطة $H - Cl$ هي أكبر من هذه القيمة المحسوبة وتساوي 432 كيلو جول / مول



والفرق بين القيمتين يمثل بالرمز Δ ويطلق عليها اسم طاقة الامتقرار الأيونية Ionic stabilization energy أو طاقة الرنين الأيونية Ionic resonance energy .

$$\Delta = 432 - 338 = 94 \text{ كيلو جول / مول}$$

حسبت طاقة الرابطة $H - Cl$ علي أساس كونها رابطة تساهمية ، لكنها في الواقع رابطة تساهمية مستقطبة لا تمثل مساهمة متساوية من الذرتن في

تكوينها (الكترولنا الرابطة أقرب إلى ذرة الكلور منها إلى ذرة الهيدروجين) ، لذلك فالطاقة اللازمة لفصل الذرتين عن بعضهما أكبر مما لو كانت الرابطة تساهمية صرفة . تزداد قيمة Δ بازدياد قطبية الرابطة ، وعليه فإن قيم Δ المحسوبة تعزي بصورة تقريبية إلى قيم الكهروسالبية المدرجة في الجدول التالي ويجب الإشارة إلى أن فرق الكهروسالبية بين ذرتين مرتبطتين ببعضهما لا يتناسب مباشرة مع قيمة Δ لتلك الرابطة ، وإنما ، كما أوضح بولنك يتناسب مباشرة مع الحذر التربيعي لقيمة طاقة الاستقرار الأيونية وطاقة الرنين الأيونية Δ .

تم حساب الرابطة في المثال السابق باخذ الوسط الحسابي للرابطين $H - H$ و $Cl - Cl$ الامكان أيضاً استعمال الوسط الهندسي **Geometric mean** لحساب طاقة الرابطة وهذه الطريقة هي الأخرى لا تعطي القيمة الحقيقية لطاقة الرابطة ، فمثلاً ، لإيجاد طاقة الرابطة LiH ، يؤخذ الوسط الهندسي لطاقتي الرابطين $H - H$ ، $Li - Li$ واللذين تساويان علي التوالي 151 ، 437 كيلو سعر / مول كالآتي .

$$\text{طاقة الرابطة } Li - H = \sqrt{151 \times 437} = 256.8 \text{ كيلو جول / مول} .$$

والنتائج الأخير أقل بمقدار 29.4 كيلو جول / مول من الطاقة الحقيقية للرابطة $Li - H$ ومقدار الفرق بين الطاقة الحقيقية للرابطة والطاقة المحسوبة لها يساوي Δ لذلك ، فالعلاقة بين الطاقة الحقيقية للرابطة D_{A-B} والوسط الهندسي $\sqrt{D_{A_2} D_{B_2}}$ و Δ يعطي بالمعادلة :

$$\Delta = D_{A-B} - \sqrt{D_{B_2} D_{A_2}}$$

تستعمل هذه الطريقة للجزيئات $A - B$ التي تحتوي علي نسبة مئوية معينة من الصفات الأيونية والعلاقة بين فرق كهروسالبية الذرتين و Δ تبينها المعادلة :

$$X_A - X_B = 0.208 \sqrt{\Delta}$$

والمعامل 0.208 هو معامل تحويل وحدات كيلو سعر / مول الي وحدت الكترون فولت (الكترون واحد يساوي 23 كيلو سعر / مول) ويلاحظ في المعادلة الأخيرة استعمال الجذر التربيعي لمقدار Δ لان هذه يؤدي الي الحصول علي قيم لكهروسالبية الذرات علي درجة لا بأس بها من الدقة .

وبصورة عامة ، تتغير كهروسالبية عناصر الجدول الدوري بنفس طريقة تغير جهد التأين والألفة الإلكترونية تقريباً . تزداد الكهروسالبية عبر الدورة الواحدة من يسارها الي يمينها ، فالعناصر التي تقع في نهاية الدورات ، باستثناء الغازات النادرة ، تمتلك أعلى قيم للكهروسالبية وكذلك أعلى قيم لألفتها الإلكترونية . تتناقص الكهروسالبية من أعلى المجموعة الواحدة الي اسفلها بازدياد العدد الذري . أما اذا اتجهنا قطرياً في الجدول كمثلنا من عنصر البريليوم Be الي عنصر الامونيوم Al فلا يوجد تغير ملموس في الكهروسالبية .

تمتلك العناصر التي تقع في الجزء العلوي الأيمن أعلى القيم للكهروسالبية وجهد التأين والألفة الإلكترونية ، فعنصر الفلور هو من أعلى العناصر كهروسالبية ، وقد اختير ليكون وحدة قياس في تقدير كهروسالبية بقية العناصر .

للعناصر الفلزية كهروسالبية منخفضة وجهد تأين منخفض وألفة إلكترونية منخفضة ، وهي توجد في الجزء الأيسر السفلي من الجدول الدوري . وتزداد الصفة الفلزية للعنصر بنقصان جهد التأين ، وبعد عنصرا الميزيوم والفرانسيوم من أكثر العناصر صفات فلزية .

واللافلزات ، فيما عدا الغازات النادرة ، لها أعلى قيم للكهروسالبية وجهد التأين والألفة الإلكترونية ، وهي توجد في الجزء الأعلى الأيمن من الجدول الدوري .

ويستفاد من الكهروسالبية في تخمين نوع الترابط الكيميائي في المركب عند ارتباط ذرتين تختلف كهروسالبيتها كثيراً . نتائج ارتباطهما يمثل مركباً أيونياً . فكلوريد الصوديوم NaCl مثلاً يعد مركباً أيونياً وذلك لأن الفرق بين كهروسالبية عنصري الكلور والصوديوم كبير ، ويساوي 2.1 يحصل الارتباط التساهمي عادة بين العناصر اللافلزية لأن فروق الكهروسالبية بينها ليست كبيرة ، وفي هذه الحالة يسدل فرق الكهروسالبية على درجة قطبية الرابطة التساهمية وعلى مقدار صفتها الأيونية . فان كان الفرق في الكهروسالبية صغراً أو قليلاً جداً فالرابطة تكون تساهمية . وكلما ازداد فرق الكهروسالبية ازدادت قطبية الرابطة ويكون مركز قطبيتها أقرب إلى الذرة ذات الكهروسالبية الأعلى وعليه ، فمن ملاحظة قيم الكهروسالبية نستطيع ان نخمن ان فلوريد الهيدروجين HF هو أعلى قطبية من جميع هاليدات الهيدروجين . كما في الجدول التالي :

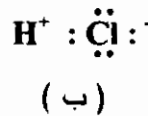
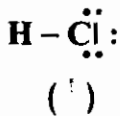
هاليد الهيدروجين	عزم ثنائي القطب بوحدة ديباي	طاقة الرابطة كيلو جول / مول	كهروسالبية الهالوجين	فرق الكهروسالبية بين الهيدروجين والهالوجين
HF	1.91	561	4.0	1.9
HCl	1.03	428	3.0	0.9
HBr	0.78	362	2.8	0.7
HI	0.38	295	2.5	0.4

وبالنظر إلى الجدول السابق نستطيع ان نمثل جزيئة مستقطبة مثل جزيئة HF بالشكل $\text{H}^{+6} \text{F}^{-6}$ وذلك للدلالة على أن الفلور أكثر قابلية على اجتذاب الإلكترونات نحوه من الهيدروجين ، وكذلك للدلالة على أن الفلور أكثر قابلية على اجتذاب الإلكترونات نحوه من بقية الهالوجينات .

الكهروسالبية والصفة الأيونية الجزئية للروابط التساهمية :-

يمكن القول بأنه يوجد حد وسط بين أن تكون الرابطة $A - B$ تساهمية صرفة أو أيونية صرفة كما يوجد حد وسط بين أن يكون ارتباط الذرتين A, B تساهم الكهروني متساوي وأن يكون ارتباطهما بانتقال كلي للإلكترونات من احدي الذرتين ال الأخرى .

اذ في كثير من الجزيئات تعد الرابطة بين ذرتين مزيجاً من الحالتين القسويتين (أيوني صرف وتساهمي صرف) وقد توصف الرابطة بهجين رنيني **resonance hybrid** يتضمن الصيغتين الأيونية والتساهمية . فمثلاً تمثل جزيئة كلوريد الهيدروجين **HCl** بالصيغتين :



الصيغة (ب) صيغة أيونية تامة والصيغة (أ) صيغة تساهمية تامة ، وكلتا الصيغتين تحتوي علي نفس العدد من الإلكترونات المنفردة والذي يساوي عادة صفرأ . والهجين الرنيني بين الصيغتين ممكن شرط أن تكون طاقتهم متشابهة .

ولنفرض ان اسهام الصيغة (ب) للهجين الرنيني تساوي f ، وبهذا سيكون اسهام الصيغة (أ) لهذا الهجين الرنيني $(1 - f)$. وقد وجد بولنك أن f والتي تسمى بالصفة الأيونية **Ionic character** للرابطة تعتمد علي فرق كهروسالبية الذرتين . ويحتوي الجدول التالي علي تقديرات بولنك للاسهام الأيوني f للرابطة بين الذرتين A, B كدالة لفرق الكهروسالبية $(X_A - X_B)$ ، لذ يصبح الاسهام الأيوني أكبر بازدياد فرق الكهروسالبية .

الصفات الأيونية للروابط التساهمية

كمية الصفة الأيونية	فرق الكهروسالبية $X_A - X_B$	كمية الصفة الأيونية	فرق الكهروسالبية $X_A - X_B$
55 %	1.8	1 %	0.2
63	2.0	4	0.4
70	2.2	9	0.6
76	2.4	15	0.8
82	2.6	22	1.0
86	2.8	30	1.2
89	3.0	39	1.4
92	3.2	47	1.6

ويبدو حسب تقدير بولنك ان نقطة منتصف المسافة بين الصيغتين الأيونية والتساهمية ، أي 50 % تمثل فرقاً في كهروسالبية الذرتين مقداره 1.7 ، وهذا يعني الصيغتين الأيونية والتساهمية تسهمان بمقدار متساو في تكوين الهجين الرنيني . وفي مثالنا عن جزيئة كلوريد الهيدروجين HCl ان فرق كهروسالبية الذرتين H.Cl يساوي 0.9 وهذا يتفق مع 18 % للصفة الأيونية في الرابطة H - Cl الرابطة في جزيئة LiF هي أيونية أكثر منها تساهمية حيث أن فرق كهروسالبية الذرتين Li , F يساوي 3.0 مما يجعل مقدار الصفة الأيونية 89 % .

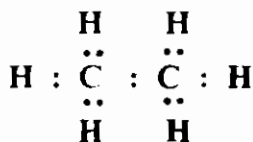
العوامل المؤثرة في الكهروسالبية :-

تتأثر كهروسالبية ذرة معينة (زيادة قليلة أو نقصان قليلاً عن القيمة المعطاه لها) بالعوامل المحيطة بها في الجزيئات المختلفة ، وبصورة خاصة ، عند حصول تبدلات أساسية في ارتباطها الكيميائي . والعوامل المؤثرة فيها تشمل الارتباط الكيميائي المضاعف **Bonding multiple** ، وتغير العدد لتناسقي ، والشحنات لشكلية **Formal charges** ، وصفات الذرات المجاورة .

فمثلاً تستطيع جزيئة الاسيتيلين C_2H_2 أن تتفاعل بفقدان واحد من S_1 بروتوناتها ، في حين لا تستطيع جزيئة الايثان C_2H_6 ان تتفاعل بنفس الطريقة الا بصعوبة بالغة .

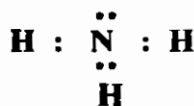
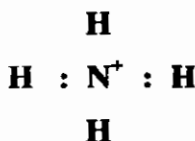


الاسيتيلين



الايثان

ونستطيع تفسير هذه الحقيقة بفرض ان وجود الرابطة الثلاثية في الاسيتيلين يزيد من كهروسالبية ذرة الكربون بصورة فعالة . وكذلك ، ان الشحنة الشكلية الموجبة تزيد كهروسالبية الذرة المرتبطة وذلك لأن الشحنة الاضافية الموجبة علي ذرة يزيد من ميلها في اجتذاب الإلكترونات نحوها . وبهذا فالرابطة $N - H$ في أيون الاموجيوم NH_4^+ هي أكثر استقطاباً من الرابطة $N - H$ في جزيئة الأمونيا ونلك بسبب الشحنة الشكلية + اعلي ذرة النيتروجين في أيون الأمونيوم .



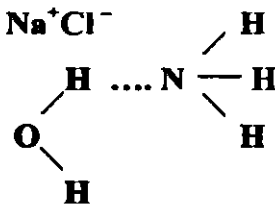
وكنتيجة لذلك تزداد الشحنة الموجبة الجزئية علي ذرات الهيدروجين في أيون الأمونيوم ويوضح تأثير الذرات المجاورة بالفرق الموجود بين المركبين ، الكحول الميثيلي CH_3OH وحمض الهيدروكلوروز $ClOH$ يفترض ان تكون الرابطة $O - H$ في المركبين متشابهة .

لكن التعويض بذرة كلور عن مجموعة المثل CH_3 في الكحول الميثيلي يسبب ابتعاد الكثافة الإلكترونية عن الأوكسجين نسبياً وذلك لأن كهروسالبية ذرة الكلور أكبر

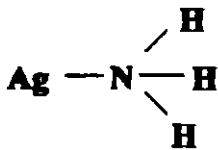
من كهروسالبيبة ذرة كربون مجموعة المثيل . وهذا بدوره يؤدي الي ازدياد قوة جذب الأوكسجين للألكترونات . أو بمعنى آخر يزيد من كهروسالبيبة ذرة الأوكسجين في الجزيئة ClOH أي أن الرابطة O - H في المركب ClOH أصبحت أكثر استقطاباً من نفس الرابطة في الكحول المثيلي ، وإن حامض الهيبوكلوروز يهب البروتون H^+ بسهولة أكثر من الكحول المثيلي .

الرابطة التساهمية :-

إن فكرة الرابطة الأيونية تبني علي أن الأيون الموجب والأيون السالب يتماسكان بتجانب كهروستاتيكي ، وذلك لأن الشحنات المختلفة تتجانب . وقد أمكن تطوير فكرة التجانب الكهروستاتيكي ليشمل أنواعاً أخرى من التجانب في جزيئات قد يكون أحد فصائلها غير مشحون كلياً . فالرابطة الهيدروجينية بين الجزيئات مثلاً ، تعزي لتجانب كهروستاتيكي بين النهاية الموجبة لأحدي الجزيئين والنهاية السالبة للجزيئة الأخرى . كما إن المركب المعقد للأمونيا مع أيون فلز معين يعد نتيجة لتجانب بين أيون الفلز الموجب والنهاية السالبة لجزيئة الأمونيا (وهي ذرة النيتروجين) . تسمى الجزيئة ذات النهايتين الموجبة والسالبة بشائني القطب . ولقد إعتبرنا التأثيرين المتبادلين شائني - القطب - شائني القطب والأيون - شائني القطب - حالتين خاصستين من التجانب الكهروستاتيكي . وفيما يأتي أمثلة لأنواع التجانب التي نكرناها الآن .



التجانب الكهروستاتيكي
أيون - أيون
شائني القطب - شائني القطب
التأثير المتبادل



أيون - شائني القطب
التأثير المتبادل

وواضح من الأمثلة ان ليس من بين أنواع التجاذب الكهروستاتيكي هذه ما يفسر ترابط ذرتين من نوع واحد كما في N_2, O_2, H_2 وهنا يصعب تفسير الترابط في مثل هذه الجزيئات بدلالة التجاذب الكهروستاتيكي ، لأن كل جزيئة من هذه الجزيئات والجزيئات المماثلة تحتوي علي ذرتين بنفس الكهروسالبية . وسنحاول فيما يأتي أن نقدم فكرة الرابطة التساهمية كما أقترحها (لويس) Lewis التي أن يحين الوقت في مرحلة دراسية قادمة لتفسير هذه الرابطة وفق نظرية الأوربتال الجزيئي **Molecular - orbital theory** ونظرية رابطة التكافؤ **Valence - Bond theory** وفكرة الرنين **Resonance concept** .

المزدوج الإلكتروني :-

تقدم لويس في عام 1916 بفكرة رابطة المزدوج الإلكتروني الرابطة التساهمية **Covalent bond** إذ أقترح ان ذرتين بنفس الكهروسالبية تستطيعان أن تسهما بزوج واحد من الإلكترونات أو أكثر (ويعتمد هذا علي عدد الكترونات التكافؤ) لتكوين رابطة واحدة بينهما أو أكثر ان مثل هذه المساهمة تكسب الذرتين المساهمتين التركيب الإلكتروني للمدار الخارجي لأحد الغازات النبيلة عادة ثمان الكترونات " قاعدة الثمانية المقترحة من قبل لويس لجميع الغازات النبيلة باستثناء الهيليوم فهي الكترونان) .

وباستعمال رابطة المزدوج الإلكتروني وقاعدة الثمانية يمكن أن نرسم صيغ لويس التي تدل علي الصفات الكيميائية لعدد كبير جداً من الجزيئات . إذ يمكن مثلاً رسم جميع صيغ مركبات اللافلزات الواقعة في الدوريتين الأولى والثانية من الجدول الدوري باستثناءات قليلة ، كما يمكن رسم صيغ بعض الأيونات متعددة الذرات مثل NH_4^+, SO_4, BF_4 وغيرها .

وعند تصور مركبات تحتوي علي الكربون والأكسجين والنيتروجين والكبريت والفسفور ، قد يتبادر الي الذهن أن أكثر من رابطة واحدة تربط بين ذرتين معينتين

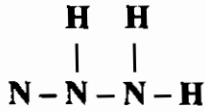
في هذه المركبات . فالرابطة بين ذرتي الكربون في الايثان C_2H_6 تختلف في صفاتها من الرابطة بين ذرتي الكربون في الاثيلين C_2H_4 (وعلى الأقل بالنسبة لطول الرابطة وقوتها) ، كما أن الرابطة بين ذرتي النيتروجين في الهيدرازين $H_2N - NH_2$ تختلف عن الرابطة في جزيئة النيتروجين N_2 (اختلافات كثيرة) والاسباب واضحة في اختلاف طبيعة الرابطة في المركبين اللذين نقارن بينهما ، وخصوصاً أنهما نوا صفات كيميائية مختلفة . لقد تمكن لويس من رسم أشكال تصويرية للتمييز بين كل زوج من هذه المركبات . ورسم صيغة أي مركب مع تحقيق قاعدة الثمانية المقترحة ، وذلك برسم رابطة مزدوجان الكترونيان بين الذرتين المترابطتين (أو رابطة ثلاثية (ثلاثة مزدوجات الكترونية بين الذرتين المترابطتين) ويستخدم في هذا التمثيل أما رسم خط قصير (-) للدلالة علي رابطة واحدة كما في الأشكال (أ) أدناه ، أو برسم نقطة (.) وعلامة (x) للدلالة علي مصدر المساهمة بالإلكترونات كما في الأشكال (ب) أدناه .



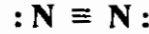
الايثان



الايثيلين ' رابطة مزدوجة '



الهيدرازين
(ب)



النيتروجين "رابطة ثلاثية"
(أ)



سيانيد الهيدروجين "رابطة ثلاثية"



ثنائي أوكسيد الكربون "رابطة ثنائية"

يلاحظ في الأشكال المرسومة أعلاه إمكانية الاستعاضة عن كتابة المزدوج الإلكتروني بخط صغير للدلالة عليه وتلك طريقة مفضلة في تمثيل الرابطة التساهمية .

الباب الثانى الهيدروجين

الباب الثاني

" الهيدروجين "

مقدمة :-

الهيدروجين هو أول عناصر الجدول الدوري ولذرتة أبسط تركيب الكتروني معروف (مدار تكافؤي واحد والكترون واحد) . يولف الهيدروجين حوالي 0.87 % من وزن القشرة الأرضية (العشرة أميال الخارجية) ، اذ يوجد بصورة متحدة في جميع الأنسجة الحيوانية والنباتية وكذلك في الماء ومركبات الهيدروجين تفوق بقية مركبات العناصر وبضمنها للكاربون .

واللهيدروجين بسبب خفة جزيئاته المتناهية ، سرعة انتقال كافية للإنفلات من مجال الجاذبية الأرضية . ويقترض من نتائج الدراسات الطيفية ان الهيدروجين يولف حوالي 30 % من وزن الشمس والأبعد من ذلك نجد أن احدي النظريات المهمة بدراسة نشوء الكون يعد الهيدروجين القاعدة الأساسية في تكوين النجوم . ونظراً لكون الهيدروجين أكثر عناصر الكون انتشاراً فمن المحتمل أن العناصر الأخرى تكونت منه تدرجياً بفعل عمليات الانصهار النووي Nuclear fusion في النجوم .

ومع أن الهيدروجين قد تم جمعه من قبل باحثين قدامى الا ان (هنري كافندش) يعد أول من صنفه ودرسه بصورة تفصيلية في سنة 1766 اذ لاحظ تحرر نص الكمية من الهيدروجين عند تفاعل وزن محدد من فلزات معينة (مثل الخارصين أو الحديد أو القصدير) مع الأحماض المخففة (مثل حامض الكبريتيك أو حامض الهيدروكلوريك) وعزي ذلك الي للغاز نفسه وعده مصدراً للغاز المنبعث وحينئذ أطلق عليه الهواء المشتعل من اللزات . وفي السنوات 1781 - 1784 بين نص الباحث تكون الماء من تعجير الغاز في الهواء أو في الأوكسجين . وفيما بعد أطلق (لافوازيه) اسم الهيدروجين علي هذا الغاز والذي يعني في اللاتينية ، مكون الماء وفي سنة 1899 توصل (ترافرس) Travers الي طريقة إسالته .

الخواص الفيزيائية والكيميائية : -

للهدروجين صفات فيزيائية وكيميائية استثنائية وفريدة في حد ذاتها ويعزى ذلك الي الترتيب الالكتروني لحالته المستقرة أولاً وكونه أخف العناصر المعروفة ثانياً . وحسب مفهوم لويس يمكن الحصول من تركيب الحالة المستقرة ($1s^1$) علي ترتيبات الكترونية مستقرة أخرى أما عن طريق المشاركة أو اكتساب الكترون آخر . وبالإضافة الي كل ذلك فان البروتون H^+ المشتق من ازالة الكترون ذرة الهيدروجين التكافوي هو مثال آخر للعينات المدروسة جيداً .

وهكذا نجد أن أبسط الاعتبارات التكافوية تدل علي امكانية ذرة الهيدروجين علي تكون مركبات تحتوي علي رابطة تساهمية أحادية ومركبات أخرى تحتوي علي الهيدروجين بصورته الأيونية ومن هنا يتعامل الهيدروجين بصورة مستقلة وفضل تصنيفه في مكان مستقل في الجدول الدوري .

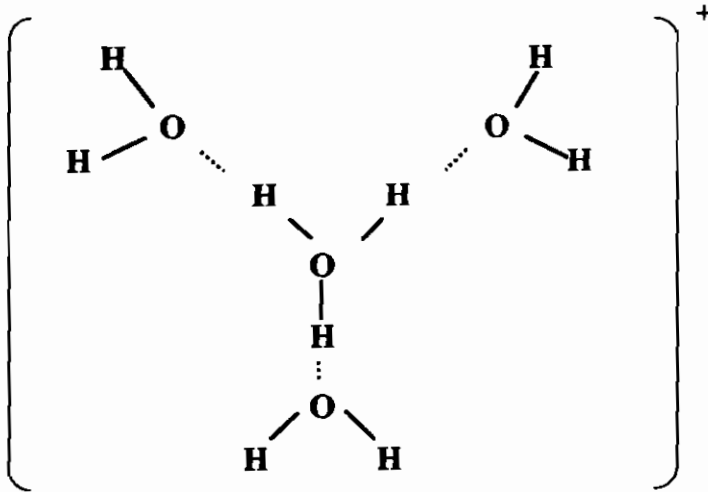
والهدروجين الجزيئي غاز قليل الكثافة عديم اللون والطعم والرائحة ، لا يساعد علي التنفس أو الاحتراق ولكن يشتعل في الهواء بلهب أزرق غير مضيء مكوناً الماء وهو عديم النوبان فيه وأهم صفاته مبينه في الجدول التالي .

ويتضح من الجدول التالي تأثير المحيط الكيميائي للعينات علي انصاف الاقطار الأيونية والذرية اذ نلاحظ التباين للمميز في حالة الأيونات والجزيئات التساهمية المحتوية علي الهيدروجين نظراً لامتلاك الهيدروجين شحنة نووية واحدة ($1+$) وكون مدار $1s$ لا يحجبه أي غلاف الكتروني آخر عن تأثير الشحنة النووية .

صفات الهيدروجين

259- (C°)	درجة الانصهار
253- (C°)	درجة الغليان عند ضغط 760 مم
0.0899 جم لتراً (gm.l ⁻¹)	الكثافة عند 0 م وضغط 760 مم
21.5 مل لتراً (ml.l ⁻¹)	الذوبان في الماء عند 0 م وضغط 760 مم
241 -	الحرارة الحرجة
20 ضغط جوي (atm.)	الضغط الحرج
1.0080	الوزن الذري H
2.0160	الوزن الجزيئي H ₂
1	العدد الكتلي
1s ¹	الترتيب الالكتروني
	حرارة التفكك (ΔH) :
434.1 كيلو جول مول (Jmol ⁻¹)	$\text{H}_{2(\text{gas})} \rightarrow 2\text{H}_{(\text{gas})}$ جهد التأين (I) :
1306.9 كيلو جول مول	$\text{H}_{(\text{gas})} \rightarrow \text{H}^{+}_{(\text{gas})} + \text{e}^{-}$ الألفة الالكترونية (E) :
71.0 كيلو جول مول	$\text{H}_{(\text{gas})} + \text{e}^{-} \rightarrow \text{H}^{-}_{(\text{gas})}$ نصف قطر الأيون H ⁻ (محسوب في الهيدريدات القلوية)
1.54 - 1.26 A° أنجستروم (A°)	نصف قطر H ⁺
0.15 × 10 ⁻⁵ أنجستروم	نصف القطر التساهمي H (محسوب من طول رابطة H ₂)
0.0375 A° أنجستروم	نصف القطر التساهمي H (محسوب من طول روابط هاليدات الهيدروجين)
0.28 A° أنجستروم	

ويكون أيون الهيدريد بصورة خاصة أكثر تأثيراً وأشد حساسية لتغير شدة المجال الكهربائي في محيطه نظراً لوجود الكترونين أثنين في مجال الشحنة النووية الأحادية وهكذا تكون السحابة الالكترونية كثيرة الانتشار . ويظهر أغرب انكماش في نصف القطر الأيوني عندما تفقد ذرة الهيدروجين الكترونها مكونة الأيون الموجب H^+ إذ انه بروتون عاري (غير محجوب) نو نصف قطر حوالي 1.5×10^{-5} أنجستروم وهو أصغر من أي أيون آخر بمقدار مائة ألف مرة (بالمقارنة مع نصف قطر أيون Li^+ البالغ 0.6 أنجستروم) ولذلك يكون له تأثير استقطابي كبير علي الجزيئات القريبة منه نظراً لكون كثافة الشحنة الموجبة علي البروتون أعلي بكثير من أية شحنة تحملها عينة كيميائية أخرى . وهذا يفسر سبب عدم تواجد البروتون في أي وسط كيميائي بصورة مستقلة بل ظهوره يوماً بصورة متحدة . فعند تأين الحامض في الماء يتكون أيون الهيدروكسونيوم H_3O^+ وليس البروتون H^+ . ولأيون الهيدروكسونيوم هذا قبلية التمذوب مرة أخرى كما هو الحال مع أي أيون موجب ومن الممكن أن يكون البروتون في الماء عينات متمذوبة ذات التركيب الأيوني $H_9O_4^+$ الموضح في الشكل التالي :



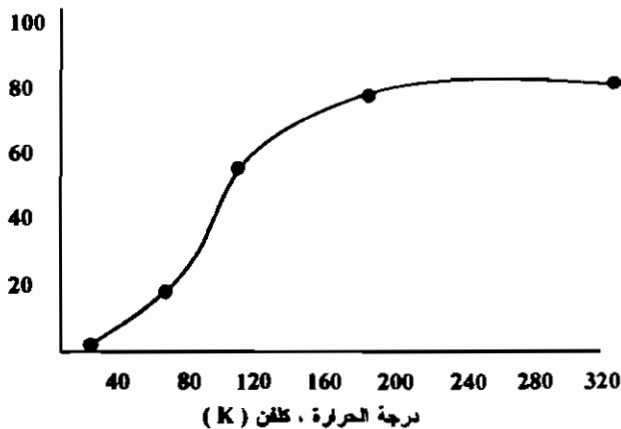
العينات المتمذوبة $H_9O_4^+$

وكما هو معروف يمكن استخلاص هذه العينات من المحلول المائي للحامض علي هيئة قاعدة عضوية غير ممتزجة ، وعلي سبيل المثال يمكن مقارنة هذا الاستخلاص باستخلاص أيون النيكل من محلوله المائي علي هيئة $Ni(H_2O)_6^{2+}$.

ولجزيئة الهيدروجين صفة فيزيائية أخرى جديرة بالإهتمام هي الأورثو - والبارا - هيدروجين (Ortho - and para - hydrogen) . وكما هو الحال في جميع الجزيئات الثنائية الذرة والتي تمتلك نواياتها صفة البرم نجد أن جزيئة الهيدروجين تظهر ما يسمى بأيزومرزم البرم Spin isomerism وهذا ناتج من احتمالية ظهور برم النواتين بصورتين مختلفتين معتمداً علي الاتجاه . فعندما يكون البرم النووي للنواتين بنفس الاتجاه (متوازيين) وعلي سبيل المثال أما كلاهما باتجاه عقرب الساعة أو عكسه يطلق عليه بالأيزومر اورثو (Ortho-hydrogen) وفي حالة كون برم النواتين باتجاهين متعاكسين كان يكون أحدهما باتجاه عقرب الساعة والآخر عكسه يعرف بالأيزومر بارا (Paraisomer) .

كما ان غاز الهيدروجين العادي عبارة عن مزيج متزن من الأورثو - والبارا - هيدروجين كما في الشكل التالي :

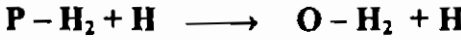
أورثو - هيدروجين %



اعتماد نسبة الأورثو - الـ بارا - هيدروجين علي درجة الحرارة

وكما يتبين من الشكل يكون الأيزومر بارا - هيدروجين أكثر استقراراً في درجات الحرارة المنخفضة إذ تبلغ نسبته حوالي % 100 عند الصفر المطلق . وبارتفاع درجة الحرارة تزداد نسبة اتزان الأورثو - هيدروجين حتي تصل الي حوالي % 75 عند درجة حرارة الغرفة .

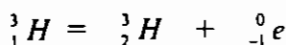
ان التحول من أيزومر الي آخر بطيء ولكن يمكن تحفيزه باستعمال العديد من المواد الحفازة مثل الهيدروجين الذري أو المواد البارامغناطيسية مثل O_2 , NO ومركبات العناصر الانتقالية وتزداد نسبة التحول بازدياد صفة البارامغناطيسية للعامل الحفاز Catalyst .



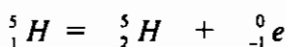
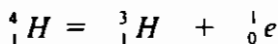
ويظهر الهيدروجين شابهاً ملحوظاً مع عناصر ثلاث مجموعات في الجدول الدوري والتي من الجدير نكرها هنا دليلاً تفاعلاته فهو وبصورة عامة ، يشبه الهالوجينات من حيث قابليته علي اكتساب الكترون واحد مكوناً أيون الهيدريد H^- ويشبه الفلزات القلوية إذ بإمكانه (وتحت ظروف خاصة) فقدان الكترونه الوحيد مكوناً البروتون H^+ وكذلك يشبه الي درجة ما عناصر مجموعة الكربون إذ انه يملك غلاف تكافؤي نصف مملوء يسهل عليه عملية تكوين روابط تساهمية ذات مدي واسع من القطبية . والصفة الأخيرة هذه تنطبق فقط في حالة مقارنته مع الكربون الحاوي علي غلاف تكافؤي واحد وحر (غير مشغول) كما في H_3C^- .

أشكال الهيدروجين :

يوجد للهيدروجين خمسة نظائر وهي موضحة في الجدول التالي وتعد النظائر الثلاثة الأولى بالنسبة للكيميائيين أهم النظائر الخمسة . ولنظير للترينيوم 3H نشاط إشعاعي تبلغ فترة عمر النصف $(t_{1/2})$ 12.4 سنة والمعادلة التالية تعبر عن طريقة انحلاله :



بيما النظيران 4_1H و 5_1H فإنهما نظائر مصنعة (أي مخلقة) أكتشفت حديثاً وأعمار نصفها قصيرة جداً والمعادلتان الآتيتان تعبران عن انحلالهما



نظائر الهيدروجين

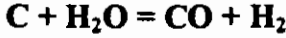
النظير	اسم النظير	الكتلة	النسبة المئوية المنتشرة للطبيعي
1_1H	الهيدروجين الاعتيادي أو الخفيف	1.008	99.98
2_1H	الدوتريوم أو الهيدروجين الثقيل	2.015	0.02
3_1H	التريتيوم	3.017	10^{-17}
4_1H	-	-	-
5_1H	-	-	-

تحضير الهيدروجين :

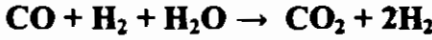
يمكن الحصول على الهيدروجين بعدة طرق منها مختبرية ومنها صناعية ، ففي المختبر مثلاً يحضر الهيدروجين من تفاعل الفلزات مثل الخارصين أو الحديد مع الأحماض المخففة أو من تفاعلات الفلزات القلوية مثل الصوديوم أو هيدريدات الفلزات مثل هيدريد الكالسيوم CaH_2 مع الماء أو بتحليل كهربائياً .

أما صناعياً فيمكن الحصول على الهيدروجين بإحدى الطريقتين الآتيتين :-

1- امرار بخار الماء على فحم الكوك المسخن :



ومن ثم يمرر الناتج الذي يسمى بغاز الماء مع بخار الماء على عامل حفاز مكون من أوكسيد الحديد وأوكسيد الكروم ، عند درجة 300 م .



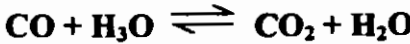
ويمكن التخلص من غاز ثاني أوكسيد الكربون وأول أكسيد الكربون بإمرار الغازات المتحررة في الماء تحت ضغط 50 جو أولاً ومن ثم خلال كلوريد النحاسوز الأمونيا .

2- امرار غاز الميثان CH_4 على عامل حفاز مكون من طبقة من النيكل المنشط والمسخن الي 750 م :

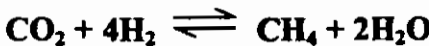
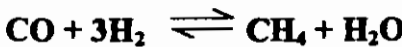
ومع أن هذه العملية معقدة جداً الا انه يمكن التعبير عنها بالتفاعل الاساسي الآتي :



ويعقب هذا تفاعل آخر يجري على سطح العامل الحفاز المكون من الحديد والنحاس .



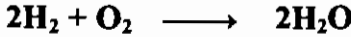
ويزال غاز ثاني أكسيد الكربون من مزيج التفاعل بإمراره في محلول كربونات البوتاسيوم ، ولما لكميات الضئيلة المتبقية (والتي تعتبر كسموم) فإنها تحول بتأثر العوامل الحفازة الي غاز الميثان .



الخواص الكيميائية :-

بالرغم من عدم فعالية الهيدروجين الا انه يحترق في الهواء مكوناً الماء ويتفاعل مع معظم اللافلزات في ظروف متباينة كما هي موضحة في التفاعلات الآتية :-

1- يحترق الهيدروجين في جو من الاوكسجين :



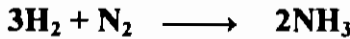
2- ان التفاعل في حالة الفلور يكون مصحوباً بانفجار ، وأما في حالة الكلور فيكون مصحوباً باشتعال أما في حالتي البروم واليود فان التفاعل عكسي .



3- يحترق الكبريت في جو من الهيدروجين :



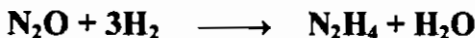
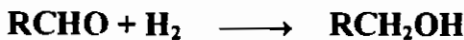
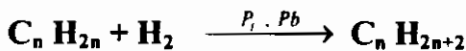
4- يحدث هذا التفاعل عند درجة حرارة 500 م و 200 ضغط جوي وفي وجود الحديد عاملاً حفازاً :



5- وكذلك يتحد الهيدروجين مع الفلزات الكهروموجبة وتحت ظروف معينة مكوناً هيدريدات .

6- ومن الصفات الكيميائية الأخرى للهيدروجين قابليته علي الاختزال ، اذ يختزل العديد من الأكاسيد بدرجات الحرارة العالية محولاً أياها أما الي أكاسيدها الأقل (بالنسبة الي تكافؤ الفلز) أو الي الفلز نفسه . وبوجود عوامل حفازة مثل البلاتين أو أكسيد البلاتين يكون الهيدروجين قادراً علي اختزال الكثير من المركبات العضوية (في محاليل مذيبات عضوية معينة مثل الكحول أو حامض الخليك) ، فمثلاً يختزل المركبات غير المشبعة ، عن طريق الاضافة ، فيحولها الي مركبات مشبعة وكذلك

يختزل الألدهيدات الـ كحولات أولية ، ومركبات نيتروجينية محدودة الي الأمونيا أو الأمينات . كما في المعادلات الآتية :

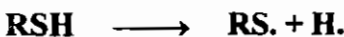


7- تتطلب عملية تفكك الهيدروجين H_2 الي حرارة عالية جداً (تقريباً 2000 م) وهذا يعتبر تفسيراً جزئياً لعدم فعاليته في درجات الحرارة العادية :



وفي الحالة الغازية وتحت ضغط منخفض فان اعادة تكون الهيدروجين الجزيئي (كما في المعادلة السابقة عملية بطيئة نسبياً فمثلاً لنترات الهيدروجين تحت ضغط 0.2 م . زئبق عمر نصف زمني قدره ثانية واحدة . ولكن في وجود غاز غير فعال وتحت ضغط عالي أو في وجود فلزات معينة مثل البلاتين أو البلاديوم أو التتجستين يكون مثل هذا الاتحاد (اعادة تكوين الهيدروجين الجزيئي) سريعاً جداً نظراً لأن الحرارة المتحررة من تكوين جزيئة H_2 يمكن ازالتها من وسط التفاعل .

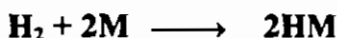
وتتم عملية تفكيك الهيدروجين في أنابيب التفريغ ذات الضغط المنخفض وبفعل الأوكس للكهربائية أو قصفه بالكترونات ذات مدي طاقلي 10 - 20 الككترون فولت أو بالأشعة فوق بنفسجية . ويمكن تحرير الهيدروجين الذري في المحلول أيضاً أما بتعريض مذيبات معينة حاوية علي الهيدروجين الي اشعاع مؤين أو بتحليل النايولات ضوئياً كما بالمعادلة :



ولقد تمت دراسة تفاعلات الهيدروجين لذري مع كثير من المواد في الحالة الغازية وكذلك في المحلول باستعمال طرق حركية (Kinetic methods) وذلك بسبب قصر مدة عمر النصف الهيدروجيني الذري .

ويمكن تنشيط الهيدروجين الجزيئي بواسطة أملاح ومعقدات الفلزات الانتقالية ومركبات عناصر المجموعتين IB , IIB وقد تم تشخيص ثلاث ميكانيكيات لتفسير هذه العملية والتي تعد بطبيعتها عمليات محفزة وهي كما يلي :

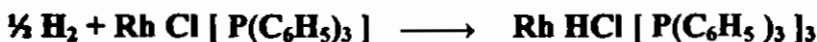
أولاً : في وجود المعقدات الأيونية قبل $[\text{Co}(\text{CN})_5]^{3-}$ تنشطر جزيئات الهيدروجين بصورة متجانسة لتكون معقدات هيدريدية . كما يلي :



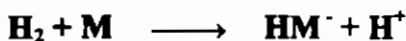
ثانياً : ينشطر الهيدروجين الجزيئي عند تفاعله مع عينات أخرى موجودة في المحلول بصورة غير متجانسة مكوناً أيون الهيدريد وأيون الهيدروجين اللذين كلاهما يرتبط بالعينة لتكوين ثنائي الهيدريد (Dihydrido) كما يلي :



وتظهر هذه العملية في مجملها وكأنها مكافئة التي تفاعل ايلاجي أو اقحامي (Insertion reaction) ومن الأمثلة على ذلك هو تفاعل المعقد $\text{RhCl}[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_3$ مع الهيدروجين .



ثالثاً : ينشطر الهيدروجين المحفز بصورة غير متجانسة وفي الحالة تتكون فصيلة الهيدريدات الأحادية (Monohydrides) كما يلي :



ويظهر مثل هذا التفاعل في كيمياء الروثينيوم كما يلي :



الروابط الهيدروجينية : -

تظهر المركبات التي تحتوي علي ذرة هيدروجين مرتبطة بذرة عنصر ذات كهروسالبية عالية مثل N , O , F خواص معينة يمكن تفسيرها علي أساس ان لذرة الهيدروجين في هذه المركبات ميلاً صغيراً ولكنه ملموس نحو ذرات أخري ذات كهروسالبية معينة مع بقائها مترابطة مع الذرة الأصلية . ان هذا الميل ، الذي هو بحد ذاته إستقطابي لذرة الهيدروجين علي الذرات الأخرى .

وهذا بدوره يؤدي الي تكوين رابطة جديدة سببها صغر حجم ذرة الهيدروجين وعدم قدرة نواته علي حجب تأثير الزوج الالكتروني المشترك . تسمى هذه الرابطة الجديدة والضعيفة نسبياً بالرابطة الهيدروجينية . ولأجل التبسيط سنحاول استعمال بعض المختصرات في تفسيرها كان تكون ذرة الهيدروجين H مرتبطة في الأساس برابطة تساهمية مع ذرة X ومرتبطة برابطة هيدروجينية مع ذرة أخري Y المحتوية في الأصل علي زوج منفرد واحد أو أكثر من الالكترونات غير مترابط كما يلي :



وعلي مستوى الجزيئة يمكننا التحقق من وجود الترابط الهيدروجيني وذلك بملاحظة للمسافات القصيرة جداً بين الذرات ، تلك المسافات التي تكون أقل من المتوقعة من مجموع أنصاف أقطار فان درفالز . وبالفعل تعد هذه طريقة عملية للتمييز بين حالة الترابط الحقيقي والحالة التي تكون فيها ذرة الهيدروجين قريبة من نرتسين ولكنها مترابطة مع احدهما .

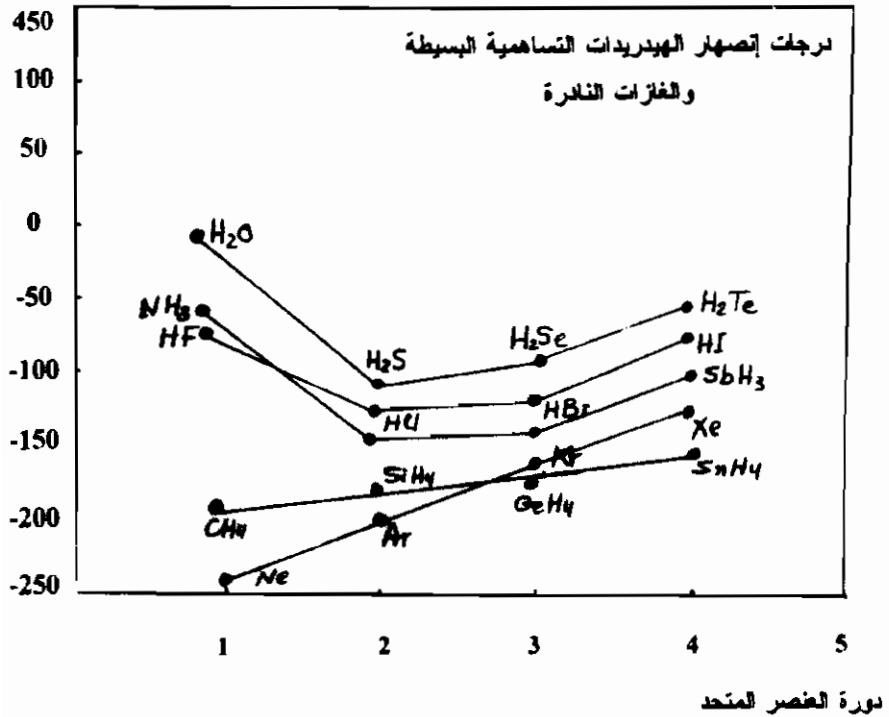
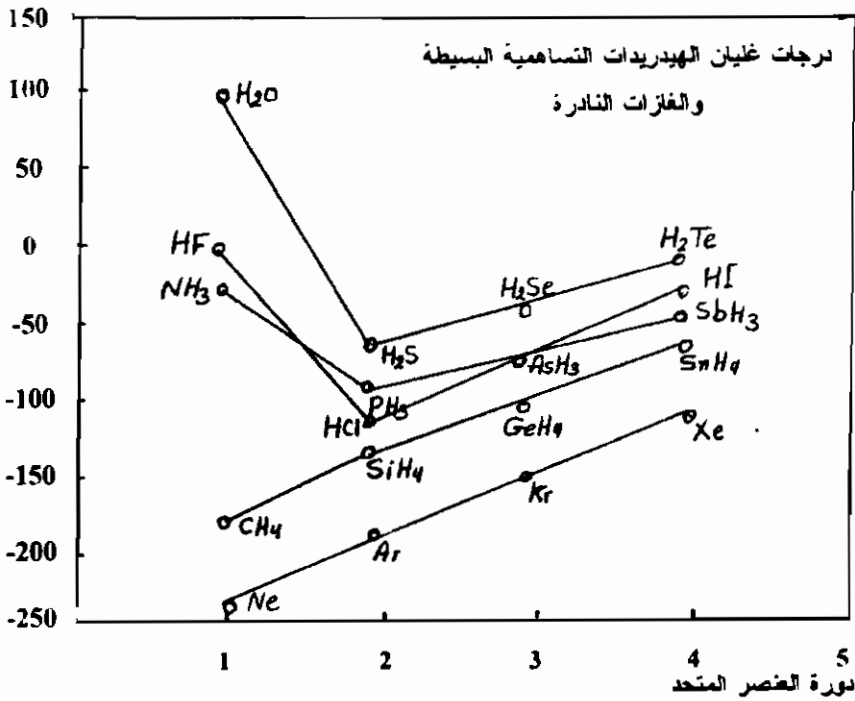
ويبين الجدول التالي مقارنة بين بعض المسافات (أطوال الروابط) الملحوظة في أنظمة بها تترابط هيدروجيني والمحسوبة علي أساس مجموع أنصاف أقطار فان درفالز . وفي العديد من الروابط الهيدروجينية $X - H \dots Y$ ، يكون طول الرابطة (المسافة) بين الذرتين X و Y أقصر من مجموع أنصاف أقطار فان درفالز والأبعد من ذلك تكون ذرة الهيدروجين أقرب بكثير من الذرة Y عن ما هو متوقع علي أساس مجموع أنصاف أقطار فان درفالز وهذا يدل علي جذب السحابة الالكترونية للذرة X باتجاه الهيدروجين .

في حالة نموذجية للترباط الهيدروجيني ترتبط ذرة الهيدروجين بذرتين كهروسالبيتها عالية مكونة نظاماً خطياً يكون فيه الهيدروجين أقرب الي أحدي الفواتين من الأخرى ، وهكذا في معظم أنظمة الجدول يعد الهيدروجين مرتبطاً بالذرة X بواسطة رابطة تساهمية (عادية) قصيرة وبالذرة Y برابطة أطول وأضعف (رابطة هيدروجينية) وتحدث نفس الحالة حتي اذا كانت كل من الذرتين X و Y متشابهتين (ذرتين لنفس العنصر) .

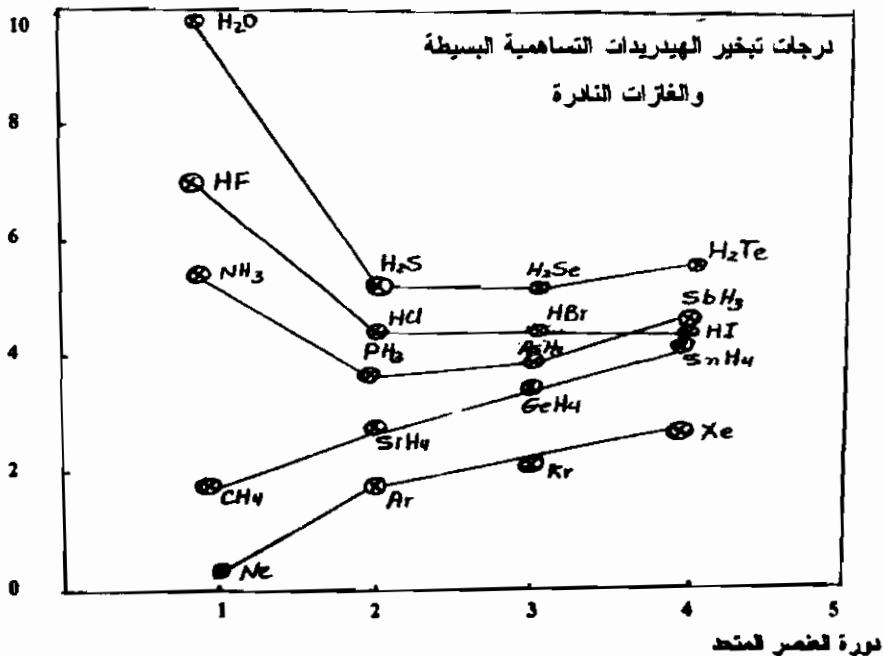
وهناك بعض الاستثناءات المهمة منها أملاح ذات الصيغة $M^+ HA_2$ حيث A يمكن ان تكون أيون الفلوريد أو أيونات أحماض عضوية معينة مثل أيون الخلات والبنزوات . ويعرف هذا النوع الأخير من الترباط الهيدروجيني بأنه متماثل (Symmetric) علي عكس الترباط الهيدروجيني غير المتماثل (Unsymmetric) والأكثر شيوعاً .

مقارنة بين المسافات الملحوظة والمحسوبة من مجموع أنصاف أقطار فان
درفالز لبعض الروابط الهيدروجينية الشائعة

H Y		X Y		نوع الرابطة
الملحوظة	المحسوبة	الملحوظة	المحسوبة	
1.2	2.6	2.4	2.7	F - H ... F
1.7	2.6	2.7	2.8	O - H ... O
1.7	2.6	2.7	2.8	O - H ... F
1.9	2.7	2.8	2.9	O - H ... N
2.2	3.0	3.1	3.2	O - H ... Cl
2.0	2.6	2.9	2.9	N - H ... O
1.9	2.6	2.8	2.9	N - H ... F
2.4	3.0	3.3	3.3	N - H ... Cl
2.2	2.7	3.1	3.0	N - H ... N
2.4	3.1	3.4	3.4	N - H ... S
2.3	2.6	3.2	3.0	C - H ... O



ينعكس تأثير هذه القوي البينية (الترابط الهيدروجيني) الكبيرة نسبياً والتي تظهر في الجزيئات مثل HF , H_2O , NH_3 علي درجات غليان وانصهار وحرارة تبخير هذه المركبات . ويمكن توضيح ذلك بالمخطط البياني في الشكل التالي والشكل الذي يليه ويتضمن المخططان البيانيان لقيم درجات الغليان والانصهار وحرارة التبخير للغازات النبيلة وهيدريدات المجموعة الرابعة وذلك لاستخدامها مرجعاً نظراً لآثارها سلوكياً منتظماً فيما يخص هذه الصفات . ومن الملاحظ ان درجات غليان وحرارة تبخير ودرجات انصهار المواد التي لها نفس البنية (مثل الغازات النبيلة) تتخفف مع نقصان وزنها الجزيئي . ومن الممكن ملاحظة هذه الميزة أيضاً في الهيدريدات الثقيلة للمجموعة الخامسة والسادسة والسابعة في حين نجد أن صفات الأمونيا NH_3 و الماء H_2O وفلوريد الهيدروجين HF تشذ عن هذه القاعدة .

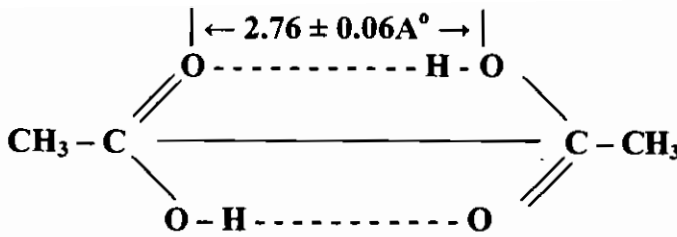


وهكذا تكون درجات الحرارة من غليان وانصهار وتبخير هذه الهيدريدات أعلي مما هو متوقع من أوزانها الجزيئية الخاصة ويتضح من ذلك وجود تغير ملموس في طبيعة القوي البينية (intermolecular forces) في هذه الهيدريدات ومن دراسة

درجات غليان بعض مشتقات هذه العناصر تم التوصل الي ان سبب شذوذ هذه الهيدريدات (HF , H_2O , NH_3) ناجم عن تكون الرابطة الهيدروجينية ، التي تؤدي بدورها الي تجمعات جزيئية **Molecular association** ، ($\text{X} - \text{H}$) حيث X عنصر كهروسالبية عالية يحمل زوجاً منفرداً واحداً أو أكثر من الالكترونات غير المترابطة .

وعند استخدام الهيدروكربونات مرجحاً نجد أن المشتقات الألكيلية للألمونيا والماء وفلوريد الهيدروجين تظهر درجات غليان أعلى مما تظهره الهيدروكربونات التي لها نفس الوزن الجزيئي نظراً لاحتوائها علي الروابط F-H , O-H , N-H والتي تظهر علي شكل تجمعات جزيئية . وعند استبدال (أو تعويض) جميع روابط $\text{X} - \text{H}$ في هذه المركبات بمجموعات الكيل نجد أن درجات الغليان تقترب من القيم الاعتيادية . وان قوي التجاذب بين الجزيئات المحتوية علي وحدات F-H , O-N , N-H أكبر من قوي فان درفالز .

وهكذا فان التباين في هذه الصفات يعزي الي التجمع الجزيئي الناجم عن تكون الروابط الهيدروجينية . ومن هذا يمكن القول بان جميع المعلومات العملية فيما يخص الصفات المذكورة أعلاه تدل علي أهمية الروابط الهيدروجينية عندما تكون العناصر Y , X أما ذرة فلور F أو نيتروجين N أو كلور Cl وكما يتضح من الشكلين السابقين لا يظهر الميثان روابط هيدروجينية محسوسة ولكن اذا حدث ان ارتبط الكربون المترابط مع الهيدروجين بمجموعة ذي كهروسالبية عالية كما في مركب الكحول الميثيلي $\text{CH}_3 - \text{OH}$ فعندئذ يكون روابط هيدروجينية ببنية . ومن الحالات الأخرى الواضحة جداً والمعروفة والتي تلقي الضوء علي التجمع الجزيئي هو التجمع الثنائي (**Dimerization**) للأحماض الكربوكسيلية ، فمثلاً لحامض الخليك الثنائي التجمع (**Dimmer**) لترتيب الموضع في الشكل التالي :



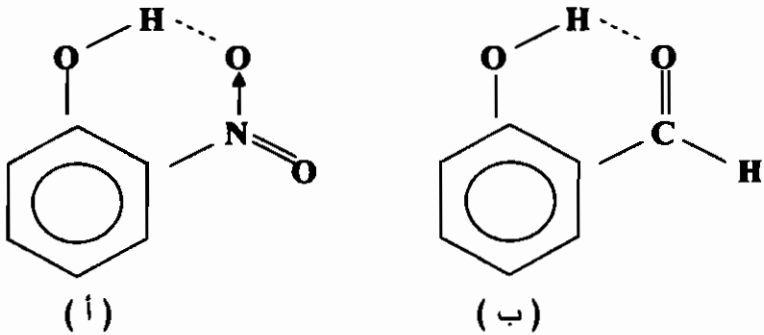
بنية حامض الخليك الثنائي التجمع

ان المشتقات الأكثر تعقيداً للماء والأمونيا تظهر أيضاً صفات ذات علاقة بالروابط الهيدروجينية وعلي سبيل المثال يمكن أن نستدل من دراسة درجات غليان وانصهار أيزومرات الهيدروكسي بنزالدهيد (Hydroxybenzaldehyde) والنيتروفينولات (Nitrophenols) . والجدول التالي يحتوي علي وجود نوعين من الروابط الهيدروجينية ، معتمداً علي مواقع المجموعات الفعالية (التي يعزي لها تكوين الرابطة الهيدروجينية)

جدول درجات انصهار وغليان بعض مشتقات الفينول والبنزالدهيد

المشتق	الأيزومر	درجة الانصهار م	درجة الغليان م
نيتروفينول	أورثو (ortho)	45	214
(nitrophenol)	ميثا (meta)	96	195
	بارا (para)	114	279
هيدروكس بنزالدهيد	أورثو (ortho)	-7	197
(hydroxybenzaldehyde)	ميثا (meta)	106	240
	بارا (para)	116	يتسلي (sublime)
كلوروفينول	أورثو (ortho)	-4.1	176
(Chlorophenol)	ميثا (meta)	29	214
	بارا (para)	41	217

الرابطه الهيدروجينية الفعالة (التي يعزى لها تكوين الرابطه الهيدروجينية) ، الرابطه الهيدروجينية وبين ذرات نفس الجزيئة (الضمنية) ، كما في الشكل التالي والرابطه الهيدروجينية البينية (أي بين الجزيئات) **Intermolecular hydrogen bond** ، فمثلاً يكون للفينولات المعوضة في الوضع أورثو درجات انصهار وغلbian أقل من المشتقين ميتا وبارا المقابلين . ويعزى ذلك الي طبيعة الرابطه الهيدروجينية المتكونة اذ تكونت في حالة الأيزومين الآخرين بينية في حين نجد في حالة الأيزومر أورثو تكون الرابطه الهيدروجينية بين ذرات نفس الجزيئة ويعتمد ذلك علي طبيعة التركيب الهندسي (الفراغي) للجزيئة لأن الترابط المفضل في هذه الحالة هو الترابط الهيدروجيني بين ذرات الحزينة أي ضمنى لكونه يقلل من مجموع القوي البينية ويعطي المركب استقرارية أو ثباتاً أكثر .



ترابط هيدروجيني ضمنى

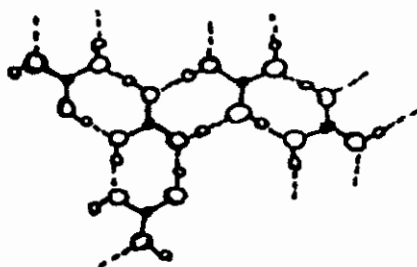
واضافة لما سبق فهناك أدلة مقنعة أخرى علي وجود الرابطه الهيدروجينية مصدرها دراسة التركيب البلوري للمواد بواسطة الأشعة السينية (X - ray) والحيود النيوتروني (Neutron diffraction) للمواد الصلبة أو دراسة أطيف الأشعة تحت الحمراء (Infra red spectra) أو الرنين النووي المغناطيسي (Nuclear Magnetic Resonance) للمواد الصلبة والسائلة أو للمحاليل .

ومع ان دراسات حيود الأشعة السينية لا توضح مواقع ذرات الهيدروجين الا أنها تلقي الضوء علي طبيعة الروابط الهيدروجينية ، ودراسة المركب H_3BO_3 (حامض البوريك) هي الحالة الوحيدة التي تتضح فيها الروابط الهيدروجينية . وقد تبين من حيود الأشعة السينية بان لهذا المركب بنية وهي الموضحة في الشكل التالي المؤلف من صفائح متوازية ضعيفة الارتباط (loosely bound parallel sheets) وبصورة عامة تقاس المسافات الاجمالية من X الي Y وهكذا يتبين أن الدراسات التركيبية لا توضح موقع الالكترون علي امتداد المحور XY أو حتي فيما اذا كانت المجموعة $X - H \dots Y$ خطية . وبالرغم من ذلك فان قيم المسافات XY تكون ذات معنى نظراً لكونها أقصر مما هو متوقع في حالة أزواج الالكترونات المنفردة المتجاورة غير المرتبطة ببعضها برابطة هيدروجينية .

O = O

. = B

o = H



تركيب حامض البوريك موضحاً الروابط الهيدروجينية

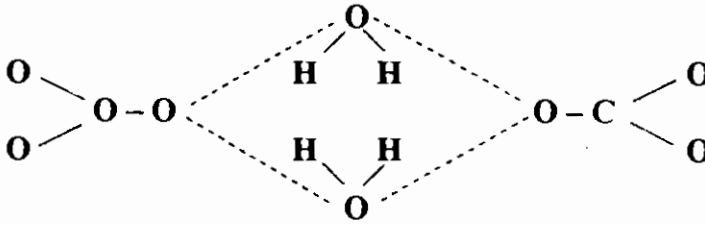
ولم يتوقف البحث عند ذلك بل تعداه الي استخدام طرق الحيود النيوتروني والرنين النووي المغناطيسي في تعيين مواقع ذرات الهيدروجين في المركبات المتوقع احتوائها علي روابط هيدروجينية ، وقد تبين من الدراسات ان المسافات (طول الروابط) $X - H$ و $X - Y$ في الأنظمة المترابطة هيدروجينياً - $X - H \dots Y$ تتباين بدرجة ملحوظة ، وبعض النتائج المعبرة عن هذه الصفة لبعض من المركبات تجدها مبينة في الجدولين التاليين . ومن الجدير بالذكر أن هناك بعض الأدلة التركيبية علي انحراف الرابطة $H \dots Y \dots X$ فمثلاً يتبين من مواقع ذرات الهيدروجين المتجمعة مع جزيئات الماء في المركب $Na_2CO_3 \cdot NaHCO_3 \cdot 2H_2O$ الموضح في الشكل التالي أن زاوية $H - O - H$ تساوي 107 وهذه تختلف بصورة واضحة .

طول روابط O-H ، O ... O¹ في بعض المركبات المترابطة
هيدروجينيا (- O - H ... O¹ -)

O ... O ¹ A ^o	O - H A ^o	المركبات
2.55	0.955	H ₂ C ₂ O ₄ .2H ₂ O
2.70	0.98	CaSO ₄ . 2H ₂ O
2.69	0.99	α - HIO ₃
2.77	1.01	Na ₂ CO ₃ . NaHCO ₃ . 2H ₂ O
2.73	1.02	H ₃ BO ₃
2.58	1.54	HCOOH

طول الرابطة (X - H ... Y) في بعض أنظمة الترابط الهيدروجيني

طول الرابطة A ^o	المركب	الرابطة
2.86	CH ₃ CONH ₂	N - H ... O
3.00	CO(NH ₂) ₂ .2H ₂ O	
3.38	NH ₃	N - H ... N
2.97	NH ₄ N ₃	
2.62	N ₂ H ₆ F ₂	N - H ... F
2.63	NH ₄ F	
2.80	NH ₄ HF ₂	
2.26	KHF ₂	
2.55	H ₃ F ₂	



جزئتي الماء في المركب $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{NaHCO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ المترابط هيدروجينياً مع وحدتي الكربونات
 الرابطة الهيدروجينية لا تقع على الخط الواصل بين مركزي الأكسجين

وإذا أمعنا النظر في المعلومات التركيبية المتوفرة عن الأنظمة المترابطة
 هيدروجينياً يتبين لنا أن طبيعة رص الوحدات الجزيئية تتأثر بالرابطة الهيدروجينية .

ومن هذا نتضح حقيقة كون مثل هذه التركيبات غير محكمة الرص من وجهة
 نظر الكثافة المتوقعة . بالإضافة الي ذلك ان طول الروابط الهيدروجينية بين نفس
 المجاميع الفعالية تتباين بدرجة أكبر مما هو الحال في المسافات بين الذرات في
 الجزيئات أو البلورات الأيونية وبغض النظر عن هذا التباين يكون متوسط
 المسافة $X \dots Y$ في المركبات المتشابهة كيميائياً أقل من مسافات فان درفالز المقابلة
 ويعد هذا دليلاً علي وجود تجانب قوي كما في الجدول التالي . أي أن الروابط
 الهيدروجينية أقوى من قوي فان درفالز الضعيفة .

مقارنة بين المسافة $X \dots Y$ في أنظمة الترابط الهيدروجيني ومجموع أنصاف
أقطار فان درفالز المقابلة

$A^\circ (X \dots Y)$		$X - H \dots Y$
2.80	2.55 (1)	O - H - O
2.80	2.74 (2)	
2.80	2.73 (3)	
3.05	2.80	O - H ... N
3.05	2.88 (4)	N - H ... O
3.30	3.10	N - H ... N
3.20	3.08	O - H ... Cl
3.00	2.78	N - H ... F
3.45	3.21	N - H ... Cl
2.70	2.44	F - H ... F

ولو اننا قد عدنا فيما سبق عن الروابط الهيدروجينية بكونها قوية نسبياً ، فانها عادة أضعف بكثير من الروابط الكيميائية العادية . ومن هذا المنطلق فقد تم استخدام طرق عديدة لتقدير انثالي التجمع في الأنظمة المترابطة هيدروجينياً . ومن قيم الانثالي لمختلف الأنظمة المبينة في الجدول التالي يتبين (باستثناء KHF_2) ان معظمها دون 10 كيلو سعر / مول وهذه صغيرة جداً بالمقارنة بانثالي الروابط للتساهمية العادية والتي تكون بحدود 48 كيلو سعر / مول .

اتثالي التجمعات الجزيئية في أنظمة الترابط الهيدروجيني

الرابطة	المركب	اتثالي التجمع $K cal mol^{-1}$
O - H ... O	H ₂ O	5.0 - 4.4
	CH ₃ OH	7.3 - 3.2
N - H ... N	NH ₃	4.0 - 3.7
	CH ₃ NH ₂	3.4
F - H ... F	HF	7.0 - 6.7
	KHF ₂	27
	HCN	3.3

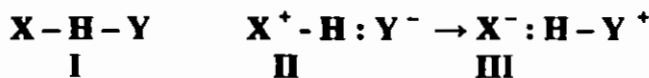
كما تم أيضاً استخدام طيف الأشعة تحت الحمراء علاوة على الطرق السابقة للاستدلال على وجود الرابطة الهيدروجينية حيث يتوقع ان تتغير مواقع حزم الامتصاص **Absorption bands** الخاصة بالتركيب $X - H$ عند معاناتها ترابطاً هيدروجينياً ($... X - H ... Y$) .

وبالفعل لقد تبين من دراسة أطيف الأشعة الحمراء للمركبات المحتوية على مجموعة (OH -) انها تظهر حزم امتصاص في موقعين مختلفين ، الأولي واسعة (Broad) عند 3300 سم⁻¹ والثانية ضيقة (Sharp) عند 3600 سم⁻¹ في حين وجد ان المركبات التي لا تحتوي على روابط هيدروجينية تظهر فقط حزمة امتصاص واحدة عند 3600 سم⁻¹ فمثلاً يظهر المركب أورثو-هيدروكسي بنزالدييد حزمة امتصاصية واحدة فقط قرب 3300 سم⁻¹ على عكس أطيف الكحولات النقية التي تعطي كلتا الحزمتين (3300 سم⁻¹ و 3600 سم⁻¹) .

ومن هذه المعلومات يتضح أن الحزمة ذات الطاقة المنخفضة (عند 3600 سم⁻¹) هي من مميزات تراكيب الرابطة الهيدروجينية البينية ... H - O في حين أن حزمة الامتصاص عند 3600 سم⁻¹ (الأعلى طاقة) هي مميزة لمجموعة (OH) الحرة ، أو المشتركة في تكوين رابطة هيدروجينية ضمنية .

وبعبارة أخرى يمكن القول أن التردد الامتصاصي (أو الارتخائي) (Stretching frequency) لمجموعة X - H ينخفض عند تكوينها رابطة هيدروجينية مع ذرة Y (الكهروسالبية) ومن هنا جاءت فكرة استخدام طيف الأشعة تحت الحمراء في تشخيص الروابط الهيدروجينية .

بعد كل هذا التفصيل في تفسير الرابطة الهيدروجينية لابد لنا أن ننكر أنه لا يتوفر حتي وقتنا الحالي أي تفسير نظري للرابطة الهيدروجينية بصورة مقنعة كلياً . لقد تم اقتراح النموذج الإلكتروني IV ، $X^{\delta-} - H^{\delta-} \dots Y^{\delta-}$ من قبل بولنك انطلاقاً من قابلية الهيدروجين علي اظهار مدار واحد فقط بطاقة منخفضة وعندئذ لا يمكنه أن يكون أكثر من رابطة تساهمية واحدة (نظراً لأن تكوين رابطتين تساهميتين من قبل الهيدروجين يتطلب استخدام مدار 2s أو 2p وهذا مستحيل من حيث الطاقة في حالة الهيدروجين) وهكذا فإن التركيب (I) $X - H - Y$ لا يمكن أن يسهم بدرجة مهمة في الدالة الموجبة الجزيئية والذي يمكن عده أساساً في مساهمة التركيبين (II) ، (III) وعلي هذا ووفقاً للمفهوم الحديث للنموذج $X^{\delta-} - H^{\delta-} \dots Y^{\delta-}$



الكهروستاتيكي بعد توزيع شحنة الالكترونات غير المترابطة مهماً جداً ويأخذ السهجن الأوربيتالي (مثلاً SP^3 في الماء أو في الأمونيا أو في فلوريد الهيدروجين وفي المركبات الكربونيلية) الذي يفسر لتوزيع الفراغي لالكترونات المجموعة

المستقبل (Acceptor) في الرابطة الهيدروجينية نحصل علي تقدير جيد ومقبول لطاقة النظام . وكذلك يمكن التنبؤ بالاتجاهات النسبية للروابط الأخرى في النظام بالنسبة للرابطة الهيدروجينية ولقد ظهرت في الأونة الأخيرة العديد من المحاولات التي تستخدم نظم المدار الجزيئي في تفسير الرابطة الهيدروجينية .

مركبات الهيدروجين :-

يتحد الهيدروجين مع مختلف العناصر ليكون مركبات ثنائية العنصر تختلف فيما بينها بدرجة واسعة من حيث الخواص معتمدة علي طريقة الاتحاد ، وتسمى هذه المركبات بالهيدريدات ، **Hydnides** فالعناصر ذات الكهروسالبية المنخفضة جداً (حوالي واحد أو أقل) تكون مركبات يظهر فيها الهيدروجين بصورة أيونية H^+ . تكون صفاتها شبيهة بصفات المواد الأيونية ويطلق عليها أحياناً بالمركبات الشبيهة بالأملاح **Salt-like compounds** أو الهيدريدات الملحية **Saline hydrides** في حين تكون العناصر التي تكون سالبيتها الكهربائية حوالي 2.0 أو أكثر مع الهيدروجين مركبات تحتوي علي روابط تساهمية وتكون عادة متطايرة وغالباً تسمى بالهيدريدات التساهمية .

أما العناصر التي تقع قيم سالبيتها الكهربائية بين القيم المذكورة أعلاه (أي بين واحد وأثنين) فإنها تكون مع الهيدروجين مركبات تسمى بالهيدريدات الشبيهة بالفلزات وفي هذا النوع من الهيدريدات تكون ذرات الهيدروجين متناثرة خلال الهيكل الشبكي للمعدن المحكم الرص . وهكذا نجد أن الهيدروجين يكون ثلاثة أنواع من الهيدريدات مع عناصر الجدول الدوري معتمداً علي الفرق في السالبية الكهربائية بين الهيدروجين وهذه العناصر .

وقبل تناول هذه الهيدريدات بشيء من التفصيل لا بد من الإشارة الي أنه من المستحسن مناقشة كيمياء هذه الهيدريدات في ثلاث مجموعات تعكس كل منها الطريقة التي يدخل فيها الكترون الهيدروجين في الترابط وهذه هي :

1- اكتساب الكترول واحد لتكوين مركب أيوني يحتوي على أيون الهيدريد " H^- " .

2- مشاركة الكترول واحد لتكوين الهيدريدات للتساهمية .

3- تكوين روابط معدنية مع لاموقعية الالكترولون خلال ما يسمى بالهيدريدات الخلالية .

لما كانت الألفة الالكترونية للهيدروجين منخفضة بالمقارنة بألفة الهالوجينات نجد أن عملية توزيع الهيدريدات الأيونية في الجدول الدوري تكون مفيدة أكثر من توزيع أيونات الهاليدات . تتكون الهيدريدات الأيونية فقط من اتحادها مع مجموعتي العناصر القلوية والقلوية الترابية (أو الأرضية) ومن المحتمل أيضاً مع مجموعة اللنتيدات .

ان معظم عناصر المجموعة الرئيسية تكون الهيدريدات التساهمية في حين تكون العناصر الانتقالية كلاً من الهيدريدات التساهمية والخلالية - والشكل التالي يوضح التوزيع التقريبي لأنواع الهيدريدات المختلفة في الجدول الدوري ، ووجود الحدود الفاصلة في الشكل بين أنواع الهيدريدات المختلفة لا يعني عدم وجود أنواع أخرى من الهيدريدات الوسطية الخواص بالاضافة الي وجود بعض الشك في تكون هيدريدات عدد من العناصر وخاصة مع العناصر الثقيلة .

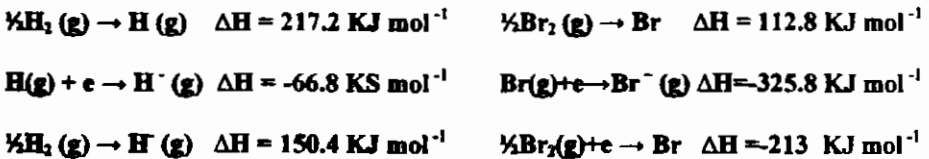
تتغير أنواع الهيدريدات عند الانتقال في الجدول الدوري من هيدريدات أيونية في يسار الجدول الي جزيئات تساهمية متطايرة في النهاية الأخرى منه . وفي وسط الدورة القصيرة يوجد انتقال مميز بين هذين النوعين من الهيدريدات اذ تتكون هيدريدات صلبة مثل هيدريدات المغنسيوم والأكمنيوم ذات بنية بوليمرية ولها روابط ذات صفة وسطية بين الأيونية والتساهمية . وخلال العناصر الانتقالية في الدورة الطويلة يتغير نوع الهيدريدات من خلاية الي نوع مشكوك في وجوده عند يمين القطاع الانتقالي وقبل المجيء الي الهيدريدات التساهمية لعناصر p . وفيما يلي سنتطرق الي هذه الأنواع الثلاثة من الهيدريدات بشيء من التفصيل .

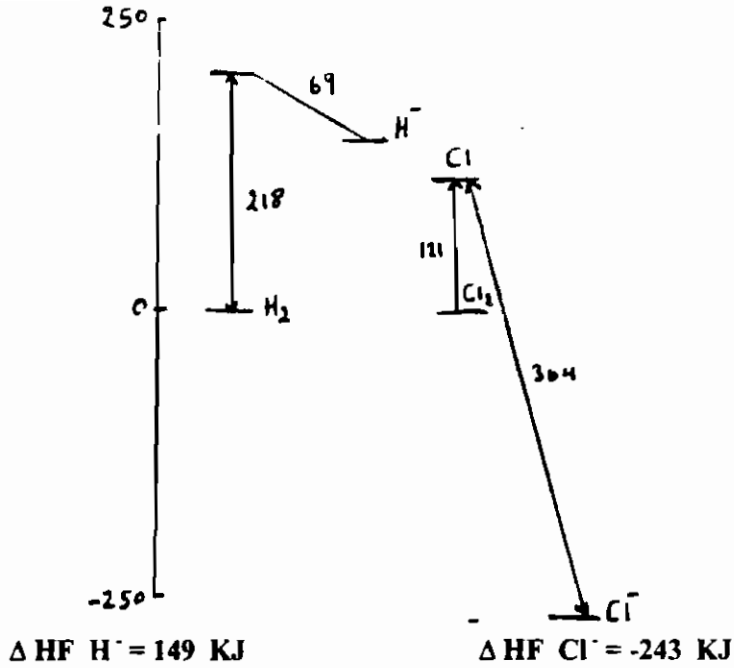
أولاً : الهيدريدات الأيونية أو الهيدريدات الملحية :-

عندما تكتسب ذرة الهيدروجين الكتروناً واحداً يصبح الترتيب الالكتروني لها مماثلاً لترتيب ذرة الهيليوم $1s^2$ ويتكون أيون الهيدريد H^- الشبيه بأيون الهاليد X^- . ومع ذلك فان عملية تكوين أيون الهيدريد لسيت بذلك السهولة أو الايجابية التي يتكون بها أيون الهاليد ويعزي ذلك الي :

أ- كون الألفة الالكترونية للهيدروجين منخفضة جداً .

ب- كون حرارة تكوين الرابطة في جزيئة الهيدروجين عالية . ويمكن ملاحظة ذلك من طاقات تفاعلات التكوين الآتية ومن الشكل :



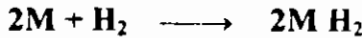


طاقات تكوين أيونات الهيدريد والكلوريد

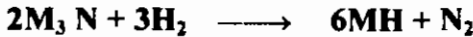
ونتيجة لذلك نجد أن تكون الهيدريدات الأيونية تقتصر فقط على العناصر الفعالة جداً ذات جهد التأين المنخفض ، مثل عناصر المجموعتين القلوية والقلوية الترابية (المجموعة الأولى والثانية في الجدول الدوري) . ويستثنى من ذلك هيدريدي البريليوم والمغنسيوم إذ يكون الأول في الأساس تساهمياً أما هيدريد المغنسيوم فصفاته وسط من الهيدريدات التساهمية والأيونية وربما يعزى ذلك إلى نسبة كثافة شحنة الأيون الموجب إلى نصف قطره التي تكون عالية جداً بالمقارنة ببقية عناصر المجموعة .

جميع الهيدريدات المتكونة مع العناصر لقلوية (MH) والقلوية الترابية ($M^I H_2$) مراد صلبة عديمة اللون تتصهر وتنتفك فوق 600 م° ويمكن

تحضيرها من التفاعل المباشر بين الهيدروجين والفلز المسخن الي درجة حرارة عالية كما يلي :



حيث M, M' تمثل العناصر القلوية والقلوية الترابية علي التوالي ويمكن تحضير كل من هيدريد الليثيوم LiH وهيدريد الصوديوم NaH بتسخين النتريد المقابل في تيار من الهيدروجين كما يلي :



ومع أن جميع هذه الهيدريدات تعد فعالة الا ان فعاليتها تزداد بازدياد الوزن الذري لعناصر المجموعة الواحدة وتقل هذه الفعالية خلال الدورة الواحدة عند الانتقال من اليسار الي اليمين وفعلاً نجد أن هيدريدات العناصر القلوية أكثر فعالية من هيدريدات العناصر القلوية الترابية المقابلة .

ولهيدريدات العناصر القلوية بنية مماثلة لنية كلوريد الصوديوم التي يزداد فيها طول $M - H$ بازدياد حجم الفلز القلوي بصورة منتظمة كما هو متوقع . وفي محاولة لاجاد نصف قطر أيون الهيدريد H^- من معرفة المسافات $M - H$ في بلورات هيدريدات الفلزات القلوية ظهرت نتائج متناقضة كما هي مبينة في الجدول التالي . ويتضح من هذا الجدول حقيقة كون أنصاف أقطار (H^-) المحسوبة في حالة الهيدريدات RbH و KH و C_6HI ثابتة في حدود $1.53 \pm 0.01 \text{ \AA}$ ولكنها متباينة في حالة هيدريدي الليثيوم والصوديوم (LiH, NaH) .

ويوحى هذا التباين الواضح في أنصاف الأقطار الأيونية المحسوبة علي أساس المعلومات المتوفرة من هيدريدي الليثيوم والصوديوم بوجود ترابط تساهمي ابتدائي في هذه الاظمة . ولما كانت كثافة الشحنة علي أيونات الفلزات القلوية تعتمد علي أنصاف

أقطار هذه الأيونات وتبعاً لذلك فإن أيون الليثيوم (Li^+) الأصغر حجماً يجب أن يظهر قابلية استقطابية أعلى من أيونات مجموعته .

المسافات البلورية في هيدريدات الفلزات الترابية وأصناف أقطار H

H ⁻	A°	M - H	A°	المركب
1.36		2.04		LiH
1.46		2.44		NaH
1.52		2.85		KH
1.54		2.02		RbH
1.52		3.19		CsH

وفي هيدريدات الفلزات القلوية للترابية يشغل الفلز تركيب الشكل الثماني السطوح المحكم الرص ويكون محاطاً بنسعة أيونات هيدريدية وعلي بعدين مختلفين ، إذ تكون المسافة بين سبعة أيونات (H^-) وأيون الفلز متكافئة ولكنها أقصر من المسافة بين أيوني الهيدريد المتبقية وأيون الفلز . فمثلاً تكون المسافة بين كل من أيونات الهيدروجين والسبعة وأيون الكالسيوم الموجب 2.32 أنجستروم في حين تكون المسافة بين كل من أيوني H^- المتبقيتين وأيون Ca^+ بيكومتر . وفي جميع الهيدريدات الأيونية تكون المسافة M - M أو $\text{M}^1 \text{M}^1$ أقصر مما هي في حالة الفلزات نفسها وهكذا تكون الهيدريدات أكثر كثافة من الفلزات .

ويمكن الاستدلال على الطبيعة الأيونية لهيدريدات الفلزات القلوية والقلوية

الترابية من الحقائق الآتية :

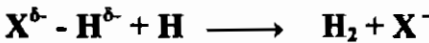
أولاً : إن الهيدريدات موصلة للكهرائية عند درجة انصهارها أو أقل منها فمثلاً لهيدريد الليثيوم توصيل أيوني ومنصهرة عند التحليل الكهربائي يحرر الهيدروجين عند القطب الموجب . وتشارك بقية الهيدريدات في نفس الصفة ولكن بسبب تفككها

عند الانصهار فمن المستحسن ان تذاب في منصهر كلوريدات الفلزات القلوية للحيلولة دون تفككها ، ومن ثم تحلل كهربائياً لتحرر الهيدروجين عند القطب الموجب .

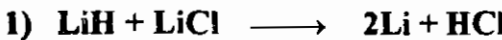
ثانياً : مكنت دراسة هيدريد الليثيوم بواسطة الأشعة السينية والحيود النيوتروني من رسم مخطط للكثافة الألكترونية والتي منها يتبين بان حوالي (0.8 - 1) من الالكترتون ينتقل من كل ذرة ليثيوم الي الهيدروجين (ليعطي $\text{Li}^+ \text{H}$) وهكذا فإن هيدريد الليثيوم يكون أيوناً تقريباً . ويمكن الاستنتاج من فكرة كون التأثير الاستقطابي علي أشده في هيدريد الليثيوم بأن بقية الهيدريدات القلوية هي أيونية أيضاً وتكونت بانتقال الكترتون من كل ذرة فلز .

ثالثاً : يستدل من التركيب البلوري للهيدريدات عدم وجود تروابط اتجاهي (أي أن التركيب ليس علي شكل سلاسل أو جزيئاتها منفصلة) وكون معدل أنصاف الأقطار يتناسب والتركييب الأيوني لها .

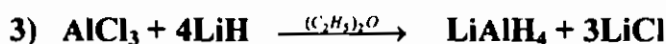
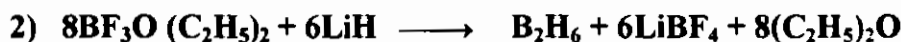
تتفاعل الهيدريدات الأيونية بصورة مباشرة وبشدة مع الماء أو مع أية مادة أخرى تحتوي علي بروتون - حتي لو كان - ضعيف الحامضية (باعتبارها قواعد لويس قوية) . ويمكن التعبير عن التفاعل مع البروتون الحامضي بالمعادلة الآتية :



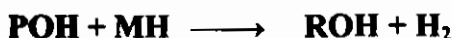
ولما كان للهيدروجين ميل شديد للاتحاد باللافلزات مثل الأوكسجين والكلور لذلك فان الهيدريدات الأيونية ، ومن هذا المنطلق ، تصنف عوامل مختزلة جيدة منتجة الفلز الحر أو مركبات تحتوي الهيدروجين والمركبات الهيدروجينية في التفاعلات الآتية :



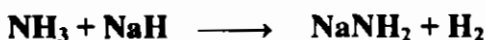
كما تسلك هذا السلوك عند تفاعلها مع المركبات المحتوية علي الهيدروجين مثل :



ومن أمثلة التفاعلات الأخرى للهيدريدات الأيونية نوبانها في الماء أو الكحولات محررة الهيدروجين كما يلي :



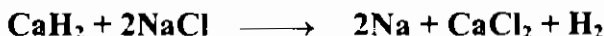
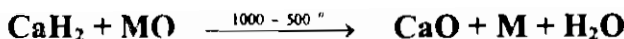
كما يتحرر الهيدروجين عند امرار غاز الأمونيا أو غاز الاستيلين علي الهيدريدات المسخنة كما يلي :-



وتتفاعل الهيدريدات أيضاً مع الهاليد التساهمية مثل ثالث كلوريد الفسفور كما يلي :

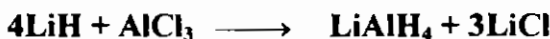


نستخدم الهيدريدات الشبيهة بالأملاح في المعمل بكثرة في تجفيف المنبيبات وكذلك تكون عوامل مختزلة ولو أنها استبدلت أخيراً بالهيدريدات المعقدة . أما في مجال الصناعة فنجد ان هيدريد الصوديوم وهيدريد الكالسيوم يستعملان بكثرة نظراً لرخصتهما وسهولة تدولهما بصفة عوامل مساعدة في تفاعلات التكاثف لتحضير المركبات العضوية وكذلك عوامل مختزلة كما يلي :

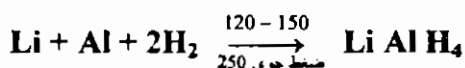


ومن التفاعلات المهمة لهيدريدات الفلزات القلوية تفاعلات تحضير أيونات

الهيدريدات السالبة المعقدة فمثلاً يحضر رباعي هيدرو ألومينات الليثيوم Li Al H_4 من تفاعل هيدريد الليثيوم مع كلوريد الألومنيوم في الأيث كما يلي :



وقد دلت الأبحاث الجديدة على إمكانية تحضير معقد هيدريد الألومنيوم من التفاعل المباشر للعناصر تحت ضغط عال واستعمال الأثير كمذيب . وتعد هذه الطريقة اقتصادية جداً بالمقارنة مع التفاعل الأول نظراً لأنها تستنفذ جميع الليثيوم الغالي الثمن في الناتج :



ويمكن استخدام نفس الطريقة في تحضير رباعي هيدروألومينات الصوديوم أو البوتاسيوم . ويعتبر المعقد Li Al H_4 عامل مختزل جيد وخاصة ان له قابلية نوبان مناسبة ونجده يستخدم في تحضير الهيدريدات التساهمية وكذلك في اختزال الأكسيدات والكيونات الي كحولات والنتريلات الي الأمينات المقابلة .

ثانياً : الهيدريدات المشابهة بالفلزات :-

تتفاعل مجموعة الفلزات الانتقالية مع الهيدروجين تحت ظروف مختلفة لتكون مركبات يطلق عليها هيدريدات خلالية ، ويأتي مفهوم المركبات الخلالية من ترسيب ذرات الفلز الذي لا يختلف جوهرياً مما كان عليه في الحالة الفلزية النقية مسوي ان ذرات الهيدروجين تحتل المواقع الخلالية في بنية الفلز . وعلى عكس الهيدريدات الأيونية العديمة اللون والتي تشغل حجماً أقل من الفلز الذي تكونت منه فان الهيدريدات

الشبيهة بالفلزات تشعل حجماً أكبر من الفلز المكون لها وتكون قنزية في المظهر ولها بنيات متغيرة .

ويمكن تحضير الهيدريدات الفلزية من تفاعل الفلز مباشرة مع الهيدروجين عند درجة حرارية عالية وضغط مرتفع في أغلب الأحيان . وهكذا ينفذ الهيدروجين خلال البلاتين والبلاديوم والحديد في درجات الحرارة العالية واما التانتالوم فانه يمتص الهيدروجين مكوناً مركباً هشاً . ويمكن ان يمتص الهيدروجين تحت ظروف أكثر اعتدالاً فمثلاً يمتص القطب الفلزي الموجب ، المستخدم في التحليل الكهربائي للمحاليل المائية واللامائية الهيدروجين بكميات كبيرة وفي بعض الأحيان تمتص الفلزات .

وبالرغم من وجود العديد من الهيدريدات الفلزية ذات التركيب النسبي (Stoichiometry) والتي توحي بوجود مركبات حقيقية كما في الجدول التالي ، فان هناك أدلة مقنعة علي عدم كون هذه المواد مركبات حقيقية بكل ما تعنيه الكلمة . وهكذا يتبين من دراسة مخطط طور الهيدروجين الزركونيوم وجود الفازركونيوم ببنيات متعددة منها بنية الشكل السداسي المحكم الرص ، الذي بإمكانه ان يذيب عدة نسب مئوية من الهيدروجين وكذلك بيتا - زركونيوم ذو بنية المكعب مركزي الحجم الذي يكون مستقراً عند درجات الحرارة العالية ، وبإمكانه أيضاً اذابة حوالي 50 ذرة % هيدروجين . يظهر المركب ZrH_2 علي هيئة بنيتين هي المكعب مركزي الوجه ورباعي الأوجه . وبالرغم من كون المركبين LaH_3 , LaH_2 معروفين وسبق تحضيرهما . فهناك أيضاً مركبات لاثمبية للفلز نفسه (La) ذات ترميب متغير يتراوح بين $LaH_{1.8}$, $LaH_{3.0}$.

مقارنة بين بنيات بعض الفلزات وهيدريداتها

تركيب نرات الفلز في		الهيدريد
لفلز النقي	الهيدريد	
مكعب مركزي الوجه ، الرص المحكم السداسي	الفلوريدات	TiH ₂
مكعب مركزي الوجه ، الرص المحكم السداسي	زنك بلند	ZrH ₂ TiH
الرص المحكم المكعب	زنك بلند	Pd ₂ H
مكعب مركزي الوجه ، الرص المحكم السداسي	زنك بلند	Zr ₄ H
الرص المحكم المكعب	الفلوترايت	CuH
الرص المحكم السداسي	الفلورايت	LaH ₂ , PrH ₂ , NdH ₂
الرص المحكم المكعب، الرص المحكم السداسي	الفلورايت	CeH ₂
الرص المحكم المكعب	الفلورايت المنحرف	ThH ₂
مكعب مركزي الوجه	الفلوترايت	CrH
مكعب مركزي الوجه	الفلورايت	CrH ₂

(1) تكون جميع الفراغات الرباعية السطوح في الرص المحكم المكعب لنرات الفلز مملوءة .

(2) تكون نصف الفراغات الرباعية السطوح في الرص المحكم المكعب مملوءة .

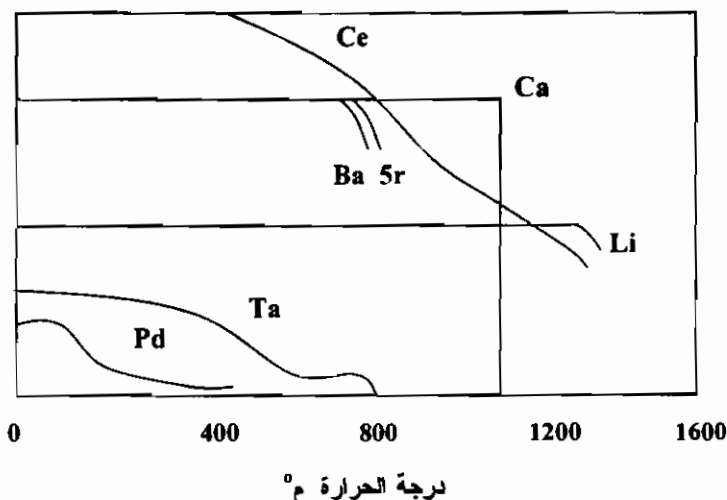
(3) تكون ربع الفراغات الرباعية السطوح في الرص المحكم المكعب مملوءة .

(4) تكون ثمن الفراغات الرباعية السطوح في الرص المحكم المكعب مملوءة .

ويمكن توضيح الفرق الجوهري بين الهيدريدات الأيونية والهيدريدات الفلزية بواسطة الطريقة الموضحة في الشكل التالي التي تمتص بها الفلزات المتناظرة الهيدروجين .

حيث نجد الفلزات المكونة للهيدريدات الأيونية لا تمتص الهيدروجين أثناء التسخين قبل ان تصل الي درجة حرارة التفاعل التي عند بلوغها تمتص الكمية النسبية الضرورية من الهيدروجين لتكوين الهيدريد الأيوني المعين بينما نجد أن بعض الفلزات التي تكون الهيدريدات الفلزية تمتص الهيدروجين بكميات ثلاثم المركب النسبي المتوقع في حين ان البعض الآخر ترتفع فيها نسبة الهيدروجين الممتص بارتفاع درجة الحرارة .

ذرات H في فلزات الفلز



امتصاص الهيدروجين من قبل فلزات مختلفة

ووجد ان طبيعة ترابط ذرات الهيدروجين في الهيدريدات الفلزية غير واضحة وغير مفهومة جيداً . وتوحي حقيقة كون هذه المواد عوامل مختزلة لوجود أيون الهيدريد H^- أو لوجود الهيدروجين الذري . ان انتشار الهيدروجين السريع في الفلزات مثل البلاتينوم قد يعزز فكرة وجود الهيدروجين الذري بصورة غير مترابطة ومن المحتمل ان تتغير بعض صفات هذه الأنظمة بتغير نسب مكوناتها فمثلاً في حالة

النظام $Pb-H_2$ يكون للتركيب ذي الصيغة $PdH_{0.5}$ كحد أعلى صفات المواصلات في حين يصبح التركيب عند زيادة تركيز الهيدروجين شبه موصل .

وليس ذلك فقط بل نجد أيضاً أن الصفات البارامغناطيسية تصبح دون ما هي عليه في الحالة الفلزية النقية وبالإضافة الي ذلك فانها تتأقص أكثر بزيادة تركيز الهيدروجين الي ان تضمحل تقريباً عندما يتكون المركب ذو الصيغة $PdH_{0.6}$. ومن هذا يستدل علي عدم وجود وصف شامل وموحد للهيدريدات الفلزية حتي وقتنا الحالي .

وهناك آراء ونقاشات كثيرة في تفسير الترابط في الهيدريدات الفلزية هذه (وفي مركبات الهاليدات المنخفضة التكافؤ للفلزات الانتقالية لبتني تظهر صفات فلزية أيضاً) .

وبالرغم من ذلك فلا توجد حتي الآن فكرة واحدة شاملة ومقبولة . ففي احدي النظريات التي اخذت بكثير من الحقائق تعد الهيدريدات الفلزية فلزات معدلة ، وهكذا يعد الفلز المحتوي علي صفر من الكترولونات التكافؤ مكوناً لأيون موجب M^n و n من الالكترولونات (لكل أيون فلزي) في أوربيتالات لا موقعية تماماً . وبالتالي سيحتوي الهيدريد الفلزي MH علي M^{n+} و XH و $(n - X)$ من الالكترولونات اللاموقعية . وهكذا تتحدد بنية الهيدريد بالعدد النسبي لأيونات الفلز الموجبة وحجومها وكذلك أيونات الهيدروجين السالبة في حين تعطي الالكترولونات الفلز المتبقية $(n - X)$ الهيدريد صفاته الفلزية .

تتفكك الهيدريدات الفلزية عند رفع درجة حرارتها معطية للهيدروجين ويستفاد من الهدرجة العكسية هذه في الحصول علي هيدروجين نقي جداً . فعند تحضير الهيدريد يتحد الفلز مع الهيدروجين والشوائب الموجودة معه وعند تسخينه الي درجات

حرارية أعلى يتحرر منه الهيدروجين النقي جداً . والفائدة الثابتة من الهدرجة العكسية هي الحصول علي الفلز بهيئة مسحوق ناعم وعلي درجة عالية من الفعالية .

وكما ذكرنا تكون هيدريدات الفلزات الانتقالية هشة ويمكن تحويلها الي مسحوق ناعم بعملية أسهل بكثير من الفلزات نفسها . وهكذا يسخن مسحوق الهيدريد لإزالة الهيدروجين منه تاركاً الفلز بصورة ملائمة وحر من الأكسدة السطحية للاشتراك في تفاعلات معينة أخرى . وبالإضافة الي ذلك فإن الهيدريدات الفلزية تعد في حد ذاتها مواد أولية ملائمة لتحضير المركبات الأخرى للفلزات المقابلة .

وللعديد من الهيدريدات الفلزية استخدامات صناعية وخاصة في مجال تعدين المساحيق (Powder metallurgy) اذ ان الهيدروجين المتحرر خلال التصنيع يكون جواً واثقاً ولها استعمال آخر في تلطيف وتحسين المواد في المفاعل النووي فالهيدريد الفلزي مثل هيدريد الزركونيوم يعطي كثافة أعلى من الهيدروجين مما يمكن ان يوفره الماء ولذلك بالامكان استخدامه في درجات حرارية أعلى .

ثالثاً : الهيدريدات التساهمية :-

بإمكان ذرة الهيدروجين ان تكتسب تركيب الغاز النادر بمشاركتها بزوج من الالكترونات في رابطة تساهمية . جميع الهيدريدات الثنائية العنصر والتي لم نتطرق اليها حتي الآن تقع ضمن هذه المجموعة وهيدريدات معينة منها تكون وسطية في صفاتها . وهكذا يكون هيدريد المغنسيوم MgH_2 ومسطياً في خواصه بين الهيدريدات الأيونية والتساهمية في حين تكون CdH_2 , ZnH_2 , CuH ومسطياً في خواصه بين الهيدريدات الفلزية والتساهمية .

كما تكون العناصر في المجموعات الرابعة ، الخامسة ، السادسة والسابعة بالإضافة الي البورون من المجموعة الثالثة ، مع الهيدروجين هيدريدات تساهمية

متطابرة ذات الصيغة العامة MH_n (حيث n تمثل تسلسل المجموعة في الجدول الدوري التي ينتمي إليها العنصر M) . وهذه مبينة في الجدول التالي ففي كل مركب من المركبات السابقة تكون الذرة الوسطية M قد اكتسبت ترتيب العنصر النادر نتيجة تكوين رابطة تساهمية مع عدد مناسب من ذرات الهيدروجين . وتتل صيغة أبسط هيدريد للبورون والألمونيوم $(AlH_3)_n$ و (B_2H_6) علي تكون روابط تختلف في طبيعتها عن الروابط في بقية الهيدريدات التساهمية (وتسمى بالروابط الجسرية) .

بعض الهيدريدات التساهمية الشائعة

المجموعة السادسة	المجموعة الخامسة	المجموعة الرابعة
H_2O , H_2O_2	NH_3 , N_2H_4	$CH_4 , C_2H_6 , C_3H_8 \dots$
$H_2S , H_2S_2 , H_2S_3 , H_2S_2$	PH_3 , P_2H_4	$SiH_4 , Si_2H_6 , Si_3H_8 \dots$
	AsH_3	$GeH_4 , GeH_6 , Ge_3H_8 \dots$
	SbH_3	$Sn H_4$
	BiH_3	$Pb H_4$

ومع ان عناصر المجموعات التي تلي المجموعة الثانية بإمكانها تكوين هيدريدات ذات صيغ تكافؤية واعداد تناسقية أعلى مما هو متوقع في نظرية لويس البسيطة ، الا ان الهيدروجين يعيق ذلك بسبب عدم ملائمة ساليته الكهربائية . وهكذا ، وعلي سبيل المثال ، تكون صيغة هيدريدات جميع عناصر المجموعة الخامسة هي MH_3 بالرغم من قابلية بعض هذه العناصر علي تكوين أكثر من ثلاث روابط مع ذرات أخرى (مثل $SbF_5 , AsCl_5 , PF_5$) .

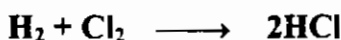
تقسم الهيدريدات التساهمية الي صنفين متميزين ، يشمل الصنف الأول علي مركبات مجموعة الكربون ، النيتروجين ، الأوكسجين ، الفلور والتي يرتبط فيها العنصر بالهيدروجين بواسطة رابطة مزدوج الكتروني اعتيادية ، أما الصنف الثاني

فيشمل علي مركبات أبسطها هيدريد البورون B_2H_6 الذي ليس له الكترولونات تكافؤية كافية لتكوين روابط المزدوج الالكتروني مع جميع ذرات الهيدروجين ويطلق عليها بالمركبات الناقصة الكتروليد (**Electron – deficient compounds**) ويتضمن هذا الصنف أيضاً هيدريدات الألمونيوم والجاليوم وهيدريد الليثيوم الذي لا يظهر أيه صفات أيونية . ويعتقد بان الهيدريدات MgH_2 , ZnH_2 وربما CdH_2 CuH تقع ضمن هذا الصنف من الهيدريدات أيضاً استنادا الي كون بعض من صفاتها متشابهها لصفات المركبات الناقصة الكتروليداً .

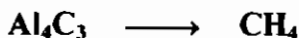
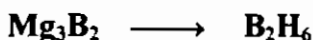
تتكون الروابط التساهمية روابط المزدوج الالكتروني أيضاً بين الهيدروجين والفلزات الانتقالية في المركبات التي يكون فيها الفلز الانتقالي مرتبطاً بلجنيدات لها القابلية علي تكوين رابطة باي (π – bonds) مثل CO , R_3P (الفوسفينات) و R_3As (الزرنيخات) و S^2 (الكبريتيدات) و NO (أوكسيد النترريك) . ومن الأمثلة علي ذلك المركب $(R_3P)_2PtH_2$ حيث R تمثل مجموعة أروماتية أو أليفاتية ، والمركب $(CO)_5 MnH$. وتكون الرابطة التساهمية بين الفلز والهيدروجين بدرجة من الاستقرارية بحيث يمكن فصل هذه المركبات .

وهناك ثلاث طرق لتحضير الهيدريدات التساهمية بالاضافية الي وجود طرق أخرى تستخدم في حالات خاصه ومن ضمنها كثرة استعمال طريقة الاتحاد المباشر في حالة الفلزات الأقل فعالية تحت ضغط منخفض ووجود عامل حفاز . وفيما يأتي نذكر الطرق العامة في التحضير :

1- طريقة الاتحاد المباشر البسيطة وخاصة في حالة الفلزات العالية الفعالية
كما يلي :

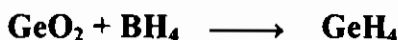


2- طريقة التحلل المائي في وسط حامضي للمركبات ثنائية العنصر التي تحتوي على فلز فعال كم يلي :

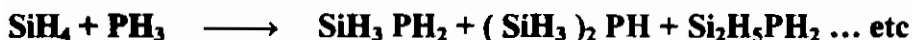


وتحدث جميعها بفعل حامض الهيدروكلوريك المخفف .

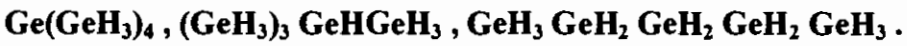
3- اختزال الهاليد أو الأوكسيد بواسطة هيدريد أيوني أو هيدريد معقد كما يلي :



يمكن اجراء جميع هذه التفاعلات في محلول ايثري . وهناك طريقة رابعة كثيرة الاستعمال في التحضير تتضمن التحول الذاتي للهيدريدات عن طريق تعادل الشحنات وهذه الطريقة مهمة وبصورة خاصة في تحضير هيدريدات طويلة السلسلة من الهيدريدات البسيطة كما يلي :



ان الهيدريدات العالية والمحتوية علي سلسلة من ذرات الفلز المركزية معروفة لعدد من عناصر القطاع P ، ولكن في أغلب الأحيان يكون طول السلسلة قصيراً والمركبات ليست مستقرة الي حد ما . ويستثنى من ذلك السليكون والجرمانيوم اذ تم تشخيص هيدريدات ذات الصيغة M_nH_{2n+2} (حيث n تساوي من 11 - 10) . ولقد تم الحصول علي سلاسل مستقيمة ومتفرعة وكذلك علي سلاسل تحتوي علي مزيج من ذرات السليكون والجرمانيوم فمثلاً يمكن ايجاد خماسي الجرمان (Pentagermane) في جميع الحالات الأيزوميرية الثلاث الآتية كما يلي :

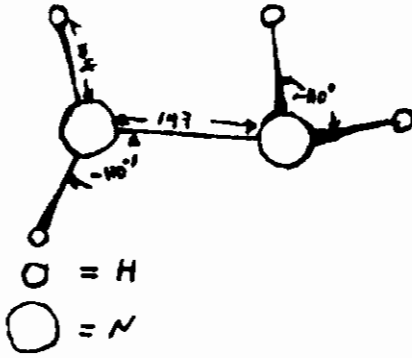


ويظهر المركب Si_2GeH_8 بصورتين هما $SiH_3 GeH_2 SiH_3$ و $SiH_3 SiH_2 GeH_3$ وتكون الهيدريدات المختلطة المحتوية علي السليكون أو الجرمانيوم أو ذرات أخرى معينة مستقرة ومن الأمثلة علي ذلك ، هيدريدات السليكون - الفوسفور $SiH_3 PH_2$ والأيزومرات $SiH_3 SiH_2 PH$, $(SiH_3)_3 P$, $(SiH_3)_2PH$.

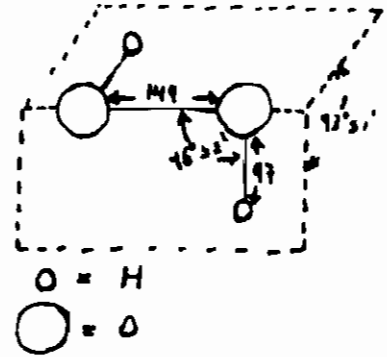
ويقل الاستقرار الحراري للهيدريدات في كل مجموعة بازياد الوزن الذري وتصبح هيدريدات العناصر الأكثر فلزية في المجموعة قليلة الاستقرار جداً . في حين يكون تغير الاستقرار خلال الدورة غير منتظم لاذ أن هيدريدات مجموعة الكربون والهالوجينات أكثر الهيدريدات استقراراً .

لن بنيات الهيدريدات هي نفسها المتوقعة من فكرة عدد الأزواج المفردة للإلكترونات التي يحملها الفلز المركزي . تكون جميع هيدريدات مجموعة الكربون جزيئات رباعية الأوجه MH_4 وكذلك بالنسبة لهيدريدات النيتروجين والأكسجين مع وجود زوج منفرد الكتروني واحد في حالة النيتروجين وزوجين مفردين للإلكترونات في حالة الأكسجين .

وتقل روابيا الروابط باتجاه 90 بازياد الوزن الذري للفلز المركزي . تتخذ جزيئتا الهيدرازين N_2H_4 وببروكسيد الهيدروجين (H_2O_2) البيئتين الموضحتين في الشكل التالي التي تسهل عمية تقريقر زوجي الالكترونات المشتركة بالقدر المستطاع لتعطي الجزيية استقراراً أعظم ونشكل كما يلي :

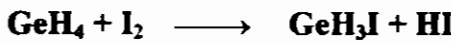


الهيدرازين

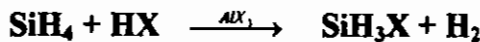


ببروكسيد الهيدروجين

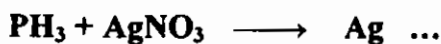
وبصورة عامة تعد جميع الهيدريدات التساهمية عوامل مختزلة وتتفاعل بشدة مع الأوكسجين والهالوجينات . ويكون التفاعل مع الأوكسجين في حالة الفوسفين (PH_3) مصحوباً بانفجار أو احتراق . ولو أن تفاعل الهاليدات التساهمية مع الهالوجينات يكون عنيقاً الا ان التفاعل مع اليود يتم بهدوء متضمناً كسر رابطة واحدة فقط كما في التفاعل التالي :



ومن الأمثلة الأخرى علي للنواتج المعوضة جزيئياً هو تفاعل بعض الهيدريدات التساهمية مع هاليدات الهيدروجين كما يلي :

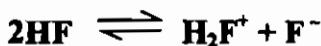


ومعظم هيدريدات الفلزات عوامل مختزلة قوية إذ باستطاعتها اختزال العديد مع أملاح الفلزات الثقيلة الي الفلز كما يلي :



ويستثني من ذلك هيدريدات الدورة القصيرة التي تكون غير فعالة نسبياً . واحد أسباب هذه الميزة يمكن ان يعزى لغياب طريقة تفاعل بسيطة فمثلاً ، يتفاعل SiH_4 بصورة مباشرة نظراً لأن أوربيبتالاته $3d$ تمهد له الارتباط مع الكواشف في تفاعلات وسطية علي عكس الميثان الذي يفترق الي هذه الصفة ، فيعتمد في تفاعلاته علي كير روابط C-H التي تتطلب طاقة عالية ولذلك تكون تفاعلاته بطيئة جداً .

ويعد التآين الهاليدات التساهمية الي فصيلة الهيدروجين الموجب من احدي تفاعلات الهاليدات التساهمية المهمة . وبالفعل تكون هيدريدات الفلزات ذات الكهروسالبية الأكبر مستقطبة (أي تحتوي علي هيدروجين موجب) ولما كان البروتون الحر مستحيلاً ، كما وضعنا سابقاً ، فان أيون الهيدروجين الموجب يرتبط بجزيئة متعادلة معطياً في النهاية أيوناً موجباً . وتحدث مثل هذه في حالة هيدريدات الفلزات F , O , N نتيجة تأينها الذاتي في حالتها السائلة كما يلي :



ومع أن هيدريدات الفلزات الأقل كهروسالبية لا تتأين في حالتها السائلة الا أنها تتأين عند اذابتها في مخيبات مثل الماء .

ويمكن تفسير تكوين أيون الهيدروكسونيوم (H_3O^+) والأمونيوم (NH_4^+) نتيجة منح ذرات الأوكسجين والنيتروجين لزوج الإلكترونات المنفردة الي البروتون كما يلي :



وهذه هي إحدى صفات المنح - الاكتساب أو (المانح - المستقبل) (**donor - acceptor**) العامة للهيدريدات . ومن هذا نجد أن الهيدريدات المحتوية علي مزدوجات الكترونية لها القابلية علي تكوين معقدات تناسقية عن طريق منحها هذه الأزواج المنفردة الالكترونية الي جزيئات لها الاستعداد لتقبلها (أي اكتسابها) .

وبصورة عامة تقل قابلية المنح في الهيدريدات بازدياد عدد المزدوجات الالكترونية علي الذرة المركزية وكذلك بازدياد حجمها . وهكذا تكون هاليدات الهيدروجين مانحات ضعيفة نظراً لوجود ثلاثة مزدوجات الكترونية علي ذرة الهالوجين . بعد هيدريدات مجموعة النيتروجين والأوكسجين المعوضة بمجاميع عضوية مثل الفوسفينات R_3P والكبريتات R_2S حيث تمثل مجاميع أليفاتية .

الباب الثالث

عناصر المجموعة الأولى

الباب الثالث

" عناصر المجموعة الأولى "

الصفات العامة للمجموعة :-

تحتوي ذرات العناصر القلوية علي الكترون واحد في مدارها الخارجي . حيث ان هذا الالكترون يحجب كثيراً عن جذب النواة لذا نجد أن طاقات التأين **Ionization Energy** لهذه العناصر منخفضة ، مقارنة بطاقات التأين للعناصر الأخرى . بينما نجد أن طاقة تأين السيزيوم هي أقل طاقة تأين أولي من أي عنصر آخر معروف ولكن طاقة التأين الثاني تكون عالية بعشرة أضعاف طاقة التأين الأولي . كما أن العناصر القلوية بصورة عامة تظهر حالة تأكسد احادية موجبة لفقدانها الالكترون الخارجي بسهولة . وبالنظر للتشابه في التركيب الالكتروني لهذه العناصر نجد أن العناصر القلوية تتشابه كثيراً في خواصها الكيماوية .

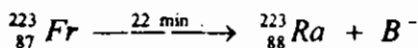
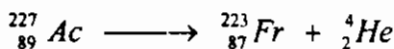
ونجد في الجدول التالي بعض الخصائص العامة للفلزات القلوية وهذه الفلزات القلوية مواد لينة لماعة وشديدة التأكسد نظراً لفاعليتها الشديدة . وبذا فهي غير موجودة بصورة حرة في الطبيعة . وهي تتفاعل بشدة مع الماء ولذلك نجد أنها موجودة في مياه البحار علي شكل أملاح كلوريدات ، ولنفس السبب فان العناصر القلوية هي من مكونات الصخور التي يمكن اعتبارها مركبات للعناصر القلوية التي تشمل علي السيلكون والأكسجين والألمونيوم تكونت نتيجة لتبخر البحار في الأزمنة الجيولوجية القديمة .

كما أن الترسبات الملحية تعد مصادر مهمة للعناصر القلوية . ان كلاً من ليوني للصوديوم والبوتاسيوم عناصر مهمة في الخلايا الحية وهي تتخل في تركيبها وتؤثر علي أفعالها ، كعمليات الضغط الأسموزي في الخلية وفاعلية الأنزيمات فان البوتاسيوم

صفات الفلزات القلوية

فرانسيوم	سيزيوم	رابيديوم	بوتاسيوم	صوديوم	ليثيوم	الصفات
87	55	37	19	11	3	العدد الذري
$6s^2 6p^6 7s^1$	$5s^2 5p^6 6s^1$	$4s^2 4p^6 5s^1$	$3s^2 3p^6 4s^1$	$2s^2 p^6 3s^1$	$1s^2 2s^1$	التوزيع الخارجي للإلكترونات
223	133	85.87	39.40	23	6.7	عدد الكتلة للنظائر الطبيعية
-	132.91	85.48	38.096	22.997	6.940	الوزن الذري
-	1.90	1.532	0.862	0.971	0.535	كثافة الصلب
-	69.95	55.80	45.36	23.68	12.97	الحجم الذري للصلب
-	28.45	39.0	63.5	97.9	179	درجة الانصهار
-	670	700	757.5	882.9	1336	درجة الغليان
-	3.893	4.176	4.339	5.138	5.390	جهد التأين و e_r
-	63	70	77	97	123	حرارة التميؤ لأيونات الفلز
-	0.7	0.8	0.8	0.9	1.0	الكهربية السالبة
القطر A						
-	2.35	2.16	2.025	1.572	1.225	M
-	1.69	1.48	1.33	0.95	0.60	M'
جزئية الفلز ، M_0						
-	10.4	11.3	11.8	17.5	27.2	طاقة الرابطة
-	4.55	-	3.91	3.08	2.67	مسافة الرابطة الملاحظة
-	4.70	4.32	4.06	3.14	2.66	مسافة الرابطة المحسوبة

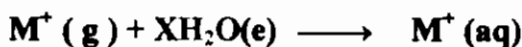
والصوديوم فقط يوجدان بنسبة عالية في القشرة الأرضية الطبيعية حيث عن الصوديوم يكون 2.83 % والبوتاسيوم 2.53 % أما بقية العناصر القلوية فهي أقل وجوداً فالليثيوم يكون $10^{-30} \times 6.5$ % والريديوم $10^{-20} \times 3.1$ % والسيزيوم $10^{-40} \times 7$ % أما الفرانسيوم فيكون في الطبيعة من اشعاع عنصر الأكتينوم لدقائق ألفا ، والفرانسيوم المتكون ذي عمر نصف 22 دقيقة يطلق أشعة β يعطي عنصر الراديوم المشع كما يلي :



ووجد أن مركبات هذه العناصر بصورة عامة أيونية ولكن هناك بعض المركبات العضوية - الفلزية تكون ذات طبيعة تساهمية حيث تتسم طبيعة الروابط المتكونة من ارتباط العناصر الفلزية القلوية مع اللجنادات الأحادية **Monodentata ligands** أو اللجنادات الكيلية **Chelatay liganda** ببعض الخصائص التساهمية ولو بنسبة ضئيلة جداً . وتظهر الصفات التساهمية بصورة واضحة في الجزيئات الثنائية للفلزات القلوية M_2 في حالاتها البخارية .

ومن الملاحظ أن فعالية العناصر القلوية تزداد بزيادة العدد الذري حيث أن جهد التأين يقل كلما زاد العدد الذري للعنصر القلوي ، فعنصر السيزيوم يعد علي هذا الأساس أكثر هذه العناصر فعالية في حين يعد الليثيوم أقلها فعالية . كذلك فإن حجوم الذرات للعناصر القلوية تزداد بزيادة العدد الذري ويعد العنصر القلوي أكبر عناصر دورته حجماً سواء في حالته الذرية أو الأيونية .

ومن ذلك يتبع أن مقدار تركيز الشحنة علي الحجم قليل نسبياً ، أي : أن القابلية الاستقطابية لهذه العناصر قليلة فهي لا تعمل لهذا السبب إلي تكوين أيونات معقدة ، ولنفس السبب فإن طاقات تميؤ **Hydration Energy** لهذه العناصر تكون قليلة .



وبالنظر الي الجدول السابق نجد بصورة عامة أن هناك علاقة وثيقة بين تغير العدد الذري والحجم من جهة وبين الصفات الكيميائية والفيزيائية لهذه العناصر من جهة أخرى وعموماً فإن ازدياد الحجم الذري للعناصر القلوية يؤثر في نقصان التدريجي للقوة الاستقطابية لذرة العنصر وهذا يؤدي الي نقصان في طاقة الرابطة التساهمية للجزيئات الثنائية الذرة M_2 . وبالمثل تقل طاقة الشبكية البلورية **Latticl Energy** لمعظم أملاح الفلزات القلوية بازدياد الحجم الذري والعدد الذري وعلي هذا الأساس نجد نقصاناً في طاقات التميؤ للعناصر القلوية .

وعلي ذلك يكون لليثيوم أكبر طاقة تميؤ من بقية عناصر المجموعة . ووجد أن درجات انصهار وغلجان عناصر المجموعة تقل بازدياد الحجم الذري أو العدد الذري وكذلك سهولة التجزؤ الحراري **Thermal decomposition** لنترات و كربونات هذه العناصر .

وكما علمنا فان فعالية هذه العناصر تجاه المواد الكيماوية ما عدا تفاعلها مع النيتروجين تزداد من عنصر الليثيوم الي عنصر السيزيوم . فالمعروف ان الليثيوم يتفاعل ببطء في حين يتفاعل الصوديوم بحدة ويحدث عنصر البوتاسيوم نهياً عند تفاعله مع الماء أما عنصر الرينيوم والسيزيوم فيحدث كل منهما انفجاراً عند تفاعله مع الماء . ونتيجة لكون عنصر الليثيوم هو أصغر العناصر حجماً لذا فقد أصبح ذا استقطابية عالية وذلك لكون قوة الاستقطاب في عنصر ما هي مقدار تركيز الشحنة أي (مقدار الشحنة / الحجم) وبذلك فقد أصبح عنصر الليثيوم الذي يقع في أعلى المجموعة يشذ في كثير من صفاته عن بقية عناصر المجموعة في حين نجد أن هناك تشابهاً بين عنصر الليثيوم وصفات عنصر المغنسيوم الذي يقع في مجموعة العناصر الترابية (IIA) .

ويعود هذه التشابه بين صفات هذين العنصرين الي ما ذكرناه في قوة الاستقطاب حيث يتشابه العنصران من حيث انصاف أقطارهما وبذلك تتشابه نسبة الشحنة الي الحجم ، أي ان قوة استقطاب العنصرين متقاربة . وفيما يأتي أهم

الخصائص التي يشذ فيها عنصر الليثيوم عن بقية عناصر المجموعة وأوجه التشابه مع صفات عنصر المغنسيوم .

1- تكون درجات انصهار وغلbian عنصر الليثيوم عالية مقارنة مع درجات انصهار بقية العناصر القلوية وغلbianها ويكون عنصر الليثيوم ذا صلابة أكثر من بقية عناصر المجموعة .

2- يظهر الليثيوم ميلاً للذوبان في المذيبات وتكوين مركبات روابطها طبيعة تساهمية في الغالب علي غرار الهيدروجين . ومثال ذلك غاز فلوريد الهيدروجين وفلوريد الليثيوم LiF .

3- يتحد الليثيوم مع النتروجين في درجة حرارة 45°م وتتكون بذلك بلورات حمراء من نتريد الليثيوم Li_3N وعلي نفس الغرار يتحد عنصر المغنسيوم مكوناً نتريد المغنسيوم Mg_3N_2 ان هذا الاتحاد يكون بطيئاً في درجات الحرارة المنخفضة ولكنه يزداد بارتفاع درجة الحرارة (2.00 م) وبذا فان كلا من عنصر الليثيوم والمغنسيوم يستعمل لازالة النيتروجين من الغازات الأخرى .

4- تحل العناصر القلوية فيما عدا عنصر الليثيوم محل ذرة الهيدروجين الحامضية للمركب $\text{C}_6\text{H}_5\text{C} \equiv \text{CH}$ محررة غاز الهيدروجين .

5- ان منصهرات العناصر القلوية تمتزج مع بعضها الا ان منصهر الليثيوم لا يمتزج مع أي من عناصر المجموعة فيما عدا الصوديوم وفوق درجة 380°م .

6- ان خاصية ايون الليثيوم كونه صغيراً جداً وتتركز عليه شحنة عالية جعل مركباته تشذ بالمقارنة مع مركبات عناصر المجموعة فنجد ان ايون الليثيوم الصغير يكون مركبات مستقرة مع الأيونات السالبة الصغيرة الحجم

بسبب كون طاقة الشبكية عالية علي نقيض ذلك فان المركبات الأيونية المتكونة من أيونات سائبة كبيرة الحجم لا تكون مستقرة لضعف قوة الرص **Packing** بين تلك الأيونات الكبيرة جداً والصغيرة جداً . حيث أن هيدريد الليثيوم ثابت في درجات الحرارة العادية ولا يتجزأ الا في درجات الحرارة العالية (955 ° م) .

7- يتجزأ هيدروكسيد الليثيوم في درجة الحرارة الحمراء في حين تتسامي بقية هيدروكسيدات العناصر القلوية . ويكون هيدروكسيد أقل نوباناً من بقية هيدروكسيدات العناصر القلوية .

8- تكون كربونات الليثيوم أقل ثباتاً مقارنة بقية كربونات الفلزات القلوية .

9- ان أملاح الليثيوم والمغنسيوم تتشابه من حيث قابلية نوبانها في الماء . وأن فلوريد الليثيوم علي سبيل المثال أقل نوباناً في الماء ويمكن ترسيبه من محلول فلوريد الأمونيوم . ان أملاح الليثيوم تختلف عن بقية العناصر القلوية بصورة عامة من حيث قابلية نوبانها . نجد مثلاً ان كلاً من كلوريد الليثيوم **LiCl** وبروميد الليثيوم ويوديد الليثيوم وكلورات الليثيوم تذوب جميعها في المذيبات العضوية كالاسيتون والكحول الأيثيلي وخالات الأثيل . أما كلوريد الليثيوم فيذوب في البنزين .

وتختلف بركلورات الصوديوم عن بركلورات الليثيوم بأن الملح الأول أقل نوباناً ونقل كثيراً في النوبان كل من بركلورات الرينيوم والسيزيوم عن قابلية نوبان بركلورات الليثيوم . وتفسر قابلية نوبان بركلورات الليثيوم ال زيادة قابلية النوبان لأيون الليثيوم . ان أملاح كبريتات العناصر القلوية فيما عدا كبريتات الليثيوم تكون أملاحاً مزبوجة علي غرار الملح المزوج $K_2Al_2(SO_4)_4 \cdot 24 H_2O$ والمعروفة بالشب (**Alum**) . وبالنظر للطبيعة التساهمية لهاليدات والكيلات الليثيوم والمغنسيوم فان هذه المركبات تذوب في المذيبات العضوية .

هذه بصورة عامة بعض الملاحظات علي صفات العناصر القلوية ومركباتها مقارنة بعنصر الليثيوم ومركباته . يضاف الي ذلك أن هناك بعض الأيونات الموجبة الأحادية الشحنة يكون لها أنصاف أقطار مشابهة لأنصاف أقطار الأيونات القلوية وذلك مما أدى الي التشابه في السلوك الكيميائي لهذه الأيونات المذكورة مع أيونات العناصر القلوية .

وعلي سبيل المثال هناك تشابه في السلوك الكيميائي لأيون NH_4^+ (الذي يتشابه نصف قطره مع نصف قطر أيون البوتاسيوم) مع أيون البوتاسيوم K^+ حيث نجد أن نوبان أملاح الأمونيوم NH_4^+ وتركيبها البلوري يتشابه مع أملاح أيون البوتاسيوم . كذلك هناك تشابه بين أيون التالسيوم Ti^+ وأيون الرينيوم Rb^+ من حيث الأيونين فمثلاً ان كلاً من هيدروكسيد التالسيوم والرينيوم يمتص CO_2 من الجو ويكون كربونات الفلز . كذلك فان الكاتيون $[(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{CO}]^+$ يسلك سلوك الفلزات القلوية فهو يكون قاعدة قوية $[(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{CO}]^+\text{OH}$ | تمتص CO_2 مكوناً أملاحاً غير ذاتية .

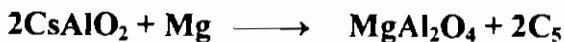
طرق تحضير الفلزات القلوية واستعمالاتها :-

يحضر كل من الليثيوم والصوديوم بطريقة التحلل الكهربائي لمنصهرات أملاحهما أو لمنصهر مزيج ملحي ذي درجة حرارة منخفضة . ان كلوريد الصوديوم ينصهر في درجة 800 ° م ولكن إضافة أملاح أخرى مثل كلوريد الكالسيوم أو كربونات الصوديوم يؤدي الي تخفيض درجة انصهار المزيج .

وعلي أي حال من البوتاسيوم والرينيوم والميزيوم تحضر بطريقة اختزال كلوريداتها بالنظر لكون منصهرات هذه العناصر ذات درجة منخفضة لا يمكن تحضيرها بطريقة التحلل الكهربائي . ان لاختزال كلوريدات الفلزات الأخيرة يتم في درجة عالية وتحت ضغط مخلخل كما في التفاعلات الآتية :



ويحضر السيزيوم باختزال ألومنيات السيزيوم CsAlO_2 كما في التفاعل الآتي :



ان جميع الفلزات القلوية تكون بيضاء ذات لمعان فضي عدا عنصر السيزيوم فيكون أصفر ذهبياً وتتم تنقية هذه الفلزات بطريقة التقطير التجزيئي كما أن عنصر الفرانسيوم كما نعلم يتكون من التحلل الإشعاعي لعنصر الأكتينيوم 227 وأن الفرانسيوم 223 المتكون هو أحد النظائر المشعة للفرانسيوم ويكون ذا عمر نصف 22 دقيقة حيث يطلق أشعة β .

ويكون لليثيوم نظيران ${}^6\text{Li}$ ونسبة وجوده (7.3 %) و ${}^7\text{Li}$ ونسبة وجوده (92.7 %) وتوجد نظائر مشعة لكل من البوتاسيوم والريديوم . وأن البوتاسيوم ${}^{40}\text{K}$ يتحلل إشعاعياً بإطلاقه أشعة بيتا ويكون عمر النصف لهذا النظير يساوي 1.3×10^6 سنة . أما عنصر الريديوم فيوجد له نظيران أحدهما الريديوم ${}^{87}\text{Rb}$ ونسبة وجوده (28 %) وهو مشع حيث يطلق أشعة بيتا ويكون عمر النصف لهذا النظير يساوي 6×10^{10} سنة .

ان فلز الصوديوم يستعمل بكميات كبيرة بصفة عامل مختزل قوي حيث يستعمل في كثير من الصناعة كالأصباغ العضوية والعقاقير وكذلك في اختزال مركبات بعض العناصر وتحويلها إلى فلزات حرة . ويستعمل الصوديوم عاملاً لإنتزاع الماء وفي الحصول على الكثير من المعينات العضوية الخالية من الماء . ويستعمل الصوديوم في تحضير العديد من المركبات منها سيانيد الصوديوم وبيروكسيد الصوديوم وفي تحضير رابع أثيرات الرصاص . ويستعمل في صناعة المبانك وبالامكان عمل سبيكة سائلة من الصوديوم والبوتاسيوم تكون نسبة البوتاسيوم فيها 77.2 % ان

الحرارة النوعية لهذه السبيكة عالية وتكون ذات مدى سيولة واسع مما يجعل استعمالها مفيداً كمبرد في المفاعلات النووية .

ويمكن ان يستعمل الصوديوم لوحده لنفس الغرض حيث أن عنصر الصوديوم يستعمل في تحضير ملغم الصوديوم المعروف في قوة اختزاله وأهميته حيث يمكن استعماله في المحاليل المائية . ونظراً لمعدل انتقال الحرارة في الصوديوم فإنه يستعمل مبرداً في الفولاذ المستعمل في ماكنات الطائرة خاصة إذا استعمل منصهره في وسط الـ Valres ويمنع ارتفاع درجة الحرارة وكذلك فإن بخار الصوديوم في المصابيح يعطيها لوناً أصفر قوياً يستعمل في إضاءة الطرق الخارجية .

ان استعمال الصوديوم في كثير من هذه النواحي جعل استعمال البوتاسيوم أقل خطراً بسهولة إنتاج الأول . ان الليثيوم يستعمل عاملاً محققاً وفي تنقية الفلزات وان الليثيوم له قابلية للاتحاد مع الهيدروجين وتكوين الهيدريدات ومع الأكسجين والنيتروجين والكبريت بين أهميته في استعماله في أنصهار المعادن وتنقيتها ويستعمل الليثيوم في كثير الطرق الكيميائية العضوية . وبالنظر لتأثر السيزيوم بالضوء فإنه يستعمل في صناعة الخلايا الضوئية .

محاليل الفلزات القلوية في سائل الأمونيا :-

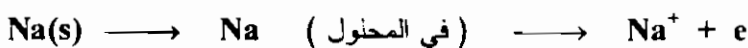
عند إضافة قطعة صغيرة من فلز قلوي في سائل الأمونيا يتحول اللون العديم الي لون أزرق في بادئ الأمر وعند إضافة زيادة من الفلز القلوي فإن اللون يتحول الي أزرق غامق برونزي ينفصل عن اللون الأزرق ويتحول أخيراً إلي لون برونزي . ولقد وجد أن هذا السائل الناتج موصل جيد للكهربائية وعند تبخر الأمونيا يعود الفلز الي ما كان عليه أول الأمر .

وهذه الظاهرة بدت محيرة للعلماء وأن لصن لتفسير لهذه الظاهرة اعتمدت تأين الفلز أساساً وتحوله الي كاتيون **Cation** واعطائه الي للكترونات . ان الالكترونات التي يطلقها الفلز تحاط بمجموعة من جزيئات المنذب وقد عرف

الالكترونات المحاطة بهذه الجزيئات بالالكترونات الذائبة **Solvated el.** ويمكن توضيح ذلك بالمعادلة الآتية :



ان هذا الالكترون الذائب يكون ذا عمر طويل نسبياً وقد شخص اللون الأزرق بملاحظة الامتصاص في منطقة الطيف بحدود **15000 A** . وبما أن الأيونات الفلزية عديمة اللون وبدا فان اللون الأزرق يعود الي الالكترونات الذائبة وان دراسات طيف الرنين المغناطيسي **NMR** والالكتروني **ESR** اثبتت وجود الالكترونات المعزولة ولكن ظاهرة نقصان بارامغناطيسية المحلول بزيادة التركيز فسرت علي أساس تكوين فصائل دايا مغناطيسية **Diamagnetic** تحوي علي أزواج الالكترونات ويمكن توضيح ذلك في المعادلة الآتية :



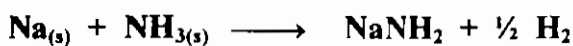
ان اشتراك الالكترونات مع جزيئات الأمونيا المحيطة بها نوبان الأيونات الفلزية أصبح موضع نقاش ولكن أحسن التفسير قناعة هو ان الالكترونات غير متمركزة ولكنها عائمة فوق حجم كبير من جزيئات المذيب المحيطة به مظهرة استقطاباً الكترونياً حيث أن الالكترون محصور في مجال محصلة الاستقطاب ونتيجة للتآفر الحادث بين هذه الالكترونات والكترونات جزيئات المذيب يحدث تباعد بينها وتكوين فجوة ذات أقصى احتمالية لوجود الالكترونات قدرت بحدود **3.0 - 3.4 A°** .

ان اعتماد فكرة الفجوة هذه يتفق مع حقيقة كون كثافة المحاليل الناتجة من اضافة الفلزات القلوية هي أقل كثافة من سائل الأمونيا الأصلي نظراً لوجود هذه الفجوات وازدياد حجم المحلول بمقدار أكثر مما هو متوقع عند اضافة حجوم الفلز والمذيب ، تنوب الفلزات القلوية ودرجات متفاوتة في الأيونات الأخرى . ان كلا من الصوديوم والبوتاسيوم ينوب في سائل أميد

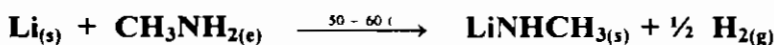
الفوسفور Hexamethyle phosphor amide كما أمكن الحصول علي محاليل ثابتة عند اذابة كل من البوتاسيوم والريديوم والستيزيوم في النتراهيدروفيوران (THF) .

ان أهمية محاليل الأمونيا والأمينات للفلزات القلوية يكمن في كونها تعتمد اساساً في كثير من التحضيرات العضوية واللاعضوية . ان محلول فلز الليثيوم ذو حساسية عالية للاختزال . كما ان كلا من اليثيوم والمثيل أمين Methyl amine اظهرا قوة لاختزال الحلقات الأروماتية والأولفيات الأحادية الحلقية Aromatic rings & Cyclie mono lefvers .

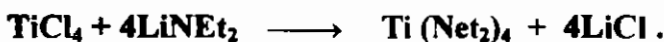
ويعد محلول الصوديوم في سائل الأمونيا أكثر شيوعاً من حيث استخدامه لأغراض التحضير حيث يستعمل في تحضير أميد الصوديوم بوجود آثار من أملاح كلوريد الحديدك بوصفه عاملاً معجلاً ويتم التفاعل كيمو ضوئياً كما يلي :



وبالمثل يتفاعل الليثيوم مع الأمينات كما يلي :



ويستخدم ثاني الكيل أميد الليثيوم Dialkyl lithium amide بصورة واسعة في تحضير المركبات المحتوية الرابطة M - NR₂ كما هو واضح في المعادلة الآتية :



مركبات العناصر القلوية :

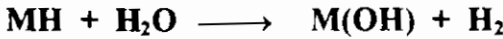
1- هيدريدات الفلزات القلوية :

عند تسخين الفلزات مع غاز الهيدروجين تتكون مركبات بلورية بيضاء ذات

صيغة عامة MH تعرف بالهيدريدات



ان قوة الفلزات الاختزالية تؤدي الي اختزال الهيدروجين الي H^- وتكوين هذه المركبات ذات الطبيعة الأيونية والشبيهة بالملاح . كما ان تركيب الهيدريدات يشبه التركيب البلوري لملاح الطعام وهي توصل التيار الكهربائي في حالاتها المنصهرة حيث تحرر الهيدروجين علي القطب الموجب ويترسب الفلز علي القطب السالب وهذا يوضح ان الهيدريدات مكونة من الفلز الموجب وأيون الهيدروجين السالب H^- . ان الهيدريدات هي عوامل مختزلة قوية حيث تتفاعل بشدة مع الماء وتحرر غاز الهيدروجين مع تكوين هيدروكسيد الفلز القلوي .



2- النيتريدات والمركبات النيتروجينية :

يحضر نتريد الليثيوم Li_3N من تسخين الليثيوم مع غاز النيتروجين ويعطي مسحوقاً أحمر غامقاً . أما بالنسبة لنتريدات الفلزات القلوية الأخرى كتنتريد الصوديوم Na_3N فيحضّر من إذابة الصوديوم مع أزيد الصوديوم NaN_3 في سائل الأمونيا وبعد أن يتبخر سائل الأمونيا نحصل علي مادة صلبة حمراء من نتريد الصوديوم كما في التفاعل الآتي :

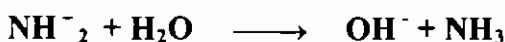
نجد ان نتريد الصوديوم يتجزأ في درجة 150 م ليعطي هيدريد الصوديوم

والأمونيا :

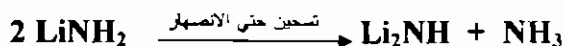


وكذا نتريد الليثيوم يكون ذا طبيعة أيونية وهو أكثر ثباتاً من بقية نتريدات الفلزات القلوية .

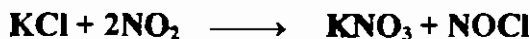
لقد علمنا أن العناصر القلوية عند تسخينها مع الأمونيا تعطي بلورات بيضاء لأמידات هذه الفلزات MNH_2 لا تنوب هذه الأميدات في المنذبات العضوية وإنما تتحلل في الماء البارد لتعطي الأمونيا كما يلي :



وعند تسخين أميد الليثيوم $LiNH_2$ تحت ضغط مخلخل فهو يعطي أميد الليثيوم Li_2NH Lithium imidi :



توجد نترات الصوديوم $NaNO_3$ في أنحاء مختلفة في العالم وخاصة بكميات كبيرة في شيلي وعلي هذا الأساس تعرف بملح شيلي وتعد هذه النترات مصدراً لتحضير حامض النتريك والمركبات النتروجينية الأخرى وتعد نترات البوتاسيوم . وكما استعملنا قديماً ذات أهمية في صناعة البارود الذي يتكون من مزيج من نترات البوتاسيوم والكبريت والكربون . حيث تعد نترات البوتاسيوم عاملاً مؤكسداً جيداً عند اشتعال البارود يؤدي الي حدوث حجوم كبيرة وحرارة من الغازات وهي ثاني أكسيد الكبريت وأول أكسيد الكربون وثاني أكسيد الكربون والنيتروجين . ويمكن تحضير نترات البوتاسيوم من كلوريد البوتاسيوم كما في التفاعلات الآتية :



ونستعمل نترات البوتاسيوم سماً كيميائياً ومصدراً للنباتات الخضراء . ولقد وجد ان نترات الصوديوم والبوتاسيوم والريديوم والسييزيوم تتجزأ معطية

النتريتات **Nitrites** والأكسجين بينما تتجزأ نترات الليثيوم معطية أوكسيد الفلز والأوكسجين والنتروجين .

3- أكاسيد الفلزات القلوية :

ان عنصر الليثيوم هو الوحيد من بين العناصر القلوية الذي يتحد مباشرة مع الأوكسجين ليكون أوكسيد الليثيوم كما يلي :



في حين تحصر الأكاسيد المماثلة للصوديوم والبوتاسيوم من تسخين نترات هذه الفلزات أو الأكاسيد الفوقية لها كما يلي :

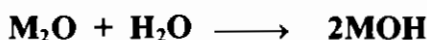


عند تسخين فلز الصوديوم في وفرة من الأوكسجين أو الهواء فإنه يعطي بيروكسيد الصوديوم Na_2O_2 بينما يكون في حالة تسخين البوتاسيوم الريدوم والسيزيوم فوق الأكاسيد **Superoxides** ذات القانون العام MO_2 .

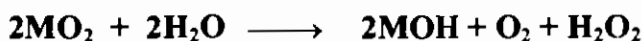
أما بيروكسيد الليثيوم فيحضر من ترسيبه مع H_2O_2 من هيدروكسيد الليثيوم الكحولي . ويمكن تخفيف الراسب فوق حامض أوكسيد الفوسفور P_2O_5 ليعطي بيروكسيد الليثيوم اللامائي Li_2O_2 وهذا يتجزأ سريعاً وذلك لتأثير الشحنة الموجبة القوية حول أيون الليثيوم لاستقطاب الشحنة السالبة O_2^{2-} وبذا فإنها تمنع انتشارها حول ذرتي الأوكسجين . وان مجال الشحنة حول أيون الصوديوم أضعف مما هو في الليثيوم وبذا فهو يسمح بتكوين البيروكسيدات ولكنه من ناحية أخرى يعد أقوى من مجال الشحنة في البوتاسيوم والريدوم والسيزيوم وهذا ينع تكوين فوق الأكاسيد التي تمثل لتكوينها الفلزات الأخيرة نتيجة لضعف مجال الشحنة الموجبة الواحدة بالنسبة لما هو في الصوديوم والليثيوم .

ان فوق الأكاسيد للفلزات المذكورة لها منظومة شبكية شبيهة بمنظومة كربيد الكالسيوم CaC_2 التي تكون هرمياً رباعياً حيث ان الأيون السالب O_2 له الكترون منفرد حيث تظهر بارامغناطيسية هذا الأيون في الفلزات القلوية التي تعد قليلة من هذه الناحية .

وان البيروكسيدات $K_2O_2 \cdot Rb_2O_2 \cdot Cs_2O_2$ يمكن الحصول عليها من تجزؤ فوق الأكاسيد للفلزات المذكورة وعلي سبيل المثال أمكن الحصول علي Cs_2O_2 من تسخين CsO_2 الي حوالي درجة 330 م . القلوية في الماء وتكون هيدروكسيدات الفلزات كما في المعادلة الآتية :



أما البيروكسيدات فتعطي بيروكسيد الهيدروجين عند ذوبانه في الماء ولكن فوق الأكاسيد فانها تحرر الأوكسجين عند تفاعلها مع الماء



ان بيروكسيد الصوديوم مادة صلبة بيضاء ويعد أهم الأكاسيد للفلزات القلوية ونو أهمية تجارية حيث يستعمل عاملاً مؤكسداً فورياً ومصدراً للحصول علي الأوكسجين وبيروكسيد الهيدروجين .

4- الهاليدات :-

ان هاليدات العناصر القلوية تعد مثلاً للمركبات الأيونية فيما عدا يوديد الليثيوم وهذا ناتج من كونها تتألف من العناصر القلوية ذات الموجبة العالية والهالوجينات ذات السالبة القلوية ولكن يوديد الليثيوم علي عكس ذلك يعد تساهمياً الي حد ما . وان أيون الليثيوم ذو قوة استقطابية عالية حيث هو لاصفر ليون موجب في الفلزات القلوية كما أن أيون اليود هو أكبر أيون بسيط سالب وأسهل استقطاباً . أن جميع الهاليدات عدا فلوريد

الليثيوم تذوب في الماء وان عم ذوبان فلوريد الليثيوم يعود الي كبر طاقة الشبكية البلورية الناتجة من اتحاد الأيون الصغير الموجب لليثيوم وأيونات الفلور الصغيرة .

والملاحظ في جميع فلوريدات الفلزات القلوية فإن حرارة التكوين تقل كلما ازداد العدد والحجم الذري للفلز القلوي بينما يحصل العكس في بقية هاليدات الفلزات القلوية كما في الجدول التالي :

حرارة تكوين هاليدات الفلزات القلوية (كيلو سعر / مول)

الفلز	الفلوريد	الكلوريد	البروميد	اليوديد
Li	144.7	97.5	83.7	65.0
Na	136.6	98.2	80.3	69.5
K	134.5	104.9	94.2	78.9
Rb	132.8	104.9	96.1	80.8
Cs	131.5	106.6	97.5	83.9

ونلاحظ ان الشذوذ في فلوريدات الفلزات القلوية يعود مرة أخرى الي كبر طاقة الشبكية **Lattice Energy** . وتم ملاحظة نفس العلاقة مع الأيونات السالبة الصغيرة الأخرى كالهيدريد H^- أو النتريد N^{3-} أو الكاربيد C^{2-} أو الأوكسيد O^{2-} . والجدول التالي بين طاقات الشبكية لهاليدات الفلزات القلوية والمحسوبة حسب طريقة بورن - هابر **Born - Haber cycle** والتي توضح علاقة طاقة الشبكية مع نوع هاليد الفلز القلوي .

طاقات الشبكية لهاليدات الفلزات القلوية

اليويد	البروميد	الكلوريد	الفلوريد	الفلز
170.7	183.1	193.3	240.1	Li
160.8	171.7	180.4	215.0	Na
149.0	157.8	164.4	190.4	K
144.2	152.5	158.9	181.8	Rb
136.1	143.5	148.9	172.8	Cs

ونتيجة لكبر طاقات الشبكية **Lattice Energies** لفلوريدات الفلزات القلوية عموماً نجد أنها لا تميل الي تكوين متعدد الهاليد الثابت **Polyhalids** في حين تميل الكلوريدات الي تكوين متعدد الهاليد وبصورة أكبر البروميديات واليوديدات وعبارة أخرى ان تكوين متعدد الهاليد يزداد بنقصان طاقة الشبكية (**Lattice energy**) وعلي هذا الأساس ، كما يبدو من الجدول التالي ان يويد السيزيوم أكثر هاليدات الفلزات القلوية ميلاً لتكوين متعدد الهاليد ، ولهذا يتفق مع النتائج العملية لدراسة الثابت الحراري **Thermal Stability** لعدد من متعدد الهاليد للفلزات القلوية كما في الجدول التالي :

كما ان عنصري الليثيوم والصوديوم لا يكونان مركبات ثالث اليويد I_3^- في حين يكون البوتاسيوم مركباً أحادي لتيميو $H_2O \cdot KI_3$ وهو ثابت في درجة 25 م وعند فقدانه لجزيئة الماء فان ذلك يرافقه فقدان اليود وكما يبدو من الجدول السابق أن كلا من الريديوم والسيزيوم يكونان مركبات ثابتة ولا مائية .

حرارة التثبيت لبعض متعدد الهاليدات

درجة حرارة التجزؤ تحت ضغط $C_{760} m$	المركب
250	$Cs I_3$
192	$Rb I_3$
142.5	$Cs Br_3$
105.5	$Rb Br_3$
201.5	$Cs Br I_2$
242.5	$Cs Br_2 I$
186.5	$Rb Br_2 I$
209	$Cs Cl_2 I$
151	$Rb Cl_2 I$
124	$Cs Cl Br_2$
81	$Rb Cl Br_2$
138	$Cs Cl_2 Br$
93	$Rb Cl_2 Br$

المركبات العضوية الفلزية :

ان المركبات العضوية الفلزية لعناصر المجموعة الأولى تشكل حقلاً مهماً في هذا النوع من الكيمياء والتي تشمل مركبات تحتوي علي ترابط مباشر بين الكربون وعنصر آخر ذي سالبية أقل من الكربون وبصورة عامة يمكن تصنيف المركبات العضوية الفلزية لعناصر المجموعة الأولى إلي ثلاثة أنواع :

- أ- الألكيلات والأريلات للفلزات القلوية وتكون عديمة اللون وذات طبيعة تساهمية .
- ب- مركبات أيونية ملونة ومن أمثلتها $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2^-\text{Na}^+$.
- ج- المركبت الأيونية غير الملونة ومثال ذلك $\text{Na}^+\text{C}_5\text{H}_5^-$ ان مركبات الليثيوم والصوديوم هي أكثر هذه الأنواع أهمية من بين عناصر المجموعة . وان مر بين الاستعمالات الهامة لعنصر الليثيوم في الصناعة والتحضيرات الكيميائية هو استعماله في تحضير العديد من مركبات الليثيوم العضوية . ان الكيلات واريلات الليثيوم تتشابه بصورة عامة مع كواتف جرينارد رغم أنها أكثر فعالية منها . ان أفضل الطرق للحصول علي هذا النوع من المركبات يتم باستعمال كلوريد الألكيل أو الأريل في مذيب عضوي كالبنزين أو الأثير البترولي **Petroloum ether** .

الباب الرابع

عناصر المجموعة الثانية

الباب الرابع

" عناصر المجموعة الثانية "

الصفات العامة للمجموعة :-

تتمثل عناصر المجموعة الثانية بالبريليوم (Be) والمغنيسيوم (Mg) والكالسيوم (Ca) والسترونثيوم (Sr) والباريوم (Ba) والراديوم (Ra) ، وتشابه هذه العناصر في بعض من خواصها لعناصر الفلزات القلوية (المجموعة الأولى B ، Alkali metals) وتختلف عنها في البعض الآخر نتيجة / اختلاف عدد الكترونات التكافؤ في عناصر المجموعتين. ويتمثل الترتيب الالكتروني لها في حالة الاستقرار (ground state) بترتيب أقرب غاز نبيل مع وجود الكترنين في اوربيتال S الخارجى ، من السهل فقدانها لتكوين حالة انتأكس ثنائية الشحنة الموجبة (M^{2+}) .

يوضح الجدول التالى الترتيب الالكتروني مع بعض الخواص الفيزيائية المناسبة لهذه العناصر. وباختصار يعد البريليوم فريداً فى سلوكه الكيمائى حيث تتغلب على خواصه الصفات التساهمية. أما كيمياء المغنيسيوم فهي وسط بين البريليوم وبقية العنصر الثقيلة فى المجموعة ، ولكنه لا يتشابه كثيراً مع العناصر الثقيلة الايونية كما هو متوقع من تشابه عناصر المجموعة الأولى ، الصوديوم والبوتاسيوم والريديوم والسيزيوم مع بعضها ، حيث ان له قابلية كبيرة على تكوين الروابط التساهمية كما يمكن ترسيبه على شكل هيدروكسيد من المحاليل المائية فى حين تكون هيدروكسيدات العناصر الأخرى معتدلة الذوبان فى الماء.

ونجد أن انصاف الاقطار الذرية لهذه العناصر اصغر مما هي عليه لفلزات المجموعة الاولى بالمقارنة بسبب الزيادة بالشحنة الموجبة للنواة وبما أن عدد

الالكترونات التكافؤ في هذه العناصر هو ضعف عددها في فلزات المجموعة الأولى ، لذلك فإن لها درجات الانصهار وغلجان عاليتين كما أن كثافتها عالية. وتعد جميع هذه الفلزات ذات كهروموجبية عالية (Electropositive) كما تشير إلى ذلك بعض من خواصها الكيميائية ، مثل فعاليتها العالية. جهد التأين (Ionization Potential) وجهد القطب القياسي (Standard electrode potential) . وكذلك الطبيعة الايونية لمركبات العناصر الثقبية منها. ويشير جهد الإلكترود المنخفض ، للبريليوم (أقل من بقية العناصر) إلى التباعد الكبيرة في التعويض عن الطاقة بواسطة طاقة التميؤ (Hydration energy) مما ينتج عنه حرارة تسامي عالية وجهد تأين عال ، وكما في حالة المجموعة الأولى. يمتلك الايون الاصغر (ايون البريليوم الثنائي الموجب) اكبر نصف قطر ايوني مائي .

الترتيب الالكتروني وبعض الخواص الفيزيائية للعناصر القلوية الترابية

ΔH_{Hyd} (ev)	نصف القطر الأيوني (أنجستروم)	جهد الاكترون القياسي (V)	التجريبية	جهد التأين (الكترون فولت ev)			الترتيب الالكتروني	العدد الذري	العنصر
				III	II	I			
24.8 -	0.31	1.69	1.5	153.85	18.21	9.32	He 2S ²	4	Be
20.2 -	0.65	2.37	1.2	80.21	15.03	7.64	Ne 3S ²	12	Mg
16.6 -	0.99	2.87	1.0	51.21	11.87	6.64	Ar 4S ²	20	Ca
15.2 -	1.10	2.89	1.0	-	10.98	5.69	Kr 5S ²	38	Sr
13.7 -	1.29	2.90	0.9	-	9.95	5.21	Xe 6S ²	56	Ba
-	1.50	2.92	-	-	10.10	2.28	Rn 7S ²	88	Ra

وتبين أن جميع أيونات M^{2+} أصغر حجماً وأقل استقطاباً من أيونات M^+ المتشابهة الكترونياً . حيث أنها تحرف عن الخواص الأيونية الكاملة في أملاحها إذ يعود ذلك إلى قلة أهمية إستقطابها الذى يكون فى حالة ايون المغنيسيوم الثنائى الموجب وبصورة استثنائية. فى حالة يون البريليوم الثنائى الموجب قليلاً جداً بحيث تحتوى الروابط الناتجة فى مركبات المغنيسيوم على درجة معينة من الصفات التساهمية فى حين تكون مركبات البريليوم تساهمية تماماً.

أما الكالسيوم والسترونشيوم والباريوم والرايدوم ، فإنها تكون مركبات متشابهة ، كما تتغير الخواص الكيميائية والفيزيائية للعناصر والمركبات بصورة متماثلة مع الزيادة فى الحجم بالطريقة نفسها تقريباً كما يحدث لعناصر مركبات المجموعة الأولى (الفلزات القلوية) ، وتعد الطبيعة الأيونية والكهروموجبية للرايدوم هى الأعلى. ولهذه الأيونات الموجبة الكبيرة القدرة على زيادة استقرار الأيونات السالبة الكبيرة مثل البيروكسيدات وأيونات فوق الأكاسيد والأيونات متعددة الهاليدات ، وغيرها. ويمكن إظهار التناسق فى صفات هذه العناصر بدو من الكالسيوم مع ازدياد العدد الذرى الذى يتجه الرايدوم فى مجموعة الكالسيوم بما يلى :

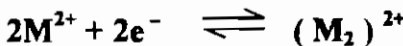
- أ- تزداد قابلية تمييه الأملاح المتبلورة .
- ب- تتناقص قابلية ذوبان الكبريتات والنترات والكلوريدات وغيرها .
- ج- تتناقص قابلية ذوبان الهاليدات فى الكحول الأثيرى .
- د- يزداد الاستقرار الحرارى للكربونات والنترات والبيروكسيدات.
- هـ- تزداد سرعة تفاعل الفلزات مع الهيدروجين.

وهناك أيضاً بعض التشابهات الأخرى. تعد جميع نظائر الرايدوم نشطة إشعاعياً (Radioactive) وأطولها عمراً (تقاس بعمر النصف) هو ^{226}Ra (α 1600 سنة) ويتكون هذا النظير فى سلسلة التحلل الطبيعى لليورانيم ^{238}U

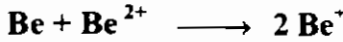
وقد تم فصله لأول مرة من قبل بيري (Pierre) وماري كيوري (Marie Curie) ، واستعمل كثيراً للمعالجات الإشعاعية أما الآن فقد استعيز عنه بالنظائر المشعة المحضرة بواسطة المفاعلات النووية .

وتصنف عناصر الزنك والكاديوم والزنبق التي تحتوى على الكترونين فى مدار s الخارجى بعد مدار d المملوء بالالكترونات فى المجموعة الثانية ب ، ومع أن هناك اختلافات معتبرة بين مجموعتى الرنك والكالسيوم الثنائيتين ، إلا أن الزنك وبدرجة أقل من الكاديوم يظهران بعض التشابه الكيميائى للبريليوم والمغنيسيوم. كما توجد ايونات قليلة ذات انصاف اقطار ايونية وخواص كيميائية متشابهة لايونى السترونتيوم والباريوم فى الحالة الثنائية الموجبة ، ومن بينها ايونات اللانثانات (Lanthanides) فى التكافؤ الثانى الموجب. وخاصة ايون اليوربيوم (Eu^{2+}) وكذلك الايونات المشابهة التى تتأكسد بسهولة مثل ايونى السماريوم واليتربيوم (Yb^{2+} , Sm^{2+}) وبسبب هذا التشابه الكيميائى يوجد اليوربيوم غالباً فى الطبيعة مع فلزات الزمرة الثانية.

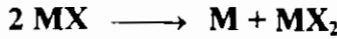
من ملاحظة جهد التأين لعناصر فلزات الاتربة القلوية يتضح أن حالة التاكسد الاحادية الموجبة يمكن أن تتكون بسهولة. وفى الحقيقة تعد حالة التكافؤ الاحادى الموجب لهذه العناصر غير مهمة كيميائياً. وقد لوحظت ايونات M^{+1} تحت ظروف غير عادية فقط. فمثلاً فى التحليل الكهربائى للمحاليل المائية الموصلة باستخدام اقطاب من البريليوم أو فى التحليل الكهربائى لمحاليل البريدن التى تستخدم اقطاباً من المغنيسيوم لتعطى محاليل ذات قابلية اختزال عالية ، عند القطب الموجب ، يعتقد أنها تحتوى على ايونات البريليوم والمغنيسيوم الاحادية الموجبة على التوالى. بالإضافة إلى ذلك تشير مخططات الطور (Phase diagrams) للنظام $M - MX_2$ ($Sr = M$) لـ Ba و $Cl = X$ إلى وجود نوعيات مثل M_2^{2+} فى هذا النظام التى تكون فى حالة اتزان من نوع كما يلى :



كذلك تشير الدراسات إلى وجود أيون Mg^{2+} بكونه ناتجاً من التفاعل بين المغنيسيوم الفلزى ومنصهر كلوريد المغنيسيوم حيث يعمل هذا الايون بشكل عامل مختزل عن القطب السالب، وهناك بعض الاثباتات لوجود ايون Be^+ في الكلوريدات المنصهرة فمثلاً :



إلا أنه لم يتم فصل أى مركب فى هذه الحالة ، وقد اظهرت النتائج الحسابية باستخدام نورة بورن - هايرا (Born - Hober) أنه بسبب ارتفاع طاقة الشبكة البلورية لمركبات MX_2 فان مركبات MX تعد غي مستقرة ويحدث لها عادة تفكك ذاتى حسب المعادلة الاتية :



ولقد وجد أن سلوك البريليوم يشبه سلوك الليثيوم كذلك سوف نتناول بالشرح عنصر البريليوم .

البريليوم Beryllium :-

وجوده وطرق تحضيره :-

أن اهم خامات البريليوم هو خام البيريل $[Be_3 Al_2 (SiO_3)_6]$ الذى يوجد غالباً على اشال بلورية سداسية السطوح. وهو يعد من العناصر النادرة لأن المتوفر منه لا تعدى نسبته فى الطبيعة إلى 0.0006 % من وزن قشرة الأرض. تعد طرق فصل عنصر البريليوم من خام البريل معقدة وصعبة. وأبسطها تشتمل على صهر الخام فى فرن كهربائى عند درجة 1500 إلى 1600 م وتجميع الناتج فى ماء بارد. ومن ثمة تستحق الكتلة الناتجة المشابهة بالزجاج ويتم مفاعلتها مع حامض الكبريتيك المركز لتنتج كبريتات الامونيوم والبريليوم المتهمية جزئياً. وبعد التنصيف تفصل عن السيليكا المصاحبة لها بواسطة الماء ثم تضاف زيادة من كبريتات الامونيوم ليترسب شب

الامونيوم (Ammonium alum) . أما كبريتات البريليوم المتبقية فى المحلول فانها تجمع بالترشيح وتنقى بعملية إعادة البلورة ثم تحرق عند درجة حرارة 1350 م لتتحول إلى الاوكسيد .

وهناك طريقة أخرى تستعمل الآن للحصول على البريليوم من هذا الخام تتلخص بتحريك البريل عند درجة 800 م مع NaHF_2 مما يؤدي إلى تحول البريليوم الموجود إلى Na_2BeF_4 الذى يمكن أن يستخلص بواسطة الماء من السيليكات والالومينا المتبقية ومن هذا المحلول يتم ترسيب البريليوم بواسطة الهيدروكسيد .

ومن اهم الطرق اتمتبعه فى الوقت الحاضر للحصول على البريليوم وكذلك بقية الفلزات القلوية الترابية هى اختزال المركبات التى تحتوى على هذه العناصر فى حالات التأكسد الثنائية الموجبة باستخدام عوامل مختزلة قوية جداً. وبصورة عامة يستعمل بنجاح الاختزال بواسطة عمليات التحليل الكهربائى للاملاح المنصهرة لهذه العناصر. ويحضر البريليوم بواسطة التحليل الكهربائى لمنصهر كلوريد البريليوم ويضاف عادة كلوريد الصوديوم لزيادة التوصيل الكهربائى وذلك لأن كلوريد البريليوم ذو قابلية ضعيفة جداً للتوصيل بسبب طبيعته التساهمية .

خواص واستعمالات فلز البريليوم :

البريليوم فلز ذو لون أبيض - فضى وهو صلب جداً غير أنه هش وتدل كثافته المنخفضة 1.86 جم / سم على خفته ، كما أنه ذو درجة انصهار عالية 1284م ويشابه المغنيسيوم فى خواصه الكيميائية فى بعض النواحي إلا أنه لا يتفاعل مع الماء حتى عند درجة حرارة الاحمرار ويتشابه أيضاً مع الزنك والامونيوم فى تفاعله مع المحاليل القاعدية الكاوية مكوناً ما يسمى بايون البريليت من المحتمل أن يكون $[\text{Be}(\text{OH})_4]^{2-}$. وحتى وقت ليس بالبعيد كان البريليوم غير واسع الاستعمال ، ولكنه استعمل حديثاً فى المسبائك. وخاصة بشكل مسبائك البريليوم البرونزية مع النحاس. وتحتوى السبيكة النموذجية على 2.25 الى 2.5 % من البريليوم .

وتتميز هذه السبائك بصلابتها الشديدة وقابليتها الكبيرة للشد. وقد أدت مقاومتها العالية للتصليد الكهربائي إلى استعمالها في العديد من الاجهزة الكهربائية ويكون البريليوم سبائك أخرى مع الالمنيوم والنيكل والكوبلت لها بعض الاستعمالات القليلة في بناء الطائرات. اذ تمتلك جميعها مقاومة جيدة لعملية التآكل. يستعمل البريليوم عنصراً حراً في عمل شبائيك لأنابيب الاشعة السينية لأنه 17 مرة أكثر شفافية من الالمنيوم ذي السمك المشابه ، كما تستعمل مركبات البريليوم في طلاء المصابيح المشعة .

ويتشابه فلز البريليوم مع الالمنيوم من حيث مقاومته للأحماض إذا لم يطحن أو يحول إلى ملغم . ويعود ذلك إلى تكوين طبقة رقيقة من الاوكسيد على سطح الفلز تمنعه من التفاعل. ويشير جهد القطب القياسى المنخفض 71.69 إلى سرعة تفاعله مع الأحماض المخففة اذ تعتمد هذه السرعة بدرحة كبيرة على مصدر تصنيع الفلز (درجة النقاوة ونسبة الشوائب الموجودة) وتكون لفلز النقى جداً سرعة الذوبان النسبية فى الاحماض كالاتى :



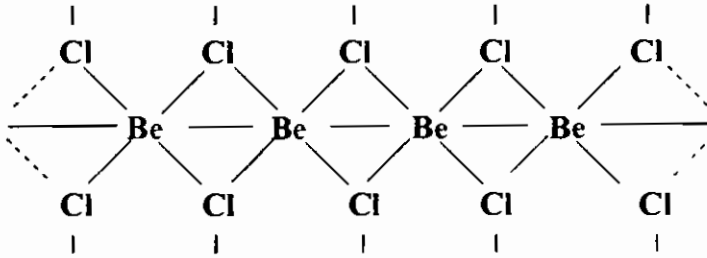
ويذوب الفلز بسرعة فى محلول 3 مولارى من حامض الكبريتيك و 5 مولارى من فلز الامونيوم ولكنه يذوب ببطء فى حامض النتريك .

الكيمياء الفراغية والخاصية التساهمية للبريليوم :-

نتيجة لحجم البريليوم الصغير فإن جهد التأين وطاقة التماسى تكونان عاليتين بحيث أن مجموع طاقة التمييه والطاقة الشبكية غير كاف لحدوث انفصال كامل للشحنة وتكوين ليونات البريليوم للتثنائى الموجب البسيطة ، وفى الحقيقة فى جميع مركبات البريليوم التى تم تشخيصها حتى مع العناصر ذات الكهروسلبية العالية (مثل الاوكسجين والفلور) تظهر الخاصية التساهمية فى تريبط هذه للمركبات هى الاكثر تفوقاً.

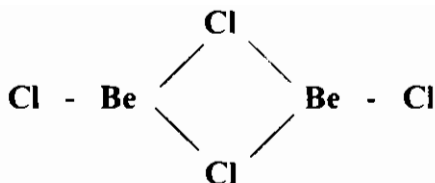
ومن ناحية أخرى ، لغرض تكوين رابطتين تساهميتين - Be - يجب أن يكون الكتروني 2S غير مزدوجين ، وتتكون جزيئات BeX_2 الحرة نتيجة لانتقال ذرة بريليوم إلى حالة بحيث يشغل فيها الكترونات التكافؤ أوربيتالات هجينة متكافئة من نوع sp ليتكون نظام X - Be - X الخطي (linear) وفي مثل هذه الجزيئة الخطية يكون العدد التناسقي لذرة البريليوم مساوياً إلى اثنين . وللبريليوم قابلية زيادة هذا العدد إلى أربعة ، وهو الحد الأقصى لعناصر الدورة القصيرة الاولى .

ويمكن أن يحدث ذلك بطريقة البلمرة (Polymerization) من خلال تكوين جسور بين جزيئات كلوريد البريليوم الصلب $BeCl_2$ أو $Be(CH_3)_2$ لتكوين $[Be(CH_3)_2]_x$ أو $(BeCl_2)_x$ كما هو مبين في الشكل التالي :



بنية كلوريد البريليوم المتبلر

ويمثل هذا التناسق الرباعي السطوح (Tetrahedral) غير المنتظم الذى يتوسطه أيون البريليوم وذلك لأن زوايا Be - Cl تساوى 98 فقط ، وهذا يعنى استطالة وحدات $BeCl_2BeCl_2$ باتجاه محور السلسلة ، يتسمى كلوريد البريليوم بسهولة عند درجات الحرارة العالية (750 °م) ويكون فى الحالة الغازية على هيئة جزيئات $BeCl_2$ الخطية المفردة ، وعند درجات حرارة أقل هناك كميات ملموسة من الدايمر 20% عند درجة حرارة (560 °م) يكون فيها العدد التناسقي لذرة البريليوم مساوياً لثلاثة مثل :



حيث يتفكك كلياً بالتسخين عند درجة (1000 ° م) ليعطى كلوريد البريليوم المفرد .

ويمكن أن نأخذ نرة البريليوم على أعلى عدد تناسقى فى المركبات التى يسلك فيها البريليوم كحامض لويس حيث يكون كلوريد البريليوم الايثرات $[\text{Cl}_2 \text{ Be}(\text{OR}_2)_2]^{2+}$ ، وأيونات معقدة مثل $[\text{Be}(\text{H}_2\text{O})_4]^{+2}$ و $[\text{Be}(\text{OH})_4]^{-2}$ ، وتتكون اربع روابط على شكل رباعى السطوح تقريباً فى المركبات الكليتيية Chelate مثل استيل الاسيتون $[\text{Be}(\text{acac})_2]$ الذى تتساوى فيه أطوال روابط $\text{C} - \text{O}$ و $\text{Be} - \text{O}$. وهناك أمثلة قليلة جداً لمركبات البريليوم التى توجد عند درجة الحرارة العادية بحيث تأخذ فيها نرة البريليوم العدد التناسقى 2 مع تكون روابط sp الخطية ، ومن أمثلة ذلك السيلازان $[\text{Be}(\text{CMe}_3)_2, \text{silazane}]$ و $[\text{Be} \text{N}(\text{Si Me}_3)_2]$ ويحتمل أن يعود سبب تكون هذا النوع من البنية إلى الاعاقة الفراغية (Steric factor) .

مركبات البريليوم :-

يكون البريليوم ثلاثة أنواع من المركبات الثنائية البسيطة والمركبات المعقدة والمركبات العضوية ومن الملاحظ أن هذه المركبات سامة جداً لذلك فإن للتعامل معها يتطلب الحذر والتحفظ التام .

المركبات الثنائية :-

يتم الحصول على لوكسيد البريليوم الابيض ، وهو يساهمى الترابط المتبلور فى بنية من نوع الفورنزليت ، يحرق البريليوم أو مركباته فى الهواء وهو يشابه

او كسيد الالومنيوم من حيث صلابته ودرجة انصهاره العالية (2570 °م) وتعدد أشكاله ، فالشكل الذي يتكون عند درجات حرارة أعلى مر (800 °م) يعد قليل الفاعلية ويمكن إذابته في مزيج ساخن من حامض الكبريتيك المركز وكبريتات الالومنيوم. أما الأشكال الأخرى الأكثر فاعلية فأنها تنوب في محاليل ساحنة من الهيدروكسيدات القلوية او بكبريتات البوتاسيوم $KHSO_4$ المنصهرة .

وتتكون الهيدروكسيدات من إضافة ايون الهيدروكسيد إلى كوريد البريليوم أو إلى محاليل مركبات البريليوم الأخرى ، وتعد هذه ا هيدروكسيدات امفوتيرية وتكون ايونات البريليت $[Be(OH)_4]^{-2}$ في المحلول القلوي ، وعند تبخير هذه المحاليل يتبلور الهيدروكسيد نو الشكل الأكثر استقرار من بين الأشكال المتعددة للمركب .

ويمكن الحصول على فلوريد البريليوم من التحلل الحراري لرباعي فلوروبريليت الالومنيوم $(NH_4)_2 Be F_4$ وهى مادة متميعة تشبه الزجاج تحتوى على سلاسل مرتبة بصورة عشوائية من $F_2 Be$, $F_2 Be$... تشكل فيها ايونات الفلور جسورا ترتبط بواسطها نرات البريليوم بعضها ولذلك تكون بنية هذا المركب مشابهة لبنيات كلوريد وبروميد البريليوم باستثناء ، كون ترتيب السلاسل غير منتظمة الاتجاه . ينصهر فلوريد البريليوم عند درجة (803 °م) ليعطى سائلا لزجا ذا قابلية توصيل كهربائى ضعيفة. ويمكن التقليل من بلمرة السائل بإضافة فلوريد الليثيوم ليكون الايون المعقد $(BeF_4)^2$.

ويحضر كلوريد البريليوم من لمرار رباعى كلوريد الكاربون (CCl_4) على لو كسيد البريليوم فى درجة (800 °م) كما يمكن تحضير الكلوريد والبروميد بكميات صغيرة وبدرجة عالية من النقاوة بالتفاعل المباشر بين العناصر فى أنبوبة ساخنة ، ينوب الكلوريد الابيض المتبلور درجة انصهاره (405 °م) فى الماء مع تصاعد كمية من الحرارة (أى فن التفاعل باعث للحرارة) ، كما ينوب بسهولة فى المنذبات التى تحتوى على الاوكسجين مثل الايثر .

ويتم الحصول على الملح $[\text{Be}(\text{H}_2\text{O})_4] \text{Cl}_2$ من محاليل حامض الهيدروكلوريك وفي الحالة المنصهرة يتفاعل مع الهاليدات القلوية ليعطى ايونات الكلورو - بريليت $(\text{BeCl}_4)^{2-}$ (Chloroberyllate) ولا يمكن لهذا النوع من الايونات أن يتكون في المحلول المائي ويتكون النتراید Be_3N_2 من تفاعل البريليوم مع الامونيا أو النتروجين عند درجة حرارة (900-1000 ° م) وتكون النترایدات على شكل بلورات عديمة اللون تتماياً بسهولة في الماء ويتفاعل الفلز مع الاثلين عند درجة حرارة (450 ° م) ليعطى كربيد البريليوم (BeC_2) .

المركبات المعقدة :-

ان اهم المركبات المعقدة التي يكونها البريليوم هي تلك التي يكون فيها الليجاند (Ligand) محتوياً على ذرة واحدة أو اكثر من الاوكسجين التي تمثل الجهة التناسقية (Coordination Site) فيه. ففي المحاليل الحامضية القوية يتكون الايون المائي $[\text{Be}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ الذي يمكن الحصول بسهولة على املاح متبلورة منه باتحاده مع ايونات سالبة مختلفة ، مثل ايون الكلور وتكون جزئيات الماء مرتبطة به بقوة بحيث ان املاح الكبريتات لا تفقد الماء لتعطي كبريتات البريليوم الابالمتسخين الشديد في حين لا يفقد $[\text{Be}(\text{H}_2\text{O})_4] \text{Cl}_2$ الماء عند تجفيفه باستعمال خماسى اوكسيد الفوسفور P_2O_5 مما يدل على قوى الترابط بين جزئيات الماء وايون البريليوم .

وتعد محاليل املاح البريليوم حامضية وهذا يعود إلى تكون الايون المائي باعتبار أن التتفكك الاولي يمثل كالاتى :-



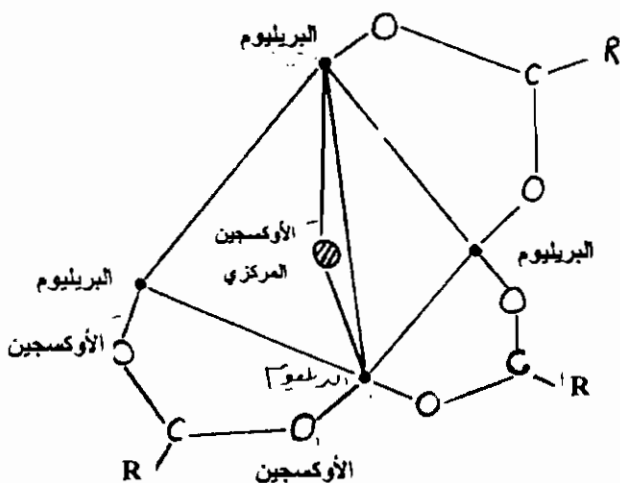
ولاملاح البريليوم خاصية لذائبة كميات اضافية من الاوكسيد أو الهيدروكسيد لا يعود هذا السلوك إلى تكون النوعيات المعقدة التي تحتوى على جسور من $\text{Be} - \text{O} - \text{Be}$, $\text{Be} - \text{OH} - \text{Be}$. أما حالة الاتزان التي تحدث

والتي تشتمل على تفكك الايون المعقد المائي فانها معقدة نوعا ما وتعتمد على طبيعة الايون السالب والتركيز ودرجة الحرارة وكذلك الاس الهيدروجيني للمحلول .

وأهم المركبات الاخرى التي تأخذ العدد التناسقي الرباعي هي $[Be_2(OH)]^{3+}$, $[Be_3(OH)_3]^{3+}$ (من المحتمل أن يكون حلقياً) وكذلك $[Be_4(OH)_4]^{4+}$. أما اهم نوعية معقدة توجد في المحلول القاعدي المركز فهي $[Be(OH)_4]^{2-}$.

ومن المعقدات الأخرى لليجاندات التي تحتوى على الاوكسجين هي المعقدات المعروفة بمركبات الاضافة (Adducts) التي تتكون من تفاعل هاليدات البريليوم أو الالكيلات (Alkyls) مع الايثرات والكيثونات وغيرها من الجزئيات المتعادلة ، ومن أمثلة هذه المعقدات $[BeCl_2(OEt)_2]$ وكذلك الايونات المعقدة الموجبة الشحنة $[Be(DMF)_4]^{2+}$ (N,N – dimethylformamide, $HCONMe_2 = DMF$)

ومن اكثر المعقدات هي التي تتكون من تسخين هيدروكسيد البريليوم مع الاحماض الكربوكسيلية وتأخذ الصيغة العامة $[Be_4O(OOCR)_6]$ مثل $[Be_4O(CH_3COO)_4]$ الذي يكون ابيض اللون ينوب في المذيبات العضوية ولكنه غير قابل للذوبان في الماء أو في الكحولات الضعيفة وهو يتحلل في الاحماض المخففة ، وقد أظهرت الدراسات بواسطة الأشعة السينية أن مثل هذه المركبات لها بنيات ، مشابهة لما موضح في الشكل التالي بحيث تكون فيها ذرة الاوكسجين محاطة على شكل رباعي السطوح باربعة ذرات من البريليوم وكل ذرة محاطة بدورها بأربع ذرات اوكسجين كما يلي :



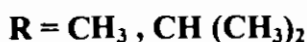
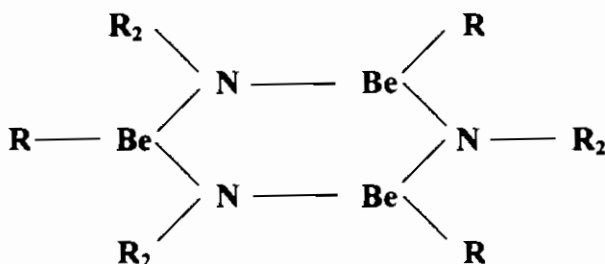
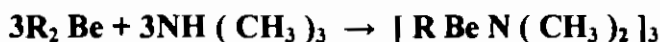
بنية معقدات الكربوكسيليت القاعدية . [$\text{Be}_4\text{O}(\text{OOCR})_4$] حيث تظهر ثلاث مجموعات من الأستات فقط

ويستفاد من هذه المركبات لتنقية البريليوم بواسطة الاستخلاص من المحلول المائي إلى الطبقة العضوية ، وعند اذابة كلوريد البريليوم في N_2O_4 يتكون $(\text{Be NO}_3)_2 \cdot 2\text{N}_2\text{O}_4$ المتبلور الذي يعطى عند التسخين إلى درجة (50 °م) نترات البريليوم وتتفكك هذه النترات عند درجة (125 °م) لينتج $\text{Be}_4\text{O}(\text{NO}_3)_6 \cdot \text{N}_2\text{O}_4$.

ويعد رابعي فلوروبريليت (**Tetrafluoroberyllate**) المعقد الهالوجيني الوحيد الذي يمكن الحصول على من اذابة لوكسيد وهيدروكسيد البريليوم في محلول مركز أو منصهرات الفلوريدات الحامضية مثل HF , NH_4 وتتشابه الكيمياء البلورية لهذا الايون المعقد $(\text{BeF}_4)^{-2}$ ذي بنية رباعي المسطوح مع ايون الكبريتات

السالب والاملاح المشابهة ، مثل $Pb Be F_4$ و $Pb SO_4$ لامتلاكهما بنيات وخواص نوبانية متشابهة .

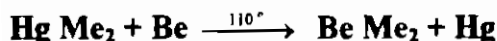
كما تعد معظم معقدات النيتروجين الاخرى مشتقة من الهيدريدات أو من مركبات البريليوم العضوية ، ومن المركبات المعروفة الاخرى التى تتكون من تفاعل ثنائى الكيل البريليوم مع ثنائى مثيل الامين هو المركب المبين فى الشكل التالى الذى يأخذ فيه البريليوم العدد التناسقى الثلاثى كما يلى :



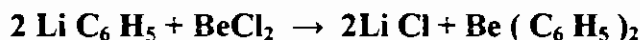
الترايمر (trimer) $[(RbeNR_2)_3]$ الذى يتضح فيه التناسق الثلاثى للبريليوم

مركبات البريليوم العضوية :-

يمكن الحصول على الكيلات للبريليوم من تفاعل كلوريد البريليوم مع الكيلات الليثيوم أو مع كواشف جرينارد (Grignard reagent) ، ومن افضل الطرق لتحضير هذه المركبات بحالة نقية هى التى تتم بتسخين الفلز مع ثنائى الكيل الزئبق ، كما هو مبين فى المعادلة الاتية :



حيث تجمع هذه الاكيلات بعملية التسامي أو التقطير فى الفراغ ، وتنتج اريلات البريليوم من تفاعل اريل الليثيوم مع كلوريد البريليوم فى مذيب ثنائى ايثل اثير لأن كلوريد الليثيوم المتكون لا يذوب فى هذا المذيب مما يؤدي الي امكانية فصل مركب البريليوم العضوى الناتج بصورة نقيّة ، كما هو مبين فى المعادلة الآتية :



وتعد الكيلات البريليوم السائلة أو الصلبة ذات فعالية عالية ، فهى تشتعل تلقائيا فى الهواء وتتحلل بشدة فى الماء ، ويمثل ثنائى مثيل البريليوم سلسلة متبلّرة تحتوى لسلسلته على جسور من مجموعة المثيل ، أما فى الحالة الغازية فيوجد على شكل جزيئات احادية خطية ناتجة من تهجين sp كما انه يتكون أحادي الجزيئة فى الأيثر ، ومن المحتمل أن يعود ذلك الي تكون المعقد $\text{Me}_2 \text{Be (Oht)}_2$ أما الاكيلات العالية فانها اقل درجة للبلّمة ، فثنائى اثيل - وثنائى ايسوبروبيل البريليوم مكونات بشكل دايمر فى البنزين ، إلا أن ثلاثى بيوتيل ($t - \text{butyl}$) البريليوم يعد مركبات احاديا .

تتفاعل الكيلات البريليوم مع بعض المركبات لتعطى معقدات ملونة يتكون عند تفاعلها مع 2 ، 2 ثنائى البريدين ، مثلا المعقد $[(\text{bipy}) \text{Be (C}_2\text{H}_5)_2]$ ذى اللون الاحمر البراق حيث يعتقد ان الوان هذه المركبات والمعقدات المشابهة ، الناتجة من التفاعل مع الامينات الاروماتية التى تكونها الكيلات كلا من البريليوم ، للزنك ، الكاديوم ، الالمنيوم والكالسيوم ، تعود إلى الانتقال الالكترونى من رابطة فلز - كاربون إلى مدارات الامين الاقل غير المشغولة .

المغنيسيوم والسترونثيوم والكالسيوم والباريوم :

وجود وانتشار العناصر :-

بسبب الفعالية العالية لعناصر المجموعة الثانية (أ) فإنها توجد دائماً في الطبيعة بشكل مركبات بدلاً من وجودها بمثابة عناصر حرة وهي تتراوح في توفرها من العناصر الشائعة جداً إلى العناصر النادرة ، فالكالسيوم يمثل العنصر الخامس حسب المقياس الذري لانتشار العناصر في الصخور البركانية ، ويأتي ترتيب المغنيسيوم السابع ، والباريوم والسترونثيوم الحادي والعشرين والثاني والعشرين ، على التوالي وفي جدول التالي النسب المئوية لانتشار هذه العناصر في الطبيعة .

النسب المئوية الوزنية لانتشار عناصر المجموعة الثانية (أ) في الطبيعة (من وزن قشرة الأرض)

العنصر	Be	Mg	Ca	Sr	Ba	Ra
%	0.0006	2	3.6	نادر	0.05	نادر جداً

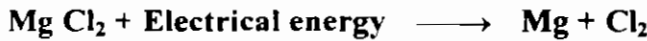
وينتشر المغنيسيوم بكثرة بشكل خامات السيليكات مثل الاسبستوز (Asbestos) $\text{Ca Mg}_3 \text{Si}_4 \text{O}_{12}$ والكاربونات والأكسيد والكلوريد ، أما أهم خاماته التي تعد مصدراً للفلز فهي المغنيسايت MgCO_3 Magnesite والدولومايت CaCO_3 . Dolomite MgCO_3 . هذا بالإضافة إلى مصادره المائية من الينابيع والآبار ومياه البحر (التي تشكل 13 % من وفرته) وكذلك يوجد بشكل الكبريتات مثل ملح إبسوم $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ والكميرايت $\text{MgSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$. كما يوجد على شكل ملح مزدوج لكلوريده يعرف باسم كارالايت $\text{K Cl MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ومن أهم خامات الكالسيوم هي السيليكات وأنكاربونات مثل الطباشير Chalk ، الكالسيت Calcite ، حجر الكلس limestone والمرمر Marble ، والاباتايت CaF_2 $3\text{Ca}_3\text{P}_2\text{O}_8$ والكبريتات . مثل الجبس $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ والكبريتات الجافة CaSO_4 والفوسفات $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ والفلوروسبار fluorospat .

كما توجد املاح الكالسيوم فى المياه الطبيعية ، كذلك تعد مركبات الكالسيوم من مكونات انسجة الحيوانات والنباتات ، لاساسية ، فالعظام على سبيل المثال تكون بدرجة كبيرة من فوسفات الكالسيوم . ويوجد السترونتيوم فى الطبيعة على شكل الكاربونات المعروفة بالسترونيتات (Sr CO_4) (Strontianite) ، بمكيات قليلة على شكل الكبريتات المعروفة بالسلسنايت (Sr So_4) (Celestite) كما يوجد ايضا بمكيات قليلة مصاحبا لخامات الفلزات القلوية الترابية الاخرى . وينتشر الباريوم فى الصبغة على شكل الكبريتات (Heavy spar) أو الباريت (Ba So_4) (Barytes) والكاربونات المعروفة باسم ويثيريت (Ba CO_3) (Witherite) وكذلك يوجد على شكل منجنات الباريوم غير النقية Ba O MnO_2 .

طرق تحضير العناصر :-

المغنيسيوم:

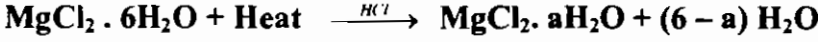
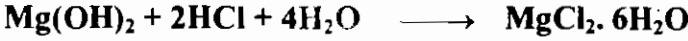
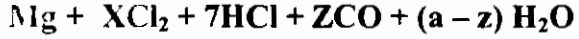
يستخدم نل من التحليل الكهربائى والاختزال الحرارى للانتاج التجارى لفلز المغنيسيوم ، وتحضر الكميات الاكبر من الفلز بواسطة التحليل الكهربائى لكوريد المغنيسيوم ، وهناك طريقتان تستخدمان للتحليل الكهربائى وهما الطريقة الجافة والطريقة المائية. يمكن كتابة معادلة التفاعل فى العملية الجافة كالاتى :



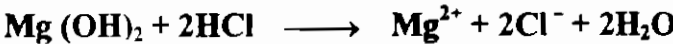
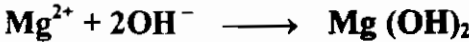
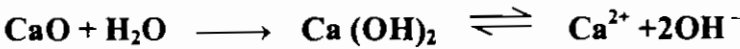
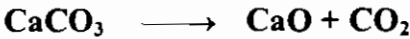
حيث يزال الكلور من الخلية لاستعماله فى التفاعل مع اوكسيد المغنيسيوم والكاربون ليعطى كلوريد المغنيسيوم :



أما فى الطريقة المائية ، فان الماء يتفاعل مع كلوريد المغنيسيوم ليتكون اوكسيد المغنيسيوم وكلوريد الهيدروجين ، ويستفاد فى هذه العملية من كلوريد الهيدروجين فى انتاج كلوريد المغنيسيوم المائى وهكذا ، يمكن كتابة التفاعلات الكلية كالاتى :

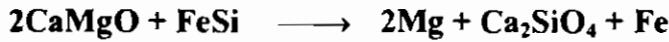


ويتم الحصول على كلوريد المغنسيوم لهذه العمليات بطرق أخرى ، مثل إمرار الكلور على مزيج من المغنسيوم والكربون عند درجة الاحمرار . أو يحضر من ماء البحر . وفي هذه العملية يعامل ماء البحر المرشح مع كمية من الجير المطفأ حيث يترسب هيدروكسيد المغنسيوم Mg(OH)_2 الذي يفصل بالترشيح ويحول إلى كلوريد المغنيسيوم بواسطة حامض الهيدروكلوريك ، كما هو مبين في المعادلة في اعلاه ، لو ان تسخن قشور حيوانات النواعم البحرية (Oyster) التي تتكون من كربونات الكالسيوم ، بدرجة كبيرة ، للحصول على اوكسيد الكالسيوم الذي يضاف إلى ماء البحر ليكون هيدروكسيد الكالسيوم تتفاعل مع ملح المغنيسيوم الذائب في ماء البحر مكون هيدروكسيد المغنيسيوم غير الذائب حيث يفصل بالترشيح ثم يعامل مع حامض الهيدروكلوريك للحصول على كلوريد المغنيسيوم الذي يجفف ثم يحلل كهربائياً للحصول على المغنيسيوم بنقاوة عالية جداً كما يلي:



كذلك يتم الحصول على المغنيسيوم بواسطة عمليات الاختزال الحراري ، ففي هذه العملية يحضر اوكسيد المغنيسيوم ولوكسيد الكالسيوم من تسخين الدولومايت ثم يختزل الاوكسيد عند درجة حرارة عالية جدا بواسطة سليميد الحديدوز (FeSi) ، وبما ان التفاعل يجري عند درجة حرارة (أعلى من 1110 ° م) وهي أعلى من درجة

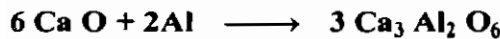
غليان المغنيسيوم لذلك يكون الناتج على شكل غاز المغنيسيوم الذى يترك المزيج المتفاعل ويكتف ليعطى الفلز الصلب ذا النقاوة العالية كما يلي:



الكالسيوم :-

يحضر الكالسيوم تجاريا بواسطة كل من التحليل الكهربائى والاختزال الحرارى ولكن لأسباب اقتصادية تفضل الطريقة الثانية على الاولى ، فى عملية التحليل الكهربائى يحل منصهر كلوريد الكالسيوم الجاف المحتوى على فلوريد الكالسيوم أو كلوريد البوتاسيوم عند درجة 780 - 800 م حيث يتجمع الكالسيوم عند الاقطاب السالبة (المتكونة من الحديد أو الجرافيت) المبردة بالماء ، يكون الناتج محتويا على كميات معتبرة من كلوريد الكالسيوم اذ ينقى باعادة الانصهار أو بالتقطير .

ويتم الحصول على الكالسيوم فى عملية الاختزال الحرارى من تحويل حجر الكلس ذى النقاوة العالية إل اوكسيد الكالسيوم الذى يختزل بواسطة الالمنيوم كما يلي :-



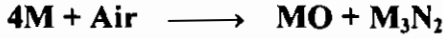
كذلك يمكن الحصول على الكالسيوم من تفكك كاربيد الكالسيوم فى الفراغ عند درجات حرارة عالية جداً .

السترونيوم والباريوم :-

يمكن الحصول على كل من هذين العنصرين من اختزال الاكاسيد بواسطة الالمنيوم كما هو مبين فى حالة الكالسيوم ، كذلك يحضر الباريوم من التحليل الكهربائى لكلوريد الباريوم باستخدام قطب سالب من الزئبق حيث يتم الحصول بعد ذلك على الباريوم بواسطة تقطير الزئبق من الملمع .

خواصها واستعمالاتها :-

تتميز هذه العناصر بلون ابيض - فضى وفعاليتها العالية ، فعند تسخينها فى الهواء تتحول بسهولة الى مزيج من الاوكسيد والنتريد . كالاتى :

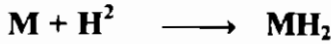


ويبين جدول التالى بعض الخواص الفيزيائية لعناصر المجموعة الثانية (أ) :

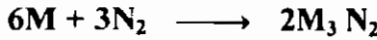
بعض الخواص الفيزيائية لعناصر المجموعة الثانية (أ)

الباريوم	المسترونسيوم	الكالسيوم	المغنسيوم	الخاصية والوحدات
3.62	2.63	1.55	1.738	الكثافة (جم / سم ³)
37.9	33.3	25.9	13.98	الحجم الذري (سم ³ / جم ذرة)
1290	1600	2400	4570	المرونة (جم / مم ²)
50	2.3	3.5	4.46	المقاومة الكهربائية
-	-	0.3	0.37	التوصيل الحراري (سعر / سم درجة ثانية)
727	768	839	649	درجة الانصهار (م)
1849	1381	1494	1105	درجة الغليان (م)
13.9	224	51	88	حرارة الانجماج (سعر / جم)
244	430	923	1253	حرارة التبخر (سعر / جم)

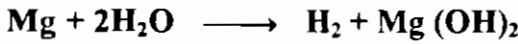
وتتفاعل مع الهيدروجين ومع معظم اللافلزات كالهالوجينات والكبريت والفسفور وغيرها فمثلا تتكون الهيدريدات عند تفاعلها مع الهيدروجين :



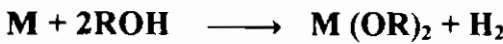
وتتكون النتريدات مع النيتروجين :



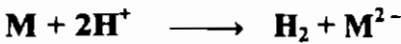
يتفاعل المغنيسيوم مع الماء ببطء شديد حتى عند درجة الغليان ، لكن الفلز الساخن يتفاعل بسرعة عند امرار تيار من بخار الماء عليه ليحرر الهيدروجين ويعطى هيدروكسيد المغنيسيوم كما هو مبين فى المعادلة الآتية :



أما الكالسيوم والسترننتيوم والباريوم فانها تتفاعل بسرعة مع الماء لتحرر الهيدروجين وتعطى الهيدروكسيد ايضا اذ تزداد الفعالية تجاه الماء من الكالسيوم إلى الباريوم . وتسلك الفلزات مع الكحول بطريقة متشابهة بتكوينها الالكوكسيدات والهيدروجين ، لكن هذا التفاعل بحدئ جدا مع المغنيسيوم ما لم ينشط بواسطة اليود .



وتتفاعل جميع هذه الفلزات مع الاحماض لتحرر الهيدروجين



غير انها لا تتأثر بالمحاليل القاعدية بسبب كونها ذات كهروموجبة عالية ، فالمغنيسيوم مثلا يزيح معظم الفلزات من املاحها .

وباستثناء المغنيسيوم فإن بقية العناصر تنوب في سائل الامونيا لتكون سداسى الامين مثل $Ba (NH_3)_6$ وتكون هذه المحاليل زرقاء داكنة كما يمتلك الراسب عدد عملية التبخير مظهراً ذهبياً أو نحاسياً ، وتعد هذه الامينات غير ثابتة حيث تتفكك بوجود المحفزات الى الاميدات (Amides) حسب المعادلة الآتية :



أما المغنيسيوم فإنه يتفاعل مع محاليل الاملاح الامونيوم ليحرر الهيدروجين ، فعند تفاعله مع كلوريد الامونيوم يعطى الملح الثنائى حسب المعادلة الآتية :



كما ان له القابلية على اختزال معظم الاكاسيد ، فهو يختزل على سبيل المثال أكاسيد الصوديوم والبوتاسيوم عند التسخين كما يلى :



ومن استعمالات المغنيسيوم المهمة استخدامه ضوءاً كشافاً فى التصوير الفوتوغرافى (Deoxidizing Flash light) وفى الالعب النارية ، وبسبب كثافته المنخفضة فإنه يستعمل بكثرة فى عمل السبائك الخفيفة حيث يكون مع الالمنيوم سبيكة تسمى ماجناليوم (Magnalium) التى تحتوى على 5% مغنيسيوم و 95% الالمنيوم ويكون نوعاً اخر من السبائك المعروفة باسم اليكترون (Elektron) تتكون من 95 % مغنيسيوم و 5% زنك وكذلك سبيكة الالمنيوم (Duralumin) التى تحتوى على 5% مغنيسيوم (95% عناصر اخرى) .

أما فى المعمل فإنه يستعمل الاختزال الاكاسيد مثل اوكسيد السيليكون لتحضير السيليكون ، وهو عامل مختزل بصورة عامة :



كذلك يستعمل في تحضير كواشف جرينار: (للتحضيرات العضوية) كما يستخدم فلز الكالسيوم في الوقت الحاضر بصورة واسعة في التعدين بمثابة عامل مزيل للأكسجين (**Doxidizing**) ومزيل للكبريت (**Desulphurizing**) كما انه يستعمل لتقوية الرصاص في السباتك كذلك لازالة البزموت من الرصاص وازالة الكبريت من النفط وازالة النيتروجين من الارجون وبعض الغازات النبيلة الاخرى ، ويستعمل بمثابة عامل مختزل في تحضير بعض الفلزات النادرة ، مثل الثوريوم والزركونيوم ويستخدم ايضا عاملا مجففا في الكيمياء العضوية ومثال ذلك عند تحضير الكحولات المطلقة .

وليس هناك استعمالات مهمة للسترونتيوم وقد اقترح استعماله في الخلايا الكهروكيميائية كما تستعمل بعض مركباته ، مثل الهيدروكسيد في تنقية السكر وتستعمل النترات في الالعب النارية للحصول على اللهب الاحمر ويستعمل الباريوم لوحده أو بشكل سبيكة مع الالمنيوم لازالة الغازات النشطة من الانابيب المفرغة من الهواء .

الإشكال البلورية :-

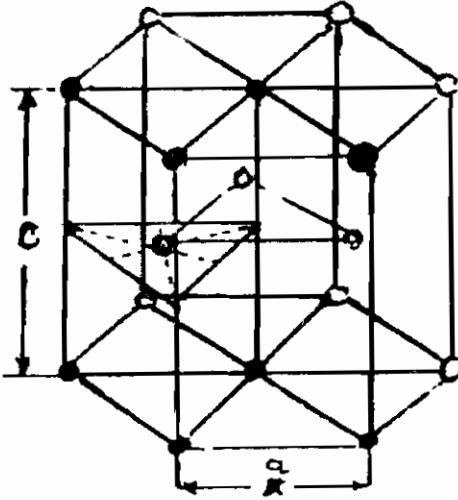
يبين الجدول التالي قيم انصاف الاقطار الذرية والثوابت الشبكية (**Constants lattice**) لعناصر الاتربة القلوية . يتشابه المغنيسيوم مع البريليوم في تكوينه بلورات تأخذ للرمص المحكم المداسى (Hexagonal close-packed hep) خلال جميع معدلات درجات الحرارة التي يكون عندها في الحالة الصلبة . في هذه البنية الموضحة في الشكل التالي . تمثل الكرات الثماني السوداء ذرات المغنيسيوم في زوايا وحدة الخلية (**Unit-cell**) وتشير الكرات المنقطة إلى الذرات القريبة من مركز الخلية . في حين تمثل الكرات البيضاء الخارجية بعض الذرات المجاورة التي تبين كيفية تطور الشكل المداسى . تمتلك كل

ذرة اثني عشر مجاوراً عند المسافة a نفسها تقريباً التي تساوي 3.20 أنجستروم تكون مستويات الذرات في المواقع المطابقة على مسافة 5.20 أنجستروم تحت درجتى 215-300 على التوالي . تمتلك بلورات الكالسيوم والسترونشيوم بنية المكعب المركزى الوجه (Fee , face centered cubic) كما هو مبين فى الشكل التالى .
 فى هذه البنية والترتيب السداسى فى اعلاء تكون الكرات المرتصة فى تلامس مع بعضها حيث يمتلى الفراغ اعلى ما يمكن بنسبة 74.05% تكون a فى شبكة الكالسيوم مساوية 5.59 أنجستروم وتمتلك كل ذرة اثني عشر مجاوراً على مسافة $\frac{a}{\sqrt{2}}$ أو 3.95 أنجستروم ويتبلور كل من الكالسيوم والسترونشيوم عند درجات الحرارة الاعلى فى أشكال مختلفة .

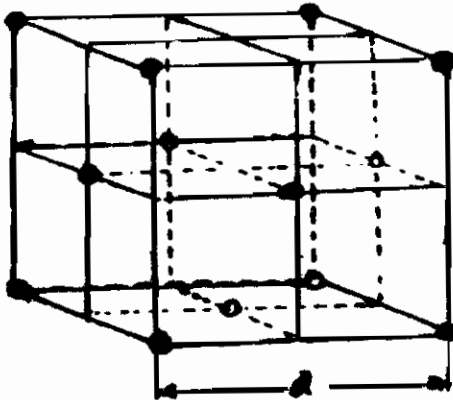
الأشكال البلورية لعناصر الأتربة القلوية

المصدر	الثوابت الشبكية c a		نصف القطر الذري	نوع الرص	الشكل	درجة الحرارة م	العنصر
1	5.20	3.20	1.60	hep	-	< 0 – 650	المغسيوم
2	-	5.29	1.97	fee	α	< 0 – 300	الكلسيوم
3	-	-	1.87	fee	β	300 – 450	
3	6.52	3.98	1.81	hep	γ	> 450	
4	-	6.07	2.13	fee	α	< 0 – 215	السترونشيوم
5, 4, 3	7.05	4.31	2.02	hep	β	215 – 605	
5, 4, 3	-	4.87	1.95	bee	γ	> 605	
7, 6	-	5.01	2.17	bee	-	< 0 – 700	الباريوم
8	-	5.15	2.32 , 2.23	bee	-	< 0 – 700	الراتيوم

وتأخذ بلورات الباريوم ترتيب المكعب المركزي الجسم (Body-centered cubic .bcc) إذ يسمح هذا النظام امتلاء 68.02 % من الفراغ المتوفر وتمتلك كل ذرة ثمانية مجاورات على مسافة $\frac{0.5a}{3}$ أو 3.34 انجستروم ويتبلور الراديوم في النظام نفسه ولكن هناك قيما تقديرية والثوابت الشبكية كما ان انصاف الاقطار المبنية في الجدول السابق هي للاعداد التناسقية 8 و 12 على التوالي .



بنية الرص المحكم السداسي (hcp)



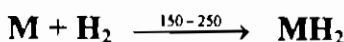
بنية الرص المحكم المكعبى - مركزي الوجه (fcc)

مركبات فلزات الاتربة القلوية :-

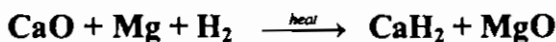
1- الهيدريدات :

يحضر هيدريد المغنيسيوم من تسخين الفلز في الهيدروجين تحت ضغط متوسط أو بواسطة الانحلال الحرارى لثنائى الكيل المغنيسيوم أو كاشف جرينيارد يمثل هيدريد المغنيسيوم مادة صلبة بيضاء غير متطايرة حيث تساهى مسافة $Mg - H$ الى 1.95 انجستريم واقصر مسافة بين ذرتى هيدروجين 2.49 انجستروم فى حين تكون المسافات الاخرى بين ذرات الهيدروجين مساوية 2.79 انجستروم وهو لا يتفكك بسهولة بالتسخين عند اقل من درجة 300م يكون هيدريد المغنيسيوم الناتج من التفاعل المباشر للعناصر ذا لون رصاصى فاتح وثابت فى الهواء. ويتفاعل بشدة مع الماء والكحولات كما انه عامل مختزل جيد .

يمكن تحضير هيدريدات الكالسيوم والسترونتيوم والباريوم من التفاعل المباشر للهيدريد جين مع الفلزات عند درجات حرارة تتراوح بين 150 - 250 كما يلى :



ومن الطرق الاخلارى لتحضير هيدريد الكالسيوم هى اختزال اوكسيد الكالسيوم بواسطة المغنيسيوم بوجود الهيدروجين عند درجة حرارة عالية كما يلى :



تكون هذه الهيدريدات بلورات لها شكل المعين المتعامد حيث تأخذ الذرات الفلزية ترتيب الرص المحكم المدامى مع ذرات الهيدروجين التى تشغل الفجوات الكبيرة .

وهناك نوعان من ذرات الهيدروجين غير المتكافئة ، فمثلا فى هيدريد السترونتيوم تكون ثلاث ذرات على مسافة 2.35 انجستروم واربع على مسافة 2.71 انجستروم ولا تنوب هذه الهيدريدات فى المذيبات العضوية العادية ، وعند اذابتها فى الاملاح

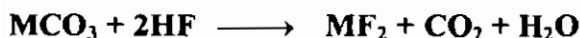
المنصهرة وتحليلها كهربائياً يتحرر الهيدروجين عند القطب الموجب اذ يعد ذلك من مميزات المركبات التي تحتوى على ايون الهيدريد السالب ويكون ضغط التفكك لهيدريد الكالسيوم 0.1 مم تقريبا عند درجة 600 م وضغط جوى واحد عند درجة 1000 م فى حين تكون هيدريدات الفلزات الاقل اقل ثباتاً.

وتتشابه الخواص الكيميائية لهيدريدات الكالسيوم والسترونتيوم والباريوم إلى درجة كبيرة ، فهى تعد عوامل مختزلة جيدة ولكنها اقل قوة من هيدريدات الفلزات القلوية ، وهى تتحلل فى الماء بسهولة لكن التفاعل لا يكون شديدا بحيث ينتج عنه اشتعال الهيدروجين المتحرر وتعد هذه الفعالية المتوسطة من الاسباب الرئيسة لاستعمال هيدريد الكالسيوم بمثابة عامل مجفف ومصدر مناسب لغاز الهيدروجين .

2- الهاليدات :-

أ- الفلوريدات :-

يعد فلوريد الكالسيوم من اهم فلوريدات فلزات الأتربة القلوية حيث يعرف باسم الخام فلوروسبار وهو من مصادر الفلور المهمة . وتحضر الفلوريدات فى المختبر من تفاعل حامض الهيدرو - فلوريك مع الكربونات كما يلى :



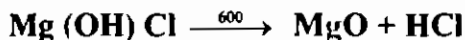
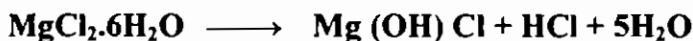
يبين الجدول التالى بعض الخواص الفيزيائية لهذه المركبات تتحلل هذه الفلوريدات بدرجة بسيطة فى الماء، ويعد فلوريد المغنيسيوم الوحيد الذى ينوب بدرجة ملموسة 0.0076 جم فى 100 جم ماء عند درجة 18 م وفيما يلى جدول الخواص الفيزيائية لفلوريدات فلزات الأتربة القلوية .

الخواص الفيزيائية للمركبات

BaF ₂	SrF ₂	CaF ₂	MgF ₂	الخاصية
1320	1400	1418	1263	درجة الانصهار (م)
2260	2460	2500	1227	درجة الغليان (م)
4.89	4.24	3.18	-	الكثافة (جم/سم ³)
470	491	523	617	انثالبي التآين Δ (كيلو سعر/مول)
3	4.3	7.1	13.9	Δ Hfusion (كيلو سعر/مول)
83	-	-	65	Δ Hvap (كيلو سعر / مول)
143.5	145.2	145.2	131.8	Δ Hf (كيلو سعر / مكافئ)
2.32	2.20	-	1.77	طول الرابطة MX ₂ (انجستروم)

ب- الكلوريدات

يعتبر كلوريد المغنيسيوم من اهم املاح المغنيسيوم فى الصناعة فهو يستعمل فى شكله الجاف والمائى السداسى ، وهو يوجد فى ماء البحر كما يوجد على شكل خام الكارناليت (Carnallite . KClMgCl₂ . 6H₂O) ، وهو ناتج عرضى لصناعة البوتاس (Potash) حيث يستخدم كمصدر لأكسيد المغنيسيوم ، ويحضر فى المعمل بالطريقة العادية بتبلور من المحاليل على شكل MgCl₂ 6H₂O ، ولا يمكن تجفيف هذا المركب بالتسخين لان يفقد الماء وكلوريد الهيدروجين ليعطى الاوكسيد كلوريد الذى يتحول الى الاوكسيد عند تسخينه الى درجة 600 م كما يلى :



ويمكن الحصول على الملح الجاف بانتزاع الماء بواسطة تيار من كلوريد الهيدروجين عن درجة 450 م وتشتمل طريقة أخرى للحصول عليه على تفاعل لوكسيد المغنيسيوم مع الكلور بوجود تيار من اول اوكسيد الكاربون عند درجة 800 م.

وعند عمل عجينة سميكة من محلول مركز من كلوريد المغنيسيوم مع المغنيسيا المحروقة فان المزيج يتصلب ويصبح كتلة شبيهة بالصخر بسبب تكوين الاوكسي كلوريد ويستعمل هذا المزيج تحت اسم سمنت لعمل الصخر الصناعى وغيره .

يتكون كلوريد الكالسيوم كنتاج عرضى من عمليات صناعية عديدة لتحضير كاربونات الصوديوم التى يمكن تمثيلها كالاتى :



وتمثل القيم الاتية قابلية ذوبان كلوريد الكالسيوم فى الماء عند درجات الحرارة المختلفة .

260	100	60	40	20	10	0	45.9	درجة الحرارة (م)
347	159	137	115	75	65	60	42.5	جم / 100 جم ماء

ويستعمل المركب الجاف بدرجة واسعة بمثابة عامل مجفف حيث يمتص للماء ويتحول الى المركب سداسى الماء الذى يكون اكثر مركباته المائية مستقرارا عند درجات الحرارة العادية .

ويحضر كلوريد السترونشيوم من اذابة الكربونات في حامض الهيدروكلوريك ، ويمكن تنقيته باعادة ترسيبه عن طريق اضافة الكحول الى المحول المائى . يتشابه كلوريد السترونشيوم مع كلوريد الكالسيوم بكونه ذا قابلية ذوبان عالية فى الماء 100 جم من الماء تذيب 50 جم منه عند درجة حرارة 15 م ليتكون مركب سداسى الماء (Hexahydrate , $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) مشابه لكلوريد الكالسيوم الا انه اقل تميماً منه .

ويحضر كلوريد الباريوم من الكربونات أو الكبريتيد الناتج من اختزال الكبريتات وذلك باذابة هذه الاملاح فى حامض الهيدروكلوريك ، كما انه يحضر ايضا من التسخين الشديد لمزيج من الكبريتات والكاربون وكلوريد الكالسيوم ثم يعامل مع الماء للحصول على كلوريد الباريوم الذائب ، حيث تترسب من المحلول المائى لبلورات من ($\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) كما يلى :



والمح الجاف عبارة عن مادة صلبة بيضاء اللون ، أما الملح المائى فانه عديم اللون وشفاف ، وهو قابل للذوبان فى الماء حيث أن 100 جم من الماء تذيب 35.7 جم من الملح الجاف عند درجة 20م ويستعمل بدرجة واسعة فى التحليل للكشف عن الكبريتات ولإيجادها .

الخواص الفيزيائية للمركبات

BaCl ₂	SrCl ₂	CaCl ₂	MgCl ₂	الخاصية
963	873	772	708	درجة الانصهار (م)
1560	1250	> 1600	1412	درجة الغليان (م)
3.86	3.05	2.15	2.32	الكثافة (جم/سم)
415	438	461	545	انثالبي التايين (كيلو سعر/مول)
5.4	4.1	6.8	10.3	ΔH_{fusion} (كيلو سعر/مول)
-	-	-	32.7	ΔH_{vap} (كيلو سعر / مول)
102.8-	99.0 -	95.0 -	76.7-	ΔH_f (كيلو سعر / مكافئ)
2.82	2.67	-	2.18	طول الرابطة MX ₂ (انجستروم)

ج- البروميديات :

يوجد بروميد المغنيسيوم في ماء البحر وبعض الينابيع المعدنية ، وعند درجة صفر مئوية يتبلور من المحلول المائي بشكل سداسي الماء ($\text{MgBr}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) الذي يكون متميعا جدا ومشابها لكلوريد المغنيسيوم ، يحضر البروميد الجاف من انتزاع الماء من الملح المائي في تيار من بروميد الهيدروجين أو عن طريق التمسك الحراري للملح الثنائي $\text{MgBr}_2 \cdot \text{NH}_4\text{Br}$ في وسط من النيتروجين ، يكون بروميد المغنيسيوم سلسلة من مركبات الاضافة مع الكحولات تأخذ الصيغة العامة $\text{MgBr}_2 \cdot 6\text{ROH}$ وكذلك مركبات مشابهة مع الانبليس وحمض الفورميك والاستيك .

وتحضر بروميدات الكالسيوم والسترونشيوم والباريوم بطرق معملية مثل تفاعل حامض الهيدروبروميك أو البرومين مع الاكاسيد أو الكاربونات أو الهيدروكسيدات تكون بروميدات الكالسيوم والسترونشيوم متميعة جداً حيث تكون الملح السداسى قابلة للذوبان فى الكحولات بدرجة متوسطة اذ تكون مركبات الاضافة ولكن بصورة اصعب قليلا مما هى حالة بروميد المغنيسيوم ويبين الجدول التالى بعض الخواص الفيزيائية لهذه المجموعة من البروميدات .

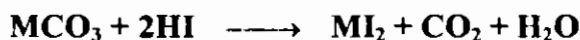
الخواص الفيزيائية للمركبات

BaF ₂	SrF ₂	CaF ₂	MgF ₂	الخاصية
847	643	730	711	درجة الانصهار (م)
-	-	812	-	درجة الغليان (م)
4.79	4.22	3.35	3.72	الكثافة (جم/سم ³)
6.0	4.8	4.2	8.3	ΔH fusion (كيلوسعر/مول)
90.2-	85.6-	80.7-	61.9-	ΔH (كيلوسعر / مكافئ)
2.99	2.82	-	2.34	طول الرابطة MX ₂ (انجستروم)

د- اليوديدات :-

تتشابه كيمياء يوديد المغنيسيوم مع كيمياء بروميد المغنيسيوم ويمثل الملح الثماني الماء الشكل الثابت حيث يتم الحصول منه على الملح الجاف بواسطة التسخين فى تيار من يوديد الهيدروجين الجاف ثم بامرار تيار من النيتروجين ، وهو متميع جدا ويتفكك فى الهواء لتكوين اليود الحر . كالبروميد يذوب فى الكحولات ومذيبات عضوية اخرى ويكون عددا كبيرا من مركبات الاضافة .

وتحضر يوديدات المالسسيوم والسترونتيوم والباريوم من تفاعل حامض الهيدروبيوديك مع الكربونات كما يلي :



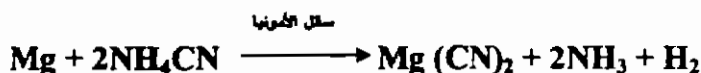
وهناك عدد كبير من اليوديات المائية لهذه العناصر حيث يزداد استقرارها مع زيادة عدد جزئيات الماء في المركب وهي بهذه الخاصية لا تشابه الهاليدات الأخرى ويبين الجدول التالي بعض الخواص الفيزيائية ليوديدات هذه العناصر :

الخواص الفيزيائية للمركبات

BaF ₂	SrF ₂	CaF ₂	MgF ₂	الخاصية
711	507	740	700	درجة الانصهار (م)
-	-	1100	-	درجة الغليان (م)
4.92	4.55	3.96	4.25	الكثافة (جم/سم ³)
6.8	-	-	-	ΔH_{fusion} (كيلوسعر/مول)
72.0-	67.8-	63.9-	43.0	ΔH_f (كيلو سعر / مكافئ)

3- السيانيدات :

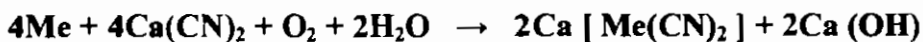
يحضر سيانيد المغنيسيوم Mg(CN)₂ من تفاعل مسحوق المغنيسيوم مع سيانيد الامونيوم في سائل الامونيا كما يلي :



ويحضر سيانيد الكالسيوم بكميات كبيرة من تسخين سياناميد الكالسيوم مع الكربون بوجود كلوريد الصوديوم حيث ينبغي تبريد الناتج بسهولة لمنع من التحول إلى السياناميد مرة ثانية. ويعد كل من سيانيد نيترونتيوم والباريوم أكثر استقراراً ويحضران عادة من تفاعل حامض الهيدروسيانيد مع الهيدروكسيدات في الماء أو في الأثير كما يلي :



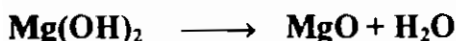
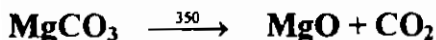
يستعمل سيانيد الكالسيوم لقصر خامات الفلزات الثمينة إذ تكون معقدات السيانيد الذائبة مع الفضة والذهب كما يلي :



ويتفكك سيانيد الكالسيوم بواسطة الأحماض ليعطي HCN كما يتفاعل مع أملاح الحديدوز ويعطي سيانيد الحديدوز ويعطي الثايوسيانات عند تفاعله مع الكبريت في المحلول المائي .

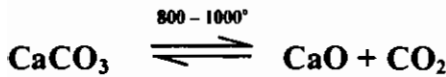
4- الأكاسيد والهيدروكسيدات :

يوجد أكسيد المغنيسيوم في الطبيعة (Magnesia MgO) بشكل خام بيريكلاس لكنه لا يعد مصدراً جيداً للأكسيد النقي ، فهو يحضر بواسطة تحميص الكربونات أو الهيدروكسيد عند درجة 350 م . ويمكن تحضير الأكسيد أيضاً من الكلوريد أو الكبريتات التي تتفكك في وسط مثل الهيدروجين أو أول أكسيد الكربون أو كبريتيد الهيدروجين كما يلي :

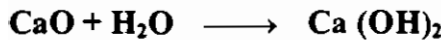


ونجد ان اوكسيد المغنيسيوم مسحوق ابيض قليل الذوبان جدا فى الماء 1×10^{-4} جم / لتر تقريبا عن درجة 20 م . وهو مادة صلبة قوية ذو درجة انصهار عالية جدا 2642 م ما يجعله مناسباً للاستعمال فى الافران ذى درجة الحرارة العالية ، كما ان له استعمالات اخرى فى . بعض المستحضرات الطبية .

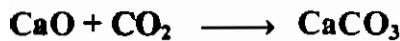
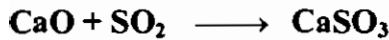
ويكون الكالسيوم ثلاثة انواع من الاكاسيد هى: اوكسيد الكالسيوم CaO وبيروكسيد الكالسيوم CaO_2 ورباعى اوكسيد الكالسيوم CaO_4 ويعد اوكسيد الكالسيوم CaO اهمها ويحضر بكميات كبيرة نم تسخين كاربونات الكالسيوم كما يلى :



وفى الحالة النقية يكون ابيض اللون وينصهر عند درجة 2702 م تقريبا وهو من المركبات الفعالة لكونه يتفاعل مع معظم الفلزات عند درجة 300 م واكثر ، وهو يتفاعل مع الماء ليعطى الهيدروكسيد كما يلى :



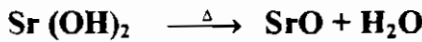
وتعرف عملية تحول الاوكسيد إلى الهيدروكسيد باطفاء الجير . ولا يتفاعل اوكسيد الكالسيوم مع الغازات مثل CO_2 أو SO_2 عندما يكون بارداً ولكنه يتحد مع هذه الغازات بالتسخين كما يلى :



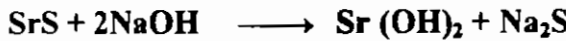
ويستعمل لوكسيد الكالسيوم لتحضير الجير المطفأ فى البناء كما انه يعد من مكونات السمنت الاساسية ، وفى المعمل يستعمل مجففاً للغازات مثل الامونيا والغازات الاخرى التى تتفاعل مع كلوريد الكالسيوم أو حامض الكبريتيك .

ويحضر بيروكسيد الكالسيوم من معاملة مزيج من الاوكسيد والماء مع بيروكسيد الهيدروجين وهو يتشابه في خواصه مع بيروكسيد الباريوم ، اما رباعي اوكسيد الكالسيوم فيمكن الحصول عليه بشكل مسحوق أصفر من تسخين البروكسيد المائي $\text{CaO}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ مع 30% من محلول بيروكسيد الهيدروجين .

كما يحضر اوكسيد السترونتيوم بكميات كبيرة من تسخين الكربونات في بخار ماء له درجة حرارة عالية جدا حيث يتصاعد غاز ثاني اوكسيد الكربون ويتكون الهيدروكسيد كما يلي :

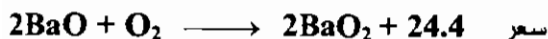


ثم يحرق بعدها الهيدروكسيد ليعطى الاوكسيد وتستخدم هذه الطريقة غير المباشرة لأن الحرارة اللازمة لتحويل الكربونات مباشرة إلى الاوكسيد اعلى مما هي عليه في حالة الكالسيوم ، ويحضر هذا الاوكسيد تجاريا من تسخين السلسلتين SrSO_4 (Celestme) مع الكربون ثم معاملة الكيريتيد الناتج مع الصودا الكاوية ، ويزال كبريتيد الصوديوم المتكون بواسطة الماء ثم يحول الهيدروكسيد الى اوكسيد السترونتيوم بالتسخين كما يلي :



ويتشابه اوكسيد السترونتيوم مع اوكسيد الكالسيوم إذ يتحول الى الهيدروكسيد عند إضافة الماء . ومن اهم اكاسيد الباريوم اوكسيد الباريوم BaO وبيروكسيد BaO_2 و Ba_2O ويحضر اوكسيد الباريوم من تفكك الهيدروكسيد أو لنترات عند حرارة الاحمرار (لا يحضر من الكربونات لأن تفككها يحتاج الى درجة حرارة عالية جدا) .

ووجد ان اوكسيد الباريوم مسحوق ابيض يمتص الماء عند التلامس معد مع تصاعد كمية كبيرة من الحرارة ، وعند تسخينه فى الهواء الى درجة 400 م او اكثر يتكون البيروكسيد :



ويؤدى ارتفاع درجة الحرارة او انخفاض الضغط الى تفكك البيروكسيد ، وقد استعملت هذه الخاصية لتحضير الاوكسجين من بيروكسيد الباريوم ، ويتكون بيروكسيد الباريوم ايضا من فعل بيروكسيد الهيدروجين على هيدروكسيد الباريوم ليعطى البيروكسيد المائى $\text{BaO}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ان بيروكسيد الباريوم مسحوق ابيض غير قابل للذوبان فى الماء يتفاعل مع الأحماض مكونا بيروكسيد الهيدروجين فى المحلول البارد او يعطى الاوكسجين فى درجات الحرارة العالية. وهو يستعمل فى صناعة بيروكسيد الهيدروجين .

تكون جميع هذه الاكاسيد ثابتة جداً تجاه الحرارة ، ومن اهم تفاعلاتها هو التفاعل مع الماء ، وباستثناء اوكسيد المغنيسيوم تعطى جميعها الهيدروكسيد بسرعة كبيرة فى حين لا يتفاعل اوكسيد المغنيسيوم الا اذا كان بشكل مسحوق دقيق ويعطى الجدول التالى بعض الخواص الفيزيائية لهذه الاكاسيد .

ويحضر أزيد المغنيسيوم من تفاعل اليهريد مع حامض الهيدروزيك عند درجة حرارة منخفضة فى حين يحضر أزيد الكالسيوم من تفاعل اميد الكالسيوم مع اوكسيد النتروز ، يكون كل من أزيد الكالسيوم والسترونتيوم بلورات لها البنية المعينية تحتوى على ثمانى جزيئات لكل وحدة خلية ، يكون ليون الأزيد خطيا أو متماثلا مع مسافى N - N تساوى 1.12 انجستروم ويمتلك لويسن السترومنيوم ثمانية مجاورات أقرب تقسم الى مجموعتين مع مسافة Sr - N و 2.63 و 2.77 انجستروم على التوالى .

الخواص الفيزيائية للمركبات

BaO	SrO	CaO	MgO	الخاصية
1923	2430	2707	2642	درجة الانصهار (م)
2000	3000	2850	3600	درجة الغليان (م)
13.8	16.7	12.2	18.5	ΔH_{fusion} (كيلوسعر/مول)
111	161	147	156	ΔH_{sub} (كيلو سعر / مول)
66.7	70.6	75.9	71.9	ΔH_f (كيلو سعر / مكافئ)
724	769	816	907	طاقة الشبكة (كيلو سعر / مول)
5.72	4.7	325	3.58	الكثافة (جم/سم ³)
126	96	88	83	قوة الرابطة (كيلو سعر / مول)

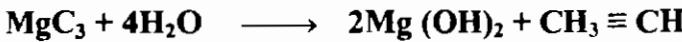
وتكون جميع فلزات القلوية الفوسفيدات ذات الصيغة العامة M_2P_2 حيث تحضر من تفاعل الفلز مع الفوسفور الاحمر فى انبوبة مغلقة او من امرار بخار الفوسفور فى تيار من الهيدروجين على الفلز . ويمكن تحضير فوسفيدات الكالسيوم والسترننيوم والباريوم من اختزال الفوسفات بواسطة الكربون.

وجميع هذه المركبات ثابتة بالنسبة للحرارة فى محيط خامل او ضغط مخلخل الى درجة 480 م للباريوم و 1240 للكالسيوم وتتفاعل جميعها مع الماء او الهواء الرطب لتعطى الفوسفين ، كما انها تتفاعل مع الاوكسجين بسرعة عند درجة 300م.

5- البوريدات والكاربيدات والسليسيديات :-

تمتلك جميع فلزات الاتربة القلوية كاربيدات ذات صيغة عامة MC_2 واستيليدات ذات صيغة $M(HC_2)_2$ يقل ثباتها بازدياد الوزن الجزيئى فمثلا يتفكك $Ba(HC_2)_2$ عند درجة الحرارة العادية ، وتتبلور هذه الكاربيدات فى درجة الحرارة العادية لتأخذ بنية كاربيد الكالسيوم المشابهة لبنية كلوريد الصوديوم من ناحية ترتيب أيونات C_2^{+2} و M^{+2} لكن التماثل يتحول الى تماثل رباعى الجوانب بدلا من التماثل المكعبى بسبب الترتيب المتوازى للأيونات السالبة مع احد المحاور البلورية .

ويعد المغنيسيوم الفلز الوحيد من بين المجموعة الذى يكون الكاربيد Mg_2C_3 اذ تحضر هذه المادة الصلبة التى تتبلور بالشكل السداسى من تفاعل الميثان أو البنثان مع المغنيسيوم عند درجة 700 ويحضر ايضا من التفاعل المباشر مع الاستيلين أو من تسخين MgC_2 وقد افترض ان المركب يتكون من وحدات $C = C = C$ وذلك لان التحلل المائى يعطى البروبايين كما يلى :



يحضر سلسيد المغنيسيوم Mg_2Si من تسخين المغنيسيوم والسيليكون بوجود الهيدروجين أو من تفاعل المغنيسيوم مع ثنائى اوكسيد السيليكون ، ويمتلك هذا المركب بنية معاكسة لبنية الفلوريت وهو يستعمل بشكل عازل ، وهناك ثلاثة انواع من سيليسيدات الكالسيوم Ca_2Si_2 الذى يمتلك بنية كلوريد الرصاص و $CaSi$ الذى يحتوى على سلاسل من ذرات السيليكون تماوى المسافة بينهما $2.47 Si - Si$ انجستروم و $CaSi_2$ الذى تترتب فيه ايونات الكالسيوم بصورة مركزية بين الطبقات المجعدة من ذرات السيليكون لاذ تمتلك كل ذرة سيليكون ثلاثة مجاورات تقرب على مسافة 2.48 انجستروم ولكل ذرة كالسيوم ستة مجاورات من ذرات السيليكون على مسافة 2.99 انجستروم .

6- الكاربونات :

توجد كاربونات المغنيسيوم بشكل المغنيسايت وكذلك مع كاربونات الكالسيوم بشكل الدولومايت Ca CO_3 ، Mg CO_3 وتحضر الكاربونات الجافة بمعاملة مزيج لمحلول كبريتات المغنيسيوم وبيكاربونات الصوديوم مع ثاني اوكسيد الكربون الى ان يصبح المحلول فوق مشبع بالغاز. كما يمكن الحصول على الكاربونات المائية $\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ من ترك مزيج من كبريتات المغنيسيوم وبيكاربونات الصوديوم لعدة ايام حيث ينفصل الراسب الابيض ببطء .

وعند استخدام كاربونات الصوديوم بدلا من البيكاربونات ينتج كاربونات قاعدية مختلفة. فاذا تم الترسيب من محاليل مخففة باردة تتكون كاربونات المغنيسيوم الخفيفة $3\text{MgCO}_3 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ واذا تم الترسيب من محاليل مركزة ساخنة تتكون كاربونات المغنيسيوم الثقيلة $3\text{MgCO}_3 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

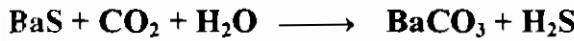
وتستخدم هذه الكاربونات القاعدية بدرجة واسعة في الصناعات الملحبة والمطاط والاصباغ الجيرية بالاضافة الى استعمالها في تركيب الادوية ونتاج معجون الاسنان ومساحيق التجميل. ولقد وجد ان جميع هذه الكاربونات غير قابلة للذوبان في الماء وتعطى الاوكسيد عند تسخينها . اما الكاربونات العادية فانها تذوب في الماء المشبع بنائي اوكسيد الكربون وذلك لتكون البيكاربونات كما يلي :



وتوجد كاربونات الكالسيوم على ثلاثة انواع مختلفة الاشكال وهي الكاربونات المتبلورة المعينية الشكل التي تتكون عادة عند تحضير كاربونات الكالسيوم من محلول عند درجة حرارة 30م لو اكثر ، والنوع الثاني هو بلورات الكاربونات المثثية الشكل التي تعرف بالكالسيت . لاذ تتكون عندما تكون درجة حرارة المحلول اقل من 30 م ، اما النوع الثالث فهو الشكل غير المتبلور من الكاربونات مثل حجر الكلس CaCO_3 الذي يكون على شكل كتل كبيرة منتشرة في معظم مناطق العالم تقريبا .

وهذا النوع من الكربونات غير نقي تماما حيث يحتوى على بعض الكميات من كربونات المغنيسيوم والطين والسليكا. وتستهلك كربونات الكالسيوم فى التعدين وبصورة خاصة فى عملية تنقية الحديد وكذلك فى صناعة كربونات الصوديوم ومعجون الاسنان وغير ذلك ويستعمل الكلس والمرمر فى المختبر مصدر لثنائى اوكسيد الكربون .

وجد ان كربونات السترونيوم توجد على شكل السترونتايت وتحضر تجاريا بصهر السلسنتين مع كربونات الصوديوم وهى تشابه كربونات الكالسيوم لكنها اقل تفككا بالحرارة. وتحضر كربونات الباريوم من معاملة الكبريتيد مع ثنائى اوكسيد الكربون بوجود الماء كما يلى :



وتميل كربونات المجموعة الثانية عادة للتفكك لتعطى اوكسيد الفلز وثنائى اوكسيد الكربون وتزداد قابلية التفكك كلما صغر حجم الايون الفلزى مع ثبات الشحنة الموجبة (+2) مما يسبب زيادة نسبة الرابطة التساهمية بين الاكسجين والفلز مع زيادة الرابطة الايونية بين الكربون والاكسجين . لهذا تميل هذه الكربونات الى التفكك ويؤيد ذلك انخفاض درجة حرارة التفكك كلما قل العدد الذرى للايون الفلزى .

7- الفوسفات :

وجد أن فلزات هذه المجموعة تكون مركبات تكون فوسفاتية عديدة من اهمها فوسفات المغنيسيوم والكالسيوم تعد فوسفات المغنيسيوم الهيدروجينية $\text{MgHPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ وسباعى الماء احادى الميل $\text{Mg HPO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ وتمثل الفوسفات الهيدروجينية الجافة اهم فوسفات السترونتيوم SrHPO_4 ، ويكون الباريوم للفوسفات ثنائية الهيدروجين $\text{Ba (H}_2\text{PO}_4)_2$ واحادية الهيدروجين Ba HPO_4 .

8- الكبريتات :-

وجد ان لكبريتات المغنيسيوم سبعة اشكال مائية اذ يوجد المركب احادى الماء بشكل خام الكيسيريت $MgSO_4 \cdot H_2O$ وسباعى الماء بشكل ملح ابسوم $Mg SO_4 \cdot 7H_2O$.

وتحضر كبريتات المغنيسيوم النقية من تفاعل حامض الكبريتيك مع الاوكسيد او الهيدروكسيد ، ويتم الحصول على املاح اقل نقاوة من الخامات او من اكسدة الكبريتيد وهناك املاح ثنائية عديدة لكبريتات المغنيسيوم مع املاح الفلزات القلوية ، اذ توجد معظمها فى الطبيعة مع الخامات .

ويستخدم الملح الثنائى $K_2SO_4 Mg SO_4 6H_2O$ كسماد للنباتات الحساسة بالنسبة لايون الكلور وهناك مركبات عديدة اخرى للكبريتات المغنيسيوم مع الامونيا وحامض الكبريتيك والاكاسيد .

وتوجد كبريتات الكالسيوم فى الطبيعة بشكل المركب الجاف $CaSO_4$ وكذلك الكبريتات المائية المعروفة بالجبسوم $Ca SO_4 \cdot 2H_2O$ ويمكن تحضير الكبريتات المائية من مزج محاليل الكبريتات مع محاليل املاح الكالسيوم أو من معاملة كاربونات او هيدروكسيد الكالسيوم مع حامض الكبريتيك المجفف .

ووجد ان كبريتات الكالسيوم قليلة الذوبان فى الماء فنجد ان 100 مل من الماء تذيب 0.08 جم من المركب عند درجة الصفر المئوى وتزداد قابلية الذوبان مع ارتفاع درجة الحرارة الى 40 م ثم تبدأ بعد ذلك فى التناقص ويؤدى وجودها فى المياه الطبيعية الى العصر الدائم .

وتبين أنه عند تسخين الجبسوم الى درجة 120 م يفقد 1.5 جزئية من الماء ويكون المركب نصف المائى $[(Ca SO_4)_2 \cdot H_2O]$ وذلك بسبب الكميات الكبيرة من

الجبسوم المتوفرة التي تستعمل في صناعة الجبس. وعند اضافة كمية من الماء الى (تساوى مثلا ثلث وزن العينة) فانها تتحول الى كتلة بلاستيكية تأخذ 5-15 دقيقة الى ان تستقر لتصبح كتلة صلبة مسامية بيضاء اللون . ويحدث خلال عملية الاستقرار تمدد بسيط بحيث تأخذ شكلا مقعرا .

وإذا سخن الجبس او الجبسوم الى درجة حرارة اعلى من 200 م فانه يتحول الى كبريتات الكالسيوم الجافة التي لا تتحول الى الجبس مرة ثانية عند مزجها بالماء لان المادة الجافة تأخذ الماء ببطء شديد ، ويحضر بيكبريتات الكالسيوم $\text{Ca (HSO}_3)_2$ من امرار ثانی اوكسيد الكبريت على محلول اوكسيد الكالسيوم في الماء الى حد الاشباع ، وهو يستعمل بصورة واسعة لاذابة مادة الليجنين الخشبية في صناعة الورق وكذلك معقما في عملية التخمير .

وتأخذ كبريتات الكالسيوم بيئة طبقية ترتبط فيها الطبقات بواسطة الروابط الهيدروجينية من جزيئات الماء. حيث يفسر ذلك الانتشار البسيط الذي يحدث لبلورات المركب ترتبط كل جزيئة ماء بايون الكالسيوم وذرة اوكسجين لايون الكبريتات في الطبقة الواحدة وبذرة اوكسجين في الطبقة المجاورة وتبلغ مسافة $\text{H}_2\text{O} - \text{OSO}_3$ حوالي 2.8 انجستروم في حين تكون المسافة $\text{O} - \text{H}$ في الماء تساوي 0.98 انجستروم .

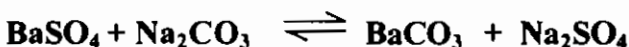
وبناء على التحليل بواسطة ريزونانس البروتون المغناطيسي يتضح ان ازالة الماء من الجبسوم لا يحدث انحرافا كبيرا للطبقات وتتقسم مسافات $\text{S} - \text{O}$ الى مجموعتين 1.479 و 1.497 انجستروم ، تمثل للقيمة الاخيرة المسافة اللازمة لارتباط الاوكسجين الى جزيئة الماء.

وتوجد كبريتات السترونيوم في الطبيعة بشكل الملمستين وتختلف عن كبريتات الكالسيوم بقلة ذوبانها في الماء وانعدام ذوبانها في كبريتات الامونيوم ، وهي تشابه كبريتات الباريوم في معظم خواصها الكيميائية ، وتوجد كبريتات الباريوم بشكل

الباريت أو السبار الثقيل ، كما انها تتكون بشكل راسب ابيض ثقيل من مزج محاليل لاملاح الباريوم القابلة الذوبان فى الماء مع كبريتات ذائبة كما يلى :



وهى مادة صلبة بيضاء لا تتأثر بحرارة اقل من درجة 1500 م كما انها لا تنوب فى الماء مطلقا. وعند معاملتها مع حامض الكبريتيك المركز تتكون الكبريتات الحامضية $\text{Ba}(\text{HSO}_4)_2$ التى تكون ذات قابلية ذوبان متوسطة فى الماء ، وتتفكك هذه الكبريتات عند صهرها مع كربونات الصوديوم حسب المعادلة الآتية :



وتستعمل كبريتات الباريوم فى أخذ صور الأشعة السينية للقناة الهضمية وذلك يعود إلى قابلية ايون الباريوم الجيدة على تشتيت الأشعة السينية وهى تستعمل أيضا فى صناعة الاصباغ وخاصة الصبغة البيضاء .

9- النترات :-

تكون نترات فلزات الاتربة القلوية من تفاعل حامض النتريك او الاكاسيد تزداد قابلية هذه النترات بصورة ملحوظة مع درجة الحرارة اذ تستعمل هذه الداصية فى فصل وتنقية هذه المركبات. تكون نترات المغنيسيوم سداسية الماء ثابتة فى الحالة الصلبة بين درجة 18 - 56 م اذ تكون بلورات عديمة اللون لها شكل احادى المي ، تنصهر عند درجة 89 م وتتفكك عند درجة 400 م تقريبا لتعطى الاوكسيد .

وتكون النترات ثنائية الماء بين درجة 56 - 130 م ومن اهم استخدامات النترات هو استعمالها فى تركيز حامض النتريك لان ذلك لا يمكن ان يتم بالنقطير البسيط . وبما ان للنترات لفة أعلى للماء ، فلهذا تمتص الماء من الحامض وتحضر نترات المسترونيوم والباريوم من تفاعل محاليل مركزة للكوريدات مع نترات الصوديوم ، وهى تستخدم بصورة واسعة فى الالعب النارية لاعطاء اللهب الاحمر والاخضر ،

على التوالي . وتتبلور نترات الكالسيوم والسترونيوم والباريوم من المحاليل المائية عند درجة 20 م بشكل $Ba(NO_3)_2$, $Sr(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$, $Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ ويمكن الحصول على النترات الجافة للكالسيوم والسترونيوم بسهولة من تسخين المركبات المائية .

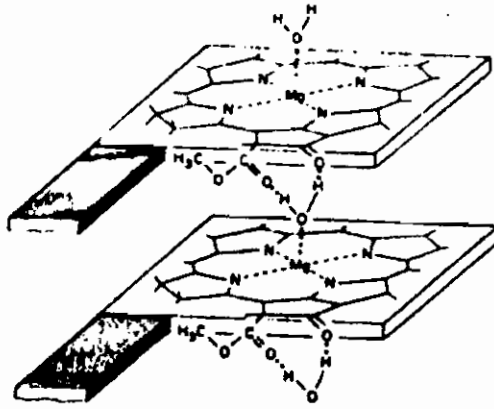
المركبات المعقدة :-

يكون المغنيسيوم بعض المركبات المعقدة مع الليجاندات التي تحتوى على الاوكسجين فمثلا ، عند ذوبان يوريد اوبروميديد المغنيسيوم فى الكحولات وغيرها من المذيبات العضوية تكون ايونات معقدة موجبة الشحنة ، ومع الايثرات تنتج معقدات من نوع مركبات الاضافة مثل $Mg Br_2 (THF)_4$, $Mg Br (OET)_2$ (Tetrahydrofuran = THF) حيث يزداد العدد التناسقى فى المركب الى 6 وبعد المركب $(Et_4 N)_2 Mg Cl_4$ المعقد الهالوجينى الوحيد لعناصر الفلزات الترابية اذ يحضر من تفاعل كلوريد المغنيسيوم مع Et_4NCl بوجود $SO Cl_2$.

واما الليجاندات التي تحتوى على النيتروجين فانها تكون معقدات ضعيفة توجد فقط فى الحالة الصلبة وتتفكك فى المحاليل المائية ، فمثلا تمتص هاليدات المغنيسيوم الامونيا او الامين لتعطي معقدات مثل $[Mg(NH_3)_6]Cl_2$ الذى يوجد فى الحالة الصلبة فقط ويمثل كلوروفيل معقدات كبلتية للمغنيسيوم $C_{55}H_{(70.72)} N_4O_{(6.5)} Mg$ مهمة فى عملية التركيب الضوئى فى النباتات .

تعود هذه المعقدات لانظمة رباعى البيروول (Tetrapyrrole) التي يكون المركب الام فيها هو البورفين ومن اهم مشتقاته هى الكلوروفيلات والمركبات المشابهة. وفى مثل هذه المعقدات يكون المغنيسيوم رباعى التناسق ولكن التداخل الابدع مع جزيئة ماء أو مذيب شائع الحدوث ، وقد وجد فى الكلوروفيل حدوث التداخل مع مجموعة الكيتون فى جزيئة اخرى. ويتضح ايضا تفضيل التناسق الخماسى على

التناسق السدسى . كما فى بنية رباعى فنيلى بورفين الماء اذ تكون ذرة المغنيسيوم خارج مستوى درات النيتروجين وبشكل هرم مربع تقريبا .



وثبت ان وظيفة الكلوروفيل فى عملية التركيب الضوئى لاختزال ثانى اوكسيد الكربون بالماء هى تهيئة مصدر الالكترونات والتي تسمى بالتجهيز لفترة من الزمن فى الظلام ، وتبين دراسات زنين البرم الالكترونى (ESR) لكلورفيلات المشعة بالضوء ان الجذور الحرة الناتجة تنتقل فيها الالكترونات خلال غلاف الكلوروفيل المشحون الى مركبات وسطية اخرى تشترك فى عملية اختزال ثانى اوكسيد الكربون .

ومن بقية العناصر يظهر الكالسيوم فقط القابلية على تكوين المعقدات فى المحاليل . ومن هذه المعقدات (كما فى حالة المغنيسيوم) هى التى يحتوى فيها الليجاند على ذرة لوكسجين تمثل الجهة التناسقية مثل بعض المذيبات العضوية . ولعل اهم معقدات الكالسيوم هى مركبات اثلين ثنائى الامين رباعى اسيتيت حيث تتكون بسهولة فى المحلول القاعدى :

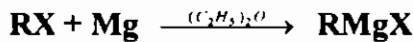


ان تكوين معقدات الكالسيوم بواسطة EDTA وكذلك متعدد الفوسفات يعد مهما جداً ليس فقط لازاحة الكالسيوم من الماء ولكن ذلك يعد طريقة مناسبة لتعين كمية الكالسيوم بواسطة التحليل الحجمي ، وكما في حالة المغنيسيوم لهاليات الكالسيوم القدرة على امتصاص الامونيا او الامينات لتعطى مركبات معقدة مثل $[Ca(NH_3)_6]Cl_2$.

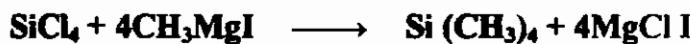
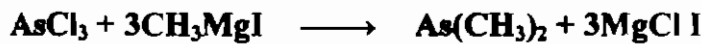
اما السترونتيوم والباريوم فانهما نوا قابلية اقل لتكوين المعقدات ، كما ان معقداتهما توجد في الحالة الصلبة فقط ، مثل تفاعل بيركلورات الباريوم والسترونيوم $Ba(ClO_4)_2$ ، $Sr(ClO_4)_2$ مع ثنائى اثلين ثلاثى الامين $NH_2CH_2CH_2NH_2$ لتكون معقدات من نوع $[M(dien)_3](ClO_4)_2$ التى تاخذ العدد التناسقي 9 .

المركبات العضوية لفلزات الاتربة القلوية :-

تعد كواشف جرينيارد من اهم المركبات العضوية الفلزية المعروفة للمغنيسيوم واكثرهما استعمالا وهى تحضر من تفاعل الفلز مع الهاليدات العضوية بوجود الايثر ، كما هو مبين في المعادلة :

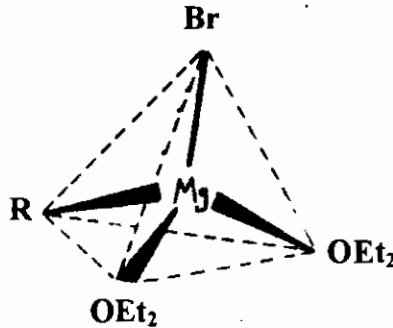


وتستخدم عادة بدرجة واسعة لتحضير مركبات الاكيل والاريل الفلزية للعناصر الاخرى اضافة الى استخداماتها الواسعة في التحاضير العضوية كما يلي :

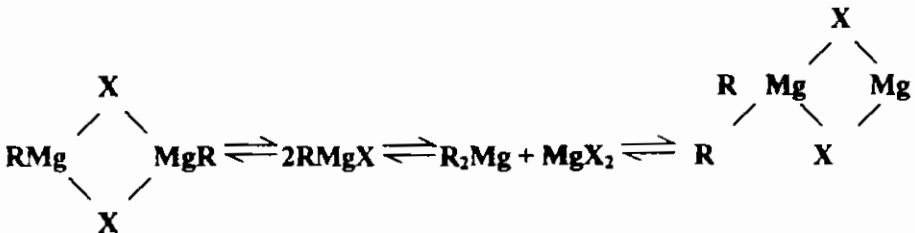


وقد اجريت دراسات واسعة على طبيعة كواشف جرينيارد في المحاليل الا انها لم تعط نتائج جيدة ، ويعود سبب الفشل الى وجود كميات قليلة من الماء او الاكسجين مما يمنع حصول الاتزان وحدثت تفاعلات الاستبدال .

وقد بنيت دراسات الاشعة السينية على بلورات معينة من كواشف جرينيارد ووجد في المركبين $C_2H_5 Mg Br.2(Et_2O)$, $C_6H_5 MgBr.2(Et_2O)$ يتصل ايون المغنيسيوم باربعة روابط تتجه فراغيا نحو رؤوس شكل رباعي السطوح محاطة بنرات الكاربون والبرومين وذرتين من الاوكسجين تعودان الى الايثر ، كما هو مبين فى الشكل التالى :



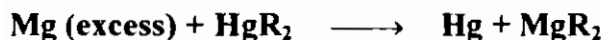
أما فى حالة الجزئيات التى لا تشكل حواجز فراغية. مثل رباعى - هيدروفوران (Tetrahydrofuran) فان المركب يأخذ اعداد التناسقية اعلى كما فى $CH_3MgBr.3THF$ الذى يظهر تماثل ثنائى الهرم المثلى . ان طبيعة كواشف جرينيارد فى المحلول معقدة وتعتمد على عدة عوامل مثل طبيعة مجاميع الاكسيل والهاليد وكذلك على تركيز المذيب ودرجة الحرارة وبصورة عامة تكون طبيعة الاتزان التى تشتمل عليها فى المحلول كالاتى :



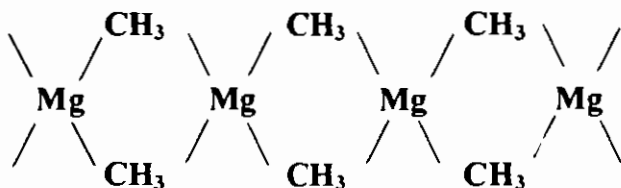
وعلى ايه حال مهما كانت طبيعة هذا المركب فانها ليست مهمة كاهميتها
التفاعلات الكيميائية فهو يتفاعل عادة كما لو كانت ذرة الكربون سالبة الشحنة بالنسبة
للمغنيسيوم ($R^{\delta-} - M^{\delta+} gX$) ولذلك فان ناتج التفاعل يتكون نتيجة لارتباط الشحنة
السالبة للكربون مع الشحنة الموجبة للفلز في المركب الثانى ، كما هو مبين فى
المثال الاتى :



ومن بين مركبات المغنيسيوم العضوية الاخرى ثنائى الكيل او ثنائى اريل
المغنيسيوم MgR_2 التى تحضر بالتفاعل الجاف بين الفلز والكيل أو اريل الزئبق :



وتكون بنية هذه المركبات بشكل سلسلة متبلمرة مشابهة لبنية ثنائى مثيل
البريليوم حيث تحتوى على جسور من مجاميع المثليين كما فى حالة ثنائى
مثيل المغنيسيوم $Mg [(CH_3)_2]_n$.



وتفاعل فلز المغنيسيوم الساخن مع بخار سايكلوبنتاديين ليعطى المركب
 $Mg(C_5H_5)_2$ (يتكون المركب من وحدات $(C_5H_5.Mg^+)$ ويمكن تحضيره أيضا من
التفكك الحرارى للمركب الذى بدوره يحضر من تفاعل سايكلوبنتاديين مع
 C_2H_5MgBr فى المحلول . وتعد جميع مركبات المغنيسيوم العضوية فعالة ، حيث
أنها حساسة للتأكسد فى الهواء والتحلل بواسطة الماء .

وحتى الآن لا توجد بحوث واسعة حول المركبات العضوية لهذه العناصر. إلا أن تشابه كهروسالبيية الكالسيوم والسترونشيوم مع عناصر الفلزات القلوية تفترض بان المركبات العضوية البسيطة مثل مشتقات الالكيل (MR_2) تكون على الأغلب أيونية في خواصها ، فمثلا ثنائي مثيل الكالسيوم والسترونشيوم والباريوم هي مركبات بيضاء متبلورة تتفكك في الفراغ عند درجة 400 °م كما أنها تتمياً وتحترق بسهولة عند تعريضه للهواء. وتحضر المركبات العضوية لهذه العناصر من التفاعل المباشر بينها وبين الجزيئات العضوية .

الرادسيوم :-

لقد تم الحصول على فلز الراديوم لأول مرة سنة 1910 من قبل مدام كوري بواسطة التحليل الكهربائي للكلوريد باستخدام قطب سالب من الزئبق ، حيث تم استخلاص الراديوم بعد تقطير الزئبق . والراديوم فلز أبيض يصيح قاتماً عند تعرضه للهواء بسبب تكون النتريد .

كما يعد الراديوم نادراً جداً إلا أن الكشف عنه سهل لانه عنصر مشع يتكون نتيجة لتحلل النوى للعناصر المشعة الاثقل ، وخاصة اليورانيوم . وهو يعد من أكثر العناصر المشعة فعالية ويستخلص من تحميص الخام مع كاربونات الصوديوم ثم يسخن مع حامض الكبريتيك المخفف، وعند نوبان اليورانيوم في المحلول يغلى الراسب مع محلول من هيدروكسيد الصوديوم ثم يغسل بالماء .

أما الجزء غير الذائب فانه يعامل مع حامض الهيدروكلوريك ، وتغلى البقية غير الذائبة مع كاربونات الصوديوم. وتتقى الكاربونات الناتجة ثم تذاب في حامض الهيدروبروميك ليتكون بعد التبخير مزيج من بروميد الراديوم، ويتم الحصول على بروميد الراديوم النقي من البلورة الجزيئية وهناك طرق طويلة ومملة للحصول على املاح الراديوم التي توجد بكميات قليلة جداً .

وتتشابه املاح الراديوم مع أملاح الباريوم ، فهي عديمة اللون عندما تكون في الحالة النقية كما أنها تعطي ضوءاً اخضر في الظلام لذلك فإن لها بعض الاستعمالات كاستعمالها في الساعات والبطاريات وغير ذلك . وتعطي أملاح الراديوم لوناً أحمر قرمياً عند حرقها على المصباح الغازي .

الباب الخامس

عناصر المجموعة الثالثة

الباب الخامس

" عناصر المجموعة الثالثة "

الصفات العامة للمجموعة :-

البورون في هذه المجموعة ذو صفات لا فلزية نظراً لصغر حجم ذرته ولكون شحنة نواتها ذات تركيز عال ، وأن معظم المركبات التي يكونها البورون ذات طبيعة تساهمية . أما بقية عناصر هذه المجموعة فهي عناصر فلزية فعالة وخاصة في المحلول المائي . وعنصر الالومنيوم. رغم تكوينه لبعض المركبات ذات الطبيعة التساهمية ، فهو ذو كهروموجبة عالية بعكس البورون ذي الكهروسالبية العالية .

ووجد ان كيمياء البورون تشابه كيمياء عنصر السليكون من المجموعة الرابعة أكثر من مشابهتها لكيمياء عناصر مجموعته كما أشير إليه في الباب الأول . حيث أن هاليدات البورون والسليكون وباستثناء ثالث فلوريد البورون و(BI) تتحلل تحللاً مائياً بسهولة غير أن هاليدات الالومنيوم هي مركبات صلبة تتحلل تحللاً مائياً جزئياً.

وهاليدات البورون والسليكون مركبات تساهمية متطايرة تشتعل ذاتياً في الهواء. وتتحلل تحللاً مائياً مباشراً . غير أن هايدريد الالومنيوم مركب بوليمري صيفته العامة $(AlH_3)_2$.

لأوكسیدی البورون B_2O_3 والسليكون SiO_2 صفات حامضية ، وتستعمل أكاسيد هذين العنصرين مع عدد من الأكاسيد الفلزية في صناعة الزجاج و البورون و السليكون لا يحرران الهيدروجين من الأحماض ، غير أنهما يتفاعلان مع القواعد لتحرير الهيدروجين وتكوين البورات borates أو السليكات Silicates .

وتبين أن البورون لا يوجد بشكل أيون موجب B^{+3} في مركبات كما لا يوجد السيلكون بشكل الأيون الموجب Si^{+3} وإنما يبلغان حالتى تأكسدهما بتكوين مركبات تساهمية . ويبين الجدول التالي بعض الصفات لعناصر المجموعة الرئيسية الثالثة .

بعض الصفات العامة لعناصر المجموعة الرئيسية الثالثة

Tl	In	Ga	Al	B	الصفات
11.85	7.30	5.91	2.70	2.4	الكثافة (جم / سم ³)
17.25	15.74	11.76	9.99	4.64	الحجم الذري (سم ³)
303.5	155	29.75	659	2300	درجة الانصهار (منوية)
1457	1450	2070	2270	2550	درجة الغليان (منوية)
0.95	0.81	0.62	0.50	0.20	نصف قطر الأيون $M^{+3}(A^-)$
1.549	1.497	1.245	1.248	0.80	نصف القطر التساهمي (A^0)
-	-	-	1.5	2.0	الكهروسالبية
					<u>جهد التأين (PV)</u>
6.07	5.76	5.97	5.96	8.33°	الأول
20.32	18.79	20.43	18.75	23.98	الثاني
29.71	27.9	30.60	28.32	37.75	الثالث
					جهد القطب القياسي E
0.72-	0.34+	0.52+	1.69+	0.73+	(فولت) للتفاعل
					$M \rightarrow M(H_2O)_6^{+3} + 3e$
					حرارة تميؤ الأيونات بحالتها
984 -	994 -	1124 -	1121 -	-	الغازية (كيلو سعر / مول)

وتزداد كثافة العناصر وكذلك حجمها الذرية والأيونية بازدياد أعدادها أو أوزانها الذرية . ودرجة انصهار البورون عالية على نحو شاذ عن بقية العناصر مما يؤكد وجود ارتباط شديد بين ذرات البورون فى الحالة الصلبة ، أما الشبكيات البلورية لبقيّة عناصر هذه المجموعة فيسهل تشويشها لأن الأرتباط بين الذرات فيها اضعف وذلك لأن درجات انصهارها أقل.

ويلاحظ بصورة عامة أن درجات غليان هذه العناصر عالية وتتناقص بصورة عامة بازدياد الوزن الذرى . وجهود تأين هذه العناصر عالية أيضاً ، غير أن ابعاد الكترون واحد من اى عنصر منها يتطلب طاقة أقل من تلك التى يتطلبها ابعاد الكترون واحد من العناصر التى تجاورها فى الجدول الدورى . والكهروموجبة **Electropositivity** العالية لعناصر هذه المجموعة باستثناء عنصر الثاليوم تعزى بصورة رئيسة إلى حرارة التميؤ **Heat of hydration** العالية التى تصاحب الأيونات فى حالتها الغازية.

وعنصر البورون نو كهروسالبية **Electronegativity** أعلى من بقية عناصر مجموعته بحيث يستطيع وحده أن يوجد فى حالة تأكسد سالبة وذلك فى مركبات مثل البوريدات **Borides** التى تحتوى على عناصر ذات كهروموجبية عالية كالعناصر الانتقالية مثل **CrB , MnB , CoB , FeB** حيث يوجد البورون فى هذه المركبات بحالة التأكسد -3 إضافة إلى تكوينه بوريدات غير نسبية **Non - Stoicheometric** مثل **BaB₆ , AlB₁₂**

والبورون أيضاً يقاوم تفاعل الأحماض غير المؤكسدة معه رغم أن جهد القطب القياسى يحدّد تحوله إلى حامض البوريك **H₃BO₃** . يوجد البورون فى حالته الصلبة بهيئة متبلورة وأخرى غير متبلورة **Isomorphous** فى حين أن بقية عناصر المجموعة توجد بهيئة متبلورة. وثالث لوكسيد البورون **B₂O₃** حامضى فى تأثيره وهو الاوكسيد اللامائى لسلسلة من أحماض ضعيفة أهمها حامض البوريك.



أما الأكاسيد اللامائية لعنصرى الألمنيوم والجاليوم فهى أكاسيد امفوتيرية **Amphoteric** فى طبيعتها واكسيد الانديوم In_2O_3 قاعدى التآثير بصورة رئيسية ، فهو يذوب بسهولة فى الأحماض لكنه قليل الذوبان جداً فى المحاليل القاعدية . أما اكسيد الثاليوم Tl_2O_3 فهو قاعدى إلى درجة تامة.

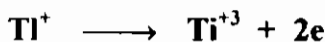
وجد أن حالة التأكسد العامة لعناصر هذه المجموعة هى $+3$ ، إلا أن الايونات الناتجة صغيرة الحجم بحيث لا تميل للوجود بشكل أيونات بسيطة إلا قليلا ، وتلك حقيقة يؤيدها مجموع قيم جهود التأين الثلاثة اللازمة لبلوغ حالة التأكسد هذه ، ولهذا السبب ذا فالمركبات البسيطة للعناصر فى حالة التأكسد هذه تساهمية فى طبيعتها على الأغلب وخاصة لعنصر البورون وتوضيحاً . لهذه الحقيقة ندرج فى أنناه مقارنة بين درجات إنصهار هاليد هذه المجموعة والمجموعة الثانية التى تتصف بكونها أيونية فى طبيعتها على الاغلب كما الجدول التالى :

درجات انصهار هاليدات المجموعة الرئيسية الثالثة بالمقياس المتوي		درجات انصهار هاليدات المجموعة الرئيسية الثالثة بالمقياس المتوي	
BeCl_2	440	BCl_3	107 -
MgCl_2	708	AlCl_3	192.6
CaCl_2	772	GaCl_3	77.9
SrCl_2	873	InCl_3	586
BaCl_2	962	TiCl_3	25

وأيونات عناصر هذه المجموعة فى حالة التأكسد $+3$ ذات قدرة استقطاب عالية ويؤيد هذه الحقيقة جهود أقطاب التأكسد القياسية . ونتيجة لذلك تنمياً هذه الأيونات بسهولة ويكون تميؤها مصحوباً بانبعثات كميات كبيرة من الطاقة الحرارية . ويبدو

أيضاً من قدرة الاستقطاب العالية أن هذه الايونات ذات ميل شديد لتكوين مركبات معقدة .

وعلى عكس المجموعتين الاولى والثانية اللتين تتصفان بحالة تأكسد معينة لكل منهما فإن لبعض عناصر هذه المجموعة أكثر من حالة تأكسد واحدة فلعنصر الثاليوم حالة التأكسد +1 وهي أكثر استقراراً من حالة التأكسد +3 له . ويؤيد هذه الحقيقة جهد التأكسد $E^{\circ} = -1.25$ الكترون - فولت



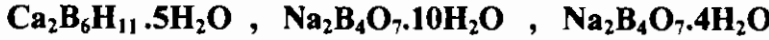
والقيمة السالبة لجهد التأكسد تعنى أن أيون الثاليوم Ti^+ لا ينفصل أو يتحول إلى الايون Ti^{3+} وأن حالة التأكسد +1 للثاليوم مستقرة حتى في المحلول المائي، إذ أن مركباته لا تنوب في الماء على غرار هاليدات الفضة ويعد المركب $\text{Ti}(\text{OH})_3$ الكتروليتاً قوياً . وتعرف للاندنيوم مركبات قليلة لحالة التأكسد +1 وخاصة مركباته الهاليدية في الحالة الصلبة.

كما تعرف مركبات قليلة جداً لعنصر الجاليوم (مثل كبريتيد الجاليوم) لحالة التأكسد هذه وبالنسبة لعنصر الالمنيوم فإن حالة التأكسد +1 أقل استقراراً بكثير من حالة التأكسد +3 وخاصة للمركبات في حالتها الغازية . أما في الحالة الصلبة فيكون الالمنيوم مركبات هاليدية لحالة التأكسد +1 إلا أنها أقل استقراراً بقليل من المركبات الهاليدية المماثلة لحالة التأكسد +3 ولا تعرف لعنصر البورون مركبات لحالة التأكسد هذه.

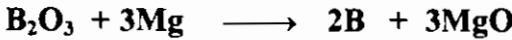
ويبدو واضحاً أن استقرار حالة للتأكسد +1 لعناصر هذه المجموعة يزداد بصورة منتظمة بازدياد الوزن الذرى . ومعنى ذلك أن زوج الالكترونات الخامل في مدار تكافؤ هذه العناصر يصبح أكثر أهمية في إضفاء الاستقرار لحالة التأكسد +1 لدى العناصر الأثقل في المجموعة ويقابل تزايد استقرار حالة للتأكسد +1 بين كل عنصر والذي يليه ، تضاول في هذه العناصر لتكوين حالة للتأكسد +3 ابتداءً من عنصر الألمنيوم إلى عنصر الثاليوم.

البورون :-

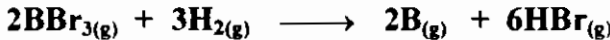
يشكل البورون حوالي 3×10^{-4} من قشرة الأرض ، وهو لا يوجد بصورة حرة فى الطبيعة، وخاماته الرئيسية هى البورات **Borates** وهذه توجد بصيغ مختلفة مثل :



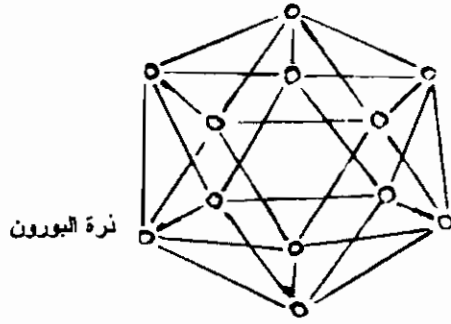
وتصاحب عملية تحضير البورون صعوبة كبيرة وذلك لأن درجة انصهاره عالية ولأن بنية غامقة وذلك بتسخين ثلاثى أوكسيد البورون فى درجات حرارية عالية مع مسحوق المغنيسيوم أو مع مادة مختزلة أخرى ثم تصفى بورات المغنيسيوم الناتجة بغسلها مع مزيج من الماء وحامض الهيدروفلوريك وهيدروكسيد الصوديوم حيث يبقى البورون غير متأثر كمادة صلبة.



كما يحضر أيضا من اختزال فلوروبورات البوتاسيوم KBF_4 بواسطة البوتاسيوم. أما بحالته النقية المتبلورة فيحصل عليه من اختزال ثلاثى بروميد البورون BBr_3 بواسطة الهيدروجين وذلك بامرار مزيج منها فوق سلك من التتجستن المسخن إلى حوالي 1500 م كما يلي:



لقد أمكن تشخيص ثلاثة أنواع من بلورات البورون ، وفى جميع هذه الشبكيات البلورية توجد مجاميع من وحدات مؤلفة من اثنتى عشرة ذروة من البورون (B_{12}) ترتبط مع بعضها تساهمياً وتحتل مواقعها فى رؤوس شكل منتظم ذى عشرين وجهاً مثلث الشكل يسمى **Icosahedron** موضحاً فى الشكل التالى .



جزينة البورون في الحالة البلورية

وذرة البورون الواحدة، إضافة إلى ارتباطها تساهمياً مع ذات البورون الأخرى ضمن الشكل الذي يحتويها ، فهي ترتبط مع ذرة بورون أخرى في شكل مشابه آخر. ولهذا فإن الروابط العادية ثنائية الإلكترون لا تستطيع أن تفسر الترابط الكيميائي بين مجاميع ذرات البورون في هذه الأشكال المرتبطة بعضها ببعض ، لا سيما وأن مدار تكافؤ البورون يحتوى على ثلاثة إلكترونات وأربعة مدارات $(2s, 2p_x, 2p_y, 2p_z)$ فقط .

ولقد أمكن تفسير الترابط الكيميائي بين ذرات البورون في حالته الصلبة ، وكذلك في كثير من مركباته كما سنرى ، بدلالة الروابط ثلاثية المركز **3-Center bonds** إضافة إلى الروابط ثنائية المركز **2-Center bonds** وفي الرابطة ثلاثية المركز يوجد إلكترونان يشغلان مداراً جزئياً واحداً يربط ثلاث ذرات من البورون مع بعضها والمدار الجزئى الذى يضم هذين الإلكترونين يتكون من تلاحم **Overlap** ثلاثة مدارات ذرية توفرها ذرات البورون الثلاث .

وتعزى فعالية البورون الكيميائية بصورة رئيسة إلى صغر حجم ذرته وارتفاع جهد تأينها وإن ربط هذين العاملين يعامل تشابه كهروسالبية البورون مع كهروسالبية

الكاربون والهيدروجين أدى إلى ظهور كيمياء تساهمة واسعة للبورون . ولتركيب الالكتروني للبورون $2s^2.2p^1$ يحتم تكوينه لحالة التأكسد +1 بصورة عامة في جميع مركباته ولا يحدّ تكوين حالة التأكسد +1 التي تزداد أهميتها تدريجياً بسبب تناقص جهد التأين لدى عناصر مجموعته. أي أن توفر ثلاثة الكترونات في مدار التكافؤ الذي يتألف من أربعة مدارات يمنح البورون مجموعة أخرى من الصفات وهي :

أ- يسلك سلوك حامض لويس بتقبله زوجاً من الالكترونات .

ب- يكون روابط متعددة المركز (بسبب نقصه الالكتروني).

ج- يصبح ذا الفة شديدة نحو الأوكسجين ، وهذه الصفة تعتبر الأساس في تكوين مركبات كثيرة جداً كالبورات والمركبات المشتقة منها. كما أن صغر حجم ذرة

البورون يساعد على تكوين عدد من المركبات الخالية **Interstitial**

compounds وعدد من بوريدات الفلزات الشبيهة بالسبائك .

وهذه المركبات قد تكون شبكيات ثلاثية البعد **3 Dimensiona** أو مستوية

Planar أو ذات شكل خطي **Linear** وتتصف هذه المركبات بأنها ذات استقرار كبير

أن تستوعب في فجوات شبكياتها عدداً من ذرات الفلزات وينسب مختلفة.

ويمكن تمييز خمسة أنواع من مركبات البورون ولكل نوع منها صفاته

وطريقة ارتباطه الكيميائي وتفاعلاته وطرق تحضيره الخاصة به . وهذه المركبات هي :

- بوريدات الفلزات **Metal borides** وهي شمل مركبات يتراوح تركيبها ما بين **M₅B** إلى **MB₆₆** (أو حتى **MB₁₀₀**)

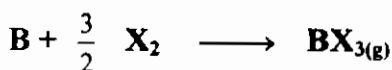
- هايدريدات البورون المسماة البورينات **Boranes** ومركباتها المعقدة والكاربورينات **Carboranes**

- هاليدات البورون ومركبات الإضافة **Adducts** ومشتقاتها.

- مركبات الاوكسجين **Oxo – camdounds** بما فيها البورات والبوروسيليكات
. Borosilicates

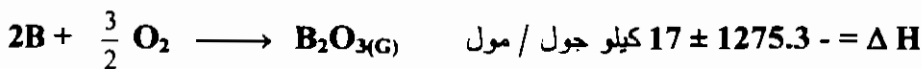
- المركبات العضوية المعدنية للبورون والمركبات التي تحتوى على الرابطة .

ويتفاعل البورون مع الفلور في درجات الحرارة العادية . ويتأثر سطحياً بالأوكسجين. لكنه خامل مع بقية العناصر اللافلزية دون درجة 300 مئوية . والبورون لا يتفاعل مباشرة مع الهيدروجين والغازات النادرة ، لكنه يتفاعل مع بقية اللافلزات (باستثناء الجرمانيوم والتورسيوم) عند ظروف ملائمة يتفاعل مع الهالوجينات وفقاً للمعادلة :

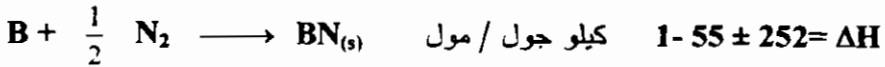


ويتفاعل مسحوق البورون ذاتياً مع الفلور في درجة حرارة 20 مئوية ومع الكلور في درجة حرارة 400 مئوية ومع البروم في درجة حرارة 600 مئوية . ومع اليود في درجة حرارة 700 مئوية . أما البورون المتبلور فيتطلب درجات اعلى للتفاعل مع الهالوجينات في كل حالة .

ولكن تفاعله مع الأوكسجين فهو :



ويتفاعل مع الكبريت في درجة حرارة 600 مئوية ليعطى المركب B_2S_3 ، ومع السليسيوم في درجة حرارة اعلى ليعطى المركب B_2Se_3 اما منصهر للتورسيوم فلا يتفاعل مع البورون . فإذا سخن مزيج من البورون والكبريت بنسبة 1:12 إلى درجة حرارة 700 مئوية يتكون المركب $B_{12}S$. ويتكون نايتريد البورون عند تسخين مسحوق البورون مع النايتروجين بين درجتى حرارة 1050 – 1200 مئوية :



أما فوسفيد البورون BP فيتكون من تفاعل العنصرين في درجة حرارة 1000 مئوية وزرنيخيد البورون BAs يتكون من تفاعل العنصرين في درجة حرارة 800 مئوية . ويتفاعل البورون مع الماس فوق درجة حرارة 900 مئوية لتكوين كربيد $B_{12}C_3$. ومع السيلكون عند درجة حرارة 1370 مئوية بتكوين المركب B_4Si وفوق درجة حرارة 1370 مئوية لتكوين المركب B_6Si كما يتفاعل البورون مع عدد من الفلزات لتكوين البوريدات .

تفاعل البورون مع بعض المركبات :-

يتفاعل البورون مع عدد من الاكاسيد في درجات الحرارة العالية لتكوين ثالث اوكسيد البورون B_2O_3 او مشتقاته . والماء المغلي يهاجم البورون ببطء ويصبح هذا التفاعل اشد عنفاً في درجة الحرارة الحمراء عند امرار تيار من بخار الماء في درجة حرارة 830 مئوية فوق البورون . وعند ضغط 10^{-3} إلى 10^{-6} جو يتكون المركب $B_3O_3H_3$ وقليل من المركب $B_3O_4H_3$.

ويتأكسد مسحوق البورون المتلبور ببطء بواسطة بيروكسيد الهيدروجين المركز أو بواسطة مزيج يتألف من 30% بيروكسيد الهيدروجين وحامض النايترك المركز ، لكنه لا يتفاعل أو بواسطة مزيج يتألف من 30% بيروكسيد الهيدروجين وحامض النايترك المخفف . ويتفاعل البورون مع أول اوكسيد الكربون في درجة حرارة 1200 مئوية ويحترق في ثاني لوكسيد الكربون في درجة الحرارة الحمراء لتكوين حامض البوريك والكربون .

وتم استعمال البورون في اختزال اكاسيد النحاس والقصدير والرصاص والأنتيمون والبيزموت والحديد والكوبلت إلى العناصر الفلزية . ولا يتفاعل البورون مع المحاليل المائية للأحماض غير المؤكسدة مثل HF , HCl , HI لكنه يتفاعل مع

حامض الهيدروفلوريك HF غير المائي لتكوين BF_3 وتعتمد فعالية البورون مع حامض النايتريك على مجموعة HF غير المائي لتكوين BF_3 وتعتمد فعالية البورون مع حامض النايتريك على مجموعة من العوامل منها تركيز الحامض ودرجة الحرارة ودرجة نقاوة البورون ومساحته السطحية .

وقد وجد أن حامض النايتريك الساخن المخفف بنسبة 1:1 هو أكثر فعالية للتفاعل مع البورون . ويفضل استعمال مزيج يتألف بنسبة 1:2 من حامض الكبريتيك والنايتريك المركزين لا ذابة البورون للأغراض التحليلية ، فى حين لوحظ أن حامض الكبريتيك المركز الساخن أو مزيجاً من حامض الكبريتيك والكروميك لن يتمكننا من إذابة البورون لهذه الأغراض.

والبورون المتبلور يقاوم التفاعل مع محلول يغلى من هيدروكسيد الصوديوم المركز ، أما مع منصهر هيدروكسيد الصوديوم فتستمر مقاومة البورون فى درجة حرارة 500 مئوية يتفاعل كبريتد الهيدروجين المخفف بالهيدروجين مع البورون فى درجة حرارة 1500 مئوية لتكوين B_2S_3 ويتفاعل البورون فوق درجة انصهاره مع فلوريد الكالسيوم لتكوين CaB_6 . BF_3

البوريدات :-

تشكل البوريدات مجموعة مهمة من المركبات ثنائية العنصر يبلغ عددها حوالى 290 مركباً ذات أشكال متعددة ، يوجد العنصران فيها بنسب متفاوتة . كما يوجد بوريدات ثلاثية العنصر وهذه اكثر تعقيداً إذ يشترك فى تكوينها أكثر من عنصر واحد مع البورون.

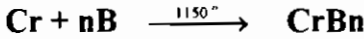
واغلب المعلومات المتوفرة عن البوريدات جاءت من دراسات حيود الأشعة السينية ، و لقد نالت هذه المركبات فى الآونة الأخيرة اهتماماً متزايداً وذلك بسبب طبيعة الارتباط الكيميائى فيها والذي يتطلب مزيداً من الدراسات النظرية ، وكذلك بسبب الأهمية الصناعية التى اكتسبتها من انفرداها بصفات فيزيائية وكيميائية متميزة .

تحضير البوريدات :-

تتوفر ثمانى طرق عامة لتحضير البوريدات . والطرق الأربعة الأولى المدرجة ادناه تقتصر على التحضيرات المعملية لكميات محدودة ، أما الطرق الأربعة الأخيرة فتستعمل لتحضير كميات على النطاق التجارى ، وليس من السهولة تحضير البوريدات نقيه وذلك بسبب الدرجات الحرارية العالية المستعملة وبسبب كون المركبات الناتجة غير متطايرة أما طرق التحضير وحسب التسلسل الذى ذكرناه فهى :

(1)الاتحاد المباشر بين العناصر:

وهذه الطريقة من اوسع الطرق المعملية انتشارا وخاصة لتحضير كميات قليلة لأغراض البحث والمركبات الناتجة ذات تراكيب نسبية محددة كما يلى :

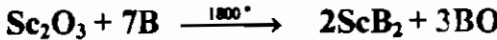


أما نقاوة المركب فتعتمد على نقاء الفلز المسنعمل ، علماً بأن الشوائب الموجودة مع البورون تتبخر فى ظروف التفاعل المستعملة ، وكبديل من الفلز يستعمل هايدريده الذى يتجزأ عند التسخين كما يلى:

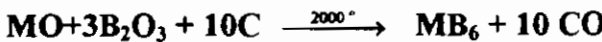


(2)اختزال اوكسيد الفلز بواسطة البورون او بواسطة البورون والكربون :

وهى طريقة مهمة فى تحضير بوريدات نقيه جداً، يزال الأوكسجين بهينة اكاسيد متطايرة للبورون كما يلى :

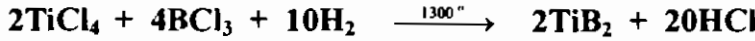


أما استعمال الكربون عاملاً مختزلاً مرافقاً كما يلى:



(3) الاختزال بواسطة الهيدروجين :

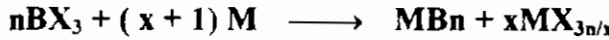
أمكن تحضير كميات قليلة على درجة عالية من النقاوة بواسطة التهشيم الحرارى لمزيج من هاليد البورون وهاليد فلز فى محيط من الهيدروجين كما يلى :



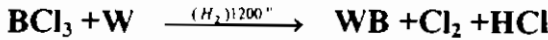
ويستعمل لهذا الغرض شعيرة من فلز أو انابيب ساخنة أو مصابيح من البلازما .

(4) اختزال هاليد البورون بواسطة فلز :-

تتفاعل بعض الفلزات مع هاليدات البورون فى درجات حرارية عالية لتكوين بوريد الفلز وهاليد الفلز الذى ينفصل بالتبخير .



وتستعمل بعض العناصر الانتقالية كالمولبيدينيوم والتنجستن لتجنب تكوين هاليد الفلز وبصورة خاصة عند وجود الهيدروجين

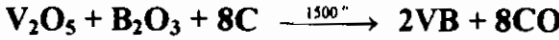


(5) الترسيب الالكترولى لمنصهرات الأملاح :-

عند إذابة ثالث لوأكسيد البورون أو البوراكس فى منصهر ملح ملائم كمنصهر ملح لعنصر قلوئى أو قلوئى ترابى ، يمكن أن تجرى عملية التحلل الكهربائى لهاليد فلزى أو الملح آخر مثل فلوروبورات ذلك الفلز بين درجتى حرارة 700 – 1000 مئوية باستعمال قطبين من الجرافيت ويترسب الفلز عند القطب السالب . وهذه الطريقة فعالة على النطاق التجارى لتحضير سادس بوريدات العناصر القلوية الترابية والترابية النادرة ، وكذلك لتحضير بوريدات عناصر الحديد والكوبلت والنيكل والمولبيدينيوم والتنجستن .

(6) الاختزال بواسطة الكربون :-

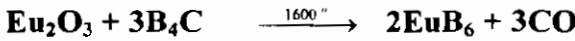
تحضر بعض البوريدات باختزال مزيج من ثالث اوكسيد البورون وأكسيد مناسب لأحد الفلزات وذلك بواسطة الكربون في درجات الحرارة العالية كما يلي :



وتستعمل هذه الطريقة لتحضير ثانی بوريدات عناصر التيتانيوم والزركونيوم والفناديوم والكروم.

(7) اختزال أوكسيد الفلز بواسطة كربيد البورون :

يعد كربيد البورون مصدراً اقتصادياً للحصول على البورون ، وهو يتفاعل مع اغلب الفلزات أو أكاسيدها ويستعمل لغرض تحضير بوريدات الفلزات الكميات المقدره حسابياً من المواد المتفاعلة . ويضاف أحياناً أما ثلاثي أوكسيد البورون أو الكربون لضمان الازالة التامة للأوكسجين أو الكربون بهيئة أول أوكسيد الكربون كما يلي:



(8) اختزال مزيج من الاكاسد الفلزية بواسطة الفلزات.

وفي هذه الطريقة أما أن يختزل مزيج من ثالث أوكسيد البورون والكمية المقدره حسابياً من أوكسيد الفلز بواسطة عنصر المغنيسيوم أو الالمنيوم ، أو أن يختزل ثالث أوكسيد البورون بواسطة فلز نريد تحضير بوريد . وقد أمكن استعمال العناصر القلوية والكالسيوم كعوامل مختزلة كمثل اختزال $\text{TiO}_2 + \text{B}_2\text{O}_3$ بواسطة منصهر الصوديوم لتكوين TiB_2

الصفات الكيميائية للبوريدات :-

تتصف البوريدات بكونها بصورة عامة ، وخاصة بالنسبة للمواد غير المؤكسدة إما فى الظروف المؤكسدة يزداد خمولها بإندياذ كمية البورون فيها. وبالنسبة لقابلية ذوبانها فى حامضى الكبريتك والهيدروكلوريك فهناك أساسان هما :

أ- تقاوم بوريدات عناصر المجاميع الرئيسية تأثير هذين الحامضين وذلك بازدياد كمية البورون فى البوريد .

ب- تقاوم بوريدات العناصر الانتقالية فعل هذين الحامضين وذلك العدد الذرى للفلز سواء فى الدورة الواحدة أم فى المجموعة الواحدة فى الجدول الدورى .

وجميع البوريدات تتفاعل مع حامض النايترك باستثناء بوريدات الكروم التى تتفاعل مع الحامض المغلى . ويتفاعل حامض الهيدروفلوريك مع البوريدات مثل FeB, VB غير أنه لا يؤثر على أغلب البوريدات العالية مثل TiB_2, VB_2 . وتزوب جميع البوريدات فى مزيج من الأحماض المؤكسدة كالماء الملكى ومزيج من حامضى النايترك والكبريتيك أو مزيج من بيروكسيد الهيدروجين وحامض النايترك تقاوم اغلب البوريدات التفاعل مع المحاليل المائية القلوية ، غير أن بعضها يتفاعل ببطء مثل MnB_2, VB_2, VB, TiB_2 .

وتتفاعل الأحماض اللامائية أحيانا مع بعض بوريدات الفلزات ، إذا يتفاعل ثانى بوريد الكروم CrB_2 مثلا مع هيدروكلوريد البيريدين عند درجة حرارة 200 مئوية لتكوين المركب Py_3CrCl_3 أما بوريد النيكل NiB فيكون مزيجا من المركبين $(PyH)_2NiCl_4, Py_4NiCl_2$ ويتفاعل حامض الكلوروكبريتيك كليا فى درجة حرارة 140 مئوية مع $NbB_2, VB_2, CaB_6, CrB_2$ ليعطى غاز أوكسيد الكبريت وكلوريد الهيدروجين ، يتكون أيضاً كلوريد السلفوريل ويحرر غاز الكلور ، أما للبوريدات المتعاطلة فتتحول حسب تسلسلها اعلاه إلى $MoB, CaSO_4, Nb_2O_5, VCl_4, Cr(SO_4)_3$ يتفاعل فلوريد الهيدروجين غير المائى مع MnB, TiB, CaB_6 فى درجة الحرارة الحمراء .

ونواتج هذه التفاعلات عادة هي BCl_3, H_2 والكلوريدات الأقل لتلك الفلزات يتفاعل الفلور بشدة مع جميع أنواع البوريدات أما بقية الهالوجينات فأقل فعالية ويتطلب تفاعلها درجات حرارية عالية . ووقد وصف تفاعل الكلور $CrBMnB$ حيث يتحولان إلى $CrCl_2, MnCl_2$

والبوريدات تقاوم التأكسد في الهواء الجوى عند الظروف العادية ، لكنها تتأكسد في درجات الحرارة العالية ، أما معدلات تأكسدها فمتغيرة وتعتمد بصورة رئيسية على درجة نقاوة البوريد وصفات الفلز المكون له وتتفاعل جميع أنواع البوريدات مع منصهرات الأملاح المؤكسدة كالهيدروكسيدات والنترات ، وتعد هذه التفاعلات الطريقة الشائعة لتجزئة البوريدات لأغراض التحليل الكيميائى.

هايدريدات البورون (البورينات) :-

يكون البورون سلسلة من الهايدريدات التى تسمى بورينات ولقد امكن تحديد اكثر من عشرين مركباً جزيئياً من البورينات والتي تشمل الجدول التالي :

B_6H_{10}	B_5H_{11}	B_5H_9	B_4H_{10}	B_2H_6
B_8H_{12}	B_8H_{16}	B_8H_{14}	B_8H_{12}	B_6H_{12}
$\alpha-B_{10}H_{18}$	$B_{10}H_{16}$	$B_{10}H_{14}$	$\alpha-B_9H_{15}$	B_9H_{15}
$\alpha-B_{18}H_{22}$	$B_{18}H_{22}$	$B_{16}H_{20}$	$B_{10}H_{20}$	$\beta-B_{10}H_{18}$
				$B_{20}H_{16}$

والبورينات كمجموعة قائمة بذاتها من المركبات تتصف بصفتين رئيسيتين وهما :
 أ- أنها ذات تركيب منفرد ومتميز خاص بها ، إذ توجد بهيئة مجاميع عنقودية مؤلفة من وحدات مجسمة لا شكال متعددة الوجوه تترتب منها ذرات البورون. والوحدة البنائية لها تتمثل بالشكل المصم ذى العشرين وجهاً.

ب- يصاحب تركيبها غير المعتاد هذا (المتمثل لشحنة الالكترونات ، أى قلة عدد الكترونات التكافؤ بالنسبة لعدد الروابط الكيميائية) بمشاكل لنظريات الترابط الكيميائي كان من مبررات تلافئها تظوير نظرية المدار الجزيئي لتكون قادرة على تفسير التركيب الهندسى لهذه المركبات وتعليل استقرارها الكيميائي وإضافة إلى البورينات الجزيئية (التساهمية) المذكورة اعلاه يتفرع منها هايدريدات سالبة الشحنة الايونية تقع فى ثلاث مجموعات وهى :

أ- الأيونات ذات الصيغة $B_nH_n^{-2}$ والتي أمكن تشخيصها وتشمل :



أن تركيب هذه الأيونات يشابه تركيب البورينات الجزيئية وكذلك الحال بالنسبة للترابط الكيميائي فيها . نطلب كيمياء هذه الأيونات أن تكون الالكترونات فيها غير موضعية. إلى حد كبير يمكن مقارنته بلا موضعية الالكترونات فى مركبات الكربون الاروماتية.

ب- أيونات سالبة مشققة تركيبيا أو كيميائياً من بورينات افتراضية أو معروفة وذلك بسحب بروتون H^+ منها أو إضافة أيون هايدريد إليها . ومن أمثلة هذه الايونات

$$BH_4^- , B_2H_7^- , B_3H_8^- , B_4H_7^- , B_5H_8^- , B_5H_{10}^- .$$

ج- أيونات سالبة مشققة تركيبيا وحدات لهايدريدات البورون المرتبطة ببعضها .
ومن أمثلة هذه الايونات السالبة $B_{18}H_{21}^{-4} , B_{20}H_{18}^{-4} , B_{20}H_{18}^{-4} , B_{24}H_{23}^{-3} .$

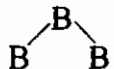
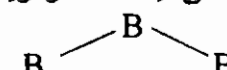
ومن المركبات ذات الشبة القريب بهذه الأيونات السالبة مركبات تسمى الكاربورينات والتي يحصل عليها بالتعويض عن أيون واحد من B^- أو لأكثر فيها بذرة أو أكثر من الكربون $B_nC_2H_{n+2}$

التركيب و الترابط الكيميائي في هايدريدات البورون :-

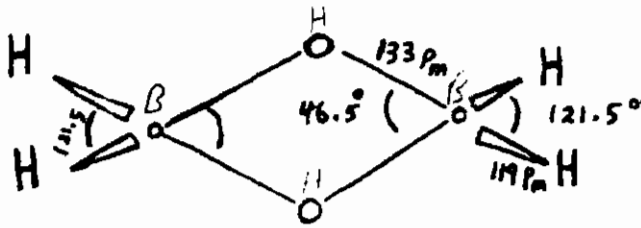
لقد أمكن تبيان وجود الوحدة البنائية للشكل المدغم ذى العشرين وجهاً للديكابورين 14- وكذلك وجود روابط جسرية من ذرات الهيدروجين فيه وفي عام 1951 تم اقتراح وجود روابط جسرية من ذرات الهيدروجين فى جزيئة الدايبورين 6 وكذلك فى جزيئة البنتابورين 9 ويوضح الشكل الموجود فى الصفحة التالية اشكال هذه الجزيئات .

ولشرح الترابط الكيمايى فى البورينات يجب أن يبدأ مع ثنائى البوران -6 لأنه أول مركب تم شرح الترابط الكيمايى فيه بصورة مرضية حيث تم تقديم فكرة الروابط ثلاثية المركز **B-H-B** والتي يشترك فى تكوينها الكترونان فقط . كما تم تطوير فكرة الرابطة ثلاثية المركز والرابطة متعددة المركز فى البورينات العالية . وتتكون المدارات الجزيئية فى الترابط التساهمى البسيط ، من عملية الحجم الخطى للمدارات الذرية وأن اندماج مدارين ذريين مثلاً يعطى أحدهما ترابطى **Bonding** والآخر مضاد للترابط .

وطبيعى أن الالكترونين يشغلان المدار الجزيئى ذى الطاقة الأقل والمثال الذى قدمناه يعد حالة خاصة لوضعية أكثر عمومية تتمثل باندماج عدد من المدارات الذرية بطريقة الجمع الخطى لتكوين عدد متساو من المدارات الجزيئية ذات الطاقات المختلفة ، يمثل بعضها مدارات ترابطية وبعضها مدارات مضادة للترابط والبعض الآخر مدارات لا ترابطية وبهذه الطريقة نستطيع أن نفسر تكوين الروابط متعددة المركز .

وتتسم البورينات بوجود ثلاثة أنواع من الروابط ثلاثية المركز وهى :رابطة الجسرية لذرة الهيدروجين التى ترتبط بدرتى بورون **B-H-B** والرابطة ثلاثية المركز المغلقة (وتسمى أيضاً المركزية **Central**  الرابطة ثلاثية المركز المفتوحة  .

وفى النوع الأول من هذه الروابط **B-H-B** يندمج فى عملية جمع خطى مداران هجينان لذرتى البورون O_{B_1} O_{B_2} مدار ذرة الهيدروجين O_H ينتج عن احتمالات الاندماج المختلفة ثلاث مدارات جزيئية يمثل احدها المدار الجزيئى

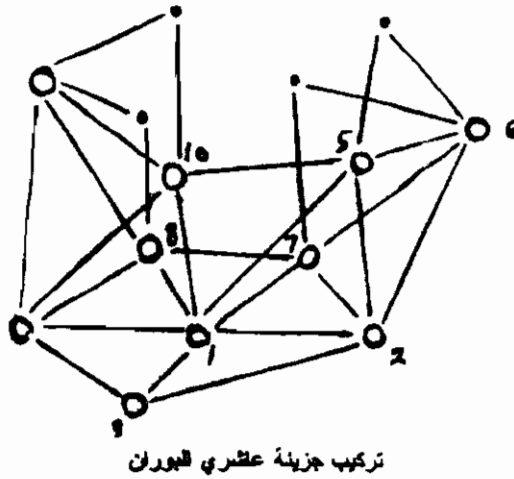
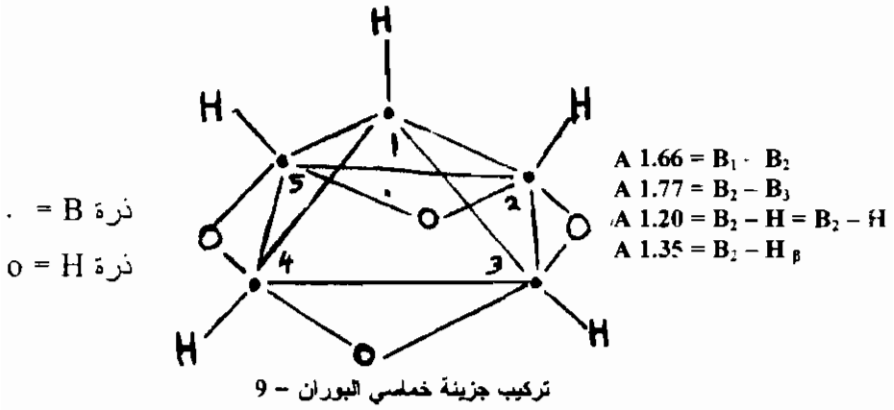


تركيب جزيئة ثنائي البوران - 6

$1.77 \text{ \AA} = \text{B} - \text{B}$

$\text{A}^\circ 1.33 = \text{B} - \text{H}$ رابطة جسرية

$\text{A}^\circ 1.19 = \text{B} - \text{H}$ رابطة طرفية



تركيب جزيئات ثنائي البوران - 6 وخماسي البوران - 9 وعشري البوران - 14

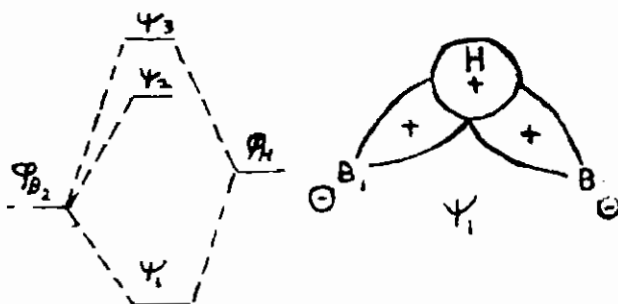
الترابطي ψ_1 ويمثل الشئ المدار الجزيئي اللاترابطي ψ_2 أما الثالث فيمثل المدار الجزيئي المضاد للترابط ψ_3 كما المعادلات الآتية :-

$$\psi_1 = (\phi_{B1} + \phi_{B2}) + \phi_H$$

$$\psi_2 = (\phi_{B1} + \phi_{B2})$$

$$\psi_3 = (\phi_{B1} + \phi_{B2}) - \phi_H$$

والشكل التالي يوضح تكوين المدار الجزيئي الترابطي ψ_1 كما يبين بدلالة مستويات الطاقة جميع الاوربتالات الجزيئية الناتجة



الرابطه B - H - B والمدارات الجزيئية بدلالة مستويات الطاقة

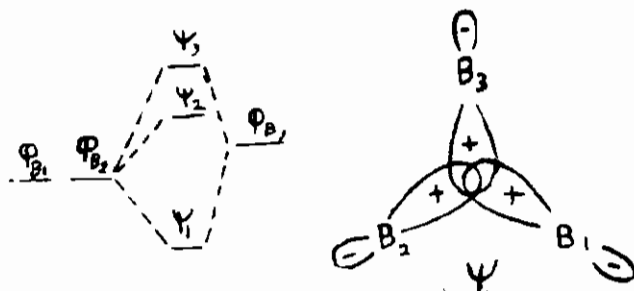
وبطريقة مماثلة تتكون الرابضة ثلاثية المركز بين ثلاث ذرات من البورون تندمج في عملية جمع خطى ثلاثة مدارات هجنية من نوع sp^3 لذرات البورون الثلاثة ، وهذه المدارات الهجنية هي ϕ_{B3} ϕ_{B2} ϕ_{B1} أما المدارات الجزيئية الناتجة فيمكن تمثيلها بالمعادلات الآتية :

$$\psi_1 = \phi_{B1} + \phi_{B2} + \phi_{B3}$$

$$\psi_2 = \phi_{B1} + \phi_{B2}$$

$$\psi_3 = \phi_{B1} + \phi_{B2} - \phi_{B3}$$

أما شكل المدار الجزيئي الترابطي ψ_1 فموضح في الشكل التالي الذى يمثل المدارات الجزيئية بدلالة مستويات الطاقة .



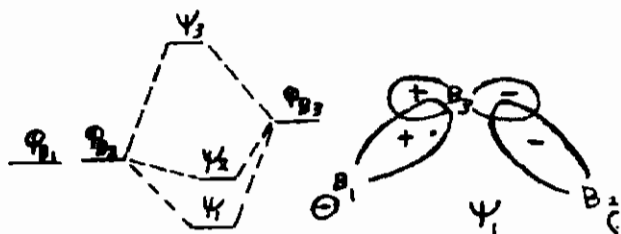
الرابعة B - B - B ثلاثية المراكز المغلفة والمدارات الجزيئية بدلالة مستويات الطاقة

وفى الرابعة B - B - B ثلاثية المركز المفتوحة يشترك فى عملية الاندماج الخطى مداران هجينان لذرتين من البورون ، ويقضى التناظر والشكل الهندسى أن تستعمل ذرة البورون الثالثة فى هذا الاندماج الاوربتال الذرى $2p_z$ المدار الجزيئى الارتباطى ψ_1 الناتج والموضح بالشكل التالى الذى يمثل المدارات الجزيئية بدلالة مستويات الطاقة . أما احتمالات اندماج المدارات الذرية فهى الرابطة B-B-B ثلاثية المركز المفتوحة المدارات الجزيئية بدلالة مستويات الطاقة أما احتمالات اندماج المدارات الذرية فهى :

$$\psi_1 = (\phi_{B1} + \phi_{B2}) + \phi_{B3}$$

$$\psi_2 = (\phi_{B1} + \phi_{B2})$$

$$\psi_3 = (\phi_{B1} + \phi_{B2}) - \phi_{B3}$$



الرابعة B - B - B ثلاثية المراكز المفتوحة والمدارات الجزيئية بدلالة مستويات الطاقة

واستناداً إلى هذا التفسير نستطيع أن نصف الترابط الكيميائي في البورينات ومشتقاتها بأن نقول أن جميع المدارات الجزيئية الترابطية مشغولة بأزواج من الإلكترونات. أما الجزيئة المضادة للترابط مشغولة بالإلكترونات.

ثنائي البوران B_2H_6 :

هو غاز عديم اللون ونظراً لوجوده في الحالة الغازية فقد أمكن دراسته بصورة موسعة بواسطة كثير من الطرق الفيزيائية . ووجد أن المسافة بين ذرتي البورون تساوي 1.77 أنجستروم (ذرتا البورون في في هذه الجزيئة غير مرتبطتين ببعضهما) وهي تساوي تقريباً المسافة بين ذرتي بورون مرتبطتين ببعضهما ويوصف الترابط الكيميائي في جزيئة الدايبورين بدلالة نظرية الرابطة التكافوية كالتالي :

أ- عدد الإلكترونات المتاحة 12 الكترونات، وهي ثلاثة من كل ذرة بورون ، وواحد من كل ذرة هيدروجين.

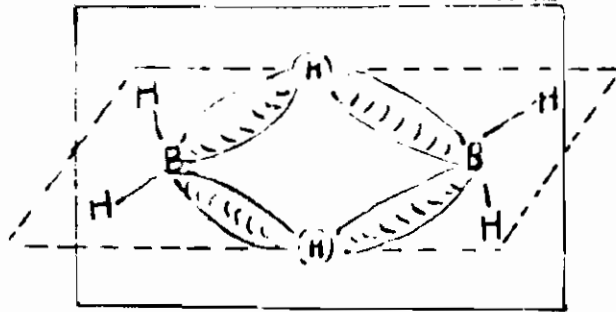
ب- تستعمل ذرة البورون الواحدة الاوربتالات الهجينة Sp_3

ج- لتكوين الروابط الطرفية BH_2 التي هي من النوع الاعتيادي ذي المركزين .

وتستعمل كل ذرة بورون اثنتين من مدارتها الهجينة للاندماج مع المدار $1s$ من كل ذرة هيدروجين وعدد الإلكترونات المستغلة لتكوين هذه الروابط 8 الكترونات . المتبقى من الإلكترونات المتاحة 4 الكترونات .

ولتكوين الرابطين الجسريتين $B - H - B$ في ضوء نظرية المدار الجزيئي وتعتبر هذه الرابطة الجسرية ذات للمراكز الثلاث مكونة من تلاحم المدار SP^3 من كل ذرة بورون مدار S من ذرة الهيدروجين . يشغل هاتين الرابطين أربع الكترونات تتوزع بواقع الكترونين لكل رابطة جسرية ثلاثية المركز . وبهذا يتم استغلال جميع الإلكترونات المتاحة لملء المدارات الجزيئية الارتباطية . أما المدارات الجزيئية اللاترابطية والمضادة للترابط فتبقى فارغة . ينتج عن هذا الوصف أن يكون مستوى

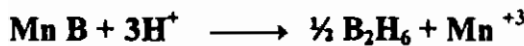
الرابضتين الجسريتين عمودياً على المستوى الذى يحتوى على الروابط الطرفية BH_2 كما فى الشكل التالى :



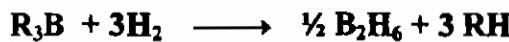
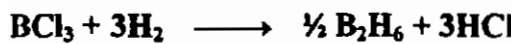
تحضير ثنائى البوران :-

تمت دراسة تحضير ثنائى البوران B_2H_6 بصورة موسعة جداً لأهميتها الخاصة بإعتباره المادة الأولية لتحضير هيدريدات البوران المتعددة الأخرى ، وتعتمد طريقة التحضير على كمية المادة المطلوبة . كما تعتمد على درجة نقاوة المركب المراد تحضيره وتوجد طرق عامة لتحضيره . فى الطرق الثلاث الاولى تتكون الروابط $B-H$ بتفاعل مركبات البوران مع البروتونات ، أو بالتفاعل مع الهيدروجين الجزيئى ، أو بالتفاعل مع أيون الهايدريد أما فى الطرق الثلاث الخيرة فتحتوى احدى المواد المتفاعلة على BH_3 والذى يتم اطلاقه أما بالتفاعل مع البروتون أو بالتحلل الكهربائى أو بتكوينه مركباً تناسقياً أو بواسطة التكمسير الحرارى **Pyrolysis** وفيما يلى نماذج للتفاعلات المتبعة فى هذه الطرق :

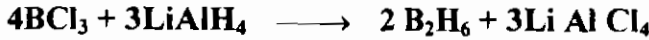
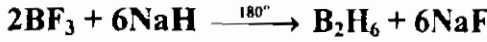
التفاعل مع البروتون :



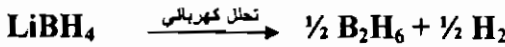
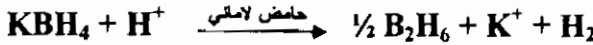
التفاعل مع الهيدروجين :



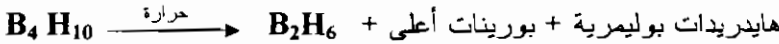
التفاعل مع أيون الهيدريد :



إزالة أيون الهيدريد من أيون البوروهيدريد BH_4^- أما التفاعل مع البروتون أو بواسطة التحلل الكهربائي ، أو مع ثلاثي فلوريد البورون في محيط لا مائي مثل ثنائي ايثيلين يلا يكون ثنائي مثيل ايثر (DGDE)



التكسير الحرارى للبورينات العالية :

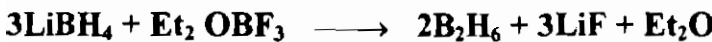


تكسير البورينات العالية يتكوين مركبات تناسقية:

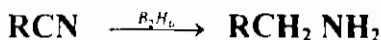
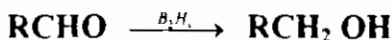


لقد حضر ثنائي البوران وذلك بواسطة التحلل المائي لبوريد المغنيسيوم والذي يلحق بالتكسير الحرارى للديبكا بورين الناتج عن التحلل المائي .

وقد أمكن ادخال تحسينات على طرق التحضير بواسطة التفاعل



بهذا التفاعل يمكن الحصول على ثنائي البوران بدرجة عالية من النقاوة تتراوح بين 90 إلى 59% ولقد وجد أن ثنائي البوران كاشف مهم في تحضير البورانات العضوية إضافة لاستخدامه في عمليات اختزال بعض المجموع العضوية كما فى التفاعلين :



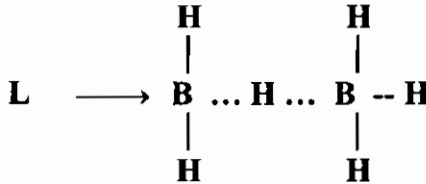
ويعد ثنائي البوران مصدراً رئيسياً لتحضير كثير من البورينات العالية . وقد تمت دراسة المذيبات وقد عرف منذ زمن قديم أن النواتج من التكسير الحرارى له تحت ظروف مختلفة من درجات الحرارة والضغط والزمن وفعالية المذيب . وقد عرف منذ زمن قديم أن النواتج من التكسير الحرارى هذا تحت ظروف معتدلة تشمل بصورة رئيسية الهيدورجين ورباعى البوران وخماسى البوران وعاشرى البوران وبعض المكبات الصلبة غير المتطايرة ويمكن التحكم فى ظروف التفاعل لتفضيل الحصول على مركب المطلوب بنسبة كبيرة نون الآخر .

وتفاعل ثنائي البوران مع كثير من المركبات اللاعضوية والعضوية وفى احيان كثيرة عند درجة الحرارة العادية أو دونها . وتعزى فعالية ثنائي البوران إلى الفة البورون الشديدة نحو الفلز والأكسجين والنايتروجين والفوسفور . وتصنف تفاعلاته بصورة عامة إلى :

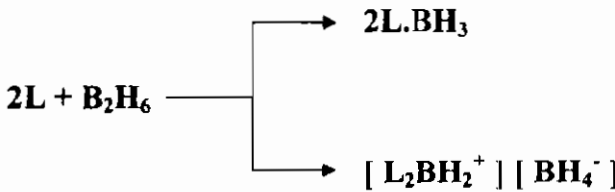
1. تكوين مركبات الإضافة
2. تفاعلات الاستبدال
3. الإضافة إلى الروابط غير المشبعة
4. تفاعلات الاختزال

تكوين مركبات الإضافة :-

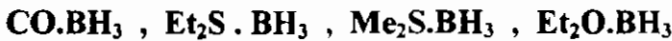
يتفاعل ثنائي البوران أحيانا مع بعض الليجندات مكوناً معها مركبات إضافة ومن هذه الليجانندات البيريدين وثالث اثيل امين Et_3N والامونيا ومثيل أمين $MeNH_2$ وثالث مثيل أمين Me_3N ويوصف تركيب المركبات الناتجة بالصيغة :



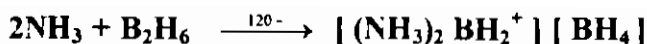
ويمثل الحرف L إحدى تلك الليجانندات وفي بعض الاحيان يذهب التفاعل إلى أبعد من ذلك بارتباط جزيئة أخرى من الليجانند ويحتمل أن ترتبط جزيئة الليجانند الثانية بنفس ذرة البوران أو بذرة البورون الثانية .



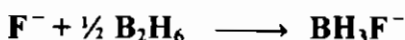
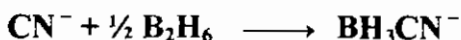
ويلاحظ أن تفاعل جزيئة الليجانند الثانية مع ذرة البورون الثانية يؤدي إلى انشطار جزيئة ثنائي البوران بصورة متناظرة إلى المجموعتين BH_3 ومن أمثلة مركبات الإضافة التي يحصل عليها بهذه كيفية نذكر:



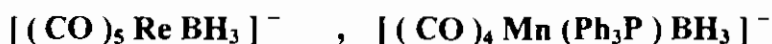
أما إضافة جزيئة الليجانند الثانية إلى نفس ذرة البورون فتؤدي إلى انشطار جزيئة ثنائي البوران بصورة غير متناظرة وكمثال على هذا التفاعل نذكر تفاعل الأمونيا مع ثنائي البوران :



وتتفاعل مع ثنائي البوران أيضاً ليجاندات أيونية سالبة كما يلي :

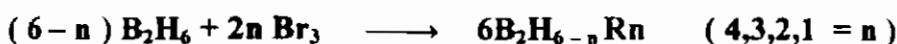


كما يتفاعل ثنائي البوران مع الأيونات السالبة لكاربونيولات الفلزات وقد امكن وصف المركبات الأيونية الناتجة مثل :

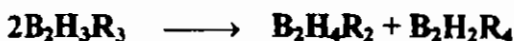


تفاعلات الاستبدال :-

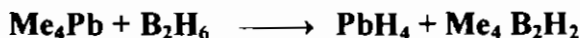
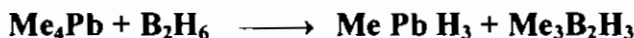
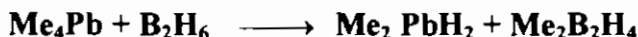
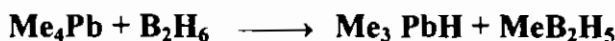
يمكن التعويض عن ذرات الهيدروجين الطرفية في جزيئة ثنائي البوران كلياً أو جزئياً ببعض الجزيئات العضوية ، غير أنه لا يمكن التعويض عن ذرتي الهيدروجين الجسريتين ما لم يؤدي الأمر إلى كسر هاتين الرابطين ، أو ما لم يؤدي ذلك إلى تكوين جسرين أقوى منهما .



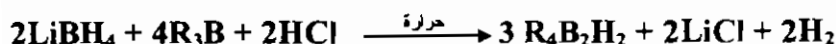
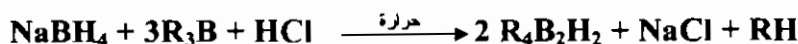
وقد سجلت هذه التفاعلات في بادئ الامر مع مركبات الميثيل ، وهي تعد طريقه مهمة وسهلة لتحضير المشتقات العضوية لثنائي البورون . وقد تعانى بعض المشتقات العضوية الناتجة تجزؤاً كما يلي :



إلا أن هذا التجزؤ بطئ في أحيان كثيرة بحيث ينتج فصل المركبات العضوية المطلوبة ويمكن بطريقة بديلة الحصول على المشتقات العضوية لثنائي البوران أن يتم نقل المجموعة العضوية إليه بواسطة بعض المركبات الفلزية كما يلي :

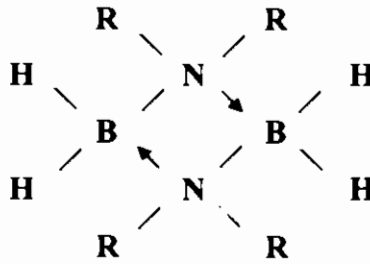


وبنفس هذه الطريقة يمكن نقل مجموعة الفينيل ($\text{CH}_2=\text{CH}$) من المركب $(\text{CH}_2=\text{CH})_4\text{Pb}$ إلى ثنائي البوران للحصول على بعض المشتقات العضوية الأخرى . ويمكن الحصول على الكيلات ثنائي البوران أيضاً بالاختزال المباشر مع الايون BH_4^- لكن مثل هذه التفاعلات لا تتضمن في بادئ الأمر تعويضاً في ثنائي البوران . والمشتقات الأمينية لثنائي البوران هي مركبات تنتج من التعويض عن ذرة الهيدروجين الجسرية في ثنائي البوران :



وإن المجموعة الجسرية البديل B-N-B هو أقوى من المجموعة B-H-B المستعاض عنها .

أما التعويض عن المجموعة الجسرية B-H-B الثانية في ثنائي البوران فيعطى مركبات ثنائية الجزيئة من ثاني الكيل امينوبورنيات صيغتها $(\text{R}_2\text{NBH}_2)_2$ والتي تحتوى على المجموعة الحلقية الرباعية B_2N_2



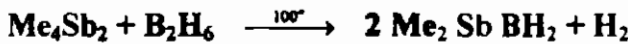
والمركبات المماثلة ، التي يكونها ثنائي البوران مع مركبات الفوسفور مثل ثنائي الكيل فوسفينوبورينات فلا توجد بهيئة دايمر وانما توجد على درجة كبيرة ثلاثية الجزئية $(Me_2PBH_2)_3$ وعلى درجة أقل بهيئة رباعية الجزئيات وتحضر مركبات الفوسفور هذه عدة من ازالة الهيدروجين بفعل الحرارة على مركبات الإضافة المتكونة من البورين BH_3 وثنائي الكيل فوسفين R_2PH كما يلي :



وتحضر مركبات الزرنيخ المماثلة بنفس الطريقة لكنها تتحرزأ بالتسخين بسرعة

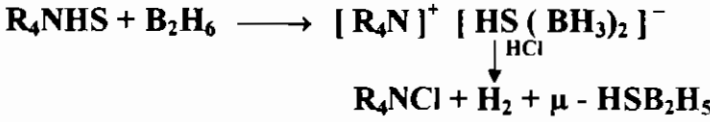


والمركب Me_2SbBH_2 ذو هيئة احادية الجزئية ويحضر مباشرة من تفاعل ثنائي البورون مع Me_4Sb_2 كما يلي:

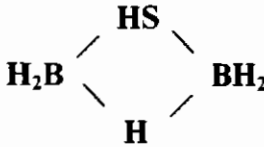


ويتفاعل ثنائي البوران بسهولة مع مركبات تحتوي على عناصر من المجموعة السادسة لكن المركبات المحتوية على الأوكسجين تؤدي إلى تكوين مشتقات للبورين BH_3 أما التحلل المائي فيؤدي إلى تكوين حامض البوريك $B(OH)_3$ وتفاعل

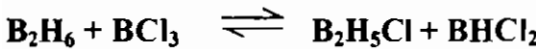
المركبات المحتوية على الاوكسجين مع ثنائي البوران المعروض مجاميع الكيلية يؤدي إلى تكوين حامض البورونيك $RB(OH)_2$ وحامض البورينيك R_2BOH وقد أمكن كذلك تحضير مركب يحتوى على مجموعة المركبتان بشكل مجموعة جسمية كما يلي :



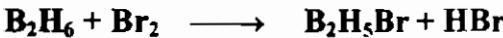
والمركب الأخير ذو تركيب نذكره أدناه



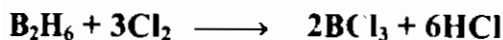
ويتفاعل ثنائي البوران مع مركبات تحتوى على عناصر من المجموعة السابعة . لكن التفاعل مع هذه المركبات يحدث بالتعويض عن ذرة هيدروجين طرفية فقط . وقد أمكن فصل مركبات مثل B_2H_5Cl , B_2H_5Br , B_2H_5I أما المركب B_2H_5F فغير معروف . ومن أقل هذه المركبات استقراراً هو المركب B_2H_5Cl وقد أمكن تحضيره بالتفريع الكهربائي لثالث كلوريد البورون بوجود مزيد من الهيدروجين . وعلى ذكر تفاعلات التعويض بتفاعل BCl_3 مع ثنائي البوران لتكوين المركب B_2H_5Cl وفقاً للتوازن التالى:



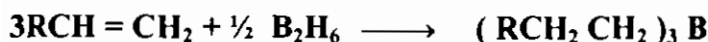
ويحضر المركب B_2H_5Br بكل سهولة من تفاعل BBr_3 مع ثنائي البوران بنفس الطريقة السابقة والمركب B_2H_5Br هو المركب الوحيد من بين هذه المركبات والذي يمكن تحضيره بالتفاعل المباشرين البروم وثنائي البوران كما يلي :



ووجد أن الكلور فعال جداً في تفاعله ثنائي البوران ولا ينتج عن هذا التفاعل

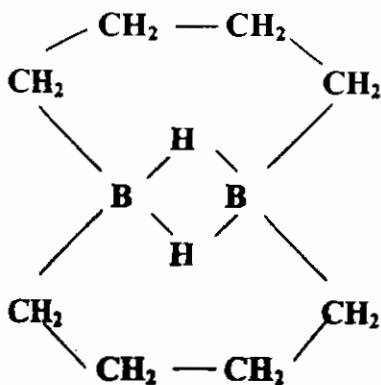


وأنما يستعمل ثنائي البوران بصورة واسعة جداً في تخليق المركبات العضوية إذا يمكن لجزيئة ثنائي البوران أن تضيف نفسها وبسهولة إلى الأوليفينات في درجة حرارة الغرفة لتكوين المركبات العضوية للبوريات :

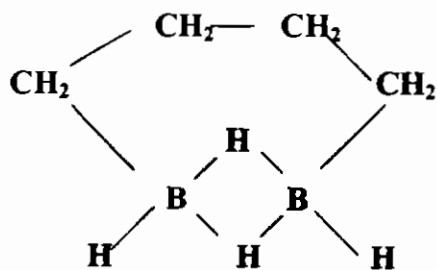


وتحصل عملية الإضافة في الموقعين أي بعكس إضافة ماركونيكوف والأوليفينات المحتوية على رابطتين مزدوجتين متبادلتين تتفاعل عند موقعي هاتين الرابطتين على الرغم من أن الأنظمة المقرونة أقل فعالية لهذا التفاعل ، وبصورة خاصة المركبات ذات الحلقات الأروماتية .

والاسيتيلينات فعالة لهذا التفاعل إذا تحصص الإضافة إليها مرتين بسبب وجود الرابطة الثلاثية ونذكر مثالا على تفاعل الروابط المزدوجة المقرونة التفاعل مع البيوتاديين . حيث يتفاعل مع ثنائي البوران بنسبة 1:1 ليعطى المركب (أ) أو يتفاعل بنسبة 1:2 ليعطى المركب (ب) .

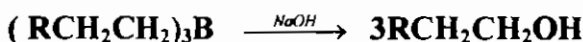
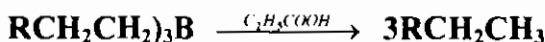


(ب)

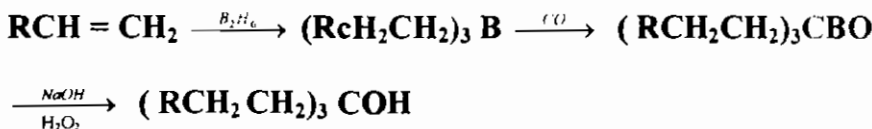


(أ)

وتتجلى أهمية هذه التفاعلات بسهولة الحصول على المركبات العضوية للبورينات والتي يمكن أن تستعمل فيما بعد فى تفاعلات تخليقية مختلفة فإذا عوملت مثل هذه المركبات مع حامض كربوكسيلي لا مائى لغرض إدخال بروتون إليها يتكون عن هذا التفاعل هيدروكربون مشبع وإذا عوملت مع محلول قاعدى من بيروكسيد الهيدروجين يتكون كحول اولى وكلا المركبين الناتجين عن التفاعلين الاخيرين يحتويان على نفس عدد ذرات الكربون الموجود فى الاوليفين المتفاعل مع ثنائى البوران كما يلى :



وتتفاعل المركبات العضوية للبورينات مع أول أكسيد الكربون وينتج عن أكسدة ناتج التفاعل بواسطة بيروكسيد الهيدروجين القاعدى كحولات ثالثية

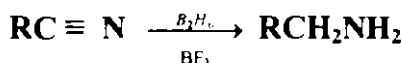
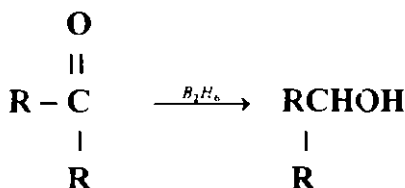
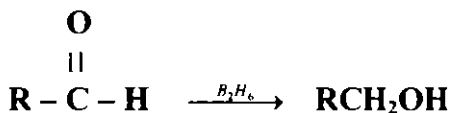


وبالنظر إلى هذا التفاعل أن المجموعة العضوية المتصلة بذرة اليورون قد انتقلت إلى ذرة الكربون العائدة لجزئية أول أكسيد الكربون

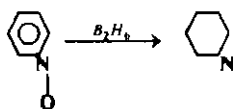
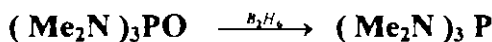
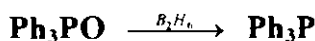
تفاعلات الاختزال :

تعد جزئية ثنائى البوران كاشفا الكتروفيليا مختزلا وهذه الجزئية تفضل مهاجمة الجزيئات الأخرى عند المواقع ذات الكثافة الالكترونية العالية . تختزل الاوليفينات والاسيتيلينات بواسطة ثنائى البوران إلى هيدروكربونات مشبعة بإضافة نرتى هيدروجين أو اربع ذرات هيدروجين على التوالى دون أن تكسر الرابطة 2-2 . وإذا كانت الرابطة مستقطبة (مزوجة أو ثلاثية) فإن مجموعة البوريل BH_2 تضيف نفسها إلى الموقع الغنى بالكثافة الالكترونية (أى إلى ذرة الأوكسجين فى

مجموعة الكربون إلى وإلى ذرة النيتروجين في مجموعة السيانيد ، بحيث يؤدي تفاعلها مع حامض بعد ذلك إلى تحول الألددهايدت إلى كحولات أولية ، والكيتونات إلى كحولات ثانوية . ويقوم ثنائي البوران بوجود ثالث فلوريد البورون باختزال مجموعة الكربونيل $C = O$ اختزالاً تاماً إلى CH_2 ومجموعة السيانيد في $RC \equiv N$ مثلاً إلى الامينات RCH_2NH_2 .



وثنائي البوران أيضاً يقوم بعملية الاختزال بإزالة ذرة أوكسجين



رباعي البوران B_4H_{10} :-

هو سائل أو غاز عديم اللون يطفئ في درجة حرارة الغرفة ، وهو ذو رائحة غير مقبولة ينصهر في درجة حرارة -120 مئوية وهو ذو كثافة منخفضة بحيث يطفئ

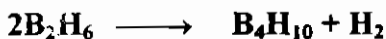
على سطح الماء البارد ويعانى تحللاً بطيئاً ، ينوب فى البنزين وفى ثانى كبريتد الكربون وأمكن معرفة تركيبه الجزيئى من دراسة حيود الأشعة السينية فى درجات الحرارة المنخفضة .

وتبين أنه يوجد فى الجزيئة اربع مجاميع جسمية من ذرات الهيدروجين ، غير أن هذه الجسور أقل تناظراً فى ثنائى البوران . تحمل ذرة البورون الثانية وكذلك الرابعة زوجاً من ذرات الهيدروجين الطرفية ، أما ذرتا البورون الأولى والثالثة فتحمل كل منهما ذرة هيدروجين طرفية واحدة وتوجد مباشرة بين ذرتى البورون الأولى والثالثة .

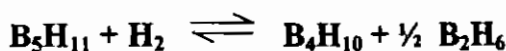
تحضيره :-

يحضر النترابورين كما يلى :

يكتف كيلو جرام واحد من ثنائى البوران فى أنبوبة أسطوانية الشكل تحت ضغط 150 جو وتحفظ لمدة عشرة أيام فى درجة حرارة 25 مئوية وبعدها تبرد إلى درجة حرارة 78 مئوية ويختزل الضغط إلى 3.5 جو وذلك بالسماح لبعض الهيدروجين وثنائى البوران بالهروب ثم تقطر المادة المترسبة تجزئياً للحصول على -175جرام من النترابورين وبهذه الطريقة يمكن استرداد ما بين 800-900 جرام من ثنائى البوران :



إما إذا الحصول على كميات قليلة من رباعى البوران فتمتعلم طريقة التهشيم الحرارى لخماسى البوران لمدة عشر دقائق وفى درجة الحرارة 100 مئوية بوجود الهيدروجين .

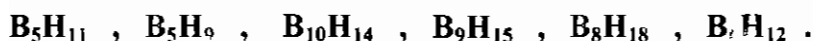


أما استمرار التكسير الحرارى فيؤدى إلى تكوين خماسى البوران وعاشرى البوران .

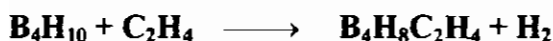
ويحصل على رباعى البوران أيضاً عندما يمكن التحكم فى التحلل المائى لخماسى البوران فى حالته الغازية عند ضغط يتراوح بين 15-50 ملم زئبق وفى درجة حرارة تقع بين درجة الصفر المئوى و25 مئوية ولمدة دقيقة واحدة :



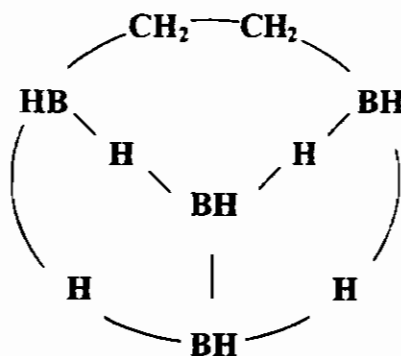
يتجزأ السترايورين فى درجة حرارة الغرفة إلى ثنائى البوران والهيدروجين أما هى الدرجات الحرارية المعتدلة فيشتمل ناتج تجزئته مجموعة من الهيدريدات على



ويحصل على مشتقاته الاكيليية مثل $2\text{-MeB}_4\text{H}_9$ وذلك بالسعوض عن ذرتى الهيدروجين الطرفيتين لذرتى البورون الثانية والرابعة فى رباعى البوران بالتفاعل مع ثانى مثيل الزئبق وتستطيع جزيئة الاثيلين أن تضيف نفسها إلى رباعى البوران بوجود ALCL_3 لتفعل المركب $\text{B}_4\text{H}_8\text{C}_2\text{H}_4$:



وللمركب الأخير الصيغة التركيبية التالية :

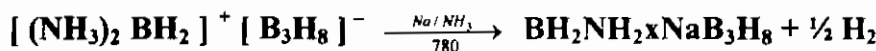


لا يشتعل رباعي البوران النقي في الهواء غير أن حرقه يؤدي إلى تكوين ثنائي البوران والهيدروجين و $H_2B_2O_3$ ويتحلل تحللاً مائياً بطيئاً يؤدي إلى تكوين حامض البوريك كما أن تفاعله مع الكحول الايثيلي يؤدي إلى تكوين $B(OEt)_3$

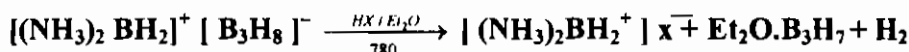
ويتفاعل البروم مع رباعي البوران في غضون 12 إلى 18 ساعة وعند درجة حرارة -15 مئوية ليعطي المركب $2-BrB_4H_9$ ويتفاعل مع HCL ببطء وبوجود $AlCl_3$ ليعطي BCl_3 ويتفاعل مع الأمونيا أحدي قواعد لويس القوية ليعطي المركب $[B_3H_8] [(NH_3)_2BH^+]$:



وعند معاملة المركب الناتج مع الصوديوم بوجود الأمونيا في درجة حرارة -78 مئوية يحصل التفاعل الآتي :-



أما عند معاملته مع حامض معدني بوجود الاثير فيحصل التفاعل الآتي :



البنتابورين B_5H_9 :-

هو مركب ذو فعالية كبيرة وهو سائل متطاير وينجمد في درجة حرارة 46.8 مئوية ويغلي في درجة حرارة 60 مئوية . وقد أمكن تحديد تركيبه الجزيئي بواسطة حيود الاشعة السينية والحيود الالكتروني . تترتب ذرات البورون في رؤوس هرم رباعي القاعدة ويتصل بكل منها ذرة هيدروجين طرفية . وتحتوي جزيئه على أربعة جسور من ذرات الهيدروجين تربط بين ذرات بورون القاعدة .

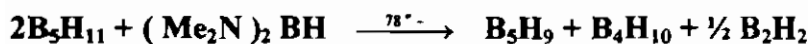
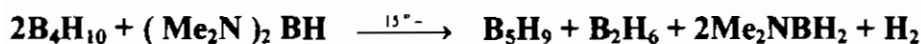
تحضيره :-

بواسطة التكسير الحرارى لثنائى البوران أما تحضيره على النطاق الصناعى فيتم بمزج ثنائى البوران مع خمسة أضعاف حجمه من الهيدروجين ويسخن المزيج عند ضغط لا يقل عن ضغط جوى واحد ثلاث ثوانى وفى درجة حرارة 250 مئوية أو لمدة 15 ثانية فى درجة حرارة 250 مئوية حيث يتحول 30% من ثنائى البوران إلى خماسى البوران ويحضر خماسى البوران أيضاً من انخال بروتون إلى الأيون $B_5H_8^-$.

وخماسى البوران هو احد نواتج إضافة البروتون إلى الأيون $B_3H_8^-$ أو إلى الأيون B_9H_{14} وذلك بواسطة حامض الفوسفوريك المتعدد فى إناء مفرغ . تعمل مركبات الإضافة LB_3H عاملاً مساعداً على تحويل رباعى البوران إلى خماسى البوران كما يلى :

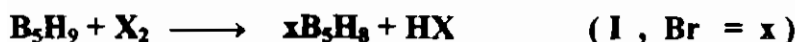


كما يعمل المركب $(Me_2N)_2BH$ عاملاً مساعداً أيضاً على تحويل رباعى البوران أو خماسى البوران إلى خماسى البوران كما يلى :



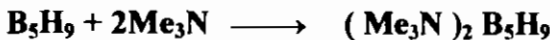
تفاعلاته الكيميائية :

يتفاعل مع الهالوجينات مباشرة ويحصل التعويض عند ذرة الهيدروجين المتصلة بذرة البورون فى قمة الهرم الرباعى كما يلى :

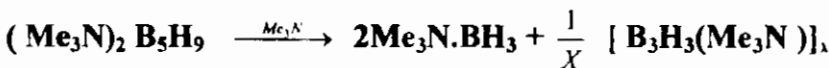


والمركب المائل الناتج من تفاعل خماسى البوران مع الكلور يحضر فى درجة
الصفى المنوى بوجود BCL_3 , $AlCl_3$ ويتفاعل خماسى البوران مع هاليدات الكيلى
ويحصل تعويض مجاميع الاكسيل عند قمة الهرم الرباعى . وعند هذا الموقع أيضاً
تتفاعل الاوليفينات بوجود $AlCl_3$.

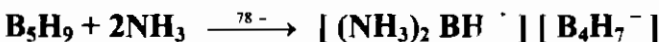
ويتفاعل مع بخار الكربون مكونا الكربورينات ذات الصيغ الكيمائية $C_2B_5H_7$
, CB_5H_7 ويكون مركب إضافة بتفاعله مع ثالث مثيل امين كما يلى :



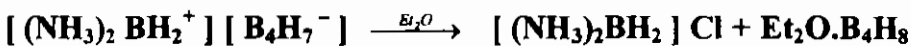
أما وجود زيادة من ثالث مثيل امين فتؤدى إلى تجزؤ المركب الناتج من
التفاعل السابق وتكون مركبات إضافة أخرى كما يلى :



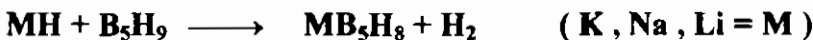
ويتفاعل خماسى البوران مع الأمونيا لتكوين المركب الأتى :



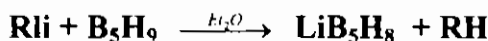
ويتفاعل المركب الأخير مع HCl بوجو الايثر كما يلى :



وتتفاعل هايدريدات العناصر القلوية مع خماسى البوران إذا يتحرر الهيدروجين
وتتكون أملاح للأيون $B_5H_8^-$ كما يلى:



ويتفاعل مثيل ليثيوم أو بيوتيل ليثيوم بطريقة مشابهة كما يلي :

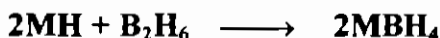


البوروهيدريدات :-

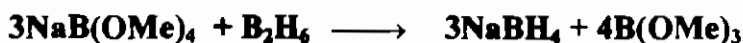
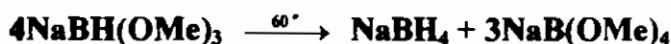
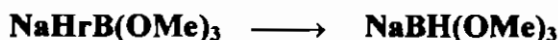
وهي من المشتقات المهمة للبورفيات وقد استعملت بصورة رئيسية في تحضير كثير من المركبات المعقدة والمركبات العضوية . وأيون البور . وهيدريد BH_4^- كاشف نيوكليوفيلي يهاجم الجزيئات التي يتفاعل معها عند المواقع ذات الشحنة الالكترونية وهو مادة مختزلة إذ يقوم بتجهيز أيون الهيدريد H^- في الكيمياء اللاعضوية والعضوية بوروهيدريدات العناصر القلوية MBH_3 لها أهميتها في كثير من التفاعلات الكيميائية وهي عبارة عن مركبات صلبة مائياً ببطء في الهواء وتقل قابلية تحللها المائي بازدياد الوزن الذري للفلز .

تحضيرها :-

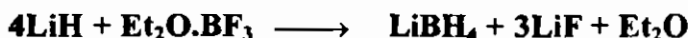
بالاتحاد المباشر بين هايدريد الفلز وثنائي البوران في محاليل ايثرية :



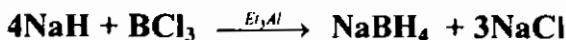
ويعد بوروهيدريد الليثيوم اسهل تحضيراً بهذه الطريقة وفي درجة حرارة الغرفة أما بوروهيدريد الصوديوم فيحضر بوجود ثالثا مثيل بورات كما يلي :



من تفاعل هايدريد الفلز مع ثالث فلوريد البورون الايثرى كما يلي :



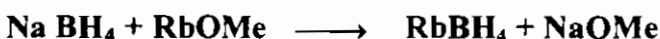
وتحضر بهذه الطريقة جميع بوروهيدريدات العناصر القلوية ويمكن الاستعاضة عن ثالث فلوريد البورون بثالث كلوريد البورون كما يلي :



ويمكن أن يحصل التفاعل بالاتحاد المباشر بين العنصر القلوي وثالث هاليد البورون بوجود الهيدروجين كما يلي :



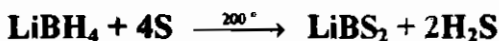
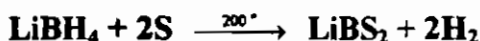
من تفاعل بعض البوروهيدريدات فى المحاليل المائية الكحولية والقاعدية كما يلي :

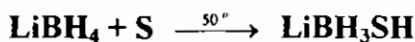


ويفضل استعمال هذه الطريقة لتحضير بوروهيدريدات البوتاسيوم والروبيديوم والسيزيوم وذلك لأن أملاح هذه العناصر أقل نوبانا فى المحلول المائى من أملاح الليثيوم والصوديوم .

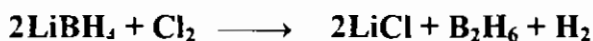
تفاعله الكيميائية :-

تشتعل فى الهواء عند الدرجات الحرارية العالية ويكون للناتج النهائى لاشتعالها ميتالورات لفلز MBO_2 ويعتمد تفاعلها مع الكبريت على نسبة المولد المتفاعلة ونوع المذيب ودرجة الحرارة كمايلي:

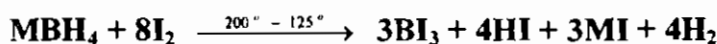




ويتفاعل بوروهيدريد الليثيوم مع الكلور في درجة حرارة -60 مئوية كما يلي :

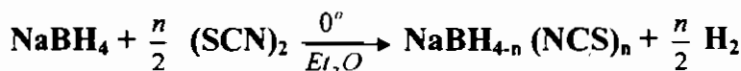


أما البروم فلا يتفاعل مع NaBH_4 دون درجة 80 مئوية ، غير أنه يتفاعل بشدة مع KBH_4 في درجة حرارة الغرفة مكوناً KBr ، B_2H_6 ، HBr وكميات قليلة جداً من BBr_3 أما اليود فيكون مع هذه البوروهيدريدات BI_3 بصورة رئيسية .



وتتفاعل الهالوجينات البينية لتعطى البوروهيدريدات المعوضة جزئياً

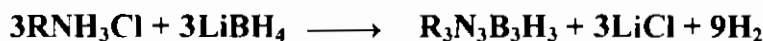
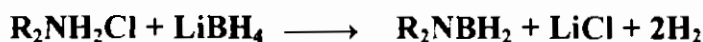
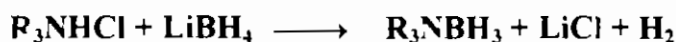
كما يلي :



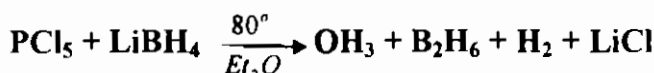
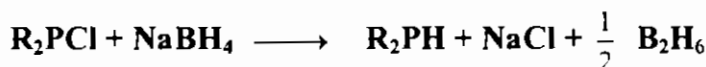
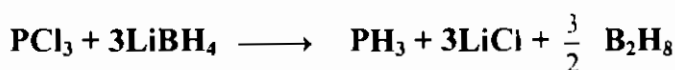
ويعتمد تفاعل بوروهيدريدات العناصر القلوية مع هاليدات الأمونيوم على مقدار التعويض في جذر الأمونيوم. وعندما يكون جذر الأمونيوم تام التعويض تتكون بوروهيدريدات جذر الأمونيوم تام التعويض كما يلي :



ومع جذر الأمونيوم المعوض جزيئاً تحصل التفاعلات الآتية .



وتتفاعل مركبات الفوسفور الثلاثى التكافؤ مع بوروهيدريدات العناصر القلوية ، ويكون عن هذه التفاعلات الفوسفين PH_3 والفوسفين المعوض ومركبات إضافة أخرى . أما مركبات الفوسفور الخماسى التكافؤ فيختزل بها الفوسفور إلى حالة التأكسد +3 كما يلى :



وتتحلل بوروهاريدات العناصر فى المحلول المائى ببطء عندما يكون الاس الهيدروجينى $\text{pH} > 7$ وبسرعة عندما تكون $\text{pH} < 7$ إذا يتحلل LiBH_3 مبدئياً بسرعة عند درجة حرارة 20 مئوية غير أن معدل تحلله المائى يتضاعف بسبب ازدياد قيمة pH كما يلى :



ونى للمحلول الحامضى يمثل التحلل المائى بالمعادلة التالية :



وتتفاعل هذه البوروهيدريدات مع مركبات العناصر الانتقالية حيث يقوم الأيون BH_4 بتجهيز أيون الهايدريد الذى يقوم باختزال حالة تأكسد العنصر الانتقالي إلى حالة تأكسد أقل ويتكون عن التفاعل فى بعض الاحيان مركبات هايدريدية معقدة مثل $[Ni(cn)_3](BH_4)_2$ و $[Co(NH_3)_2](BH_4)_2$ و $[Co(NH_3)_6](BH_4)$ و $Mn(CO)_5BH_4$ اما التفاعل مع برمنجنات البوتاسيوم فيمثل بالمعادلة :



الكاربورينات :-

تشكل هذه المركبات تطوراً كبيراً جداً فى كيمياء هايدريدات البورون فى وقتنا الحاضر . وهى عبارة عن مشتقات لهايدريدات البورون تتكون باحلال ذرة كربون أو أكثر فى الهيكل الذى تكونه ذرات البورون دون أن يحدث ذلك تغيراً فى التركيب الجزيئى أو الالكترونى لهايدريدات البورون وذلك لأن ذرة الكربون تعد نظيراً الكترونيا للأيون B^- كما هى نظير الكترونى أيضاً لذرتى البورون والهيدروجين المترابطين معاً فى رابطة $B - H$ واغلب الكاربورينات المعروفة مشتقة من هايدريدات البورون ذات الصيغ العامة التالية :



وتوجد من الكاربورينات ثلاثة اصناف رئيسية هى :

1. الصنف المسمى Closo والصيغة العامة لمركبات هذا الصنف هى $CaB_{n-a}H_{n-a+2}$ واكثر هذه المركبات معرفة هى تلك التى تكون فيها a مساوية إلى 2 أى $C_2B_{n-2}H_n$ وإذا استبدلت إحدى أو كلنا ذرتى الكربون بالنظير الالكترونى B نحصل على التسالى على المركبات $CB_{n-4}H_n$ و $B_nH_n^{-2}$ وإذا استبدلت إحدى ذرتى الكربون بنظيرها الالكترونى BH تتكون مجموعة المركبات ذات الصيغة $CB_{n-4}H_{n+4}$ وجميع هذه المركبات ذات تركيب جزيئى يشابه التركيب الجزيئى للهايدريدات B_nH_{n+2} .

2. الصنف المسمى **Nido** والصيغة العامة لمركباته هي : $C_nB_{n-2}H_{n+4}$ ومن الممكن استبدال ذرة الكربون بأحد النظيرين الألكترونيين **BH** أو **B** لينتج عن ذلك مركبات تشابه في تركيبها الهائريد B_nH_{n+4} فعندما تكون $6=n$ نحصل على مجموعة من المركبات ذات تركيب يشبه تركيب الهائريد B_6H_{16} وهذه المركبات هي :



3. الصنف المسمى **Arachno** ومركبات هذا الصنف أقل انتشاراً من مركبات الصنفين السابقين أما الصيغة العامة لهذه المركبات فهي : $C_nB_{n-2}H_{n+6}$ ومن المركبات تشابه في تركيبها الهائريد B_nH_{n+6} فمثلاً يعزى الكاربورين $C_2B_7H_{13}$ إلى الهائريد B_9H_{15} وإلى أيون الهائريد B_9H_{14} .

تحضير الكاربورينات :

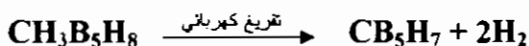
من مركبات الصنف **Nido** المرونة $C_2B_3H_2$ -2 أو هو نظير الكتروني للهائريد B_5H وأربعة مركبات أخرى تتأطر الكترونيا الهائريد B_6H_{10} وهي $2-CB_5HG$, $4.5-C_3B_4H_8$, $2.3.6-C_3B_3H_7$, $3.4.5.6-C_4B_2H_6$ اغب هذه المركبات ومشتقاتها الألكيلية من تفاعل البورينات مع المركبات الأستيلينية تحت ظروف أكثر اعتدالاً من تلك الظروف التي تستعمل في تحضير كاربورينات الصنف المسمى **Closo** يتفاعل الهائريد B_5H_9 مع الأستيلين عند درجة حرارة 215°C لتكوين الكاربورين $C_2B_4H_8$ (بنتاج مقداره 40%) وبضعة مشتقات مثيلية $2-CB_5H_9$.

أما في درجة حرارة 450°C مئوية أو عند ارسال تفريغ كهربائي تكون كاربورينات صغيرة الحجم من الصنف **Closo** وبطريقة مماثلة يتفاعل رباعي البوران وخماسي البوران ببطء مع الأستيلينات بين درجتى حرارة $25-50^\circ\text{C}$ مئوية لتكوين مشتقات **do** . أما في درجة حرارة 100°C مئوية فيكون التفاعل ذا طبيعة انفجارية وتنتج عنه كاربورينات الصنف **Closo** .

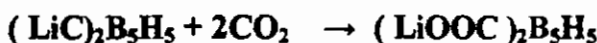
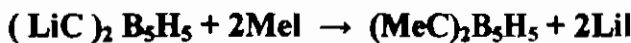
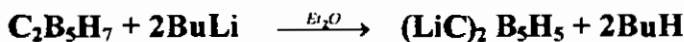
ويتفاعل B_5H_9 السائل مع $LiC=CMe$ ليعطى $2-EICB_5H_9$, $2-Me-2.3-C_2B_4H_8$ ووجد أن كاربورينات الصنف Closos ذات الحجم الصغيرة وذات الصيغ $C_2B_nH_{n+2}$ و CB_5H_7 تحضر بطرق مختلفة نذكر منها:

1. تحول كاربورينات الصنف Nido إلى الصنف Closo
2. بواسطة التفاعلات ذات الطاقة العالية بين البورينات والاسيتيلينات.
3. التكسير الحرارى أو إرسال تفريغ كهربائى لا لكيلات البورينات.
4. تفاعل البورينات مع بخار الكربون.
5. تفاعل الكيلات البورينات مع الاسيتيلينات
6. إزالة الهالوجينات من هاليدات الكيلات البورينات بواسطة العناصر القلوية.

ولا ينتج عن التفاعلات المذكورة أعلاه كاربورينات أكبر من $C_2B_5H_7$ الا بكميات قليلة جداً كما يحضر الكاربورين CB_5H_7 بإرسال تفريغ كهربائى صامت فى المركب مثيل خماسى البوران $CH_3B_5H_8$ كما يلي :

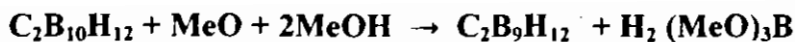


ومن اسهل الكاربورينات صغيرة الحجم تحضيراً هو المركب $C_2B_5H_7$ - 2.4 إذ يحضر بنسأته مقداره 40% بواسطة التكسير الحرارى للكاربورين $Nido-C_2B_4H_8$ وتعرف لكاربورين مشتقات كثيرة ، وتوضح التفاعلات المذكورة فى انناه بعضاً منها :

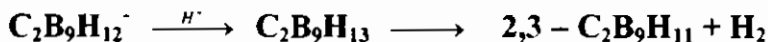


أما كاربورينات الصنف Clos متوسطة الحجم ذات الصيغة $C_2B_nH_{n+2}$ قوية

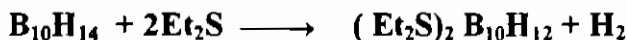
كما يلي :



وإذا أضيف بروتون إلى الأيون الناتج في هذه المعادلة ثم يسخن يحصل التفاعل الآتى :



والكاربوريين $\text{C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{12}$ Closo هو من أكثر أنواع الكاربورينات استعمالاً وله مشتقات كثيرة جداً . يمكن الحصول عليه بالتفاعل المباشر بين الاسيتيلين وعاشري البوران $\text{C}_{10}\text{H}_{14}^{14-}$ بوجود إحدى قواعد لويس ويفضل أن تكون Et_2S فى البنزين أو الايثرالديروبيلى .



وإذا سخن هذا المركب إلى درجة حرارة 470 مئوية تمثل ذرتا الكربون الموقعين 7,1 وهما الموقعان ميتا إذا سخن إلى درجة حرارة 600 مئوية فتحل ذرتا الكربون الموقعين 1, 12 وهما الموقعان بارا .

يمكن الحصول على مشتقات كثيرة لهذا الكاربوريين وذلك بالتعويض عند ذرتى الكربون فى الموقع اورثو وذلك باستبدال ذرتى الهيدروجين المرتبطتين بعدد كبير من المواد المتفاعلة .

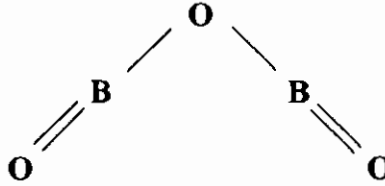
المركبات الأوكسجينية للبورون :-

يوجد البورون فى الطبيعة بشكل مركبات الاوكسو ولا يوجد مطلقاً بصورة حرة أو متحداً مع أى عنصر آخر غير الأوكسجين . وتعد كيمياء البورون مع الأوكسجين . وأن الاوكسيد الرئيسى للبورون هو ثالث اوكسيد البورون والذي يتكون

عند تسخين البورون فى الهواء أو الاوكسجين . وهو يحضر كذلك بإزالة الماء من حامض البوريك :



ولقد دلت دراسة الاطيفاف تحت الحمراء ودارسة الحيود الالكترونى أن جزيئة ثالث اوكسيد البورون تتخذ الشكل الآتى :

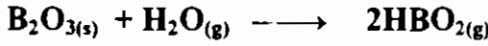


طول الرابطة B-O 1.36 انجستروم وطول الرابطة B=O 1.20 انجستروم .
أما الزاوية B-O-B فلم يمكن تحديدها بالضبط وهى تتراوح ما بين 95 إلى 125° .

ووجد أن ثالث اوكسيد البورون حامضى التأثير كليا ومنصهره نو قليلة على إذابة اغلب الاكاسيد الفلزية لتكوين الزجاج المحتوى على البورات الذى تتصف أنواع منه بألوان مميزة كما تستطيع العناصر القلوية وكذلك المغنسيوم والالمنيوم أن تختزل ثالث اوكسيد البورون إلى عنصر البورون غير النقى أما الكربون فلا يستطيع اختزال هذا الاوكسيد وحتى فى الدرجات الحرارية العالية (إذ يتكون كربيد البورون عند هذه الظروف) .

وتتفاعل الأمونيا معه فى درجة حرارة 600 مئوية ويتكون عن هذا التفاعل نايتريد البورون BN أما هايدريد الكلسيوم فيتفاعل معه فى درجات حرارية عالية ليعطى سلس بوريد الكلسيوم CaB_6

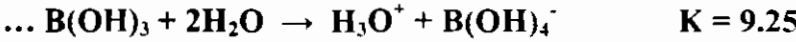
ويذوب ثالث أكسيد البورون في الماء إذابته مصحوبة بانبعاث الحرارة ،
ويتكون عن إذابته حامض البوريك $B(OH)_3$ أما مع بخار الماء فيتكون حامض
الميتابوريك $HB O_2$ كما يلي :



ومن أهم استعمالات ثالث أكسيد البورون هو في صناعة الزجاج المحتوى
على البورسلنيكات وهذا النوع من الزجاج يستعمل بصورة واسعة لأن معامل تمدده
الحرارى صغير .

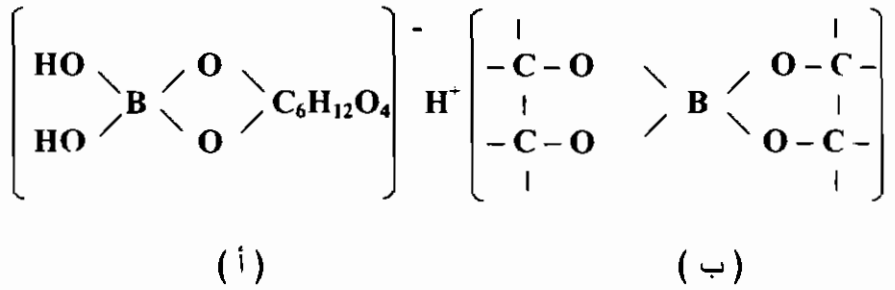
حامض البوريك :-

يحضر بمعاملة المحاليل المائية للبورات مع الأحماض المعدنية وكذلك من إذابة
ثالث أكسيد البورون في الماء وهو حامض ضعيف جداً ، احادى القاعدية ، يعمل على
تقبل أيون الهيدروكسيل من أن يعمل على أن يهب البروتون كما يلي:

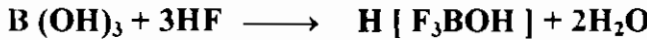


وعلى الرغم من كون حامض البوريك حامضاً ضعيفاً جداً إلا أنه يمكن زيادة
حامضيته وذلك بتكوينه لمركبات كيليتية مع أنواع معينة من الكحولات الهيدروكسيل
مثل الجليسرول أو المانيتول ، إذ بوجود مثل هذه الكحولات يعاير حامض البوريك كما
لو كان حامضاً قوياً ، حيث يزداد ثابت بمعامل يزيد عن 10^4 (أى تنخفض قيمة PK
من 9.25 إلى 5.15)

ولقد وجد أن تكوين مثل هذه المركبات يشكل اساس استعمال هذا الحامض في
الكيمياء التحليلية والمركبات الكيليتية الناتجة مبينة في الشكل (أ) مع الجليسرول
(وهو يمثل ارتباط مجموعتين كيليتين بذرة البورون) وفي الشكل (ب) مع المانيتول
(وهو يمثل مجموعة كيليتية واحدة) .



وتتفاعل محاليل حامض البوريك المائية مع أيون الفلوريد لتكوين أحماض الفلوربوريك المختلفة تتخلص هذه التفاعلات بالتكوين الربع للحامض ثالث فلوريد حامض البوريك $\text{H}(\text{F}_3\text{BOH})$ الذي يتحول ببطء إلى رابع فلوريد حامض البوريك HBF_4 كما يلي :



وتعرف الآن سلسلة كاملة من هذه الأحماض وهى $\text{H}[\text{F}_3\text{B}(\text{OH})_2]$ ، $\text{H}[\text{FB}(\text{OH})_3]$ ، $\text{H}[\text{B}(\text{OH})_4]$ إضافة إلى الحامضين المذكورين فى المعادلتين السابقتين .

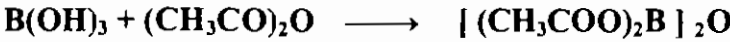
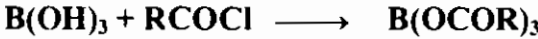
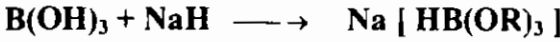
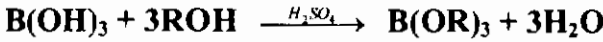
وينوب حامض البوريك فى سائل الامونيا عند درجة حرارة 25 مئوية والبيريدين (قابلية ذوبانه مول واحد فى كل لتر درجة حرارة 25 مئوية) والدايوكسان (قابلية ذوبانه 0.21 مول فى كل لتر عند درجة حرارة 25 مئوية) والكحول الميثيلى وحامض الكبريتيك . وتفاعله مع حامض الكبريتيك يمثل بالمعادلة :



كما يتفاعل مع الحامض $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7$ معطياً حامض الكبريتيك كما يلي :



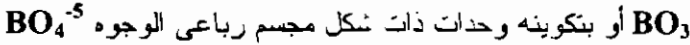
وفيما يلي نماذج أخرى من تفاعلاته :



البورات :-

وهي مركبات ذات تركيب معقد . والقواعد التركيبية التي تنظم الارتباط الكيميائي في بورات الفلزات فيمكن تلخيصها بما يأتي :

1. يرتبط البورون تناسقياً مع الأوكسجين أما بتكوينه وحدات ذات شكل مثلث مستو



2. تعرف للبورات وحدات بنائية متعددة ، منها وحدات أحادية النواة (أى تحتوى على ذرة بورون واحدة) ووحدات ثنائية النواة وأخرى ثلاثية النواة وأخرى رباعية النواة وهناك وحدات خماسية النواة أيضاً .

3. الوحدة التركيبية الأساس في البورات متعددة النواة ($n > 3$) عبارة عن حلقة ذات

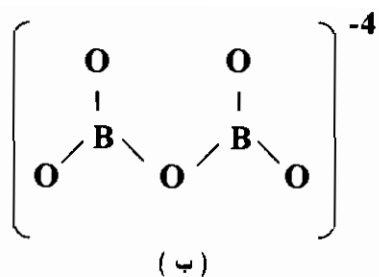
ثلاث متعاقبة من البورون والأوكسجين.يمثل الشكل التالي التركيب الجزيئى

لأنواع البورات المختلفة فالشكل (أ) يمثل تركيب البورات أحادية النواة مثل

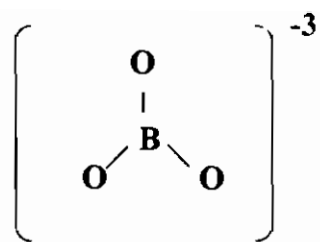
بورات العناصر القلوية الترابية النادرة وبورات المغنيسيوم $\text{Mg}_3(\text{BO}_3)_2$

وبورات البريليوم القاعدية $\text{Be}_2(\text{OH})\text{BO}_3$ وبورات الكوبلست $\text{CO}_3(\text{BO}_3)_2$

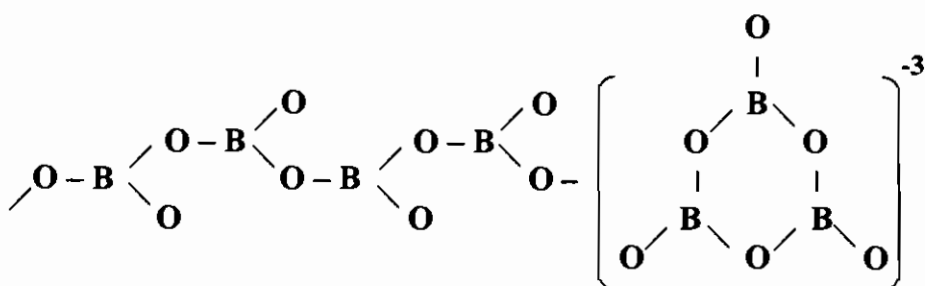
وحامض البوريك B(OH)_3 .



(4)

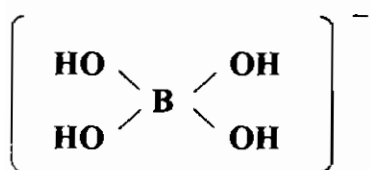


(1)

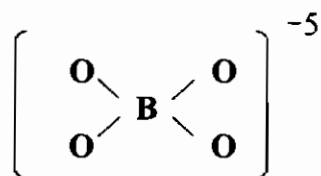


(2)

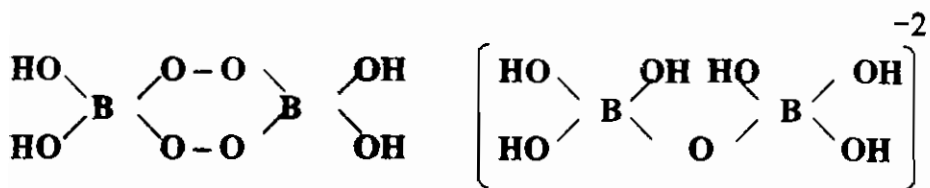
(3)



(5)



(4)



(5)

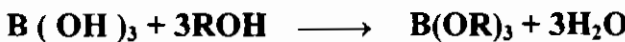
والشكل (ب) يمثل وحدات بنائية ثنائية النواة $B_2O_5^4$ ومن أمثلة هذه البورات النواة $B_3O_6^3$ ومن أمثلة مركباتها ميتابورات الصوديوم $NaBO_3$ وميتابورات البوتاسيوم KBO_2 والتي يمكن تمثيلها أيضاً بالصيغة $M_3B_3O_6$

والشكل (د) يمثل وحدات بنائية متعددة النواة $(BO_2)_n^{2-}$ ومن أمثلها $Ca(BO_2)_2$ أما المركبات المحتوية على الوحدة البنائية Bo_4 وممثل الشكل (هـ) ومن أمثلة هذه البلورات $Ta BO_4$. $NbBO_4$ و $B(OH)_4$ الممثل بالشكل (و) . ويمثل الشكل (س) وحدات بنائية ثنائية النواة للشكل المجسم الرباعي الوجوه ومن أمثلة هذه المركبات المركب $MgB_2O(OH)_6$ والشكل (ح) يمثل وحدات بنائية حلقية ثنائية النواة من أمثلة مركباتها ربورات الصوديوم $.Na_2[B_2(O_2)_2(OH)_4]$.

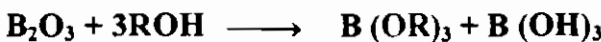
مركبات البورات العضوية :-

وهي المركبات التي تحتوي على الرابطة $B-O$ تتألف أغلبها من وحدات بنائية ذات شكل مثلثي مستو ومن أمثلتها البورات ذات الصيغة $B(OR)_3$ والمجموعة R قد تمثل مجموعة الكيلية أو اربليه وقد تكون هذه المركبات غير متناظرة مثل $(OR) (OR) (OR) , ROB (OR) ,$

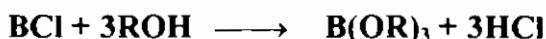
وتحضر البورات العضوية المتناظرة $B(OR)_3$ من تفاعل حامض البوريك مع أحد للكحولات وإزالة الماء الناتج من التفاعل التالي :



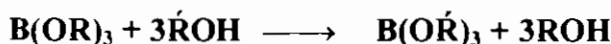
وإن استعمال ثالث أوكسيد البورون بدلاً من حامض البوريك يضمن إزالة الماء وفي هذه الحالة يتفاعل نصف البورون فقط مع الكحول كمايلي:



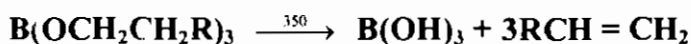
وتحضر أيضاً من تفاعل ثالث كلوريد البورون مع الكحول كما يلي :



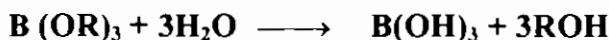
وتحضر بورات عضوية ذات أوزان جزيئية عالية من أخرى ذات أوزان جزيئية منخفضة كما يلي :



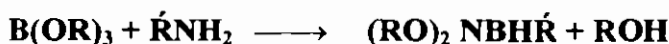
وتشارك الكيلات البورات العضوية في كثير من التفاعلات الكيميائية فهي تتجزأ بالتسخين مكونة الأولفين كما يلي :



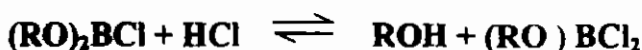
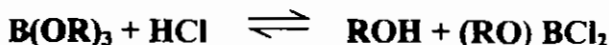
وتتحلل مائياً معطية الكحول الذي تكونت منه كما يلي :



وتتفاعل مع الأمينات كما يلي:



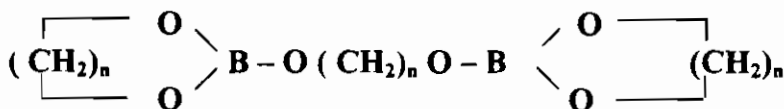
وتتفاعل مع HCl كما يلي :



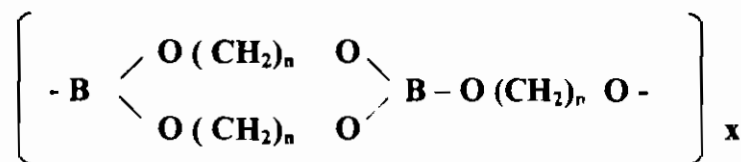
وتتفاعل مع الكلور كما يلي :



، في جميع هذه التفاعلات قد تمثل R مجموعة الكيل أو أرين ،أحادية أو ثانوية معوضة أو غير معوضة . مشبعة أو غير مشبعة وتتفاعل الكحولات ثنائية الهيدروكسيل لتعطي بورات عضوية ثنائية النواة أحادية الجزئية (الشكل أ) أو لتعطي بورات عضوية بوليمرية Polymeric (الشكل ب) كما يلي:



(أ)



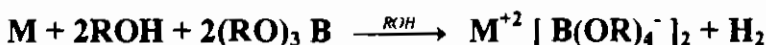
(ب)

المركبات المعقدة للبورات العضوية :

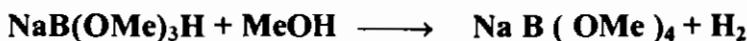
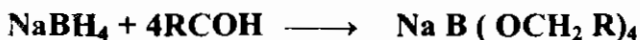
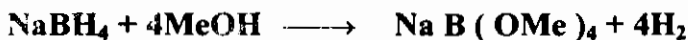
تتفاعل البورات العضوية والكوكسيدات الفلزات لتعطي مركبات معقدة وفقاً للمعادلة العامة الآتية :



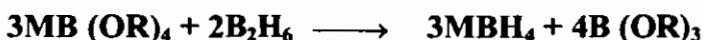
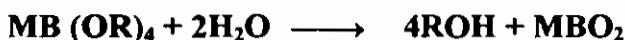
والفلز M يمثل أحد عناصر Ti , K, Li, Na أما إذا كان الفلز M واحداً من العناصر Ba , Sr , Ca , Mg فيحضر الكوكسيد الفلز في زمن اجراء التفاعل .



ويمكن استعمال بوردهايدريد الصوديوم NaBH₄ كمصدر للبورون في هذه التفاعلات كما يلي :

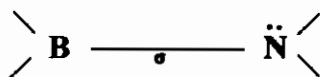


والمركبات المعقدة المحضرة فيما تقدم ذات استقرار في درجة حرارة الغرفة أو عند تسخينها في الفراغ ، لكنها تميل للتجزؤ فوق درجة حرارة 200 مئوية وتتحلل هذه المركبات تحللاً مائياً سريعاً سواء في المحلول المائي أو في الهواء الرطب . ويمكن اختزالها إلى بوردهايدريد الفلز بواسطة الدايبورين كما يلي :

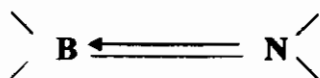


مركبات البورون مع النيتروجين :

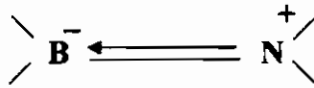
يكون البورون مركبات مع عدد من العناصر الأخرى كالكبريت والسليسيوم والفوسفور والزرنيخ والنايتروجين . أما مركباته مع النايتروجين فتسمى بالبورازينات إضافة الرابطة سيجما σ التي تتكون بين النايتروجين والبورون في المركبات الأمينية للبورين ومركبات الإضافة الأخرى



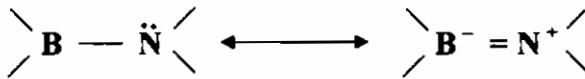
يوجد نوع من الارتباط π يتكون باشتراك زوج الإلكترونات المنفرد من ذرة النايتروجين مع الاوربتال $2p$ الفارغ من ذرة البورون كما يلي :



غير أن الصورة الأخيرة تضع شحنة موجبة على ذرة النايتروجين وشحنة سالبة على ذرة البورون كما يلي:

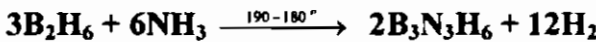


بعكس ما يخمنه فرق كهروسالبية العنصرين (كهروسالبية النايتروجين 3 وكهروسالبية البورون 2) الذى يشير إلى قطبية الرابطة σ باتجاه النايتروجين $B^+ \rightarrow N^-$ لكن هذه القطبية صغيرة ويمكن إهمالها . أما التأثير النهائى فهو أن توصف الرابطة بهجين رنينى كما يلي :

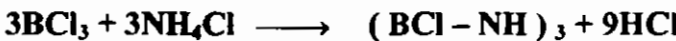


البورازين :-

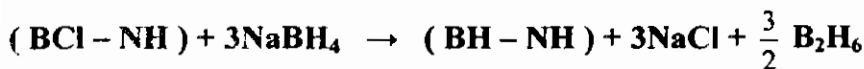
تمثل البورازينات أكبر وأوسع أصناف المركبات التى يكونها البورون مع النايتروجين وقد أمكن فصل البورازين (BH - NH) فى بادئ الأمر كسائل عديم اللون من مزيج ناتج تفاعل ثنائى البوران مع الأمونيا كما يلي :



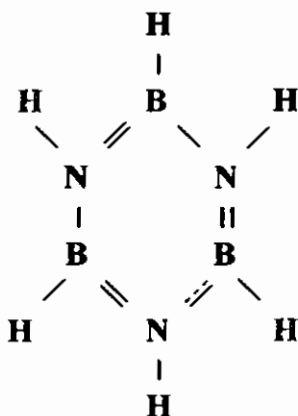
ولكن بسبب انخفاض نسبة الناتج وصعوبات فصله بهذه الطريقة ، يحضر هذا المركب من تفاعل ثالث كلوريد البورون مع كلوريد الأمونيوم كما يلي :



ويختزل الناتج الأخير إلى البورازين باستعمال بوردهايدريد الصوديوم :



وجزيئة البورازين (ويسمى أيضاً البورازل بشكل حلقة سداسية (كحلقة البنزين) مستوية تحتوى على ذرات متعاقبة من البورون والنيتروجين كما فى الشكل التالى :



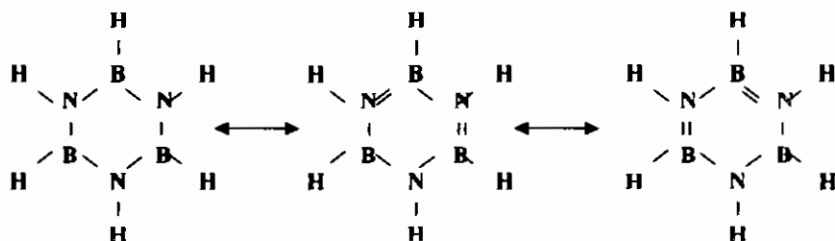
والبورازين ذو صفات فيزيائية وكيميائية تشابه صفات البنزين . فعند مقارنة أطوال الروابط فى جزيئة البورازين والبنزين نجدها متساوية كما يلى :

البورازين	البنزين
الرابطه B - N 1.44 أنجستروم	الرابطه C - C 1.42 أنجستروم
الرابطه N - H 1.02 أنجستروم	الرابطه C - H 1.08 أنجستروم
الرابطه B - H 1.20 أنجستروم	

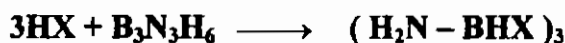
كما أن مقارنة صفاتها الفيزيائية تعكس هذا التشابه أيضاً كما بالجدول التالى .

البنزوين	البورازين	الخاصية
78.1	80.5	الوزن الجزيئي
35.3	32.8	درجة الغليان (بالمقياس المطلق)
27.9	21.6	درجة الانصهار (بالمقياس المطلق)
56.1	52.5	درجة الحرارة الحرجة (بالمقياس المطلق)
0.81	0.81	كثافة السائل عند درجة الغليان (جم / سم ³)
1.01	1.00	كثافة المادة البلورية عند درجة الانصهار (جم سم ³)
31.0	31.1	الشد السطحي عند درجة الانصهار (داين / سم)

ويسمى البورازين ، بسبب هذا التشابه ، بالبنزين اللاعضوي وتعطى لجزيئته صيغ الرنين المشابهة لصيغ البنزين كما يلي :

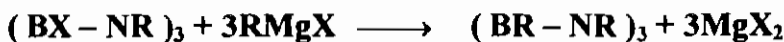
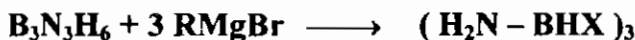


لكن البورازين أكثر فعالية كيميائية من البنزين ، فهو يعاني تفاعلات الأضافة التي لا يعانيها البنزين مثل ما يلي :

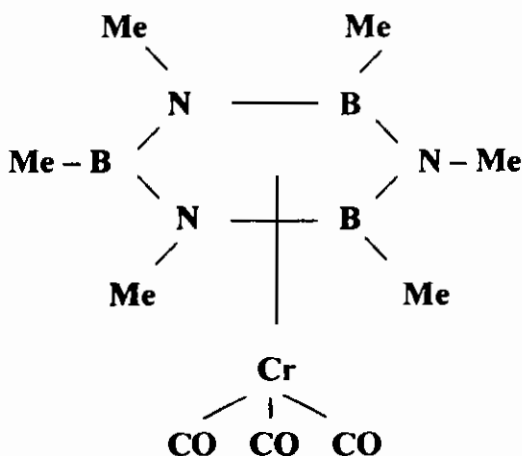


حيث (OR , OH , I , Br , Br , Cl - X)

والبورازين يتجزأ ببطء ويتحلل مائياً إلى الأمونيا وحامض البوريك في درجات الحرارة العالية ويتفاعل هو أو مشتقاته مع كواشف جرينيارد كما يلي :



وتفاعلات الإضافة التي يشترك فيها البورازين تنفي عنه الصفة الاروماتية ، أو أن الصفات الاروماتية التي وصف بها سابقاً مبالغ فيها . لكن البورازين أو مشتقاته من ناحية أخرى يشترك في تكوين مركبات معقدة مع العناصر الانتقالية كتلك المركبات التي يكونها البنزين ولنذكر المركب المعقد الآتى مثالاً على هذه الصفة :



هاليدات البورون :-

يكون البورون مركباته الهاليدية مع جميع الهالوجينات وذلك في درجات حرارية عالية وجميعها مركبات تساهمية ، تزداد درجات انصهارها وكذلك درجات غليانها بازدياد الوزن الذري للهالوجين ، ثالث فلوريد البورون وثالث كلوريد في حالة غازية ، وثالث بروميد البورون في حالة سائلة ، أما ثالث ليوريد البورون فهو مادة

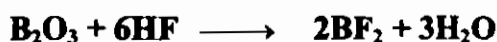
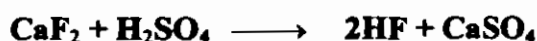
صلبة وهاليدات البورون عديمة اللون عندما تكون نقية ، لكن ثالث بروميد البورون أو ثالث ايوديده يتلونان عند تعريضهما للضوء وذلك بسبب تحرر الهالوجين . ولقد نلت دراسات الحيود الالكتروني أن هاليدات البورون فى الحالة الغازية تتخذ شكل المستوى الثلاثى ، والزاوية X-B-X فيه تساوى 120 درجة أما الاوريتالات الهجينة التى يستعملها البورون فيها فهى من نوع sp^2 ويبين الجدول التالى بعض المعلومات المفيدة عن هاليدات البورون .

هاليد البورون	درجة الانصهار متوية	درجة الغليان متوية	طول الرابطة B - X انجستروم	طاقة الرابطة B - X كيلو جول/جول	حرارة التكوين كيلو جول/جول
BF ₃	1 k 7-	101 -	1.30	648	127-
BCl ₃	107 -	12	1.76	445.6	409.5-
BBr ₃	46 -	91	1.87	369.6	208.7
BI ₃	43 +	210	2.10	267.5	+

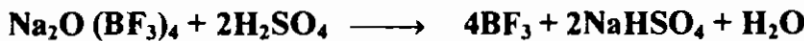
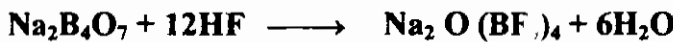
أن أهمية ثالثى فلوريد البورون كعامل مساعد فى كثير من العمليات الكيميائية الصناعية أوجبت تحضيره بكميات كبيرة ، والطريقة التجارية الرئيسية لتحضيره تتضمن معاملة مزيج منت فلوريد الكالسيوم وثالث أكسيد البورون أو بعض بورات الفلزات مع حامض الكبريتيك المركز كما يلى :



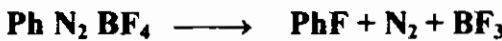
وعند استعمال ثالث أكسيد البورون فى عملية التحضير يحضر أولاً فلوريد الهيدروجين ثم يسمح له بالتفاعل مع ثالث أكسيد البورون كما يلى :



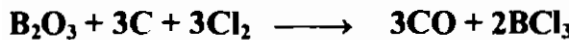
ولكن السبب قلة الناتج من ثالث فلوريد البورون أصبحت هذه الطريقة غير عملية واستعيز عنها بطريقة ذات مرحلتين تستهلك كميات أقل من حامض الكبريتيك لكل مول من ثالث فلوريد البورون كما يلي :



أما الطريقة المعملية لتحضيره فهي بواسطة التجزؤ الحرارى لمادة دايازونيوم فلوروبورات كما يلي :



أما ثالث كلوريد البورون فيحضر بمقياس تجارى بكلورة مزيجاً من الكربون وثالث أوكسيد البورون فى درجات حرارية تزيد عن 500 مئوية ويحضر فى المعمل بالتفاعل المباشرين الكلور والبورون كما يلي :



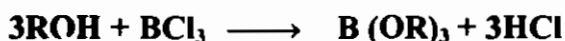
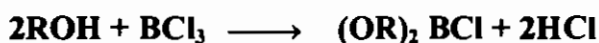
ويحضر ثالث بروميد البورون تجاريا بطريقة تماثل طريقة ثالث كلوريد البورون أما ثالث ايوريد البورون فيحضر من تفاعل بورو هايدريد الليثيوم مع اليود باستعمال الهكسان بوصفة مذيباً كما يلي :



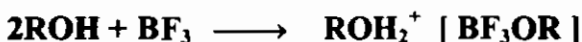
تفاعلاتها الكيميائية :

إن مركبات ثالث هاليدات البورون ذات شحة الكترونية ، وهى غير مشبعة تناسيقاً وكذلك أغلب تفاعلاتها الكيميائية تتضمن تكوين مركبات معقدة مع قواعد لويس المناسبة وأغلب قواعد لويس التى تتفاعل معها تتضمن إحدى ذرات عناصر المجموعة الخامسة كالنايتروجين والفسفور والزرنيخ ، أما إحدى ذرات عناصر المجموعة

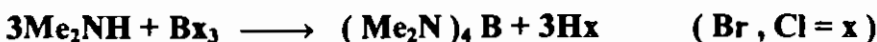
السادسة كالأوكسجين والكبريت وهى بهذا تكون مئات من المركبات المعقدة المتفاوتة فى درجات الاستقرار فمثلا يتفاعل ثالث كلوريد البورون أو ثالث بروميد مع الكحولات لتكوين مركبات بصورة . غير أن المركبات الناتجة حساسة جداً نحو البروتون المتصل بذرة أوكسجين الكحول فيؤدى الأمر إلى كسر الروابط $B - Cl$ أو $B - Br$ لتكوين HCl أو HBr كما يلي :



غير أن تفاعل مثل الكحولات مع ثالث فلوريد البورون يؤدي إلى تكوين مركبات إضافة مستقرة لا تكسر فيها الرابطة $B - F$ لأنها قوية ويحصل سلوك مماثل عند التفاعل مع ثاني ميثل أمين كما يلي :

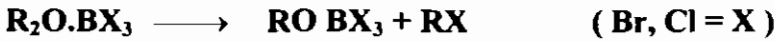


ويتكون مع ثالث فلوريد البورون مركب مستقر Me_2NH , BF_3 أما مع ثالث كلوريد البورون أو ثالث بروميد فيحصل التفاعل الآتى :



وكذلك عند التفاعل مع الايثرات ذات الصيغة R_2O حيث R يمثل مجموعة الكيل أو أريل يعطى ثالث فلوريد البورون مع ثاني ميثل إيثر المركب $(Me)_2O \cdot Et$ وهو أعلى درجة عالية من الاستقرار بحيث يمكن تقطيره فى درجة حرارة 127 مئوية دون أن يتبدل أما مركبات المماثلة الناتجة من تفاعل ثالث كلوريد البورون أو ثالث

بروميده فبالرغم من كونها مستقرة في درجة حرارة الغرفة إلا أنها تتجزأ أحياناً ببطء مكونة هاليدات الالكيل .



وفي جميع الأمثلة السابقة تلعب قوة الرابطة $B - F$ دوراً مهماً في أضفاء الثابت إلى المركبات التي يكونها ثالث فلوريد البورون أي أن هذه الملاحظات التجريبية تؤيد أن ثالث فلوريد البورون أقوى تقبلاً لزواج الإلكترونات من بقية هاليدات البورون

ويؤيد هذه الملاحظات التجريبية عاملان رئيسيان وهما كهروسالبية الهالوجينات والاعاقة الفراغية التي تسببها هذه الهالوجينات بتأثير حجمها . فالفلور من اكبر العناصر كهروسالبية وهو بهذا يترك على البورون ، في ثالث فلوريد البورون ، شحنة موجبة أكبر من تلك التي يتركها على البورون كل من الكلور أو البروم أو اليود في بقية هاليدات البورون .

وكذلك فإن ذرة الفلور ، وهي أصغر الهالوجينات حجماً ، لا تسبب للبورون ، في ثالث فلوريد البورون ، اعاقة فراغية تحول دون تكوينه للمركبات المعقدة ، كالأعاقبة الفراغية المتريدة التي تسببها ذرات الكلور أو البروم أو اليود بفعل اندياد حجمها ، واستناداً إلى هذين العاملين تكون القوى النسبية لهاليدات البورون في تقبل زوج من الالكترونات قواعد لويس.

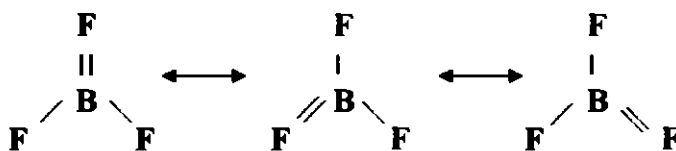
وعلى العكس من هذا الاستنتاج الأخير ، دلت قياسات حرارة تكوين المركبات المعقدة الناتجة من تفاعل هاليدات البورون ، وكذلك قياسات عزوم ثنائي القطب لها ، إضافة للمعلومات المتوفرة من أطيااف الأشعة تحت الحمراء لها ، دلت كل هذه المعلومات على أن القوى النسبية لتقبيل زوج الالكترونات تقع حسب النظام الآتي :



وإذا كان هذا النظام ساري المفعول ما الذي يجعل المركبات التي يكونها فلوريد البورون أكثر ثباتاً من المركبات التي يكونها ثالث كلوريد البورون أو حتى المركبات

التي يكونها ثالث بروميد البورون؟ أو ما الذى يجعل ثالث فلوريد البورون أكثر استغناءً عن تقبل زوج الإلكترونات من ثالث بروميد البورون عند تكوين المركبات المعقدة .

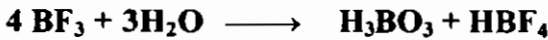
وللإجابة على ذلك نقول أن ذرة الفلور فى ثالث فلوريدا البورون (وهى أصغر الهالوجينات حجماً) تميل لأن تهب جزءاً من كثافتها الإلكترونية إلى ذرة البورون التى تحتوى على اوربتال فارغ $2p_n$ ذى تناظر مماثل وطاقة متقاربة مكونة معها نوعاً من الارتباط π وبهذا تزال الشحنة الإلكترونية فى ذرة البورون تقريباً وتصبح أكثر استغناء عن تقبل زوج من الكترولونات قاعدة لويس. ويمكن تمثيل الارتباط π فى جزيئته BF_3 صيغ الرنين الآتية :



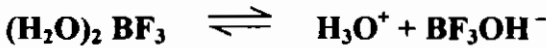
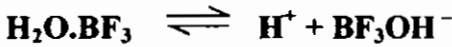
ويضعف هذا الميل لتكوين الارتباط π فى جزيئة BCl_3 كما ويضعف أكثر فى جزيئة BBr_3 وذلك لكبر اوربتالات الكلور $3p$ والبروم $4p$ مما يقلل احتمالات تلاحمها مع مدار البورون $2p$ أى أن الارتباط π يجعل الرابطة $B - F$ أقوى من الرابطين $B - Cl$ و $B - Br$ إذ تبلغ قوة الارتباط فى جزيئة BF_3 (48 كيلو سعر / مول) وفى ثالث كلوريد البورون (30 كيلو سعر / مول) وفى جزيئة BBr_3 (26 كيلو سعر / مول) ولهذه الاسباب يكون ثالث فلوريد البورون مدى اوسع من المركبات المعقدة لكثير استقراراً من تلك التى يكونها BCl_3 أو BBr_3 .

ويعانى ثالث فلوريد البورون تحلاً مائياً جزئياً عند إذابته فى الماء . لما

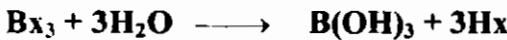
الايونات السالبة التي تتكون في المحلول فهي $\text{BF}(\text{OH})_2^-$, BF_3OH^- , BF_4^- كما يلي :



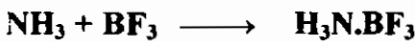
وباستعمال الكميات المقدره نسبياً من الماء أمكن فصل المركبات المائية H_2O , BF_3 , $(\text{H}_2\text{O})_2 \cdot \text{BF}_3$ واللذين يتأينان وفقاً للمعادلتين :



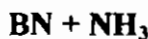
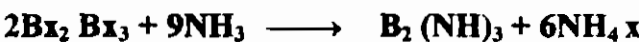
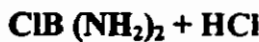
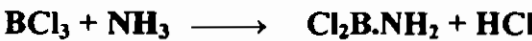
أما بقية هاليدات البورون فتحلل تحللاً مائياً سريعاً كما يلي :



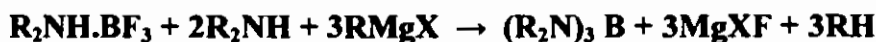
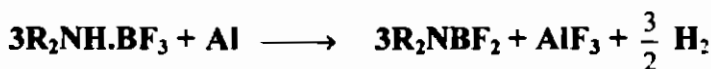
وتكون الأمونيا مركباً مستقراً مع ثالث فلوريد البورون كما يلي :



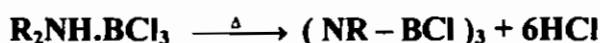
أما بقية هاليدات البورون فتتفاعل مع الامونيا بشدة ، وينتج عن هذا التفاعل مجموعة مركبات تشمل الأمينات والامينات وحتى نايتريد البورون كما يلي :



وتتفاعل الامينات الاليفاتية الاحادية أو الثانوية بسهولة مع ثالث فلوريد البورون مكونة معه مركبات معقدة لا تفقد فلوريد الهيدروجين إلا في درجات الحرارة العالية . ويمكن إزالة فلوريد الهيدروجين من هذه المركبات وعند درجات حرارة أقل وذلك باستعمال فلز فعال أو باستعمال أحد كواشف جرينيارد كما يلي :

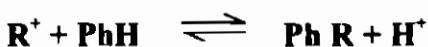
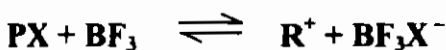


وبالاستعمال المعتنى به لكميات الامينات الاولية أو الثانوية يمكن الحصول على مركبات معقدة مماثلة مع بقية هاليدات البورون ، لكنها عند التسخين تفقد هاليد الهيدروجين بسرعة كما يلي :

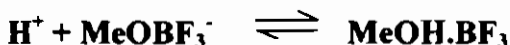
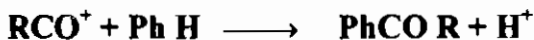
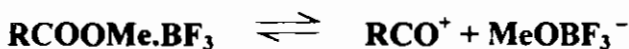
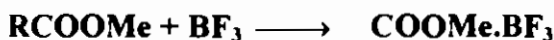


، ووجد أن هاليدات البورون وبصورة خاصة ثالث فلوريد وإلى حد ما ثالث كلوريد البورون مهمة جداً من حيث استعمالها عوامل مساعدة في كثير من العمليات الكيميائية الصناعية والتفاعلات العضوية . ويعد ثالث فلوريد البورون عاملاً مساعداً أكثر فعالية ، في كثير من التفاعلات الكيميائية ، من الأحماض المعدنية أو هاليدات الفلزات . وهو إلى جانب هذه المزية لا يؤدي إلى حصول تفاعلات جانبية غير مرغوب فيها .

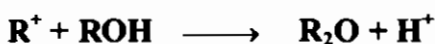
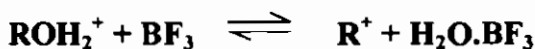
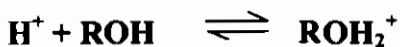
ومن المعروف أن ثالث فلوريد البورون يحفز تفاعل فريدل - جرافتس لتخليق الهيدروكربونات الاروماتية وذلك عن طريق تكوين أيون الكربونيوم الكيلى كما يلي :



وباستعمال مثل هذا التفاعل تحضر كثير من الكيتونات كما يلي :

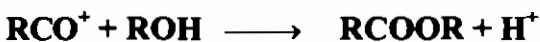
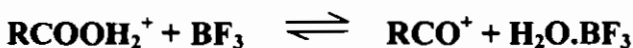
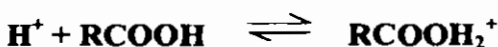


كما يحفز ثالث فلوريد البورون تحويل الكحولات إلى ايثرات كما يلي:



وتتضمن عملية تحويل الأحماض الكربوكسيلية إلى استرات ميكانيكية

مشابهة كما يلي :

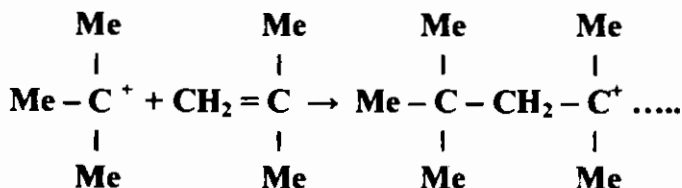
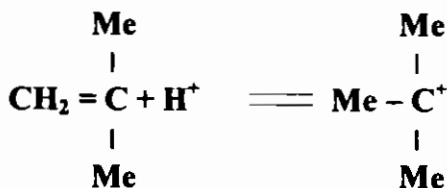


وتحفز بلمرة الاوليفينات أيضاً بواسطة ثالث فلوريد البورون بوجود مذيبات

مثل الماء وتتضمن الميكانيكية المحتملة تكوين أيون الكربونيوم متبوعاً بالإضافة

المتابعة لجزيئات الاوليفين في تفاعل متسلسل كما يلي:





هاليدات العناصر :-

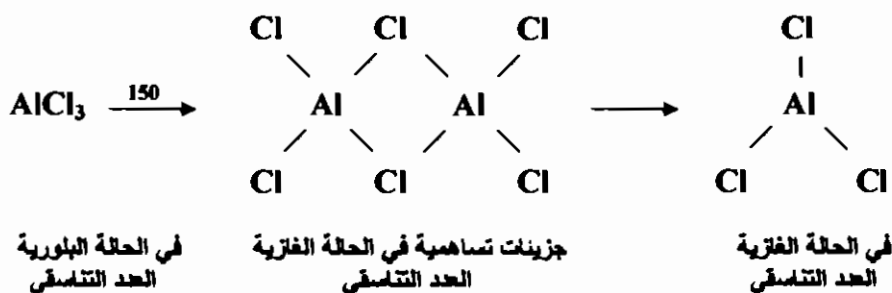
1- الألمنيوم :-

لهاليدات الألمنيوم كيمياء واسعة وهي مركبات مهمة في أغراض متعددة وبخاصة فلوريد الألمنيوم و AlF_3 الذي تقترن أهميته بإنتاج الألمنيوم وكوريد الألمنيوم استعمالات متعددة وهو بصورة خاصة يستعمل عاملاً مساعداً في تفاعلات فريدل جرافتس ويكتسب هذه الأهمية بكونه أحد احماض لويس القوية وتتسلسل هاليدات الألمنيوم في صفتها من أيونية في AlF_3 إلى تساهمية في AlI_3 ، إذ يلاحظ أن صفاتها التساهمية تزداد بنقصان كهروسالبية الهالوجين .

وثالث فلوريد الألمنيوم مركب أيوني مستقر ذو شبكة بلورية يتخذ الألمنيوم فيها العدد التناسقي 6 وهو مادة تنصامي عند درجة حرارة 1300 تقريباً وهو في حالته الغازية يتألف من الجزيئات AlF_3 ذو قابلية ذوبان منخفضة في الماء (4 جم في اللتر عند درجة حرارة متوسطة) ولا يذوب في المذيبات الخاملة .

وثالث كلوريد الألمنيوم هو الآخر ذو شبكية بلورية أيونية بدرجة رئيسة يتخذ الألمنيوم فيها العدد التناسقي 6- لكنه يذوب في المذيبات غير المستقطبة . ويتبخر

بسهولة عند درجة حرارة 150 مئوية ويكون عدده التناسقي في هذه الحالة 4 وينصهر عند درجة حرارة 192.4 مئوية عند ضغط مقداره 2.5 جو مكونا جزيئات تساهمية صيغتها Al_2Cl_6 تحتوي كل منها على نرتي كلورجسريتين زهذه الجزيئات تتجزأ بدورها إلى $AlCl_3$ عند درجات حرارة أعلى كما يأتي :



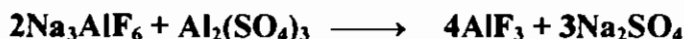
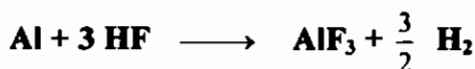
ويوضح الجدول التالي التدرج المستمر في صفات هاليدات الالمنيوم

AlI_3	$AlBr_3$	$AlCl_3$	AlF_3	الصفات
91	97	192.4	1200	درجة الانصهار (مئوية)
74	126	169	358	حرارة التكوين (كيلو سعر / مول)
3.98	3.29	2.44	2.88	الكثافة (جم / سم)
682	499	354	-	درجة الحرارة الحرجة (مئوية)
2.44	2.27	2.14	1.63	الرابطة $Al - X$ (انجستروم)
68	86	102	-	الرابطة $Al - X$ (كيلو سعر / مول)

وتبين أن ثالث فلوريد الالمنيوم مادة بلورية عديمة اللون . يستعمل بصورة رئيسة في إنتاج الالمنيوم . يتسامى دون أن ينصهر في درجة الحرارة 1272 مئوية وعند الضغط الجوي العادي وبسبب انفتاح شكله البلوري يستطيع أن يستوعب عدداً من

جزيئات الماء مكوناً مركبات مائية غير نسبية $\text{AlF}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ يصعب طرد الماء منها . وقد أمكن تشخيص ثلاث مركبات مائية نسبية تحتوى على جزيئة واحدة أو جزيئتين أو ثلاثة جزيئات من الماء .

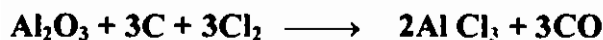
ويحضر ثالث فلوريد الألمنيوم اللامائي من التفاعل المباشر بين فلوريد الهيدروجين الغاز والألمنيوم فى درجة الحرارة الحمراء ، أو مع اوكسيد الألمنيوم فى درجة الحرارة 700 مئوية ويحضر أيضاً من تفاعل فلوريد الصوديوم الألمنيوم Na_3AlF_6 مع كبريتات الألمنيوم كما يلى :



وهو بخلاف بقية هاليدات الألمنيوم لا يذوب فى أغلب المذيبات العضوية واللاعضوية ، ويلاحظ أنه يذوب ببطء فى حامض الكبريتيك المركز محرراً غاز فلوريد الهيدروجين . ويذوب أيضاً فى المحاليل القاعدية المركزة مكوناً الألومينات Na_3AlO_3 يكون مركبات معقدة بتفاعلة مع فلوريدات العناصر القلوية ، والمركبات الناتجة مواد بلورية بيضاء لا تذوب فى الماء وتشمل ثلاثة أنواع رئيسية وهى $\text{M}^1 \text{AlF}_4$ ، $\text{M}_2^1 \text{AlF}_5$ ، $\text{M}_3^1 \text{AlF}_6$ والنوع الأخير ذو أهمية صناعية لاقرانه بمركب الكريولايت المستعمل فى إنتاج الألمنيوم.

وثالث كلوريد الألمنيوم مادة بلورية عديمة اللون وهو حساس جداً للرطوبة ، يتطاير فى درجة حرارة الغرفة ويتسامى فى درجة حرارة 183 مئوية ويستعمل بكثرة كعامل مساعد فى تفاعلات فريدل كرايفتس كما يحضر بفعل غاز الكلور على مزيج من لوكسيد الألمنيوم وفحم الكوك بين درجتى

حرارة 850-900 مئوية . أو يحضر بتسخين الألمنيوم في تيار من غاز الكلور أو كلوريد الهيدروجين كما يلي :



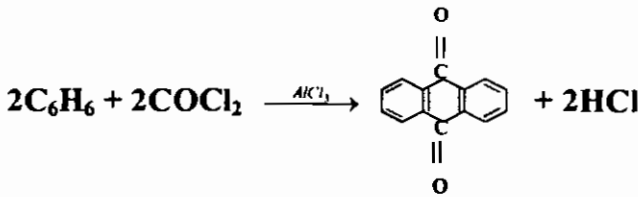
ويوجد بشكل جزيئات دايمرية Al_2Cl_6 وذلك في طوره السائل وفي حالته الغازية وفي بعض المذيبات الخاملة مثل رابع كلوريد الكربون وتحتوى كل جزيئة منه على نرتى كلور جسريتين والرابطة الجسرية أطول وأضعف من الرابطة الطرفية ، يتفاعل ثالث كلوريد الالمنيوم بعنف مع الماء مكوناً HOCl ويحرر أبخرة لحامض الهيدروكلوريك عند تعرضه لرطوبة الجو كما يذوب في محلول حامض الهيدروكلوريك .

ومن هذا المحلول يمكن بلورة الملح المائى $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ كما يذوب في كثير من المذيبات العضوية مثل الكلوروفورم ورابع كلوريد الكربون والكحول الايثلى والايثرات . وإذا كانت للمذيب قابلية لوهب الالكترونات يكون ثالث كلوريد الالمنيوم معه مركبات إضافة $L_n\text{AlCl}_3$ ($n = 1$ أو 2 ، 3) عند امرار الأمونيا الجافة على ثالث كلوريد الالمنيوم يتكون المركب $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{NH}_3$ وهذا يبدأ بفقدان الأمونيا عند درجة حرارة 180 مئوية .

ويستعمل ثالث كلوريد الالمنيوم اللامائى بصورة رئيسية عاملاً مساعداً في كثير من التفاعلات العضوية التى تشمل أنواع تفاعلات فريدل جرافتس . توصف هذه التفاعلات بهجوم الكتروليفيلى من قبل أيون الكربونيوم على النظام الاروماتى ArH كما يلي :



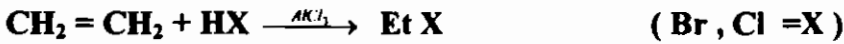
ومن التطبيقات الصناعية لهذه التفاعلات والتفاعلات المتفرعة منها تشمل تخليق مركبات انثرأكونيون المستعملة في صناعة الأصباغ كما يلي :



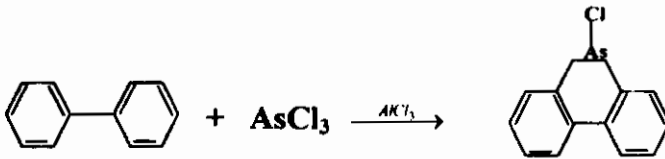
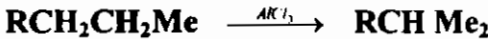
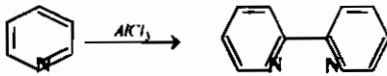
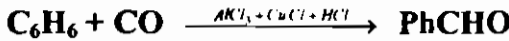
وتصنيع اثيل بنزين لانتاج الستايرين ومساحيق التنظيف المختلفة كما يلي :



وتكوين كلوريد الاثيل الذي يستعمل في تصنيع رابع اثيل الرصاص كما يلي :

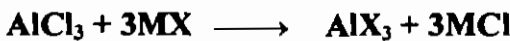


وكثير من التفاعلات الأخرى نذكر أمثلة قليلة منها كما يلي :

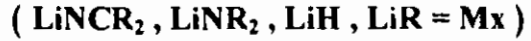
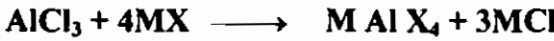


وإضافة إلى ماتقدم يستعمل ثالث كلوريد الالمنيوم كمادة أولية لتخليق كثير من

مركبات الالمنيوم كما يلي :



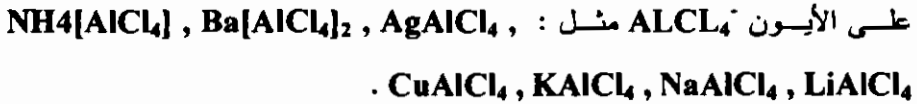
(NaOR , LiNCR₂ , LiNR₂ , LiR = M_x)



ويحول فلوريدات بعض العناصر اللافلزية إلى كلوريداتها كما يلي :



وعندما يصهر مع كلوريدات عناصر أخرى تتكون من مركبات معقدة تحتوي

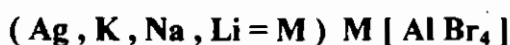


وبسبب وضوح الصفات التساهمية في ثالث بروميد الألمنيوم ، فهو على العكس من AlF_3 و AlCl_3 يتبلور في شبكية تحتوي على الجزيئات Al_2Br_6 حيث يكون العدد التناسقي للألمنيوم 4. وفي الحالة السائلة يوجد ثالث بروميد الألمنيوم بهيئة جزيئات دائرية أيضاً ، أما في الحالة الغازية وفي المحلول فيوجد بالهاتين AlBr_3 و Al_2Br_6 .

ويتفاعل بشدة مع الماء ومع الكحولات ويذوب في البنزين والهكسان وثاني كبريتد الكربون والاسيتون والكلوروفورم والنايتروبنزين ، ويوجد بهيئة دائرية في المذيبات الخاملة منها ومتناسقاً مع جزيئات المذيب الواهبة للإلكترونات AlBr_4^- أو $\text{L}_2\text{AlBr}_2^+$ أو L Al Br_3 .

وتبين أن قابلية ذوبانه في المذيبات الهيدروكربونية تفوق قابلية ذوبان ثلاثة كلوريد الألمنيوم فيها وهو بسبب هذه الخاصية يفضل على ثالث كلوريد الألمنيوم في تفاعلات فريدل - جرافتس لكن نفقات تكوينه العالية حددت استعماله في التطبيقات العملية فقط . ويمكن بلورة الملح المائي $6\text{H}_2\text{O} \cdot \text{AlBr}_3$ من محلوله في الماء . يفقد البروم عند تسخينه متحولاً إلى اوكسيد الألمنيوم يكون في تفاعله مع HCl للمركب

$AlCl_3$ و هذا يتحول ببطء إلى AlI_3 ويكون أنواعاً من المركبات المعقدة عند صهره مع بروميدات بعض الفلزات مثل :



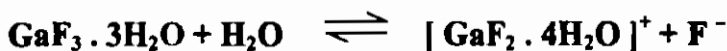
والمركبات $(Cd, Zn, Ca, Mg = M) M [AlBr_4]_2$

والمركبات $(NH_4, Ag, K, Na, Li = M) M Al_2 Br$

ويحضر ثالث ايونيد الالمنيوم من تفاعل اليود مع مزيد من مسحوق الالمنيوم في انبوب مغلق عند درجة حرارة 300 مئوية ولمدة 24 ساعة . يتفاعل بشدة مع الماء وعند تسخينه في الهواء يتأكسد إلى Al_2O_3 واليود . وبخاره قابل للاشتعال . يشتعل بلهب برتقالي أحمر مكوناً سحباً من أوكسيد الالمنيوم . يوجد بهيئة جزيئات دايمرية في المذيبات الخاملة . ويكون مركبات الإضافة $L.AlI_3$ مع المذيبات الواهبة للكترولونات ، كما يكون مركبات معقدة صيغتها $M [AlI_4]$.

2- الجاليوم والانيوم :

يكون عنصر الجاليوم والانيوم الهاليدات $Mx . M_2 [M'''X_4] . MX_3$ كما يحضر ثالث فلوريد الجاليوم اللامائي بالتجزؤ الحراري للمركب $(NH_4)_3GaF_6$ في تيار من غاز الارجون وهو مادة بلورية لبرية قليلة الذوبان جداً في الماء ويحصل على ثالث فلوريد الجاليوم المائي $GaF_3 . 3H_2O$ من إذابة هيدروكسيد الجاليوم (III) أو أوكسيد الجاليوم (III) أو عنصر الجاليوم في محلول تركيزه 40 من حامض الهيدروفلوريك . ويتبخر المحلول حتى الجفاف (عند درجة حرارة 100 مئوية في الهواء / يعطى $GaF_3 . 3H_2O$ وهذه مادة بلورية بيضاء تتحلل تحللاً مائياً جزئياً كما يلي :

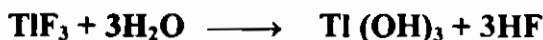


يتجزأ المركب $(NH_4)_3InF_6$ فى محيط خامل بين درجتى حرارة 120 - 170 مئوية إلى المركب NH_4InF_4 وهذا يتجزأ عند درجة حرارة 300 مئوية ليعطى ثالث فلوريد الانديوم InF_3 وهو مركب عديم اللون ، يتحلل تحللاً مائياً سريعاً . ومحلولة المائى يحتوى على InF_3 , M_3InF_6 , InF_4^- , In^{+3} , InF_2^+ . InF_2^+ . InF_2^+ . In^{+3} InF_4^- , InF_3 , M_3InF_6 . InF_3 . NH_3 . ويكون المركبات المعقدة M_3InF_6 بصهره مع فلوريدات العناصر القلوية .

ويحضر ثالث كلوريد الجاليوم بحرق عنصر الجاليوم فى تيار من غاز الكلور أو يحضر بفعل كلوريد الهيدروجين على أوكسيد الجاليوم (III) الساخن إلى درجة حرارة 200 مئوية يوجد بهيئة جزيئات دايمرية Ca_2Cl_6 وهذه تتجزأ إلى $CaCl_2$ بمقدار 2 عند درجة 78 مئوية.

3- الثاليوم :-

عند تسخين أوكسيد الثاليوم (III) ببطء إلى درجة حرارة مئوية فى تيار من غاز الفلور يتكون ثالث فلوريد الثاليوم TiF_3 وهو حساس جداً للرطوبة كما يلى :



وعند امرار غاز الكلور خلال محلول مائى عالق من كلوريد الثاليوم (II) يتكون المركب المعقد $Ti_3 [TiCl_6]$ الذائب . ويؤدى تبخيره عند درجة حرارة 65 مئوية واستمرار امرار غاز الكلور إلى تلوين بلورات ابرية من ثالث كلوريد للثاليوم المائى $TiCl_3 \cdot 4H_2O$. والذي يتحول بسحب الماء منه بواسطة كلوريد الثايونيل إلى ثالث كلوريد الثاليوم اللامائى .

وثالث كلوريد الثاليوم المائى مركب مستقر فى الهواء الجاف . وهو جيد الذوبان فى الماء (قابلية ذوبانه 86.2 جم فى كل 100 جم من المحلول فى درجة حرارة 17 مئوية) لما ثالث بروميد الثاليوم فهو غير مستقر عند درجة حرارة الغرفة .

ويحضر في المحلول أو كمادة مائياً صلبة $TlBr_3 \cdot 4H_2O$ من تفاعل ثلاثي بروميد الثاليوم (I) والبروم باستعمال الكحول الايثيلي كمذيب وهو جيد الذوبان جداً في الماء .
يكون مع بروميد العناصر القلوية المركبات المعقدة $M [TlBr_4]$

ولا يوجد ثالث ايوديد للثاليوم في درجات الحرارة الاعتيادية سواء في المحلول أم في الحالة الصلبة . إذ يختزل الايون Tl^{+3} بواسطة أيون اليوديد إلى أيون الثاليوم Tl^{+} وعندما يكون تركيز أيون اليوديد عالياً يتكون الأيون المعقد TlI_4^- .

هاليدات الثاليوم لحالة التأكسد +1 :-

يكون الثاليوم في حالة التأكسد +1 الهاليدات TlX وجميع هذه الهاليدات تقريباً لا تتحلل نحتلاً مائياً تاماً . وترسب كلوريد الثاليوم $TlCl$ بإضافة أيون الكلوريد (من حامض الهيدروكلوريك أو من المحاليل المائية لأحد أملاح الثاليوم (I) يتفاعل كلوريد الثاليوم (II) مع الكلور بالتسخين فيتحول إلى المركب المعقد $Tl_3 [TlCl_6]$ ويتأكسد بواسطة ماء الكلور الثاليوم III ويختزل بواسطة الهيدروجين النرى إلى عنصر الثاليوم .

ولا يذوب في المحلول المائي للأمونيا ويتفاعل مع محلول مائي مركز ساخن لكلوريد الثاليوم (III) فيعطى المركب المعقد $Tl [TlCl_4]$ أما تفاعله مع كلوريد الثاليوم (III) في حامض النايتريك المغلى فيؤدى إلى تكوين المركب المعقد $Tl_3 [TlCl_6]$. ويتشابه بروميد الثاليوم $TlBr$ في سلوكه مع كلوريد الثاليوم (I) من حيث تكوينه للمركبات المعقدة مثل $Tl_3 [TlBr_6]$ ومن حيث تأكسده بواسطة البروم إلى ثالث بروميد الثاليوم يتفاعل مع اليود وناتج هذا التفاعل هو ايوديد الثاليوم TlI والبروم .

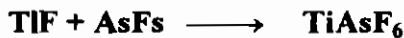
ويتجزأ بواسطة حامض النايتريك المخفف الساخن أو المركز البارد ويتفاعل مع الصوديوم في سائل الأمونيا ليعطى المركبين $Na Tl$ $Na Tl_3$ كما يكون مع

العناصر القلوية فى المحاليل المائية المركبات الأيونية
 $\cdot \text{Na}_3[\text{TlI}_4] , \text{Na}_2[\text{TlI}_3] , \text{Na}[\text{TlI}_2]$

وفلوريد الثاليوم TIF جيد الذوبان جداً فى الماء أو فى فلوريد الهيدروجين السائل (80 جم فى كل 100 جم من الماء فى درجة حرارة 15 مئوية أو 580 جم من فلوريد الهيدروجين فى درجة حرارة 12 مئوية) ويحضر بسهولة من تفاعل محلول مائى لحمض الهيدروفلوريك مع كربونات الثاليوم (I) وتبخير المحلول الناتج حتى الجفاف .

ويكون فلوريد الثاليوم (I) مركبات معقدة صيغتها $\text{TIM}^{\text{III}}\text{F}_4$ مع عدد من العناصر مثل $\text{Fe} , \text{Bi} , \text{Sb} , \text{As} , \text{Ga} , \text{Al} , \text{B}$ كما يكون أنواعاً أخرى من المركبات المعقدة وهى $\text{TIM}^{\text{V}}\text{F}_6$ ($\text{Ru} , \text{Sb} , \text{V} , \text{As} , \text{P} = \text{M}$) $\text{Ti}_2\text{M}^{\text{III}}\text{F}_5$. ($\text{Ti} , \text{Si} = \text{M}$) $\text{Ti}_2\text{M}^{\text{IV}}\text{F}_6$ و ($\text{Be} = \text{M}$) $\text{Ti}_2\text{M}^{\text{II}}\text{F}_4$ و ($\text{Sb} , \text{Al} = \text{M}$) .

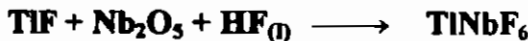
وتحضير المركبات ذات الصيغة TiMF_6 بالاتحاد المباشرين TIF وفلوريد العنصر كما يلى:



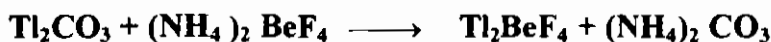
أو فى المحلول



وتحضير أيضاً من تفاعل TIF مع اوكسيد الفلز باستعمال أحد المذيبات كما يلى :



ويحضر المركب Tl_2BeF_4 من تفاعل كربونات الثاليوم (I) مع المركب $(NH_4)_2 BCF_4$ وذلك بواسطة الاستبدال المباشر كما يلي :



وتحضير المركبات Tl_2MF_6 من تفاعل اوكسيد الفلز MO_2 وحامض الهيدروفلوريك وفلوريد الثاليوم TIF أما المركبات Tl_2MF_5 مثل Tl_2AlF_5 فتحضر من تفاعل فلوريد الثاليوم (I) وهيدروكسيد الفلز $M(OH)_3$ وفلوريدا الهيدروجين وتبخير المحلول الناتج حتى الجفاف للحصول على المركب المطلوب بهيئته المتبلورة .

أكاسيد العناصر وهيدروكسيداتها :-

1- الألمنيوم :-

يكون الألمنيوم اوكسيده Al_2O_3 وهيدروكسيده $Al(OH)_3$ وبعض المركبات الوسيطة بينهما مثل $AlO(OH)$ أو $Al_2O_3 \cdot H_2O$. ويحضر هيدروكسيد الألمنيوم فى المعمل وذلك بامرار غاز ثانى اوكسيد الكربون خلال محلول من الومينات الصوديوم Na_3AlO_3 ثم بلورة هيدروكسيد الألمنيوم الناتج من هذا المحلول فى درجة حرارة 80 مئوية أما اوكسيد الألمنيوم فيوجد حراً فى الطبيعة .

وأوكسيد الألمنيوم Al_2O_3 مسحوق بلورى ابيض اللون كثافته 4.0جم/سم وهو مادة صلدة ينصهر فى درجة حرارة 2055 مئوية وهو عازل كهربائى يقاوم التميؤ والتفاعل مع الأحماض عكس أوكسيد الألمنيوم المائى الذى يمتص الماء بسهولة وينوب فى الأحماض ولأوكسيد الألمنيوم وهيدروكسيداتاه أهمية صناعية كبيرة والاستعمال للرئيس لأوكسيد الألمنيوم المائى $Al_2O_3 \cdot nH_2O$ هو فى إنتاج الألمنيوم ويستعمل فى اعمال السيراميك وفى صناعة المواد الطبية . إضافة إلى استعملاته عاملا مساعداً فى كثير من التفاعلات الكيميائية.

2- الجاليوم والاندسيوم :-

يكون عنصراً الجاليوم والاندسيوم الاكسيد Ca_2O . Ga_2O_3 . In_2O_3 وفى الدرجات الحرارية العالية يكونان الاوكسيدين GaO InO ويمكن عنصر الجاليوم فى درجة حرارة 500 مئوية وفى الفراغ من اختزال الاوكسيد Ca_2O_3 إلى الاوكسيد Ca_2O والاكسيد الاخير ذو استقرار فى الهواء الجاف ، وهو عامل مختزل قوى حيث يختزل حامض الكبريتيك إلى كبريتيد الهيدروجين ويتفاعل بعنف مع البروم . ويتأكسد إلى Ca_2O_3 بواسطة أيون البرمنجنات أو عند تسخينه فى الهواء .

ويتكون الاوكسيد Ga_2O_3 بتسخين الجاليوم فى الهواء أو بواسطة التجزؤ الحرارية لنترات الجاليوم (III) او هيدروكسيد الجاليوم (III) بسين درجتى حرارة 200-250 مئوية يختزل هذا الاوكسيد بواسطة الهيدروجين أو أول اوكسيد الكربون فى درجة حرارة 600 مئوية إلى عنصر الجاليوم ويذوب فى الأحماض المعدنية المخففة عند التسخين المعتدل . وإذا كان التسخين شديداً فلا يذوب فى هذه الأحماض كما لا يذوب أيضاً فى حامض النايتريك المركز أو فى المحاليل القلوية .

ويحضر هيدروكسيد الجاليوم (III) بإضافة قاعدة إلى المحلول المائى لأحد أملاح الجاليوم وبوجود مزيد من القاعدة يتحول هذا الهيدروكسيد إلى المركب الأيونى المعقد M^+GaOH_4 يفقد هيدروكسيد الجاليوم (III) الماء عند تسخينه فوق درجة حرارة 420 مئوية متحولاً إلى أوكسيد الجاليوم (III) يذوب فى المحاليل الحامضية والقاعدية المخففة . كما يذوب فى المحاليل المائية للأمونيا وله صفات حامضية تفوق صفاته القاعدية كما يلى :



وإذا ما قورن بين ثابت تأين هذا التفاعل مع ثابت التأين المائل لهيدروكسيد الالمنيوم (III) يتضح أن الهيدروكسيد الأخير ذو صفات حامضية أضعف بكثير من الصفات الحامضية لهيدروكسيد الجاليوم (III) .

ويمكن الحصول على اوكسيد الانديوم In_2O_3 بتسخين هيدروكسيد الانديوم (III) إلى درجة حرارة 850 مئوية وعند ثبوت وزن الاوكسيد الناتج يسخن لمدة 30 دقيقة فى الهواء عند درجة حرارة 1000 مئوية لغرض الحصول عليه بصورة نقية كما يحصل عليه بالتحلل الحرارى لنترات أو كبريتات أو كربونات الانديوم (III) عند درجة حرارة 170 مئوية .

ويتحلل اوكسيد الانديوم (III) عند تسخينه فى ماء مفرغ لدرجة حرارة 700 مئوية إلى الاوكسيد In_2O ويسهل اختزاله إلى عنصر الانديوم بواسطة عوامل مختزلة مثل البنزالدبيهايد حيث يسود عند تعريضه للضوء وذلك بسبب تحوله إلى عنصر الانديوم ينوب فى الأحماض ولا ينوب فى المحاليل القاعدية. ويحتوى المحلول المائى لاملاح الانديوم (III) على الأيونات $[\text{In}(\text{H}_2\text{O})_5\text{OH}^{+2}]$, $[\text{In}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_2^+]$ وخاصة عندما يكون التركيز أقل من مولارى كما يلى :



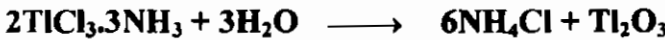
أما إذا كان التركيز على من 0.001 مولارى فيمحتوى المحلول على الأيونات الموجبة متعددة الفواة $\text{In}[(\text{OH})_2 \text{In}]n^{3+n}$ فعند إضافة محلول مائى قاعدى إلى محلول أحد الانديوم (III) كنترات الانديوم مثلاً ، يبدأ ترسب هيدروكسيد الانديوم $\text{In}(\text{OH})_3$ عندما تبلغ الامس الهيدروجينى للمحلول القيمة المحصورة بين 3.41 إلى 3.43 لا ينوب هيدروكسيد الانديوم (III) فى الماء ، وتؤدى إضافة تركيز عال من محلول قاعدى إليه إلى تكوين ملاح معقدة مثل $\text{Na}_3[\text{In}(\text{OH})_6].2\text{H}_2\text{O}$ ، $\text{K}_3[\text{In}(\text{OH})_6].2\text{H}_2\text{O}$ ، $\text{Rb}_2[\text{In}(\text{OH})_6].2\text{H}_2\text{O}$ وعند تفاعل هذه الأملاح المعقدة مع الماء تتحول كلياً إلى هيدروكسيد الانديوم (III) .

3- التالسيوم :-

لعنصر التالسيوم أربعة أكاسيد وهي Ti_2O , Ti_2O_3 , Ti_4O_3 والبيروكسيد TiO_2 وهو يشبه الألمنيوم والجاليوم فى تكوين أكاسيد مختلفة مع الفلزات ويتكون أوكسيد التالسيوم Ti_2O عند تسخين هيدروكسيد التالسيوم (I) أو كربوناته أو أوكسيده إلى درجة حرارة 100 مئوية أو 370 مئوية على التوالى وذلك بمعزل عن الهواء وهذا الأوكسيد مادة ممتصة للماء يكون املاحاً بتفاعله مع الأحماض ويكون الالكوكسيدات **alkoxides** بتفاعله مع الكحولات.

ويحضر أوكسيد التالسيوم Ti_2O_3 من اكسدة نترات التالسيوم (I) فى المحلول المائى بواسطة الكلور أو البروم وترسيب الأوكسيد المائى $Ti_2O_3 \cdot 1.5H_2O$ باستعمال ايون الهيدروكسيل ثم تجفيف المركب الناتج للحصول على الأوكسيد المطوب .

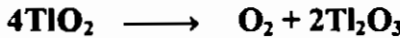
ويحضر أيضاً من تفاعل منصهر التالسيوم مع الأوكسجين تحت درجة الحرارة الحمراء . اما فوق هذه الدرجة الحرارية فيتكون مزيج من الأوكسيد Ti_2O , Ti_2O_3 وكما أمكن تحضيره أيضاً من تفاعل المركبات المعقد $TiCl_3 \cdot 3NH_3$ مع الماء .



يبدأ هذا الأوكسيد بفقدان الأوكسجين عند درجة حرارة 800 مئوية ويتجزأ بسرعة عند درجة حرارة 1000 مئوية . يختزل بواسطة الهيدروجين أو أول أوكسيد الكربون فى الدرجات الحرارية العالية إلى عنصر التالسيوم والأوكسيد Ti_2O لا يذوب فى الماء لكنه يذوب فى الأحماض المعدنية ، إذ يودى تفاعله مع حامض الكبريتيك الساخن إلى تحرير الأوكسجين وتكوين ملح الكبريتات Ti_2SO_4 ويودى تفاعله مع حامض الهيدروكلوريك إلى تكوين كلوريد التالسيوم $TiCl_3$ كما يكون املاحاً مع بعض الأحماض العضوية مثل حامض الخليك وحامض الاوكزاليك يتفاعل مع S_2Cl_2 فى

درجة حرارة 475 مئوية ليكون المركب المعقد $[TiCl_6]^{3-}$ ويتفاعل مع $AlCl_3$ في درجة حرارة 300 مئوية ولمدة 24 ساعة ليكون المركب $TiCl$

والاوكسيد Ti_4O_3 مزيج من أوكسيتين $(3Ti_2O \cdot Ti_2O_3)$ ويحضر بتسخين مزيج من كربونات التالسيوم (I) واوكسيد التالسيوم (III) بنسبة ثلاث مولات من الأول إلى مول واحد من الثاني ، عند درجة حرارة 450 مئوية ولمدة 18 ساعة في جو خامل . اما البيروكسيد TiO_2 فيحضر بالتحليل الكهربائي لمحلول مائي من كبريتات التالسيوم (I) وقليل من حامض الاوكزاليك عند درجة حرارة 20 مئوية باستعمال قطبين من البلاطين حيث يزال البيروكسيد الناتج عند القطب الموجب ثم يغسل بالماء والكحول ويجفف في الفراغ عند درجة حرارة 130 مئوية وهو مادة تمتص الماء ببطء يحرر الأوكسجين عند تسخينه فوق درجة حرارة 573 مئوية تاركا أوكسيد التالسيوم (III) .



ولا يذوب في الماء والمحاليل القاعدية وأغلب الأحماض المخففة ، لكنه يتفاعل مع حامض الهيدروكلوريك المخفف ومع حامض الكبريتيك المركز ويكون تفاعله مصحوباً بتحرر الأوكسجين..

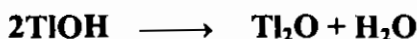
ويظهر أن التالسيوم لا يكون الهيدروكسيد $Ti(OH)_3$ إذ أن إضافة أيون الهيدروكسيل إلى محلول مائي لأحد أملاح التالسيوم (III) فيعطى الأوكسيد Ti_2O_3 فقط ومن المحتمل أن يحتوي مثل هذا المحلول على مركبات هيدروكسيدية معقدة مثل :



كما يكون التالسيوم الهيدروكسيد $TiOH$ ويحضر من تفاعل كميات نسبية من هيدروكسيد الباريوم وكبريتات التالسيوم (I) وذلك بمعزل عن الهواء وثاني اوكسيد الكربون كما يلي :

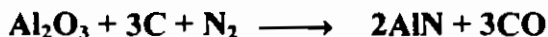


ويستعمل هذا الهيدروكسيل فى تحضير كثير من املاح الثاليوم (I) يتبلور هذا الهيدروكسيد بهيئة بلورات ابرية ذات لون أصفر شاحب تتجزأ عند التسخين ويمتص الأوكسجين وثانى أوكسيد الكربون بسهولة فى محاليله المائية أو بحالته الصلبة . ومحلولة المائى ذو صفات قاعدية قوية كما يلي :



النتريدات :-

يتكون نتريد الالمنيوم AlN عند تسخين لوكسيد الالمنيوم III مع فحم الكوك والنايتروجين فى فرن كهربائى كما يلي :



أو يحضر بتسخين الالمنيوم فى غاز النايتروجين عند حوالى درجة حرارة 1600 مئوية وضغط مقداره 100 جو ونتريد الالمنيوم عادة مادة خاملة كيميائياً ، وهو يقاوم التفاعل مع الأحماض والقواعد لكنه إذا سخن مع الصودا الكاوية تحت الضغط يتجزأ مكونا الومينات الصوديوم Na_3AlO_3 والأمونيا .

وعند تسخينه إلى درجة حرارة 1400 مئوية يتجزأ إلى عنصره دون أن ينصهر وذلك باستعمال ضغط منخفض نتريد الجاليوم GaN مسحوق رمادى يحصل عليه بتسخين عنصر الجاليوم فى تيار من غاز الامونيا بين درجتى حرارة 1050 - 1100 مئوية ولمدة 30 دقيقة لا يتجزأ بتأثير الأحماض لكنه يتجزأ بالتسخين كما يلي :

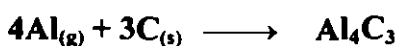


وعند تسخينه في الهواء يتحول ببطء إلى أوكسيد الجاليوم (III) وقد امكن تحضير نتريدات ثلاثية العنصر مثل $Ta_2 GaN$, $Cr_3 GaN$, $Mn_3 GaN$ ويحضر نتريد الانديوم InN باختزال أوكسيد الانديوم (III) ثم معاملة ناتج الاختزال مع الامونيا بين درجتى حرارة 620 - 630 مئوية ولمدة 4 ساعات وهو مستقر لحد درجة حرارة 300 مئوية ويتجزأ بسهولة فى الأحماض .

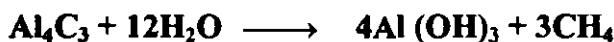
ويكون الثاليوم بحالة التأكسد +1 النتريد Tl_3N ولا يكون نتريداً بحالة التأكسد +3 يفصل النتريد Tl_3N على شكل راسب أسود من تفاعل كميات متكافئة من نترات الثاليوم (I) وأميد البوتاسيوم KNH_2 المذابين فى سائل الامونيا .

الكربيدات :-

يكون الالمنيوم كربيداً بسيطاً صيغة Al_4C_3 كما يكون كربيدات اوكسيدية أو تسمى اوكسى كربيدات صيغها العامة $Al_4C_3 \cdot nAlN$ (n - واحد أو أربعة) ، وتكون ايضاً كربيدات نايتريدية أو تسمى كربونايتريدات صيغها العامة $Al_4C_3 \cdot nAlN$ (n = 1 , 2 , 3 , 4) . ويكون كربيدا عارياً . ويحضر كربيد الالمنيوم Al_4C_3 بتسخين الالمنيوم مع الكربون بمعزل عن الاوكسجين والنايتروجين وهذا التفاعل بطى تحت درجة حرارة 1000 مئوية .



ووجد أن تسخين اوكسيد الالمنيوم Al_2O_3 مع الكربون فيؤدي الى تكوين كربيدات اوكسيدية مختلفة تشمل Al_2OC (أي $Al_2O_3 \cdot Al_2O_3$) و Al_4O_4C (أي $Al_4C_3 \cdot 4Al_2O_3$) وكربيد الالمنيوم Al_4C_3 مادة بلورية شفافة ذات لون أصفر شاحب كثافته 2.36 جم/سم³ يتحلل بالماء البارد تحللاً بطيئاً لكنه يتحلل بسرعة بالماء الساخن والأحماض المخففة مكوناً غاز الميثان كما يلى :



ويتأكسد سطحياً بأوكسجين الهواء لكن احتراقه يؤدي إلى تكوين اوكسيد الالمنيوم Al_2O وثنائي اوكسيد الكربون .

ويتفاعل مع عدد من المواد المؤكسدة مثل الكلور أو البروم أو حامض الكبريتيك المركز الساخن ويختزل بواسطة العناصر القلوية الترابية كما يلي :



كما يتفاعل مع كلوريد الهيدروجين الجاف في درجة حرارة 300 مئوية مكوناً ثنائي كلوريد ميثيل الالمنيوم $MeAlCl_2$ ويتفاعل مع مزيج من كلوريد الهيدروجين HCl وثالث كلوريد البورون BCl_3 مكوناً كلوريد ميثيل البورون $Me_2BCl, MeBCl_2$.

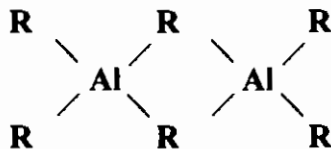
ولا توجد لعنصرى الجاليوم والاندنيوم كربيدات ثابتة تستطيع أن تقاوم التحلل الحرارى . وقد أمكن دراسة قليل من الكربيدات ثلاثية العنصر من حيث التركيب والصفات المغناطيسية والكهربائية وهي تحتوى عادة على نسبة من عنصر الجاليوم أو الاندنيوم إلى الكربون إلى العنصر الثالث وهذه النسبة حسب الترتيب هي 1 : 1 : 2 أو كما فى المركبين Mn_3InC, Mn_3GaC .

المركبات العضوية للعناصر :-

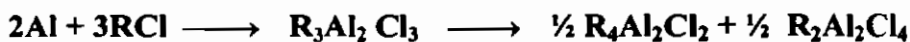
1- الالمنيوم :

مركباته العضوية كثيرة جداً إذ بإمكانه أن يكون مشتقات متعادلة صيغتها R_nAlX_{3-n} (وتعرف لها مركبات تتراوح قيمة n فيها بين الواحد والثلاثة) ومشتقات أيونيه سالبة M^+AIR مع عناصر Mg, K, Na, Li وفى هذه الحالة تكون صيغة هذه المشتقات $MG(AIR)_2$ لما عدد المجاميع R فى هذه المركبات فيتراوح بين واحد وأربعة .

كما يستطيع الألمنيوم أن يكون مشتقات تتصف بكمية معينة من الارتباط π وذلك مع بعض الأوليفينات بفرد الألمنيوم عن بقية عناصر مجموعته بميله الشديد نحو تكوين مركبات تحتوى على مجموعات الكيل أو آريل جسرية ، وأن ثالث الكيل الألمنيوم مثلاً أو ثالث أريلة AIR_3 يوجد أن يوجد أن عادة بشكل مركبات دايمرية $(\text{AIR}_3)_2$ تحتوى على مثل هذه الجسور كما يلي :



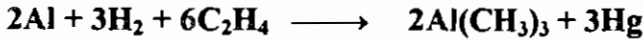
والمركبات العضوية للألمنيوم ذات أهمية صناعية كبيرة ، إذ تستعمل فى بلورة الأوليفينات كمثال استعمالها فى الحصول على كحولات تحتوى على سلاسل طويلة من نرات الكربون ، وفى صناعة الأيسوبرين المستعمل فى صناعة المطاط وذلك فى بلورة البروبين كما تستعمل كمواد مختزلة فى كثير من التفاعلات العضوية أو تستعمل كمواد ناقلة لمجاميع الاكسيل وتحضر المركبات العضوية للألمنيوم من تفاعل الفلز منه هاليدات الكيلى RX أو مع الأوليفينات والهيدروجين .



ولكى يفضل أحد ناتجى هذا التفاعل عن الآخر ينبغى أن يكون أحدهما مركباً معقداً يتيح فصل المركب الآخر عنه فإذا أضيف الصوديوم إلى مزيج التفاعل يتكون مع المركب $\text{R}_2\text{Al}_2\text{Cl}_2$ مركب معقد وهو $2\text{NaAlCl}_3\text{R}$ وفى هذه الحالة يصبح فى الامكان تقطير المركب الدايمرى $(\text{R}_2\text{AlCl})_2$ من مزيج التفاعل وإذا لريد الحصول على ثلث الكيل الألمنيوم أريلة $(\text{AIR}_3)_2$ فيتم التفاعل مع الصوديوم كما يلي :



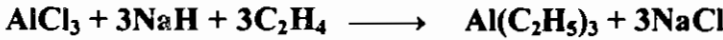
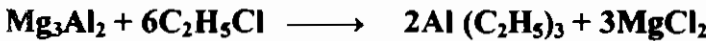
أو يتفاعل عنصر الألمنيوم مع الكيالات الزئبق في درجة حرارة 100 مئوية كما يلي :



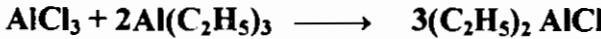
أما الكيالات العالية للألمنيوم فتحضر من تفاعل الألمنيوم والاليفينات والهيدروجين كما يلي :



أو تحضر صناعياً بواسطة التفاعلات التالية :

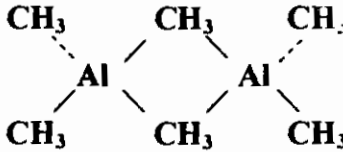


والتفاعلات الأخرى لا يحصلان بصورة مباشرة وإنما بصورة غير مباشرة كما يأتي :

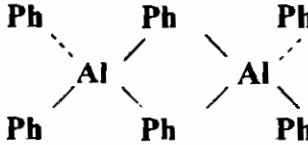


يلاحظ أن هذه التفاعلات تتضمن تحويل مولين من $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ إلى ثلاث مولات منه بصورة غير مباشرة . وعادة هذه الدورة من سلسلة التفاعلات تتحول كميات غير محدودة من AlCl_3 . NaH . C_2H_4 إلى ثالث إثيل الألمنيوم وثالث إثيل لوريل الألمنيوم هي أما السوائل عديمة اللون أو مولا صلابة ذات درجات انصهار منخفضة تخزن عادة في جو خامل لأنها حساسة جداً للأوكسجين والماء .

كما أن ثالث مثيل الألمنيوم (Me_3Al) ذو درجة انصهار 15 مئوية ويغلي في درجة حرارة 120 مئوية وكثافته 0.752 جم/سم³ وهو سائل في درجة حرارة الغرفة ويمكن تطهيره دون أن يتبدل عند الضغط الجوي العادي (أما الاكليات الأعلى فتميل لفقدان الاولييفين مكونة الهايدريد) وتركيبه الجزيئي ممثل بالشكل التالي :



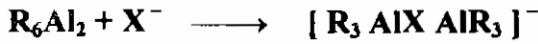
وثلاثي فنييل الألمنيوم $(\text{Ph}_3\text{Al})_2$ ذو درجة انصهار 225 مئوية يحضر من تفاعل الألمنيوم مع ثنائي فنييل الزئبق Ph_2Hg في الطولوين وله تركيب يشبه تركيب ثالث مثيل الألمنيوم كما يلي :



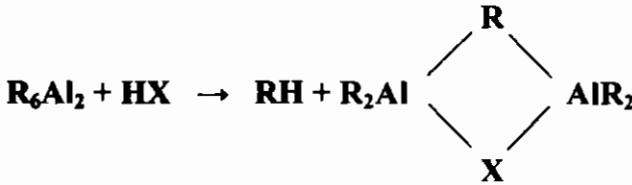
توجد مجاميع فنييل جسرية في المركب الدايمري $\text{AlMe}_2\text{AlPh}_2$ AlMe_2 الذي يحضر من تفاعل Ph_6Al_2 , Me_6Al_2 .

تفاعلات الكليات وآريلات الألمنيوم :

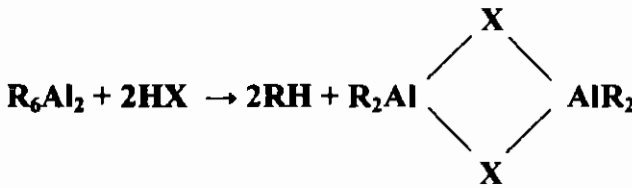
تكون هذه المركبات مع قواعد لويس L مركبات AlR_3 أو يتم التفاعل بكسر الروابط الجسرية . وقواعد لويس المعنية في هذه التفاعلات تشمل RCN . R_2CO و Me_3P . Me_3N و Me_2S . Me_2O وغيرها وتتفاعل مع أيونات الهاليدات أو مع مركبات تحتوي على الايونين CN و OR كما يلي :



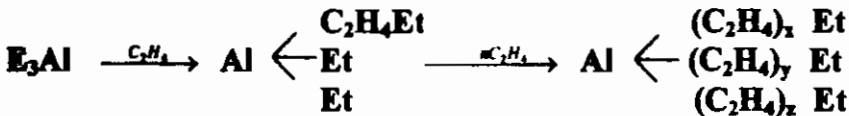
ويمكن استبدال إحدى أو كلتا المجموعتين الجسريتين بذرة هالوجين أو بمجموعة هيدروكسيل أو بمجموعة أمين كما يلي :



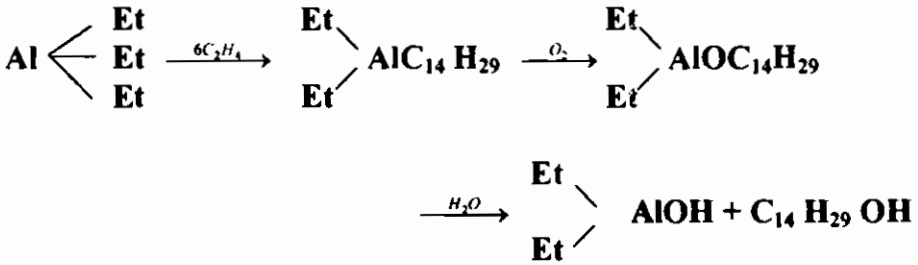
(X = احدى المجاميع المذكورة اعلاه)



تتمكن الرابطة C - A¹ في المركبات R₃Al أن تستوعب الاوليغينات عند درجات حرارية ما بين 100 إلى 160 مئوية وعند ضغط مقداره 100 ضغط جوى مكونة مشتقات ذات سلاسل طويلة من ذرات الكربون كما يلي :



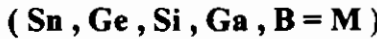
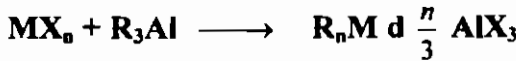
ويمكن التحكم بطول السلسلة وذلك بضبط الحرارة والضغط وزمن التفاعل وتستعمل هذه التفاعلات في الصناعة لتحضير كحولات اليقاتية ذات سلسلة طويلة من ذرات الكربون تحتوي على 14 ذرة كربون في السلسلة الواحدة .



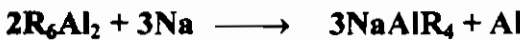
وتستطيع الرابطة Al - C أن تستوعب الاسيتيليات أيضاً .



تستعمل المركبات العضوية للألمنيوم في تحضير مشتقات الاكيل أو الأريل لعناصر أقل كهروموجية من الألمنيوم وذلك بتفاعلها مع هاليدات أو الكوكسيدات تلك العناصر .



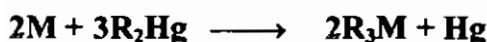
كما يؤدي احتراق المركبات العضوية للألمنيوم (أى تأكسدها) إلى تكوين أوكسيد الألمنيوم والماء وثاني أكسيد الكربون كما يؤدي اختزالها بواسطة للعناصر القلوية إلى تكوين رابع الكيلات الألمنيوم .



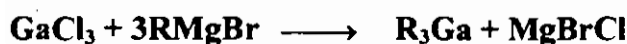
2- الجاليوم والاندسيوم :-

يكون عنصر الجاليوم والاندسيوم بحالة التأكسد +3 المركبات العضوية ذات الصيغ RMX_2 , R_2MX , R_3M ويكون الانديوم في حالة التأكسد +1 عدداً قليلاً من المركبات RIn والمركبات العضوية لهذين العنصرين ذات صفات تتوسط صفات المركبات العضوية للالمنيوم والثاليوم فهي اقل ميلاً لتكوين روابط جسرية كما أن الرابطة $M-C$ في مركباتهما أقل ميلاً لاستيعاب الاولييفينات .

وتحضر ثالث الكيلات أو ثالث آريلات هذين العنصرين من تفاعل الفلز مع ثاني الكيل أو أريل الزئبق كما يلي :



أو تحضر من تفاعل ثالث هاليد الفلز مع أحد كواشف جرينيارد كما يلي :



وينصهر ثالث مثيل الجاليوم في درجة حرارة -16 مئوية ويغلي في درجة حرارة 56 مئوية وعلى العكس من ثالث مثيل الالمنيوم فهو يوجد بهيئة جزيئات احادية $(CH_3)_3Ga$ في المحلول المائي وفي الحالتين الغازية والسائلة أما ثالث اثيل الجاليوم فينصهر في درجة حرارة -82 مئوية ويغلي في درجة حرارة 143 مئوية وهو يوجد بهيئة Et_3Ga في حالته الغازية وفي محاليل الهيدروكربونات .

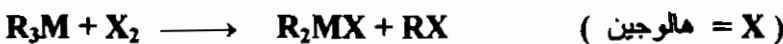
وتمستطيع الرابطة $Ga - C$ أن تمتدح الاثيلين في درجة حرارة 170 مئوية وضغطاً جويًا ينصهر ثالث فنيل الجاليوم في درجة حرارة 166 مئوية ويحضر من تفاعل الجاليوم مع ثاني فنيل الزئبق في درجة حرارة 130 مئوية ولمدة ثلاثة أيام وهو يوجد بهيئة Ph_3Ga في المحلول .

وينصهر ثالث ميثيل الانديوم فى درجة حرارة 88.4 مئوية ويغلى فى درجة حرارة 136 مئوية وهو مادة بلورية، يوجد بهيئة $(CH_3)_3In$ فى المحلول وفى الحالة الغازية أما ثالث فنيل الانديوم فينصهر فى درجة حرارة 208 مئوية يحضر من تفاعل الانديوم مع ثانى فنيل الزئبق. كما تتفاعل المركبات R_3M مع قواعد لويس L مكونة مركبات معقدة R_3ML ومن الامثلة النموذجية لهذه المركبات Me_3GaOEt_2 وهو مركب يغلى فى درجة حرارة 98 مئوية والمركب Me_3GaNH_3 وينصهر بين درجتى حرارة 31-33 مئوية ، والمركب Me_3InNMe_3 وينصهر فى درجة حرارة 66 مئوية ، والمركب Me_3InPMe_3 وينصهر فى درجة حرارة 46 مئوية . والمركب $Me_3InAsMe_3$ وينصهر فى درجة حرارة 24 مئوية .

وهذه المركبات أقل تطايراً وأقل حساسية للتحلل المائى، والتأكسد من أحماض لويس R_3M المكونة لها تتجزأ هذه المركبات كل إلى مكونات بسهولة ومركبات الانديوم R_3ML أقل استقراراً وبالنسبة للمركب $Me_3 Ga$ تتناقص قوى قواعد لويس لوهب زوج الالكترونات وفقاً للنظام الآتى :-



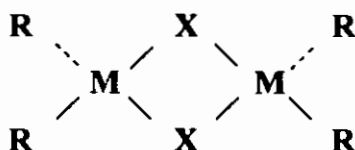
وتحضر المركبات R_2MX من ثالث الكيل أو ثالث أريل الفلز وذلك بواسطة تفاعلات الاستبدال مثل :



كما يحضر بعضها بالتفاعل المباشر للتالى :



ونواتج هذه التفاعلات مركبات تساهمية فعالة. تنوب في المذيبات الخاملة كالهيدروكربونات . وهى فى العادة مركبات دائيرية $(R_2Mx)_2$



(I , Br , Cl = X)

(Ph , Et , Me = R)

ويمكن اختزال مركبات الجاليوم R_2GaX وليس مركبات الانديوم R_2InX

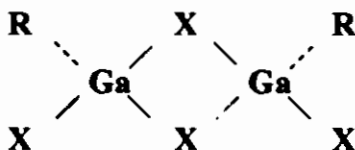
إلى الهايدريدات R_2GaH كما يلى :



تحضر المركبات RMX_2 من المركبات R, Mx, R_2M بواسطة التفاعلات الآتية



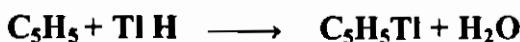
ولهذه المركبات تركيب دائرى أيضاً $(RgaX_2)_2$ كما يلى :



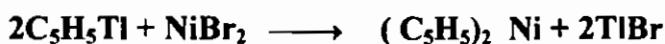
3- الثاليوم :-

يكون الثاليوم عدداً قليلاً من المركبات العضوية RTI لحالة التأكسد +1 وأعدادا كبيرة من المركبات لحالة التأكسد +3 صيغها R_3Ti , R_2TiX , $RTiX_2$ ومن أكثر هذه المركبات معرفة هي المركبات ثنائية الألكيل أو الأريل R_2TiX وهي مركبات ذات استقرار نحو لهواء والرطوبة وتسلك سلوك أملاح للأيونات الموجبة R_2Ti^+ والمركبات R_3Ti أكثر فعالية وهي غير مستقرة نسبياً نحو التحلل الحرارى .

ومن المركبات التى يكونها الثاليوم فى حالة التأكسد +1 مركبه العضوى مع السايكلو بنتا داين C_5H_5Ti وهو مادة متبلورة صفراء تترسب عند تفاعل محلول هيدروكسيد الثاليوم (I) مع السايكلوبنتا داين C_5H_6 ويمكن تنقيته فى الفراغ عند درجة حرارة 100 مئوية كما يلى :



والمركب C_5H_5Ti ذو استقرار نحو الهواء والرطوبة وهو مفيد جدا فى تحضير المركبات المماثلة لبعض العناصر الانتقالية كما يلى :



وتحضير المركبات $PTiX_2$ من تفاعل ثالث هاليد الثاليوم مع أحد المركبات العضوية للبورون أو الزنبيق أو القصدير .



وهذه المركبات ذات طبيعة تساهمية فالمركب PhTiCl_2 ينصهر في درجة حرارة 235 مئوية ويذوب في عدد من المذيبات العضوية وهو مادة غير الكتروليتية في الاستيون ويتفاعل مع مركبات العناصر القلوية MX (SCN^- , OH^- , $\text{CN}^- = \text{X}$) لتكوين المشتقات RhTiCl_2 كما يتفاعل مع قواعد لويس L ليعطي المركبات المعقدة PhTiCl_2L .

الباب السادس

عناصر المجموعة الرابعة

الباب السادس

" عناصر المجموعة الرابعة "

الصفات العامة للمجموعة :-

لا تشكل عناصر المجموعة الرابعة نسبة عالية من القشرة الأرضية فيما عدا السيليكون حيث يكون بنسبة 27.22% أما نسبة بقية العناصر فهي $C \% 0032$ ، $Ge \% 7 \times 10^{-40}$ ، $Sn \% 4 \times 10^{-30}$ ، $Pb 1.6\% \times 10^{-30}$ ، وبذلك فإن عناصر المجموعة أقل وجوداً من بقية العناصر الأخرى حيث يوجد الكربون في أكثر المركبات فهو أكثر من أى عنصر آخر يدخل في تركيب الأحياء بصورة عامة ، كما يتضح من النسب اعلاه يوجد القصدير والرصاص بصورة ضئيلة في القشرة الأرضية ويمكن الحصول عليهما من بعض التراكبات الطبيعية في حالتها الفلزية ، وفي الجدول التالى بعض الصفات العامة لعناصر المجموعة .

والملاحظ في عناصر المجموعة أن الصفات اللافلزية في أعلى المجموعة تضاعف مع ازدياد العدد الذرى بالاتجاه إلى الأسفل من المجموعة حيث العناصر الفلزية ففي الوقت الذى فيه الكربون لا فلز فإن السيليكون يحمل صفات لا فلزية على الرغم من انه يظهر بعض الصفات الفلزية أيضاً اما الجرمانيوم فشبّه فلز ولكنه اقرب إلى الفلزات من كونه عنصراً لا فلزياً ويكون كل من القصدير والرصاص فلزات حقيقية ، وبطبيعة الحال أن هذا تغير من الصفات اللافلزية إلى الفلزية .

بعض الصفات العامة لعناصر المجموعة الرابعة

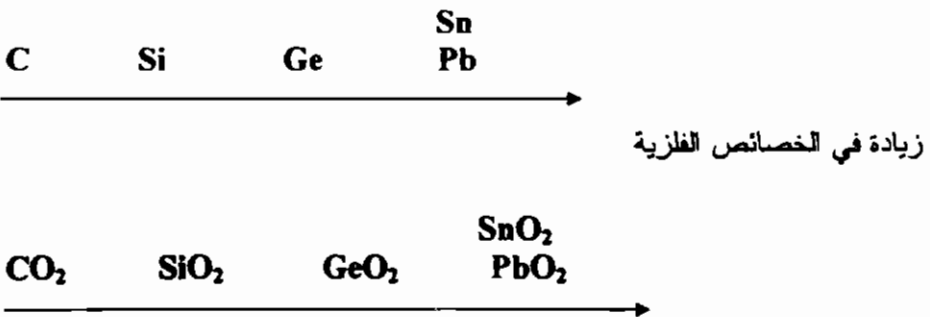
Pb	Sn	Ge	Si	C	العنصر الصفة
II, IV	II, IV	II, IV	II, IV	IV	حالة الأكسدة
[X] 4f ⁴ .5d ¹⁰ .6s ² .6p ²	[Kr] 4d ¹⁰ .5s ² .5p ²	[Ar] 3d ¹⁰ .4s ² .4p ²	[Ne] 3s ² .3p ²	[He] 2s ² .2p ²	التركيب الإلكتروني
14	40	7	277200	320	وجوده في القشرة الأرضية جزء لكل مليون
6,4	6,4	6,4	6,4	1,2,3,4	الأرقام التنسيقية
1.46	1.40	1.22	1.17	0.77	نصف القطر التساهمي
327	232	949	1420	3930	درجة الانصهار
1.8	1.8	1.8	1.8	2.5	السالبية الكهربية
715	707	760	786	1086	طاقة التأين الأول
1449	1409	1534	1573	2354	طاقة التأين الثاني
3087	2943	3300	3232	4622	طاقة التأين الثالث
4081	3821	4409	4351	6223	طاقة التأين الرابع

ومن الملاحظ أن زيادة العدد الذري والوزن الذري لهذه العناصر يصحبه زيادة في الكثافة والحجم الذري في حين نلاحظ نقصانا في درجات الانصهار وكذلك في درجات الغليان والتسامي وهو ما يفسر قوة الترابط بين الذرات في الحالة الصلبة لهذه العناصر والترتيب الإلكتروني لذرة الكربون في حالتها المستقرة $1s^2, 2s^2, 2p^2$ فهذا يوضح أن أعلى عدد من الذرات التي يمكن أن ترتبط بذرة الكربون هو أربع حيث يكون لتجهين لذرة الكربون المركزية sp^3 وهو يحدد طبيعة المركبات - التي غالبيتها عضوية - والصفات الكيميائية للكربون في حين نجد السليكون الذي تحوى ذرته على

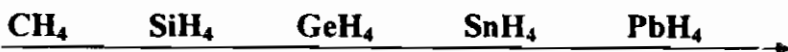
مدارات 3d الفارغة يكون مركبات مختلفة يرتبط باكثر من اربع ذرات كما هو الحال في ايون Si I لأن السليكون يستعمل المدارات المهجنة $sp^3 d^2$.

ونرى أن الأغلفة الخارجية كما هو واضح من الترتيب الإلكتروني لعناصر هذه المجموعة نصف مملوءه وبذا فإن اكتساب اربعة الكترونات من قبل ذرة واحدة للوصول للترتيب الإلكتروني للغاز النبيل غير ممكن وفيما عدا الكربون في الكربيدات الأيونية للفلزات الكهروموجبة القوية غير المحتمل تكوين مركبات تكون في حالة التأكسد للعنصر وتتكون بدلا عن ذلك اربع روابط تساهمية في الهيدريدات $X H_4$ والكلوريدات الرباعية $X Cl_4$ والتي توجد في العناصر الخمسة وهذا النوع من الرابطة هو الغالب في كيمياء الكربون اما بالنسبة للعناصر الأثقل يجب أخذ تكوين الأيونات الموجبة بنظر الاعتبار .

كما أن تأثير زيادة العدد الذري في المجموعة يلاحظ في نقصان جهد التأين ما عدا حالة الرصاص وبطبيعة الحال كما تقدم أن ذلك التغيير يؤثر في تغيير الخواص الفيزيائية وكذلك الكيميائية لعناصر هذه المجموعة فإن التغيير من الصفات اللافلزية إلى الصفات الفلزية يتضح في كثير من الخواص التي مر ذكرها وكذلك في طبيعة المركبات ، أن أكاسيد هذه العناصر تتغير من الطبيعة الحامضية إلى الطبيعة القاعدية .



كذلك يتوضح هذا التغير في العدد الذرى الذى يصحبه ميل العناصر للتفاعل مع اللافلزات لتكوين مركبات الكلورا اكثر ثباتا فى حين يقل ثبات المركبات الهيدروجينية .



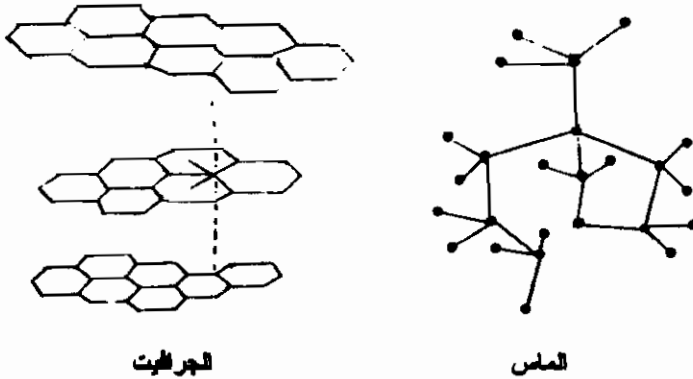
والعناصر الكربون وهو أول عناصر المجموعة نظيرين فى الطبيعة الأول ^{12}C ونسبة وجوده % 98 - 89 والنظير الآخر ^{13}C ويوجد بنسبة 11% وللنظير الأخير برم نووى يجعله ذا أهمية لمعرفة تركيب وترابط الكربون فى مركباته باستخدام طريقة الرنين المغناطيس النووى (NMR) وهذه الطريقة اصعب من تلك الطريقة التى يستخدم فيها H لأن فترة الاسترخاء قصيرة وكذلك فإن هذه القياسات التى تعتمد على وجود ^{13}C تتطلب تراكيز عالية بالنظر لوجوده فى المركبات بنسبة ضئيلة .

وهناك نظير مشع للكربون هو ^{14}C ولأن هذا العنصر المشع يوجد فى الجو على شكل ثنائى اوكسيد الكربون يمتص من قبل الأحياء وهذا فهو يدخل فى المركبات العضوية ، ونجد أن عنصر الكربون لما يتوضح فى الجدول التالى يوجد بصورتين مختلفتين هما الماس والجرافيت ويوجد القصدير فى اكثر من صورة واحدة .

الماس	الجرافيت	الصفات
رباعي	طبقي	التركيب
3.51	2.25	الكثافة جم / سم ³
0.692	0	حرارة التكوين ΔH°_f (كيلو سعر / مول) فى درجة 25 م جو
-	171.7	حرارة التبخير $\Delta H_{\text{vap}} 300 \text{ K}$ كيلو سعر / مول

ووجد أن الماس عديم اللون تترتب كل ذرة كربون فيه بشكل رباعي السطوح كنتيجة لأستخدامها اوربتالات sp^3 المتهجنة في تكوين اربع روابط مع اربع ذرات كربون ويساوى البعد بين كل ذرتى كربون 1.54 انجستروم حيث ترتبط هذه الذرات مع بعضها ارتباطا تساهميا بواسطة ازواج الالكترونات التى تمثل المدارات الجزيئية المتكونة من تداخل المدارات الهجينة sp^3 لذرات انكربون .

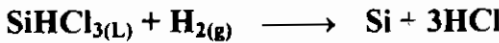
وان هذا التركيب الرباعي السطوح ذو الأبعاد الثلاثة يعطى صلابة كبيرة للماس وهو أصلد مادة معروفة ولأن كسر الروابط التساهمية القوية فى الاتجاهات الثلاثة فى الماس يتطلب طاقة عالية لذلك فان درجة انصهار الماس عالية جدا وتساوى 3600 درجة مئوية اما الجرافيت فان تركيبه يكون على شكل طبقات متبلمرة كما فى الشكل التالى وتكون ذرات الكاربون فيه مرتبطة بذرتين حيث تكون أشبه بنظام حلقات بنزينية مندمجة ببعضها وترتبط هذه الطبقات مع بعضها بتأثير قوى فاندرفال الضعيفة وهذا مايفسر كون البعد بين الطبقات حوالى 3.35 انجستروم .



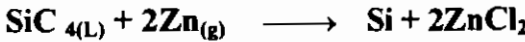
وكذلك يوضح أن كثافة الجرافيت تقل كثيرا عن كثافة الماس الذى تكون ذرات الكاربون فيه متقاربة لما سبب ثباته فمرجهه إلى تكوين للروابط المضاعفة وان الجرافيت هش ويتكسر بسهولة بسبب ضعف الترابط المذكور بين الطبقات وهذا ايضا

يوضح خاصية الدهان الموجودة في الجرافيت بينما يكون للماس خاصية المواد الكاشفة وان الجرافيت موصل للتيار الكهربائي ولذلك يستعمل فى صنع الاقطاب ويرجع سبب توصيله للكهربائية إلى تكوين الكترون التكافؤ الرابع للروابط البنائية المتحركة الذى لا يدخل فى تكوين الروابط الهجينة Sp^2 بما يودى لنقل التيار الكهربائي .

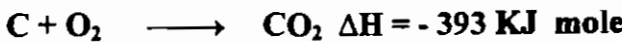
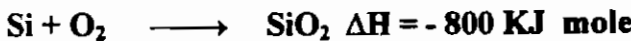
والعنصر الثانى فى المجموعة وهو السليكون حوالى 28% من القشرة الأرضية التى تكون فى الغالب على شكل سليكات أو الرمل SiO_2 والكوارتز والسليكون صلب رمادى متبلور ويحضر تجاريا من تسخين السليكا مع الكربون أو كاربيد السليكون فى فرن كهربائي والسليكون المتبلور يحضر من اختزال رابع كلوريد السليكون مع الهيدروجين فى انبوبة ساخنة ويكون للسليكون المتبلور تركيب الماء كما يحضر من اختزال ثلاثى كلوريد السيلانى مع الهيدروجين بدرجات حرارة عالية كما يلى :



ومن تسخين رباعى كلوريد السليكون مع الزنك فى جو خامل كما يلى :



وعند تقنيته يستعمل فى صناعة الترانزسترات ويتحد السليكون مع كثير من الفلزات مكونا السيلسيديات ويدخل كمزبل للأوكسجين وصنع السبائك وخاصة الحديد المقاوم للأحماض والسليكون اكثر فعالية من الكربون وهو يحترق فى الأوكسجين فى درجة 67 OK حيث يكون التفاعل محرراً للحرارة .



ويلى السليكون عنصر الجرمانيوم وهو اقل العناصر وجود وللجرمانيوم النقى أهمية مماثلة للسليكون حيث يدخل فى صناعة الترانزسترات وانصاف الموصلات ويحضر تجاريا من إختزال لوكسيده Ge_2O_3 وقابلة الايصالات الكهربائية للجرمانيوم يمكن زيادتها بمعاملة مع آثار من عناصر المجموعة الثالثة والخامسة وذلك أن الايصالية الكهربائية فى بلورة من الجرمانيوم تحتوى على شوائب من المجموعة الثالثة تزداد باتجاه بلورة اخرى للجرمانيوم تحتوى على شوائب من عناصر المجموعة الخامسة ويستعمل هذا النوع من البلورات لتحويل الكهربائية المستمرة AC إلى كهربائية متقطعة DC .

ويحضر كل من القصدير والرصاص من خاماتهما بتحميص الاكاسيد ويعقب ذلك اختزالها بواسطة الكربون وتستعمل طرق التحليل الكهربائى لتتقى هذه الفلزات كما يوجد القصدير فى ثلاث صور ويمكن الحصول على هذه الصور الواحدة من الأخرى حيث أن القصدير الرمادى Sn- ألفا تكون كثافته فى درجة 20 ° (5.75) وله تركيب الماس فعند تسخينه فى درجة $13.2^{\circ}C$ يعطى القصدير الأبيض $\beta - Sn$ وتكون كثافته فى نفس الدرجة 7.31 جم/سم³ وعند تسخين الأخير فى درجة $161^{\circ}C$ نحصل على القصدير الذى يكون تركيبه معيبا وينصهر فى درجة $232^{\circ}C$.

كما أن للرصاص شكلا مكعبا فزيا وهذا يوضح التغير فى تركيب العناصر من التحول من اللاللزات إلى الفلزات ويظهر هذا فى كثير من تفاعلات هذه العناصر لذا فان الجرمانيوم يتفاعل مع حامص النتريك والكبريتيك المركزين ويتفاعل كل من القصدير والرصاص مع اللقويات ليعطى القصديرات والرصاص أن عدم تفاعل الرصاص ومركباته يجعله فلزا واقيا .

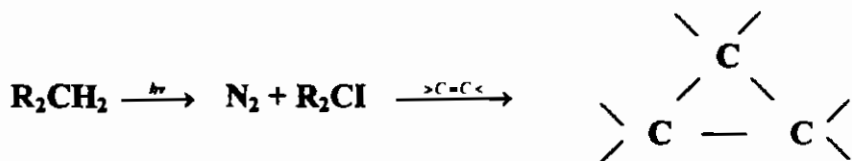
ونجد أن ظاهرة التسلسلية Catenation وهى ميل هذه العناصر للتربط مع نفس ذراتها تتناقص من اعلى للمجموعة إلى اسفلها كما هو واضح فى الجدول التالى حيث تبين طاقات الروابط للذرات المتماثلة E – E وكذلك باتحادهما مع عناصر

أخرى كالأوكسجين E - O حيث يتوضح ثبات مركبات السليكون وان هذه القيم لا تعكس التغير التدريجي كما هو الحال في تغير الصفات الأخرى كالحامضية والقاعدية حيث نجد أن CO₂ حامضي بينما يكون SnO₂ لمفوتيري و PbO₂ قاعدي .

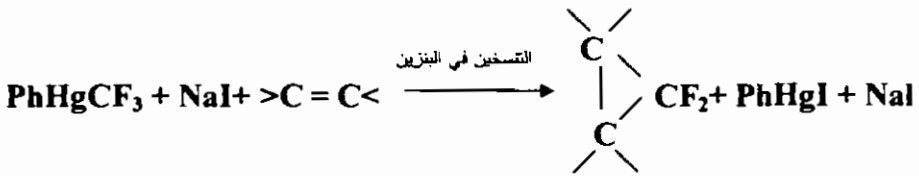
Sn	Ge	Si	C - E	الرابطة
39	45	53	83	E - E
-	-	108	85	E - O
147	74	76	99	E - H
-	-	54	65	E - S
-	-	135	116	E - F
76	81	91	81	E - Cl
65	66	74	68	E - Rr
65	51	51	51	E - I

المركبات ثنائية التكافؤ في المجموعة :

تعد حالة تأكسد الكربون في أول أكسيد الكربون على الرغم من انه يستعمل أكثر من الكترولين للتكافؤ C=O وأن اهم مركبات الكربون التي يكون التكافؤ فيها ثنائيا هي الكربينات CR . Carbenes ويمكن الحصول على الكربينات بصورة عامة من التحلل الضوئي لثنائي ايزوالكانات وحيث أن الكاربين الحر لا يمكن الحصول عليه فانها تتفاعل مع مادة مثبتة كالأولفين كما يلي :



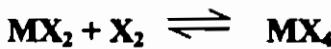
ويمكن الحصول على هاليدات الكاربين من مركبات الزئبق العضوية وبتفاعلها مع يوريد الصوديوم ووجود مادة مثبته كأولفين كما هو الحال في التفاعل السابق كما يلي :



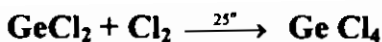
وهناك القليل من مركبات السليكون التي يظهر فيها التكافؤ ثنائيا كما يتضح في الصيغة العامة SiX_2 .

ووجد أن الترتيب الإلكتروني لعناصر هذه المجموعة ns^2np^2 يسمح بتكوين هجائن sp التي تؤدي إلى تكوين روابط رباعية ولكن مع هذا الميل في عناصر المجموعة لتكوين هجائن sp^3 فإن هنا ميلا لتكوين أيون الزوج الخامل محل ذلك وفي أكثر املاح الرصاص الثابتة فإن الرصاص يحتفظ بزوج الإلكترونات ns^2 في اللب الإلكتروني ويظهر كاتيونات pd^{+2} وحيث أن السالبية قليلة في العناصر فإن الروابط تكون ذات خاصية أيونية قوية .

وان أيون Pb^{+2} معروف في كبريتيد الرصاص PbS حيث له نصف القطر الأيوني الذي يختلف عن نصف القطر التساهمي وفي حالة التأكسد الثنائية للقصدير تكون طبيعة الروابط في الغالب تساهمية وبصورة عامة في التفاعل الآتي :



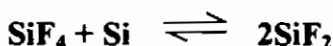
تتناقص طاقات الروابط بحيث تصبح الطاقة صغيرة مما يجعل الطاقة اللازمة لتكوين MX_2 قليلة جدا أو عندما تصبح هذه المركبات أكثر ثباتا وفي التفاعلات الآتية يتبين سهولة إضافة الكلور إلى ثنائي كلوريدات عناصر المجموعة الرابعة كما يلي :



في هذه الدرجة يكون التفاعل سريعاً في حين يكون التفاعل بطيئاً في الحالة الآتية :

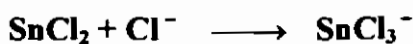
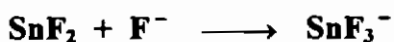


ولا يتكون رابع كلوريد الرصاص PbCl_4 إلى في ظروف شديدة حيث أن رابع كلوريد الرصاص يتجزأ في درجات الحرارة المنخفضة في حين لم يحصر PbBr_4 ، PbI_4 وتبين أن مركبات السليكون الثنائية غير ثابتة حرارياً في الظروف الاعتيادية ومن بين هذه المركبات التي تم عزلها SiF_2 ، SiS ، SiH_2 ، SiCl_2 يتكون كلوريد السليكون في ضغط منخفض ودرجة حرارة عالية 1100 كما في التفاعل الآتي :



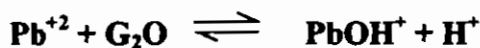
وهذا المركب داياً مغناطيسياً وله شكل منحنى - زاوية الانحناء تساوى 101 وهو ثابت لدقائق تحت ضغط 10^{-4} سم ، تكون هاليدات الجرمانيوم ثابتة أكثر من هاليدات السليكون حيث نجد أن فلوريد الجرمانيوم GeF_3 هو مادة صلبة بيضاء درجة انصهارها (111) تتكون من تفاعل فلوريد الهيدروجين مع الجرمانيوم في درجة 200 أو من تفاعل الجرمانيوم مع GeF_4 في درجة 100 ° .

ويمكن الحصول على هاليدات القصدير مثل كلوريد القصدير SnU_2 وفلوريد القصدير SnF_2 من تسخين القصدير مع غازي كلوريد الهيدروجين أو فلوريد الهيدروجين ويستعمل فلوريد القصدير في معاجين الأسنان كمصدر لأيونات F^- ينوب كلا الهاليدين في محاليل حاوية على أيونات الهاليد كما في التفاعل الآتي :



وجميع محاليل القصدير الحاوية على القصدير الثنائي تتأكسد بالأوكسجين ويستعمل محلول القصدير الثنائي كعامل مختزل .

وتعمل مركبات الرصاص الثنائية أكثر مركبات المجموعة نباتا وهى ذات طبيعة ايونية وان أكثر املاح الرصاص قليلة الذوبان مثل $PbCl_2$ و PbF_2 أو عديمة الذوبان فى الماء كما نرى فى كبريتات الرصاص $PbSO_4$ و $PbCrO_4$ وعلى العكس فى هاليدات القصدير فان هاليدات الرصاص تكون لا مائية كما وان ايون Pb^{+2} يتحلل فى الماء كما يلى :

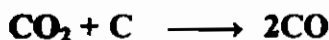
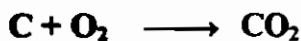


أكاسيد الكربون :-

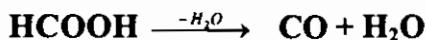
أن احادى اوكسيد الكربون CO يتناظر مع المجاميع No , CN من حيث رتبة الرابطة .



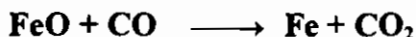
وتعد جميعها لجندات احادية **Monocentate** واهبة لازواج الالكترونات عند تكوين المعقدات الفلزية يشتعل احادى اوكسيد الكربون وبذلك يعد جزءا من مصادر الوقود كغاز للماء كما يستخدم عاملا مختزلا قويا ويحضر من حرق للكربون فى حيز محدود من الهواء وناتجا لعملية اختزال ثنائى اوكسيد للكربون كما يلى :



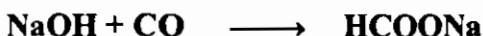
ويحضر فى المعمل من تأثير حامض الكبريتيك المركز على حامض الفورميك :



ويستعمل احدى اوكسيد الكاربون بصورة واسعة لازالة الأوكسجين من اكاسيد الفلزات فى درجات الحرارة العالية كما فى التفاعل الآتى :



وهو عديم اللون والرائحة يتحول إلى سائل عند درجة 190°C وضغط جو واحد ويتحول هذا السائل إلى صلب فى درجة 205°C ويعد غاز احدى اوكسيد الكاربون قليل الذوبان فى الماء ويتحد مع هيدروكسيد الصوديوم أو البوتاسيوم ليكون فورمات الصوديوم كما فى التفاعل الآتى :



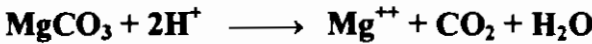
ويتحد احدى اوكسيد الكاربون مع العديد من الفلزات الانتقالية ليكون كاربونيلات الفلزات حيث تسلك جزئية احدى اوكسيد الكاربون كليجند واهبة لزوج الالكترونات باعتبارها من قواعد لويس ومن بين كاربونيلات الفلزات المعروفة ذات الصيغة العامة $\text{M}(\text{CO})_6$ حيث $\text{M} = \text{Mo}, \text{Cr}, \text{W}$ وكذلك كاربونيلات الحديد $\text{Fe}(\text{CO})$, $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$, $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ وهناك العديد من كاربونيلات الفلزات ومشتقاتها الأخرى التى تدخل فيها جزئية احدى اوكسيد الكاربون كالهاليدات $\text{Mo}(\text{CO})_4\text{Cl}_2$ وغيرها ويتحد احدى اوكسيد الكاربون مع غاز الكلور بوجود الضوء أو عامل مساعد كالكاربون المنشط ليكون كلوريد الكاربونيل COCl_2 المعروف بالفوسجين وهو غاز سام يستعمل فى الحرب العالمية الأولى .

حيث أن غاز احدى اوكسيد الكاربون من الغازات الخطرة وإن وجوده بتركيز واحد فى الهواء يؤدي إلى الموت خلال دقائق . وإن ثنائى اوكسيد الكاربون هو

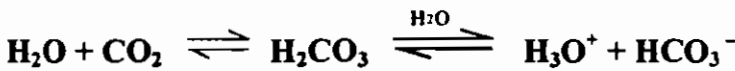
أكثر أكاسيد الكربون ثباتاً ويمكن التعبير عن تركيب جزئية CO_2 برزونانس الهجائن الآتية :



ويمكن الحصول على الغاز من حرق الكربون في الهواء أو معاملة الكربونات مع الأحماض المخففة كما يلي :

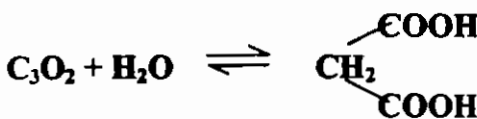


وكذلك ينتج ثنائي أكسيد الكربون من حرق كثير من المركبات العضوية لو تجزأ الكربونات في درجات الحرارة العالية أو عند تخمر السكريات وإن غاز ثنائي أكسيد الكربون غاز عديم اللون والرائحة وهو معتدل الذوبان في الماء مكوناً حامض الكربونيك كما يلي :

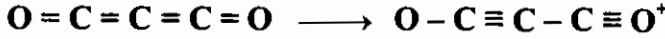


وللأغراض التجارية فإن ثنائي أكسيد الكربون موجود بحالته الصلبة ويضاف إلى الأوكسجين كمنشط وإلى مياه المشروبات الغازية يتحد ثنائي أكسيد الكربون مع الفلزات القلوية مكوناً كربوناتها وفي درجات الحرارة العالية يختزل ثنائي أكسيد الكربون إلى أحادي أكسيد الكربون. وهناك أكاسيد أخرى للكربون معروفة هي : $\text{C}_{12}\text{O}_9, \text{C}_5\text{O}_2, \text{C}_3\text{O}_2$

ووجد أن فوق أكسيد الكربون C_3O_2 غاز يتكون من سحب الماء من حامض المالنونيك وهو يسلك كلامتي لهذا الحامض كما يلي :



والجزئية خطية الشكل كما هي موضحة في الرسم التالي :



الكاربيدات :

هي مركبات بسيطة للكربون مع العناصر الأكثر ايجابية وتحضر من الاتحاد المباشر للعناصر مع الكربون وفي درجات الحرارة العالية ($2000\text{ }^{\circ}\text{C}$) وكذلك من اتحاد اكاسيد العناصر أو العناصر مع الهيدروكربونات وفي درجات حرارة عالية ، اما المركبات الناتجة مع عناصر اكثر سالبية من الكربون مثل CS_2 أو CO_2 أو CX_3 فهي تنصنف على اساس كبريتيدات واكاسيد وهاليدات للكربون ولن الكاربيدات بصورة عامة تصنف إلى كاربيدات ايونية وكاربيدات تساهمية فلزية أو خلالية ويعتمد هذا التقسيم اساسا على نوع الترابط الموجود بين ذرات العناصر المكونة للكاربيد .

أولاً: الكاربيدات الأيونية أو الشبيهة بالأملاح :

تتكون من اتحاد الكربون مع عناصر المجموعة الأولى والثانية والثالثة حيث تكون عناصر هذه المجموعات فلزات ذات ايجابية عالية وان هذه المركبات توجد على شكل بلورات شفافة في حالتها الصلبة لا توصل الكهربائية ويقسم هذا النوع إلى ثلاث فصائل .

وحيث أن كلا من السليكون والبورون يقاربان الكربون من حيث الحجم والسالبية ولذا فان الرابطة للتساهمية هي الغالبة في تكوين مركباتهما - كما هو الحال في هذه الكاربيدات - أن الكاربورندم SiC مادة صلبة غير قابلة للصهر ويتكون من اختزال لوكسيد السليكون مع الكربون في فرن كهربائي وكذلك الحال بالنسبة إلى كاربيد البورون فهو يشابه في صفاته كاربيد السليكون ويحضر من اختزال B_2O_3 من فرن كهربائي .

ويتبين أن كاربيد السليكون له تركيب شبيه بشبكة الماس في حين نراه في كاربيد البورون شبيهاً بتركيب البورون البلوري وكليهما يستعملان كألات كاشطة في حين يستعمل كاربيد البورون للوقاية من الإشعاعات إضافة لذلك .

ثانياً : الكاربيدات الخالية :

تكون العناصر الانتقالية في المجموعات IVa, Va , VIa الأنواع MC حيث أن M = (العناصر Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Mo, W) والنوع الآخر M_2C حيث أن M = (العناصر V, Mo, W) .

كما أن ذرات الكربون في هذه الكاربيدات تحتل فجوات تركيب ثماني السطوح في شبكة الفلز المتراسة ولا تؤثر على قابلية التوصيل للفلزات وتكون هذه الكاربيدات ذات درجة انصهار وصلادة عاليتين وتتحلل هذه الكاربيدات في الماء والحامض معطية خليط من الهيدروكاربونات والهيدروجين وبصورة عامة فإن الكاربيدات الخالية يمكن الحصول عليها من الاتحاد المباشر للعناصر مع الكربون في درجات حرارة عالية (2200 ° C) .

المركبات الأخرى لعناصر المجموعة :

1- الهيدريدات :

تعرف المركبات الناتجة من اتحاد عناصر المجموعة الرابعة مع الهيدروجين بالهيدريدات وفيما عدا الكربون فإن عناصر المجموعة هي أقل كهروسالبية من الهيدروجين نفسه .

وذلك سنتطرق لدراسة هيدريدات عناصر المجموعة مع بيان مقارنة للخصائص الفيزيائية لهيدريداتها ويتضح أن الهيدريدات بصورة عامة ذات طبيعة تساهمية وإن درجات انصهار هذه المركبات وغلظانها ذات علاقة بالوزن الجزيئي وإن

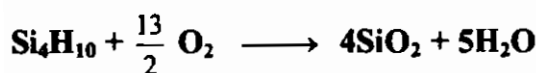
الهيدريدات المضاعفة معروفة وتتبع القانون العام M_nH_{2n+2} الشبيه بالصيغة العامة لمسلسلة الميثان وان هذه الهيدريدات معروفة على اساس السلاسل والجرمان والقصديران والرصاصان وكذلك عناصر السلاسل غير المشبعة ذات الصيغة الكيميائية GeH_2 و SiH_2 معروفة .

الصلادة	درجة الانصهار K .	المقاومة	بنسبة نصف القطر $R_c = R_m$	الكاربيد
8^+	3410 ± 90	105	0.53	TiC
$8 - g$	3805 ± 125	75	0.48	ZrC
-	4160 ± 150	-	-	HfC
$g - 10$	-	-	0.58	VC
g^+	3770 ± 125	74	0.53	NbC
g^+	4150 ± 150	30	0.53	TaC
$7 - 8$	2965 ± 150	-	0.56	MoC
$7 - g^+$	3960 ± 50	-	-	Mo ₂ C
g^+	3140 ± 50	-	0.55	WC
$g - 10$	3130 ± 50	-	-	W ₂ C
-	4205	-	-	4TaC:1ZrC
-	4215	-	-	4215

والكاربيدات تكون متشابهة بصورة عامة وهي عند تفاعلها مع الماء أو الاحماض المخففة اما أن تعطى الهيدروكربونات البسيطة (كاربيد المنجنيز Mn_3C يعطى الميثان والهيدروجين) أو أن تعطى خليطا من الهيدروكربونات مثل الميثان والاثلين والايثان .

السلايين : Saline :-

أن السلايين SiH_4 يحضر من تسخين ثاني اوكسيد السليكون مع هايدريد ليثيوم المنيوم LiAlH_4 فى درجة ($150 - 170^\circ \text{C}$) ويحضر بكميات كبيرة من اختزال ثانى اوكسيد السليكون أو سليكات الفلزات القلوية بواسطة منصهر كلوريد الصوديوم وكلوريد الألمنيوم المحتوى على الألمنيوم والهيدروجين عند ضغط 400 جو ودرجة 175 درجة وان السلايين SiH أو Si_2H يكونان ثابتين فى درجة حرارة 25°C ولكن السلايانات الأخرى تكون غير ثابتة حيث أن السلايانات تشتعل مباشرة فى الهواء معطية ثانى اوكسيد السليكون .



وعلى الرغم من أن السلايانات ثابتة غير أنها تتحلل مائيا ببطء كالاتى :



ويتفاعل السلايانات مع الهالوجينات بشدة محدثة انفجارا فى درجة 25°C ولكن التحكم بالتفاعل يمكن أن يؤدي إلى احلال الهالوجينات محل الهيدروجين وبوجود AlX_3 نحصل على الهالوسلايين مثل SiHCl_3 و SiH_2Cl_2 و SiH_2Cl و الكالسيوم CaSi مع الكحول الميثيلى المشبع بكلوريد الهيدروجين أن ناتج التفاعل مادة صلبة تشتعل أنيا فى الهواء وتتفاعل مع الأحماض معطية ثنائى اوكسيد السليكون والهيدروجين .

كما يحضر الجرمان بصيغها Ge_3H_8 , Ge_2H_6 جميعها من تأثير هايدريد الليثيوم الامنيوم LiAlH_4 على اوكسيد الجرمانيوم GeO_2 لو باضفة هايدريد البورون للصوديوم NaBH_4 مع اوكسيد الجرمانيوم GeO_2 فى محلول حامضى والجرمانات لقل مقاومة من السلايانات على الرغم من انها تتأكسد بسهولة وبازدياد الوزن الجزيئى وعلى عكس السلايانات لا تتفاعل مع الماء فلا يتحلل احادى الجرمان

حتى من محيط قاعدى نسبة 33% ولكن ثنائى الجرمان يحرر الهيدروجين تحت نفس الظروف وتتجزء الجرمانات بالتسخين معطية الجرمانيوم وغاز الهيدروجين .

ولقد تم تحضير عدد من الهالوجرمان وكذلك مشتقات عضوية وهى مشابهة لمركبات الهالوسلايان من حيث خواصها وطرق تحضيرها ويعد $(\text{GeH}_2)_7$ صلبا اصفر غير متطاير ويحضر من معاملة جرمانيد الكالسيوم مع محلول مائى لكلوريد الهيدروجين وعند معاملة (GeH_2) مع البروم يتكون رابع بروميد الجرمانيوم وبروميد الهيدروجين .

ويكون القصدير والرصاص هيدريدات بسيطة ذات الصيغة العامة MH_4 التى تبدو اقل ثباتا تجاه الحرارة من هيدريدات السليكون والكربون حيث يتحلل القصديران SnH_4 بدرجة 150 درجة مئوية والرصاصان بدرجة 5 درجة مئوية ويمكن الحصول على القصديران من معاملة SnCl_4 مع Li Al H_4 فى سائل الايثر وتحت درجة حرارة -30 وهو يتجزأ بسرعة عند رفع درجة الحرارة إلى الصفر . كما أن SnH_4 يتأكسد بسهولة ولذلك يستعمل لاختزال المركبات العضوية على سبيل المثال $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$ يختزل إلى $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{OH}$ وإلى $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$.

كما أن الرصاصان (البلمان **Plumbane**) يتكون بكميات قليلة من التحلل المائى لسبيكة **Pb - Mg** بواسطة محلول حامض مخفف يتحد الهيدروجين الذرى مع الرصاص ليعطى المركب المتطاير بوجود الكربون فقط.

الهاليدات :-

أن لكثير هاليدات عناصر المجموعة ثبوعا هى الأنواع التى صيغتها MX_4 أما ثنائى الهاليدات MX_2 فهى ايونية وغير موجودة فى حالة الكربون والسليكون كما هو متوقع وتكون ايونية فى حين يكون رباعى الهاليدات تساهمية أما الأنواع الأخرى فهى الهاليدات المختلطة مثل :

رباعي الهاليدات : SiCl_3 - SiFCl_3 :-

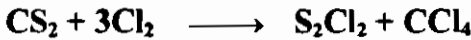
وانصهار اهم هاليدات هذا النوع موضحة في الجدول التالي ومن ملاحظة درجات غليان وانصهار الهاليدات نجد أن رباعي فلوريد القصدير يتسامى في درجة حرارة عالية كما يشير لكونه ايونيا . اما رباعي كلوريد السليكون فهو اكثر تطايرا من رباعي كلوريد الكربون كما هو في بقية الهاليدات ويمكن أن يعزى ذلك إلى أن زيادة الحجم الجزيئي عند الانتقال من الكربون إلى السليكون .

Pb	Sn	Ge	Si	C	
					<u>رباعي الفلوريدات</u>
-	-	-15	-90.2	-185	درجة الانصهار $^{\circ}\text{C}$
-	705	-37.4	-95.7	-128	درجة الغليان $^{\circ}\text{C}$
	(subl)	(subl)	(subl)		
					<u>رباعي الكلوريدات</u>
-15	-36.2	-49.5	- 70.4	-22.9	درجة الانصهار $^{\circ}\text{C}$
Ca.150	114.1	86.5	57.0	76.4	درجة الغليان $^{\circ}\text{C}$
-	117.6	114.5	115.4	97.1	الحجم الجزيئي في 25°C ML
2.43	2.30	2.08	2.00	1.76	M - CL distance , A
					<u>رباعي البروميدات</u>
-	33.0	26.1	5.2	93.7	درجة الانصهار $^{\circ}\text{C}$
-	302.3	186.5	154.6	dec.	درجة الغليان $^{\circ}\text{C}$
-	130.6	126.0	126.5	-	الحجم الجزيئي في 25°C ML
-	2.44	2.29	2.14	1.94	M - Br distance , A
					<u>رباعي اليوديدات</u>
-	1444.5	144	123.0	171.0	درجة الانصهار $^{\circ}\text{C}$
-	346	Ca.348	290	dec.	درجة الغليان $^{\circ}\text{C}$
-	2.64	2.50	2.43	2.15	M - I distance , A

ويعزى عدم ثبات رباعى بروميد ورباعى يويد الكربون إلى تجمع ذرات الهالوجين الكبيرة حول ذرة الكربون الصغيرة وأن جميع رباعى هاليدات عناصر المجموعة لها شكل رباعى السطوح وأن طول الرابطة فى أغلب الحالات أقل من مجموعة انصاف اقطار الذرات تحلل جميع هذه الهاليدات فيما عدا هاليدات الكربون كما فى المعادلة الآتية :



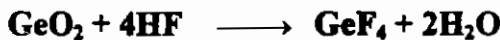
ووجد أن مقاومة هاليدات الكربون للتحلل المائى ربما يعود إلى طبيعة هذه المركبات ذات الترابط التساهمى تتحلل مائيا حين تتحلل مائيا هاليدات السليكون ويزداد التحلل المائى لبقية الهاليدات مع زيادة انخفاض جهد تأين عناصر المجموعة وفى الوقت الذى نجد فيه رباعى فلوريد الكربون والسليكون غازات تكون CCl_4 , SiCl_4 , SiBr_4 سوائل اما CBr_4 , Cl_4 هى مواد صلبة ، كما يحضر رباعى كلوريد الكربون من امرار غاز الكلور فى ثانى كبريتد الكربون بوجود آثار من اليود .



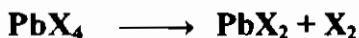
ويحضر رباعى فلوريد السيلكون من معاملة فلوريد الكالسيوم والسيلكا مع حامض الكبريتيك المركز كما يلى :



أما رباعى هاليدات الجرمانيوم والقصدير فتحضر من تأثير الهالوجين من العنصر وتحضر رباعى فلوريدت الجرمانيوم والقصدير كالاتى :



ويحضر رباعي فلوريد وكلوريد الرصاص من أكسدة ثنائي الهاليد مع الهالوجين وفي درجات معتدلة وذلك لأن الرباعي هاليدات الرصاص تتجزأ بالحرارة :

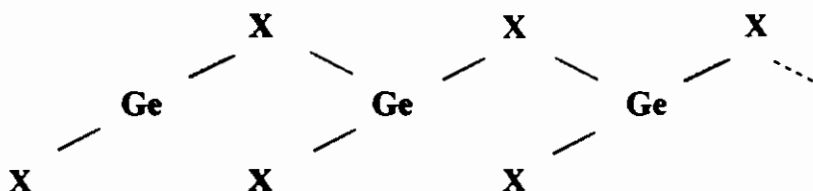


ولقد أمكن الحصول على رباعي هاليد القصدير الممتيؤ $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ عند إضافة كمية قليلة من الماء إلى SnCl_4 أن الطبيعة الأيونية لهذه المادة المتبلورة مقارنة مع SnCl_4 يمكن أن يعود إلى تناسق جزيئات الماء حول القصدير $[\text{Sn}(\text{H}_2\text{O})_4]^{++}$.

ثنائي الهاليدات :-

ثنائي الهاليدات يغلب عليها الطابع الأيوني تحضر ثنائي هاليدات الجرمانيوم من امرار بخار رابع هاليد الجرمانيوم فوق الجرمانيوم المسخن ويحضر بنفس الطريقة SiCl_4 وفي درجات حرارة عالية أن الكربون لا يكون ثنائي الهاليدات ولكنه يكون اوكسي ثنائي الهاليد مثل COCl_2 كما في الجدول التالي نرى أن درجات غليان وانصهار هذه الهاليدات عالية مقارنة برابع الهاليدات التي مر ذكرها وهذا يفسر كون هذه الهاليدات ذات طبيعة أيونية .

كما أن قابلية ذوبان هذه الهاليدات تقل بزيادة حجم الأيون الفلزى أو أيون الهاليد . يتحد ثنائي هاليد الجرمانيوم مع أيون الهاليد ليعطى الفضائل من نوع GeX_3 ولكن الميل لتكوين هذه الفضائل يقل كلما لتجهنا إلى الأسفل من القصدير والى الرصاص ثنائي هاليدات الجرمانيوم تركيب متبلر يشغل فيه الهالوجين مواقع جسمية كما يلي .



ووجد أن ثنائي هاليدات القصدير والرصاص في الحالة البخارية تكون احادية الجزيئية (غير متبلرة) وأن ثنائي فلوريد الرصاص القيل الذوبان في الماء البارد ترسيبه من معاملة نترات الرصاص مع حامض الهيدروفلوريك كما يلي :



Pb	Sn	Ge	
			<u>ثنائي الفلوريدات</u>
818	-	-	درجة الانصهار °C
1285	-	-	درجة الغليان °C
			<u>ثنائي الكاوريدات</u>
298	247		درجة الانصهار °C
954	603	subl	درجة الغليان °C
-	2.42		M - Cl distance , A
			<u>ثنائي البروميدات</u>
373	215	122	درجة الانصهار °C
916	619	-	درجة الغليان °C
-	2.55	-	M - Br distance , A
			<u>ثنائي اليوديدات</u>
412	32 d	-	درجة الانصهار °C
-	720	-	درجة الغليان °C
-	2.73	2.94	M - I distance , A

السليكات :-

تصنف السليكات بصورة عامة إلى السليكات الذاتية والتي تشمل سليكات الفلزات القلوية إلى سليكات الفلزات الأخرى وتكون غير ذاتية وأن سليكات الفلزات

القلوية يمكن الحصول عليها من صهر كربونات الفلزات القلوية مع ثنائي اوكسيد السليكون تعتمد طبيعة السيليكات الناتجة على نسب المواد الداخلة في التفاعل :



وعادة فإن قيمة X تتراوح بين 2 - 4

وتبين ان السيليكات المذكورة وخاصة سليكات الصوديوم تتحلل مائياً ونظراً لقاعديتها فإنها تستعمل كعوامل منظفة وفي صناعة المواد اللاصقة أما السيليكات غير الذائبة فهي موجودة بأنواع عديدة في القشرة الأرضية وتعرف بالسيليكات المعدنية بالإضافة إلى أنواع يمكن تحضيرها شبيهة بمركبات الزيولايت والتي تستعمل كمبادلات أيونية .

السيليكات الذاتية :-

أن أكثر هذه السيليكات شيوعاً هي سليكات الصوديوم بالإضافة إلى أنواع اخرى من المركبات المتبلورة ومن هذه الأنواع هي سليكات الصوديوم اللامائية Na_2SiO_3 وتعرف بالمتاسيليكات . $Na_2Si_2O_5$ ثنائى سليكات . $Na_6Si_2O_7$ أورثو سليكات البيروسيليكات $Na_6Si_2O_7$ وأن السيليكات فيها نسبة السيلكا إلى الفلز القلوى إلى حدود 2 فإنها تكون ذائبة ولكن السيليكات التي تكون حاوية على نسبة أعلى فإنها تكون محاليل غروية ومعلقة

السيليكات المعدنية :-

تكون هذه الأنواع موجودة في القشرة الأرضية وبعض السيليكات المحضرة كما هو الحال في جميع السيليكات تحتوى على وحدات رباعى SiO_4 وتكون هذه الوحدات منفردة أو تتشارك بذرة لوكسجين في مجاميع صغيرة أو حلقية أو في صفائح غير نهائية أو سلاسل .

1. الاورثو سيليكات البسيطة :-

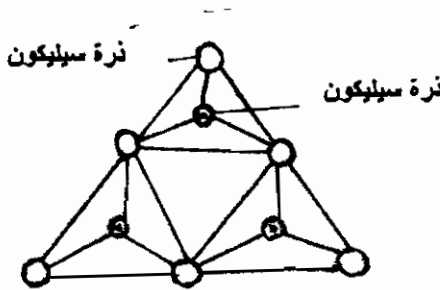
أن هذه الأنواع تحتوى على وحدات SiO_4^{4-} وفى هذه المركبات تتناسق ذرات الأوكسجين فى هذه الوحدات مع الكاتيونات وفى الفيناسايت Be_2SiO_4 والومابيت ، ولوحظ إن الكاتيونات محاطه بشكل رباعى بأربع ذرات من الأوكسجين وهناك عدد من هذه الأنواع من المركبات M_2SiO_4 حيث أن M هو $\text{Fe}^{+2}\text{Mg}^{+2}$ أو Mn^{+2} وفى بعض الكاتيونات يكون العدد التناسقى هو 6 حيث أن أيونات SiO_4^{4-} تترتب بحيث أن ست ذرات أوكسجين تكون شكل ثمان .

2. السيليكات غير الحلقية :-

وتتكون من اتحاد وحدتين أو أكثر من SO_4 الرباعية وبالأشتراك فى ذرة أوكسجين ومن هذه الأيونات البايروسيليكات $\text{Si}_2\text{O}_7^{6-}$ ويكون السيليكات المعروفة الثورقتايت $(\text{Sc}_2\text{Si}_2\text{O}^-)$ والهيممتورفايتا $\text{Zn}_4(\text{OH})_2\text{Si}_2\text{O}_7$

3. أيونات السيليكات الحلقية :-

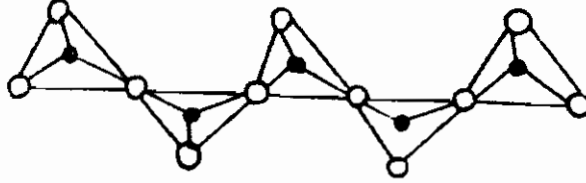
ومن هذه الأيونات المعروفة $\text{Si}_3\text{O}_9^{6-}$, $\text{Si}_6\text{O}_{18}^{12-}$ أن الأيون الأول يكون التيوايت $\text{BaTiSi}_3\text{O}_9$ أما الأيون فيكون البريل $\text{Be}_3\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{18}$ ويوضح الشكل التالى الأيون $\text{Si}_3\text{O}_9^{6-}$:



الأيونات السالبة التسلسلية غير المنتهية

هناك نوعان من هذه المركبات البيروكسينات والتي تحتوى على سلسلة منفردة

لأيونات $(\text{SiO}_3)^{2-}$ كما موضحة فى الشكل التالى :



والنوع الآخر **Amphiboles** والتي تحتوى سلاسل مزدوجة والقانون

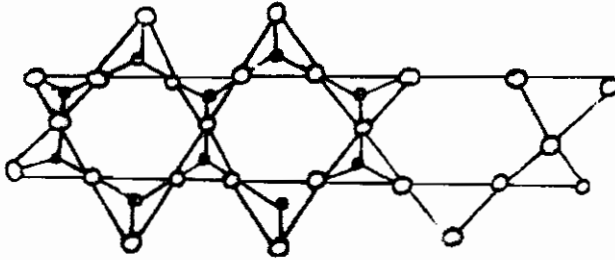
الكيميائى لأيونات السالبة $(\text{Si}_4\text{O}_{11})^6$

الصفائح اللانهائية للسليكات :-

عندما تتصل مجموعات SiO_4 فى شبكة ذات بعدين وبصورة لا نهاية كما هو

موضح فى الشكل التالى فإن القانون الكيميائى للأيون السالب للسليكات $(\text{Si}_2\text{O}_5)^{2-}$

وكثير من السليكات لها هذا التركيب التالى :



الباب السابع
عناصر المجموعة الخامسة

الباب السابع

عناصر المجموعة الخامسة

الصفات العامة للمجموعة :

تظهر عناصر المجموعة الخامسة التي تشمل على النيتروجين N والفسفور P والزرنيخ As والانتيمون Sb والبزموت Bi ، الترتيب الالكتروني ns^2np^3 للحالة التكافؤية المستقرة.

وهذه العناصر ذات كهروسالبية أعلى من عناصر بقية المجموعات السابقة يظهر كل من النيتروجين والفسفور في هذه المجموعة صفات لافلززية في حين تكون بقية العناصر فلزية والحدود الفاصلة بين الصفات الفلززية واللافلززية تبدأ من الزرنيخ الذي له الغالبية على تكوين أيونات موجبة وتزداد باتجاه البزموت الذي يكون فلزيا في خواصه وظرا لابتداء مدارات d بالامتلاء بالالكترونات اعتبارا من الزرنيخ فلا بد أن يتوقع تباين كبير في الصفات بين العنصر الأول (النيتروجين) وبقية عناصر المجموعة (علما بأنه يعتقد أن مدارات 3d في حالة الفوسفور تلعب دوراً في خواصه الكيمائية بالرغم من أنها فارغة) .

وينقص الترتيب الالكتروني لكل ذرة من ذرات عناصر هذه المجموعة ثلاثة الكترونات عن ترتيب أقرب غاز نادر وبالرغم من امكانية الوصول إلى مثل هذه الحالة بواسطة اكتساب الالكترونات إلا أن يتطلب طاقة عالية جدا تقرب من 30 كيلو سعر. معدل في حالة الفوسفور من p إلى p^3 مثلا والنيتروجين (وربما للفوسفور أيضا) العنصر الوحيد الذي يمكن أن يصل الحالة الايونية هذه (أيون ثلاثي الشحنة السالبة) والوصول إلى حالة مشابهة بواسطة فقدان الكترونات التكافؤ صعب جدا نتيجة لارتفاع جهد تأين هذه العناصر .

وهكذا نجد أن هذه العناصر تحصل على الترتيب المستقر نتيجة لتكوين ثلاث روابط تساهمية وعندها يبقى لدى العنصر زوج الإلكترونات المنفردة فتصبح بالتالى مشابهة الكترونيا لعناصر المجموعة الرابعة . ويتضمن الجدول التالى بعض الصفات الفيزيائية لعناصر مجموعة النيتروجين ويمكن أن تكون لهذه العناصر روابط مضاعفة لاتباع حالة التكافؤ فالنيتروجين مثلا يكون روابط مضاعفة مع ذرات أخرى كما فى NO_3 , HCN , N_2 وأما بقية العناصر فإنها تميل أيضا لتكوين روابط مضاعفة بواسطة استعمال مداراتها من النوع d .

وتميل العناصر الثقيلة فى هذه المجموعة إلى تكوين مركبات سلسلية مستقرة ، مع أن عدد الذرات المرتبطة مع بعضها فى مثل هذه المركبات أقل مما فى حالة مركبات عناصر المجموعة الرابعة فالنيتروجين مثلا يكون مركبات سلسلية تحتوى على ثمان ذرات نيتروجين كحد أعلى . وتحتوى العديد من هذه المركبات على روابط مضاعفة. أما المركبات السلسلية الطويلة فتكون غير مستقرة وتقل قابلية تكوينها فى حالة الفلزات الثقيلة مقارنة مع الأخف فى هذه المجموعة .

بعض الصفات الفيزيائية لعناصر المجموعة الخامسة

Bi	Sb	As	P	N	الصفات
83	51	33	15	7	العدد الذري
208.980	121.75	74.9216	30.9738	14.0067	الوزن الذري
1.52	1.41	1.21	1.10	0.74	نصف القطر الذري (A°)
-	-	-	1.85	1.4	نصف القطر الأيوني M
1.08	0.92	-	-	-	في البلورات $M^3 (A^\circ)$
1.52	1.41	1.21	1.10	0.74	نصف القطر التساهمي (A°)
21.3	18.3	13.1	17.0	15.95	الحجم الذري مل مول
1560	1325	633	416	-196	درجة انصهار ($^\circ\text{م}$)
273	631	818 36.0	589 43.0	-210	درجة الانصهار ($^\circ\text{م}$)
-	1.8	2.0	2.1	3.0	الكهروسالبية
9.8	6.67	5.73	2.35 . 1.83	1.25	الكثافة جسم مل - 1 في درجة 20°م
					<u>جهد التأين (فولت)</u>
8	8.64	10	11.0	14.54	الأول
16.6	18	20.1	19.65	29.60	الثاني
25.42	24.7	28.0	30.15	47.42	الثالث
45.1	44.0	49.5	51.35	77.75	الرابع
55.7	55.5	62.5	65.00	97.86	الخامس

كما أن الوصول إلى ترتيب الغاز النادر بواسطة فقدان الكترولونات التكافؤ الخمسة يبدو مستحيلا ويعزز ذلك عدم وجود أى أيون لعناصر هذه المجموعة يحمل شحنة موجبة خماسية. ومع ذلك فإن من الممكن أن تفقد العناصر الثقيلة مثل الانتيمون والبيزموت (بسبب صفاتها الفلزية) الكترولونات التكافؤية P لتكون أيونات ثلاثية الشحنة الموجبة (وهذا نادر جدا) .

وفى الحقيقة يوجد مركب لا مائى واحد فقط لعنصر البيزموت وهو ثالث فلوريد البيزموت BiF_3 الذى يتميز بصفات أيونية كاملة ويتكون من فلز ذى كهروموجبية أعلى من بين عناصر المجموعة الخامسة ولا فلز ذى أعلى كهروسلبية معروفة وكما يمكن أن يظهر كل من الانتيمون والبيزموت الأيون الموجب الثلاثى الشحنة فى أملاح الأحماض الأوكسجينية القوية ولكن يصعب ظهور مثل هذه الأيونات الموجبة البسيطة فى الماء نظراً لسهولة تحللها مائياً معطية الأملاح القاعدية المحتوية على الأيونات BiO^+ , SbO^+ .

وتظهر عناصر المجموعة الخامسة حالات تأكسد متعددة ويحدث ذلك نتيجة استخدام أما جميع الكترولونات التكافؤ الخمسة أو الكترولونات المدار P الثلاثة فالنيتروجين مثلا يظهر جميع حالات التأكسد المعروفة من -3 (كما فى NH_3) وإلى +5 (كما فى HNO_3) ، ولا بد من التأكيد هنا بأن النيتروجين يكون أكثر من أربع روابط تساهمية وذلك لأن غلافه التأكسد 2S - 2P لا يتسع لأكثر من ثمانية المترونات. أما الفوسفور فيظهر حالات التأكسد 3 + 2 + 1 + 6 + 4 + 5 كما فى المركبات التالية :



ويتضح من امكانية استعمال الفوسفور لجميع الكترولونات التكافؤية (خمسة الكترولونات) فى تكوين روابط تساهمية إضافة إلى قدرته فى استخدام مداراته 3d لاستقبال زوج الكترولونات من مجموعة مانحة للكترولونات . (ويحدث هذا عندما تكون المجموعات المرتبطة به ذات كهروسلبية عالية) وأكثر الحالات التأكسدية شيوعاً فى

الزرنِيخ والانتيمون والبيزموث هي +5 و +3 كما في المركبات MX_3 و MX_5 على التوالي .

ولهذه العناصر قابلية في استخدام مداراتها من النوع d في تكوين أكثر من خمس روابط تساهمية كما في الأيونات AsF_6^- و $SbCl_6^-$ تكون جميع عناصر المجموعة الخامسة مركبات ثنائية العنصر مع الهيدروجين تسمى بالهيدريدات . ويقل الاستقرار الحراري لهذه الهيدريدات بدرجة واضحة عند الانتقال من NH_3 إلى BiH_3 وتزداد سهولة تكوينها بهذا الاتجاه أيضا وذلك بسبب ازدياد الصفة الفلزية فيها ولهذا السبب تسلك المجموعة كعوامل مختزلة وتتناقص قابلية منح زوج الإلكترونات المنفردة فيها (الصفة القاعدية) بازدياد الصفة الفلزية للعناصر . وهكذا نجد أن أيون الامونيوم سريع التكوين وثابت بالمقارنة بأيون الفوسفونيوم الذي يفقد البروتون بسهولة وتتل كثرة المعقدات الامينية على صفة سهولة منح الإلكترونات في الامونيا .

ولقد بينت دراسة بعض المركبات التي تكونها هذه العناصر كالاكاسيد والهاليدات وجود تباين كبير في صفاتها. ففي الاكاسيد نجد أن أكاسيد العنصرين الأولين في المجموعة (النيتروجين والفوسفور) ذات صفات حامضية فسي حين أن اوكسيد العنصر الأخير في المجموعة (البيزموث) يكون قاعديا، أما اوكسیدی الزرنِيخ والانتيمون فيعانيان تحللا مزدوجا حامضياً وقاعدياً في محاليلها المائية المشبعة، ويزداد استقرار الاكاسيد المنخفضة ذات الصيغة M_2O_3 بازدياد العدد الذري للعناصر وهكذا يعتبر هذا الاوكسيد أكثر اكاسيد عناصر المجموعة الخامسة استقراراً .

وتكون جميع عناصر المجموعة الخامسة سلسلة متكاملة من الهاليدات وباستثناء ثلاثي فلوريد البيزموث BiF_3 فلن جميع هذه المركبات تساهمية وأحادية الجزئية ويمتلك كل عنصر فيها زوجاً الكترونياً منفرداً ns^1 . وبالنسبة لاختلاف كهروسلبية مكونات هذه المواد يمكن اعتبار الهاليدات (مع التحفظ في حالة ثلاثي كلوريد NCl_3

وبروميد NBr_3 ويوديد NI_3 - النيتروجين) وكأنها تحتوى على عناصر المجموعة الخامسة فى حالتها التأكسدية .

ويختلف ثلاثى هاليدات النيتروجين فى صفاته عن بقية الهاليدات بسبب عدم قابلية النيتروجين على توسيع غلافه التكافؤى لذا فإنه يسلك فى هاليداته كثرة مانحة للالكترونات كما هو الحال فى تفاعلات أحماض لويس مع قواعد . أما ثلاثى هاليدات بقية العناصر فهى أما أن تكون مانحة للالكترونات مستخدمة زوج الالكترونات المنفرد من النوع s أو تسلك كجزيئات متقبلة للالكترونات مستخدمة مدارات نرتها المركزية.

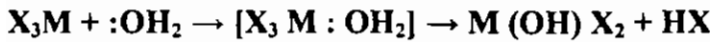
وأهم اختلاف فى الصفات الكيميائية بين هاليدات النيتروجين وهاليدات بقية العناصر فى المجموعة يظهر فى تفاعلات تحللها المائى ، فعند تحلل ثلاثى كلوريد النيتروجين فى الماء يتكون الحامض $HOCl$ والامونيا فى حين يعطى ثلاثى هاليدات بقية عناصر المجموعة الهيدروكسيد المقابل (أو الملح القاعدى) والحامض الهالوجينى HX .

ويفسر هذا التباين فى الصفات على أساس الاختلاف الكبير فى قيم الكهروسلبية بين النيتروجين وبقية عناصر المجموعة. وهكذا يتوقع تكون ناتج التحلل المائى لثلاثى كلوريد النيتروجين على أساس ميكانيكية للترابط الهيدروجينى الموضح فى أدناه على أساس أن الكلوريد يمنح إلى جزيئه زوج من الكترونات .



وفى الوقت لذى يعتقد فيه بان هذه الميكانيكية ضعيفة الاحتمال فى حالة التحلل لثلاثى هاليدات بقية العناصر نظراً لضعف قابلية نراتها المركزية على منح

الالكترونات فإن نرة الاكسجين فى جزيئه الماء وبوضوح تكون هى النرة المانحة
 اللالكترونات كما يوضح ذلك مخطط التفاعل التالى كيفية تكون نواتج التحلل المائى
 لمثل هذه الهاليدات



وتقل قابلية التحلل المائى لثلاثى هاليدات الفوسفور والزرنيخ والانتيمون
 والبيزموت بنقصان الصفة التساهمية للمركبات. ووجد أن ثلاثى هاليدات الزرنيخ
 والانتيمون والبيزموت تسلك كجزيئات مستقبلة لأيونات الهاليد أو لقواعد أخرى (حسب
 مفهوم لويس) مكونة مركبات تناسقية تختلف فيما بينها من حيث الاستقرار.

هذا على عكس ثلاثى هاليدات الفوسفور التى ليس لها مثل هذه القابلية.
 وبالرغم من ذلك فإن مركبات الفوسفور (III) تسلك كجزيئات مانحة للالكترونات عند
 اتحادها مع الهالوجينات (باستثناء اليود) والاكسجين والكبريت. وتتناقص هذه الصفة
 مع الانحدار فى المجموعة إلى أن تتلاشى فى النهاية كما فى ثلاثى هاليدات
 البيزموت BiX_3

ويمكن اعتبار خماسى هاليدات هذه المجموعة واكاسيدها مركبات نموذجية
 تحتوى على عناصر مجموعة النيتروجين فى حالتها التأكسدية +5 فلا توجد سلسلة
 متكاملة من خماسى هاليدات أى عنصر فى هذه المجموعة وليس هناك أى دليل على
 وجود خماسى هاليدات النيتروجين أو خماسى يوديدات بقية العناصر.

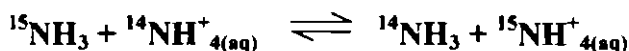
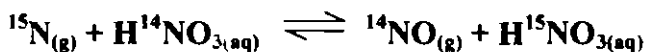
حيث أن خماسى هاليدات عناصر المجموعة الخامسة المعروفة والمدروسة
 جيدا تشمل PF_5 , BiF_5 , $SbCl_5$, SbF_5 , AsF_5 , PBr_5 , PCl_5 ويرجع غياب

البقية كهاليدات البزموت إلى قوة الصفة التأكسدية للعنصر في حالته التأكسدية +5 وتسلك هذه الهاليدات كسمتقبلات لزوج الالكترونات المنفردة مع الماء والمواد القاعدية الأخرى وبالاخص مع أيون الهاليد وكما تتأثر تفاعلات التحلل المائي إلى درجة كبيرة بكهروسلبية الذرة المركزية كما هو الحال في ثالث هاليداتها.

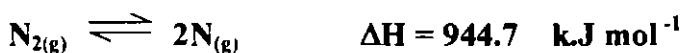
وتكون جميع عناصر المجموعة الخامسة أكاسيد يكون فيها العنصر في حالته التأكسدية، وبالرغم من كونها حامضية فإن قوة الحامضية تتناقص بازدياد العدد الذرى للعناصر وتتجلى هذه الظاهرة في مدى تفكك الأحماض المشتقة من أكاسيد العناصر الثلاثة الأولى في المجموعة As . P . N حيث تنوب في الماء بعكس أكاسيد الانثيمون والبزموت وهكذا نجد أن حامض النتريك يتأين في الماء بصورة تامة في حين يكون الحامضين H_3PO_4 , H_3AsO_4 أقل تأيناً وأضعف حامضية من حامض النتريك حتى في الخطوة الأولى من خطوات تأينهما.

ويشكل النيتروجين حوالي 78% من الغلاف الجوى المحيط بالكرة الأرضية وهو يوجد في الطبيعة على شكل غاز غير فعال ثنائى الذرة N_2 ويدخل متحداً مع العناصر الأخرى في تركيب نترات الصوديوم التى تؤلف حوالي 30% من القشرة الكلسية للمعادن كما يوجد في الأحماض الامينية التى تتكون منها البروتينات النباتية والحيوانية ولهذا نجده ضروريا جدا للحياة كما أن مركبات النيتروجين استخدامات كثيرة في المجالات الزراعية كأسمدة .

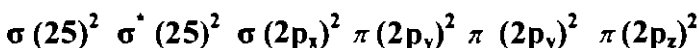
ويفصل النيتروجين بواسطة التقطير التجزيئى للهواء المسال لدرجة غليان النيتروجين الاعتيادى إلى نظيرين هما ^{15}N , ^{14}N ونسبة وجودهما 99.62% ، 0.38% على التوالى ، ويستعمل النظير الأثقل بدرجة واسعة ككشاف فى دراسة ميكانيكية تفاعل مركبات النيتروجين. ويمكن الحصول على مركبات غنية بالنظير ^{15}N باستخدام طرق كيميائية معينة إذ يمكن اغناء حامض النتريك لو أيون بالنظير ^{15}N على سبيل المثال كما فى التفاعلات الآتية :



ومن هذه النواتج يمكن تحضير العديد من المركبات النيتروجينية الغنية بالنظير ^{15}N كما يعد النيتروجين في الظروف العادية من العناصر غير الفعالة نظراً لارتفاع قيمة طاقة تفكك جزيئته



ويعزى ذلك إلى قوة رابطة الثلاثية $\text{N} \equiv \text{N}$ التي يصعب كسرها وهو ما ينسجم مع قيمة ΔH ولذا تكون معظم تفاعلاته من النوع الممتص للحرارة وتوضح رابطة النيتروجين الثلاثية من ترتيبها الإلكتروني المشتق كم نظرية رابطة التكافؤ (: $\text{N} \equiv \text{N}$:) والذي يتضمن رابطة واحدة من نوع سجما ورابطتين من نوع π (باى) وهو ترتيب يتفق أيضا مع مفهوم نظرية المدارات الجزيئية .

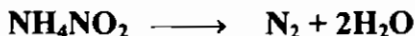


الذي يدل على أن رتبة رابطة ثلاثة وهكذا فإن جزيئة النيتروجين تشبه الكترونيا جزيئة CO وأيون.

ويحضر النيتروجين صناعيا بالتقطير التجزيئي للهواء المسال. والنيتروجين المحضر بهذه الطريقة يحتوى على نسب ضئيلة من غازى الأرجون والاكسجين بحدود 30 جزءاً فى المليون. ويفضل النيتروجين من الاكسجين بتسخينه مع قليل من الهيدروجين بوجود عامل حفاز مثل البلاتين ومن ثم يمرر الغاز أما على النحاس المسخن أو فى محلول مائى يحتوى على أيونات Cr^{2+} أو V^{2+} أما للنيتروجين المستخدم لأغراض البحث العلمى وخاصة فى الدراسات الطيفية فإنه يحضر من تسخين أزيدات الصوديوم أو الباريوم بدرجات حرارية عالية كما يلى:

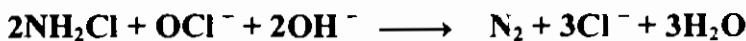


ويحضر النيتروجين في المعمل من تسخين مكون من محاليل مركزات نترات الصوديوم وكلوريد الامونيوم، ويتحرر النيتروجين نتيجة تفكك نترات الامونيوم المتكون أنيا في المحلول كما يلي :



ويتم تحضير نترات الامونيوم أنياً بسبب عدم ثباته وتفككه المستمر ويمكن الحصول على النيتروجين في سلسلة من التفاعلات منها :

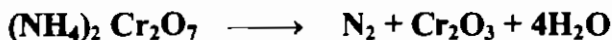
1- بأكسدة المحلول المائي للامونيا بواسطة هايبيوكلوريت أو هايبيوبروميت الصوديوم أو المسحوق القاصر، ويحتوى الننتروجين المتحرر على قليل من أكسيد النيتروز



2- عند امرار النتروز على خراطة النحاس المسخنة حتى درجة الاحمرار



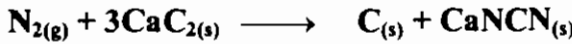
3- بتسخين دايكرومات الامونيوم حتى درجة تفككها



وبالرغم من كون النيتروجين غازاً غير فعال في الظروف العادية فهو يتفاعل بدرجة حرارة الغرفة مع كل من عنصر الليثيوم مكونا نتريد الليثيوم ومع البكتريا

المثبتة للنيتروجين بنوعها الحية والمتعايشة على عقد جذور البرسيم أو الباقلاء أو البازلاء.

ويصبح النيتروجين فعالاً جداً بتسخينه عند درجات حرارة عالية وبوجود عوامل حفازة وفيما يأتي نذكر بعض الأمثلة :



والنيتروجين الفعال معروف منذ زمن بعيد فهو يتولد بالتفريغ الكهربائي لغاز النيتروجين تحت ضغط منخفض جداً. وهو غاز متوهج فعال كيميائياً ويتألف من ذرات النيتروجين التي تتحد فيما بينها بصورة بطيئة مكونة جزئية النيتروجين المثارة والتي بدورها تبعث اشعاعاً مميزاً عند رجوعها إلى الحالة المستقرة.

ويتضمن الترتيب الإلكتروني للحالة المستقرة لذرة النيتروجين وجود زوج من الإلكترونات المنفردة في المدار 2S وثلاثة إلكترونات منفردة موزعة على مدارات الثلاثة P_z, P_y, P_x ولذا يكون النيتروجين عدداً كبيراً من المركبات وأغلبها عضوية أن لذرتيه أعلى كهروسلبية معروفة باستثناء ذرتي الفلور والأكسجين.

وتعزى كثرة مركبات النيتروجين إلى حقيقة قابليته في الوصول إلى ترتيب الغلاف المغلق أو الغاز النبيل بواسطة طرق متعددة منها :

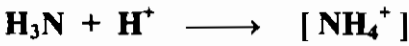
1- اكتساب الإلكترونات لتكوين أيون النتريد N^+ مع الفلزات ذات الكهروموجبة العالية ومن الأمثلة على ذلك نتريدات الفلزات القلوية وعناصر القلوويات الترابية

مثل نتريد الليثيوم والماغنسيوم $\text{Li}_3\text{N}, \text{Mg}_3\text{N}_2$

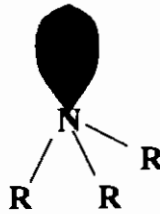
2- تكوين ثلاثة روابط تساهمية مفردة كما فى الامونيا NH_3 أو متعددة كما فى جزيئه النيتروجين $\text{N} \equiv \text{N}$ أو فى مركبات الازو - $\text{N} = \text{N}$ - أو فى مركبات النيترو أو $\text{N} \equiv \text{C}$.

3- تكوين روابط تساهمية مع اكتساب الكترون كما فى أيون الاميد NH_2^-

4- تكوين روابط تساهمية بواسطة فقدان الالكترن كما فى حالة الايونات الموجبة NH_4^+ و يمكن اعتبار هذه الايونات (أحياناً) مكونة من اتحاد البروتون مع زوج الالكترونات المنفردة :



وللنيتروجين أربعة مدارات قابلة للتربط ولذا يكون قادراً على تكوين أربعة روابط فقط كحد أقصى كما يرتبط النيتروجين فى أغلب مركباته بثلاثة روابط تساهمية تاركاً المدار الرابع زوج الالكترونات المنفردة وعندها يتحقق ترتيب الغلاف المغلق (أو ترتيب الغاز النادر) كما فى الامونيا NH_3 وبصورة أعم R_3N تخذ هذه الجزيئات البنية الهرمية (رابعى السطوح) الموضحة فى الشكل التالى وتكون الزوايا بين الروابط أصغر مما هى فى حالة الميثان (باعتبار البنية رباعية السطوح بأخذ زوج الالكترونات المنفردة بنظر الاعتبار) ويعزى ذلك إلى التنافر الموجود بين زوج الالكترونات المنفردة وبقية المزدوجات الالكترونية فى هذه المركبات.

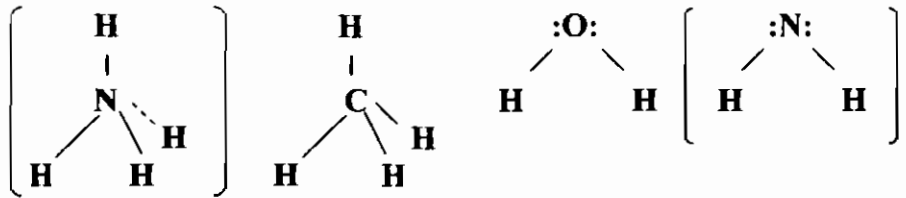


ويستطيع النيتروجين فى هذه المركبات أن يكون رابطة رابعة (رابطة زوج الالكترونات المنفردة وعندها يصل إلى حالته القصوى من التربط. ويمكن أن نسّم

عملية تكوين الروابط الاربع بإحدى الطريقتين التاليتين :

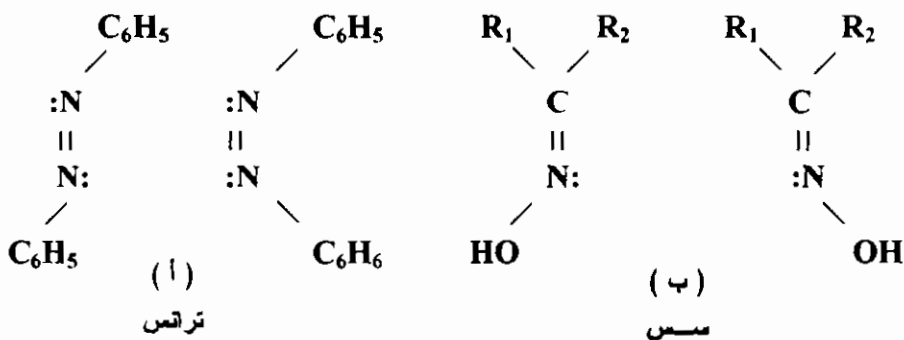
أولاً: بواسطة تكوين رابطة تناسقية بين R_3N وإحدى المركبات التي تعاني نقصا الكترونيا مثل ثلاثى فلوريد البورون BF_3 تتج عنه معقدات الاضافة $F_3B \cdot N(CH_3)_3$ حيث يتم الترابط بين ذرتى النيتروجين والبورون فى هذا المركب نتيجة منح الذرة الأولى لزوج الكترونها المنفردة إلى الذرة الثانية ليستقر فى مدارها الفارغ. وعندئذ يسمى المركب R_3N بالمركب المانح Donor والمركب F_3B المستقبل للالكترونات Acceptor .

ثانياً: بواسطة فقدان الكترون واحد كما هو الحال فى أيونات الامونيوم وتؤدى هذه الحالة إلى تكون أربعة مدارات هجينة ومتكافئة من نوع SP^3 يتجه كل منها وهو يحتوى على الكترون واحد نحو أحد أركان الشكل رباعى السطوح ولأيون الامونيوم NH_4^+ نفس بنية الميثان وأيون الاميد NH_2^- الذى تشبه بنيته جزئية الماء H_2O



ووجد أن جميع مركبات النيتروجين التى تكون فيها ذرة النيتروجين مرتبطة برابطتين أو روابط تبقى محتقظة بزوجين الكترونيين أو زوج الكترونى واحد على التوالى بصورة غير مترابطة تسمى بزواج الالكترونات المنفردة ولهذه الأزواج الالكترونية غير المترابطة تأثير كبير فى الكيمياء الفراغية وللصفات الكيميائية للمركبات المعينة .

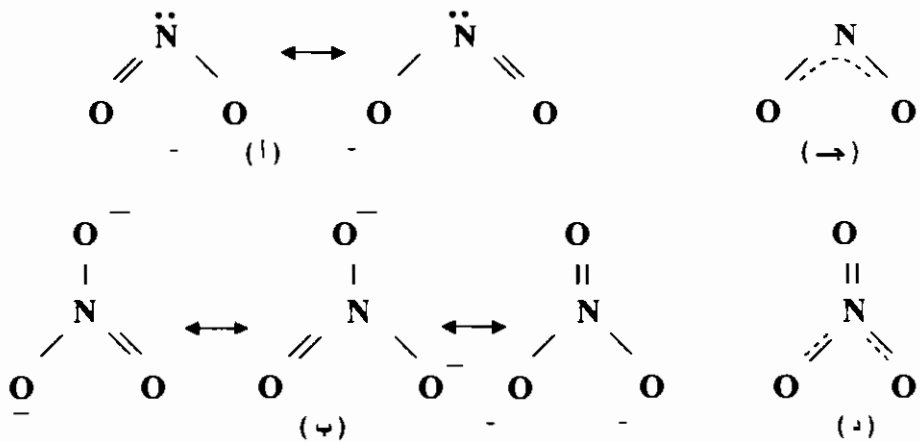
ويعتمد الترتيب الفراغى حول الذرة المشبع غلافها التكافؤى على التوزيع الفراغى لهذه الأزواج الالكترونية سواء أكانت مترابطة أم غير مترابطة بالإضافة إلى نوع الروابط التى تكونها فعندما يرتبط النيتروجين مثلا بنوعين من الروابط أحدهما أحادية والاخرى مزدوجة كما فى $X - N - Y$ يتخذ المركب شكلا زوايا ويفسر ذلك على أساس أن النيتروجين يستخدم مدارات الهجينة SP^2 الثلاثة فى ترابطه فيستخدم اثنين منها فى تكوين رابطتين تساهمتين من نوع σ مع الذرتين X و Y فى حين يحتفظ المدار الثالث بزواج الالكترونات المنفرد ومن ثم تستخدم ذرة النيتروجين المدار الرابع المتبقى P_z فى تكوين رابطة π مع الذرة Y (لأن هذا المدار عمودى على مستوى الجزيئة) ، وهكذا ترتبط ذرة النيتروجين مع الذرة برابطة مزدوجة إحداهما σ والاخرى π بالإضافة إلى ذلك فإن البنية غير الخطية للجزيئة قد تودى إلى ظهور ايزومرات فراغية من نوع سيزوترانس كما هو الحال فى مركبات الازوبنزين الموضحة فى الشكل التالى (أ) والاكسيمات الموضحة فى الشكل التالى (ب)



إيزومرات الازوبنزين والاكسيمات

كما يودى وجود الروابط الثنائية فى مركبات النيتروجين إلى ظهور الصيغ الرنينية وانطلاقا من مبدا نظرية رابطة لتكافؤ وعلى سبيل المثال نجد أن الأيونين NO_2 و NO_3 يظهر أن الصيغ الرنينية الموضحة فى الشكل (أ) أو (ب) التالى أو فى حين يتبين من مفهوم نظرية المدارات الجزيئية وجود مدار جزيئى واحد من

نوع π تتوزع كثافته الإلكترونية بصورة متماثلة حول الأيون NO_2 أو NO_3 ككل ويحمل الإلكترونين π كما في الشكل التالي :



ومع أن الغلاف التكافؤي لذرة النيتروجين غير كامل فله مركبات ثابتة مثل أحادي أكسيد النيتروجين NO وثنائي أكسيد النيتروجين NO_2 الذي يحتوى كل منهما على الكترون منفرد ونها خواص بارامغناطيسية .

وفي معقدات الإضافة التي تكون فيها ذرة النيتروجين هي الذرة المانحة للمزدوج الإلكتروني المنفرد لا يمكن أن تتكون روابط مضاعفة بين الذرة المانحة والذرة المستقبلة للإلكترونات . وهذا ينفي وجود أى تركيب مثل $\text{X}=\text{N}$ نظراً لاقتصار عدد الروابط التساهمية التي يكونها النيتروجين على أربع روابط فقط وبعد هذا أهم أختلاف بين النتروجين وبقية عناصر مجموعته مثل الفوسفور والزرنيخ اللذين لهما القابلية على تكوين روابط مزدوجة مع الذرة المستقبلة للإلكترونات في معقداتها .

فمثلاً نجد أن الصيغة الوحيدة التي يمكن أن يعبر بها عن أكاسيد الأمين هي $\text{R}_3\text{N}^+ - \text{O}$ في حين يمكن التعبير عن أكاسيد الفوسفور أو الزرنيخ بالصيغة $\text{R}_3\text{As} = \text{O}$, $\text{R}_3\text{P} = \text{O}$ وسبب ذلك هو أن المدورات من النوع d لذرة النيتروجين ولذا لك فبإمكان هاتين لذرتين لاستقبال زوج الإلكترونات الممنوحة من الذرة المرتبطة بها برابطة σ والمحتوية على زوج الإلكترونات غير مترابطة .

للنيتروجين ميل ضئيل لتكوين مركبات سلسيلة مقارنة بالكربون ويعزى هذا مبدئياً إلى ضعف الرابطة $N=N$ في هذه المركبات . فعند مقارنة طاقات الروابط الاحادية في المركبات $F - F$, $HO - OH$, $H_2N - NH_2$, $H_3C - CH_3$ نجد أنها تساوى 36.6 , 33.2 , 38.4 , 83.1 كيلو سعر مول -1 على التوالي ومن ذلك يتضح وجود انخفاض كبير في الطاقة عند الانتقال من الكربون إلى النيتروجين سببه التناثر بين زوج الالكترونات المنفردة والمتجاورة الموجودة في المركب $H_2N - NH_2$ وعدم وجودها في المركب $H_3C - CH_3$.

مركبات النيتروجين :-

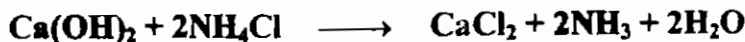
رغم أن النيتروجين غير فعال في درجات الحرارة العادية إلا أنه يتحد مع العديد من الفلزات واللافلزات في درجات الحرارة العالية مكوناً العديد من المركبات وفيما يأتي نتناول أهم مركبات النيتروجين .

أولاً : هيدريدات النيتروجين :

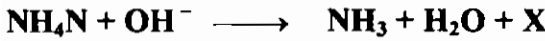
تسمى مركبات النيتروجين مع الهيدروجين بالهيدريدات وتشمل عدداً كبيراً من المركبات أبرزها الامونيا وأما بقية الهيدريدات مثل الهيدرازين والهيدروكسيلية أمين وثنائي الأمين فأنها تعد من مشتقات الامونيا .

1- الامونيا :-

تحضر الامونيا في المعمل من تسخين مزيج من كلوريد الامونيوم وهيدروكسيد الكالسيوم .



ويخفف الغاز بامرله في الجبرالحي ويجمع بالإزاحة السفلية للهواء أو فوق الزئبق وبشكل عام يعنى للنتائج بتفاعل الأملاح الأمونية مع إحدى القواعد القوية .



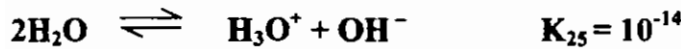
أما على النطاق التجارى فأنها تحضر بواسطة طريقة هابر بوشى من تفاعل النيتروجين المباشر مع الهيدروجين بوجود عامل مساعد كما يلى :



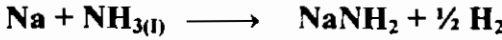
ويجرى هذا التفاعل عند ضغط قدرة $10^2 - 10^3$ جو ودرجة حرارة من $400 - 500$ °م وبوجود عامل حفاز مثل مسحوق الحديد الناعم المحتوى على قليل من الاوكسيد وذلك لتوسيع السطح البيني الفعال .

والامونيا غاز حاد عديم اللون وأخف من الهواء يغلّى فى درجة 33.35 °م وينجمد عند درجة 778 °م ويمكن اسالته بالضغط والتبريد . ولسائل الامونيا حرارة تبخير عالية (327 سعر جم-1 عند درجة غليانه) ولذلك يستعمل فى الأجهزة المعملية العادية بسهولة وبالتالى تزيد قابليته على تكوين تجمعات جزئيه .

ونظراً لوجود شكل روابط هيدروجينية سائل الامونيا فإن ذلك يعطى خواص فيزيائية شبيهة بالماء من حيث قابليته على تكوين الهرمى للأمونيا وقطبيتها العالية . ولسائل الامونيا ثابت عزل كهربائى عال نسبياً (يقرب من 22 عند 34 -°م) مما يجعله مذبذباً مؤيناً مقبولاً لبعض التفاعلات الكيميائية ويبدو من خلال التآين الذاتى للماء والامونيا تشابه سلوكهما كما يلى :



ويذوب سائل الامونيا العديد من الفلزات ذات الكهروموجبية العالية مثل الفلزات القلوية والقلوية الترابية مكوناً محلولاً أزرق باهتاً يحتوى على أيونات الفلز و إلكترونات متمنوية وتكون هذه المحاليل مستقرة لمدة غير قصيرة وهى مفيدة جداً فى عمليات الاختزال باعتبارها عوامل مختزلة قوية كما يلى :



ويعد ذلك طريقة ملائمة لتحضير أميد الصوديوم في المعمل . ويشعل غاز الامونيا في الهواء إذ يتحد بالأكسجين مكوناً النيتروجين والماء كما يلي :



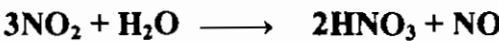
وعند إجراء نفس التفاعل ولكن عند درجة حرارة عالية (750 - 900°م) واستعمال البلاتين كحفاز يتكون وكسيد النترين نتيجة تأكسد النيتروجين المتكون في أعلاه .



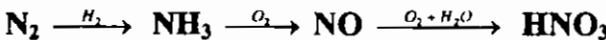
ويمكن إجراء هذا التفاعل في المعمل وذلك بإدخال رقاقة متوهجة من البلاتين في إناء مملوء بمزيج من غازى الأمونيا والأكسجين . تستمر الرقاقة في التوهج نتيجة حرارة التفاعل على سطح الفلز وتتصاعدا بخرة بنية من ثانى اوكسيد النيتروجين NO_2 نتيجة تفاعل اوكسيد النترين NO مع زيادة من الأوكسجين كما يلي :



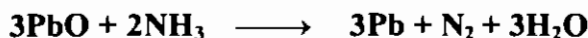
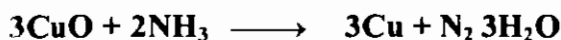
ويستفاد من هذه التجربة في الصناعة لتحضير حامض النترين وذلك بامرار مزيج من أكاسيد النيتروجين في الماء كما يلي :



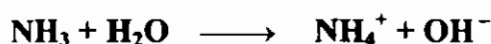
وهكذا يحول النيتروجين الجوى صناعيا إلى مواد نافعة حسب للتفاعل الآتى :



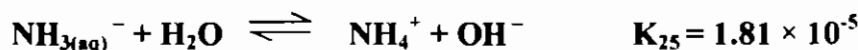
وتختزل الامونيا اوكسيد النحاس المسخن إلى النحاس ، واوكسيد الرصاص إلى الرصاص كما يلي :



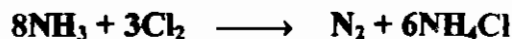
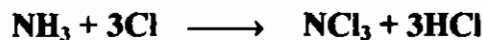
ووجد أن الامونيا كقاعدة البروتون من الماء فهي شديدة الذوبان فى الماء إذ يذوب اللتر من الاخير 727 لتر من الامونيا بدرجة 15م وقيمة الاس الهيدروجينى PH للمحلول القاعدى الناتج يتراوح 10 - 11 كما توجد حالات الاتزان التالية :



ويفضل عدم التعبير عن المحاليل المائية للامونيا بأنها محاليل للقاعدة الضعيفة NH_4OH نظراً لعدم وجود دليل قاطع على وجود NH_4OH بصورة غير متايئة ولذلك يفضل التعبير عن محلول الامونيا فى الماء بالصيغة $\text{NH}_3(\text{aq})$ وبالأتزان التالى :

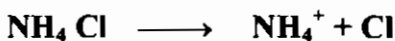


ويعتمد تفاعل الكلور مع المحلول المائى للامونيا على التركيز فعند استعمال زيادة من الاول يتكون ثالث كلوريد النيتروجين المتفجر ولكن عند وجود زيادة من الامونيا يودى إلى تأكسدها محررة النيتروجين كما يلي :

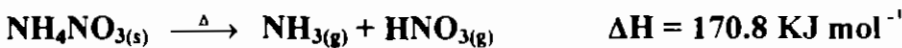


وتتفاعل الامونيا مع الأحماض مكونة الأملاح المحتوية على ليون الأمونيوم ($\text{NH}_4^+ \text{X}^-$) وأكثر هذه الأملاح شيوعاً هو كلوريد الأمونيوم الذى يتلين

بصورة تامة باعتبارها ملحا لحمض قوى أما محلوله المائى فله تأثير حامضى ضعيف
كما يلى :

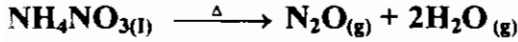
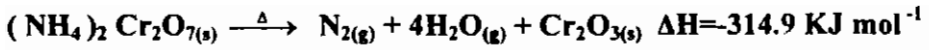


وبصورة عامة تشبة أملاح الأمونيوم $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, NH_4NO_3 , NH_4Cl و $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ أملاح البوتاسيوم والروبيديوم من حيث قابلية ذوبانها والشكل البلورى ويعزى هذا التشابه إلى التقارب فى قيم أنصاف أقطاراً أيوناتها الموجبة $\text{K}^+ = 1.33 \text{ \AA}$, $\text{Rb}^+ = 1.48 \text{ \AA}$, $\text{NH}_4^+ = 1.43 \text{ \AA}$ وتكون جميع هذه الأملاح غير ثابتة حرارياً حيث تتفكك عند تسخينها فى حدود 300 - 340 م[°] محررة الامونيا كما يلى :

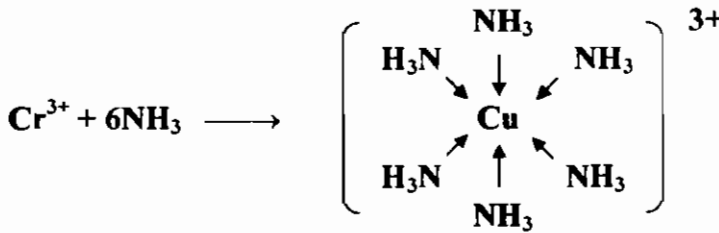
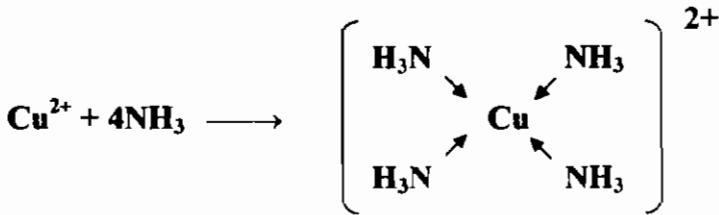


بعد أيون الامونيوم حامضاً ضعيفاً مقارنة بأيون H_3O^+ ولأيون الامونيوم تركيب شكل رباعى السطوح تحتل منه ذرة الهيدروجين المهجنة (SP^3) مركز هذا الشكل وتحتل ذرات الهيدروجين زواياه الأربع .

وتتسامى أملاح الأمونيوم بالتسخين فى الحالة البخارية إلى مكوناتها وهى الأمونيا والحامض وتقل درجة التسامى بزيادة قاعدية الايون السالب حيث يتسامى فلوريد الأمونيوم عند درجة أقل من هاليدات الأمونيوم الأخرى وعند تسخين بعض أملاح الأمونيوم المحتوية على أيونات سالبة مؤكسدة . وعند درجات حرارية عالية جداً نجد أن الامونيا تتأكسد متحولة إلى غاز اوكسيد النتروز أو النيتروجين أو كليهما فمثلاً :

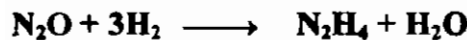
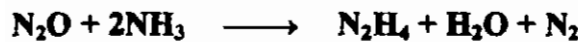
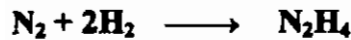


تسلك جزيئة الامونيا بسبب احتوائها على زوج الالكترونات المنفرد القابل للمنح كقاعدة لويس ، وفي هذا المحال تعد من المواد المهمة فى تكوين المعقدات الامينية كما هو موضح فى التفاعلات الآتية :



-2- الهيدرازين :-

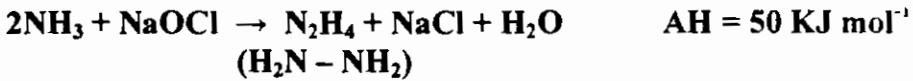
تتوفر طرق كثيرة لتحضير هذا المركب ولكن بعضها تعطى حصيله قليلة جداً ولذلك لا يمكن اعتبارها طرقاً عملية . وفيما يأتى نلخص طرق التحضير هذه بالمعادلات الكيميائية التالية :



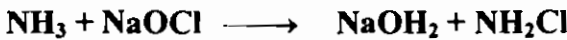
وتعزى الحصيلة المنخفضة لهذه التفاعلات إلى حدوث تفاعلات جانبية أخرى متوقعة ومفضلة ثرموداينميكيا إلى جانب التفاعلات المذكورة أعلاه وهذه هي :



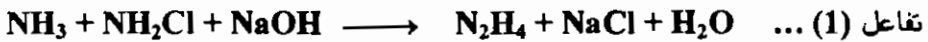
وينضح من هذه الأمثلة تأثير النيتروجين المتكون على نسبة تكون الناتج نتيجة استقراريته العالية . والطريقة الوحيدة لتحضير الهيدرازين والتي تعد عملية نسبياً والمتبعة حتى الآن هي طريقة (راشغ) المتمثلة بتفاعل الأمونيا مع هايپوكلوريت الصوديوم NaOCl في محلول مائي ويمكن التعبير عن التفاعل الاجمالي بالمعادلة الكيميائية الآتية .



يتم هذا التفاعل في الواقع بخطوتين ، الأولى سريعة وتشمل تكون الكلورامين :



وفي الثانية يتم تفاعل الكلورامين ببطء مع زيادة من الأمونيا .

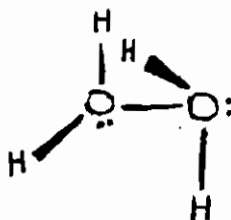


وهناك تفاعل مؤثر آخر وسريع جداً يقلل من كمية الهيدرازين الناتجة وهو :

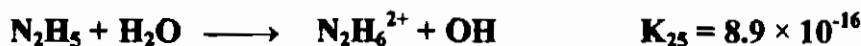
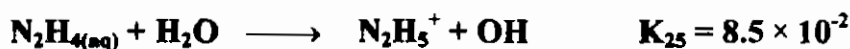


وللحصول على كميات مناسبة من الناتج يفضل إضافة قليل من المواد الجيلاتينية (وعادة يستخدم الفراء أو الجيلاتين) إلى مزيج التفاعل . ولقد أصبح الآن معروفاً أن هذه المواد تعمل أولاً على تحفيز التفاعل (1) وثانياً على فصل (أو عزل) أيونات لفلزات الثقيلة التي تحفز التفاعل (2) على حساب التفاعل (1) لأن وجود كميات ضئيلة جداً (حتى أجزاء من المليون) من أيون النحاسيك Cu^{+2} الموجود فى الماء العادى يعيق كلياً تكون الهيدرازين من دون استعمال العامل المساعد .

والهيدرازين اللامائى سائل عديم اللون يغلى فى درجة $113.5^{\circ}C$ وينجمد عند $1.8^{\circ}C$ العالى ثابت عزل كهربائى عال (52 عند $25^{\circ}C$) حيث أن العزم القطبى الثنائى العالى ونتائج طيف رامان تدل على كون جزيئة الهيدرازين غير متماثلة ، و كما يتبين من بنية الهيدرازين الموضحة فى الشكل التالى يوجد بعض التشابه بينها وبين جزيئة بيروكسيد الهيدوجين كما يلي :



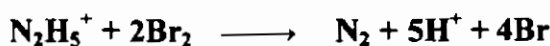
ويعد الهيدرازين أحد مشتقات الامونيا إذ يمكن تصوره وكأنه ناتج من تعويض إحدى ذرات الهيدروجين فى الامونيا بمجموعة NH_2 ، ومن هذا تتجلى صفاته القاعدية ولو أنها أضعف بكثير من الامونيا ذاتها . والهيدرازين كثير الذوبان فى الماء ومحلوله للمائى قاعدى ضعيف وهو كقاعدة يعتبر ثنائى الحامضية إذ يكتسب بروتون أو بروتونين من الأحماض مكوناً نوعين من الأملاح كما يلي :



وللهيدرازين القابلية على تكوين مجموعتين من الأملاح $N_2H_6^{2+} 2X^-$, $N_2H_5^+ X^-$ وتكون المجموعة الأولى مستقرة في المحاليل المائية وتتأين إلى $N_2H_5^+$. X^- في حين تكون الثانية غير مستقرة وتتحلل مائياً ولكنها ثابتة في الوسط الحامضى والعلاقة بين كيمياء الهيدرازين والامونيا في المحاليل المائية تشبه العلاقة بين كيمياء الماء وفوق اوكسيد الهيدروجين . فالهيدرازين مثلاً يسلك عاملاً مؤكسداً تجاه العوامل المختزلة القوية ومختزلاً باتجاه العوامل المؤكسدة القوية فى سلسلة المعادلات الكيميائية التالية :



ويتضح من المعادلات أن الهيدرازين عامل مؤكسد قوى فى المحاليل الحامضية إلا أن معدل سرعة التفاعل مع عدد من العوامل المختزلة بطئ . وباستخدام عوامل مختزلة قوية مثل فلز الخارصين Zn القصدير Sn والتيتانيوم (III) Ti يتحول أيون الهيدرازيتيوم إلى أيون الأمونيوم بصورة كمية . وعند أكسدة محاليل الهيدرازين باستخدام البروم كعامل مؤكسد يتكون النيتروجين كما يلى :

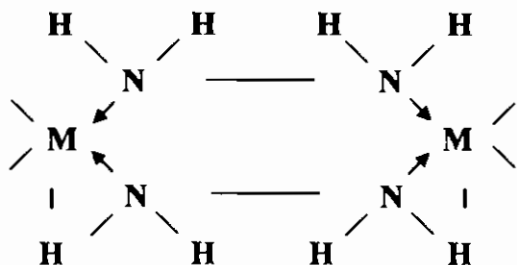


كما يشتعل الهيدرازين فى الهواء مولداً حرارة عالية كما يلى :



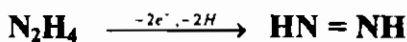
ويستفاد من هذه الظاهرة فى استعماله ، ومشتقاته الاكسيلية ، وقوداً للصواريخ والهيدرازين باعتباره قاعدة لويس ، مثل الأمونيا يكون معقدات تناسقية أحماض لويس

ومع الأيونات الفلزية مستقبلات زوج الإلكترونات المنفردة غير المترابطة وبالرغم من وجود بعض المعقدات البوليميرية المحتوية على جسور هيدرازينية تتناسق فيها ذرتا النيتروجين مع الفلز كما بالشكل التالي . فتوجد مركبات تتناسق فيها ذرة نيتروجين واحدة مع الفلز كما في المعقد $[Zn (N_2H_4)_2 Cl_2]$.

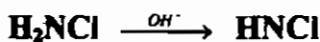


3- ثنائي الأمين (N_2H_2) :-

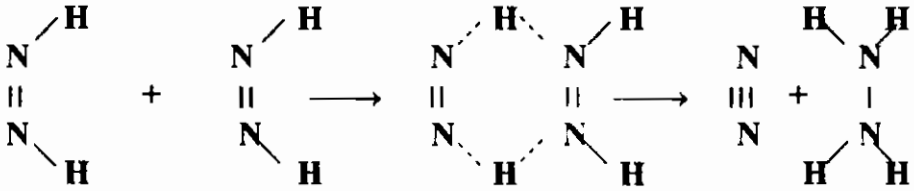
يقع المركب ثنائي الأمين $HN = NH$ ضمن مجموعة الأزو وبالرغم من صعوبة استخلاصه فإن هناك أدلة مقنعة على وجوده في الحالة الغازية وفي المحاليل ويمكن تحضير ثنائي الأمين بعدة طرق ولكنه بصورة عامة يحضر من أكسدة الهيدرازين بواسطة الأوكسجين الجزيئي أو البيروكسيدات .



وكذلك يتكون من انشطار الكلور أمين بتأثير القلويات كما يلي :

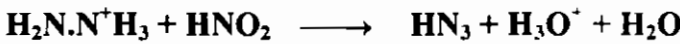


ووجد أن ثنائي الأيمين يتفكك بصورة متجانسة إلى النيتروجين والهيدروجين أو بصورة غير متجانسة إلى النيتروجين والهيدرازين كما يلي :



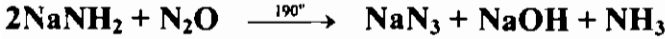
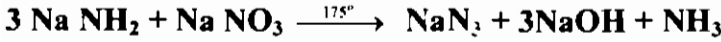
4- حامض الهيدرازويك والازيدات :-

يحضر هذا الحامض (أزيد الهيدروجين) من أكسدة الهيدرازين بواسطة حامض النيتروز الذى يحضر فى وسط التفاعل من تحميض نترات الصوديوم (NaNO_2) واستعمال محلول منظم فوسفاتى كما يلي :



ويمكن الحصول على كميات قليلة من الحامض أيضاً من تفاعل عدة عوامل، مؤكسدة أخرى مع الهيدرازين وحامض الهيدرازويك النقى الناتج من تقطير محلوله المائى عبارة عن سائل عديم اللون يغلى فى درجة 37°م° وبتجميد عند 80°م° وهو شديد الانفجار .

وفى درجات الحرارة العالية للقريبة من 290°م° يتفكك الحامض مكوناً الأمونيا والنيتروجين والهيدروجين وحامض الهيدرازويك سهل الانحلال فى الماء وتقرب قوة حامضية محلوله للمائى من قوة حامضية محلول حامض الخليك ($K_{\text{HN}_3} = 1.8 \times 10^{-5}$) وتسمى أملاح هذا الحامض بالازيدات HN_3 ويحضر ملحه الصوديومى المسمى بازيد الصوديوم بتسخين أميد الصوديوم مع نترات الصوديوم أو مع أكسيد النيتروز كما فى المعادلتين الآتيتين :



وتتفكك ازيدات الفلزات الثقيلة والازيدات التساهمية مثل الرصاص أو الزئبق أو الباريوم نتيجة تسخينها أو ارتطامها بشدة ، مصحوباً بانفجار ولذلك تستخدم فى كبسولات التفجير .

أما الازيدات الأيونية فهى مركبات ثابتة نسبياً بسبب طاقة التيار الرينيسى (الرزونانس) لأيون الازيد وتستخدم الازيدات أيضاً ككجاند فى معقدات الفلزات الانتقالية باعتبارها قواعد لويس . وبصورة عامة يشبه الأيون N_3^- أيون الهاليد وغالبا يطلق عليه بالهاليد الكاذب بالرغم من كون الهالوجين الكاذب المقابل $(\text{N}_3)_2$ غير معروف .

ولقد دلت الدراسات التركيبية لأيون الازيد (فى ازيد الصوديوم أو البوتاسيوم) وللأزيدات التساهمية (حامض الهيدرازويك وازيد المثيل) أن ذرات النيتروجين تكون خطية . وقد وجد أيضاً أن طول الرابطين $\text{N} - \text{N}$ فى المركبات الأيونية يكون متساوياً (تقريباً 1.15 \AA) فى حين وجد أن هاتين الرابطين يختلفان فى طوليهما فى حالة المركبات التساهمية ، فمثلا فى HN_3 يكون طول الرابطين $\text{N} - \text{N}$ 1.24 \AA . 1.13 \AA وهذه القيم مقاربة جداً لطول الرابطة المزدوجة والثلاثية التى تساوى 1.20 \AA . 1.09 \AA على التوالى .

5- الهيدروكسيل أمين :-

يمكن تحضير الهيدروكسيل أمين بإحدى الطرق للتالية :

- 1- بالأختزال الالكترونى لحامض النتريك عند الكاثود الرصاصى .
- 2- باختزال أيون النترات أو النتريتات بواسطة ثانى لوكسيد الكبريت " SO_2 " .
- 3- بالأختزال الهيدروجينى لمجموعة NO_2 فى محلول حامض الهيدروكلوريك باستخدام الفحم الحيوانى الفعال المطفى بالبلاتين .

والهيدروكسيل أمين قاعدة ضعيفة أحادية الحامضية وغير مستقرة ، وتكون على شكل مادة صلبة متبلورة عديمة اللون تتصهر عند 33م° وكثيرة الذوبان فى الماء ولا تقاوم الحرارة فهى يتفكك بصورة مستمرة ومتفجرة . يبدأ الهيدروكسيل أمين بالتفكك عند درجة 15م° كما يلي :

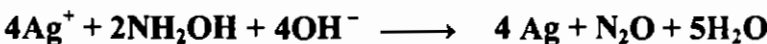


ولذا يجب حفظه فى الملح ونظراً لعدم استقراريته يستعاض عنه عند دراسة تفاعلاته فى المعمل بالمحلول المائى لأحد أملاحه وخاصة $[\text{NH}_3\text{OH}]\text{Cl}$ أو $[\text{NH}_3\text{OH}]\text{NO}_3$ التى هى أملاح صلبة بيضاء اللون مستقرة وكثيرة الذوبان فى الماء .

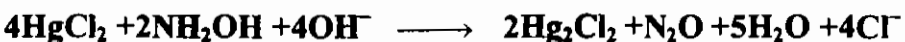
ووجد أن الهيدروكسيل أمين وأملاحه عوامل مختزلة قوية فهى تختزل محلول فهلنج رباعى أمين النحاس (II) إلى أوكسيد النحاسوز كما تختزل نترات الفضة النشادرية إلى الفضة وكلوريد الزئبقيك إلى كلوريد الزئبقوز مع تحرير أوكسيد النيتروز كما يلي :



(على شكل معقد)



(على شكل معقد)



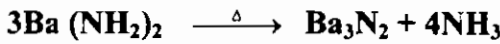
ويستخدم الهيدروكسيل أمين فى تحضير المشتقات المتبلورة للالديهيدات والكيتونات والمسماة بالاوكريمات فى مجال تشخيص المركبات العضوية . كذلك يستعمل كليجاندا (قاعدة لويس) فى تحضير المعقدات مثل $\text{Zn}(\text{NH}_2\text{OH})_2\text{Cl}_2$.

ثانياً : النتريدات :-

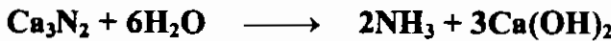
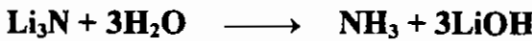
تسمى مركبات العناصر مع النيتروجين بالنتريدات والتي يكون العنصر فيها ذا كهروموجية أعلى من كهروموجية النيتروجين أو ذا كهروسلبية أقل كهروسلبية النيتروجين . ويمكن تصنيف هذه المركبات نسبة إلى نوع الروابط فيها إلى ثلاث مجموعات هي النتريدات الأيونية والنتريدات التساهمية والنتريدات الخالية ومع ذلك فإن هناك بعض الشك في طبيعة الترابط في المجموعتين الأيونية والخالية.

وتشتمل النتريدات الأيونية على مركبات بعض عناصر القلوية والقلوية الترابية وتعتمد صيغ هذه النتريدات على تكافؤ الأيون الفلزى الموجب المتحد مع أيون النتريد N^{3-} وتكون جميعها أيونية وأمثلة طريقة لكتابتها هي $M_3^+N^{3-}$ في حالة فلزات المجموعة الأولى $M_3^{2+}N^{3-}$ في حالة فلزات المجموعة الثانية .

ويمكن الحصول على النتريدات الأيونية أما بواسطة الاتحاد المباشر بين العناصر المكونة لها أو من فقدان الاميدات للامونيا عند تسخينها كما يلي :



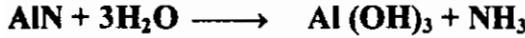
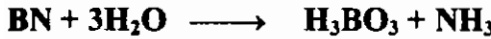
وتتحلل النتريدات الأيونية في الماء مكونة الامونيا وهيدروكسيد الفلز .



وتكون عناصر المجموعة الثالثة مع النيتروجين مركبات تسمى بالنتريدات التساهمية ومن أمثلتها P_3N_3 . S_4N_4 . AlN . BN .

وتعتمد خواص هذه النتريدات على طبيعة العنصر المكون لها . يتكون نتريد كل من البورون والألمنيوم بتسخين هذين الفلزين مع النيتروجين عند درجات

حرارية عالية جداً وتعد هذه النتريدات غير مستقرة إذ تتحلل فى الماء محررة الامونيا كما يلى :



وهى مركبات ذات نقطة انصهار عالية تشبه الكربون فى تركيبها البلورى فنتريد البورون يمكن أن يتواجد بصورتين لاحدهما تركيب الماس وللأخرى تركيب الجرافيت ، كما أن نتريدات الكبريت S_4N_4 تكون تساهمية متطايرة . وكذلك يتحد السليكون مع النتروجين عند درجة 1300م مكوناً النتريد Si_3N_4 فى حين تتكون نتريدات الجرمانيوم Ge_3N_4 والقصدير Sn_3N_4 بطرق غير مباشرة .

والنتريدات الخالية هى نتريدات الفلزات الانتقالية وتحضر من تسخين مسحوق ناعم للفلز فى جو من الامونيا عند 1100 – 1200 م° وتشبه فى خواصها وتكونها البوريدات والكربيدات الخالية . ويمكن اعتبار النتريدات الخالية مشتقات لفلزات نفسها نظراً لأن ذرات النتروجين فى هذه المركبات تحتل الفجوات الموجودة فى شبكيات الفلز وفى الغالب تكون النتريدات الخالية غير نسبية (ذات نقص فى نسبة النيتروجين) وهى تشبه الفلزات من حيث الصلابة والمظهر وقابلية التوصيل الكهربائى وتتصهر فى درجات حرارة عالية جداً وغير فعالة كيميائياً ومثلها نتريد الفناديوم VN الذى ينصهر عند درجة حرارة 2570م° .

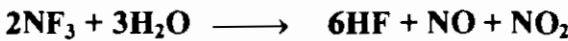
ثالثاً : هاليدات النتروجين :-

1- الهاليدات الثنائية :-

تشمل هاليدات النتروجين البسيطة والمختلطة على NFCl_2 . NF_2Cl NF و NI_3 . NBr_3 . N_2F_2 و N_2F_4 . NC و عدد قليل منهما بصورة نقية وخاصة NF_3 . NCl_3 وباستثناء NF_3 تكون جميعها فعالة جداً وأحياناً متفجرة مثل الفلوريدات .

ويحضر ثالث فلوريد النيتروجين بواسطة التحليل الكهربائي لمنصهر فلوريد الأمونيوم الحامضى $NH_4F.HF$ عند درجة $125^{\circ}C$ فى خلية نحاسية يتكون قطبها الموجب من الجرافيت ، كما يمكن الحصول على NF_3 أيضاً من الاتحاد المباشر بين الفلور والنيتروجين ، أو من تفاعل الفلور مع الأمونيا .

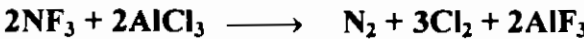
وتبين أن ثلاثى فلوريد النيتروجين غاز ثابت عديم اللون والرائحة يغلى فى درجة $129^{\circ}C$ ويتحول إلى سائل عند درجة $-208.5^{\circ}C$ وهو أكثر هاليدات النيتروجين استقرارا لا يتأثر بالأمونيا أو الماء أو المحاليل المائية للقواعد أو حامض الكبريتيك فى الظروف العادية ولا يتفكك عند تسخينه فى غياب الفلزات المختزلة . وبالرغم من ذلك فإن NF_3 يتفاعل مع البخار مكوناً فلوريد الهيدروجين واكاسيد النيتروجين كما يلي :



وينفجر مزيجه مه الهيدروجين عند درجة الاشتعال كما يلي :



ويتفاعل ثلاثى فلوريد النيتروجين أيضاً مع كلوريد الالمنيوم بصورة مباشرة عند درجة $70^{\circ}C$ كما يلي :



ويتحد الفلوريد بشدة مع الفلزات القلوية المسخنة فوق درجة انصهارها مكوناً النيتروجين وفلوريدات الفلزات القلوية .

ولجزينة ثلاثى فلوريد النيتروجين (كالامونيا) بنية الهرم الثلاثى يكون فيها طول الرابطة $N-F$ (1.37 \AA) وزاوية الرابطة $F-N-F$ تساوى 102.5

ولكن يختلف عن الامونيا بكونه لا يسلك مثلاً كقاعدة لويس ولا يظهر صفات المنح المتوقعة من احتوائه على زوج الالكترونات المنفردة كما هو الحال في جزيئة الامونيا وهذا يتفق مع قيم عزمى ثنائى الأقطاب المحسوبة والتي هى منخفضة جداً فى حالة $(0.20 D)NF_3$ مقارنة بالامونيا $(1.50D)NH_3$.

فى كلا الجزيئتين يساهم زوج الالكترونات المنفرد الذى يحتل أحد مواقع الشكل رباعى الواجه فى العزم الجزيئى بنفس الاتجاه ولكن الاختلاف هو فى اتجاه عزم الروابط $N-H$, $N-F$ حيث يكون فى حالة الفلوريد عكس اتجاه عزم زوج الالكترونات المنفرد فى حين يكون فى حالة الامونيا بنفس الاتجاه وهكذا تكون محصلة العزم عالية فى الامونيا ومنخفضة فى حالة الفلوريد وكما موضح فى الشكل التالى :



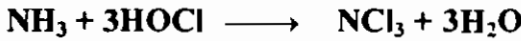
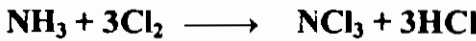
وثلاثى كلوريد النيتروجين NCl_3 سائل زيتى أصفر اللون يغلى فى درجة 71°م° متفجر وهديم الاستقرار جداً كما يلى :



ويمكن الحصول عليه من تفاعل الكلور مع محلول كلوريد الامونيوم المحمض كما يلى :

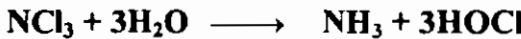


ومن التفاعل مع كمية كبيرة من الكلور أو مع HOCl كما يلي :



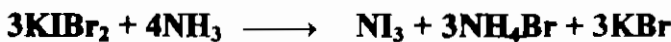
ويذوب كلوريد النيتروجين في المذيبات العضوية ويتحلل بالماء مكونا

الامونيا و HOCl .



وعلى الرغم من عدم تحضير ثلاثى بروميد النيتروجين وثلاثى أيونيد النيتروجين بصورة نقية فإن مركباتها مع عدد من جزيئات الامونيا معروفة مثل $\text{NBr}_3 \cdot 6\text{NH}_3$ والمركب $\text{NF}_3 \cdot \text{XNH}_3$, $\text{NBr}_3 \cdot 6\text{NH}_3$ مادة صلبة ارجوانية اللون شديدة الانفجار تتكون نتيجة تسخين مزيج غازى الامونيا والبروم إلى درجة 100م° وتحت ضغط منخفض ومن ثم تجميد الناتج فجأة عند درجة 96 م° .

ومن تفاعل اليود مع محلول الامونيا فى الماء يتكون راسب غامق اللون ذو صبغة جزئيه $\text{NF}_3 \cdot 6\text{NH}_3$ وهو مركب عديم الاستقرار يتفجر عند تعرضه لأقل ضغط ممكن ولو أنه يتبين من التفاعل الآتى إمكانية تحضير أيونيد النيتروجين بصورة نقية كما يلي :

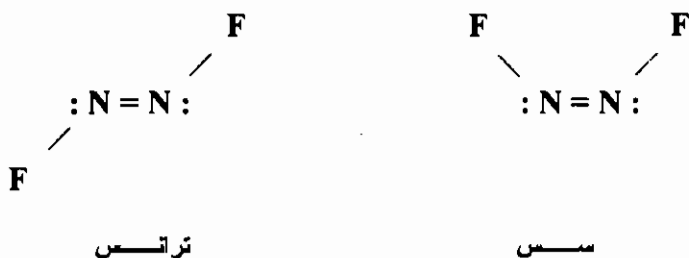


والناتج يذبل بالماء لازالة الامونيا الذائبة وبروميد الفلز حيث يمكن الحصول على ثلاثى هاليدات النيتروجين المختلطة مثل NF_2Cl . و NFCl_2 من تفاعل فلوريد الصوديوم مع كلوريد الامونيوم بوجود عوامل حفازة مناسبة وكذلك يمكن

تحضير N_2F_2 من تفاعل كلوريد الثيونيل $SOCl_2$ مع N_2F_2 . وثاني فلورو دايزين N_2F_2 ورباعي فلورو هيدرازين هما المركبان الوحيدان المعروفان من بين مركبات النيتروجين الهالوجينية المتسلسلة . ويحضر غاز N_2F_2 العديم اللون من تفاعل ثاني فلورامين NHF_3 مع فلوريد البوتاسيوم .



والغاز الناتج هو مزيج من الايزومرين سيزوترانس الموضحين في الشكل التالي :



ويمكن فصل هذين الايزومرين ، بواسطة طرق كروماتوغرافيا الغاز . ولقد تم الحصول على الايزومر ترانس بصورة نقية وبحصيلة 45 % من تفاعل مزيج الايزومرين مع ثالث كلوريد الالمنيوم كما يلي :



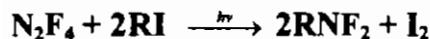
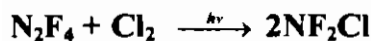
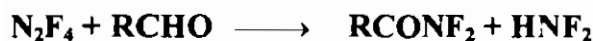
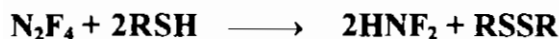
ويمكن الحصول على N_2F_2 أيضاً من ثلاثي فلوريد النيتروجين NF_3 اما بتفاعله مع بخار الزئبق أثناء التفريغ الكهربائي أو باختزاله غير المتجانس بواسطة الفلزات المسخنة .

ولقد دلت الدراسة التركيبية للمركب N_2F_2 بواسطة الحيود الالكتروني على أن طول الرابطة $N - N$ (1.25 Å) مقارب للطول المتوقع للرابطة المزدوجة (1.20Å) وطول الرابطة $N - F$ (1.44 Å) يعتبر عادى . ومن البنية المستوية للجزيئة وزاوية الرابطة $NNF = 115 \pm 5$. يعتقد أن النيتروجين يستخدم مداراته الهجينة sp^2 فى الترابط .

يحضر غاز رباعى فلوروهيدرازين (درجة غليانه 73 - م°) من تفاعل ثلاثى فلوريد - النيتروجين مع النحاس المسخن وهو سريع التفكك فى كلتا حالتيه الغازية والسائلة حسب المعادلة التالية .



وحيث تتضح منها شدة فعاليته . وتبين من دراسة طيف رامان وطيف الاشعة تحت الحمراء بأن الايزومر ترانس لهذه الجزيئة هو الاكثر استقراراً فى الحالتين الغازية والسائلة . وكما هو متوقع تكون مجموعة NH_2 منحنية الشكل تحتوى على الكترون منفرد فى أوربيتالها الجزيئى من النوع π ووجودها فى جميع نماذج رباعى فلوروهيدرازين توضح شدة فعاليته ومجموعة التفاعلات الآتية نوضح ذلك .



ويعزز طول الرابطة $N - N$ فى المركب N_2F_4 (1.489 Å) حقيقة كونه فعالاً جداً .

2- الهالوأمينات :-

تعد هذه المركبات مشتقات هالوجينية للامونيا وهي من النوع HNX_2 , ويمكن استبدال الذرة H بمجموعات الكيل أيضاً . من مجموع هذه المركبات أمكن استخلاص الكلورامين H_2NCl والفلورامين H_2NF . HNF_2 . أما الهالوأمينات مثل HNBr_2 , H_2NBr , HNCl_2 فهي غير محضرة بصورة نقية ويعزى ذلك إلى عدم استقراريتها .

ويعتقد أنه عند كلورة محلول الامونيا فى مدى واسع من قيم pH يمكن استخلاص عدة مركبات من نوع $\text{H}_x\text{NCl}_{3-x}$ فمثلا عندما تكون pH أكبر من 8.5 يتكون NH_2Cl وعندما تكون قيمة pH بين 4.5 و 5 يتكون NHCl_2 فى حين يتكون NCl_3 عندما تكون pH أصغر من 4.4 ويتضح من هذا صعوبة استخلاص هذه المشتقات بصورة نقية .

وثانى فلور أمين HNF_2 سائل قابل للانفجار عديم اللون يغلى فى درجة 23.6°C ويمكن الحصول عليه بنفس الطريقة المذكورة أعلاه . وكذلك يمكن تحضير الفلورأمين من تحميص محلول اليوريا المغلور بحامض الكبريتيك ويعتقد أن الناتج الأول هو $\text{CO}(\text{NH}_2)\text{NF}$ الذى بدروه يتحلل مائيا ليعطى ثنائى فلور أمين H_2NF_2 وعند تفاعل ثنائى فلور امين مع الكلور وفلوريد البوتاسيوم يتكون الكلور ثنائى فلور أمين ClNF_2 .

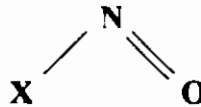
3- الهاليدات الاوكسجينية :-

هناك نوعان من الهاليدات الاوكسجينية يشمل النوع الأول هاليدات النتروسيل ذات الصيغة XNO ويشمل النوع الثانى هاليدات النتريل ذات للصيغة XNO_2 وبالرغم من كون هذه المركبات تساهمية لكنها تبدو كأملح لأيونات النيترونيوم والنيتروسونيوم على التوالى .

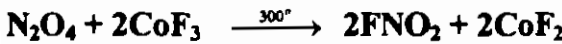
وتحضر جميع هاليدات النيتروسل بالاتحاد المباشر بين الهالوجينات وأوكسيد النترريك "NO" كما يتفكك كل من هاليد وبروميد النيتروسل (BrNO و ClNO) فى الظروف العادية (درجة حرارة الغرفة وضغط جوي واحد) الى الهالوجين وأوكسيد النترريك بنسبة 0.5 و 0.7 على التوالي .

وتكون جميع الهاليدات BrNO , ClNO , FNO فعالة جداً وتعد عوامل مؤكسدة قوية وتتحد مع فلزات عديدة ، وتتفكك عند إذابتها فى الماء مكونة حامض النترريك وحامض النتروز HNO₂ وأوكسيد النترريك "NO" وهاليد الهيدروجين "HX" .

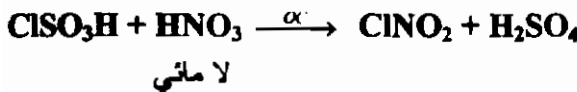
وبنية هاليدات النيتروسل تكون منحنية ويفسر الترابط فيها أساس نظرية المدارات الجزيئية حيث تكون اوريبيتالات النيتروجين الثلاثة الهجينية SP_x P_x رابطتين من نوع σ إحداهما تربط ذرة النيتروجين بذرة الهالوجين (X) والأخرى تربط ذرة النيتروجين بذرة الأوكسجين المدار الثالث يحمل زوجاً الكترونياً منفرداً غير مشترك ويكون المدار المتبقى P₂ رابطة π مع الأوكسجين كما يلى :



ويحضر فلوريد النتريل بواسطة امرار غاز رباعى اوكسيد ثنائى النيتروجين N₂O₄ على ثلاثى فلوريد الكوبلت المسخن إلى درجة 300م° كما يلى :



ويحضر كلوريد النترريك من التفاعل الآتى :



وكلا الهاليدين فعال ويتفكك في الماء بسهولة إلى الحامض المقابل ولذا يستعمل جو خالٍ من أي أثر للماء عند تحضيرها .



رابعاً : أكاسيد النيتروجين :-

تسمى مركبات النيتروجين مع الأوكسجين بأكاسيد النيتروجين .وهي مركبات مهمة وكثيرة العدد والجدول التالي يوضح بعض خواص هذه الأكاسيد كما يلي :

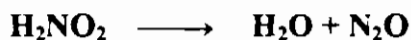
الخواص الفيزيائية لأكاسيد النيتروجين

الملاحظات	اللون	درجة الانصهار °م	درجة الغليان °م	الاسم	الصيغة
غير فعال إلى حد ما	عديم اللون	90.8 -	88.5 -	أوكسيد النتروز	N ₂ O
فعال بدرجة معتدلة	الغاز عديم اللون أما المسائل والصلب فأزرق اللون	164 -	152	أوكسيد النتريك	NO
يتفكك بدرجة واسعة	مادة صلبة زرقاء	102	3.5	ثلاث أوكسيد ثنائي النيتروجين	N ₂ O ₃
فعال	عديم اللون	11.2	21.2	ثنائي أوكسيد النيتروجين	NO ₂
يتفكك بدرجة واسعة إلى N ₂ O	عديم اللون		متسامي	رابع أوكسيد ثنائي النيتروجين	N ₂ O ₄
غير مستقر في حلقته الغازية	عديم اللون	41	32.5	خامس أوكسيد ثنائي النيتروجين	N ₂ O ₅
شهر منحصراً بصورة جيدة وغير مستقرة			متسامي		N ₂ O ₆ , NO

1- أوكسيد النتروز N₂O :-

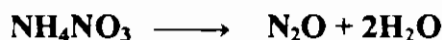
وهو عديم اللون ذو رائحة عطرية وحلو المذاق ويستعمل مزيجه مع الأوكسجين في التخدير في مجالات طب الأسنان والعمليات الصغرى ، ويسمى أحياناً بالغاز

المضحك والغاز معتدل الذوبان في الماء ونو تأثير متعادل بالرغم من اعتباره الأوكسيد اللامائي لحامض الباييونتروز $H_2N_2O_2$.



وهكذا نجد أن أملاح هذا الحامض تستعمل في تحضير غاز NO_2 نتيجة تفككها وهناك طرق أخرى لتحضير هذا الغاز نذكر منها:

أولاً : من التفكك الحرارة لمنصهر نترات الامونيوم عند درجة حرارة $250 - 260^\circ C$



ويحتمل أن يكون الغاز N_2O مختلطاً مع قليل من اوكسيد النتريك "NO" وإزالته يمرر المزيج الغازي خلال محلول كبريتات الحديدوز . ومن الجدير بالذكر هو أن وجود آثار لأيون الكلوريد مع نترات الامونيوم يحفز تفكك الملح إلى النيتروجين ولذلك يجب أن يكون الملح المستعمل تمّ النقاوة .

ثانياً : يتسخن مزيج من محلول نترات الصوديوم وهيدروكلوريد الهيدروكسيل أمين NH_3OHCl .

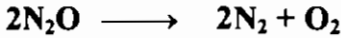


ثالثاً : من أختزال حامض النتريك HNO_3 بواسطة كلوريد القصدير $SnCl_2$ بوجود حامض الهيدروكلوريك HCl

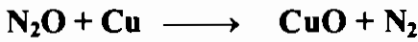
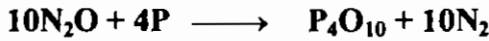
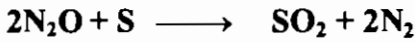


وغاز N_2O غير فعال كيميائياً فهو لا يتفاعل مع الهالوجينات أو الفلزات القلوية في الظروف العادية . ولكن عند رفع درجة الحرارة نجده يتفكك إلى النيتروجين والأوكسجين ويتفاعل مع الفلزات القلوية وعدد من المركبات العضوية

وفي درجات الحرارة عالية يصبح اوكسيد النتروز عاملاً مؤكسداً قوياً نظراً
لتحريره الأوكسجين كما يلي :



ويساعد N_2O على احتراق المواد المسخنة إلى درجة حرارية كافية لتفككه
ويمكن توضيح ذلك في المعدلات الآتية :



-2- اوكسيد النتريك NO :-

تتوفر ست عامة لتحضير اوكسيد النتريك ويمكن استخدام الطرق الأربع الأولى
منها في التحضيرات والتي هي مبنية أساساً على الاختزال . والطريقة السادسة
هي الوحيدة التي تستخدم في تحضير كميات كبيرة منه وعلى النطاق التجارى وفيما
يأتى بعض هذه الطرق :

أولاً : اختزال النتريك المركز بواسطة فلز النحاس :



ثانياً : اختزال المحلول الحامضى بواسطة الزئبق :



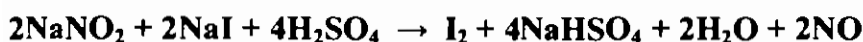
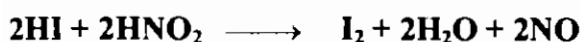
ثالثاً : اختزال نترات البوتاسيوم بواسطة كبريتات الحديدوز المحمضة بحامض
الكبريتيك :



ويمكن استخدام نترات الصوديوم بدلاً من نترات البوتاسيوم في هذا التفاعل أيضاً :

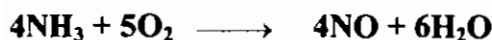


رابعاً : اختزال حامض النتروز بواسطة حامض الهيدرويوديك أو اختزال نترات الصوديوم بواسطة يوديد الصوديوم المحمض :

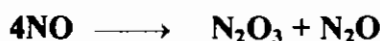


خامساً : الاتحاد المباشر لعناصر في الدرجات الحرارية العالية وليست هذه الطريقة بالاقتصادية حيث لا تتكون أكثر من خمسة حجوم في المائة من NO بدرجة 3200 م° .

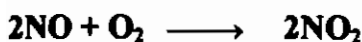
سادساً : أكسدة الامونيا فوق درجة 500 م° وبوجود البلاتين كعامل حفاز :



وبهذه الطريقة يمكن تحضير كميات كبيرة جداً من اوكسيد النترريك . واكسيد النترريك غير مستقر ثرموديناميكياً حتى في الظروف العادية نظراً لتفككه بصورة غير متجانسة بتأثير الضغط المرتفع ودرجة حرارة 30 : 50 م° حسب المعادلة الآتية :



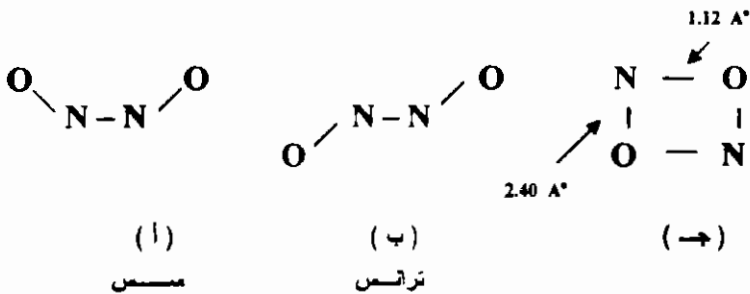
وتعد تفاعلات الاكسدة والاختزال من التفاعلات المهمة التي يتميز بها لوكسيد النترريك حيث يتحد بسهولة مع الأوكسجين مكوناً غاز ثنائي أوكسيد النترريك NO₂ البني اللون :



ويتفاعل اوكسيد النتريك مع الهالوجينات باستثناء اليود مكوناً هاليدات النتروسل XNO وكذلك يتأكسد إلى حامض النتريك في وجود عوامل مؤكسدة قوية مثل $KMnO_4$ كما يمكن اختزاله بواسطة SO_2 إلى اوكسيد النتروز N_2O وإلى الهيدروكسيل أمين NH_2OH بواسطة الايون الموجب Cr^{2+} في محلول حامضى ، ويتحول اوكسيد النتريك بصورة كمية إلى أيون النتريت NO_2^- عند تفاعله مع المحلول المائى للبرمنجنات .

ويتضح لنا من صفات جزيئة اوكسيد النتريك المحتوية على الكترون منفرد انها لا تميل تكوين تجمعات جزيئية بواسطة ازدواج الكترونها المنفرد أى تكوينها ثنائيات التبلمر بالإضافة إلى الاعتقاد بأن خواصها هى نموذج للجزيئات الفردية وبالأخص كونها غير ملونة (بالرغم من كون هذه المادة ذات لون أزرق فى حالتها السائلة والصلبة) .

وعلى عكس ذلك فإن نتائج أطيف الأشعة تحت الحمراء وحيود الأشعة السينية تدل على تبلمر اوكسيد النتريك فى الحالتين السائلة والصلبة ومن هذا فقد تم اقتراح ثلاثة تراكيب ثنائية التبلمر يتضمن اثنان منها وجود الرابطة $N - N$ فى الجزيئة المستوية التى تعطى الايزومرين سيزوترانس كما هو موضح فى الشكل التالى (أ) ، (ب) أما الدايمر الثالث فيكون فيه ترتيب الذرات على هيئة مستطيلة كما هو موضح فى الشكل (ج) .



ويتبين من الشكل الإلكتروني لجزيئه NO يشبه في ذلك جزيئه N₂ مع فاروق واحد هو أن جزيئه NO تحتوى على الكترون اضافى فى المدار π* ضد الترابط ويتضح من مخطط الطاقة للمدارات الجزيئية ما يأتى :

1. أن رتبة الرابطة تساوى 2.5 ورتبة الرابطة الثنائية يساوى 2 ورتبة الرابطة الثلاثية تساوى 3 وهذا يتفق مع حقيقة كون طول الرابطة NO وسطا بين الرابطة الثنائية الثلاثية .

2. والاهم من ذلك هو سهولة تكون كل من أيونى NO⁺ (بفقد الإلكترون المنفرد) من الاوربيتال π* . NO⁻ (اكتساب للكترون واحد) .

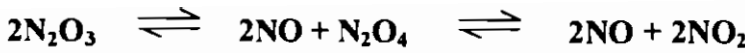
3. أن الرابطة N - O تكون أقوى فى NO مما هى اوكسيد النترك ولقد اثبتت التجارب العلمية صحة الاستنتاج الذى يمكن التوصل إليه بتطبيق نظرية المدارات الجزيئية فى سهولة تكون أيون NO⁺ وقوة رابطته وتوجد مركبات كثيرة تحتوى على أيون النتروزونيوم "NO" مثل (NO)AlCl₄(NO)ClO₄ ويتكون هذا الأيون أيضاً من إذابة N₂O₃ أو N₂O₄ فى حامض الكبريتيك المركز كما ينى :



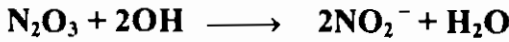
ويمكن استخلاص المركب بايكبرينات النتروزونيوم NOHSO₄ والذى يعتبر مركباً وسطياً مهماً فى تحضير حامض الكبريتيك بطريقة الغرف الرصاصية .

3- ثلاثى اوكسيد ثنائى النيتروجين :

يوجد ثلاثى اوكسيد ثنائى النيتروجين N₂O₃ فى الحالة الصلبة ويتحلل عند درجة انصهاره - 110 م° إلى NO₂ . NO أما فى درجة الصفر فإنه يتحلل كلياً :



وأحسن طريقة لتحضيره هي بتفاعل مزيج NO و O₂ أو NO₂ و NO بنسب ثلاثم تكونه وعند درجة حرارية أقل من 100م° يعتبر هذا الاوكسيد بمثابة حامض النتروز اللامائي لأنه يكون مع الماء محلولاً أزرق فاتحاً يحتوى على حامض النتروز ويتحول بفعل القواعد كلياً إلى النتريتات كما يلي :



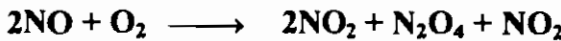
ويعتقد أن المركب N₂O₃ الصلب صورتين أحدهما غير مستقرة ذات البنية ONONO والثانية تتضمن رابطة N - N طويلة وشبيهة برابطة N - N فى N₂O₃ .

4- ثنائى أوكسيد النيتروجين ورباعى أوكسيد النيتروجين :-

يحضر غاز ثنائى أوكسيد النيتروجين من تفاعل النحاس مع حامض النتريك المركز كما يلي :

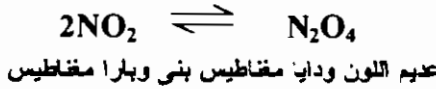


أو من تفاعل أوكسيد النتريك مباشرة مع الأوكسجين :



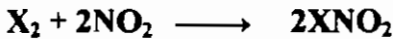
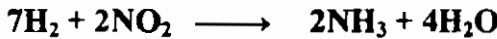
وهو غاز بنى اللون يميل إلى الاحمرار ولجزيئته صفات بارامغناطيسية عند درجة حرارة الغرفة ناجمة عن احتواء الجزيئة على الكترون منفرد وعند تكثيف الغاز يتحول إلى سائل بنى وعند درجة تجمده يتحول إلى مادة صلبة عديمة اللون .

وتتناقص الصفات البارامغناطيسية عند التحول من الحالة الغازية إلى السائلة إلى أن تصبح الجزيئة في حالتها الصلبة دايا مغناطيسية وقد فسر هذا السلوك على اساس وجود اتزان بين المونومر NO_2 والدايمر N_2O_4 وحالة الاتزان هذه تتأثر كثيراً بالحرارة .

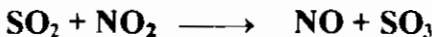


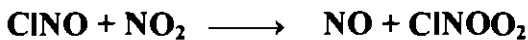
حيث يزاج الاتزان في الحالة الصلبة كلياً إلى جهة اليمين ويتكون N_2O_4 فقط أما في الحالتين السائلة (درجة انصهار $\text{N}_2\text{O}_4 = 11.2^\circ\text{C}$) (والغازية درجة الغليان 213°C) فيوجد N_2O بنسبة ضئيلة تقدر باقل من 1% بجوار N_2O_4 اما عند درجة 100°C فإن الغاز يحتوى على مزيج مكون من حوالى 90% NO_2 و 10% N_2O_4 وفوق درجة 140°C يتفكك جميع N_2O_4 إلى NO_2 وقد تمت محاولات عديدة لتفسير الفعالية الكيميائية للاوكسيدين NO_2 و N_2O_4 باستخدام طرق مختلفة .

ويسلك NO_2 في الحالة الغازية كعامل مؤكسد مع بعض من الفلزات واللافلزات إذ يحولها إلى الاكاسيد المقابلة كما يتضح كذا يتضح من المعادلات الكيميائية الآتية :



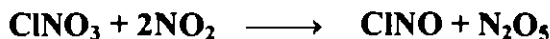
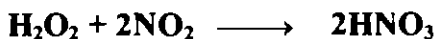
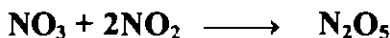
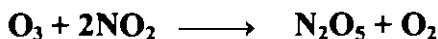
حيث تمثل X_2 كلاً من الكلور والبروم . وكذلك يؤكسد المركبات المحتوية على اللافلزات في حالاتها التأكسدية المنخفضة كما يلي :





وعند تفاعله (NO_2) مع عوامل مؤكسدة قوية تتكون اوكاسيد نيتروجين أعلى

كما يلي :

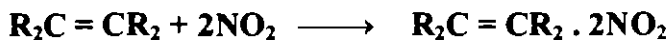


ولاوكسيد النيتروجين استعمالات مختلفة في حقل الكيمياء العضوية فهو

يستعمل في حالته الغازية في نترته الهيدروكربونات الاليفاتية كما يلي :



وفي تكوين مركبات الاضافة مع الهيدروكربونات غير المشبعة مثل :



ومن الدراسات التركيبية تبين أن لجزيئه NO_2 تركيباً زاوياً ولكنها متماثلة في

الحالة الغازية وزاوية الرابطة تساوى 134 درجة وهى أكبر من زاوية الأوزون

, O_3 ,, (117) ومن زاوية النترت $(116)\text{NO}_2$ ويعمل كبرها بوجود الكترون واحد

في المدار Sp_2 الذرى غير الترابطى للنيتروجين فى حين أن مثل هذا المدار يحتوى

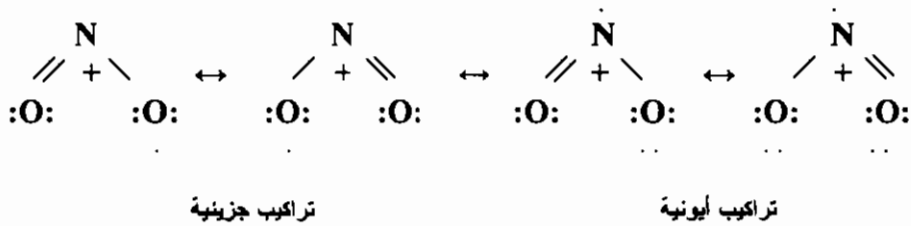
على الكترونين فى حالة O_3 , NO_2^- والالكترون الواحد كما هو معروف يشغل حيزاً

أقل مما يشغله الكترونين بطول الرابطة NO يساوى 1.197 Å .

وانطلاقاً من أن هناك قيمة واحدة لطول الرابطة $\text{N} - \text{O}$ تم اقتراح اربعة

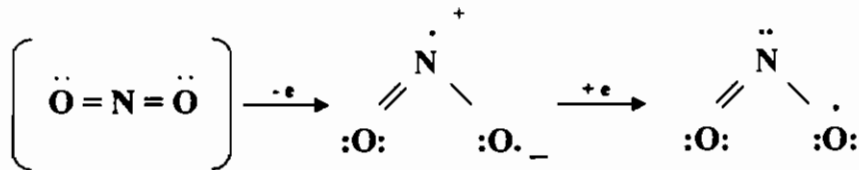
رنينية لوصف بنية الجزيئة (كما بالشكل التالى) لثان منها جزيئية يتمركز الالكترون

المنفرد فيها على ذرة الاوكسجين والاثنان الاخران تراكيب أيونية يتمركز فيهما الاكترون الفردي على ذرة النيتروجين وبصيغة أخرى يعد التركيب الحقيقي لجزيئة NO_2 هجيناً رنينياً للتراكيب الالكترونية الاربعة الموضحة فى الشكل التالى :



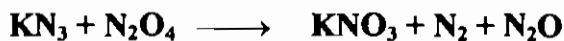
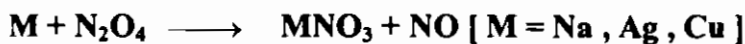
ويتبين من زاوية الرابطة فى NO_2 أن النيتروجين يستخدم مداراته الهجينية الثلاثة من نوع sp^2 فى الترابط وكما يمكن أن نتوقع من جزيئة NO_2 أن تكون أما أيوناً موجباً (بفقدان الكترونها المنفرد) أو أيوناً سالباً (باكتسابها الكترون واحد) وكما هو موضح فى الشكل التالى وأن هذين الايونين NO_2^+ , NO_2^- معروفان بصورة جيدة وقد تم تشخيصهما فى مركبات عديدة .

وبالإضافة إلى ذلك ، يتبين من نظرية تناظر أزواج الالكترونات أن جزيئة NO_2 عندما تفقد الكترونها تعطى أيوناً ذا شكل خطى وأكتسابها الكترون واحد يؤدى إلى صفر زاوية الرابطة ONO وهذا بالفعل يتفق والاستنتاج مع المعلومات المتوفرة والمبينة فى الشكل التالى :



ولقد وجد إن رباعى اوكسيد للنيتروجين N_2O_4 يختلف فى تفاعلاته عن ثنائى اوكسيد النيتروجين NO_2 وبالرغم من كونه عاملاً مؤكسداً أيضاً إذ يتكون

منها نواتج تختلف فى صفاتها الكيمائية فهو مثلا عند تفاعله مع الفلزات تتكون النترات المقابلة مشابهها فى سلوكه هذا تفاعلات الأملاح المحتوية على أنايونات مؤكسدة كما يلى :



ويكون N_2O_4 مركبات إضافة جزيئية مع العديد من المركبات المحتوية على مجاميع مانحة للإلكترونات مثل الأوكسجين والنيتروجين . وعند مزج N_2O_4 السائل مع المنبيات العضوية يتكون مزيج فعال جداً باستطاعته إذابة الفلزات النبيلة مكوناً النترات التى تكون غالباً متمنوبة مع N_2O_4 .

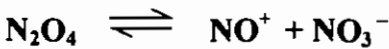
وهكذا يتفاعل النحاس بشدة مع N_2O_4 فى خلات الاثيل مكوناً مركباً متلبوراً من $Cu(NO_3)_2 \cdot N_2O_4$ ومن هذا المركب يمكن الحصول على نترات النحاس اللامائية والمتطايرة عند درجة 150-200م°

ويتضح من نتائج تجارب الحيوذ الالكترونى والأشعة السينية بأن شكل N_2O_4 المستوى هو اكثر بنيات ثنائى اوكسيد النيتروجين استقرارا حيث أن طول الرابطة N-O فى الدايمر N_2O_4 البالغ 1.180 A هو فى الواقع قريب جداً من طول الرابطة N-O فى المونومر NO(1.197) بينما طول الرابطة N = N (A 1.750) هو لكبر من طول الرابطة N = N العادية (A1.47) بالإضافة إلى ذلك .

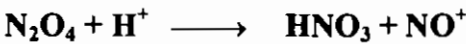
ولقد تم اقتراح شكلين آخرين لجزيئة N_2O_4 اعتماداً على نتائج دراسات الاشعة تحت الحمراء عند درجات حرارية منخفضة جداً وفى محيط خامل فعند درجة حرارة النيتروجين السائل وجد إن الشكل الذى تتخذه جزيئة N_2O_4 يكون ملتويا فى

حين عند درجة حرارة 269 م° تتخذ هذه الجزيئة الشكل ONONO₂ المستوى والمترايط أوكسجيناً .

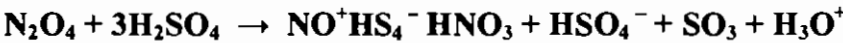
وبالرغم من ثبوت فكرة كون التركيب المستوى NO₂ - O₂N أكثر تركيبات جزيئة N₂O₄ استقرار إلا أن وجود العديد من التفاعلات الكيميائية التي تشترك فيها هذه جزيئة تدفعنا إلى الاعتقاد بوجود تركيبات جسرية من ONONO₂ ولو بنسبة ضئيلة وهي تلعب دوراً بارزاً في طبيعة الناتج المتكون فمثلاً فى جميع تفاعلات N₂O₄ السائل أو محلوله فى الاثير أو خلات الأثيل ، يسلك N₂O₄ وكأنه متأين :



وهذا التأين يتمشى منطقياً مع الصيغة المفترضة ONONO₂ وفى وجود مانحات البروتون القوية يكون N₂O₄ حامض النتريك وأيون النتروزونيوم كما يلى :



وهكذا فان محلول N₂O₄ فى حامض الكبريتيك عبارة عن كبريتات النتروزونيوم الهيدروجينية وحامض النتريك .



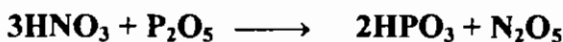
ومن الامثلة الأخرى هو المركب N₂O₄ . Zn(NO₃)₂ المتكون من خلط N₂O₄ و Zn(NO₃)₂ الذى يمكن كتابته بالصيغة : [(NO)₂Zn(NO₃)₄]

ويمكن تحفيز تأين N₂O₄ بازاحة أيونات النتروزونيوم "NO" من وسط التأين تكون قواعد لويس مثل الأمينات والنتريلات والايثرات مركبات إضافة

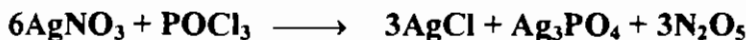
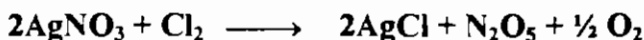
مع $(L.N_2O_4)N_2O_4$ ذات الصيغة الأيونية المحتوية على أيون No الذى يسلك كحامض لويس .

5- خماسى اوكسيد ثنائى النيتروجين :-

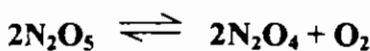
إن خماسى اوكسيد ثنائى النيتروجين مادة صلبة بلورية عديمة اللون. وتحضر عادة من تفاعل حامض النتريك مع خماسى اوكسيد الفوسفور الذى يعمل على تجريد الحامض من الماء .



ويمكن تحضيره أيضاً من تفاعل نترات الفضة أما مع الكلور أو مع $POCl_3$ كما فى المعادلات الكيميائية الآتية :



أن خماسى اوكسيد ثنائى النيتروجين مركب قليل الاستقرار يتفكك ببطء إلى N_2O_4 والأوكسجين كما يلي :



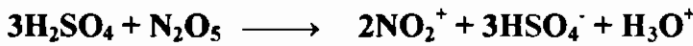
وهكذا يعد N_2O_5 عاملاً مؤكسداً جيداً فعند ذوبانه فى حامض النتريك أو الكبريتيك يكون أيونى النترونيوم والنترات ومثل هذا المزيج يعد من عوامل النترة الجيدة كما يلي :



ويتوقع أن يكون للمركب N_2O_5 فى حالته الغازية البنية التى تكون فيها مجموعة NON منحنية بالرغم من احتمال كون الزاوية NON قريبة من 108

درجة . و N_2O_5 الصلب، في حالته المستقرة عبارة عن نترات النيترونيوم NO_2NO_3 وعند تكثيف الغاز على سطح معين في 90° مطلقاً يتحول إلى الصورة الجزيئية التي تبقى مستقرة لعدة ساعات .

بينما نجده يعيد ترتيبه الأيوني (NO_2^+ , NO_3^-) بسرعة عا تسخينه إلى درجة 200 مطلقاً (200K) وقد وجد في الحالة الأيونية NO_2^+ , NO_3^- أن أيون NO_2^+ يتخذ الشكل الخطي المتماثل (طول الرابطة) $A = 1.154 \text{ \AA}$ في حين يتخذ أيون النترات الشكل المستوي المتماثل كما في النترات الشائعة وكما هو الحال في N_2O_4 فإن N_2O_4 يتأين في كل من حامض الكبريتيك والنتريك اللامائيين ليكون أيون النيترونيوم NO_2^+ كما يلي :



خامساً : أحماض النيتروجين الأوكسجينية :-

علمنا مما سبق أن اغلب اكاسيد النيتروجين هي في الواقع الاكاسيد اللامائية للاحماض المقابلة فمثلا يعد اوكسيد النتروز N_2O الاوكسيد اللامائي لحامض الهيوننتروز $H_2N_2O_2$ و NO_2 الاوكسيد اللامائي لحامض النتروز N_2O_3 الاوكسيد اللامائي لحامض HNO_3 في الحقيقة توجد ثلاثة أحماض اوكسجينية للنيتروجين هي كما يلي :

1- حامض الهيوننتروز :

يمكن تحضير هذا الحامض بإحدى الطريقتين التاليتين :

أولاً : بامرار غاز كلوريد الهيدروجين في محلول هيوننتريت الفضة $Ag_2N_2O_2$ الجاف في الاثير كما يلي :

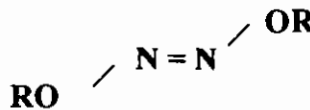


ويمكن الحصول على الحامض بصورة متبلورة بترشيح الراسب AgCl ومن تبخير الراشح لإزالة الايثر منه .

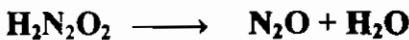
ثانياً : باكسدة الهيدروكسيل أمين بواسطة حامض النتروز أو الاكاسيد الفلزية مثل HgO , AgO , CuO أما أملاح هذا الحامض مثل هيبونترين الصوديوم فأنها تحضر من تفاعل الهيدروكسيل أمين مع نترت الأثيل (أو نترت الاميل) وأيثوكسيد الصوديوم الكحولى .



ويتبين من دراسات تعيين الوزن الجزيئى بالطرق الفيزيائية على أن الحامض أو استراته تكون على صورة دايمرية $\text{R}_2\text{N}_2\text{O}_2$ وأن لهيبونترت الأثيل $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N}_2\text{O}_2$ عزم ثنائى القطب قريب من الصفرة وهكذا فإن للحامض التركيب الموضح فى الشكل التالى المتضمن للرابطة $\text{N}=\text{N}$ وترتبط المجموعات الأخرى بذرتى النيتروجين على طرفى الرابطة الثنائية بصورة ترانس وقد أكدت هذا الترتيب نتائج طيف الأشعة تحت الحمراء كما يلي :



ووجد إن حامض الهيبونتروز وأملاحه يكونان متفجرين نظراً لعدم استقرارية محاليلهما وتحريرها غاز N_2O فى حالة الحامض و N_2 فى حالة ملحه كما يلي :



وتعاني الهيبونترينات مختلف تفاعلات الاكسدة وفي أحيان قليلة تفاعلات الاختزال في محاليلها الحامضية والقاعدية ومع ذلك فأنها تسلك في أغلب الاحوال كعوامل مختزلة .

2- حامض النتروزو: -

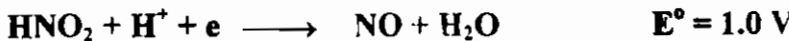
يمكن تحضير محاليل حامض النتروزو المائية بسهولة وذلك بتحميض محاليل النتريتات وكما يمكن الحصول على محاليل خالية من الأملاح بمعاملة ثنائي نتريت الباريوم مع كمية مناسبة من حامض الكبريتيك وحامض النتروزو HNO_2 حامض ضعيف والنقى منه غير معروف باستثناء وجوده في الحالة الغازية التي يكون فيها الحامض غير مستقر يتفكك بسرعة إلى من مزيج من أكاسيد النتروجين كما يلي :



والاوكسجينين NO , NO_2 يتكونان أيضاً من تفكك N_2O_3 وتكون محاليل حامض HNO_2 المائية غير مستقرة وتتفكك بسرعة عند التسخين ، حسب المعادلة الآتية .



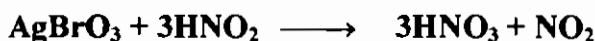
ويستعمل هذا التفاعل لكونه عكسياً كأساس في تحضير النتريتات فمثلاً تحضر نترينات الفلزات القلوية من تسخين النترات المقابلة مع عوامل مختزلة مثل الكربون أو الرصاص أو الحديدويعد حامض HNO_2 عاملاً مؤكسداً تجاه العوامل المختزلة مثل $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, Fe^{2+} , I^- كما يلي :



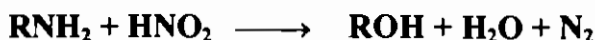
وعاملاً مختزلاً في نفس الوقت تجاه العوامل المؤكسدة كما يلي :



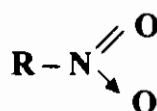
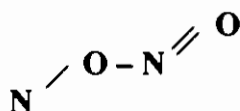
فمثلاً يتأكسد إلى حامض النتريك عند تفاعله مع برومات الفضة كما يلي :



في حين يمكن اختزاله إلى اوكسيد النتروز أو النيتروجين كما في المعادلات الآتية :



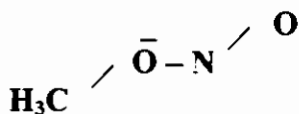
ويستخدم حامض النتروز لتحضير مركبات الديازونيوم ومشتقاته وهناك عدد كبير من المشتقات الاكيليبة لمجموعة NO_2 وتكون عادة على نوعين نظراً لقابلية مجموعة NO_2 على الترابط بواسطة كلا الذرتين N , O يسمى النوع الأول بالنترينات التي يكون الترابط فيها عن طريق ذرة الاوكسجين RONO كما بالشكل التالي في حين يسمى النوع الثاني بمركبات النيترو عندما يكون رابطها عن طريق ذرة النيتروجين كما يلي :



وترتبط مجموعة NO_2 في المعقدات اللاعضوية بإحدى الطريقتين عندما تتفاعل كليجاند باعتبارهما الذرتان المانحتان لزوج الالكترونات في هذه المجموعة .

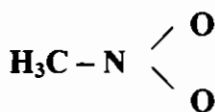
ويبين الشكل التالي نتائج التحليلات التركيبية لنتريت الميثيل والنيتروميثان . ويتضح منها أن بنية CON في كلا المركبين مستوية وبطول رابطة أقصر مما هو متوقع للرابطة الأحادية . وعلى أساس وجود ايزومرين لمشتقات RNO_2 يمكن أن نتوقع وجود حالتين أيضاً لحامض النتروز هما HON و HONO ونظرياً يجب أن يكون للتركيب HONO الايزومرين ميزوترانس . ولقد تبين من دراسات الأشعة

تحت الحمراء لحمض النتروز في حالته الغازية أن الايزومر ترانس هو أكثر استقرار من الايزومر سيسز بمقدار 500 كيلو سرعة مول تقريباً .



نتريت المثيل

$$\begin{aligned} d(\text{C}-\text{O}) &= 1.44 \text{ \AA} \\ d(\text{O}-\text{N}) &= 1.22 \text{ \AA} \\ d(\text{N}-\text{O}) &= 1.37 \text{ \AA} \\ \angle(\text{CON}) &= 109.5^\circ \\ \angle(\text{ONO}) &= 109.5^\circ \end{aligned}$$



نيتروميثان

$$\begin{aligned} d(\text{C}-\text{N}) &= 1.47 \text{ \AA} \\ d(\text{N}-\text{O}) &= 1.22 \text{ \AA} \\ \angle(\text{ONO}) &= 135 \pm 5^\circ \end{aligned}$$

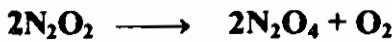
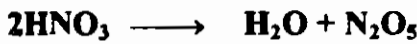
ولأيون النتريت NO_2 في النتريئات الأيونية بنية منحنية . ومن طول الرابطة فيها تم اقتراح التركيبين الإلكترونيين كأشكال رئيسية للأيون NO^+ ويتضح من البنية المنحنية أن ذرة النيتروجين يجب أن تستعمل مداراتها الهجينية SP^3 في تكوين الروابط . ونجد أن إحدى هذه المدارات الثلاثة تساوى زوج الإلكترونات لذرة النيتروجين والأثنان الآخران يكونان رابطتين من نوع σ مع ذرتي الأوكسجين في حين يكون المدار الرابع والأخير p_2 رابطة π مع إحدى ذرتي الأوكسجين .

3- حامض النتريك :-

يعد حامض النتريك HNO_3 وأملاحه من أهم المركبات الأوكسجينية المعروفة للنيتروجين ويحضر هذا الحامض تجارياً من النيتروجين الجوي بتحويله إلى الأمونيا ومن ثم أكسدتها بوجود عامل حفاز إلى أوكسيد النتريك الذي يمتص الماء بوجود الأوكسجين متحولاً إلى حامض النتريك .

وبهذه الطريقة يكون ناتج التفاعل محتويًا علي 50 - 60% حامض النتريك ويؤدي تقطير المحلول المائي للحامض في النهاية إلى مزيج ثابت الغليان يحتوي علي 68% من حامض النتريك . أما في المعمل فإنه يحضر من تقطير مزيج من نترات أحد الفلزات القلوية وحامض الكبريتيك المركز وفي هذه الحالة تكون نسبة الحامض في الناتج 98% .

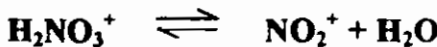
كما يمكن الحصول علي حامض نقي بواسطة بلورة المزيج المحتوي علي 98% حامض النتريك عند درجة -12م° يتفكك حامض النتريك النقي عند درجة حرارة الغرفة مكوناً في النهاية N_2O_4 كما يلي :



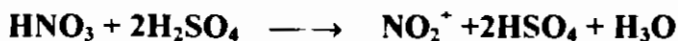
وهكذا فإن التسخين يؤدي إلى تخفيف الحامض نظراً لفقدانه غازي O_2 , N_2O_4 وحامض النتريك اللامائي سائل عديم اللون يغلي في درجة 84م° ويتجمد عند درجة 41.6م° مكوناً مادة صلبة بلورية يعانى HNO_3 النقي في حالته المسائلة تأيئنا ذاتيا حسب المعادلة الآتية :



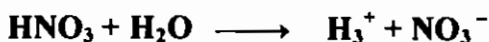
ويسلك HNO كقاعدة مع المذيبات التي تفوقه في قابلية منح البروتون ويكون الأيون الناتج $H_2NO_3^+$ غير مستقر بسبب تفككه إلى أيون النيترونيوم والماء .



فمثلا عند دراسة المحلول الناتج من إذابة حامض النتريك في حامض الكبريتيك تبين أنه يتكون من ثنائي كبريتات النيترونيوم والماء اللذين يتقبلان أيضاً البروتون في مثل هذا الوسط الحامضي المركز كما يلي :



وتستخدم محاليل حامض النتريك فى حامض الكبريتيك فى مجالات كثيرة كعوامل نترية ، وإن دور أيون النيترونوم NO_2^+ الفعال . فى مثل هذه المحاليل فى تفاعلات النترنة معروف جيداً وعند إذابة حامض النتريك فى مواد أضعف منه فى قابلية منح البروتون ، مثل الماء ، فإنه يتأين بصورة عادية ومنتوقعة كما يلى :



ويسلك المحلول المائى لحامض النتريك المحتوى على تركيز 0.1 M من حامض النتريك سلوك الأحماض القوية ويتفاعل مع الفلزات الفعالة محرراً لهيدروجين وعلى الرغم من كون الحامض HNO_3 فى التراكيز العادية عديم اللون إلا أنه يتغير تدريجياً عند تعرضه إلى الضوء معطياً لوناً أصفر (علماً أن شدة اللون تتوقف على مدة التعريض للضوء) نتيجة تفككه الكيمائى الضوئى الذى يعطى NO_2 البنى اللون كما يلى :

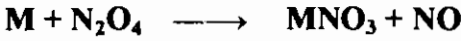


وهكذا نجد أن حامض النتريك المدخن يحتوى على نسبة معينة من NO_2 ذائبة فيه وهو ذو لون أصفر مائل إلى البنى اعتماداً على كمية NO_2 الذائبة فيه وحامض النتريك المركز عامل مؤكسد قوى ، وتزداد قوة اكسدته بزيادة تركيزه وارتفاع درجة الحرارة ويتفاعل مع جميع العناصر باستثناء الروديوم ، التنتلوم ، الإيزيديوم ، البلانين والذهب وينتج عن ذلك نترات الفلز والهيدروجين ويمكن إذابة العنصرين الأخيرين فى الماء الملكى المحضر من خلط ثلاثة حجوم HCl المركز مع حجم واحد حامض HNO_3 المركز .

ويعزى النوبان هذا إلى وجود الكلور الحر فى المزيج الذى يعد عاملاً مؤكسداً قوياً جداً بالإضافة إلى أيون الكلوريد الذى يكون معقداً أيونياً مع الفلزات ، وأما عدم

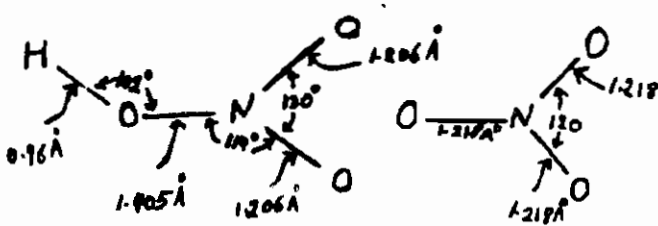
فعالية عنصرى الكروم Cr والحديد Fe والنحاس CU والالمنيوم Al فى حامض HNO_3 فيعتقد أنها مسببة من تكون طبقة اوكسيد الفلز عن سطحه لعزل العناصر عن الحامض .

ويستفاد فى الصناعة من هذه الخاصية لتحضير HNO_3 ونقله فى أنابيب مصنوعة من هذه الفلزات وتتأكسد اللافلزات فى HNO_3 متحولة إلى الاكاسيد الحامضية ، وتعتمد قابلية الحامض مع الأكسدة كثيراً على تركيزه فهى تزداد بازدياد التركيز ونواتر جميع الفلزات معروفة وموجودة بصورة متمياًة أو غير متمياًة ويمكن تحضيرها أما بمعادلة النتريك مع قواعد مناسبة أو بتفاعل الفلز مع N_2O_4 كما يلى :

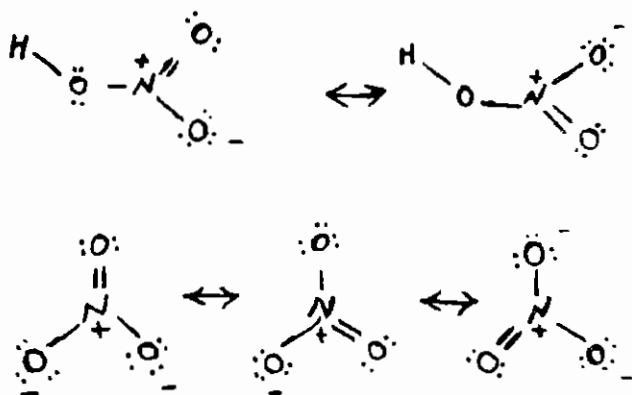


وعلى الرغم من تسامى نواتر الفلزات بدون تفكك تحت ضغط مخلخل جداً ودرجة حرارة 350 - 500م° إلا أنها تتفكك عند درجات حرارة اعلى مكونة النتريتات أو الاكاسيد أو البيروكسيدات .

ولحامض النتريك بنية مستوية تتخذ فيها الروابط N - O أطوالاً مختلفة كما هو موضح فى الشكل التالى ، وبإزاحة البروتون من الحامض يتكون أيون النترات NO_3^- المستوى أيضاً والتي تتخذ الروابط NO فيه أطوالاً متساوية كما فى الشكل التالى :



ويمكن تفسير النتائج المبينة في اعلاه بالاستناد إلى نظرية رابطة التكافؤ
 بافتراض أن التركيب الإلكتروني الحقيقي هو هجين رنيني للصور المختلفة اثنان في
 حالة حامض النتريك وثلاثة في حالة أيون النترات NO_3^- ويمكن حسب مفهوم نظرية
 المدارات الجزيئية تفسير الترابط على أساس أن النتروجين يكون ثلاث روابط باستخدام
 مداراته الهجينة الثلاثة من نوع SP^2 واتحاد ذرة النيتروجين الرابع P_y مع مدارات
 ذرات الأوكسجين الثلاثة لتكوين مدار جزيئي رابط من نوع π يحتوي على زوج
 الإلكترونات .

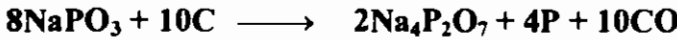
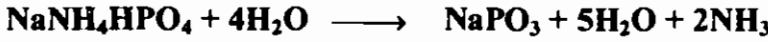


الأشكال المساهمة المقترحة لجزيئة حامض النتريك وأيون النترات

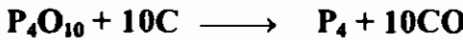
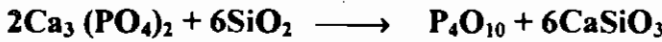
وبالرغم من اعتبار أيون النترات ليجاند ضعيف إلا أن الدراسات الحديثة بينت في كثير
 من الحالات قابليته على تكوين معقدات تناسقية مستقرة وحتى في محاليلها المائية كما
 أن نترات الفلزات الانتقالية اللامائية هي الأخرى لا تتفكك عند تطايرها في درجة
 حرارة $100 - 200^\circ\text{C}$ ونظراً لا مكانية أيون النترات على الترابط من خلال ذرتي
 النيتروجين والأوكسجين فإنه يسلك كأيون ثنائي المخلبية بالإضافة إلى سلوكه الإحادي
 المخلب في تكوين المعقدات مثل $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{NO}_3)]^{2+}$.

الفوسفور :-

لقد اكتشف العالم براند الفوسفور وذلك من تبخير البول حتى الجفاف ومن ثم تسخين الناتج المحتوى على ملح فوسفاتى وبعدئذ اختزال ناتج التفكك بواسطة الكربون :



ويوجد الفوسفور فى الطبيعة أما على شكل أملاح مثل أملاح حامض الاورتوفوسفوريك H_3PO_4 أو على شكل خامات ومن أشهر خاماته وأكثرها انتشارا هو الفوسفوريت $3\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \text{Ca}(\text{OH})_2$ والابيتيت CaCl_2Cl ويحضر الفوسفور صناعيا من اختزال الأملاح الفوسفاتية بتسخينها مع فحم الكوك والسليكا "SiO" فى فرن كهربائى حيث يتطاير الفوسفور على هيئة جزيئات P_4 والتى تتفكك عند تسخينها فوق درجة 700°م إلى جزيئات P_2 يمكن تكثيفها تحت الماء على شكل فوسفور صلب شمعى القوام أبيض اللون (درجة انصهاره 44.1°م) .



وتبين أن هناك ثلاث صور رئيسية مختلفة للفوسفور وهى الأبيض والأحمر والأسود ولهذه الصور بنىات مختلفة بعضها تكون متبلورة فى حين تكون بنىات البعض الآخر وغير معلومة للفوسفور الأبيض التركيب المكعبى الذى يحتوى على وحدات P_4 الرباعية الاوجة وتكون المسافة $\text{P} - \text{P}$ فى جزيئة P_4 2.21 \AA انكستروم والزلاوية $\text{p} - \text{p} - \text{p}$ تساوى 60 درجة ويتضح من هذه الزواية وجود توتر ضمن الجزيئة طاقته فى حدود 23 كيلو سعر/ مول ويستدل من ذلك على كون الطاقة الكلية للروابط $\text{p} - \text{p}$ الست فى الجزيئة أقل من مجموع الطاقة الكلية للروابط نفسها فيما لو كانت الزواية $\text{p} - \text{p} - \text{p}$ اعتيادية وهكذا فان تركيب الجزيئة يفسر فعالية الفوسفور الأبيض p .

ويذوب الفوسفور الأبيض في البنترين ثنائي كبريتيد الكاربور CS_2 وعند تسخينه في أنبوبة مغلقة عند درجة 530°م° يعطى ابخرة تتكثف عند درجة 400°م° مكونة بلورات بنفسجية على شكل مؤشر سداسى .

ويحضر الفوسفور الأحمر من تسخين الفوسفور الأبيض في جو من النيتروجين عند درجة حرارة 260°م° ولعدة ساعات تتألف بنية هذه الصور من وحدات P_8 , P_9 المترابطة بواسطة أزواج من ذرات الفوسفور . وللبنية الكلية مقطع عرضى خماسى الاضلاع أو الاوجه يتسامى الفوسفور الأحمر عند درجة حرارة 416°م° مكوناً جزيئات P_2 والتي سرعان ماتزدوج مكونة جزيئات P_2 .

ويمكن الحصول على الفوسفور الأسود من تسخين الفوسفور الأبيض عند درجة حرارة 200°م° وضغط 400 جو و تتألف بنية من صفائح متموجة ترتبط كل ذرة فوسفور فيها بثلاث ذرات مجاورة مما الذرات فى الطبقات المتاخمة فيكون ارتباطها أضعف بكثير من ارتباطها ضمن الطبقة الواحدة وهكذا تكون البلورات هشة المظهر .

كما تختلف صور الفوسفور فيما بينها من حيث الفعالية فيعد الفوسفور الأبيض أشدها فعالية فهو يشتعل فى الهواء بصورة مستمرة مكوناً خامس اوكسيد الفوسفور ومحوراً طاقة عالية ولهذا السبب يحفظ دائماً تحت الماء وعلى خلاف ذلك فإن الفوسفور الأحمر والأسود لا يتأثران بالهواء كما يلى :



ويتحد الفوسفور الأبيض بصورة مباشرة مع الهالوجينات معطياً سنسلتين من المركبات ثالث الهاليدات وخامس الهاليدات (باستثناء خامس يوديو الفوسفور) وكذلك يتحد مع الكبريت مكوناً الكبريتات بالإضافة إلى اتحاده مع العديد من الفلزات مكوناً الفوسفيدات مثل Ca_3P_2 يعد الفوسفور الأبيض عاملاً مختزلاً جيداً إذ عند معاملته مع

عوامل مؤكسدة قوية يعطى حامض الاوثوفوسفوريك ويتفاعل مع محاليل القلويات الساخنة تتحرر الفوسفينات بالإضافة إلى تكون أيون الهيبوفوسفيت كما يلي :



أما الفوسفور الأحمر فيختلف كثيراً في خواصه عن الفوسفور فهو لا يذوب في CS_2 ولا يتفاعل مع محاليل القلويات ولكنه يتحد مع اللافلزات عند درجات حرارية اعلى بكثير مما في الفوسفور الأبيض ويختلف الفوسفور الأسود عن بقية صور الفوسفور في كونه موصلاً للكهربائية .

الزرنیخ والانتیمون والیزموث :-

بالرغم من وجود كل من الزرنیخ والانتیمون بصورة طليقة أحياناً إلا أنهما أكثر انتشاراً في الطبيعة على شكل خامات الكبريتيدات . أما الیزموث فإنه يوجد بصورة نقية . ويمكن الحصول على عنصرى الزرنیخ والانتیمون بتسخين كبريتداتهما في الهواء عند درجات حرارية عالية ومن ثم اختزال الاكاسيد المتكونة بواسطة الكربون .

ويوجد للزرنیخ والانتیمون عدة صور مختلفة وللصور الأكثر استقراراً شبكية البلورات الفلزية ويكون فلز الزرنیخ براقاً رمادى اللون ويتسامى عند حرارة 633°C وضغط جوى واحد يكون للزرنیخ في الحالة التجارية بنية رباعية الاوجه مشابهة لبنية الفوسفور الأبيض أما عنصر الانتیمون فهو أبيض فضى اللون وبراق ينصهر عند درجة 630.5°C ويغلي عند 1325°C وله وزن جزيئى عال في الحالة التجارية ويعزى ذلك إلى وجوده بالصيغة Sb_3 ومن المحتمل أن يوجد الانتیمون في درجات حرارية أقل بصورة رباعى الذرة .

ونرى أن صورتى الزرنیخ الاصفر والانتیمون الاصفر أكثر الصور فعالية وهى أكثر الصور فعالية وهى غير مستقرة تشبه الفوسفور الأبيض في صفاتها العامة أما الیزموث فهو فلز أبيض مائل إلى الاحمرار وبراق ينصهر عند درجة حرارة

271م° ويفلى عند 1560م° ويكون فى الحالة الغازية على هيئة خليط من جزيئات Bi , Bi_2 وتعد الفلزات الزرنيخ والانتيمون والبزموت مستقرة من الناحية الكيميائية فهى لا تتفاعل مع الهواء عند درجة الغرفة ولكنها تشغل فيه عند التسخين مكونة الاكاسيد Bi_2O_3 . Sb_4O_6 . As_4O_6 على التوالى .

وعند الدرجات الحرارية العالية جدا تتحد هذه الفلزات بصورة مباشرة مع الهالوجينات والكبريت وحتى مع عديد من الفلزات الاخرى ولذلك تكون غير فعالة مع الاحماض غير المؤكسدة كما يلى :



ويتبين من تفاعل الزرنيخ والانتيمون والبزموت مع الاحماض المؤكسدة تزايد صفاتها الفلزية فمثلا يذوب الزرنيخ فى حامض النتريك المخفف أو حامض الكبريتيك المركز مكوناً حامض الزرنيخوز H_3AsO_3 فى حين عند ذوبانه فى حامض النتريك المركز يعطى حامض الزرنيخيك H_3AsO_4 .

أما تفاعل الانتيمون مع حامض النتريك فيعطى الاوكسيد Sb_4O_6 أو $\text{Sb}_2(\text{SO}_4)_3$ معتمداً على تركيز الحامض . ويتفاعل مع حامض الكبريتيك المركز مكوناً كبريتات الأنتيمون $\text{Sb}_2(\text{SO}_4)_2$ يذوب البزموت فى حامض النتريك والكبريتيك المركزين والساخنين مكوناً أيون Bi المتميئ . ويذوب كل من الزرنيخ والانتيمون فى المحاليل القلوية المركزة الساخنة مكوناً أيوناتى الزرنيخ والانتيمون الموجبة Sb^{3+} , As^{3+} كما يلى :



مركبات مجموعة الفوسفور والزرنيخ والانتيمون والبيزموث :-

لقد بينا عند تطرقنا إلى كيمياء النتروجين إلى وجود تباين بين كيمياء النتروجين وكيمياء مجموعة الفوسفور ويميز هذا التباين إلى عاملين أساسيين هما :

1. عدم قابلية عناصر الدورة الثانية ومنها الفوسفور على تكوين روابط مضاعفة ومن الأدلة على ذلك هو قابلية الفوسفور بعكس النيتروجين على تكوين مركبات من النوع $P(OR)_3$ في حين أن النيتروجين يكون استرات من النوع $O = NOR$ بالإضافة إلى احتواء جميع اكاسيد النيتروجين وأحماضه مثل ON , HNO_3 على روابط مضاعفة في حين أن اكاسيد الفوسفور تحتوى على روابط أحادية فقط كما في $PO(OH)_3$ و F_4O_6 .

2. قابلية الفوسفور وليس النتروجين على استخدام مدارات $3d$ في الترابط .

الهيدريدات :-

تكون جميع عناصر مجموعة الفوسفور هيدريدات غازية وسامة جداً لها الصيغة العامة MH_3 وتتأقص استقرارية هذه الهيدريدات (PH_3 . AsH_3 . SbH_3 . BiH_3) بازدياد العدد الذرى إلى درجة يصبح عندها BiH_3 . SbH_3 عديمى الاستقرارية ويتفككا دون درجة حرارة الغرفة انسجاماً مع انخفاض طاقة الروابط بنفس الاتجاه .

كيلو سعر / مول $E_{P-H} = 77$

كيلو سعر / مول $E_{Sb-H} = 61$

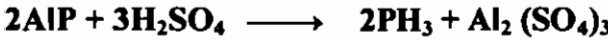
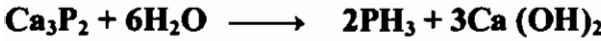
كيلو سعر / مول $E_{N-H} = 93$

كيلو سعر / مول $E_{As-H} = 59$

ولا تتوفر هذه الهيدريدات على النطاق التجارى وذلك لكونها سامة جداً بالإضافة إلى سرعة تأكسدها فى الهواء مكونة مزيجاً قابلاً للانفجار ويعرف للفوسفور نوعان من

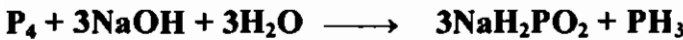
الهيدريدات هما الفوسفين PH_3 وثانى الفوسفين (P_2H_4) ويمكن تحضير الفوسفين بعدة طرق نذكر منها :

أولاً : تفاعل فوسفيدات العناصر الفلزية مع الماء أو الأحماض مثل تفاعل فوسفيد الكالسيوم مع الماء وفوسفيد الالمنيوم مع حامض الكبريتيك المخفف كما يلى :

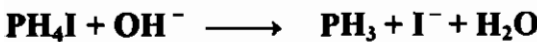


ويكون الفوسفين المتحرر غير نقى إذ يكون مختلطاً مع ثانى الفوسفين الذى يمكن التخلص منه بواسطة تجميده وذلك بامرار الغازات الناتجة من التفاعل خلال خليط متجمد .

ثانياً : تفاعل الفوسفور الأبيض مع المحاليل القوية مثل هيدوركسيد الصوديوم ويشتمل الفوسفين المتحرر بصورة مستمرة عند ملامسته الهواء وذلك لوجود نسبة ضئيلة من ثانى الفوسفين معه كما يلى :



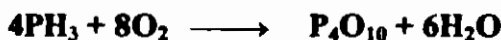
ثالثاً : تفكك يوديد الفوسفونيوم بفعل القواعد ويعد الفوسفين المحضر بهذه الطريقة نقياً جداً :



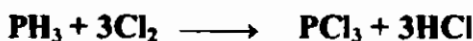
رابعاً : اختزال ثالث كلوريد الفوسفور بواسطة هيدريد الليثيوم الالمنيوم LiAlH_4 وتعد هذه الطريقة من أحدث طرق تحضير الفوسفين .



وبالرغم من كون الفوسفين أقل قاعدية من الامونيا بكثير إلا أنه أقوى منها
 كعامل مختزل . فهو يختزل محاليل أملاح النحاس والفضة والذهب إلى الفلزات
 المقابلة والفوسفين شحيح الذوبان في الماء ولمحلوله تأثير متعادل على ورقة عباد
 الشمس ويشتعل في الهواء باستمرار عند تسخينه إلى درجة 150م° وخاصة عند
 احتوائه على نسبة ضئيلة من ثاني الفوسفين "P₂H₄" في حين تشتعل الامونيا فقط
 في الاوكسجين كما يلي :



وثمة فرق آخر بين الفوسفين والامونيا يمكن ملاحظته عند تفاعلها مع الكلور
 حيث يشتعل الفوسفين وليس الامونيا مكوناً HCl , PCI كما يلي :



وللفوسفين بنية الهرم الثلاثي شبيهة ببنية الامونيا وتكون فيها الروابط الثلاث
 P – H متساوية الطول (A 1.42) وزاوية الرابطة P- H تساوى 93.7° وهى
 أصغر من مثيلها في الامونيا وتقارب في قيمتها الزاوية الناتجة من تلاحم مدارات
 P للفوسفور مع مدارات S للهيدروجين (90) دون أن يفترض تهجين لذرة
 الفوسفور Sp³ .

ولهذا فإن للالكترولين غير المترابطتين لذرة الفوسفور طبيعة الكترونات S
 موزعة بشكل كروى حول الذرة بما يعرقل امكانية الفوسفين للمساهمة بهذه
 الالكترونات كما يسلك كقاعدة لويس بعكس الامونيا التي يستدل من الزاوية HNH
 (107°) إن ذرة النيتروجين مهجنة Sp³ وأن زوج الالكترونات غير الترابطى موجود
 في المدار Sp³ المهجن المتجه من النيتروجين إلى أحد لركان الشكل الرباعى بما
 يسهل من امكانية مساهمة الامونيا الالكترونات وبجعلها من قواعد لويس القوية
 ويختلف الفوسفين أيضاً عن الامونيا في عدم قابليته على تكوين تجمعات جزيئية وهو
 في الحالة السائلة .

وأملح الفوسفونيوم PH_4X من تفاعل الفوسفين مع الأحماض القوية غير المؤكسدة مثل HI كما يلي :

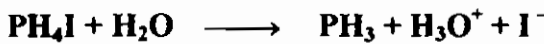


وإن كانت غير مستقرة وتتفكك إلى مكوناتها عند درجات الحرارة المنخفضة فمثلاً يقرب ضغط تفكك كلوريد الفوسفونيوم PH_4Cl من جو واحد عند درجة حرارة أقل من الصفر المئوى فى حين نجد أن ملح الامونيوم المقابل لا يصل إلى هذا الضغط إلا عند درجة 340 م°

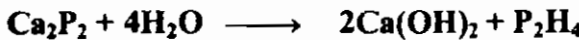
ويعد ملح اليوديد PH_4I من أكثر أملاح الفوسفونيوم استقراراً ويمكن تحضيره من اتحاد الفوسفين مباشرة مع يوديد الهيدروجين اللامائى وهناك طريقة أخرى وذلك بإضافة الماء بعناية إلى المادة المتخلفة من تبخير محلول الفوسفور الأبيض واليود فى Cs_2 وفى جو خامل حيث يتسامى يوديد الفوسفونيوم من مزيج التفاعل عند درجة 80 م° ويعتقدان طبيعة التفاعل الحاصل فى هذه العملية هى :



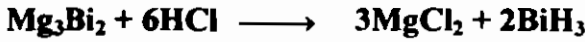
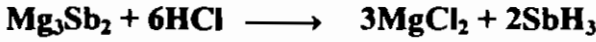
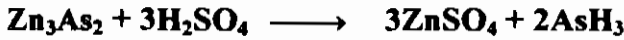
ويتحلل الملح مائياً حسب المعادلة الآتية :



ونجد أن ثنائى الفوسفين P_2H_4 مادة عديمة الاستقرار تشتعل باستمرار فى الهواء تتفكك حتى فى معزل عن الهواء إلى الفوسفين ومادة صلبة صفراء اللون غير معروفة جيداً وغير قابلة للذوبان ويعتقد أن صيغتها الوضعية يمكن ان يكون P_2H ويمكن تحضير ثنائى الفوسفين من تفاعل الماء مع فوسفيد الكالسيوم غير النقى والمحتوى على Ca_2P_2 كما فى المعادلة الكيميائية الآتية :

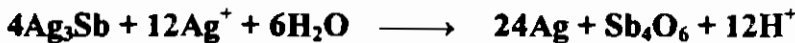
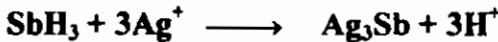
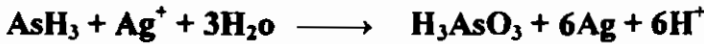


وتحضير هيدريدات الزرنيخ والانتيمون والبزموت باختزال مركبات هذه العناصر بواسطة الهيدروجين كما فى المعادلات الكيمائية الآتية :



ويكون BiH_3 أقل الهيدريدات الثلاثة استقراراً ويتكون بكميات ضئيلة جداً وهذه التفاعلات شبيهة بتفاعلات التحليل المائى للنتريدات والفوسفيدات ويمكن فصل الهيدريدات المتكونة عن الزيادة الهيدروجين بتجميدها بواسطة الهواء المسال إذ أنه عند أمرارها بتجميد هيدريد الزرنيخ عند 114°م و SbH_3 عند 88°م .

وتتفكك هيدريدات الزرنيخ والانتيمون عند امرارها خلال انبوب ساخن تاركه راسباً رصاصى اللون من الفلز على هيئة مرآة ، ومن الجدير بالذكر هو أن المرآة الزرنيخية تنوب فى محلول هيبوكلوريت الصوديوم فى حين لا تنوب المرآة الانتيمونية المتكونة بهذا المحلول ويستفاد من ظاهرة تفكك AsH_3 بالتسخين فى الكشف عنه . وهذه الهيدريدات أيضاً عوامل مختزلة قوية تتفاعل مع محاليل أيونات عدد من الفلزات مثل الفضة والنحاس فمثلا عند امرارها على ورقة ترشيح مبللة بمحلول نترات الفضة تتكون عليها بقعة سوداء من الفضة كما يلى :



الهاليدات :-

تكون عناصر مجموعة الفوسفور مع الهالوجينات سلستان من المركبات هي ثلاثى الهاليدات وخماسى الهاليدات بالإضافة إلى ذلك فإن عناصر مجموعة الفوسفور تكون أيضاً هاليدات مختلطة مدروسة ومشخصة بصورة جيدة وتبين الجداول التالية ثلاثى هاليدات وخماسى هاليدات عناصر مجموعة الفوسفور المعروفة والمشخصة جيداً وثلاثى هاليدات وخماسى هاليدات عناصر مجموعة الفوسفور المختلطة المشخصة بواسطة الدراسات الطيفية والرنين النوى المغناطيسى .

ثالث هاليدات الفوسفور ، الزرنيخ ، الأنتيمون ، والبزموت

البزموت	الانتيمون	الزرنيخ	الفوسفور
BiF_3	SbF_3	AsF_3	PF_3
BiCl_3	SbCl_3	AsCl_3	PCl_3
BiBr_3	SbBr_3	AsBr_2	PBr_3
BiI_3	SbI_3	AsI_3	PI_3

خامس هاليدات عناصر مجموعة الفوسفور المعروفة والمشخصة جيداً

البزموت	الانتيمون	الزرنيخ	الفوسفور
BiF_5	SbF_5	AsF_5	PF_5
-	SbCl_5	-	PCl_5
-	-	-	PBr_3

ثلاثي هاليدات عناصر مجموعة الفوسفور المختلطة

البزموت	الانتيمون	الزرنيخ	الفوسفور
BiCl_2I	SbBrI_2	AsF_2Cl	PF_2Cl
BiClI_2	AsFCl_2	PFCl_2	PF_2Br
BiBrCl	—	AsCl_2Br	PBr_2
BiBrCl_2	—	AsClBr_2	PCl_2Br
—	—	—	PClBr_2
—	—	—	PFCIBr
—	—	—	PCl_2I
—	—	—	PClI_2
—	—	—	PBr_2I
—	—	—	PBrI_2

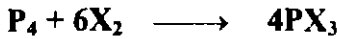
هاليدات عناصر مجموعة الفوسفور المختلطة المشخصة جيداً

الانتيمون	الفوسفور
SbF_3Cl_2	PF_4Cl
SbF_2Cl_3	PF_3Cl_2
SbFCl_4	PF_2Cl_3
SbF_3Br_2	PFCl_4
—	PF_3Br_2
—	PF_2Br_3
—	PFB_4
—	PClBr_4

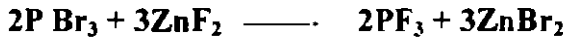
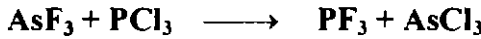
ويتضح من هذه الجداول أن مركبات هاليدات الفوسفور أكثر شيوعاً ولذلك سوف نركز عليها في دراستنا هذه ونتاولها بشيء من التفصيل .

1- ثلاثي هاليدات الفوسفور :-

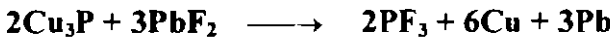
يكون الفوسفور ثلاثي هاليدات بسيطة من النوع PX_3 ($I, Br, Cl, F = X$) ومختلطة من النوع PX_nY_{3-n} (حيث $I, Br, Cl, F = Y, X$) مع جميع الهالوجينات تتكون جميع الهاليدات البسيطة باستثناء الكلوريدات - من الاتحاد المباشر بين الفوسفور الأبيض والهالوجين .



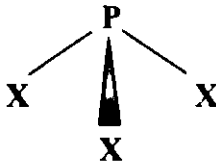
ولكن الفلوريدات فيمكن الحصول عليها بصورة غير مباشرة من فلورة هاليدات الفوسفور الأخرى باستعمال عوامل مفلورة مثل ZnF_2 أو AsF_3 كما في التفاعلات الآتية :



وكذلك يمكن تحضير الفلوريدات من تفاعل فلوريد الرصاص مع فوسفيد النحاسوز كما في المعادلة الآتية :

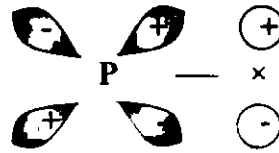


لثلاثي هاليدات الفسفور بنية هرمية موضحة في الشكل أدناه :



الزاوية $X^{\circ} - P - X$	المسافة $A^{\circ} P X$	نرة الهالوجين
104	1.52	F
102	2.00	Cl
100	2.23	Br
98	2.47	I

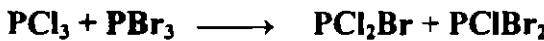
وينضح من المعلومات التركيبية في نفس الشكل أن زوايا الروابط تتناقص ريجياً من ثلاثي فلوريد الفوسفور والي ثلاثي يوديد حيث تكون الزاوية في الفلوريد 104° قريبة الزاوية العادية للشكل رباعي الأوجه (وفي اليوديد 98° . ويتوقع من هذه المعلومات كون الروابط $P-X$ من نوع δ وناتجة من استخدام مدارات الفوسفور الهجينة من نوع Sp نقل نسبة الخاصية s في هذه المدارات الهجينة كلما أتجهنا من PF_3 الي PI_3 ويلاحظ أيضاً أن الروابط $P-X$ أقصر بقليل مما هو متوقع ويعزي ذلك الي تكون رابطة π نتيجة لتداخل مدارات الفوسفور $3d$ الفارغة مع مدارات ذرت الهالوجين p الممتلئة كما هو موضح في الشكل التالي :



تكون روابط $d\pi - p\pi$

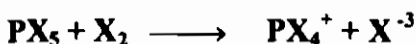
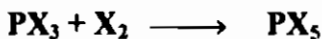
وتشبه الرابطة $d_n - P$ المتكونة في هذه الحالة الرابطة المتكونة في مركبات السيلكون وتقل أهمية الرابطة π بازدياد العدد الذري للهالوجين بسبب ضعف التداخل بين المدارات المعنية (d_2P) نتيجة فرق الطاقة بينهما .

لقد تبين من دراسات الرنين النووي المغناطيسي ان بعضاً من ثلاثي هاليدات الفوسفور تتفاعل فيما بينها بحيث يعاد فيها توزيع الهالوجين وتسمى مثل هذه التفاعلات بتفاعلات إعادة التنظيم ومن الأمثلة علي ذلك تفاعل ثلاثي كلوريد الفوسفور مع ثلاثي بروميد كما يلي .

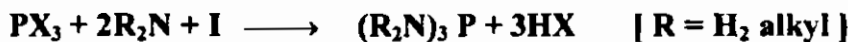


ويتم التفاعل في أقل من خمسة عشر دقيقة وعند درجة 25° م . وكذلك تتكون الهاليدات المختلطة بواسطة التبادل مع المذيبات المحتوية علي الهالوجينات . ومن

الأمثلة علي ذلك تفاعل PCl_3 مع بروميد الهيدروجين HBr السائل . وتتفاعل PBr_3 مع كلوريد الهيدروجين HCl السائل . كما يستطيع ثلاثي هاليدات الفوسفور أن يضيف جزيئة أخرى من الهالوجينات ليكون خماسي الهاليدات PX_5 وأحياناً وفي وجود زيادة من الهالوجين تتكون الهاليدات المتعددة :



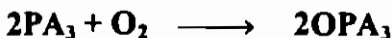
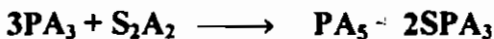
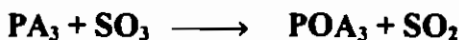
ويعد PF_3 أقل هاليدات الفوسفور فعالية . وتتفاعل جميع الهاليدات PX_3 مع الكحولات أو المركبات المحتوية علي مجموعة الهيدروكسيل لتكـرن H_3PO_3 أو مشتقاته المسماه بالألكوكسيدات :



ويتفاعل ثلاثي هاليد الفوسفور مع الأمونيا أو مشتقاتها تتكون أميدات الفوسفور .



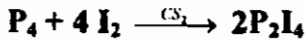
وبالضافة الي كل ذلك فان ثلاثي هاليدات الفوسفور تسلك كعوامل مختزلة عند تفاعلها مع O_2 ، S_2A_2 ، SO_3 اذ تتأكسد الي الحالة الخماسية التكافؤ كما في المعادلات الآتية :



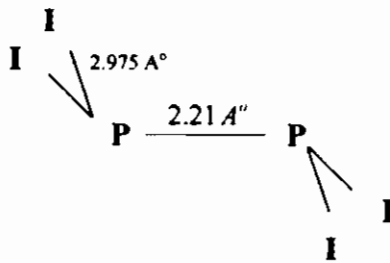
وبالرغم من كون ثلاثي هاليدات الفوسفور قواعد لويس ضعيفة الا أنها تكون معقدات مع بعض العناصر الامتقالية مثل $\text{Cr}(\text{PF}_3)$.

2- خماسى هاليدات الفوسفور :-

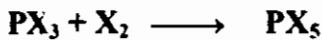
توجد عدة مركبات هالوجينية للفوسفور تحتوى على روابط P-P مثل P_2I_4 .
 P_2Cl_4 , P_2F_4 ويحضر رباعى كلوريد ثنائى الفوسفور P_2Cl_4 بواسطة التفريغ الكهربائى لخليط من ثلاثى كلوريد الفوسفور والهيدروجين و P_2Cl_4 سائل زيتى القوام عديم اللون ويغلى فى درجة 180م° وينصهر عند -28م° ، أما P_2I_4 فهو مادة صلبة برتقالية اللون تنصهر عند درجة 124م° ويمكن الحصول عليها من الاتحاد المباشر بين اليود والفوسفور الأبيض فى محلول CS_2 حسب المعادلة الآتية :



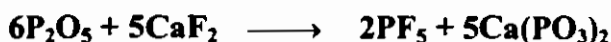
لقد تبين من دراسات حيود الاشعة السينية أن المركب P_2I_4 البنية تـرانس الموضحة فى الشكل التالى التى يمكن تصورها وكأنها شبيهة ببنية PI_3 الهرمية بحيث تقع كل ذرة فوسفور فى القمة الهرم وكما يتضح من طول الرابضة p - p ويساوى ضعف نصف قطر الرابضة الاحادية عدم اشتراك زوج الالكترونات المنفردة لاي ذرة فوسفور فى المركب فى ترابط $d_{\pi} - P_{\pi}$ كما يلي :



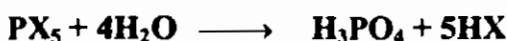
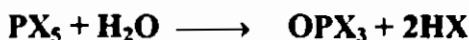
وجميع خماسى هاليدات الفوسفور - باستثناء اليوديد - معروفة جيدا ويحضر خماسى كلوريد وخماسى بروميد الفوسفور أما من تفاعل الفوسفور وفر من الهالوجين (Cl_2 أو Br_2) أو من إضافة جزيئة أخرى من الهالوجين إلى ثلاثى هاليد الفوسفور كما فى المعادلات الآتية :



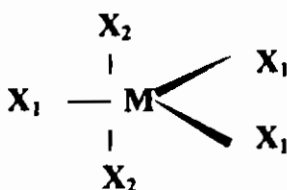
ويمكن تحضير PF_5 بفلورة اما خماسى اوكسيد الفوسفور اوخماسى كلوريد الفوسفور كما فى التفاعلات الآتية :



كما أن خماسى كلوريد - وخماسى بروميد - الفوسفور مواد صلبة تتكسك عند تسخينها بعكس خماسى فلوريد الذى يكون غازاً مستقراً حرارياً وتكون هذه الهاليدات حساسة جداً للهواء وللماء فتحلل فى الماء على مرحلتين حيث يتكون فى المرحلة الاولى هاليدات الفوسفوريك وفى المرحلة الثانية حامض الفوسفوريك كما يلى :



ويظهر خماسى كلوريد الفوسفور بنيات مختلفة تعتمد على حالته الفيزيائية وعلى المحيط الذى يتواجد فيه . فى الحالة البخارية والمنصهرة يوجد خماسى كلوريد الفوسفور بشكل وتتفق هذه البنية مع مفهوم نظرية تنافر ازواج الالكترونات فى غلاف التكافؤ .



وبالرغم من كون بنية الهرم ذى القاعدة المربعة متوقعة أيضاً إلا أن نتائج الدراسات الطيفية بمختلف أنواعها الرنين النووى المغناطيسى ونتائج دراسات حيود الأشعة السينية دلت جميعها على كون البنية ثنائية الهرم المثلى هى المفضلة والأقل طاقة .

وتبين من هذه الدراسات أيضا وجود نوعين من الروابط فى بنية الهرم المثلثى وهى الروابط المحورية الروابط الافقية تكون الاولى (المحورية) أطول نسبياً من الروابط الاستوائية فمثلا فى خماسى كلوريد الفوسفور يكون طول الروابط الاستوائية فمثلا فى خماسى كلوريد الفوسفور يكون طول الروابط المحورية $P - Cl$ أما طول الروابط الاستوائية (أو الافقية) يساوى $A^{2.04}$.

وقد تم تفسير هذا التباين فى أطول الروابط حسب مفهوم نظرية الترابط التكافؤية على اساس تكون خمس روابط من نوع σ نتيجة اشتراك خمسة مدارات هجينية لذرة الفوسفور المركزية من نوع sp^3d ويتطلب هذا التهجين انتقال الكترون من زوج الالكترونات فى المدار $3s$ إلى المدار الفارغ $3d$ ومن ثم تهجين المدارات الخمسة لتعطى خمسة مدارات متكافئة من النوع sp^3d تتداخل مع مدارات التكافؤ لذرات الكلور الخمس فى المركب PCl_5 بحيث ترتبط المجموعات فى المواقع الاستوائية (أو الافقية) بواسطة مدارات من نوع SP_2 الهجينة فى حين ترتبط المجموعات المحورية بواسطة مدارات pb المهجنة أيضاً .

وهناك تفسير آخر للترابط يعتمد على مبدأ عدم اشتراك مدارات $3d$ فى الترابط بسبب طاقتها العالية إذ يعتقد أن الروابط الاستوائية عبارة عن روابط زوج الالكترونات العادية التى تتكون نتيجة اشتراك مدارات Sp^2 المهجنة لذرة الفوسفور المركزية فى حين يرتبط الجزء المحورى $X - P - X$ للجزيئة PX_5 بواسطة رابطة ثلاثية المركزية من أربعة الكترونات وتتكون الرابطة ثلاثية المركز هذه من اتحاد مدارات الذرية الثلاثة (مدار نرى من كل ذرة فى المجموعة $X-P-X$ مكونة ثلاثة مدارات جزيئية وهى على التوالي مترابطة . وغير مترابطة . مانعة الترابط . أو ضد الترابط ويحتوى كل من المدار الجزيئى المترابط والمدار الجزيئى غير المترابط على زوج الكترونات واحد .

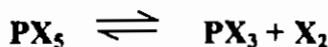
ولقد تبين من نتائج دراسات حيود الاشعة السينية بان بنية خماسى كلوريد الفوسفور فى الحالة الصلبة تختلف كلياً عن بنيته فى الحالة الغازية فهى أيونية تتألف

من أيونات PCl_4^+ ذات التركيب رباعي الأوجه وأيونات PCl_6^- ذات التركيب ثماني الأوجه وتكون الروابط في PCl_4^+ (A 1.98) أقصر بقليل مما هي عليه في أيون PCl_6^- والروابط في PCl_4^+ تكون من نوع σ ونتيجة من اشتراك مدارات الفوسفور من نوع sp^3 المهجنة في حين أن الترابط في الأيون PCl_6^- يتطلب وجود التهجين من نوع ds^2p^3 وكذلك لخماسى بروميد الفوسفور (PBr_5) المتبلور بنية أيونية ولكن تتألف من الأيون الموجب PBr_4^+ والأيون السالب Br^- .

ويعتمد سلوك خماسى كلوريد - وخماسى بروميد - الفوسفور على نوع وطبيعة المذيب الذى يذاب فيه . ففي المذيبات القطبية مثل الاستيونيتريل والنيترو بنزين يعانى PCl_5 تفككاً أيونياً حسب المعادلة الآتية :



في حين يعانى تفككاً جزيئياً في المذيبات غير القطبية مثل CS_2 . CCl_4 .



أما هاليدات الفوسفور المختلفة فإنها تشبه فى سلوكها الهاليدات البسيطة وجميعها تكون أقل ثباتاً من خماسى الهاليدات البسيطة وتكون حساسة جداً للماء حيث تتحلل فيه بسرعة مكونة حامض الفوسفوريك بالإضافة إلى تأكسدها المباشر عند ملامستها . للهواء لذلك نجد أن دراسة هاليدات الفوسفور بنوعها البسيطة والمختلطة تتطلب اساليب خاصة والتعامل معها فى أجواء خاملة حيث تجرى تفاعلاتها فى جو من النيتروجين أو الأرجون أو تحت الضغط المخلخل .

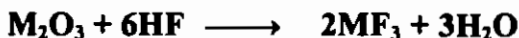
هاليدات الزرنيخ والانتيمون والبيزموت :-

جميع ثلاثى الهاليدات البسيطة والمختلطة لكسل من الزرنيخ والانتيمون والبيزموت معروفة باستثناء ثلاثى فلوريد البيزموت BiF_3 الذى هو عبارة عن مادة صلبة صعبة الانصهار وتكون جميع ثلاثى الهاليدات المعائلة منها والصلبة تساهمية فى

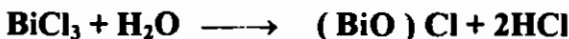
صفاتها إذ تنوب في المذيبات العضوية . وتحضر هذه الهاليدات باستثناء الفلوريدات من التفاعل المباشر بين العناصر .



أو بطرق أخرى شبيهة بطرق تحضير ثلاثى هاليدات الفوسفور أما ثلاثى الفلوريدات فإنها تحضر من تفاعل الاكاسيد مع حامض الهيدروفلوريك .



ومن ثم تبخير المحلول . وتنوب هذه المركبات فى المحاليل المائية وتعانى تحللاً فيه وتكون طبيعة هذا التفاعل عكسية إذ يعيقه وجود الحامض أو أيون مثل الهاليد الذى يكون معه مركباً . معقداً تكون ثلاثى هاليدات الانتيمون والبزموت عند تحلها مائياً وفى ظروف معينة هاليدات قاعدية ولهذا استعملت هذه الطريقة فى استخلاص ودراسة الهاليدات القاعدية :



ولقد تم استخدام ثلاثى كلوريد الانتيمون $SbCl_3$ كمنظف مؤين لعدد من المواد تتفاعل هاليدات الانتيمون والبزموت الثلاثية مع هاليدات العناصر القلوية مكونة مركبات معقدة مثل $KBiI_4$, $NaSbI_3Br$, K_2SbF_5 .

وتكون جميع هذه الهاليدات أحادية الجزيئة فى الحالة الغازية وفى المذيبات العضوية ويتضح من المعلومات التركيبية المبينة فى الجدول التالى بأن لجميعها البنية الهرمية الشبيهة ببنية ثلاثى هاليدات الفوسفور ولكن بزوايا اصغر .

معلومات تركيبية لثلاثي هاليدات الزرنيخ والانتيمون والبيزموث

صيغة الهاليد	طول الرابطة X A° M	قيمة زاوية XMX درجة
AsF ₃	1.712	102
AsCl ₃	2.161	98.4
AsBi ₃	2.3	100.5
As I ₃	2.55	101.5
SbF ₃	2.03	88
SbCl ₃	2.325	99.5
SbI ₃	2.67	99
BiCl ₃	2.48	100
BiI ₃	2.63	100

الزرنيخ والانتيمون والبيزموث :-

مقارنة بخماسي هاليدات الفوسفور البسيطة والمختلطة فإن عدد خماسي هاليدات هذه العناصر المعروفة البسيطة منها والمختلطة قليلة جداً . وإضافة لذلك فإن هناك اعتقاداً بوجود AsCl₅ في درجات الحرارة المنخفضة وليس غياب خماسي هاليدات البيزموث غربياً بسبب ميله الشديد لتكوين الحالة التكافؤية الثلاثية الموجبة أما عدم وجود خماسي هاليدات الزرنيخ والانتيمون فقد يعزى للمؤثرات الفراغية وقابلية الأكسدة في حالة تكافؤهما الخماسية .

ويحضر AsF₅ , SbCl₅ من الاتحاد المباشر بين العناصر ، واحسن طريقة لتحضير خماسي فلوريد الانتيمون تتم بواسطة التبادل الهالوجيني بين SbCl₃ و HF أما BiF₅ فإنه يحضر من تفاعل الفلور مع BiF₃ عند درجة 460 - 500 م وتكون جميع الفلوريدات متطايرة وتشبه خماسي فلوريد الفوسفور من حيث استقرارها الحراري وخماسي فلوريد البيزموث عامل مؤكسد قوى جداً ويكون تفاعله مع الهيدروجين مصحوب بانفجار عند درجة حرارة نون 100 م

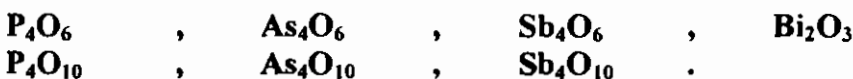
ويستعمل خماسى فلوريد الانتيومون كعامل مفلور لعدد من المركبات اللاعضوية
مثل $\text{CrO}_2 \text{Cl}_2$, P_2O_{10} . WCl_6 . MoCl_5 .

وتسلك هذه الهاليدات كجزينات مستقبلية للالكترونات عند تفاعلها مع الماء أو
مع مجموعات أخرى مانحة للالكترونات وهكذا تختلف خماسى هاليدات الانتيومون فى
تفاعلها مع الماء عن خماسى هاليدات الفوسفور إذ أنها تنوب فيه لتكون معقدات من
نوع $\text{SbX}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

ولخماسى هاليدات الزرنيخ والانتيومون. بعكس اليزموث . القابلية على تكوين
معقدات $[\text{SbF}_6]$. $[\text{SbCl}_6^-]$ وتحتضر المعقدات سداسية الفلور
بإضافة فلوريدات الفلزات القلوية إلى محاليل خماسى الاكاسيد المناسبة فى حامض
الهيدروفلوريك المركز . وقد بينت الدراسات التركيبية أن لهذه الهاليدات بنيات شبيهة
خماسى هاليدات الفوسفور أى ثنائية الهرم المثلى .

اكاسيد عناصر مجموعة الفوسفور :-

تكون بقية عناصر مجموعة النيتروجين (عناصر مجموعة الفوسفور) باستثناء
اليزموث نوعين من الاكاسيد عند اتحادها بالاكسجين . واكاسيد عناصر مجموعة
الفوسفور المعروفة جيداً هى :



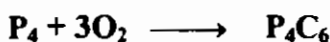
والتغيرات فى الصفات العامة لهذه الاكاسيد يمكن تلخيصها بالنقاط الآتية :
أولاً : تكون اكاسيد العناصر ذات الصيغة العمة M_4O_{10} أشد حامضية وأقل ثباتاً من
الاكاسيد ذات الصيغة M_4O_6 فأوكسيد الزرنيخ As_4O_6 مثلاً امفوتيرياً ومستقراً فى
حين يكون As_4O_{10} حامضياً وسريع التآكل .

ثانياً : تتناقص استقرارية الاكاسيد M_4O_6 بازدياد العدد الذرى وهو ما يفسر عدم معرفة وتحضير Bi_2O_5 .

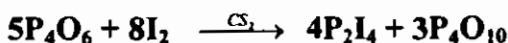
ثالثاً : تزداد الصفة القاعدية (وتتناقص الصفة الحامضية) لجميع كاسيد بازدياد العدد الذرى وبذا فإن P_4O_6 حامضيا أما AS_4O , Sb_4O_6 أمفوتيريين فى حين يكون Bi_2O_3 قاعدياً ويعد اوكسيد الفوسفور P_4O_{10} المسمى غالباً خماسى اوكسيد الفوسفور من أهم الاكاسيد السبعة المذكورة اعلاه واكثرها دراسة واهتمام .

سداسى أوكسيد رباعى الفوسفور :-

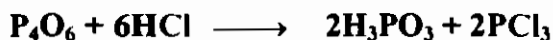
ويسمى هذا الاوكسيد غالباً بثلاثى اوكسيد ثنائى الفوسفور ، وهو مادة صلبة تتصهر فى درجة $23.8^{\circ}C$ وتغلى عند درجة $175.4^{\circ}C$ ويمكن الحصول عليه من احتراق الفوسفور الأبيض فى كمية محدودة من الأوكسجين . ويمكن ازالة الفوسفور غير المتفاعل بتحويله إلى الفوسفور الاحمر غير الذائب وذلك بتعرض محلول ناتج التفاعل CS_2 إلى شرارة قوس زئبقى .



ويذوب أوكسيد الفوسفور P_4O_6 فى الايثر و البنزين وتدل دراسات تعيين الوزن الجزيئى فى محاليل المنذبات العضوية مثل البنزين فى الحالة الغازية على أن الوزن الجزيئى لهذا المركب هو ضعف وزن الصيغة الأولية P_2O_3 ولذلك يعبر عنه دائماً بالصيغة p_4O_6 يتفكك هذا الأوكسيد عند درجة حرارة $440^{\circ}C$ إلى عنصر الفوسفور و (PO_2) ويتفاعل مع كل من Cl_2 و Bi_2 بعنف ولكن عند تسخينه مع محلول اليود فى CS_2 وفى أنبوب مغلق يتكون رباعى أيونيد ثنائى الفوسفور P_2I_4 .



ويتكون حامض H_3PO_3 من اذابة P_4O_6 فى الماء البارد (كنتيجة لتحلله المنى البطين) وكذلك بمعاملته مع HCl كما فى المعاملتين الاتيتين :



وهكذا نجد أن الاوكسيد P_4O_6 عبارة عن الاوكسيد اللامانى للحامض H_3PO_3 لقد تم تعيين بنية الاوكسيد P_2O بواسطة تجارب الحيود الالكترونى وهى شبيهة ببنية جزيئة الفوسفور الابيض الرباعية الوجه . تتضمن هذه البنية أربع ذرات فوسفور مرتبة بشكل رباعى الوجه بالإضافة إلى ستة جسور اوكسجينية

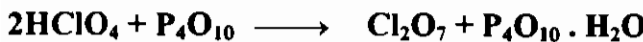
ويتوقع وجود كمية محسوسة من الرابطة صفات الثنائية فى روابط $P-O$ نظراً لكون أطوال هذه الروابط اقصر مما هو متوقع لرابطة أحادية (A 1.84) ويفسر قصر طول الروابط $P-O$ فى المركب P_4O_6 على اساس تكون روابط من نوع $P\pi - d\pi$ بين ذرتى الفوسفور والأوكسجين وفى هذا النوع من الترابط تكون ذرة الأوكسجين هى مانحة زوج الالكترونات لذرة الفوسفور التى تمتلك مدارات $3d$ فارغة وذات طاقة منخفضة مقارنة بذرة الأوكسجين .

اوكسيد الفوسفور (π) P_4O_{10} :-

ويسمى هذا الاوكسيد غالباً بخامس اوكسيد الفوسفور وهو الاوكسيد اللامانى لحامض الفوسفوريك H_3PO_4 ويتكون عادة من اشتعال الفوسفور الأبيض فى وفرة من الهواء على شكل مسحوق أبيض .

ويمكن إزالة الاكاسيد المنخفضة من اوكسيد الفوسفوريك المحضر بهذه الطريقة بواسطة التسامى فى الاوكسجين خماسى اوكسيد الفوسفور P_4O_{10} لنقى مادة مستقرة جداً تتسامى عند درجة $360^\circ C$ و صغظ جوى واحد وتتميع عند تعرضها للهواء نتيجة ميلها الشديد نحو الماء . مكونة سلسلة من الأحماض ولهذا فإنه يستعمل

بكمية في تجفيف المواد وكذلك في تحضير الاكاسيد اللامائية للأحماض كما في التفاعل الآتى :

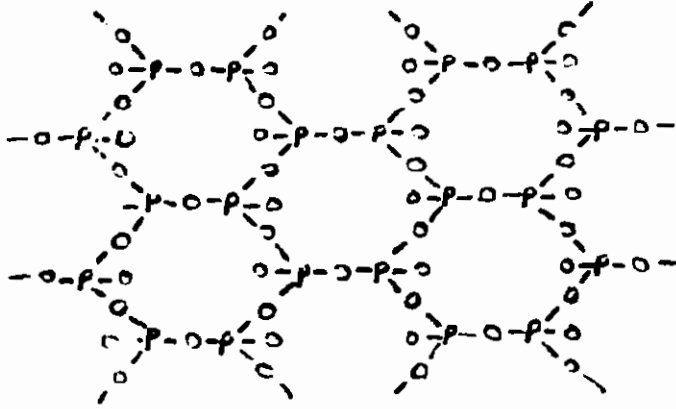


ويتبين من تجارب ايجاد الوزن الجزيئى بأن للاوكسيد فى الحالة الغازية بين (670 - 1100) ° م وزنا جزيئياً يعزى إلى الصيغة المضاعفة للصيغة P_2O_5 ويتضح من نتائج دراسات الحبود الالكترونى لغاز الاوكسيد P_4O_{10} بنيته . ويتبين من هذه البنية أن وحدات P_4 الاساسية هى نفسها الموجودة فى الفوسفور الأبيض P_4O_6 ولا تختلف هذه البنية عن بنية P_4O_6 . سوى أن كل ذرة فوسفور ترتبط بذرة أوكسجين إضافية لتكوين البنية P_4O_{10} وكذلك عند مقارنة أطوال روابط الاوكسجين الجسرية وقيم زوايا الروابط فى البنيتين نجد أنها متقاربة جداً ويتضح منها أيضاً حقيقة بقاء رتبة الرابطة $\text{P}-\text{O}$ أكثر من واحد (أى ظهور صفات الرابطة المزدوجة) .

وترتبط ذرات الأوكسجين الطرفية بالفوسفور بواسطة زوج الكتروناتهما المنفردة ويلاحظ أن طول هذه الروابط أقصر بكثير من بقية أطوال الروابط $\text{P}-\text{O}$ فى بنية P_4O_{10} نتيجة تكون رابطة إضافية من نوع P_R-d_R التى تكون فيها ذرة الأوكسجين هى الذرة المانحة للإلكترونات وذرة الفوسفور هى الذرة المستقبلة وهذا يعزز التفسير السابق لقصر الروابط $\text{P}-\text{O}$ فى بنية P_4O_6 .

وبالنظر إلى البنية يبدو كأنها تتكون من أربع وحدات PO_4 تشترك كل منها بثلاث ذرات أوكسجين يظهر الاوكسيد P_4O_{10} بثلاثة أنواع بلورية ونوع رابع غير متبلور تحتوى إحدى هذه الأنواع المتبلورا بهيئة منشور سداسى على جزيئات P_4O_{10} فى حين يتألف النوعان المتبلوران المعينيان من وحدات PO_4 الرباعية الأوجه التى تشترك بواسطة ثلاث ذرات أوكسجين مع رباعية الأوجه الأخرى المجاورة لتعطى متبلورات مستوية ذات مدى غير .

محدود والشكل التالي يوضح بنية أحد الأنواع المتعددة الشكل المتكونة من حنقات متشابهة يحتوى على ستة وحدات PO_4 الرباعية الوجة وست ذرات أوكسجين وتكون الروابط $P-O$ فى هذه البلورات تساهمية فى الغالب .



بنية أحد الأنواع المتعددة الشكل للأوكسيد P_4O_{10}

وعند إجراء التفريغ الكهربائى لخليط من غاز P_4O_{10} وغاز الأوكسجين تتكون مادة صلبة بنفسجية اللون تحتوى على نسبة ضئيلة (حوالى 5%) من P_2O_6 . ويعتقد أن هذا الأوكسيد هو بمثابة بيروكسيد له الصيغة البنائية O_2POOPO_2 ويوجد أوكسيد آخر للفوسفور له الصيغة P_4O_6 عبارة عن بنية P_4O_6 الاساسية بالإضافة إلى وجود ذرتى أوكسجين طرفيتين مرتبطتين بذرتين من الفوسفور وفى هذا الأوكسيد تكون ذرتان من الفوسفور فى الحالة التكافؤية الخماسية فى حين تكون الاثنان الأخرى فى الحالة ثنائية التكافؤ .

أكاسيد الزرنيخ :-

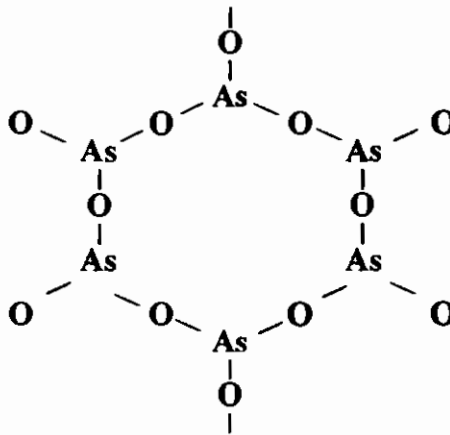
يعرف للزرنيخ ثلاثة أكاسيد هى As_2O_3 , As_4O_6 , As_4O_{10} ويمكن الحصول على As_4O_6 من اشتعال الزرنيخ فى وفرة من الهواء وهو يوجد على ثلاثة أنواع بلورية تكون إحدى الحالات البلورية بشكل مكعب وتتسامى فى درجة $135^{\circ}C$ وهى شبه مستقرة تتحول ببطء إلى الأوكسيد الاحادى As_2O_3 .

واوكسيد الزرنيخ As_4O_6 قليل الذوبان فى الماء ومحلولة ضعيف الحامضية وهو اوكسيد امفرتيرى يذوب فى القواعد معطياً AsO_3^{3-} ويتفاعل مع الأحماض المركزة مثل حامض الكبريتيك مكوناً $(AsO)_2SO_4$ ومع ثلاثى اوكسيد الكبريت SO_2 مكوناً $As_2(SO_4)_3$ ويمكن اختزال As_4O_6 إلى الفلز بواسطة تسخينه مع الكربون أو تفاعله مع محلول حامض الهيدروكلوريك وفى وجود $SnCl_2$ أو فلز النحاس كما يلى :

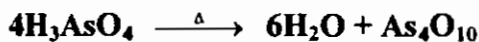


وعند تفاعل اوكسيد الزرنيخ As_4O_6 مع عوامل مؤكسدة قوية نوعاً ما مثل H_2O_2 أو الهالوجينات $FeCl_3$, $Cr_2O_7^{2-}$, HNO_3 فإنه يسلك كعامل مختزل إذ يتأكسد إلى AsO_4^{3-} وإن هذا الاوكسيد سام جداً ويشكل خطورة كبيرة نظراً لتساميه وكون أبخرته عديمة الطعم والرائحة .

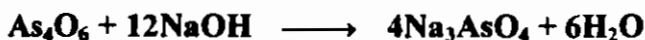
ويستدل من حسابات الوزن الجزيئى أن الاوكسيد فى الحالة البخارية يكون ثنائى الجزيئة (دايمر) ذات الصيغة As_4O_6 وبنيته شبيهة ببنية P_4O_6 اما الصيغة الاحادية As_2O_3 فلها بنية طبقات مجعد تتألف من وحدة بنائية سداسية الشكل من ذرات الزرنيخ مرتبطة بواسطة جسور أوكسجينية موضحة فى الشكل التالى :



ولا يمكن تحضير الاوكسيد As_4O_{10} بواسطة الاكسدة المباشرة للعنصر وذلك لعدم استقراريته ولذلك يحضر من تسخين بلورات حامض الزنخيك فوق درجة 200 م° كما يلي :



وبالرغم من أن الاوكسيد شحيح الذوبان فى الماء فإنه يذوب فى الهيدروكسيدات القلوية مكوناً الزرنيخات مثل :

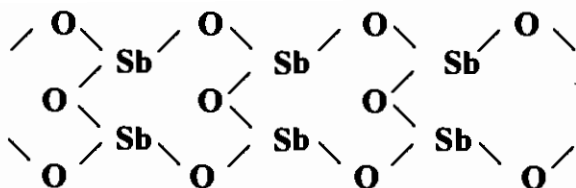


ويتميز As_4O_{10} عن P_4O_{10} فى قلة استقراره فهو يتكك عند التسخين إلى اوكسيد أقل هو As_4O_6 . والأوكسجين وفي كونه عاملاً مؤكسداً حيث يحرر Cl_2 من كلوريد الهيدروجين HCl على سبيل المثال .

أكاسيد الانتيمون :-

ووجد أن للأنتيمون ثلاثة أكاسيد هي Sb_2O_4 , Sb_2O_5 , Sb_4O_{10} , Sb_4O_6 يكون ثلاثى اوكسيد الأنتيمون Sb_4O_6 مادة صلبة بيضاء اللون غير قابلة للذوبان فى الماء ومستقرة حرارياً ويوجد هذا الاوكسيد بنوعين متبلورين . النوع البلورى المكعب الشكل ويكون مستقراً حتى درجة 570م° والنوع البلورى المعينى ، ويكون اكثر استقراراً وينصهر عند درجة 650م° ويغلى فى 1560م° .

وجزيئات اوكسيد الأنتيمون (π) التى هى دايمرية فى الحالة الغازية ذات الصيغة المضاعفة Sb_4O_6 تتكك فى درجات حرارة عالية جداً لتعطى الحالة المونومرية (الاحادية الجزيئة) Sb_2O_3 . ولقد تبين من دراسات حيود الاشعة السينية للنوع البلورى المكعب الشكل أنه يتكون من وحدات Sb_4O_6 التى لها نفس بنية P_4O_6 . أما بنية الاوكسيد المونومرى (الأحادى الجزيئة) Sb_2O_3 فأنها تتألف من سلاسل مزدوجة ذات مدى غير محدود موضحة فى الشكل التالى :



ويمكن تحضير Sb_4O_6 الطرق الآتية :

- (1) بامرار بخار الماء على عنصر الأنتيمون المسخنة حتى درجة الاحمرار .
- (2) بتسخين ثالث كلوريد الأنتيمون Sb_2S_3 فى الهواء.
- (3) بتحلل ثالث كلوريد الأنتيمون $SbCl_3$ فى الماء.

وعند التسخين فى الهواء لابد من مراقبة درجة الحرارة بحيث لا تتجاوز $300^\circ C$ وذلك لأن فوق هذه الدرجة يتحد Sb_4O_6 مع الاوكسجين مكوناً Sb_4O_6 ويتفاعل Sb_4O_6 مع الكبريت مكوناً كبريتد الأنتيمون المقابل Sb_2S_3 ويختزل Sb_4O_6 إلى الفلز عند تسخينه مع الكاربون أو الهيدروجين .

وقد تعد هذه طريقة ملائمة لتحضير كميات قليلة من الفلز تتجلى الصفات الامفونثيرية (التى بدأت بالظهور فى كيمياء الزرنيخ) بوضوح فى أكاسيد الأنتيمون فمثلا عند ذوبان Sb_3O_6 فى حامض محلول الهيدروكلوريك أو H_2SO_4 أو HNO_3 يتكون على التوالي $SbCl_3$, $Sb_2(SO_4)_3$ و $Sb(NO_3)_3$ فى حين تتكون أنتيمونات الصوديوم من ذوبان الاوكسيد فى محلول هيدروكسيد الصوديوم .

ويحضر خامس اوكسيد الأنتيمون Sb_2O_5 من تفاعل الفلز مع حامض النتريك ومن ثم يبخر المحلول حتى الجفاف ويحرق الراسب عند درجة حرارة $350^\circ C$ ولا بد من الاشارة هنا إلى أن Sb_2O_5 عند تسخينه فوق درجة $400^\circ C$ يتفكك فاقداً الأوكسجين ليتحول إلى Sb_2O_4 مثل Sb_4O_6 ويعد هذا الاوكسيد Sb_2O_5 عاملاً مؤكسداً يحدزل

بسهولة إلى العنصر عند تسخينه مع الكربون و خامس اوكسيد الانتيمون غير قابل للنوبان فى الماء وعند معاملته بحامض الهيدروكلويك المركز البارد يتكون خامس الكلوريد $SbCl_5$.

ويحضر النوع الثالث من اكاسيد الأنثيمون Sb_2O_4 بتسخين الفلز أو بقية أكاسيده أو كبريتيده فى الهواء عند درجة حرارية تتراوح بين 300 و 900م° كما أن Sb_2O_4 مادة صلبة تقاوم الانصهار والنوبان فى الماء ، وأحسن صيغة يمكن أن يعبر بها عن هذا الاوكسيد هي انتيمونات الانثيمون $[Sb(SbO_4)]$ ولقد جاء هذا التعبير نتيجة توافقها وملاءمتها لاغلب تفاعلات الاوكسيد Sb_2O_4 فمثلا ينوب Sb_2O فى محلول حامض HCl المحتوى على عوامل مختزلة مثل اليود مكوناً $SbCl_3$ ويتكون من نوبانه فى محاليل القواعد أيونات الانثيمونات والانتيمونيت .

ثلاثى اوكسيد البزموت :-

إن ثلاثى اوكسيد البزموت Bi_2O_3 هو الاوكسيد الوحيد المعروف لعنصر البزموت وهو مادة صلبة تتصهر عند درجة 820 م° ويتغير لونه من الاصفر عند درجة حرارة الغرفة إلى البنى المائل إلى الاحمرار عند التسخين ، وليس له أى صفات حامضية تذكر .

ويتبلور Bi_2O_3 بشكل مكعب والذى يشبه بنية الفلوريت بعد إزالة ربع أيونات الفلوريد منه ويمكن تصور ذرات البزموت بشكل رباعى الاوجه فى وحدة الخلية ومرتبطة مع بعضها بجسور أوكسجينية شبيهة بتلك التى وجدناها فى P_4O_6 .

ولا ينوب Bi_2O_3 فى محاليل القلويات ولكنه ينوب بسرعة فى الأحماض المركزة مكوناً أملاح البزموت (π) مثل $Bi_2(SO_4)_3$ و $Bi(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$ وتتميز هذه الأملاح بسهولة تحللها المائى مكونة الأيونات القاعدية BiO^+ وفى المحلول وعند إضافة أيون الهيدروكسيد إلى محاليل تحتوى على أملاح البزموت يتكون هيدروكسيد البزموت $Bi(OH)_3$ ومن الجدير بالذكر هو أن اكاسيد الزرنيخ

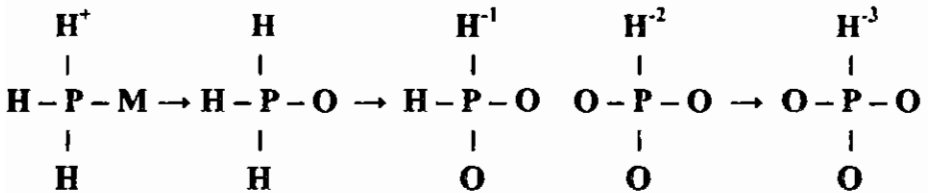
أو الانتيمون لا تكون مثل هذا المركب . و $\text{Bi}(\text{OH})_3$ مثل الأوكسيد Bi_2O_3 قاعدي تماماً في طبيعته وعند تسخينه إلى درجة 100°C يتحول إلى المركب آخر ذي صيغة تقريبية $\text{BiO}(\text{OH})$.

الأحماض الأوكسجينية :-

من بين بقية عناصر مجموعة الفوسفور التي تكون أحماضاً أوكسجينية معروفة جيداً هما عنصر الفوسفور والزرنيخ وفيما يلي الأحماض الأوكسجينية كل على حدة .

أحماض الفوسفور الأوكسجينية :-

ولفهم هذه المركبات من الضروري معرفة كيفية نشونها بالاحلال المتعاقب لذرات الأوكسجين محل ذرات الهيدروجين في أيون الفوسفونيوم الموجب فكما استبدلنا ذرة هيدروجين بذرة أوكسجين حول الفوسفور يحدث تحول من الصفات القاعدية إلى الصفات وتتحدد قاعدية الحامض بعد ذرات الهيدروجين المرتبطة بذرة الأوكسجين كما يلي :



أوكسيد الفوسفين

فوسفينات

فوسفونات

فوسفات

ويبين الجدول التالي أحماض الفوسفور الأوكسجينية كما يلي :

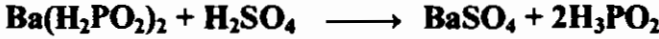
أحماض الفوسفور الأوكسجينية

اسم الحمض	الصيغة	حالة التأكسد لظاهرة لآرة الفوسفور	البنية	ملاحظات
الفوسفونيك	H_3PO_2	+1		حامض أحادي قاعدة
الفوسفونيك	H_3PO_3	+3		حامض ثنائي القاعدة
ميتافوسفوريك	$(HPO_3)_n$	+5		غير مستخلص بيهته صلبة والبنية تتألف من سلاسل طويلة وحلقات من PO_4 رباعية الأوجه
ارثوفوسفوريك	H_3PO_4	+5		ظهور تجمعات جزئية نتيجة الروابط الهيدروجينية والحامض ثلاثي القاعدية
بيروفوسفوريك	$H_4P_2O_7$	+5		مجموعتين من PO_4 رباعية الأوجه ترتبط مع بعضها بواسطة آرة الأوكسجين والحامض رباعي القاعدية
هيبوفوسفوريك	$H_4P_2O_6$	-4		حامض رباعي القاعدية

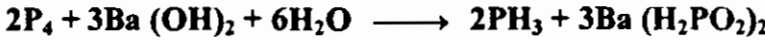
1- حامض الفوسفينيك H_3PO_4 :-

إن حامض الفوسفينيك مادة صلبة عديمة اللون تتصهر عند درجة 27م° ويمكن تحضير الحامض بعدة طرق نذكر منها ما يأتي :

أولاً : من فوسفينات الباريوم المائية $Ba(H_2PO_2)_2 \cdot H_2O$ وذلك بمعاملتها بكمية مكافئة من H_2SO_4 المخفف مصوبة على اساس المعادلة الكيميائية الآتية :

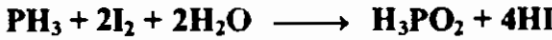


ومن ثم تفصل كبريتات الباريوم غير الذائبة بالترشيح ويركز المحلول بالتبخير ومن ثم يبرد لتتفصل بلورات هذا الحامض ولأن فوسفينات الباريوم يمكن الحصول عليها كنتاج ثانوي عند تحضير الفوسفين من الفوسفور الأبيض حسب المعادلة الآتية .

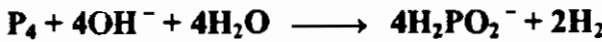


كما يمكن تحضير الحامض بنفس الطريقة باستعمال فوسفينات الكالسيوم بدلا من الباريوم .

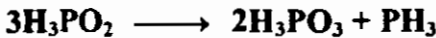
ثانياً : من اكسدة الفوسفين بواسطة مزيج من اليود والماء كما يلي :



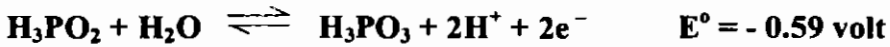
واما أملاح حامض الفوسفونيك فيمكن الحصول عليها بغلي الفوسفور الأبيض في محلول مائي لهيدروكسيدات الفلزات القلوية كما في المعادلة الآتية :



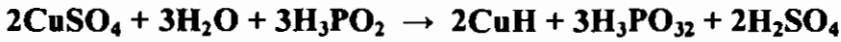
وحامض الفوسفونيك غير مستقر حراريا ويعاني تفككا غير متجانس عند تسخينه إلى درجة 130م° .



ويعد محلول H_3PO_2 الاحادى القاعدية وكذلك أملاحه فى الماء عوامل مختزلة جيداً كما يلي :

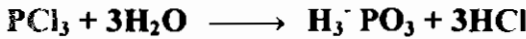


وهكذا يتمكن من اختزال كبريتات النحاس إلى هيدريد النحاسوز غير المستقر كما فى المعادلة :



2- حامض الفوسفونيك H_3PO_3 :-

وهو مادة صلبة بلورية متميعة تتصهر عند درجة حرارة 73.5°C كما يحضر حامض الفوسفونيك عادة بواسطة التحلل المائى لثالث كلوريد الفوسفور كما يلي :

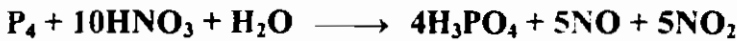


وفى المعمل يحضر بدرجة عالية من النقاوة وذلك بإضافة الماء تدريجياً إلى محلول مبرد (باستعمال حمام ثلجى) من PCl_3 فى رابع كلوريد الكربون CCl_4 ثم تفضل الطبقة المائية وتسخن تحت ضغط مخلخل عند درجة 60°C لإزالة الماء المتكون وكذلك يمكن تحضير الحامض من إذابة P_4O_6 المحضر بواسطة أكسدة الفوسفور فى الماء .

ويشبه H_3PO_3 فى جميع خواصه وتفاعلاته حامض الفوسفينيك السابق الذكر باستثناء أنه حامض ثنائى القاعدة وهكذا تنطبق عليه كافة تفاعلات الحامض H_3PO_2 على اساس كونه ثنائى القاعدية .

3- حامض الفوسفوريك :-

ويسمى أيضاً بحامض الاورثوفوسفوريك ويمكن الحصول عليه بإذابة P_4O_{10} فى الماء كما يلي :

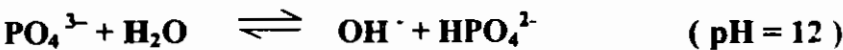
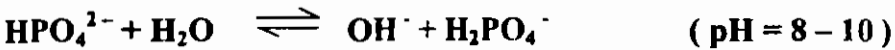
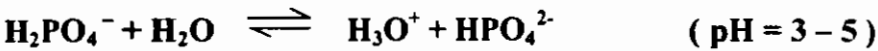


ويمكن تحضيره بصورة نقية في المعمل وذلك بتبخير الفوسفور الاحمر فى حامض النتريك المركز وبتبخر المحلول الزج الناتج من التفاعل فوق حامض H_2SO_4 المركز ومن ثم تبريده تظهر بلورات منشورية الشكل من حامض H_3PO_4 وتتصهر فى درجة 42 م° .

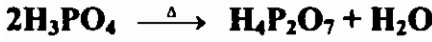
ويحضر هذا الحامض تجاريا على شكل سائل لزج جداً يتفاعل الصخور الفوسفاتية مع H_2SO_4 المركز ، وتعزى لزوجة محاليله إلى قابليته على تكوين روابط هيدروجينية وحامضى الفوسفوريك ثلاثى القاعدية يتأين على ثلاث مراحل وهكذا يكون ثلاثة أنواع من الأملاح وأشهرها أملاح الصوديوم ، $Na_2HPO_4 \cdot 2H_2O$ ، $NaH_2PO_4 \cdot H_2O$ ، $NMa_3PO_4 \cdot 12H_2O$ كما يلي :



وتكون المحاليل المحتوية على أيون $H_2PO_4^-$ ضعيفة الحامضية فى حين تكون تلك المحتوية على HPO_4^{2-} ضعيفة القاعدية أما المحتوية على الأيون PO_4^{3-} فتكون شديدة القاعدية ويعزى ذلك إلى التحلل المائى الأتى :



وهكذا فعند معايره حامض الفوسفوريك مع هيدروكسيد الصوديوم يتغير لون صبغة الميثيل للبرتقالي عند تكسون NaH_2PO_4 ولون الفينولفتالين عند تكسون Na_2HPO_4 وعند تسخين H_3PO_4 إلى درجة 250م° يتكون حامض البايروفوسفوريك كنتاج أساسى كما يلي :



وللحامض النقى (H_3PO_4) توصيل محسوس أدى إلى الاعتقاد بأنه يعانى تأيناً ذاتياً كما فى المعادلة :



ومما يؤيد هذا الاعتقاد تكون الأيون H_4PO_4^+ عند معاملة H_3PO_4 مع حامض البيركلوريك .

واملاح حامض الفوسفوريك الدائبة مهمة فى المجالات الزراعية لاستخدامها كاسمدة كيميائية فمثلا تستخدم فوسفات الكالسيوم الهيدروجينية $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ بكثرة سمادا كيميائياً للنباتات . ويمكن الحصول على هذا النوع من السماد بمعاملة الصخور الفوسفاتية $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ مع H_2SO_4 التجارى ومن الأملاح المهمة الأخرى هى فوسفات الامونيوم المغنسيوم (MgNH_4PO_4) المعروفة بالأملاح المزدوجة .

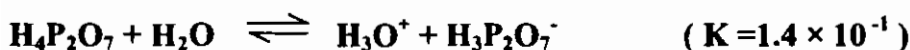
كما أن بنية حامض الفوسفوريك تتألف من ذرة الفوسفور المحاطة بأربع ذرات لوكسجين بشكل رباعى الأوجه وتحتوى على طولين مختلفتين للرابطة $\text{P} - \text{O}$ أحدهما أقصر مما هو متوقع للرابطة الأحادية $\text{P} - \text{O}$ وسبب ذلك يعود إلى وجود كمية محسوسة من الترابط π بالإضافة إلى للرابطة δ ، يعتقد أنها تكونت (أى رابطة π) نتيجة استقبال الفوسفور لزوج الالكترونات الممنوحة من قبل ذرة الأوكسجين .

4- حامض البايروفوسفوريك $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$:-

يحضر هذا الحامض من تسخين حامض الاورثوفوسفوريك ذاته أو مع اوكسى كلوريد الفوسفور POCl_3 كما يلي :



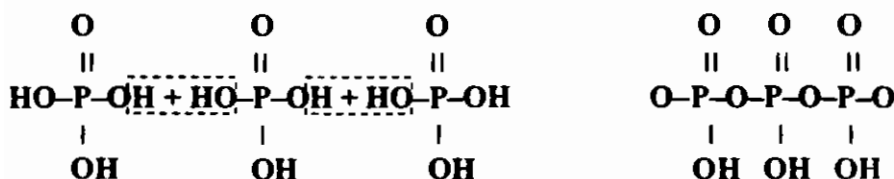
ويتحول هذا الحامض بالتسخين الشديد إلى كتلة لزجة من حامض الميتافوسفوريك $(\text{HPO}_3)_n$ أن حامض البايروفوسفوريك رباعى القاعدية وهو حامض اقوى من حامض الاورثوفوسفوريك كما يلي :



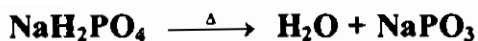
وتعرف املاح متعددة لهذا الحامض منها $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_4\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$ ، $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ ويمكن الحصول على الملح الأخير ($\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$) من تسخين فوسفات الامونيوم المغنيسيوم MgNH_4PO_4 .

5- حامض الميتافوسفوريك $(\text{HPO}_3)_n$

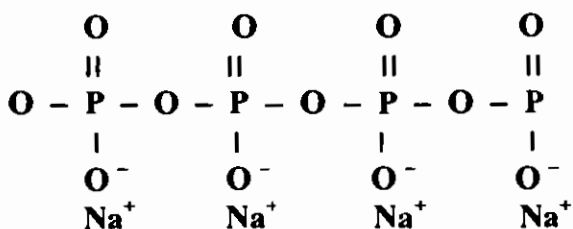
يمكن الحصول على هذا الحامض بشكل كتلة شرابية كثيفة من تسخين حامض الفوسفوريك H_3PO_4 أو حامض البايروفوسفوريك $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$ فوق درجة 300°C وللحامض طبيعة بوليمرية تتألف من مزيج من سلاسل خطية وحلقية كما هو موضح فى الشكل التالى :



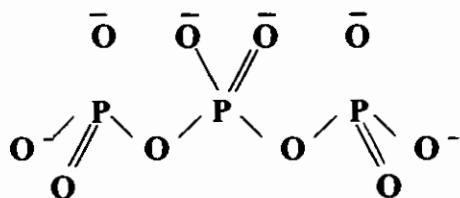
ويتكون ملح الصوديوم على هيئة زجاجية من تسخين NaH_2PO_4 كما فى التفاعل الآتى :



وكان هذا الملح يعرف سابقاً بالصيغة (NaPO₃) ولكن الان أصبح معروفاً بأنه يتكون من سلاسل طويلة لمجموعات PO₄ المرتبطة مع بعضها بواسطة ذرات الأوكسجين كما هو مبين فى الشكل التالى ويستخدم ثالث فوسفات الصوديوم Na₅P₃O₁₀ (Na₄P₂O₇ . NaPO₃) فى التنظيف وذلك بمزجه مع مساحيق التنظيف والصابون وهو يحضر من تسخين خليط من Na₂HPO₄ , NaH₂PO₄ أن بنية الأيون P₃O₁₀⁵⁻ موضحة فى الشكل التالى (ب) .



(أ) الملح الصوديومي لحمض الميتافوسفوريك

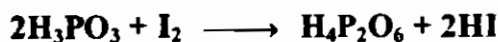


(ب) بنية الأيون [P₃O₁₀⁵⁻]

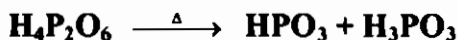
6- حامض الهايپوفوسفوريك H₄P₂O₆ :-

يتكون هذا الحامض من كمدة حامض الفوسفونيك H₃PO₃ بواسطة اليود كما

يلى :



ويمكن الحصول على بلورات هذا الحامض بتبخير الناتج فوق حامض الكبريتيك المركز وتحت ضغط مخلخل وليس لهذا الحامض أى صفة اختزالية وهو يتفكك عند التسخين .

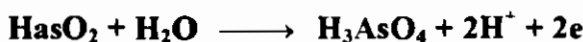


ومن لملاحه المعروفة هو ملح الصوديوم :



أحماض الزرنيخ الأوكسجينية :-

يمكن الحصول على محلول الحامض HAsO_2 أو H_3AsO_3 من إذابة As_2O_3 فى الماء وهو حامض ضعيف جداً ($K = 5 \times 10^{-10}$) وعند تبخير هذا المحلول تكون مادة صلبة بلورية من الأوكسيد المتمى ومحاليل HAsO_2 سريعة التأكسد إلى H_3AsO_4 :



ويتكون حامض الزرنيخيك H_3AsO_4 الثلاثى القاعدية من تسخين العنصر (As) نفسه مع حامض النتريك المركز ومع أن هذا الحامض أضعف من الحامض المقابل H_3PO_4 إلا أنه عامل مؤكسد أقوى إذ يجرد اليود من محلول يوديد البوتاسيوم كما يلي :



وعند محاولة الحصول على H_3AsO_4 بصورة متبلورة يتكون ناتج متمى من $\text{H}_3\text{AsO}_4 \cdot \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$ وعند تسخينه يفقد الماء مكونا الأحماض H_3AsO_4 ، HAsO_3 ، $\text{H}_4\text{As}_2\text{O}_7$ الشبيهة بسلسلة الأحماض الفوسفورية المقابلة ويعتقد أن بنيتها لا تختلف مثيلاتها الأحماض الفوسفورية أما الأملاح فأنها أساساً تحتوى على وحدات AsO_4 الرباعية الوجة وإن طول As-O يساوى 1.75 أنجستروم .

كبريتيدات عناصر مجموعة الفوسفور :-

يتحد الفوسفور مع الكبريت في جو خامل بصورة مباشرة ليكون العديد من المركبات الثنائية العنصر تحتوى على وحدات P_4 وتعتمد الصيغة البنائية لهذه المركبات (التى تسمى بالكبريتيدات) على النسب الوزنية المستعملة من عنصرى الفوسفور والكبريت فى التفاعل وأهم كبريتيدات الفوسفور المعروفة هى P_4S_3 , P_4S_5 , P_4S_{10} , وربما P_4S_7 .

والكبريتيدات الأربعة الأولى مواد صلبة بلورية صفراء اللون تتصهر عند $172 - 290$ و 30.5 م° على التوالي . ولقد تم تعيين صيغتها الجزيئية بواسطة تجارب تعيين الوزن الجزيئى ويتبين من دراسات التركيبية أن بنية هذه الكبريتيدات يمكن اعتبارها وكأنها مشتقة من بنية الفوسفور الأبيض وتشابه بنية كاسيده والجنسول التالى يبين بنيات هذه الكبريتيدات بالإضافة إلى المعلومات البنائية التى يمكن الحصول عليها من الدراسات التركيبية المتنوعة .

المعلومات التركيبية وبنيات كبريتيدات الفوسفور

المركب	شكل البنية	طول $A^\circ (P-P)$	طول رابطة $A^\circ (P-S)$
P_4S_3		2.235	2.090
P_4S_5		2.21	2.19 - 2.08 1.94
P_4S_7			2.08 1.95
P_4S_9		2.35	2.21 1.93



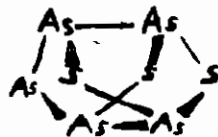
ولا يذوب ثلاثي كبريتيد الزرنيخ As_4S_6 فى الماء والاحماض ولكنه يذوب فى المحاليل القاعدية مثل هيدروكسيد الصوديوم وكذلك فى كبريتيدات الفلزات القلوية كما يلى :



وعند تجميع هذه المحاليل يترسب As_4S_6 مرة ثانية ورغم مشابهة خماسى كبريتيد الزرنيخ As_4O_6 وفيها طول الرابطة $\text{As} - \text{S}$ يساوى 2.25 \AA وزاوية $\text{S} - \text{As} - \text{S}$ تساوى 114° أما As_4S_6 فلحالته البلورية بنية مستوية شبيهة ببنية As_2O_3 .

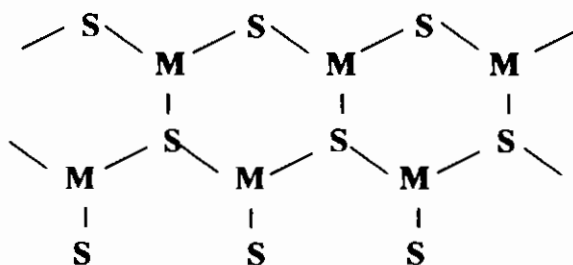
و As_4S_6 مادة صلبة برتقالية اللون تتصهر فى درجة 307° وتغلى عند 565° م وتتحول إلى مادة سوداء عند درجة 267° م وعند تعرضها إلى الضوء (فى الهواء) تتحول إلى خليط من As_4O_6 و As_4S_6 ونظراً لاشتعاله (As_4S_4) عند تسخينه مع KNO_3 فإنه يستعمل فى الألعاب النارية .

ويستدل من دراسات الحيويد الالكترونى بأن لكبريتيد الزرنيخ As_4S_4 فى الحالة الغازية بنية تحتوى على ترتيب محور لشكل رباعى الأوجه لنرات الزرنيخ والموضح فى الشكل التالى وهو يحتوى على أربعة جصور كبريتيتية وطوله رابطة $\text{S} - \text{As}$ يساوى 2.23 \AA وعلى رابطتين $\text{As} - \text{As}$ بطول 2.49 \AA ولو أن بنية As_4S_4 فى الحالة الصلبة تكون مشابهة لبنية الحالة الغازية إلا أن الروابط $\text{As} - \text{As}$ تكون اطول بقليل (1.54 \AA) وهذه أطول من الرابطة نفسها فى جزيئة As_4 .



ويكون الانتيمون والبيزموت أيضاً كبريتيدية منها Bi_2S_3 , Sb_2S_5 , Sb_2S_3 ويمكن الحصول على كبريتيدات الانتيمون والبيزموت أما عن طريق الاتحاد المباشر بين العناصر أو بتربسيبها من محاليل الانتيمون الثلاثي والخماسي التكافؤ أو البيزموت الثلاثي التكافؤ بامرار H_2S فيها وتشابه هذه الكبريتيدات كبريتيدات الزرنيخ في تكوينها معقدات الثايو عند تفاعلها مع زيادة من أيون الكبريتيد .

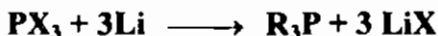
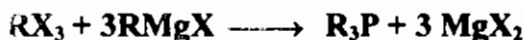
وبنية Bi_2S_3 . Sb_2S_3 شبيهة ببنية Sb_2O_3 البوليمرية الشريطية الشكل والتي ترتبط فيها كل من ذرات S و Sb بثلاثة ذرات مغايرة كما في الشكل التالي :



المشتقات العضوية لعناصر مجموعة الفوسفور :-

يوجد عدد كبير من مركبات عناصر المجموعة الفوسفور العضوية وأكثرها شيوعاً هي مركبات الفوسفور العضوية التي استعملت بكثرة في تحضيرات معقدات العناصر الانتقالية باعتبارها مجاميع مانحة لزوج الإلكترونات المنفردة الذي تحمله ذرة الفوسفور. وأكثر هذه المركبات شيوعاً واستخداماً هي ثالث الكيلات الفوسفور R_3P وهاليدات الفوسفين المختلطة $\text{R}_n\text{PH}_{3-n}$ ($2,1=n$) والمشتقات الهيدروجينية ذات الصيغة العامة $\text{R}_n\text{PX}_{3-n}$ ($2,1=n$)

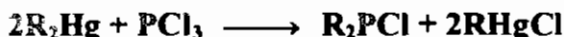
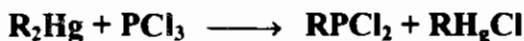
وأحسن الطرق لتحضير مركبات الفوسفور العضوية هي عن طريقة تفاعل كاشف جرينيارد أو المركبات العضوية الفلزية الفعالة مثل الكيل الليثيوم RLi مع ثالث هاليدات الفوسفور كما في المعادلات الآتية :



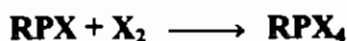
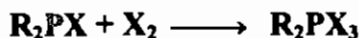
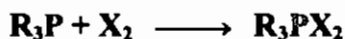
وكذلك يمكن تحضير مركبات الفوسفور العضوية من تسخين الفوسفور مع يوريدات الليكيل والزنك أويوريدات الليكيل والصوديوم أو الكحولات حيث يتفاعل يوريد الليكيل مع فوسفيد الفلز مكونا ثالث الليكيل الفوسفور R_2Hg



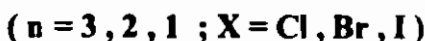
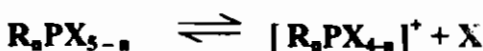
أما هاليدات الفوسفين المختلطة فيمكن تحضيرها من تفاعل ثلاثى كلوريد الفوسفور مع ثنائى الليكيل الزئبق كما يلى :



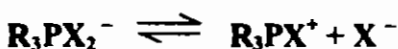
وتتفاعل ثلاثى الكيلات الفوسفين المختلطة مع العوامل المؤكسدة لتكون أكاسيد الفوسفين واوكسيد هاليدات الفوسفين المختلطة R_2POX , $ROPX_2$, R_2PO على التوالى . وكذلك تتفاعل الكيلات الفوسفين مع الكبريت لتعطى مركبات الكبريت المقابلة R_3PS لمركبات الفوسفور العضوية وهاليدات الفوسفين المختلطة القابلة على إضافة جزئية واحدة من الهالوجينات لتعطى مركبات يكون فيها الفوسفور خماسى التناسق كما يلى :



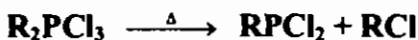
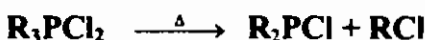
ومن دراسة المعايير التوصيلية لهذه التفاعلات في مذيبات قطبية مثل مسيانيد CH_3CN أو النيتروبنزين $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$ تبين أن هذه المركبات أيونية ومحاليلها تحتوي على الأيونات المبينة في تفاعل التأيين الآتي :



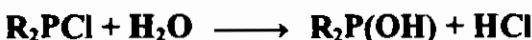
ولكى نوضح التفاعل العام اعلاه نعرف أن قيمة n تساوى 3 فتصبح معادلة التأيين عندئذ كالآتي :

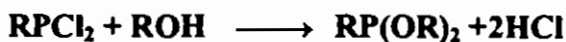
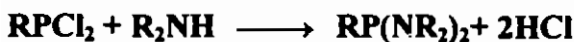
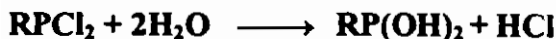
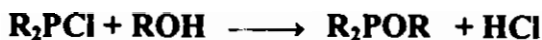


ويتبين من دراسة أطراف الأشعة فوق البنفسجية بالإضافة إلى ذلك بأن لمحاليل هذه المركبات في المذيبات القطبية القابلة على إضافة جزئية أخرى من الهالوجين لتكون مركبات متأينة تحتوي على أيون الهاليد المتعدد . وأن الهاليدات الخماسية التكافؤ مثل R_3PCl_2 ، R_2PCl_3 غير مستقرة حرارياً وتفقد عند تسخينها كلوريد الكل كما يلي :



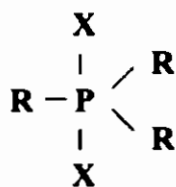
وتفاعل الفوسفينات الأولية RPH_2 مع العوامل المؤكسدة الضعيفة مكونة الحامض في حين يؤدي تفاعلها مع العوامل المؤكسدة القوية إلى تكون حامض الفوسفونيك $\text{RPO}(\text{OH})_2$ كما تتفاعل هاليدات الفوسفين مثل R_2PCl ، R_2PCl_2 مع الماء والأمينات والكحولات مكونة الأحماض المقابلة أو مشتقاتها كما في المعادلات الآتية :



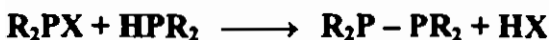


وهكذا نجد أن هذه المركبات حساسة جداً للماء والهواء لذا يجب حفظها دائماً في معزل عن الرطوبة والهواء وحتى عند تفاعلاتها .

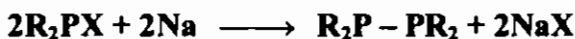
ولقد وجد أن بنية ثلاثى الكيلات الفوسفين وهاليداته شبيهة ببنية ثلاثى هاليد الفوسفور حيث تكون هرمية وبزاوية تتراوح بين 93-102 ° أما هاليدات الفوسفين التى يكون فيها الفوسفور خماسى التكافؤ ذات الصيغة R_2PX فلها بنية ثنائية الهرم المثلى وفيها تشغل ذرات الهالوجين (الأعلى كهروسالبية من المجموعات الأخرى المرتبطة بالفوسفور) المواقع المحورية كما فى الشكل التالى وكما تكون الروابط المحورية X-P أطول من الروابط الاستوائية R-P وبالتالي تكون أقل طاقة ولا بد من الإشارة هنا إلى أن المواقع المحورية فى مثل هذه البنية دائماً تشغلها الذرات الأكثر كهروسالبية .



وتعرف للفوسفور مركبات عضوية أخرى طبيعة سلسلية تحتوى على روابط P-P وأبسطها هو المركب $\text{R}_2\text{P-PR}_2$ وأبسط الطرق التى يمكن أن تحضر بها هذه المركبات السلسلية موضحة فى المعادلة الآتية :

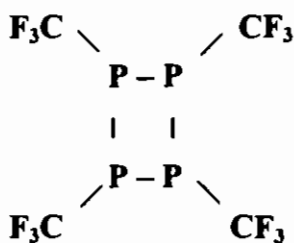


ويمكن تحضيرها أيضا باستعمال تفاعل فورترز وذلك من تفاعل فلز الصوديوم مع الكيل الفوسفين احادي الهالوجين كما في التفاعل .

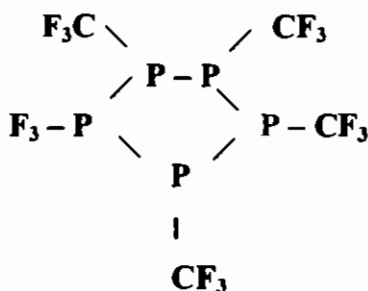


وتشابه هذه المركبات في خواصها المركبات R_3P إلى حد ما. فمثلا عند تفاعلها مع الكبريت تتكون الكبريتيدات $R_2P(S)P(S)R_2$ ويعتقد أيضا إنها عند الاكسدة المعتدلة قد تتكون $R_3PR_2P(O)P(O)P_2$ ولكن في الغالب تؤدي الاكسدة إلى انكسار الرابطة ويؤدي تسخينها مع الهالوجينات إلى كسر الرابطة $P-P$ وتكوين $R_2P-(CH_2)_n-PR_2$ وبالإضافة إلى كل ذلك فإن المركبات ذات الصيغة $R_2P-(CH_2)_n-PR_2$ معروفة أيضا ومستعملة بكثرة كلجندفات عند تحضير معقدات العناصر الانتقالية .

ويتكون من تفاعل فلز الزنق مع المركب CF_3PI_2 مركبات بوليميرية ذات الصيغة العامة $(CF_3P)_n$ ولقد تم فعلاً استخلاص رباعي البلمرة (التترامر) $(CF_3P)_4$ وخماسي البلمرة (البنتامر) $(CF_3P)_5$ بالإضافة إلى ثلاثي البلمرة (الترايمر) $(CF_3P)_3$ ولقد تم اقتراح البنيتين الموضحتين في الشكلين التاليين (أ و ب) للمركبين $(CF_3P)_4$ $(CF_3P)_4$ على التوالي :

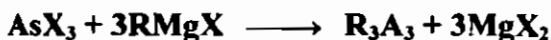


(ب)



(ا)

وتعرف للزرنيخ مركبات عضوية شبيهة بمركبات الفسفور العضوية يظهر فيها الزرنيخ حالة التكافؤ الثلاثية والخماسية . ويمكن الحصول على مركبات ثلاثى الكيلات الزرنيخ ومشتقاته من تفاعل ثلاثى هاليد الزرنيخ مع كاشف جرينيارد كما فى حالة الفوسفينات كما يلي :

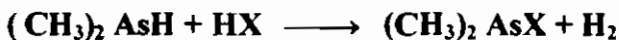


وكذلك من تفاعل زرنيخيد الصوديوم مع يوريد الالكيل :

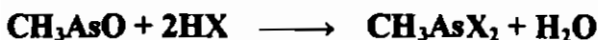


ويشابه ثلاثى الكيل الزرنيخ فى تفاعلاته ثلاثى الكيل الفوسفور فهو مثلاً سريع التأكسد فى الهواء وهو يتفاعل مع جزئية واحدة من الهالوجينات مكونا R_3AsX_2 ومع جزيتين مكونا R_3AsX_3 وكذلك يتحلل فى الماء مكونا الاحماض المقابلة وتستخدم مركبات الزرنيخ العضوية من النوع R_3As بكثرة كجاندات فى تحضير معقدات العناصر الانتقالية باعتبارها قواعد لويس التى لها القابلية على منح زوج الالكترونات المنفردة التى تحملها ذرة الزرنيخ كما يلي :

ويتفاعل ثنائى مثيل الزرنيخ $(\text{CH}_3)_2\text{AsH}$ مع هاليد الهيدروجين مكونا هاليد ثنائى مثيل الزرنيخ.



فى حين يتفاعل اكسيد الزرنيخ CH_3AsO مع هاليد الهيدروجين مكونا مثيل ثنائى كلوريد الزرنيخ كما يلي :

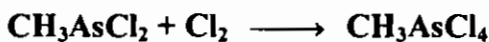
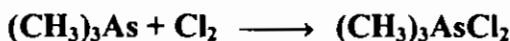


ومن تفاعل مثيل كلوريد الزرنيخ مع الزنك يتكون مركب يعرف باسم كاكوديل :

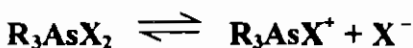


وتعرف للزرنيخ أيضا مركبات $\text{R}_2\text{As}(\text{CH}_2)_n\text{AsR}_2$ وتستخدم بكثرة في تحضير المركبات العضوية الفلزية وخاصة فلزات العناصر الانتقالية .

وتحضير مركبات الزرنيخ العضوية الخماسية التتاسق من تفاعل ثلاثي الكيلانة مع الهالوجينات . وكيمياء هذه المركبات تشبه إلى درجة كبيرة كيمياء مثيلاتها من الفوسفور فمثلا عند تفاعل ثلاثي مثيل الزرنيخ أو ثنائي مثيل كلوريد الزرنيخ أو مثيل ثاني كلوريد الزرنيخ مع جزئية واحدة من الكلور تتكون المركبات الموضحة في المعادلة التالية :

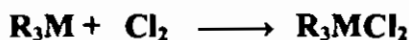


وجميع هذه المركبات تسلك سلوكاً أيونياً في المذيبات القطبية مكونة أيون الارسونيوم الموجب (R_3AsX^+) وأيون الهاليد السالب الذي بإمكانه إضافة جزئية أخرى من الهالوجين لتكوين أنيون الهاليد المتعدد



وتكون هذه المركبات سريعة التحلل في الماء والتأكسد في الهواء لذلك يجب حفظها. كما هو الحال في مركبات الفوسفور ، في معزل عن الرطوبة والهواء ومركبات الزرنيخ العضوية ومشتقاته الهالوجينية نفس بنية مركبات الفوسفور العضوية.

وتستطيع ثلاثى الكيلات الانتيمون والبيزموت اضافة جزيئة واحدة من الكلور
مكونة الكلوريدات .



ويشابه هذا التفاعل تفاعلات ثلاثى الكيلات الفوسفور والزرنيخ مع الهالوجينات
والتفاعلات الآتية أيضاً معروفة



تعرف لهذين الفلزين **Bi** . **Sb** مركبات عضوية من ذوات الصيغة R_5M
حيث R هى $CH_3 - C_6H_5$ ويكون المركب $(C_6H_5)_5Bi$ اكثر ثباتا من بقية خماسى
الالكيلات .

الباب الثامن

عناصر المجموعة السادسة

الباب الثامن

" عناصر المجموعة السادسة "

الصفات العامة للمجموعة :

تظهر عناصر المجموعة السادسة التي تشتمل على الأوكسجين (O) والكبريت (S) والسلينيوم (Se) والتلوريوم (Te) والبولونيوم (Po) والترتيب الإلكتروني الخارجي ns^2np^4 لحالة الاستقرار كما في الجدول التالي حيث يكون اثنان من إلكترونات p لاربعة مزدوجين ويشبع الغلاف الخارجي بثمانية إلكترونات وفقاً لقاعدة الثمانية ويأخذ الأوكسجين ترتيب الغلاف المغلق أو الغاز النبيل بالطرق الآتية :

- 1- اكتساب الكترونات لتكوين أيون الأوكسيد O^{2-}
- 2- تكوين رابطتين تساهميتين منفردتين (مثل $R - O - R$) روابط ثنائية (مثل $O = C = O$).
- 3- اكتساب الكترون واحد إضافة إلى تكوين رابطة تساهمية منفردة .
- 4- تكوين ثلاث أو اربع روابط تساهمية (مثل R_2OH^+).

أما بقية العناصر فأنها تأخذ ترتيب الغاز النبيل بتكوين :

- أ- أيونات الجالونيد S^{2-} , Se^{2-} , Te^{2-} علماً بأن هذه الأيونات توجد فقط في أملاح أعلى العناصر الكهروموجبية .
- ب- رابطتان تساهميتان ، كما في SCl_2 , H_2S , $(CH_3)_2S$
- ج- فصائل أيونية ذات رابطة تساهمية واحدة وشحنة سالبة واحدة ، مثل RS^-
- د- فصائل ذات ثلاث روابط تساهمية وشحنة موجبة واحدة ، مثل R_3S^+ .

بعض خواص عناصر المجموعة السادسة

Po	Te	Se	S	O	الخاصية
(Xe)4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6s ² 6p ⁴	(Kr)4d ¹⁰ 5s ² 5p ⁴	(Ar)3d ¹⁰ 4s ² 4p ⁴	(Ne)3s ² 3p ⁴	(He)2s ² 2p ⁴	ترتيب حالة الاستقرار
8.41	9.03		10.36	13.2 I (ev)	جهد التأين
-	18.43		23.41	35.15 II	
1.76	2.01	2.48	2.44	3.5	الكهروسالبية
2.30	2.22	2.02	1.90	1.45	انصاف الأقطار الأيونية
-	1.37	1.17	1.03	0.74	انصاف الأقطار التساهمية
254	450	2.17	119'	218.4-	درجة الانصهار (م)°
962	990	685	449.6	183-	درجة الغليان (م)°

بالإضافة إلى حالة التكافؤ الثنائي ، لهذه العناصر (باستثناء الأوكسجين) القدرة على تكوين مركبات في حالات الأكسدة الرباعية والعداسية ، مثل SeCl_4 . SeF_6 كما يعطى التلوريوم أيونات ذات عدد تناسقي ثماني ، مثل TeF_8^{2-} وبين الجدول التالي بعض الامثلة وأشكال مركبات عناصر هذه المجموعة .

بعض مركبات عناصر المجموعة السادسة واشكال مركباتها

$(S)_n$, H_2Te , Me_2S	زاوي (منحنى)	2	II
Me_3S^+	هرمي	3	
Te $Se(NH_2)_2Cl_2$	مربع مستوي	4	
SC_2	زاوي (منحنى)	2	IV
SO_3^{2-} , OSF_2 , SF_3^+	هرمي	3	
$(SeO_2)_n$	مثلث مستوي		
RSF_3 , SF_4	ثاني الهرم المثلثي	4	
Me_3SO^+	رباعي السطوح		
TeF_5 , SF_5 , $SeOCl_2PY_2$	ثاني السطوح (هرم رباعي)	5	
$TeBr_6^{2-}$, Pol_6^{2-} , $SeBr_6^{2-}$	ثماني السطوح	6	
Me_3SO^+	مثلث مستوي	3	VI
SeO_2Cl_2 , $SO_{3(s)}$, SeO_4^{2-}	رباعي السطوح	4	
SOF_4	ثاني الهرم المثلثي	5	
$Te(OH)_6$, SeF_6 , RSF_5	ثماني السطوح	6	
TeF_8^{2-}	؟	8	

تدرج الخواص في المجموعة :-

بالرغم من أن الأوكسجين والكبريت من اللافلزات ، إلا أن هناك اختلافات كبيرة بين كيمياء هذين العنصرين ، كما يتدرج التغيرات خلال تسلسل الكبريت إلى تبولونيوم ، وتعزى الاختلافات عن الأوكسجين هذه إلى النقاط الآتية :

أولاً: يؤدي انخفاض كهروسلبية العناصر S إلى Po لتقليل الخواص الأيونية في مركباتها المشابهة للأوكسجين ، كما تغير الاستقرار النسبي للروابط المختلفة وتقلل بدرجة كبيرة من دور الرابطة الهيدروجينية مع التأكيد على وجود رابطة هيدروجينية ضعيفة من النوع H-S ... S .

ثانياً: لا يتحدد العدد التناسقي الأقصى بأربعة ولا التكافؤ باثنين كما في الأوكسجين وذلك لا مكانية استخدام مدارات d في الترابط لتكوين روابط إضافية ، هكذا يكون الكبريت عدداً من المركبات ذات العدد التناسقي ستة ، مثل سداسي فلوريد الكبريت (SF₆) ، ويعد هذا العدد التناسقي من مميزات اللوريم .

ثالثاً: للكبريت قابلية كبيرة على تكوين حلقات وسلاسل ، ولذلك فهو يكون مركبات ليس نظير بين عناصر الأوكسجين والسليينيوم والتوريم ، مثل أيونات متعددة الكبريتيد S_n²⁻ واملحها وأحماض الكبريتيك المتعددة HO₃S_nSO₃H .

مع أن للسليينيوم والتوريم قابلية ضعيفة لتكوين الحلقات والسلاسل الطويلة عندما يكونان في حالتها العنصرية بومن أمثلة التغيرات التدريجية في الخواص من الكبريت إلى البولونيوم الناتجة عن زيادة الحجم وانخفاض الكهروسلبية ما يأتي :

1- انخفاض الثبات الحراري لمركبات H₂X للحد الذي تكون فيه H₂Te عملية ماصة للحرارة .

2- تزداد الخواص الفلزية للعناصر .

3- يزداد الميل لتكوين المركبات الأيونية المعقدة ، مثل Pol₆²⁻ , SeB₆²⁻ , TeBr₆²⁻ .

4- انخفاض ثبات المركبات المحتوية على العنصر في حالات التأكسد العالية .

5- يظهر في كل من الثوريوم والبولونيوم خواص الأيونات الموجبة ، إذ يكونان مركبات ، مثل TeO_2 , PoO_2 تمتلك شبكات أيونية ، وتتفاعل مع الأحماض الهالوجينية لتعطي Te^{4+} , Po^{4+} ويكون
أكسيد البولونيوم الهيدروكسيد Po(OH)_4 يكون الثوريوم والبولونيوم الأملاح ، مثل $\text{TeO}_2 \cdot \text{SO}_3$, $\text{Po(SO}_4)_2$ وغيرها .

ويضاف إلى قدرة عناصر الكبريت إلى البولونيوم الاستفادة من مدارات **d** في عملية التهجين مع مدارات **s** , **p** لتكوين أكثر من اربع روابط من نوع سجما (σ) مع الذرات الأخرى ، فإن هناك من الأدلة ما يوحي بأن الكبريت ، خاصة وكذلك السيلينيوم يستعملان مدارات **d** لتكوين روابط متعددة ففي أيون الكبريتات مثلاً لا يمكن تفسير انكماش طول الرابطة **S - O** إلا على أساس أن مدارات **d** الفارغة تتقبل الإلكترونات من مدارات **P** المتلثة والعائدة لذرة الأوكسجين ، وبذلك يصبح للرابطة **S - O** بعض خواص الرابطة الثانية وتمتلك جميع هذه المجموعة أشكالاً .
كما يبين الجدول التالي :

الخواص الفيزيائية للصور المختلفة لعناصر المجموعة السادسة

العنصر	الصورة	الخواص الفيزيائية	البنية
الأكسجين	O ₂	درجة الانصهار -218 م ودرجة الغليان -183 م سائل أزرق شاحب وصلب .	خطية d = 1.21 انجستروم
	O ₃	درجة الانصهار -249.6 ودرجة الغليان -112.3 م سائل أزرق-بنفسجي غامق وصلب	منحنية d = 1.278 انجستروم ل = 116.8 (OOO) م
	O ₄		
الكبريت	معيني	مستقر تحت درجة 95.6 م	حلقة مجمدة من (S-S) = 2.037 انجستروم ل = (SSS) = 197.8 زاوية ثنائية السطح = 99.3 قيم الوزن الجزيئي تشير الي جزيئة S ₈ سلسلة من ذات اطوال متغيرة
	احادي الميل معين متعامد اللاشكلي S (λ) S (μ)	مستقر بين درجة 95.6 م و م غير قابل للذوبان في CS ₂ سائل متحرك تحت م سائل لزج فوق م	
السلينيوم	(Se) زجاجي (Se) الفلزي α - Se β - Se غير متبلور غير متبلور	مظهر خارجي رصاصي احادي الميل احمر احادي الميل احمر احمر اسود	متجاورتان اقرب علي مسافة 2.3 انجستروم . سلامل لولبية غير محدودة d = 2.36 انجستروم . حلقة مجمدة من Sc ₈ d = 2.34 انجستروم مشابه لبنية α-Se
التلوريوم	فلزي غير متبلور	رصاصي	سلامل لولبية غير محدودة Te - Te = 2.82 انجستروم Te Te Te > 102
البولونيوم	مكعبي (α) معين متعامد (β)		

وجود العناصر في الطبيعة :

يوجد الكبريت على هيئة ثنائي أكسيد الكبريت وكبريتيدات الفلزات وكبريتاتها التي من أهمها $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, CaSO_4 غير المتميأة وعلى صورة العنصر في أماكن متعددة . أما السليسيوم والتوربيوم فأنهما يوجدان بصفة شوائب خامات الكبريت على هيئة سلينيديات وتلوريدات الفلزات. ويوجد البولونيوم بكميات ضئيلة جداً تصل إلى 0.1 ملجم في الطن من الخام . غير أن بالإمكان تحضيره بكميات معقولة بتشعيع اليزموت في المفاعلات النووية ، ويفصل عنه بالتسامي وطرق كيميائية كما يلي :



الأوكسجين :-

فقد استطاع شيل تحضير الأوكسجين من تسخين اوكسيد الزئبق الأحمر وحامض الكبريتيك وثنائي اوكسيد المنجنيز ، أما بريستلي فقد حضر الأوكسجين نفسه من تركيز أشعة الشمس بواسطة عدسات حارقة على مواد مختلفة من مركبات الزئبق .

وجود الأوكسجين ، خواص اشكاله المختلفة واستعمالاتها :-

يتكون ربع وزن الهواء الجوي تقريباً من الأوكسجين الحر ، إضافة إلى أنه واحد من مكونات العديد من المركبات ، يحتوى الماء على 89% تقريباً من الأوكسجين المتحد ، كما أنه المكونات الأساسية للصخور لأن كاربونات الكالسيوم ، حجر الكلس والمرمر وغيرها تحتوى على 48% وزناً منه ، وتحتوي السيليكا بأنواعها على أكثر من 53 % وزناً من الأوكسجين .

ويتكون الأوكسجين الطبيعي من ثلاثة نظائر ^{16}O (نسبة وجوده = 99.759%) , ^{17}O (نسبة وجوده = 0.0374%) , ^{18}O (نسبة وجوده = 0.2039%) تركيز النظائر النادرة عادة وخاصة ^{18}O بواسطة التقطير التجزيئي للماء،

ويستعمل ^{18}O بدرجة واسعة ككشاف اقتفاء في دراسة ميكانيكيات تفاعل مركبات الأوكسجين ومن الاستخدامات المهمة للنظير ^{17}O استعماله في دراسات الصيغ الرنينية للتمييز بين H_2O في المركب المعقد مثل $[\text{Co}(\text{NH}_3)_3\text{H}_2\text{O}]^{3+}$ المذيب.

ويوجد عنصر الأوكسجين على صورتين الأولى O_2 التي تمثل الشكل المستقر ، والثانية هي الأوزون O_3 ولجزئته الأوكسجين O_2 خواص بارامغناطيسية في حالاتها الغازية والسائلة والصلبة (وذلك لاحتواء الترتيب الإلكتروني على إلكترونين بصورة مفردة) .

كما تمتلك طاقة تفكك عالية (118.5 كيلو سعر / مول) وتفسر البنية الإلكترونية $\text{O} = \text{O}$ التي تفترضها نظرية الروابط التكافؤية ، قوة الرابطة ، غير أنها فشلت في تفسير الخواص المغناطيسية ، ولكن نظرية المدارات الجزيئية تفسر هذه الخواص بوضوح . حيث ترمز إلى تركيب الجزيئة على إحدى الصورتين $(\sigma_1)^2 (\sigma_2^*)^2 (\pi)^4 (\sigma_3)^2 (\pi_2^*)^2$ و $(\sigma_1)^2 (\sigma_2^*)^2 (\pi)^4 (\sigma_3)^2 (\pi_2^*)^2$ التي تكون فيها رتبة الرابطة ثنائية وفي الوقت نفسه هناك إلكترونان منفردان في $((\pi_2^*))$ مما يفسر الخواص البارامغناطيسية للجزيئة .

ومن ثم لون الأوكسجين الأزرق الباهت في الحالتين السائلة والصلبة والأوكسجين في الظروف العادية غاز عديم اللون والطعم والرائحة إلا أنه ذو لون أزرق فاتح في الحالتين السائلة والصلبة وهو أكثر كثافة قليلاً من الهواء ويستعمل الأوكسجين للأغراض الطبية وفي بعض حالات التنفس الصناعي .

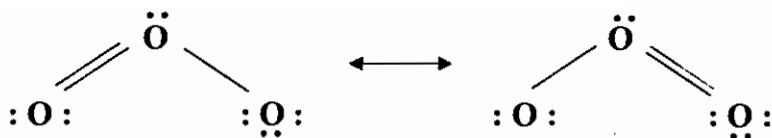
ويستعمل الأوكسجين مع الهيدروجين في اللهب الأوكسي - هيدروجيني وكذلك مع الاستيلين في اللهب الأوكسي - استيلين في لحام المعادن . كما أن له عديدة أخرى ، وبما أنه رخيص الثمن ومتوفر فهو يستعمل بدرجة واسعة جداً كعامل مؤكسد في الصناعات المختلفة .

ويحضر الاوزون وهو غاز أزرق دايا مغناطيسى ، بفعل التفريغ الكهربائى الصامت.على الأوكسجين ، حيث يمكن تحضير تراكيز تصل إلى 10% منه كذلك يمكن الحصول على الاوزون النقى بواسطة الاسالة الجزئية لمزيج من الأوكسجين والاوزون ، وهناك طوران لنظام السائل ، يتمثل الأول بتركيز 25% اوزون الذى يعد الطور المستقر ، إلا أن الطور الثانى ذو لون بنفسجى غامق يوجد عادة بتركيز 70% اوزون ، وهو متفجر . وتتكون كميات قليلة من الاوزون فى عملية التحليل لمحلول مخفف من حامض الكبريتيك .

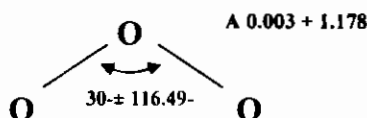
كما يتكون أيضاً فى بعض التفاعلات الكيمائية المستخدمة لتحضير الأوكسجين ، وكذلك بفعل الأشعة فوق البنفسجية على الأوكسجين . يوجد الاوزون بكميات قليلة جداً فى الطبقة العليا من الجو حيث يوجد أعلى تركيز له على ارتفاع 25 كيلو متر تقريباً ، إذ تعتبر أهميته حيوية فى حماية سطح الأرض من التعرض المستمر للأشعة فوق البنفسجية .

والأوزون ماص جداً للحرارة كيلو كالورى / مول
 $O_3 = \frac{3}{2} O_2, \Delta H = 33.94$ ولكنه يتفكك ببطء عند انعدام وجود العوامل المساعدة والضوء فوق البنفسجى .

ويبين الشكل التالى بنية الاوزون وبما أن أطوال رابطة O - O هى 1.49 انجستروماً ، كما فى HOOH (رابطة احادية) و1.21 انجستروماً فى جزئية الأوكسجين (رابطة ثنائية تقريباً) ، لذلك فمن الواضح أن روابط O - O فى الاوزون تحمل الكثير من خواص الروابط الثنائية ، وتكون لجزئية الاوزون وفقاً لمفهوم الرنين التراكيب المشاركة الآتية :

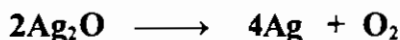
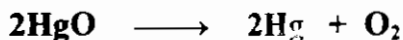


ويستعمل الاوزون فى تنقية الماء فى بعض الحالات وذلك من خلال اكسنته للمواد العضوية وكذلك فى تنقية الهواء حيث يستعمل فى قنوات سكك الحديد كما أنه يستعمل كعامل قاصر للشمع وبعض المواد الأخرى .

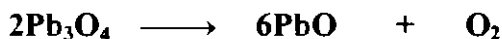
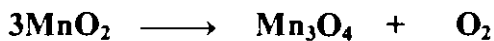


طرق تحضير الأوكسجين :-

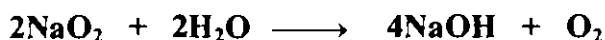
يتم الحصول على الأوكسجين أما فى من الهواء الجوى أو بوساطة تفكك المركبات التى تحتوى عليه مثل الأكاسيد وأملاح الأحماض، الأوكسجينية ، كما أنه يتكون مع الهيدروجين نتيجة لعملية التحلل الكهربائى للماء . وبعد الهواء الجوى المصدر الوحيد للحصول على الأوكسجين بكميات كبيرة . أما الطرق الأخرى فهى تستعمل لتحضيره فى المعمل وتشتمل عادة على تفكك الاكاسيد بوساطة الحرارة كما فى المعادلات الآتية :



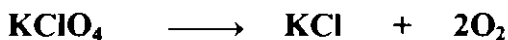
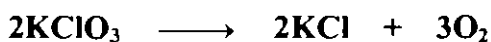
كما تفقد الأكاسيد العالية لبعض الفلزات الأوكسجين بالتسخين وتتحول إلى الأكاسيد المنخفضة ومن الأمثلة على ذلك ، ثاني أوكسيد المنجنيز ، ثنائي أوكسيد الرصاص الحمر وثاني أوكسيد الباريوم كما يلي.



يحضر الأوكسجين أيضاً من معاملة بيروكسيدات الفلزات القلوية مع الماء البارد كما في المعادلة الآتية :



كذلك يحضر من تفكك أملاح الأحماض الأوكسجينية مثل الكلورات والبرمنيات والنترات بواسطة الحرارة ومن انسب هذه الأملاح هو كلورات البوتاسيوم KClO_3 حيث يمثل التفكك بالمعادلات الآتية :

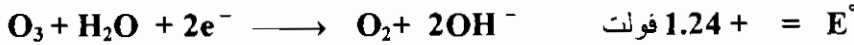
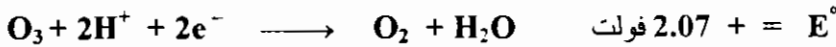
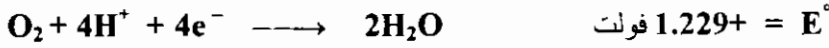


ويستعمل في هذه العملية ثاني أوكسيد المنجنيز كحفاز لخفض درجة الحرارة التفكك وتهيأة السطح الكافي لتساعد غاز الأوكسجين . وقد تستخدم أيضاً حفازات أخرى من الحديدك (Fe_2O_3) والسيليكا ومسحوق الزجاج وغيرها .

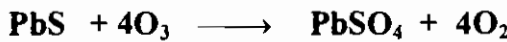
الخواص الكيميائية للأوكسجين والاوزون :-

من المعروف أن الأوكسجين يكون مركبات مع جميع العناصر باستثناء الهليوم والنيون والارجون وفي بعض الحالات يكون الاتحاد المباشر مع الأوكسجين الجزيئي صعب جداً حتى عند درجات الحرارة العالية ولكن من الممكن تحضير مركبات عديدة تحتوى على الأوكسجين بطرق غير مباشرة فالأوكسجين مثلاً يتفاعل مع جميع الفلزات فى درجات الحرارة العالية ويكون الأكاسيد .

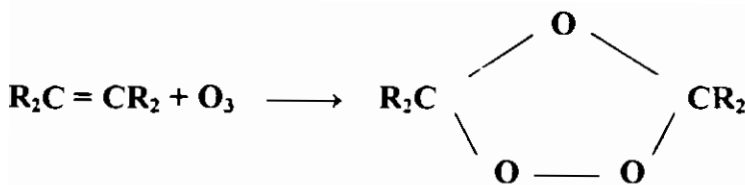
كما أنه يتفاعل مع عدد كبير من اللافلزات بالطريقة نفسها وبعد الاوزون عاملاً مؤكسداً أقوى من الأوكسجين حيث يتفاعل تحت ظروف معتدلة وترجع فعالية الاوزون المرتفعة بالمقارنة مع الأوكسجين إلى ارتفاع قيمة الجهد القياسى المصاحبة المصاحبة لتفاعلاته كعامل مؤكسد وفيما يلي مقارنة بينه وبين الأوكسجين فى هذا المجال :



ويختزل الاوزون فى معظم تفاعلاته إلى الأوكسجين الجزيئي أى أنه يمكن أن يصور بشكل ناقل للأوكسجين النرى كمايلى :



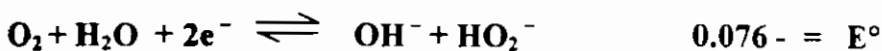
ويتفاعل الؤزون مع الاوليفينات ليعطى مركبات بالإضافة كما يلى :



ويمكن أن تتحلل هذه المركبات مائياً إلى مشتقات الكربونيل، إذ يستفاد من هذه التفاعلات في معرفة وتحديد الروابط المتعددة في الهيدروكربونات . ويعد الأوزون من العوامل المؤكسدة القوية في المحاليل الحامضية . وتخفض سرعة تفككه بشدة في المحاليل القاعدية . ففترة عمر النصف لتحلله في NaOH تقرب من دقيقتين وتزداد إلى 40 دقيقة في محلول 5N والى 83 ساعة في محلول تركيزه 20N ويلاحظ أن أيون الأوزونيد يكون أكثر في المحلول القاعدي .

ويمكن ملاحظة أن الماء المتعادل المشبع بالأوكسجين هو عامل مؤكسد جيد ففي الوقت الذي لا يأكسد فيه أيون الكروم الثنائي الموجب ويكون مستقراً في الماء النقي . فإنه يتأكسد بسهولة إلى الأيون الثلاثي الموجب في الماء المشبع بالهواء، كذلك يتأكسد إلى الأيون الثلاثي الموجب في الماء المشبع بالهواء . كذلك يتأكسد أيون الحديدوز إلى أيون الحديديك بوجود الهواء .

علماً بأن الحديدوز يكون مستقراً في الماء الخالي من الهواء ومنه يتضح أن قابلية بعض المواد إلى التأكسد التلقائي في المحاليل المائية يعود سببه إلى الأوكسجين المذاب في الماء . وتعزى بطء عمليات الأكسدة بواسطة الأوكسجين في المحلول الحامضي إلى الاختزال الأولي إلى H_2O ، HO_2^- بشكل مركبات وسطية في حالة وجود عوامل مختزلة ذى الكترولون واحد كما يلي :



ويمكن زيادة معدل التأكسد التلقائي لمواد حيوية مختلفة باستعمال عوامل مساعدة مثل أيونات العناصر الانتقالية ، وخاصة أيون النحاس الثنائي الموجب الذى يؤكسد حامض الاسكوربيك ويختزل هو إلى عنصر النحاس الذى يتأكسد تلقائياً بواسطة الأوكسجين المذاب إلى Cu^{2+} وهكذا .

وقد تتكون مركبات الإضافة للأوكسجين مع بعض معقدات الفلزات الانتقالية ، وتوصف هذه المعقدات بأنها تحوى على أيونات O_2 حيث ترتبط إلى ذرة الفلز من خلال تكوين حلقات ثلاثية أو تعمل بشكل جسور لتربط ذرتين أو أكثر من ذرات الفلز ويعد الأوكسجين الجزيئى المرتبط أكثر فعالية من الجزيئة الحرة وهكذا فالمواد المختلفة التى لا تتأكسد مباشرة تحت ظروف معتدلة يمكن أن تتأكسد بسهولة فى وجود مثل هذه المعقدات .

الأكاسيد :-

تسمى مركبات الأوكسجين الثنائية مع العناصر بالأكاسيد وهى مواد مهمة يمكن تصنيفها إلى عدة مجاميع تبعاً لاختلافها وفقاً لطبيعة الرابطة التى تربط الأوكسجين بالعنصر الآخر ومنها :

- 1- الأكاسيد المتعادلة .
- 2- الأكاسيد الحامضية.
- 3- الأكاسيد القاعدية.
- 4- الأكاسيد الامفوتيرية.
- 5- الأكاسيد الأخرى

1- الأكاسيد المتعادلة :-

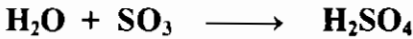
وهى الأكاسيد التى لا تظهر أى قابلية على تكوين الأملاح مع الأحماض أو القواعد وبعض منها حامل نسبياً ومن الأمثلة على ذلك اوكسيد النتروز (N_2O) أول اوكسيد الكربون وغيرها .

2- الأكاسيد الحامضية :-

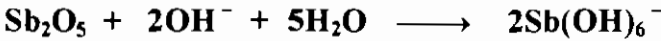
تتفاعل هذه الأكاسيد مع القواعد وتكون الأملاح . ومن الأمثلة على هذه الأكاسيد ثنائي أكسيد الكربون الذي يتفاعل مع المحلول هيدروكسيد الصوديوم ليعطى كربونات الصوديوم كما يلي :



وتذوب هذه الأكاسيد في الماء لتعطى الأحماض ويعتبر ثلاثي أكسيد الكبريت مثالا جيدا لذلك حيث يتحد بسهولة مع الماء مكوناً حامض الكبريتيك . وتستخدم هذه الطريقة في تحضير هذه الحامض صناعياً كما يلي :



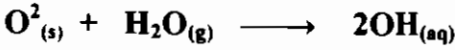
وتسمى الأكاسيد مثل أكسيد الكبريت . وخماسي أكسيد الفسفور بالأكاسيد اللامائية أو الأحماض اللامائية أما أكاسيد الفلزات الأقل كهروموجبية التي لا تذوب في الماء لها القابلية للذوبان في القواعد كما يلي :



ويمكن اعتبار الأكاسيد اللامائية بأنها الناتج المتبقى من نزع الماء عن الحامض الأوكسجيني وهكذا فإذا أزيل الماء من حامض الكبريتيك يعطى ثلاثي أكسيد الكبريت . ومن حامض الكبريتوز يتكون ثنائي أكسيد الكبريت . ومن الأكاسيد الحامضية والحوامض اللامائية الأخرى المهمة السيليكا . ثنائي أكسيد الكربون ثلاثي وخماسي أكسيد النترجين والأكاسيد الهالوجينية ويتضح مما تقدم بأن أكاسيد اللافلزات هي أكاسيد حامضية عادة .

3- الأكاسيد القاعدية :-

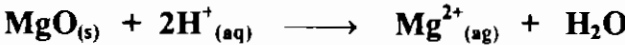
لقد وجد بأن أكاسيد عديدة تتفاعل مع الأحماض وتكون الأملاح ، ولهذا سميت مثل هذه الأكاسيد بالأكاسيد القاعدية ولا توجد هذه الأكاسيد (O^{2-}) فى الماء بأى تركيز ملموس وذلك تحللها المائى :



فعند ذوبان اوكسيد الصوديوم فى الماء يتكون هيدروكسيد الصوديوم حسب المعادلة الآتية :



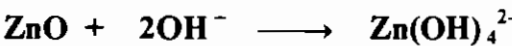
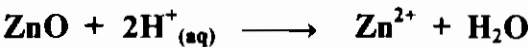
لذلك فإن الأكاسيد الأيونية عبارة عن قواعد لا مائية أما الأكاسيد غير القابلة للذوبان فى الماء فإنها تنوب فى الأحماض المخففة كما فى المثال لآتى :



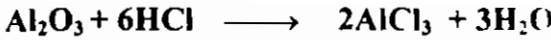
ومن الأمثلة المهمة الأخرى للأكاسيد القاعدية أكاسيد الكالسيوم والحديد . وهكذا يتضح مما تقدم بأن أكاسيد الفلزات تكون دائماً أكاسيد قاعدية .

4- الأكاسيد الامفونيرية :-

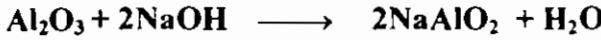
إن هذه الأكاسيد تتبع سلوكاً حامضياً مع القواعد القوية وتكون على شكل قواعد مع الأحماض القوية ، مثال ذلك :



كذلك يتفاعل اوكسيد الألمنيوم مع حامض الهيدروكلوريك مكوناً محلول من كلوريد الألمنيوم . أى أنه يعمل بشكل اوكسيد قاعدى فى المحاليل الحامضية :



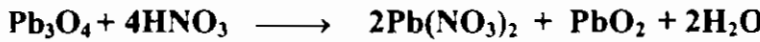
كما أنه يتفاعل مع هيدروكسيد الصوديوم المركز ليعطى الومنيات الصوديوم
أى انه يكون بشكل اوكسيد حامضى فى المحاليل القاعدية :



ومن أمثلة الأخرى للأكاسيد الامفوتيرية أكاسيد الزرنيخ والانتيمونى والقصدير
يروز وأول اوكسيد الرصاص .

5- الاكاسيد الأخرى :-

توجد بعض الاكاسيد التى تظهر بأنها مركبات لأوكسيدين ومن الأمثلة المألوفة
الرصاص الأحمر Pb_3O_4 الذى يظهر بأنه مركب يتكون من PbO , PbO_2 وذلك
من معاملته مع حامض النتريك حيث تتكون نترات الرصاص وثنائى أوكسيد الرصاص
كما هو مبين فى المعادلة الآتية :



ومن الأمثلة الأخرى على هذه الاكاسيد Fe_3O_4 والأوكسيد المشابه للمنجنيز
 Mn_3O ، كما تعتبر الأكاسيد من أهم العناصر ، كما أن خواصها ذات أهمية كبيرة
بالنسبة لتصنيف هذه العناصر وهكذا ، فالبورن ، الكربون ، النتروجين ، الفسفور ،
الكبريت ، السيلينيوم ، التلوريوم ، الكلور ، البروم واليود تكون أكاسيد حامضية بينما
يكون كل من الصونيوم ، البوتاسيوم ، الكالسيوم ، السترونشيوم ، الباريوم ، النحاس ،
الفضة ، الكامبيوم ، الزئبق ، الكوبلت ، النيكل والبلاتين أكاسيد قاعدية .

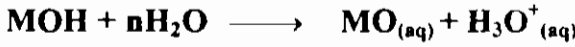
أما الزنك ، الألمنيوم ، القصدير ، الرصاص والذهب فإنها تعطى أكاسيد
أمفوتيرية ويمكن ملاحظة أن العنصر المعين الذى يكون عدة أنواع من
الأكاسيد ، يعتبر الاوكسيد الذى تأخذ فيه ذرة العنصر أعلى حالاتها اكسدتها أكثر
حامضية فالكروم مثلاً يعطى ثلاثة أنواع من الأكاسيد هى CrO الذى يكون
قاعدياً Cr_2O_3 الذى يعد أمفوتيرياً و CrO_3 وهو أوكسيد حامضى .

أيون الهيدروكسيد :-

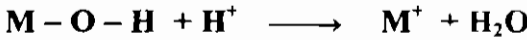
يوجد أيون الهيدروكسيد لمنفر- OH^- فى هيدروكسيدات العناصر ذات الكهروموجبية العالية كالفلزات القلوية وقلزات الاتربة القلوية . وعند تحلل مثل هذه المركبات فى الماء ينتج أيونات الفلز المائى وأيونات الهيدروكسيد المائى كما هو مبين فى المعادلة الآتية :



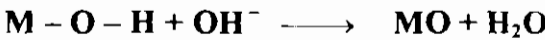
: تعتبر المادة قاعدية قوية وفى حالة كون رابطة فلز - اوكسجين تساهمية فإن التفكك يحدث بدرجات متغيرة كالتى:



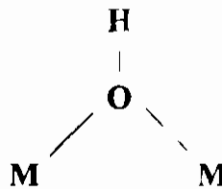
إذ يجب فى هذه الحالة اعتدز المادة حامضية اما الهيدروكسيدات لامفوتيرية فهى تلك المواد التى يمكنها أن تعضى النوعين من التفكك حيث يفضل الأول بوجود حامض قوى :



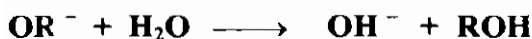
ويفضل الثانى بوجود قاعدة قوية :



ولأيون الهيدروكسيد القابلية على تكوين جسور بين أيونات الفلز وهكذا عند كبير من المركبات للفلزات الانتقالية وغيرها تحتوى على جسور من OH بين ازواج من نرات الفلز مثال ذلك



ويتشابه أيون الهيدروكسيد مع أيونات الالكوكسيد OR التى تعد قواعد أقوى إذ تتحلل فى الحال عند معاملتها مع الماء كما يلى :



وهناك عدد لا بأس به من الكوكسيدات الفلزات تشابه مع هيدروكسيدات الفلزات مثل $\text{Ti}(\text{OH})_4, \text{Ti}(\text{OR})_4$ وهى مركبات فعالة جداً وكلما كانت المجموعة R كبيرة تصبح الخواص الكيميائية لها ذات طبيعة عضوية .

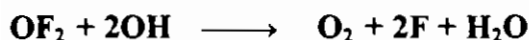
مركبات الأوكسجين :-

كما ذكرنا سابقاً يدخل الأوكسجين فى تكوين عدد كبيراً من المركبات مع جميع العناصر تقريباً وسنذكر هنا بعض الأنواع من المركبات التى يكونها .

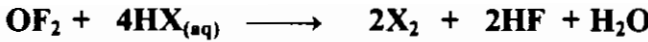
1- ثنائى فلوريد الأوكسجين

يحضر ثنائى فلوريد الأوكسجين (OF_2) بعدة طرق منها : امرار غاز الفلور بسرعة على محلول 2% هيدروكسيد الصوديوم . أو من التحليل الكهربائى لمحلول مائى من KF و HF أو من فعل الفلور على فلوريد البوتاسيوم الرطب . وهو غاز سام نولون أصفر شاحب يغلى عند درجة 145 °م وغير فعال نسبياً حيث يمكن أن يمزج مع الهيدروجين والميثان أو مع أول اوكسيد الكربون بدون حدوث أى تفاعل .

إلا أن تفاعلاً شديداً متفجراً يحدث عند امرار شرارة كهربائية خلال المزيج كما أنه يتفجر فى درجات الحرارة الاعتيادية عندما يمزج من الهالوجينات . ويتحلل بسهولة بواسطة القواعد كما فى المعادنة الآتية :



ويحرر بقية الهالوجينات من أمحاضها أو أملاحها .



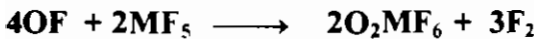
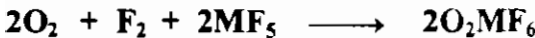
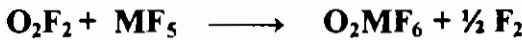
كما يعمل على أكسدة أو فلورة الفلزات اللافلزات ، ويتفاعل مع ازيثون (Xe) ليعطى مزيجاً من الفلوريد والوكسى فلوريد .

2- ثنائى فلوريدثنائى أوكسجين :-

يمثل O_2F_2 مادة صلبة صفراء - برتقالية اللون (درجة انصهارها تساوى 109.7 كلفن) . يتم الحصول عليه بالتفريغ الكهربائى ذى الفولت العالى فى مزيج من الأوكسجين والفلور عند ضغط 10 - 20 ودرجة حرارة 77 - 90 كلفن . وهو يتفكك فى الحالة الغازية إلى الأوكسجين والفلور عند درجة 50 م° . ويعتبر من عوامل الفلورة والأكسدة القوية جداً . وقد استعمل O_2F_2 لأكسدة الأمينات الاليفاتية الأولية للحصول على مركبات النتروزو وهناك فلوريدات أوكسجنية أخرى مثل O_3F_2 , O_4F_2 , $(\text{OOF})_n$ إلا أنه لم يتم الحصول عليها بصورة نقيه ومقنعة تماماً .

3- أيون ثنائى اوكسجينيل الموجب :-

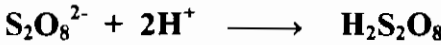
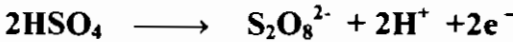
توجد مركبات معروفة تحتوى على أيونات O_2^+ فمثلاً يتفاعل سداسى فلوريد البلاتين مع الأوكسجين ليعطى مادة صلبة برتقالية اللون من O_2PtF_6 تتشابه مع K_2PtF_6 ويمكن تحضير المركبات ذات الصيغة العامة O_2MF_6 (حيث إن $\text{Sb} , \text{As} , \text{P} = \text{M}$) بعدة طرق مختلفة منها :



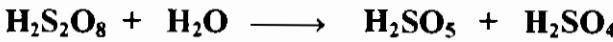
وقد وجد أن أيون O_2^4 بارا مغناطيسي كما هو متوقع ، وحسب ما أظهرت الدراسات الطيفية فإن مسافة $O - O$ في O_2^+ تساوي 1.12 انجستروم

4- بيروكسيد الهيدروجين :-

يحضر بيروكسيد الهيدروجين (H_2O_2) من التحلل الكهربائي لمحاليل حامض الكبريتيك أو محاليل الحامض مع كبريتات الأمونيوم باستخدام أقطاب من البلاتين وكثافة تيار مرتفعة ومن المعتقد إن التفاعل يتم كالأتي حيث يتكون حامض براكسو ثنائي كبريتيك .



وتتم عملية التحلل الكهربائي عند درجة حرارة منخفضة جداً لمنع التحلل المائي للحامض الناتج بمجرد تكونه كمايلي :

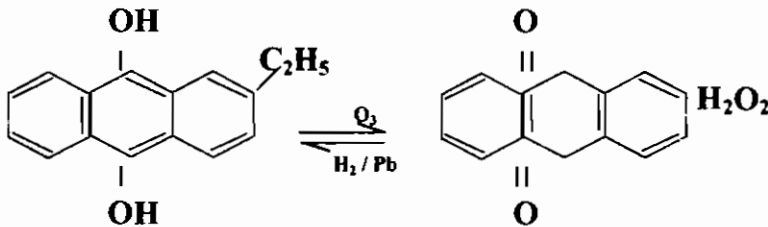


وبمجرد أن يصل تركيز $H_2S_2O_8$ في خلية التحليل الكهربائي إلى حد معين يوقف امرار التيار الكهربائي وترفع درجة الحرارة حيث يتحلل الحامض معطياً H_2SO_4 الذي يتحلل بدورة كالاتي :



ثم يقطر بيروكسيد الهيدروجين تحت ضغط منخفض . ويمكن تركيز المحلول تحت ضغط مخلخل للحصول على محاليل مركزة 90 - 99 % . ويعاد التقطير تحت ضغط مخلخل بوجود بيروفوسفات الصوديوم التي تمنع التأثير المساعد لأيونات الفلزات والتي تسبب تحلل بيروكسيد الهيدروجين .

وهناك طرق أخرى للحصول على بيروكسيد الهيدروجين ، مثل الأكسدة الذاتية للانثراكوينول (مثل 2- اثيل انثراكوينول) وذلك في دورة مستمرة حيث يستخدم الهيدروجين في احتزال الكيتون الناتج بوجود البلانيوم كعامل مساعد ثم يستخلص الحامض من السائل العضوي بطريقة التيار المعاكس . وتعتبر الطريقة رخصية لأنها لا تتطلب إلا الهيدروجين والهواء والماء كمواد اولية :

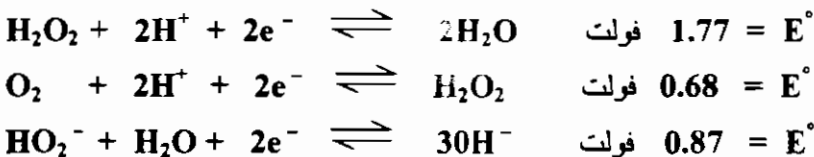


وكذلك يحضر من معادلة بعض بيروكسيدات الفلزات مع الأحماض مثل استعمال بيروكسيد الباريوم لهذا الغرض.

ووجد أن بيروكسيد الهيدروجين النقى عبارة عن سائل أزرق شاحب يغلى عند درجة 152.1 م° ويتجمد عند درجة - 0.89 م° وهو يشابه الماء في خواصه الفيزيائية من عدة نواح وفي المحلول المائي المخفف يعتبر أكثر حامضية من الماء كما يلي :



ويمكن تلخيص كيمياء الأكسدة والاختزال لمحلول بيروكسيد الهيدروجين المائي بالمعادلات الآتية :



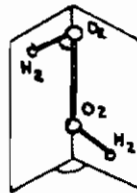
ويلاحظ من هذه المعادلات أن بيروكسيد الهيدروجين عامل مؤكسد قوى في المحاليل الحامضية أو القاعدية . ويسك كعامل مختزل فقط مع العوامل المؤكسدة القوية جداً مثل أيون البرمجنات MnO_4^- والكلور وغير ذلك . كما هو مبين في المعادلة الآتية .



وقد وجدت هذه التفاعلات باستخدام H_2O_2 بأن الأوكسجين المتحرر ينتج من بيروكسيد الهيدروجين وليس من الماء مما يدعو للقول بأن العوامل المؤكسدة المذكور لا تحطم روابط $\text{O}-\text{O}$ بل تزيل الألكترونات فقط .

وتستعمل محاليل بيروكسيد الهيدروجين المخففة (30%) بدرجة واسعة بشكل عوامل مؤكسدة وتكون عملية الأكسدة في المحلول الحامضى بطيئة إلا أنها تحدث بسرعة في المحلول القاعدي لذلك يمكن التخلص من الزيادة من H_2O_2 بواسطة التسخين في المحلول القاعدي .

وتمثل بنية H_2O_2 بشكل HOOH حيث لا تكون الذرات الأربعة في مستوى واحد وفي الحالة البلورية تكون الزاوية ثنائية السطوح أعلى قليلاً من 90 درجة وترتبط كل ذرة أوكسجين بثلاثة روابط هيدروجينية إلى ثلاثة جزيئات أخرى . أما في حالة البخار فإن الزاوية تتغير إلى 111.5 درجة في حين تكون بقية الحدود الأخرى غير حساسة جداً . فمسافة $\text{O}-\text{O}$ مثلاً تكون أقل قليلاً في الحالة البلورية مما هي عليه في البخار كما بالشكل التالي :



5- البيروكسيدات :-

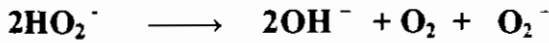
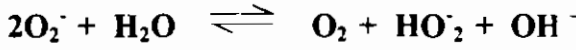
إن البيروكسيدات التي تحتوى على أيونات O_2^{2-} معروفة للفلزات القلوية . الكروم السترونتيوم والباريوم . يحضر بيروكسيد الصوديوم تجارياً من أكسدة الصوديوم بواسطة الهواء أولاً إلى Na_2O إلى Na_2O_2 وهو مسحوق أصفر شديد التميع وثابت حرارياً إلى درجة 500 م° ويحضر بيروكسيد الباريوم (الذى كان يستعمل لتحضير بيروكسيد الهيدروجين المدعم من معامته مع حامض الكبريتيك) من تسخين اوكسيد الباريوم فى الهواء عند درجة حرار تقل عن 600 م° لأنه يتفكك عند درجة حرارة أعلى من ذلك .

وهناك عدة أنواع من البيروكسيدات أهمها البيروكسيدات الأيونية التي تتفاعل مع الماء الأحماض المخففة لتعطى بيروكسيد هيدروجين . وهى جميعاً عوامل مؤكسدة قوية تعمل على تحويل جميع المركبات العضوية إلى الكربونات حتى عند درجات حرارة المعتدلة . كذلك تعمل البيروكسيدات بشكل عوامل مختزلة عند تفاعلها مع العوامل المؤكسدة القوية مثل النرمنجات ويكون عدد من الفلزات الكهروموجية . مثل المغنيسيوم واللاتانتات وأيون اليورنيل . البيروكسيدات وهى متوسطة فى خواصها بين البيروكسيدات الأيونية والبيروكسيدات التساهمية التي تكونها الفلزات مثل الزنك والكاميوم والزنثيق .

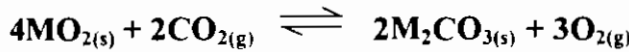
6- فوق الاكاسيد :-

إن تفاعل الأوكسجين تحت الضغط الجوى العادى تقريباً مع البوتاسيوم والربديوم والسيزيوم يعطى مواد صلبة متبلورة ذات لون أصفر إلى برتقالى لها الصيغة العامة MO_2 ويمكن الحصول على NaO_2 فقط من تفاعل بيروكسيد الصوديوم مع الأوكسجين تحت 300 ضغط جوى ودرجة 500 م° .

توجد فوق الأكاسيد لفلزات التربة القلوية والزنك والكاميوم بتركيز قليلة فقط بشكل محاليل صلبة في البيروكسيدات . وتعتبر فوق الأكاسيد من العوامل المؤكسدة القوية جداً حيث تتفاعل بشدة مع الماء . كما هو مبين في المعادلة الآتية .



ويستعمل تفاعل فوق الأكاسيد الذي يشتمل على تكون المركب الوسطى بيروكسوكاربونات لإزالة ثنائي اوكسيد الكربون وإعادة تكوين الأوكسجين في الأنظمة المغلقة ويمثل التفاعل الكلى بالمعادلة الآتية :



وتعد هذه الأكاسيد مواد بارامغناطيسية مما يتفق ووجود الأيون ، كما أن طول الرابطة أكبر من عالية في جزيئة الأوكسجين إذ يتفق ذلك مع وجود الإلكترون الإضافي في أوربتال π^* مقارنة جزيئة الأوكسجين .

7- الأوزونيدات :-

عند معاملة هيدروكسيدات البوتاسيوم والريديوم والسيزيوم الصلبة مع الأوزون تتكون مواد تختلف عن البيروكسيدات وفوق الأكاسيد تسمى الأوزونيدات :



ويكون اوزونيد البوتاسيوم بلورات ذات لون برتقالي - احمر تتفكك ببطء إلى فوق أوكسيد البوتاسيوم والأوكسجين . ويعتبر أيون الأوزونيد بارامغناطيسياً حيث يحتوى على إلكترون غير مزدوج واحد . وهناك براهين تؤكد أن أيون الأوزونيد يتكون عند تفكك بيروكسيد الهيدروجين في المحلول القاعدي .

المركبات التساهمية والكيمياء الفراغية للأوكسجين :-

1- العدد التناسقي الثنائي :-

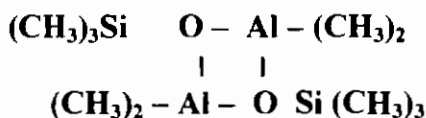
تحتوى معظم مركبات الأوكسجين على ذرة الأوكسجين ذات التناسق الثنائي ، حيث تكون هذه الذرة رابطتان أحاديتان مع الذرات الأخرى كما انها تحتوى على زوجين غير مشتركين من الالكترونات فى الغلاف التكافؤى . وتشمل مثل هذه المركبات الماء. الكحولات الايثرات والاكاسيدى التساهمية المختلفة . وفى حالات التناسق الثنائى البسيط عندما تتصل ذرة أوكسجين برابطتين تساهميتين احاديتين تكون المجموعة $X - O - X$ منحنية دائماً وتتراوح الزوايا بين 104.5 درجة فى الماء إلى 111 درجة فى $(CH_3)_2 O$ ثنائى مثيل الايثر .

وفى معظم الحالات عندما تحوى ذرة أو مجموعة X فيها على مدارات d عادة لها القدرة على التداخل مع مدارات ازواج الالكتروت منفردة العائدة لذرة الأوكسجين فإن روابط $X - O$ تتغلب عليها عندئذ صفات روابط π وينتج عن هذا التداخل قصر روابط $X - O$ وارتفاع قيمة زاوية $X - O - X$ ومن امثلتها الزيادة فى الايثر $(C_6H_5)_2O$ 124 درجة وزاوية $Si - O - Si$ فى الكوارتز التى تساوى 142 درجة ، وتكون الزاوية فى حالة $H_3Si - O - SiH_3$ أكبر من 150 درجة .

2- العدد التناسقى الثالث :-

إذا تم اتصال الأوكسجين بغيرها من الذرات أو المجموعات بثلاث ، روابط تساهمية فإن مركبات الأوكسجين فى هذه الحالة غالباً ما تأخذ الشكل الهرمى أو الشكل المستوى فى بعض الاحيان ويتمثل النوع الهرمى بأيونات الاوكزنيوم H_3O ، R_2OH^+ ، ROH_2^+ ، R_3O والمركبات المعقدة مثل $(C_2H_5)_2OBF_3$ وتكوين أيونات الاوكزونيوم يشابة تكوين أيونات الامونيوم مثل NH_4^+ . RNH_3^+ ... R_4N^+ ولما كان الأوكسجين أقل قاعدية من النتروجين لذلك كون أيونات الاوكوزيوم أقل استقرار .

ويعتبر وجود التناسق المستوى نادراً وقد يعزى بصورة عامة إلى تداخل زوج الإلكترونات غير المشترك للأوكسجين مع مدارات π المناسبة مثال ذلك المركب الآتى :



وفيه نرى الوابط الثلاثة لارتباط الأوكسجين واقعة في مستوى واحد أو تقريباً من ذلك تحتوى الاستيئات القاعدية لبعض الفلزات ثلاثية التكافؤ على الأيون الموجب مثل المنجيز ، الكروم الروثيوم أو الحديد) بحيث يحيط مثلث ذرات الفلز بذرة الأوكسجين المركزية كذلك يوجد الشكل المستوي لمجموعة Hg_3O في أيون $[(\text{CH}_3\text{Hg})_3\text{O}]^+$.

3- العدد التناسقى الرابع :-

بالرغم من إن اتصال الأوكسجين بأربع روابط تساهمية غير شائع إلا أن هناك عدد من المركبات المعروفة من هذا النوع . فبعض الأكاسيد الأيونية أو الأيونية جزيئاً مثل PbO تأخذ مثل هذا العدد التناسقى وفى بعض الحالات تشكل مركز للمركبات المعقدة متعددة المراكز التسى من أمثلتها $4\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$. Mg_4OBr_6 . $\text{Cu}_4\text{OCl}_6(\text{Ph}_3\text{PO})_4$ وكذلك مركبات مثل $\text{M}_4\text{O}(\text{OOCR})_6$ (M = بريليوم أو زنك) .

4- التناسق الاحادى والاكسجين ذو الترابط المضاعف :-

إضافة لمركبات الأوكسجين التى سبق ذكرها والتى تتصل ذرة الأوكسجين فيها بغيرها من الذرات أو المجموعات برابطة أحادية من نوع سجما هناك عدد لا حصر له من المركبات تحتوى مجموعة XO حيث تتغير فيها رتبة رابطة مجموعة XO من

واحد كما في أكاسيد الامين $\text{N}:\ddot{\text{O}}:$ وخلال درجات مختلفة من ترابط π يصل إلى رتبة رابطة كلية تساوى 2 أو أكثر قليلاً

ويحدث ترابط π البسيط في الكيتونات حيث تتكون رابطة من سجما ورابطة من نوع π عمودية على مستوى الجزيئية وهناك في معظم المركبات اللاعضوية مثل R_3AsO , R_3PO وأيونات رباعية السطوح مثل MnO_4^- , ClO_4^- , PO_4^{3-} أو بعض المجاميع مثل $\text{O}_5\text{Cl}_4\text{O}_2$ فرصة لحدوث اثنين من تداخلات π بين O . X الجزيئية أو الأيون ذا شكل معين بحيث يجب أن تنتج عنه تداخلات من نوع π متساوية الدرجة .

5- تكوين السلاسل :-

كما في حالة النتروجين يحدث تكوين السلاسل بدرجة محدودة جداً ففى البيروكسيدات وفوق الأكاسيد هناك ذرتان متتاليتان من الأوكسجين وتوجد سلاسل مكونة من ثلاثة ذرات أوكسجين فى الاوزون وأيون الاوزونيد وجزيئات أخرى قليلة فقط ولا تتوفر معلومات لوجود سلاسل أطول من ذلك

الكبريت :-

عرف الكبريت منذ زمن بعيد جداً واعتبر بكونه الأساس فى حدوث اللهب . وقد استعمل بخار الكبريت المحترق لقصر الملابس وكذلك فى الطب . كما استعمل أيضاً بشكل مسحوق البارود حيث ادخل إلى أوروبا فى بداية القرن الرابع عشر ويعتقد بأن الغرب قد حصل على معلومات عن استعماله فى الأسلحة من مصادر عربية .

وجوده وطرق تحضيره :-

ينتشر الكبريت بدرجة واسعة فى مناطق عديدة من العالم كعنصر حر وبشكل غازات كبريتيد الهيدروجين وثنائى اوكسيد الكبريت كما يوجد فى عدد كبير جداً من

خامات الفلزات الكبريتيدية وأشكال متعددة من الكبريتات مثل الجبسوم وكبريات المغنيسيوم وغيرها .

وتعتبر طريقة (فراش) من أهم طرق استخراج الكبريت من باطن الأرض وهي تتضمن ضغط الماء فوق الساخن على تجمعات الكبريت بما يؤدي إلى انصهارها ومرورها من خلال أنابيب إلى السطح بشكل رغوة تنتج من مرور تيار من الهواء .

ويكون الكبريت الناتج من هذه الطريقة ذا نقاوة عالية جداً ولا يحتاج إلى أى تنقية إضافية في معظم الأغراض التي يستخدم فيها . غير أنه من الممكن تنقيته باستخدام عملية التقطير المكرر بوجود تيار من ثاني اوكسيد الكربون .

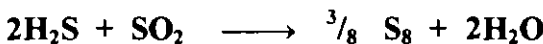
ويحضر الكبريت في الوقت الحاضر من اختزال ثنائي اوكسيد الكبريت بواسطة الكربون الآتية :



إذ تتم هذه العملية عند درجة 1100 °م . والتفاعل طارد للحرارة لذلك فإنه لا يحتاج إلى أى حرارة خارجية لاستمراره .

ويتم الحصول على الكبريت أيضاً من غاز كبريتيد الهيدروجين الموجود في الغازات الطبيعية وذلك لأنه من الضروري إزالة غاز H_2O قبل استعمال هذه الغازات في الصناعة وغيرها فإذا كانت كميات H_2S قليلة فإنها تزال بالطريقة المصممة عملية الترطيب . في حين تستخدم عملية الاكسدة المحفزة بواسطة الأوكسجين للتركيز العالية منه .

ويكون تفاعل الأكسدة والاختزال هذا معتمداً بدرجة كبيرة على الحرارة . فعند درجة أقل من 350 °م لا يحدث التفاعل بسرعة كافية . لذلك تستخدم محفزات مسامية (مثل تفاعل أوكسيد الالمنيوم واوكسيد الحديدك) وتشمل عملية كلارس على تفاعل كبريتيد الهيدروجين مع الأوكسجين بنسب متساوية فى غرف احتراق خاصة لذلك ينتج عنها 70% من الكبريت . أما الكميات المتبقية SO_2 , H_2S من التفاعل الأول فإنها تمرر خلال أفران تحتوى على المحفزات . وهكذا ينتج الكبريت من العملية بنسبة 92 – 94 %



بنيات عنصر الكبريت:-

يعرف الكبريت بعدد كبير من الصور التركيبية (Allotropes) والعلاقة بينها معقدة نوعا ما وغير أكيدة فى بعض الحالات ومن أهم الصور المعروفة للكبريت هي :

أولاً : الكبريت الصلب Solid Sulphur :-

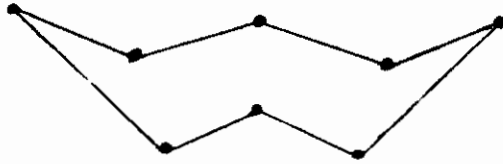
يحتوى جميع الكبريت المتبلور أما : (أ) حلقات من الكبريت قد تتكون من ستة ، ثمانية ، عشرة أو اثنا عشر ذرة كبريت وعندها تسمى بكبريت حلقى سداسى ، حلقى ثمانى ألخ أو (ب) سلاسل من ذرات الكبريت تسمى بالكبريت السلسلى (Catenasulphur) أو S_n

(أ) الكبريت الحلقى الثمانى (Cyclooctasulphur) :-

يعد هذا الشكل من أكثر الأنواع شيوعاً للكبريتة وله ثلاثة صور بلورية تأصلية :

1- الكبريت المعينى (S_8) :

وهو الصورة الأكثر استقرار حرارياً ديناميكياً ويوجد بشكل بلورات صفراء كبيرة فى المناطق البركانية ويأخذ البنية لمعينة فى الشكل التالى . إذ تتكون جزيئات S_8 من حلقات ثمانية متعرجة (Staggered) مع معدل طول رابطة S - S مسار 2.037 أنجستروم ومعدل زاوية S - S - S مساو إلى 107.48° و زاوية ثنائى السطوح المساوية 99.16° . ويمكن الحصول على الكبريت المعينى من المحاليل (تحتوى البلورات فى هذه الحالة على جزيئات من المنذيب) أو من الأشكال للكبريت . وهو الشكل الوحيد الذى يكون ثابتاً درجة الحرارة الاعتيادية .



2- الكبريت احادى الميل (S_8) :-

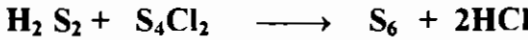
يتكون هذا النوع من تبلور منصهر الكبريت أو من تحول الكبريت المعينى عند درجة 95.4° م وتكون عملية التحول بطيئة جداً إلا أنه يمكن تعجيلها بالتسخين السريع من صهر الكبريت عند درجة انصهار S_8 (112.8) وينصهر S_8 عند درجة 119° م كما يحدث له أيضاً تحول إلى S_8 إلا أنه من الممكن الحفاظ على ثمانية الذرة كما فى حالة S_8 غيران ترتيبها يختلف عما هو عليه فى S_7 .

3- الكبريت المنشورى احادى الميل (S_7)

تتكون بلورات منشورية احادية الميل (Monoclinic) من S_8 بالتبريد البطئ لمنصهر الكبريت المسخن إلى درجة 150° م أو من التبريد الفجائى لمحاليل الكبريت الساخنة مع الكحولات أو الهيدروكربونات أو ثنائى كبريتيد الكاربون ينصهر كبريت S_8 عند درجة 106.8° م ويتحول ببطء إلى S_7 و/أو S_8 .

(ب) الكبريت الحلقى السداسى S_6 (Cyclohexasulphur) :-

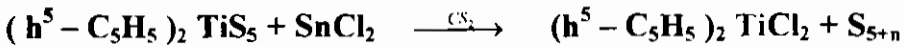
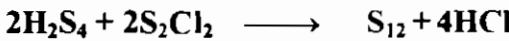
وهو الكبريت الموشورى السداسى المنتظم (S_6) يتم الحصول عليه من إضافة حامض الهيدوركلوريك المركز إلى محاليل الثايوكبرينات ($S_2O_3^{2-}$) عند درجة 10 °م حيث تتكون أولاً سلاسل مفتوحة من متعدد الثايونات (Polythionate chains) ثم تتحول إلى حلقات من الكبريت السداسى (S_6) يستخلص بعدها الراسب بواسطة البنزين أو الطولوين ويتبلر ليعطى بلورات ذات لون برتقالى ويمكن تحضير S_6 أيضاً من تفاعل السلفانات (Sulphanes) مع كلوروسلفان (Chlorosulphane) حسب المعادلة الآتية .



وهو يتفكك بسرعة كما أنه أكثر فعالية من الكبريت الحلقى الثمانى (S_8) نظراً للتوتر الشديد الواقع على الحلقة .

(ج) الصور الأخرى للكبريت الحلقى :-

من تفاعلات كلوريدات الكبريت مع السلفان أو مع مركبات مثل $(h^5 - C_5H_5)_2 TiS_5$ التى تحتوى على سلسلة من خمسة ذرات كبريت ويمكن الحصول على صور تركيبية للكبريت غير مستقرة ثرمودايناميكياً تحتوى على حلقات مكونة من سبعة ، تسعة ، عشرة ، وأثنا عشر ذرة كبريت مثال ذلك :



ولهذه الأنواع من الكبريت الخواص الآتية :

- S_7 ذو لون شديد الصفرة درجة انصهاره تساوى 39°م ويتبلر إلى سائل لزج عند درجة 45 °م تقريباً .
- S_8 ذو لون شديد الصفرة أكثر استقراراً من الكبريت الحلقى السداسى S_{10} ذو لون شديد الصفرة يتبلر إلى سائل لزج عند درجة حرارة أعلى من 60 °م

• S_{12} نولون اصفر شاحب ينصهر عند درجة 145 م°

ولجدول التالي يبين الصور التركيبية للكبريت :

بعض القياسات الأخرى	عدد الذرات التي تحتويها الخلية	ابعاد الخلية انجستروم	الصورة	
$A^{\circ} 0.018 \pm 2.057 = d$ $\Gamma^{\circ} 6 \pm 10.2 = B$ $\Gamma^{\circ} 5 \pm 74.5 = \gamma$	18	$10.82 = a$ $4.28 = c$	منشور سداسي منتظم	حلقة S_6
$9^{\circ} 0 = \gamma = \beta = \alpha$	122	$21.77 = a$ $20.97 = b$ $6.09 = c$	معيني	حلقة S_7
$A^{\circ} 0.002 \pm 2.060 = d$ $0^{\circ} .5 \ 108.0 = \beta$ $0^{\circ} .5 \pm 98.7 = \gamma$	8	$12.87 = b$ $24.49 = c$	معيني S_8	
$A^{\circ} 2.063 = d$ $9^{\circ} 6.7 = \beta$	48	$11.04 = a$ $10.98 = b$ $10.92 = c$	احادي الميل S_8	حلقة S_8
$9^{\circ} 1.7 \beta$	64	$13.88 = a$ $14.12 = b$ $9.26 = c$	احادي الميل S_8	حلقة S_9
-	-	$12.7 = a$ $7 \sim = b$ $10 \sim = c$	احادي الميل	حلقة S_{10}
$A \ 2.005 = d$ $1 \ 106.5 = \beta$ $8 \ 7.5 = \alpha$	24	$4.73 = a$ $9.10 = b$ $14.57 = c$	معيني	حلقة S_{12}

(د) الكبريت السلسى :-

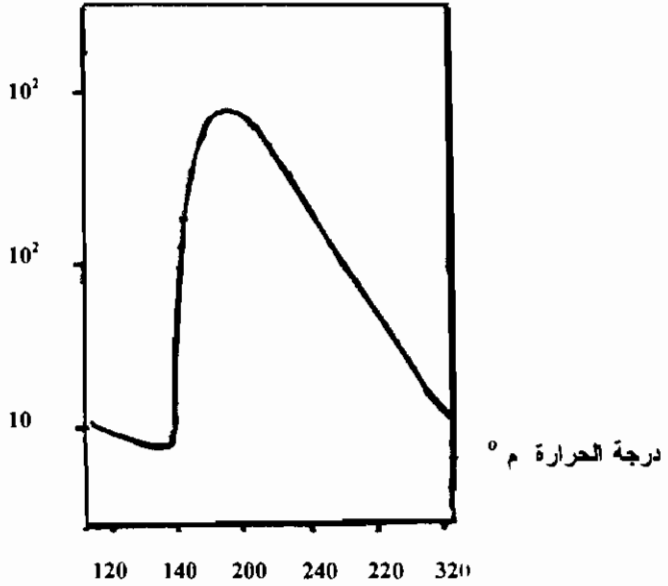
يمكن الحصول على الكبريت المطاط (**Plastic sulphur**) عند سكب منصهر الكبريت فى ماء مثلج ، كما يمكن أن يحضر بشكل ألياف طويلة من تسخين الكبريت المهيئ S_8 فى النتروجين عند درجة 300 °م ولمدة خمس دقائق فقط إذ تحتوى هذه الألياف على سلاسل لولبية من ذرات الكبريت وبعكس بقية صور الكبريت الكاربون ، وهو يحتوى على وحدات من الكبريت الحلقى الثمانى كما إنه يتحول ببطء إلى الكبريت المعينى .

ثانياً : الكبريت السائل (**Liquid sulphur**) :-

عند انصهار الكبريت الحلقى الثمانى (S_8) فإنه يعطى سائل اصفر شفاف غير لزج حيث يصبح بنى اللونه ويزداد لزوجة عند درجة حرارة اعلى من 166 °م وتصل اللزوجة إلى غايتها حوالى 300 °م تقريباً ثم تقل بعد ذلك إلى أن يغلى بدرجة 444.6 °م ويصبح الكبريت مرة ثانية سائل غير لزج ذو لون احمر غامق وتبقى حلقات S_8 إلى درجة حرارة 193 °م ويعزى التغير فى اللزوجة إلى تكسر الحلقات بالتسخين وتكوين سلاسل من ذرات الكبريت .

وقد أظهرت دراسة يزونانس البرم الالكترونى (ESR) وجود نهايات من الجذور (Radicals) فى هذه السلاسل من الكبريت المنصهر عند درجة حرارة اعلى من 160 °م يصل تركيزها إلى 6×10^{-3} مول لكل لتر عند درجة 300 °م إذ تعمل هذا الجذور على مهاجمة الحلقات والسلاسل الأخرى لتعطى سلاسل أطول وقد افترض أن اكبر معدل طولى يصل إلى 5 - 8 ذرة عند درجة حرارة 200 °م تقريباً حيث تكون اللزوجة اعلى ما يمكن كما هو مبين فى الشكل التالى :

النزوجة



اعتماد النزوجة على درجة الحرارة لسائل الكبريت

الكبريت غير المتبلور والكبريت الغروي أو كبريت S :-

يعرف الشكل غير المتبلور للكبريت باسم الكبريت الأبيض وهو ينتج بعد عملية استخلاص الكبريت بواسطة ثنائي كبريتيد الكربون كما يمكن الحصول عليه تعريض محلول من الكبريت في ثنائي كبريتيد الكربون للضوء وكذلك من فعل الماء على الكلوريد الكبريت لا ينوب هذا النوع في ثنائي كبريتيد الكربون .

أما الكبريت الغروي أو كبريت S فيمكن الحصول عليه بعدة طرق . منها امرار كبريتيد الهيدروجين على محلول مائي منبع من ثنائي اوكسيد الكبريت عند درجة صفر منوى أو من سكب محلول كحولى للكبريت فى الماء أو من مزيج محلول مسن ثايو كبريتات الصوديوم مع ضعف حجمه من حامض الهيدروكلوريك المركز ثم تبريد المزيج إلى درجة 10 م° والكبريت الغروي عبارة عن محلول اصفر شفاف يحتوى على دقائق من جسيمات الكبريت فى المحلول الغروي .

ومن ناحية أخرى عند تميؤ محلول خماسى كبريتيد الصوديوم يترسب الكبريت بشكل قابل للنويان فى ثنائى كبريتيد الكاربون إذ يسمى بحليب الكبريت (Milk of sulphur) وهو أبيض اللون تقريباً يتحول إلى الكبريت المعينى عند تركه فى درجات الحرارة الاعتيادية إلا أن هذه العملية تحتاج إلى عدة سنوات حتى تتم .

ثالثاً : بخار الكبريت (Sulphur vapour) :-

إضافة إلى الكبريت الحلقى الثمانى (S_8) يحتوى بخار الكبريت على مجموعات من S_n فى حالة اتزان تعتمد على درجة الحرارة وتشمل درجات الحرارة العالية على وجود جزيئات S_2 أما عند درجات حرارة اعلى من 2200° م تقريباً وتحت ضغط 10 سم فإن الكبريت يوجد بشكل نرات مفردة ويمكن معاملة جزيئات S_2 مع سائل النتروجين لتعطى مادة صلبة ملونة غير مستقرة فوق درجة 80° م تحتوى على جزيئات S_2 . وتحتوى هذه المواد الصلبة على زوج من إلكترونات المفردة (تشابه O_2) إذ يفسر طيف الامتصاص الالكترونى لها فى المنطقة المرئية اللون الأزرق الغامق لبخار الكبريت الساخن .

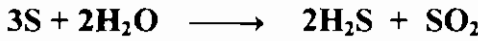
خواص واستعمالات الكبريت :-

الكبريت عبارة عن مادة صلبة صفراء اللون عديم الطعم والرائحة وبخاره سام بالنسبة الفطريات وغيرها . وهورئى التوصيل للحرارة وغير قابل لتوصل الكهربائية ولا ينوب فى الماء كما أنه ذو قابلية نويان قليلة جداً فى الكحولات والايثرات إلا أنه ينوب بسهولة فى ثنائى كبريتيد الكاربون .

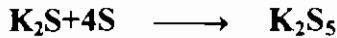
ويحترق الكبريت فى الهواء معطياً لهباً أزرقاً يتكون من مزيج من ثنائى اوكسيد الكبريت وكميات قليلة من ثلاثى اوكسيد الكبريت . وقد يتكون مزيج متفجر من خلط الكبريت بالمواد الغنية بأوكسجين . ويتحد الكبريت بصورة مباشرة مع الكاربون

والفسفور والزرنيخ ومع معظم الفلزات حيث تتكون الكبريتيدات عند تسخين هذه العناصر معه .

وكذلك تتفاعل الهالوجينات مع الكبريت مكونه مركبات مختلفة من هاليدات الكبريت ولا يتفاعل الكبريت مع الماء البارد إلا أنه عند أمرار تير من بخار الماء على الكبريت فى درجة غليانه تتكون كميات قليلة من كبريتيد الهيدروجين وثنائى اوكسيد الكبريت كما هو مبين فى المعادلة الآتية :



كما أنه لا يتفاعل مع الأحماض حيث لا يمكنها أكسدته ولكنه يتأكسد بسهولة بواسطة حامض الكبريتيك المركز أو حامض النتريك المركز ليعطى ثنائى اوكسيد الكبريت ويذوب فى محاليل القواعد القوية إذ يتفاعل معها مكوناً الكبريتيدات والثايوكبريتات مثال ذلك :



ويستخدم الكبريت بدرجة واسعة فى تخضير حامض الكبريتيك (حيث يستعمل أكثره 80% من إنتاج الكبريت فى صناعة الحامض) كما يستعمل لتحضير ثنائى اوكسيد الكبريت المستخدم فى عمليات قصر الأقمشة الصوفية ولتحضير الكبريتيدات التى تستخدم لعمليات قصر ألياف الخشب وإزالة اللجنين (lignin) فى صناعة عجينة الخشب لعمل الورق وكذلك لتحضير ثنائى كبريتيد الكاربون وغيره من الكبريتيدات ويستعمل الكبريت النقى فى صناعات أخرى عديدة مثل الأصباغ الزرقاء وطلاء الميناء Enamel وكمبيد للحشرات كما نه استعملات واسعة فى صناعات الكيمياء العضوية والعقاقير الطبية .

مركبات الكبريت :-

تسمى عناصر المجموعة السادسة (باستثناء الأوكسجين) الشالكوجينات (Chalcogens) إذ أنها أقل كهروسلبية من الأوكسجين إلا أنها تكون مركبات مع معظم العناصر التي يتفاعل معها الأوكسجين تقريباً ويمكن تصنيف مثل هذه المركبات بالطريقة العامة نفسها لتصنيف الأكاسيد أى أنها تكون شبكات أيونية مع الفلزات الكهروموجبة وتعطى جزيئات كبيرة جداً من الفلزات الأكثر سلبية .

وبما أن هذه العناصر أقل كهروسلبية من الأوكسجين لذلك تكون الخاصية الأيونية للروابط التي تكونها أقل مما هي عليه فى حالة الأكاسيد وتعطى اللافلزات مجموعات جزيئية مكونة من جزيئة واحدة $(M_2 = M)$ الكبريت ، السليونيوم ، أو التلوريوم) أو مجاميع متبلورة مثل P_4S_{10} ولا تظهر عناصر الشالكوجينات صيغ مشابهة للأكاسيد فعلى سبيل المثال يكون الحديد ثلاثة أنواع من الأكاسيد ، Fe_3O_4 ، FeO ، Fe_2O_3 ونوعان من الكبريتيدات FeS ، FeS_2 حيث يلاحظ أن صيغة واحدة فقط تشابه صيغة الاوكسيد .

(1) الكبريتيدات :-

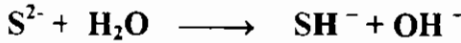
يوجد نوعان رئيسان من الكبريتيدات وهما الكبريتيدات الأيونية وكبريتيدات العناصر الفلزية الاخرى .

أولاً : الكبريتيدات الأيونية (Ionic sulphides) :-

تكون الفلزات القلوية وفلزات الأتربة القلوية فقط كبريتيدات أيونية هى الكبريتيدات الوحيدة التى تنوب فى الماء ولبلوراتها شبكة بلورية بسيطة فمثلاً تكون كبريتيدات الفلزات القلوية شبكة معاكسة لشبكة الفلوريت (Antifluorite Lattice) وتتبلور كبريتيدات فلزات الاتربة القلوية و بشكل شبكة

الملح الصخري (Rock Salt lattice) ويعود سبب وجود أيونات SH^- أساساً في محاليلها المائية لا انخفاض ثابت التفكك الثانى لكبريتيد الهيدروجين .

أما أيونات الكبريتيد S^{2-} فإنها توجد في المحاليل القاعدية المركزة ولا يمكن الكشف عن وجودها في محاليل ذات تراكيز أقل من 8 مولارى هيدروكسيد الصوديوم وذلك بسبب تكون أيون SH^- حسب المعادلة الآتية :



ويمكن الحصول على أيونات متعددة الكبريتيد (Polysulphide) من إذابة الكبريت في محاليل مائية لكبريتيدات الفلزات القلوية أو فلزات الأتربة أو بالتفاعل المباشر للعناصر أو من تفاعل محاليل الامونيا الفلزية مع الكبريت .

ثانياً : الكبريتيدات الفلزية (Metallic sulphide) :-

بما أن الكبريت يتفاعل مع معظم الفلزات بنسب متفاوتة ، لذلك وجدت مركبات مختلفة في الطبيعة وقد حضرت أيضاً في المعامل ومن أجد الاختلافات بين كبريتيدات فلزات العناصر الرئيسية وكبريتيدات الفلزات الانتقالية هو انعدام ثبات المركبات الأخيرة بالنسبة لتحلل المائي . وقد اتضح أنه مع زيادة الشحنة الموجبة للأيونات الموجبة ذات ترتيب S^2p^6 في كبريتيدات الفلزات الرئيسية .

وتتناقص قابلية الذوبان ويمكن أن يعزى ذلك إلى استقطاب أيون الكبريتيد وبالتالي ازدياد الصفات التساهمية للمركب . تمتلك كبريتيدات الأيونات الموجبة ذات ترتيب d^{10} ناتج ذوبان أقل من فلزات S^2p^6 ويوضح هذا بفرضية المنح الإلكتروني العكسي من مدارات d للأيون الموجب إلى مدارات d الفارغة في الكبريت ومن وجهة نظر البنية الهندسية ، تفضل الأيونات الموجبة الكبيرة ذات الشحنة الكهربائية الصغيرة تداخلات $(d \rightarrow d)$ إذ يتضح ذلك من الالفة الكبيرة بين أيونات Hg^{2+} , Ag^+ , Cu^{2+} وأيون الكبريتيد بصورة عامة .

وتتناقص قابلية ذوبان الكبريتيدات التي يمتلك أيونها الموجبة ترتيب d^x, n مع زيادة عدد الكترونات d وزيادة عدد الاساس لغللاف d . ويتم الحصول على هذه الكبريتيدات من المحاليل المائية بشكل غير متبلور ، وتتحول بالتسخين إلى الاشكال البلورية الاكثر استقراراً وتأخذ هذه الكبريتيدات عادة ترتيب ثمانى السطوح لأيون d_x ويعتمد عدد التناسق المفضل لأيون الموجب على حجم والشحنة .

ويلاحظ ترتيب المربع المستوى فى كبريتيدات أيونى البلاتين والبلاديوم فى الحالة الثنائية الموجبة ، فى حين يظهر أيون الحديد الثلاثى المتمائل كروياً ذو ترتيب d^5 على البرم بنية رباعى السطوح ، ويأخذ أيون النيكل الثنائى الموجب فى NiS بنية الهرم المربع أما كبريتيدات الأيونات الموجبة لعناصر $4d$. $5d$ التى تمتلك الكترون واحد أو الكترونان فإنها تأخذ بنية المنشور بدلاً من بنية ثمانى السطوح (مثل NbS_2 , WS_2 , MoS_2) .

ويوجد فى بعض المركبات ثنائية الكبريتيد (MS_2) بنىات طبقية يمكن بواسطتها تفسير الاستقطاب العالى لأيون الكبريتيد وتمتلك المركبات ثنائية الكبريت للمجموعة الثامنة بنىات يرتبط فيها جزء من الكبريت إلى مجاميع S_2 ويتضح فى بنية البايريت (**Pyrite structure**) كما فى NiS_2 , CoS_2 , OsS_2 , RuS_2 , FeS_2 , MnS_2 .

وفى الكبريتيدات التى تحضر عند درجة حرارة عالية جداً ، CdS_2 , ZnS_2 , CuS_2 , IrS_2 حيث تأخذ ذرات الكبريت ترتيب رباعى السطوح تقريباً مع ذرة كبريت واحدة وثلاثة ذرات فلزية بشكل مجاورات . ويمكن تقسيم كبريتيدات الفلزات الانتقالية حسب خواصها إلى ثلاثة مجاميع :

أ- شبه موصلات ذات مغناطيسية أيونية أو داياً مغناطيسية .

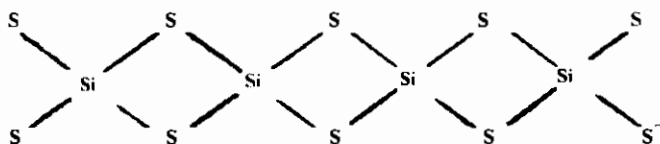
ب-موصلات فلزية ذات مغناطيسية أيونية .

ج- موصلات فلزية ذات بارا مغناطيسية معتمدة على درجة الحرارة أو ديامغناطيسية .

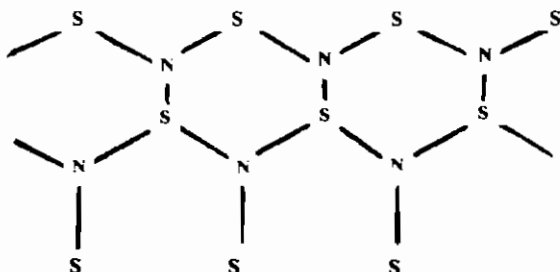
وإذا امتلك الفلز ترتيب d^0 , d^6 (في بنية ثمانى السطوح) أو d^8 فإن المركب يكون دايا مغناطيسي أو بارا مغناطيسي ضعيف معتمد على درجة الحرارة وتفضل فلزات البلاتين الترتيب الدايا مغناطيسي .

ثالثا : الكبريتيدات الفلزية الأخرى :-

تكون معظم عناصر اللافلزات كبريتيدات ، وإن لم تكن جزيئية فإنها تكون بشكل تركيبية متبلرة تشتمل على جسور من أيون الكبريتيد . وهكذا يتكون ثنائي كبريتيد السليكون من سلاسل غير محدودة من SiS_4 كالاتى :



بينما يكون Sb_2S_3 , BiS_3 متشابهان ويكونان حزم غير محدودة ترتبط بشرائط متوازية في البلورة بواسطة روابط إضافية كالاتى :

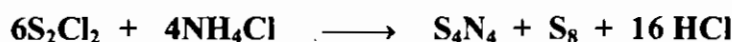


(2) مركبات الكبريت النتروجينية :-

توجد دراسات واسعة لكيمياء مركبات الكبريت النتروجينية التي تشتمل على مجموعات من نوع SN^+ , S_2N_2 , $S_3N_3^+$, S_4N_4 , $S_5N_5^+$, S_6N_6 ... $(SN)_x$ ومشتقاتها فالمجموعات الأيونية الموجبة تسمى أيونات الثيازييل (Thazylion) مثل خماسى ثيازييل $S_5N_5^+$ وثايوثلاثى ثيازييل $S_4N_3^+$ وغيرها ولعل من أهم هذه المركبات التي درست بصورة واسعة هو S_4N_4 ومشتقاته.

رباعى الكبريت رباعى النتريد tetrasulphur tetranitide :-

يتم الحصول على هذا المركب بعدة طرق مختلفة أكثرها مناسبة باستعمال محلول من S_2Cl_2 فى رباعى كلوريد الكاربون مشبع بالكور والامونيا او من تسخين كلوريد الامونيوم مع S_2Cl_2 عند درجة 160 م° ليكون S_4N_4 بنسبة 26 % حسب المعادلة الآتية :



ويتكون S_4N_4 من حلقة ثمانية يعتقد أنها تتكون خلال تفاعلات تحضيره من توسع الحلقات الخماسية أو السباعية لانظمة $S_2N_2Cl_2$, S_4N_3Cl التى تنتج بشكل فصائل وسطية كما فى الجدولين الآتية :-

المسافات الفاصلة بين الذرات وزوايا الرابطة فى S_4N_4

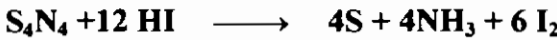
القياسات البلورية	قيم الحيوذ الالكتروني	
1.62	1.62	d (S - N) (انجستروم)
113	112	زاوية N - S - N (درجة)
105	106	زاوية S - N - S (درجة)
2.58	—	d (S - S) (انجستروم)

بعض الخواص الفيزيائية لنتريات الكبريت

المركب	درجة الانصهار (م) °	الكثافة (جم / سم)	درجة التفكك التقريبية (م) °
S_4N_4	178.2	2.24	206
S_2N_2	—	—	30
$(SN)_x$	130	2.19	130
S_4N_2	23	1.71	100
S_4N_2	155-150	—	> 150
$S_{15}N_2$	137	—	—
$S_{16}N_2$	122	—	—

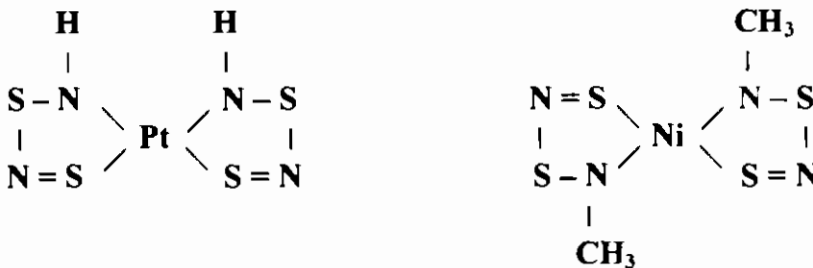
ويكون S_4N_4 اصفر إلى برتقالي اللون عند درجة حرارة الغرفة لكنه يصبح داكناً عند درجات الحرارة العالية وهو يتفكك إلى النتروجين والكبريت بالتسخين السريع وقد وجد بان S_4N_4 يأخذ بنية مشابهة للقفص (Cage-like) تتساوى فيها جميع مسافات S - N فى الحلقة (S - N = 1.5 انجستروم) وتكون مسافة S - S المساوية 2.58 انجستروم اقصر من مجموع انصاف اقطار فاندرفالر (3.7 انجستروم) .

إذ يفترض ذلك بأن النمام الكلى يحتوى على الكترولونات π غير متمركزة تكون مسنولة عن الدايا مغناطيسية العالية للمركب . ويعطى اختزال S_4N_4 بواسطة كلوريد القصديروز أو ثنائى الثايونيت المركب $(SN - H)_4$ كما أنه يتفلور بواسطة ثنائى فلوريد الفضة فى CCl_4 ليعطى $(SN - F)_4$ ولكن معاملته مع الكلور تحت ظروف معتدلة تعطى $(SN - Cl)_3$ فى حين تعطى هاليدات الهيدروجين المائية مركبات من نوع S_4N_3X ولكنه يتفكك كلياً عند تفاعله مع يوديدو الهيدروجين :



وتتكون الامونيا بالإضافة إلى مركبات الكبريت المختلفة نتيجة لتحلل المائي الذي يحفز بايون الفلور في المحلول المتعادل وعند تفاعل S_4N_4 مع الامونيا يتكون مركب احمر من $S_4N_4 \cdot 2NH_3$ ويتم الحصول على هذا المركب أيضاً من تفاعل $SOCl_2$ مع سائل الامونيا ويتحول $S_4N_4 \cdot 2NH_3$ إلى نوعية أيونية (S_4N_5O) بأكسده في الهواء .

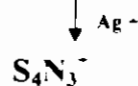
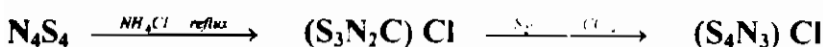
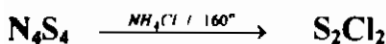
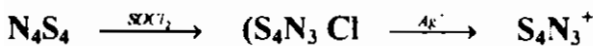
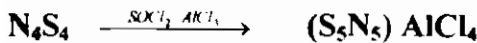
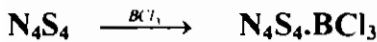
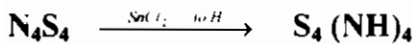
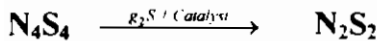
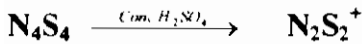
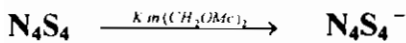
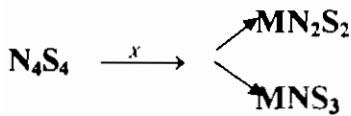
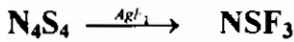
ويتمكك ويختزل النظام الحلقى لرباعي الكبريت رباعي النتريد عند تفاعله مع ثنائي كلوريد النيكل أو الكوبلت أو البلاتيوم ويتم الحصول على معقدات من نوع $M (HN_2S_2)_2$ ذات الالوان الداكنة ، فمثلاً يتكون مع $NiCl_2$ المركب $Ni (HN_2S_2)_2$ إضافة إلى NiS_5N_3H و NiS_6N_2 ويتفاعل مع كاربونات الكوبلت في المذيبات الكحولية بالطريقة نفسها ويأخذ البلاتين البنية المستوية حيث تشغل ذرتي الهيدروجين المواقع المتجاورة (مواقع سز) في حين نأخذ مشتقة ثنائي المثيل للنيكل ترتيب ترانز كما يلي :



ويدخل S_4N_4 في نوعين رئيسيين من التفاعلات :

الأول : التفاعلات التي تحافظ على حلقة N - S كما في حالة إضافة $SbCl_5$. BF_3 أو الاختزال إلى $S_4N_4H_2$

الثاني : التفاعلات التي تستعمل على كسر حلقة N - S مع إعادة الترتيب لتكوين أنظمة حلقيه أخرى مثال ذلك التفاعل مع HCl أو $SOCl_2$ لتعطي أيون ثايونلاثي ثايزيل S_4N_3 ومع H_2SO_4 لتعطي $S_2N_2^+$ ، حيث يمكن الحصول على مركبات عديدة تحتوي على مجموعات N - S ومن هذه التفاعلات نذكر ما يأتي (تعطى المعادلات النواتج الرئيسية فقط) .

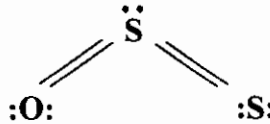


(3) مشتقات الكبريت الأوكسجينية :-

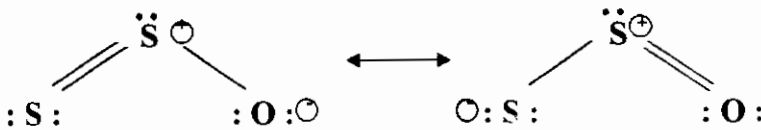
يتفاعل الأوكسجين بسهولة مع بقية عناصر هذه المجموعة معطياً أوكسيدين أساسين MO_2 و MO_3 وكما هو متوقع فإن حامضية هذه الاكاسيد تتناقص مع زيادة العدد النرى لعناصر المجموعة (اي الزيادة فى الحجم لعناصر المجموعة) ولهذا تكون اكاسيد الكبريت أكثر حامضية وبالإضافة إلى الاكاسيد الاساسية . يكون الكبريت اكاسيد أخرى هي : SO و S_2O و SO_4 .

ويحضر كل من اوكسيد الكبريت وثنائى كبريت احادى الاوكسيد (S_2O) بفعل التفريغ الكهربائى لمزيج من SO_2 والكبريت ويحضر (S_2O) أيضاً من التفريغ الكهربائى لغاز SO_2 فقط تحت ضغط تحت ضغط منخفض . وهذا الاوكسيد ثابت بدرجة معقولة فى الحالة الغازية غير أن جميع المحاولات لتكثفه أظهرت تكون مواد غبلمرة ويتفاعل مع الفلزات ليعطى الكبريتيدات ومع الهالوجينات الثابونيل ($Br, Cl = X, X_2SO$) ومع الماء ليعنى حامض الكبريتوز وكبريتيد الهيدروجين .

ولقد أظهرت الدراسات الطيفية إن جزيئة S_2O تكون منحنية كما أن اطوال الرابطة قريبة جداً مما هو متوقع الروابط $S-S$ 1.88 أنجستروم و $S-O$ (1.49 أنجستروم) المزدوجة وهكذا يمكن تمثيل الجزيئة بالشكل الآتى الذى تكون فيه مدارات d مشتركة فى الترابط .

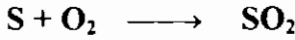


ويمكن وصف الجزيئة بصورة أنق باستعمال صيغ الريزونانس الآتية :

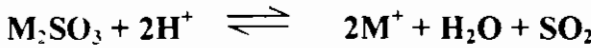


ثنائي اوكسيد الكبريت : (Sulphur dioxide) :-

يحضر ثنائي اوكسيد الكبريت من تفاعلات الاكسدة والاختزال لمركبات الكبريت كما يمكن تحضيره بطرق عديدة أخرى أكثرها شيوعاً تشمل على حرف الكبريت أو كبريتيدات الفلزات فى الهواء كما يلي :



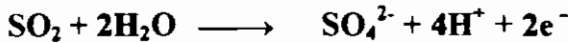
وكذلك من فعل الأحماض على كبريتات الفلزات كما هو مبين فى التفاعل الآتى :



أو من تفاعل حامض الكبريتيك مع الفلزات التى تحت الهيدروجين فى جدول الاحلال (Electromotive series) كما يلي :

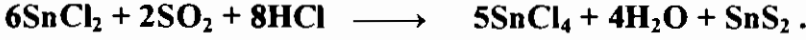
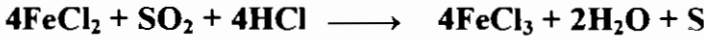


ويسلك ثنائي اوكسيد الكبريت فى معظم تفاعلاته كعامل مختزل ضعيف فى الوسط الحامضى وهكذا فإن البرمنجات وثنائى الكرومات واليوديدات والهالوجينات وأيونات الحديد الثلاثى والزنق الثنائى تؤكسد ثنائى اوكسيد الكبريت إلى أيون الكبريتات فى المحاليل الحامضية المخففة والمتعادلة كما يلي :

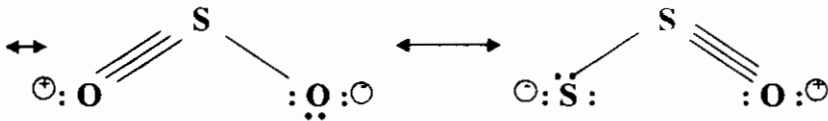
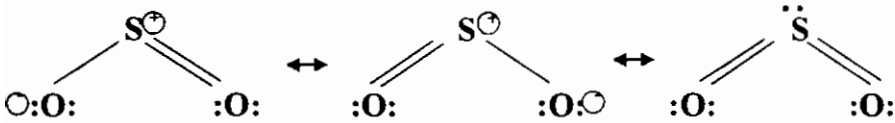


وتزداد قوته كعامل مختزل فى الوسط القاعدى حيث يتكون أيون الكبريتات SO_3^{2-} ويسلك ثنائي اوكسيد الكبريت فى بعض الحالات كعامل مؤكسد لذلك تحترق فيه بعض الفلزات مثل القصدير والحديد والمغنيسيوم لتعطى مزيجاً من

الكبريتيدات والاكاسيد ويعمل SO_2 فى المحاليل الحامضية القوية على أكسدة أيونات Hg_2^{2+} , Cu^+ , Sn^{2+} , Fe^{2+} ويتكون الكبريت أو الكبريتيد كما يلى :



ونقد نم استنتاج بنية SO_2 من دراسات جزيئة SO_2 فى الحالة البلورية والحالة البخارية التى أظهرت بأنها جزيئة منحنية ذات زاوية مقارنة لما عرف فى S_2O غير أن رابطة $\text{S} - \text{O}$ اقصر مما هو متوقع الرابطة الاحادية (1.43 انجستروم) إذ تنحصر هذه القيمة بين الرابطة المزدوجة والرابطة الثلاثية وهو ما يؤيد وجود الصيغ الرنينية الآتية :



وبما أن الكبريت يحتوى على مدارات متوفرة من نوع $3d$ لذلك فمن الممكن أن يوجد اسهام إضافى فى الترابط المضاعف من نوع $d\pi - p\pi$ وقد تكون هذه الإمكانية صحيحة لأن مسافة $\text{S} - \text{O}$ فى SO_2 اقصر مما هى عليه فى S_2O .

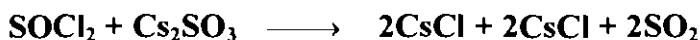
وقد درس ثنائى اوكسيد الكبريت كسائل مذيب فى بعض التقاعلات غير أن ثابت عرلة المنخفض اكد بأنه لا يمكن أن يكون مذبذباً جيداً للمواد الأيونية ذات الطاقات الشبكية العالية لكن قياسات عزم ثنائى القطب (1.62 ديباى) والاستقطاب

العالي (4.33×10^{24} سم³) تشير إلى أنه مذيب جيد للجزيئات التساهمية المستقطبة التي تحتوى على مجاميع فعالة يسهل استقطابها .

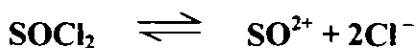
ومع أنه مذيب ردي لمعظم المركبات الأيونية باستثناء اليوديدات والبروميديات إلا أن لمركبات تساهمية عديدة مثل C_6C_6 ، $(CH_3)_2O$ ، CS_2 ، $TiCl_4$ ، $SnCl_2$ ، $SiCl_4$ ، CCl_4 الايستر ، الكيتونات ، والادھيدات القابلة على الذوبان فيه ويعد سائل SO_2 موصل ردي جداً للكهربائية وبهذا فهو مشابه للماء من هذه الناحية ويعزى التوصيل إلى التأين الذاتي للمذيب :



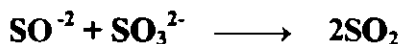
وتؤدي أيونات دور المجاميع الحامضية والقاعدية على التوالي (كما في حالة التأين الذاتي للماء الذي يعطى H^+ ، $(OH)^-$) والمواد التي ترفع من تركيز SO^{2+} هي أحماض بينما ترفع الكبريتات الفلزية (M_2SO_3) التي تعتبر قواعد من تركيز SO_3^{+2} ويفسر التفاعل الآتي بين $SOCl_2$ و Cs_2SO_3 ذلك كالآتي :-



حيث افترض أن التفاعل يتم أولاً بتأين $SOCl_2$ ليعطى :



ثم تتفاعل المجموعة الحامضية المتكونة في هذه العملية مع المجموعة القاعدية بواسطة انتقال أيون الاوكسيد

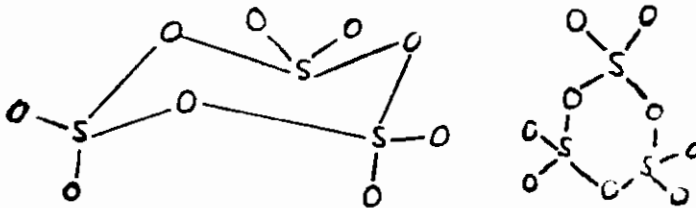


ويكون ثنائي أو أكسيد الكبريت عدد كبير من المركبات الذائبة حيث تفاعل كحامض لويس مع بعض الأمينات مكتسباً زوجاً الكترونياً كما فى R_3NSO_2 وهى مادة بلورية مستقرة كما يتفاعل كقاعدة لويس لوجود زوج منفرد من الالكترونات وكون مركبات مثل : $Al_2Cl_6 \cdot SO_2$, $2SnBr_4 \cdot SO_2$, $2TiCl_4 \cdot SO_2$, $Sb_5 \cdot SO_2$, $BF_3 \cdot SO_2$

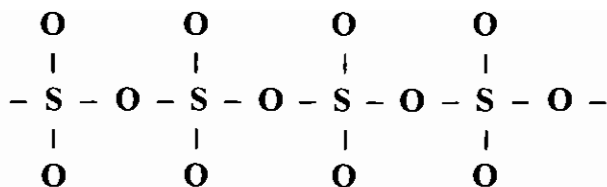
ثلاثى أكسيد الكبريت (SO_3) :-

يحضر ثلاثى اوكسيد الكبريت بطرق مختلفة من أحدثها الاكسدة المباشرة للكبريت أو ثنائى اوكسيد الكبريت مع الأوكسجين ويحدث تفاعل SO_3 مع الأوكسجين النرى لتكوين بسرعة كبيرة جداً غير أن التفاعل مع الأوكسجين الجزيئى بطئ ويحتاج إلى عوامل مساعدة مثل $NO \cdot V_2O_5$ لزيادة سرعته .

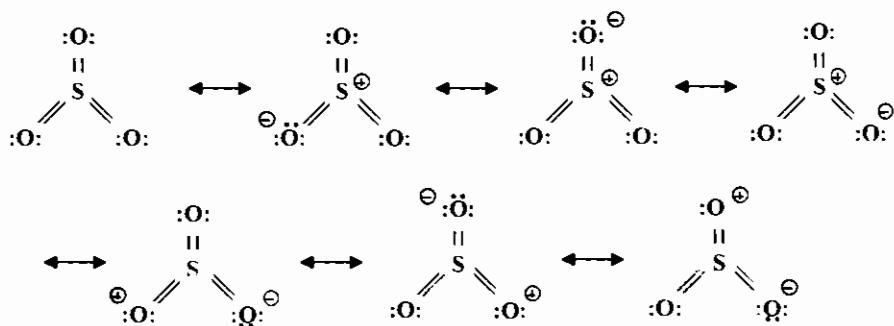
وفى الحالة الصلبة هناك ثلاثة صور معروفة لثلاثى اوكسيد الكبريت فالنوع الأول أو شبيه الجليد (درجة أنصهاره = 16.8°م) يتكون بتكثيف أبخرته تحت درجة -80°م ، وهو يشتمل على حلقات ثلاثية التبلر لها البنية الآتية :



التي تتألف من جزيئات S_3O_9 ذات اشكال SO_4 رباعية السطوح تشترك بذرة أوكسجين والنوع الثانى β (درجة انصهاره = 32.5°م) أو شبيه الاسبستوز الذى يتكون من سلاسل غير محدودة من أشكال SO_4 رباعية السطوح تشترك أيضاً بذرات الأوكسجين كما فى الشكل الآتى :



بحيث يكون كل ذرة كبريت محاطة بأربع ذرات أوكسجين وللصورة الثالثة من SO_3 (α) (درجة أنصهاره = 62.6° م) المظهر الغروي ويكون ثلاثى أوكسيد الكبريت فى الحالة الغازية أحادى الجزيئة وتفترض المعلومات المتوفرة عنه وجود بنيات الريزوناس الآتية :



ويؤكد قصر الرابطة $\text{S} - \text{O}$ لاسهام اضافى فى الترابط المضاعف من نوع $d\pi - p\pi$ كما فى حالة ثنائى اوكسيد الكبريت ولمعظم الأغراض العملية تشابه تفاعلات SO_3 بأشكاله المتعددة وفى بعض الحالات القليلة يكون تفاعل أحد الاشكال أكثر سهولة من الآخر مثال ذلك يتميه شكل γ بسهولة يعطى حامض الكبريتيك أكثر من شكل β . وثلاثى اوكسيد الكبريت عامل مؤكسد قوي يتفاعل عند درجة حرارة اعلى من 100° م مع الكبريت الفسفور ، الحديد ، والزنك كما أنه يملك كحامض لويس قوى مكوناً 1 : 1 مركبات مضافة مع الامنيات المختلفة .

رباعى اوكسيد الكبريت (SO₄): -

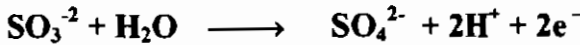
يحضر رباعى اوكسيد الكبريت بفعل التفريغ الكهربائى لمزيج تحت ضغط منخفض من الأوكسجين وثانى اوكسيد الكبريت ينصهر الناتج عند درجة 3 م° مع تصاعد الأوكسجين تاركاً سائلاً ذو تركيب S₂O₇ وينوب رباعى اوكسيد الكبريت فى حامض الكبريتيك المركز حيث يظهر فيه تطابق وزنه الجزيئى مع SO₄ ويعتبر المحلول المائى من SO₄ عامل مؤكسد قوى .

حامض الكبريتوز (Sulphurous acid): -

كما تؤدى معادلة المحلول المائى لثنائى اوكسيد الكبريت إلى تكون نوعين من الأملاح : الأملاح العادية (M₂SO₃) والأملاح الحامضية (MHSO₃) التى تحتوى على أيون البيكبريتيت وتحضر الكبريتيتات العادية على مرحلتين فى المرحلة الأولى يتكون الملح الحامض من تفاعل ثنائى اوكسيد الكبريت مع هيدروكسيد الفلز وفى المرحلة الثانية يتفاعل محلول هذا الملح مع كربونات الفلز ليعطى الملح الاعتيادى .



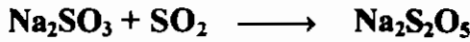
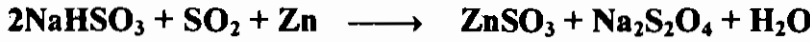
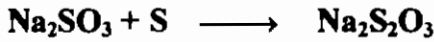
ويمكن اكسدة الكبريتيتات بواسطة عوامل مؤكسدة مختلفة لتعطى الكبريتات كالاتى :



وعند تسخين الكبريتيتات اللامائية يحدث لها التأكسد والاختزال الذاتى حسب المعادلة الآتية :



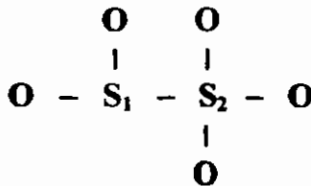
وتتفاعل الكبريتات مع عوامل عديدة لتعطي أيونات سالبة تحتوي على روابط كبريت - كبريت غير ان أحماض هذه الأيونات غير معروفة :



ويأخذ أيون الكبريتات الشكل الهرمي بطول رابطة S - O تساوي 1.39 انجستروم وهي أقصر مما أي من الأكاسيد وكما في حالة الأكاسيد فإن قصر الرابطة S - O يشير إلى توقع اشتراك إضافي في الترابط المضاعف ناتج من تداخل $d\pi - p\pi$.

حامض ثنائي كبريتوز (dithionous acid , $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_4$) :-

ينتج حامض كبريتوز مثل حامض الكبريتوز من التفاعل بين الماء وثنائي اوكسيد الكبريت وكما في حالة حامض الكبريتوز لا يعرف هذا الحامض في الحالة الحرة أو في المحلول وبعكس حامض ثنائي الكبريتيك لا يحتوي أيون $\text{S}_2\text{O}_5^{2-}$ رابطة S - O - S وإنما هناك رابطة مباشرة بين نرتي الكبريت ، ولهذا فهو غير متماثل وقد أظهرت الدراسات اختلاف مسافات S - O في هذه الأيون كما هو مبين :



$\text{S}_2 - \text{S}_1$ - 2.205 انجستروم

$\text{O} - \text{S}_1$ - 1.499 انجستروم

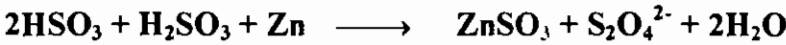
$\text{O} - \text{S}_2$ - 1.431 . 1.472 انجستروم

حامض ثنائي ثايونور :

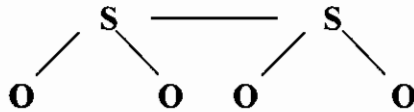
يأخذ الكبريت في هذا الحامض أقل حالة أكسدة موجبة (+3) ممكنة له في الأحماض الأوكسجينية ، ولا يعرف هذا الحامض في الحالة الحرة وغير مستقر في المحلول المائي ، إذ تتفكك محاليله (المحضرة من تفاعل حامض الكبريتوز مع ملح الزنك) حسب المعادلة الآتية :



وتعرف إملاح هذا الحامض بأنها ثابتة في الحالة اللامائية ولكنها تتفكك بسببها في المحاليل المائية . ويستعمل ثنائي ثايونات الصوديوم بدرجة واسعة بشكل عامل مختزل في الصناعة ويحضر من كبريتات الصوديوم بطرق مختلفة ، أكثرها شيوعاً استخدام ملح الزنك أو ملح الصوديوم كما يلي :



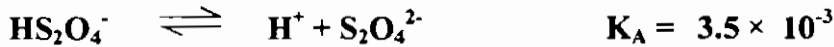
ويتم إزالة الزيادة من الكبريتيت بواسطة ماء الكلس وبترسب ثنائي الثايونين المائي بواسطة كلوريد الصوديوم (ينبغي أن تجرى جميع مراحل التفاعل بعيداً عن الأوكسجين لمنع عملية الأكسدة المعاكسة) وقد تم إثبات بنية ثنائي الثايونات اعتماداً على دراسات الأشعة السينية للملح $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ حيث يمتلك الملح بنية أحادي الميل ويأخذ الأيون الشكل الآتي :



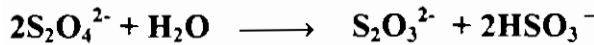
2.389 - S - S انجستروم

1.515 , 1.1496 - S - O

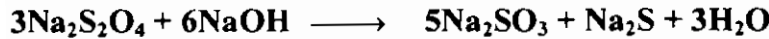
ويكون المستويات متوازيان تقريباً مع زاوية مقدارها 100 درجة بين مستوى SO_2 ورابطة $\text{S} - \text{S}$ وقد افترض أن سبب طول الرابطة $\text{S} - \text{S}$ الكبير يعود إلى تكوين مدارات Pd الهجينية التي يستخدم أحدها لتكوين الرابطة مع ذرة أخرى كما يعد حامض ثنائي ثايونور حامض قوى ويتأين عند درجة 25 م° حسب الاتزان الآتى :



ويتحلل ايون ثنائي ثايونين في المحاليل الحامضية والقاعدية . ففي المحلول الخامضى يحدث التحلل كالاتى :



وفى المحلول القاعدى :



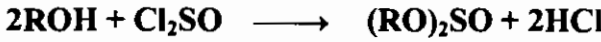
كما أنه يتفكك ذاتياً فى انعدام وجود الهواء ، حسب المعادلة الآتية :



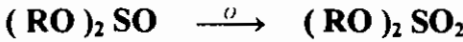
وتعمل ثنائى الثايونات قى تفاعلاتها العادية بشكل عوامل مختزلة قوية إذ يعود ذلك إلى عدم تشبعها بالنسبة للأوكسجين ، وهكذا ، فهى تختزل IO_3^- , I_2 , MnO_4^- , H_2O_2 ، كما أنها تختزل أيونات فلزية عديدة مثل Bi^{3+} . Pb^{2+} . Ag^+ . Cu^+ لتعطى الفلزات .

مشتقات حامض الكبريتوز :

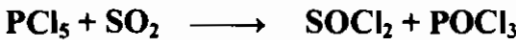
تعتبر جزيئات حامض الكبريتوز بأنها مصادر لمشتقات عديدة تستبدل فيها إحدى مجموعتي الهيدروكسيل [SO (OH)₂] أوكلتاهما بمجموعات أخرى . وهكذا يمكن تحضير ايسترات الكبريتيت (RO)₂SO من معامل هاليدات الثايونيل (Hionyl halides) مع الكحول المناسب كما يلي :



وتعتبر هذه مواد اولية مفيدة لتحضير كبريتات الايسترات ويتم التحول باستعمال عوامل مؤكسدة مثل برمنجنات البوتاسيوم كما يلي :



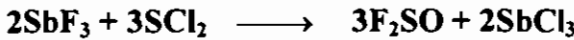
وقد تم تحضير جميع هاليدات الثايونيل (X₂SO) باستثناء اليوديد . فلوريد الثايونيل غاز عديم اللون (درجة الانصهار = - 110 م° ودرجة الغليان = - 44.8 م°) ، بينما تكون بقية الهاليدات سوائل ذات درجات انصهار منخفضة (ينصهر Cl₂SO عند درجة - 99.5 م° ويغلي عند درجة 77 م° ، وينصهر Br₂SO عند درجة - 49.5 م° ويغلي عند درجة 138 م°) وتحضر جميع هاليدات الثايونيل من Cl₂SO الذي يتم الحصول عليه بسهولة من تفاعل خماسي كلوريد الفسفور مع ثنائي أوكسيد الكبريت :



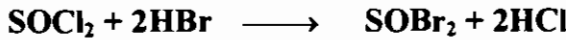
او من تفاعل SO₃ مع S₂Cl₂ بوجود الكلور :



ويحضر فلوريد الثايونيل من فعل SbF₃ على Cl₂SO :



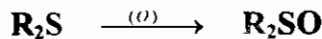
ومن تفاعل HBr مع Cl_2SO ينتج بروميد الثايونيل



وتعتبر هاليدات الثايونيل ، بصورة عامة ، حساسة للرطوبة لأنها تتفاعل بسهولة مع المجموعات التي تحتوى على ذرات هيدروجين حامضية لتعطى هاليدات الهيدروجين ومشتقات حامض الكبريتوز :



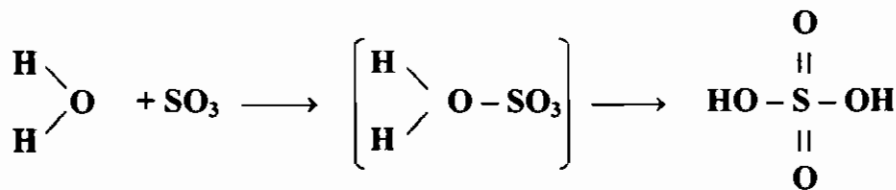
وتحضر السلفوكسيدات (Sulphexides) من الأكسدة المعتدلة للكبريتيدات :



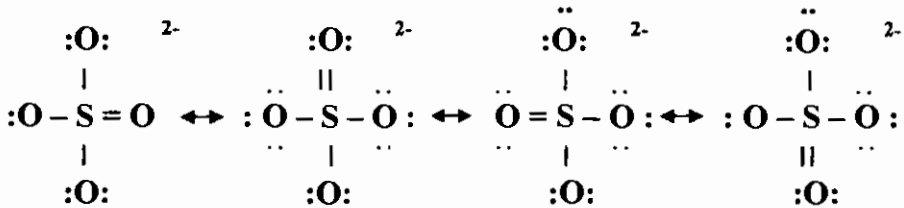
وتستعمل لهذا الغرض عوامل مؤكسدة مثل البروم ، حامض النتريك ، بيروكسيد الهيدروجين أو NO_4 .

حامض الكبريتيك : (Sulphuric acid) :-

يعد حامض الكبريتيك من مركبات الكبريت ، ومن أهم الأحماض المعدنية على الإطلاق وينتج من ارتباط جزئية ماء مع ثلاثى أوكسيد الكبريت حيث يستقر هذا المعقد بانتقال أحد البروتونات ، كما هو مبين فى المعادلة الآتية :



ويدخل حامض الكبريتيك في صناعة مواد عديدة علماً بأنه نادراً ما يكون جزءاً من المواد الناتجة . يكون حامض الكبريتيك النقي 100 % سائل زينى عديم اللون ، تكون فيه نرة الكبريت محاطة بصورة متماثلة بأربعة ذرات اوكسجين ، ويمكن تمثيل أيون الكبريتات SO_4 بصيغ الريزونانس الأربعة الآتية :



ويأخذ أيون الكبريتات في أملاح الكبريتات الأيونية شكل رباعي منتظم يساوى فيه طول الرابطة S - O إلى 51 انجستروم وهى أقصر مما هو متوقع لأطوال الرابطة الثنائية مما يدل على وجود أسهام اضافى من نوع $d\pi P\pi$ فى الرابطة .
ويبين الجدول التالى بعض الثوابت الفيزيائية لحامض الكبريتيك :

بعض الثوابت الفيزيائية لحامض الكبريتيك

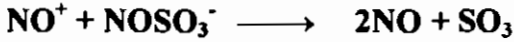
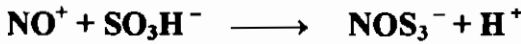
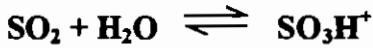
10371	درجة التجمد
2796	درجة الغليان
2454	اللزوجة
18269	الكثافة
100	ثابت العزل
10439×10^{27}	التوصيل النوعى (أوم ⁻¹ سم)
0.3373	المسعة الحرارية (مسعر / درجة جم)
2560	حرارة الانصهار (مسعر / مول)

ويمتزج حامض الكبريتيك بسهولة مع الماء وتكون حرارة التمية عالية جداً (210 كيلو سعر لكل مول عند التخفيف اللانهائي) ، وهكذا قد تكون إضافة الماء إلى الحامض المركز خطيرة لأن ذلك يؤدي إلى ما يشابه التفجر (ينبغي إضافة الحامض إلى الماء ومع التحريك) . يكون حامض الكبريتيك مائيات متعددة (درجة الانصهار وحرارة الاندماج مبينة بين الأقواس أهمها $H_2O \cdot H_2SO_4 + 8.5$ م° . 4646 سعر/مول) . $H_2O \cdot 2H_2SO_4$ (- 39.47 م° ، 4360 سعر/مول) ، H_2 (- 36.39 م° $SO_4 \cdot 3H_2O$ ، 5736 سعر/مول) و $H_2SO_4 \cdot 4H_2O$. 27 . 28 . 7322 سعر/مول) .

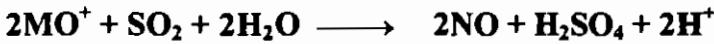
ويحضر حامض الكبريتيك من تفاعل ثنائي أوكسيد الكبريت والهواء (الأوكسجين) والماء . وهناك طريقتان رئيستان تتبعان لتحضير الحمض ، وهما : طريقة الغرف الرصاصية وطريقة التلامس (التي تستعمل لتحضير الحامض المركز جدا) . ففي الطريقة الأولى تستعمل أكسيد النتروجين لأكسدة ثنائي أوكسيد الكبريت ، حيث تكون التفاعلات الكيميائية معقدة وتشتمل تكون مركبات وسطية تتفكك بالماء لتعطي حامض الكبريتيك وأكاسيد النتروجين من ناحية أخرى .

وتكون طريقة التلامس بسيطة نوعاً ما ، وتشتمل على الأكسدة المباشرة لثنائي أوكسيد الكبريت بواسطة الهواء لتكوين ثلاثي أوكسيد الكبريت باستخدام بعض المحفزات ثم يمتص الأوكسيد في حامض الكبريتيك (98.3 %) الحادى على كميات قليلة من الماء ، ويمكن تمثيل ميكانيكية طريقة الغرف الرصاصية بالمعادلات الآتية ، حيث يدخل مزيج الغازات الساخنة أولاً فى أبراج خاصة ثم إلى غرف رصاصية أو أبراج من السيراميك ، وفى النهاية يدخل H_2SO_4 الناتج برج جاى لوساك :

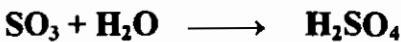
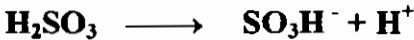
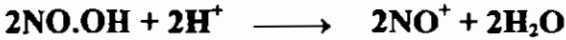
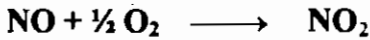
تفاعلات الأبراج :



محصلة التفاعل :



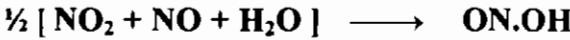
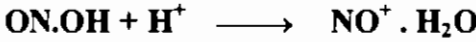
تفاعلات الغرف الرصاصية :



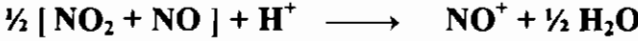
محصلة التفاعل :



تفاعلات برج جاى لوساك :

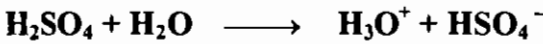


محصلة التفاعل

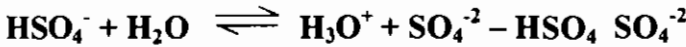


وحامض الكبريتيك من الأحماض القوية فى المحاليل المائية يتم تفككه الأول

وفقا للمعادلة الآتية :



أما أيون الهيدروجين الثانى فإنه يتفكك بدرجة اقل ($1.9 = \text{pka}$) :



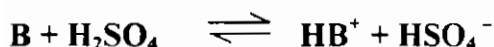
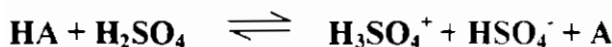
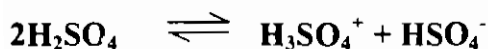
وحسب هذا التفكك يكون حامض الكبريتيك نوعان من الأملاح : الكبريتات العادية والكبريتات الهيدروجينية (او البيكبريتات) . وحامض الكبريتيك عامل مجفف شديد وعندما يكون ساخنا يكون عاملاً مؤكسداً جيداً ويمكن بواسطته تجفيف مركبات عضوية عديدة تحتوى على جزيئات ماء ، مثال ذلك ، تتحول الكاربوهيدرات إلى فحم عندما تعامل مع الحامض المركز ويتفاعل حامض الكبريتيك المركز مع العناصر تحت الهيدروجين فى جدول الاحلال مثل النحاس والرصاص والزنق فيختزل إلى ثنائى أوكسيد الكبريت .

وفى المحلول المخفف يتفاعل مع الفلزات فوق الهيدروجين فى جدول الإحلال ليحرر الهيدروجين ويتبلور حامض الكبريتيك بشكل بنية طبقية تحتوى على مجاميع رباعية السطوح من الكبريتات التى ترتبط بواسطة روابط هيدروجينية لتعطى صفيحة

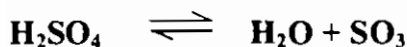
مستمرة ، وتكون كل جزيئة من الحمض راظتى هيدروجين كما أن لكل منها جهتين لتكوين الروابط الهيدروجينية.

وننتيجة لهذا النوع من الرابط ينحرف أيون الكبريتات فى الحامض عن بنية رباعى السطوح الحقيقية . يمتلك حامض الكبريتيك أحادى وثنائى الماء بنية ترتبط فيها أيونات الهيدرونيوم برابطة هيدروجينية HSO_4^- إلى أيونات و SO_4^{2-} على التوالى .

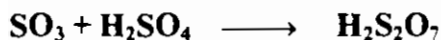
ويعد حامض الكبريتيك اللامائى مذيب جيد لاصناف عديدة من المركبات وذلك بسبب ثابت العزل العالى (100 عدد درجة 25 م) والاستقطاب العالى والقدرة على تكوين الروابط الهيدروجينية وتعرف لاحماض والقواعد فى نظام مذيب حامض الكبريتيك بانها المواد التى ترفع من ترخيص البروتون الذائب او ايون البيكبريتات على التوالى :



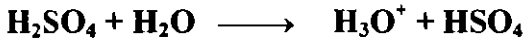
ويتفكك حامض الكبريتيك بدرجة قليلة الى مكوناته حسب المعادلة الاتية :



حيث يتفاعل SO_3 الناتج من كمية من الحامض ليعطى حامض ثنائى كبريتيك (Disulphuric acid) .



كما يتفاعل مع الماء حسب المعادلة الآتية :



بالإضافة الى حامض الكبريتيك وحامض ثنائي الكبريتيك يشير مخطط الصنف

للنظام $\text{H}_2\text{O} - \text{SO}_3$ الى وجود متعددات حامض الكبريتيك مثل $\text{H}_2\text{S}_3\text{O}_{10}$ و $\text{H}_2\text{S}_4\text{O}_{13}$ وهو ما تؤكد الدراسات الطيفية وجوده .

الاحماض البيروكسجينية (- O - O -) :-

يوجد لحامض الكبريتيك مشتقات تحتويان على الروابط

البيروكسجينية (- O - O -) ، وهما حامض بيروكسى ثنائى الكبريتيك **Peroxy disulfuric acid** $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$ وهو مركب ابيض متميع (درجة انصهاره = 65 م) يحضر من التحليل الكهربائى لحامض الكبريتيك المائى البارد باستخدام اقطاب من الرصاص وتيار كهربى ذى كثافة عالية ، كما ينتج ايضا من فعل بيروكسيد الهيدروجين على حامض كلوروكبريتيك .

وقد أظهرت دراسات الاشعة السينية ان الايون السالب لهذا الحامض $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$

يتكون من وحدات SO_4 رباعية السطوح ترتبط من خلال روابط اوكسجين - اوكسجين بالترتيب الآتى :

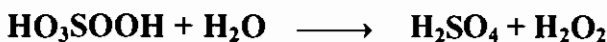
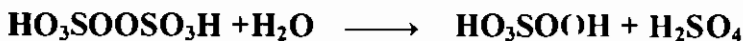


حيث توجد كل ذرة كبريت فى مركز رباعى السطوح محاطة بثلاث ذرات

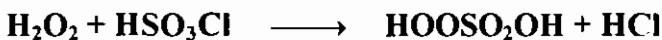
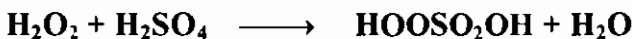
اوكسجين وذرة الكبريت الاخرى ، غير ان رابطة الاوكسجين - اوكسجين اقصر من الروابط الموجودة فى بيروكسيد الهيدروجين او البيروكسيدات الايونية ويعد هذا الحامض واملاحه عوامل مؤكسدة قوية .



وتكون سرعة تفاعلات الأكسدة بهذا الأيون بطيئة وتزداد سرعتها بوجود أيون الفضة كعامل مساعد ، مثل تحول أيون الكروم الثلاثي Cr^{3+} إلى ثنائي الكرومات $Cr_2O_4^{2-}$ وأيون المنجنيز لثنائي إلى أيون البرمنجنات MnO_4^- ويتحلل هذا الحامض مائياً بخطوات متعاقبة ليعطى بيروكسيد الهيدروجين كنتاج وحامض بيروكسي احادى الكبريتيك HO_3SOOH كخطوة وسطية.

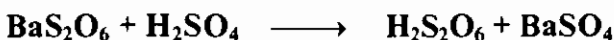


والحامض الثانى فهو حامض بيروكسي احادى الكبريتيك (او حامض كاروز **Caros acid** H_2SO_5 الذى يفصل بشكل بلورات بيضاء متميعة (درجة الانصهار $= 45^\circ C$) وهو اقل استقرار من الحامض الاول كما انه عامل مؤكسد جيد ولكن ليس له املاح معروفة بعكس حامض بيروكسي ثنائى الكبريتيك ويحضر من التحلل المائى لحامض بيروكسي ثنائى الكبريتيك ، كما فى التفاعل الذى بيناه سابقا ، او بفعل بيروكسيد الهيدروجين على كل من حامض الكبريتيك وحامض كلوروكبريتيك :



أحماض الثايونيك (Thionic acids) :-

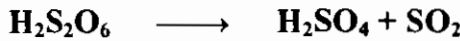
تبين انه توجد نوعيات مختلفة من حامض الكبريتيك استبدلت فيها ذرة الاكسجين بذرة كبريت ، ومن ابسط هذه المركبات هو حامض ثنائى ثايونيك $H_2S_2O_6$ الذى لم يفصل بالحالة الحرة مطلقا ويمكن تحضير محاليل مركزة منه من تفاعل محاليل ملح الباريوم مع الكمية المناسبة من حامض الكبريتيك :



وتكون الأملاح العادية للحامض مستقرة عند درجة حرارة الغرفة وتحضر عادة من اكسدة الكبريتيدات الفلزية او ثنائى اوكسيد الكبريت ، فمثلا يحضر ملح المنجنيز من التفاعل الاتى بين حامض الكبريتوز وثنائى اوكسيد المنجنيز عند درجة الصفر المئوى .

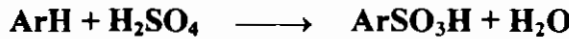


يعد حامض ثنائى ثايونيك حالة وسطية بين حامض الكبريتيك وحامض الكبريتول وتتوزع ذرات الاوكسجين بصورة متماثلة حول كل ذرة كبريت ، وتكون الجزيئية حرة لتدور حول رابطة S - S (التي تكون طويلة بصورة شاذة) وهو من الاحماض القوية حيث تكون محاليله المخففة مستقرة نسبيا لكن عند تركيزها يحدث التفكك عند درجات حرارة اقل من 50 م

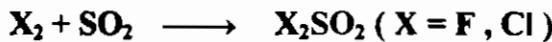


مشتقات حامض الكبريتيك :-

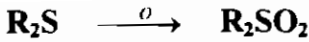
هناك مشتقات عديدة لحامض الكبريتيك ، لعل من ابسطها هى المشتقات العضوية ثنائية الايستر التى تحضر من معاملة الهيدروكربونات الاورماتية مع الحامض المركز :



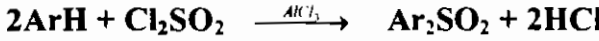
كما تحضر الاحماض الهالوجينية لحامض الكبريتيك X_2SO_2 من التفاعل المباشر لثنائى اوكسيد الكبريت مع الهالوجين :



وتحضر السلفونات Sulphones R_2SO_2 من اكسدة ثنائى الكيل الكبريتيدات بالاكسجين :



او من تسخين Cl_2SO_2 مع الهيدروكربونات الاورماتية تحت ظروف فريدل - كرافتس (Friedel-Crafts conditions) .



وهى مواد صلبة مستقرة عديمة اللون ، اما احماض السفلونيك الهالوجينية ($F, Cl = X, HSO_3X$) فهى سوائل عديمة اللون تحضر من فعل HF او بشكل KHF_2 او HCl على ثلاثى اوكسيد الكبريت المذاب فى حامض الكبريتيك وهى احماض قوية الا انها تحلل تحللا مائيا سريعا .

(4) هاليدات الكبريت :-

أولاً : فلوريدات الكبريت :-

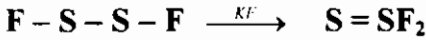
يكون الكبريت مركبات ثابتة مع الفلور حيث يعطى الفلوريدات فى حالات اكسدته المختلفة 2 , 4 , 6 بعكس الهاليدات الاخرى التى لا تظهر قابلية للاتحاد مع الكبريت لتعطى مركبات مثل SX_4, SX_6 اذ يعود ذلك الى الكهروسلبية المنخفضة وانصاف الاقطار التساهمية الكبيرة مقارنة مع الفلور يكون الكبريت الفلوريدات الثنائية الاتية التى تحضر بطرق مختلفة $SF_6, S_2F_{10}, SF_4, S = SF_2, S_2F_2$ ومشتقات XSf_5 .

ثنائى فلوريد الكبريت S_2F_2 :-

يحضر هذا المركب من تفاعل الكبريت مع فلوريد الفضة عند درجة 125 °م تحت ظروف جافة يتأكسد S_2F_2 بسهولة بواسطة N_2O_4 ليعطى نتروزيل فلوروكبريتات .

ثابو ثابونيل الفلور S = SF₂ :-

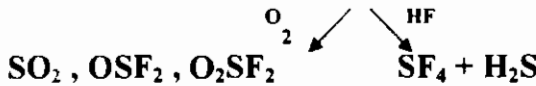
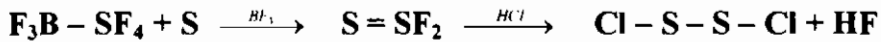
يعد S₂F₂ غير مستقر ويتحول بوجود فلوريدات الفلزات القلوية الى S = SF₂ كالاتى :



ويحضر ايضا حسب التفاعل الاتى :

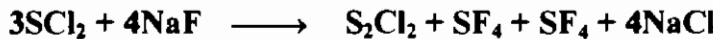


ويعطى التحلل المائى لهاذ المركب فى المحلول المائى القاعدى ، الكبريت والثايوكبريتات فى حين تتكون فى الوسط الحامضى احماض اوكسجينية مختلفة بالتشابه مع المركبات الاخرى التى تحتوى على مجموعة X = S يتفاعل S = SF₂ مع الكواشف الالكتروفيلية كالاتى :



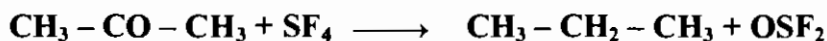
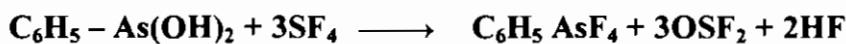
رباعى فلوريد الكبريت (SF₄) :-

من افضل الطرق لتحضير رباعى فلوريد الكبريت هى معاملة ثنائى كلوريد الكبريت مع فلوريد الصوديوم فى مذيب الاسيتونتريل عند درجة 70-80 م كما يلى :

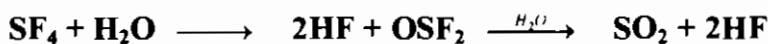


ياخذ SF₄ بنية ثنائى الهرم المثلثى المنحرف (>F_σ-S-F_σ = 101.33) حيث يحصل الانحراف عن القيمة 120 درجة للزوية المثلثية فى المستوى الافقى ، يفسر هذا الانحراف باعتبار ان تهجين SP² يتم فى

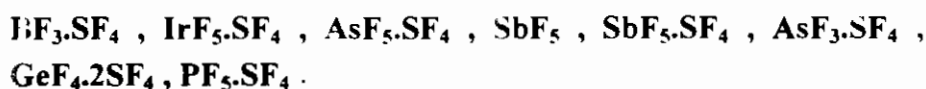
المستوى الأفقى ويتم تهجين **Pd** لذرتى الفلور ، اللتان تتحيان قليلا تجاه ذرتى الفلور
الاففيتان فى المستوى العمودى وبما ان فلوريد الكبريت فعال جدا، فانه يستعمل بنجاح
كعامل لفلورة المركبات العضوية واللاعضوية كما هو مبين فى المعادلات الآتية :



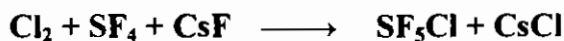
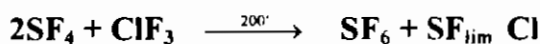
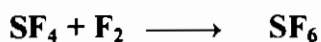
ويتفكك SF_4 بسهولة فى وجود الرطوبة كما يلى :



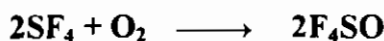
وبسلك SF_4 مسلك قاعدة لويس تجاه بعض الفلوريدات اللاعضوية ليكون
مركبات الاضافة المبينة أدناه حسب التناقص فى ثباتها :



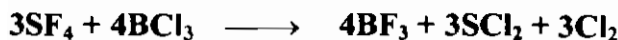
وتعمل عوامل الفلورة القوية على اكسدة SF_4 إلى SF_5 أو مشتقاته ، كالاتى :



ويتأكسد SF_4 ببطء بواسطة الاكسجين ولكن العملية يمكن تعجيلها
باستعمال NO_2 :



وفى بعض الحالات يحدث التبادل الهالوجينى الذى يصاحب بالاكسدة والاختزال :



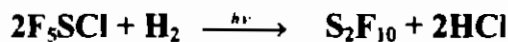
سداسى فلوريد الكبريت SF₆ :-

يحضر سداسى فلوريد الكبريت من حرق الكبريت فى وسط من الفلور ، وهو غاز عديم اللون والطعم والرائحة كما انه غير سام ولا يحترق تحت الظروف العادية ، ويمتلك قابلية ذوبان منخفضة فى الماء ويظهر SF₄ خواص عزل جيدة تجاه الاجهزة ذات الجهد العالى حتى عند الضغط المنخفضة نسبيا ، كما انه مستقر بالنسبة للتفريغ الكهربائى الصامت .

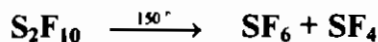
وتحدثت تفاعلات SF₆ مع الفلزات مثل النحاس والالمنيوم تحت الظروف الحافة عند درجة 110 ° ويتفاعل مع الصوديوم عند درجة غليانه ليعطى Na₂S و NaF ويتفكك SF₆ فى H₂S ليعطى HF والكبريت ويمكن ان يعزى خمول SF₆ الى بنية المركب ذات التماثل العالى لشكل ثمانى السطوح الممثل بنهجين SP³d² مع اختزال اوربيتالات d الى نصف حجمها الاصلى .

عاشر فلور وثنائى الكبريت S₂F₁₀ :-

يتم الحصول على S₂F₁₀ كنتاج عرضى اثناء تحضير SF₆ ويحضر ايضا من اختزال F₅SCI حيث تعد هذه الطريقة اكثر مناسبة لتحضير المركب.



ويتفكك هذا المركب بالتسخين الى درجة 150 ليعطى SF₄ أو SF₆



ويقاوم S_2F_{10} بشدة التحلل المائي فى الأوساط الحامضية والقاعدية ، اذ يعود ذلك الى حقيقة ان استبدال ذرة فلور فى SF_6 بمجموعة SF_5 لا يسبب اى تغير فى طول رابطة S - F (0.02 ± 1.56 أنجستروم) . والجنول التالي يحتوى على بعض الثوابت الفيزيائية لفلوريدات الكبريت :

بعض الثوابت الفيزيائية لفلوريدات الكبريت

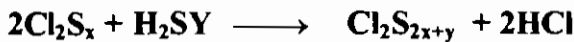
S_2F_{10}	SF_6	SF_4	$S = SF_2$	المركب
52.7	متسام	121 -	165-	درجة الانصهار م °
30+	63.8-	38 -	10.6-	درجة الغليان م °
2.08	1.722-	1.919	-	الكثافة (جم / سم ³)
صفر م °	20-	كلفن 200	-	حرارة التكوين (كيلو سعر / مول)
-	0.26	6.32	-	عزم ثنائي الخطب (ديباي)
-	-	0.632	-	(كيلو سعر / مول)
-	28-	78-	-	

ثانياً : كلوريدات الكبريت :

يوجد للكبريت عدد قليل من المركبات مع الكلور ، وتعرف مركبات الكلور ذات الصيغة العامة S_xCl_2 ($1 = X$ الى 8) ويمكن الحصول على ثنائى كلوريد ثنائى الكبريت بسهولة من تفاعل الكلور مع الكبريت وهو سائل ذو لون اصفر - ذهبي ينتج من معاملة هذا المركب مع الكلور ثنائى كلوريد الكبريت SCl_2 الذى يكون بشكل سائل ذو لون احمر .

وعند التبريد الفجائى لمزيج من بخار S_2Cl_2 الساخن مع الهيدروجين تنتج مادة لزجة ذات لون اصفر - برتقالى ومادة صلبة ذات لون اصفر شاحب لهما التركيب

Cl₂S₂₀ و Cl₂S₁₀₀ على التوالي. تتكون هذه المخاليط من كلوريد السلفانات التي تاخذ سلاسل ذات اطوال مختلفة ، ومن الطرق المناسبة للحصول على كلوريد السلفانات كالاتى :

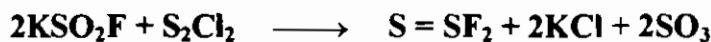
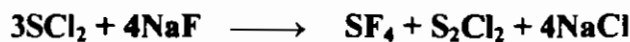


حيث يتم الحصول على كلوريد (X = 3 الى 8) السلفانات Cl₂S_x من اضافة H₂S , H₂S₂ , H₂S₃ , H₂S₄ الى SCl₂ عند درجة 80 م. وهذه السلفانات سوائل لزجة صفراء - برتقالية اللون ذات رائحة مؤذية ، ويبين الجدول التالى بعض الثوابت الفيزيائية لكلوريدات الكبريت :

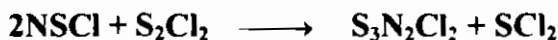
الثوابت الفيزيائية لكلوريدات الكبريت

S ₃ Cl ₂	S ₂ Cl ₂	SCl ₂	المركب
46 N	82-	122	درجة الانصهار م °
54 0.18 mm	137.1	59.6	درجة الغليان م °
2.63	1.6733	1.622	الكثافة (جم / سم ³)
(20)	(25)	(15)	
-	14.31 -	11.99	حرارة التكوين (كيلو سعر / مول)

وهذه السلفانات غير مستقرة حراريا ومائيا ، اذ يحدث التحلل المائى بسرعة ليتكون فى الخطوة الاولى S(OH)₂ . S₂(OH)₂ ثم تتبع بالتفكك لتعطى نواتج مختلفة مثل H₂S, SO₂, H₂SO₃, H₂SO₄, H₂S₃O₆ و O₂SCl₂ والفلور SF₄ و SF₆ كما هو مبين فى المعادلات الاتية التى سبق نكرها :



ويتفاعل النيتروجين الذرى مع كل من S_2Cl_2 , SCL_2 ليعطى فى الخطوة الاولى NSCl الذى يتفاعل مع S_2Cl_2 حسب المعادلة الاتية :



ويأخذ S_2Cl_2 البنية $\text{Cl} - \text{S} - \text{S} - \text{Cl}$ حيث ان طول الرابطة $\text{S} - \text{S} = 1.97$ انجستروم و $\text{S} - \text{Cl} = 2.07$ انجستروم وزاوية $\text{SSCl} = 107$ درجة. وتستخدم كلوريدات الكبريت كمذيبات للكبريت وكموامل كلورة وكموامل تزيد من صلابة المطاط .

ثالثاً : بروميدات ويوديدات الكبريت :-

بما ان الرابطة $\text{Br} - \text{S}$ فعالة جدا لذلك توجد مركبات قليلة للبروم مستقرة تحت الظروف العادية ، ولم يتم الى الان الحصول على مركبات اليود و تحضر البروموسلفانات S_nBr_2 باستخدام الطرق المشابهة للحصول على الكلوروسلفانات ، وتعد تنقية هذه المركبات صعبة لانها حساسة بالنسبة للحرارة ، ومن افضل الطرق للحصول على المركبات النقية هى تفاعل الكلوروسلفانات مع بروميد الهيدروجين كالاتي :



وتكون البروموسلفانات S_nBr_2 ($X = 2$ إلى 8 سوائل لزجة ذات لون حمر برتقالى غامق وهى بعكس السلفانات والكلور سلفانات والسلفانات العضوية تظهر تناقض فى شدة اللون مع الزيادة فى طول السلسلة .

(5) هيدريدات الكبريت :-

يكون الكبريت هيدريدات ثنائية ذات صيغة عامة H_2S_x ($X = 7$ الي 6) ويحضر كبريتيد الهيدروجين H_2S بطرق مختلفة كثرها شيوعا تفاعل كبريتيدات

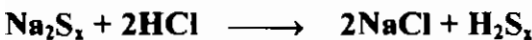
الفلزات مع احماض مركزة ويكون كبريتيد الهيدروجين بشكل غاز تحت الظروف العادية اذ يشير ذلك الى الدرجة المنخفضة من الترابط الهيدروجيني (بعكس الماء) في الحالة السائلة .

الا ان القيم البنائية لكبريتيد الهيدروجين في الحالة الصلبة تؤكد وجود هذا الترابط ، ويشير ثابت العزل المنخفض (8.3 عن درجة 78.60 م) الى انه من ذيب ضعيف للمواد الايونية ، يحترق كبريتيد الهيدروجين في الاوكسجين ليعطى عنصر الكبريت او ثنائي اوكسيد الكبريت اعتمادا على درجة الحرارة وكمية الاوكسجين المتوفرة ، وكذلك يتكون الكبريت عند تفاعله مع الهالوجينات كالاتى :

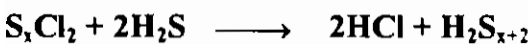


ويذوب كبريتيد الهيدروجين في الكحول والماء ويكون المحلول المائي الناتج ضعيف الحامضية ($K_1 = 1.9 \times 10^{-8}$, $K_2 = 1.2 \times 10^{-15}$) وهناك نوعان من الاملاح الفلزية لكبريتيد الهيدروجين الكبريتيدات M_2S والكبريتيدات الهيدروجينية MHS وتعتبر جزيئة H_2S منحنية مثل جزيئة الماء حيث ان زاوية الرابطة = 92.9 درجة وطول الرابطة = 1.34 انجستروم .

ويسمى متعدد كبريتيد الهيدروجين بالسلفان (Sulphane) وتحضر السلفانات بطرق عديدة تشمل على تحميص المحاليل المائية لمتعدد كبريتيدات الفلزات القلوية .



وكذلك من تفاعل كلوريدات الكبريت مع H_2S



والمسلفات سوائل صفراء للون تزداد لزوجتها بزيادة طول السلسلة وهى فعالة وتنوب بصورة عامة فى المذيبات العضوية ، كما انها تتفكك بسهولة الى H_2S والكبريت ، ومن بنيات هذه المركبات تعرف فقط بنية H_2S_2 غير المستوية والتي لها نفس المظهر الهندسى كما ليبروكسيد الهيدروجين .

السيلينيوم والتلوريوم (Selenium & Tellurium) :-

وجود وطرق تحضير السيلينيوم والتلوريوم :-

ان السيلوم والتلوريوم أقل انتشارا بكثير من الاوكسجين والكبريت ويوجدان عادة بشكل السيلينيدات والتلوريدات مع الخامات الكبريتيدية ، يتم الحصول عليهما من غبار غرف الاحتراق لخامات الكبريت وخاصة الفضة وازهب وكذلك من الغرف الرصاصية فى صناعة الكبريتيك ، اذ يحمص (Roasted) الغبار فى الهواء مما يؤدى الى تبخر ثنائى اوكسيد السيلينيوم والتلوريوم المتكونان ثم تذاب الاكاسيد فى حامض الهيدروكلوريك وتختزل بواسطة ثنائى اوكسيد الكبريت مما يؤدى الى ترسيب السيلينيوم والتلوريوم .

خواصهما واستعمالتهما :-

يتشابه هذا العنصران بدرجة كبيرة مع الكبريت من ناحية مركباتهما ووجودهما بصور مختلفة (Allotropes) ، ومن اهم خواص السيلينيوم هى زيادة قابلية التوصيل اذ ان ذلك يجعله مناسباً للاستعمالات عديدة فى الاجهزة الضوئية والكهربائية ، وقد افترض ان اضافة كمية قليلة من التلوريوم الى الرصاص ترفع من مقاومة الاخير للمواد الكيميائية وكذلك تزيد من قوة شدة ، ويستعمل الرصاص الحاوى على 0.05 تلوريوم كغلاف للاسلاك الكهربائية .

بنيات عناصر السيلينيوم والتلوريوم :-

للسيلينيوم صورتان غير مستقرتين ثرموديناميكياً وتذوبان في ثنائي كبريتيد الكربون وتحتويان على السليكون الحلقى الثماني Se₈ حيث يمكن الحصول عليهما من تبخير محاليل تحت درجة حرارة 72 م تكون الصورة المستقرة بشكل مثلث رصاصي اللون يشبه البلورات الفلزية ، وليس لهذه البنية شبيه بين بنيات الكبريت لانها تتكون من سلاسل حلزونية غير محدودة من ذرات السيلينيوم .

ومع ان هناك روابط احادية قوية نوعا ما ، بين الذرات المجاورة فسي كل سلسلة ، توجد ايضا تداخلات ذات طبيعة فلزية بين الذرات المتجاورة فسي السلاسل المختلفة. ويكون لاحد اشكال التلوريوم الاخرى لون ابيض - فضي شبه فلزي مشابه للسيلينيوم الرصاصي لانه لا يذوب في جميع السوائل باستثناء تلك التي يتفاعل معها. ويكون كل من السيلينيوم والتلوريوم سلسلة من المحاليل الصلبة البرتقالية اللون تحتوى على سلاسل تتوالى فيها ذرات السيلينيوم والتلوريوم بصورة عشوائية ، ويعطى السيلينيوم مع الكبريت حلقات من نوع S_xSe_8 (7 - 4 = X)

مركبات السيلينيوم والتلوريوم :-

اولا: السليينيدات والتلوريدات : (Selenides and Tellurides) :-

علمنا ان عناصر الكبريت والسيلينيوم والتلوريوم تسمى احيانا الشالكوجينات (Chalcogens) إذ تتفاعل مع غيرها من العناصر لتعطى مركبات تعرف باسم الشالكوجينات وهى الكبريتيدات والسليينيدات والتلوريدات ولقد تم شرح الكبريتيدات سابقا وتبين هنا بقية الشالكونيدات التى تتشابه فى طرق تحضيرها وخواصها الكيميائية للكبريتيدات .

وهى تكون ايضا على نوعين : أيونية ، تتكون من التفاعل المباشر بين السيلينيوم أو التلوريوم مع الفلزات القلوية وقلزات الاتربة القلوية ، وتأخذ جميع شالكونيدات قلزات الاتربة القلوية باستثناء شالكونيدات البريليوم وتلوريد المغنيسيوم

بنية كلوريد الصوديوم والسليبيدات والتلوريدات تنوب فى الماء لتعطى محاليل قاعدية بطريقة مشابهة للكبريتيدات ويحضر متعدد السليبيد والتلوريد (Polyselenide and polytelluride) من اذابة السليبيوم أو التلوريوم فى محاليل مائية تحتوى على سليبيدات أو تلوريدات الفلزات القلوية أو فلزات الاتربة القلوية أما النوع الثانى فهو الشالكوليدات الفلزية اذ يتفاعل السليبيوم والتلوريوم مع بعض فلزات العناصر الانتقالية لتتكون مركبان مشابهة للسبائك .

ثانيا: مشتقات السليبيوم والتلوريوم الاوكسجينية :

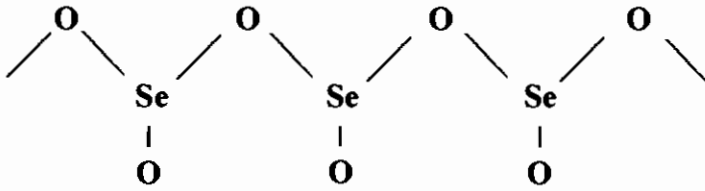
أ- الاكاسيد (Oxides) :-

يكون السليبيوم والتلوريوم نوعين من الاكاسيد الاساسية وهما : ثنائى اوكسيد السليبيوم SeO_2 وثنائى اوكسيد التلوريوم TeO_2 وهى مواد بلورية عديمة اللون تتكون من حرق العنصر فى الهواء والمركبان يتساميان بسهولة عند درجة 300 م تقريبا وسائل SeO_2 اصفر اللون فى حين يكون السائل TeO_2 ذو لون اصفر داكن. ويعتبر ثنائى اوكسيد السليبيوم عاملا مؤكسدا معتدلا حيث يختزل بسهولة الى عنصر السليبيوم بواسطة ثنائى اوكسيد الكبريت ويؤيد الهيدروجين والكبريت ومواد عضوية مختلفة .

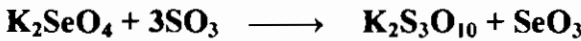
ويستعمل كعامل مؤكسد فى الكيمياء العضوية ويمتص كلا الاوكسيدان هاليدات الهيدروجين لتتكون مركبات الاضافة مثل $Se.4HCl$, $Se_2.5HF$ ($Te.Se = M$) و $MO_3.2HCl$, $Te_2.3HCl$ ويذوب ثنائى اوكسيد السليبيوم بسهولة فى الماء ، الا ان ثنائى اوكسيد التلوريوم اقل قابلية للذوبان وكلاهما يذوبان فى القواعد القوية لتتكون السليبيات SeO_3^{2-} والتلورينات TeO_3^{2-} يتبلور كل من TeO_2 . SeO_2 بشكل بنيات متبلرة ، بعكس ثنائى اوكسيد الكبريت الجزيئى البسيط .

ويتكون ثنائى اوكسيد السليبيوم المتبلور من سلاسل غير محدودة من وحدات SeO_2 حيث تعمل ذرات الاكسجين بشكل جسور كما هو مبين فى الشكل التالى حيث

أن المسافات الجسرية Se - O تساوى 1.78 انجستروم بينما تكون المسافات غير الجسرية اقصر قليلا وتساوى 1.73 انجستروم .



اما النوع الثانى من الاكاسيد فهى الاكاسيد الثلاثية MO_3 . حيث ان ثلاثى اوكسيد السيلينيوم عبارة عن مادة صلبة بيضاء ، ينصهر عند درجة 118 م ويحضر من اكسدة السيلينيوم مع الاوكسجين النرى أو من معاملة سليينات البوتاسيوم K_2SeO_4 مع ثلاث اوكسيد الكبريت :



وقد ادت المحاولات لتجفيف حامض السيلينيك H_2SeO_4 الى تكون ثنائى اوكسيد السيلينيوم والاكسجين ومن ناحية اخرى يعتبر تجفيف حامض اورثوتلوريك H_6TeO_6 افضل الطرق لتحضير ثلاثى اوكسيد التلوريك وينوب كلا الاوكسيدان فى الماء ليعطيان الاحماض الاوكسجينية .

ويتشابه ثلاثى اوكسيد السيلينيوم مع ثلاثى اوكسيد الكبريت حيث يوجد بشكليين متبلورين : شكل المكعب الذى يمكن ان يتحول الى شكل الاسبستوز الابرى (Needle - like asbestose) بواسطة التسخين وعند تسخين ثلاثى اوكسيد التلوريوم ذو اللون الاصفر - برتقالى لفترة طويلة يتحول الى شكل رصاصى اكثر كثافة واقل فعالية من الشكل الاصلى .

ب- الاحماض الاوكسجينية :-

يتمثل حامض السليروز H_2SeO_3 acid **Selenoxides** بشكل مادة صلبة عديمة اللون متميعة ويتم الحصول على المادة المتبلورة من المحلول المائي لثنائي اوكسيد السيلينيوم وهو حامض ثنائي القاعدة يكون سلسلتان من الاملاح السلينيات MeS_2O_3 والسلينيات الهيدروجينية MHSeO_3 ويتأكسد حامض السليروز فى المحاليل الحامضية الى حامض السيلينك او يختزل الى العنصر .

وتظهر اتبنية البلورية لحامض السليروز طبقات مجمدة من وحدات SeO_3 ترتبط سوية بواسطة الروابط الهيدروجينية ولم يتصل فصل حامض لتلوروز الا انه يمكن تحضير تلورينات (**Tellurites**) الفلزات القلوية M_2TeO_3 والتلورينات الهيدروجينية MHTeO_3 من اذابة ثنائي اوكسيد التلوريوم فى كمية مناسبة من هيدروكسيدات الفلزات القلوية المائية .

ويمكن اكسدة المحاليل القاعدية للتلورينات بواسطة الهواء لتعطى التلورات وتختزل التلورينات فى المحلول الحامضى بواسطة ثنائي اوكسيد الكبريت وبعض الفلزات مثل الزنك والقصدير والنحاس والزنبق ليتكون عنصر التلوريوم. وهناك ايضا املاح لمتعدد التوروز بالرغم من ان احماض متعدد التوروز لم يتم فصلها بعد. ومن هذه الاملاح K_2TeO_5 , $\text{K}_6\text{Te}_4\text{O}_{13}$.

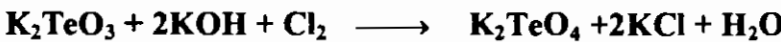
ويوجد حامض السيلينك H_2SeO_4 بشكل بلورات عديمة اللون تتصهر عند درجة 57 م لتعطى سائلا زيتيا سميكاً. يحضر الحامض من اكسدة السيلينيوم او ثنائي اوكسيد السيلوروم او حامض السليروز بواسطة عوامل مؤكسدة قوية مثل الكلور والبروم أو برمنجنات البوتاسيوم. وتشتمل حالة التبلور على وجود حامض ثنائي سيلينك $\text{H}_2\text{Se}_2\text{O}_7$ ولحامض السيلينك مميزات مشابهة لحامض الكبريتيك ، فهو متميع ينوب فى الماء محررا حرارة عالية ويحرق المركبات العضوية التى تحتوى على عناصر الماء ، كما ان قابلية اعطاء بروتون فى حالة H_2SeO_4 تساوى 92 % من

قيمتها في حامض الكبريتيك لتركيز تتراوح بين 50-75% من المحاليل المائية ، وهو عامل مؤكسد أقوى من حامض الكبريتيك ويكون حامض السيلينيك سلسلتان من الاملاح : السيلينات M_2SeO_4 والسيلينات الهيدروجينية $MHSeO_4$ ويتبلور حامض السيلينيك بشكل بنية طبقية مجددة مشابهة لبنية حامض الكبريتيك .

وحامض التلوريك البسيط المشابه لحامض الكبريتيك وحامض السيلينيك غير معروف لانه عند اكسدة التلوريوم بمزيج من حامض الكروميك وحامض النتريك أو بواسطة بيروكسيد الهيدروجين تتكون مادة بلورية بيضاء من حامض اورثوتلوريك $Te(OH)_6$ ويمكن تمثيل هذا المركب بشكل $2H_2O \cdot H_2TeO_4$ الذى يشابه المواد التى توجد فى مخطط الصنف **Phasa diagram** لنظام $Se \text{ أو } M = S \text{ H}_2O - MO_3$.

ومن دراسات حيود الاشعة السينية تشير الى ان حامض اورثوتلوريك يتكون من مجموعات $Te(OH)_6$ ثمانية السطوح ترتبط بوساطة روابط هيدروجينية يعد حامض اورثوتلوريك الكتروليتا ضعيفا وذلك لان ثابتى التفكك الاوليين صغيران $10^{11-} \times 4.7 = K_2$ و $10^{8-} \times 1.53 = K_1$ ويفقد الماء عند التسخين ليعطى ثلاثى اوكسيد التلوريوم الذى عندما يسخن اكثر يتحول الى ثنائى اوكسيد التلوريك ويختزل الحامض بسهولة الى عنصر التلوريوم بواسطة ثنائى اوكسيد الكبريت او الزنك او ايون الحديدوز او الهيدرازين .

ويمكن تحضير اورثوتلورات الفلزات القلوية من نوع $M_2H_4TeO_6$ من معادلة المحلول المائى لحامض اورثوتلوريك وتحضر التلورات المشابهة للكبريتات والسيلينات من اكسدة التلورينات فى المحاليل القاعدية بوساطة الكلور :

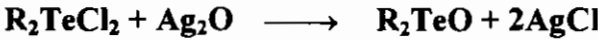
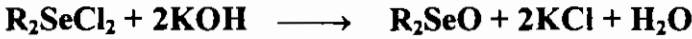


ج- مشتقات الأحماض الأوكسجينية :-

يكون كل من السلينيوم والتلوريوم مشتقات مشابهة للمشتقات التي يكونها حامض الكبريتوز وحامض الكبريتيك وتحضر السلينيوكسيدات (**Selenoxides. R₂SeO**) والتلوريوكسيدات (**Telluroxides**) من أكسدة السلينييدات التلورييدات كالاتي .



وذلك باستخدام برمنجنات البوتاسيوم أو ثنائي كرومات البوتاسيوم أو حامض النتريك في حالة السلينيوم أو الاكسجين الجوى في حالة التلوريوم ويمكن تحضير هذه المركبات بطرق أخرى كالاتي:



وقد تم تحضير الهاليدات الأوكسجينية للسلينيوم X_2SeO ($\text{Br, Cl, F} = \text{X}$) إلا أنه لا يوجد مركبات مشابهة للتلوريوم ، وليس هناك معلومات واسعة عن مشتقات حامض السلينيك وحامض التلوريك كما في حالة مشتقات حمض السليروز والتلوروزن أما متعدد حمض السليونيك (**Polyselenonic acid. (HO) Se_xO₃**) فهي أقل استقرارا من المركبات المشابهة للكبريت إلا أن مشتقاتها قد تم تحضيرها وذلك على سبيل المثال ينوب السلينيوم في كبريتات البوتاسيوم ليعطى TeF_5Cl .

ثالثاً : هاليدات السلينيوم والتلوريوم :

أن الفلوريدات من نوع MF_4 فعالة جدا ويأخذ كل من رباعي فلوريد السلينيوم ورباعي فلوريد التلوريوم في الحالة الغازية بنية ثنائي الهرم المثلى علما بان TeF_4

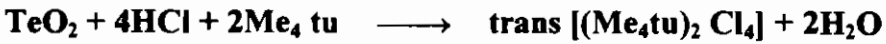
يأخذ في الحالة البلورية بنية الهرم المربع المنحرف حيث ترتبط وحدات TeF_4 بواسطة جسور منفردة (Cis - Te , Cis - Te - F - Fe) وتعتبر الفلوريدات السداسية Se_2F_{10} , Te_2F_{10} , MF_6 غير معروف وهي أكثر فعالية من مركبات الكبريت المشابهة حيث يتحلل سداسي فلوريد الثوريوم كليا في الماء في خلال ساعة ، كما أن المركبات التي تحتوى على مجموعة TeF_5Cl معروفة أيضا .

وتتشابه كلوريدات وبروميديات السلينيوم والثوريوم مع مركبات الكبريت إلا أنها أكثر استقرارا منها مع انها تتحلل بسهولة في الماء يكون رباعي كلوريد الثوريوم مستقر في حالة الغازية بينما يتفكك رباعي كلوريد السلينيوم إلى ثنائي الكلوريدوكلور ، أما رباعي بروميد السلينيوم فإنه يتفكك حتى في المحلول .

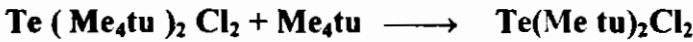
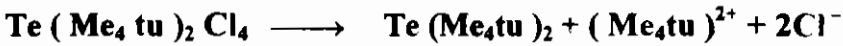
ويأخذ رباعي كلوريد الثوريوم بنية ثنائي الهرم المثلي في الحالة الغازية بينما يكون في الحالة الصلبة بشكل $\text{Te}_4\text{Cl}_{10}$ حيث ترتبط كل ذرة ثوريوم إلى ثلاث ذرات كلور وثلاثة جسمية أخرى على مسافة أبعد ، وبذلك يمكن وصف هذه البنية بأنها تشتمل على وجود مجموعات TeCl_3^+ , Cl^- التي تفسر التوصيل الكهربائي للحالة السائلة وتشابه هاليدات السلينيوم SeCl_4 و SeBr_4 مع رباعي كلوريد الثوريوم .

وتتفاعل هذه المركبات مع أحماض وقواعد لويس ومع الأيونات الهالوجينية المعقدة لتكون مركبات الاضافة ولها القابلية أيضا على تكوين مجموعات أيونية موجبة ومركبات معقدة مثل Cs_2TeF_6 والأيونات المعقدة السالبة مثل MX_3^- , MX_6^{2-} ويكون الثوريوم عددا من المعقدات الهالوجينية في حالتى التأكسد الثنائية والرابعة الموجبة واكثرها شيوعا هي معقدات الثايوريا (Thiourea . tu) حيث يحضر

معقد Te^{+4} الأحمر من معاملة ثنائي اوكسيد التلوريوم فى محلول من حامض الهيدروكلوريك المركز مثلا مع رباعى مثيل ثايويوريا Me_4tu .



ويعمل هذا الليجاند بشكل عامل مختزل فى محلول 4 مولارى من حامض الهيدروكلوريك فى الكحول المثلى ليعطى معقدات Te^{2+} والتي تكون سس و ترانس (Cis , Trans) $\text{Te} (\text{tu})_2 \text{Cl}_2$.



رابعاً : هيدريدات السلينيوم والتلوريوم :

تعرف فقط الهيدريدات البسيطة للسلينيوم والتلوريوم كما بالجدول التالى وهى مواد غازية عند درجات الحرارة العادية حيث تتفكك بسهولة إلى العناصر وتحضر عادة من فعل الاحماض على الجالكونيدات مثال ذلك :



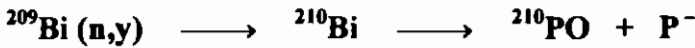
تنوب هذه الهيدريدات فى الماء لتعطى محاليل اكثر حامضية من محاليل كبريتيد الهيدروجين فى هذا المنيب , $10^3 \times 1.53 = K_1$, $\text{H}_2\text{Te} \cdot 10^2 \times 1.3 = K_1$, لهذ المركبات غير مستقرة حيث تترسب العناصر مع مرور الزمن والمحاليل المائية .

بعض خواص هيدريدات المجموعة السادسة

طاقة رابطة (كيلو سعر / مول)	درجة الغليان (°م)	درجة الانصهار (°م)	المركب
111	100	0	H ₂ O
-	152	0.89-	H ₂ O ₂
88	60.5-	85.5-	H ₂ S
-	71-	89-	H ₂ S ₂
-	-	52-	H ₂ S ₃
-	-	-	H ₂ S ₄
73	76	41.5-	H ₂ Se
63	51.2	20-	H ₂ Te

البولونيوم polonium :-

اليورانيوم و الثوريوم بشكل ناتج من سلسلة الانحلال الاشعاعي . والبولونيوم عنصر نشط اشعاعيا (عمر النصف = 138.4 يوم) ويمكن الحصول على كميات (عدد قليل من الغرامات) من النظير ²¹⁰Po بواسطة أشعاع البزموت في المفاعلات الذرية :



ويفصل البولونيوم عن البزموت بواسطة التسامي أو بطرق كيميائية مختلفة ودراسة كيمياء البولونيوم صعبة جداً وذلك بسبب اشعاع المكثف الناتج منه الذي يسبب اتلاف المحاليل والمواد الصلبة مما يجعل ضرورة ايجاد طرق تقنية خاصة للتعامل مع هذا العنصر المشع .

ومن المركبات المعروفة للبولونيوم ، الهاليدات التي تشابه هاليدات الثوريوم إذا أنها تتطاير عند درجة حرارة اعلى من 150 م وتذوب في المذيبات العضوية كما أنها تحلل مائيا وتكون المعقدات مثل [Pox_6] Na_2 المشابهة لمعقدات الثوريوم ويزوب في حامض الهيدروفلوريك ليعطى معقدات الفلوريدات .

الباب التاسع

عناصر المجموعة السابعة

الباب التاسع

" عناصر المجموعة السابعة "

الصفات العامة للمجموعة :-

أن عناصر المجموعة السابعة المعروفة بالهالوجينات لها الترتيب الإلكتروني (ns^2, np^5) حيث يقل الكترونات واحداً عن الترتيب الإلكتروني لأقرب غاز فيه لذا فأنها تميل إلى اكتساب هذا الاكترون وتكوين الأيونات السالبة X^- أو روابط تساهمية منفردة .

أن كيمياء العناصر الهالوجينية ذات طبيعة لا فلزية بحتة على الرغم من أن الاستاتين عنصر صلب نجد إن كيمياء هذه العناصر تتغير بازدياد العدد الذري والوزن الذري وأن القيم العالية لللفة الكيماوية والسلبية لهذه العناصر يوضح الميل لتكوين أيونات X^- كما أن زيادة حرارة التكوين يفسر تكوين الروابط القوية فى الجزيئات ثنائية الذرة .

وعلى الرغم من قوة طاقات الروابط فإن هناك قوى تجاذب ضعيفة بين الجزيئات ، ويعود ذلك إلى قوى فاندرفال عالية كما هو متوقع بسبب زيادة عدد الإلكترونات لذا نجد أن درجات غليان هذه العناصر تزداد ابتداءً من الفلور إلى اليود وكذلك نجد أن كلاً من الفلور والكلور غازات أما البروم سائل واليود والامثانين عناصر صلبة كما فى الجدول التالى :

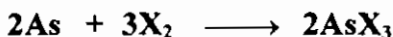
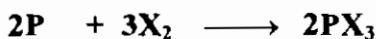
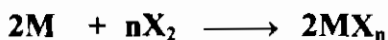
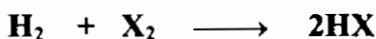
صفات الهالوجينات

اليود	البروم	الكلور	الفلور	الخاصية
53	35	17	9	العدد الذري
5s2Sp5	4s ² 4p ⁵	3s ² 3p ⁵	2s ² 2p ⁵	التوزيع الخارجي للإلكترونات
I ₂	Br ₂	Cl ₂	F ₂	القانون الجزيئي
126.92	79.916	35.457	19.00	الوزن الجزيئي
127	79.81	35.37	19	عدداكتلة للنظير الثابتة
4.93	3.4	1-9	1.3	كثافة الصلب g/cc
25.74	23.51	18.66	14.62	الحجم الجزيئي للصلب
114	-7.3	-102	-223	درجة الانصهار C
183	58.78	-34.6	-187	درجة الغليان
553	311	144	-120	الحرارة الحرجة
....	102	76.1	55	الضغط الحرج atomr
3.650	2.580	1.615	الحرارة الكامنة للانصهار
10.388	7.418	4.420	1.640	الحرارة البخارية
4.0	3.2	2.0	الثابت الداى الكترىك للصلب
0.00133(s)	0.210 (I)	0.010 (g)	قابلية الذوبان فى الماء .مول/لتر فى درجة 20 م
35.4	45.2	56.9	37.7	حرارة التفكك (التجزا)
10 ⁻¹	8 × 10 ⁻³	10 ⁻⁸	ثابت التجزا فى 1000
1.334	1.142	0.994	0.72	نصف قطر الرابطة التساهمية A
10.44	11.84	13.01	17.42	جهد التأين ev
3.2	3.53	3.75	4.13	العوز الالكترونى ev
2.5	2.8	3.0	4.0	الكهربائية السالبة
85.8	92.2	96.9	128	حرارة التميؤ لـ X ⁻

ووجد إن طاقات التأين عالية وبالطبع فإن جهد التأين يقل بزيادة العدد الذرى حيث تميل الالكترونات للافلات بسهولة كلما كبر حجم الذرة وإن الميل لتكوين أيونات موجبة ضعيف ومن جهة أخرى إن امكانية مشاركة الالكترونات وتكوين ذرات ذات استقطابية موجبة يعتمد على العناصر ذات السالبية العالية .

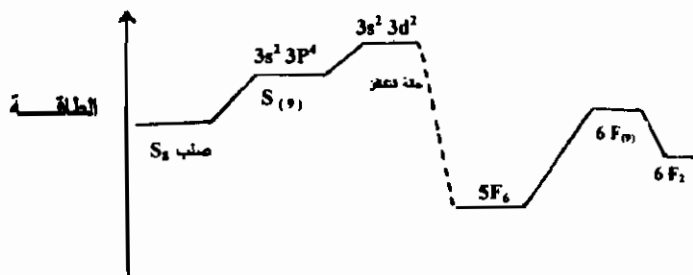
وكذلك فإن حالة التأكسد العالية فى الهالوجينات هى (-1) ولكن الهالوجينات فيما عدا الفلور تميل لتكوين حالات تأكسد +5,+3,+1,+7 . وذلك لكون الفلور هو أكثر العناصر سالبة وإن وجود حالة تأكسد موجبة يبدو غير ممكن .

وإن عنصر الفلور هو أكثر عناصر المجموعة فعالية ويعود ذلك إلى صغر حجم الفلور وزيادة السالبية وكذلك قلة طاقة تفكك الرابطة نظراً لقصر طول الرابطة F-F حيث إن فعالية الهالوجينات تظهر فى كون أكثر الفلزات تتحد مباشرة معها وخاصة مع الفلور وكذلك تتفاعل مع بعض اللافلزات .



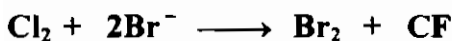
وبطبيعة الحال إن فعالية الهالوجينات تقل بزيادة العدد الذرى ومعروف أن الفلور والكلور غالباً يؤكسدان الفلزات وبعض اللافلزات إلى حالات تأكسد عالية أكثر مما هو الحال فى البروم واليود . وكما يتضح فى المعادلات أعلاه أن الفلور والكلور يؤكسدان الفوسفور والزرنيخ وكذلك يؤكسدان النواتج إلى حالات تأكسد عالية عند تكوين AsF_6 ، PCl_5 ويتحول الكبريت عند اتحاده مع الفلور إلى SF_6 وإلى SCl_2 مع الكلور وإلى S_2Br_2 مع البروم .

ويمكن توضيح تكوين المركب SF_6 كما في الشكل التالي في ضوء التغيرات في الطاقة وإن الطاقة المتحررة عند تكوين SF_6 تكون عالية حيث الفلور يكون روابط أقوى مما هو في بقية الهالوجينات وطاقة تفكك الفلور هي أقل مما هو في بقية الهالوجينات وكذلك فإن هناك طاقة قصيرة في غلاف التكافؤ للكبريت .

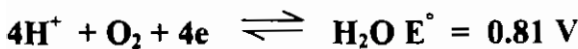


تكوين SF_6 من الكبريت والفلور

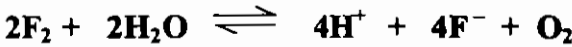
ووجد إن الفلور أكثر صعوبة للتفكك من الكلور إلي ذرات وتكوين روابط ولذا فإنه يكون روابط ضعيفة مع الكبريت وإن الطاقة الموجودة هي غير كافية لتكوين جزيئة SCl_6 وعليه فإن مثل هذا المركب غير معروف كما إن الهالوجينات ذات الاعداد الذرية القليلة تؤكسد أيونات الهالوجينات الأخرى ذات الاعداد الذرية القليلة تؤكسد أيونات الهالوجينات الأخرى ذات الاعداد الذرية الأعلى.



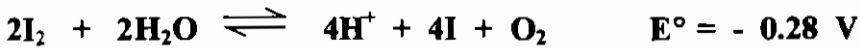
وتتفاعل الهالوجينات مع الماء وإن سير التفاعل يوضح علاقة قوة الأكسدة بين الهالوجينات وزيادة العدد الذرى فيها .



وحيث E° لنصف التفاعل $F_2/2F^- = 2.87 \text{ V}$ فإن جهد التفاعل
الاختزال - اكسدة هو $+2.06$



وإن مقدار الجهد هذا مساوياً للطاقة المتحررة $\Delta G = -798$ Free Energy ونجد إن اتجاه التفاعل نحو اليمين وبذلك فإن الفلور يحرق الأوكسجين بينما فى حالة تفاعل اليود فإن التفاعل يسير بالاتجاه المعاكس وإن الأوكسجين المتحرر يؤكسد أيون اليوديد إلى اليود إن قيمة E° لنصف التفاعل I_2/I^- هى $+0.53$ وإن جهد تفاعل الأكسدة - اختزال للتفاعل



ونجد إن مقدار الطاقة الحرة المكافئة لهذا التغير $\Delta G = + 105$ وهذا يوضح اتجاه سير التفاعل نحو اليسار . وإن العدد التناسقى للهالوجينات فى حالة التأكسد (1 -) هو واحد وفى بعض المركبات الفلزية التى تسلك كذرات جسمية حيث يكون العدد التناسقى (2) وفى بعض المركبات العنقودية **Cluster Compounds** لبعض ذرات الفلزات يكون أيون الهاليد جسور ثلاثية حيث العدد التناسقى للهالوجين يكون (3) .

وفى الفلوريدات الهاليدية مثل IF_7 , ClF_3 , ClF_5 , B_6F_5 وكذلك فى اوكسيدات الهاليدات مثل Cl_2O_7 , I_2O_5 حيث تكون حالات التأكسد الموجبة عالية الاعداد التناسقية تتراوح من 3 - 7 . إن قطبية الرابطة فى المركبات الهالوجينية توضح أهمية الشكل مثل ICl_2 فى ICl أو ICN فى ICN وعموماً عندما ترتبط ذرة الهالوجين بذرة أكثر سالبية منها فإن الشحنة الموجبة جزئياً تظهر على ذرة الهالوجين .

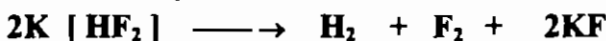
ولا يوجد اياً من العناصر الهالوجينية فى الطبيعة بصورة حرة بسبب فعالية هذه العناصر . وإن جميع هذه العناصر توجد بحالة الجزيئة الثنائية المتجانسة من دون اى استقطابية كهربائية دائمة وفى حالة تكاثف هذه العناصر تظهر بين الجزيئات قوى فاندرفال الضعيفة . وكما يوجد أن درجات انصهار وجليان الهالوجينات تسوازي ما يحصل فى الغازات النبيلة حيث تؤثر قوى فاندرفال التى تزداد بزيادة حجم الذرات وإن زيادة لون العناصر وكذلك زيادة تساهمة المركبات بزيادة الحجم يعود إلى التغير فى خطوط الامتصاص الالكترونى **Electron absorptim bards** إلى موجات طويلة فى طيف الامتصاص .

ويوجد عنصر الفلور بصورة واسعة فى الطبيعة وعلى شكل فلوريد الكالسيوم المعروف بالفلورسبار **Fluorspar** والكربولايت Na_3AlF_6 والفلورايت $\text{Ca}(\text{F}_2)_2$ **thorapatite** $3\text{Ca}_3[\text{PO}_4]_2$. وإن عنصر الفلور على نلك اكثر انتشارا من الكلور فى الطبيعة ويحضر غاز الفلور ذو اللون المحضر من التحلل الكهربائى لأملاحه .

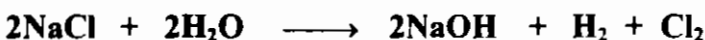
طرق تحضير عناصر المجموعة :-

يمكن باستخدام مزيج من فلوريد الهيدروجين **HF** غير الموصل للكهربائية وفلوريد البوتاسيوم اللامائى مما يعطى محاليل موصلة للكهربائية يمكن تحليلها كهربائياً والحصول على غاز الفلور فى درجة حرارة انصهار المزيج التى تتراوح بين - 70 100°

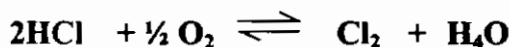
تحليل كهربائى



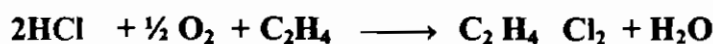
ولقد وجد إن غاز الكلور يوجد فى الطبيعة على شكل كلوريد الصوديوم فى مياه البحار أو الممالح التى تكونت من تبخر مياه البحيرات الملحية . ويحضر الكلور فى الصناعة من التحلل الكهربائى لمحلول ملح الطعام .



ومن مساوية هذه الطريقة هو الحصول على هيدروكسيد الصوديوم مباشرة كما إن استعمال قطب زئبقى يؤدي إلى التلوث عند فقدان الزئبق ويمكن الحصول على غاز الكلور من اكسدة كلوريد الهيدروجين.



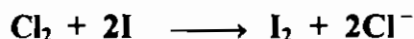
ولكى يتم التفاعل نحو اليمين ويصبح أكثر اقتصادياً تستعمل أكاسيد النيتروجين كعوامل مساعدة ويمكن كذلك بإزالة الماء الناتج بواسطة حامض الكبريتيك وفي تفاعل مماثل يمكن تحويل سير التفاعل نحو اليمين بإزالة الكلور وتحويله إلى ثنائي كلوريد الأثيلين.



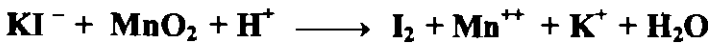
وتبين أن الكلور غاز اصفر مخضر يذوب باعتدال في الماء ويتفاعل معه وتتكون منه بلورات ريشيه هي هيدرات الكلور $\text{Cl}_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ عند امرار غاز في محاليل مخففة لكلوريد الكالسيوم عند درجة الصفر . كما إن عنصر البروم يوجد على شكل أملاح البروميدات للعناصر القلوية الترابية ويمكن الحصول على البروم من مياه البحار بطريقة الكلورة **Chlorination** حيث يتم اكسدة البروميد إلى البروم .



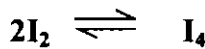
ويدفع البروم بواسطة تيار هواء إلى الخارج والبروم سائل كثيف أحمر غامق في درجة حرارة الغرفة ويذوب في الماء باعتدال ويمتزج مع المنبيات غير المستعطية مثل CS_2 ، CCl_4 وهو مثل الكلور يعطى الهيدريدات المتبلورة. ويوجد عنصر اليود في مياه البحار وعلى شكل يوديدات الكالسيوم والصوديوم كما وإن غالبية الاحياء البحرية تحتوي على نسبة عالية من اليود ويمكن الحصول على اليود بتقنية تحضير البروم وذلك بطريقة اكسدة اليوديد .



ويحضر اليود فى المعمل كما هو الحال فى تحضير الكلور والبروم باستعمال عامل مؤكسد للأملاح الهالوجينية فى محيط حامضى .



والiod مادة صلبة ذات لمعان ولون أسود. يتسامى ليعطى غازاً بنفسجياً ويزوب بقلة فى الماء وكذلك يذوب فى المذيبات غير المستقطبة ليعطى محاليل بنفسجية حيث يتبلر اليود فى هذه المحاليل



وتكون محاليل اليود فى الهيدروكربونات غير المشبعة بنية اللون وكذلك فى سائل SO_2 والكحولات والكيوتونات وتكون بنية ذات لون وردى فى البنزين والعنصر الاخير هو الاستاتين وهو غير ثابت وعلى هذا الاساس جاءت تسميته من الكلمة الاغريقية **Astatme** أى غير ثابت . وقد تم معرفة نظيراً له تتكون من التحلل الاشعاعى لليورانيوم والثوريوم . إن اطول هذه النظائر عمراً هو 210A^+ 8.3 ساعة) إن النظير 211 (عمر النصف 7.2 ساعة) يتكون من قصف البزموت المبرد ^{209}Bi بواسطة دقائق الفا .

ولقد تم معرفة بعض مركبات هذا العنصر من دراسات الماسبيكتروسكوبى. ومن هذه الفصائل HA^+ ، CH_5A^+ ورغم صعوبة الحصول على مركبات العنصر نظراً لقصر عمر النصف فإن أربع حالات تأكسد للاستاتين معروفة . وقد استخلص الاستاتين فى المذيبات العضوية حيث يمكن ترسيب بواسطة يوديد الفضة فى حالة التأكسد الخماسية وكذلك ظهرت حالات تأكسد ما بين



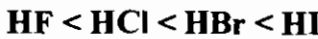
مركبات العناصر الهالوجينية :

المركبات الهيدروجينية للهالوجينات :-

تشمل مركبات الهيدروجين للهاليدات HX على فلوريد وكلوريد وبروميدي ويوديد الهيدروجين وهي غازات عديمة اللون في درجة حرارة الغرفة ويمكن تكثيف هذه الغازات لتعطي سوائل أو مواد صلبة في درجات الحرارة المنخفضة ومن أهم الصفات الفيزيائية لمركبات الهيدروجين الهالوجينية موضحة في الجدول التالي .

HI	HBr	HCl	HF	الصفة
-50.7	-86.9	114.8	83.1	درجة الانصهار °C
-35.4	-66.8	84.9	19.54	درجة الغليان °C
0.666	0.573	0.505	1.094	حرارة الانصهار في درجة الانصهار كيلو سعر / مول
2.7	2.1	1.18	0.991	الكثافة في درجة الغليان جم / مل
57	49	42	35	النوبان في الماء جم / 100 جم
95	93	92.6	10	التفكك الظاهري

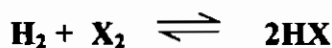
إن جميع هاليدات الهيدروجين لها رائحة مهيبة وعلى الخصوص فإن فلوريد الهيدروجين سام ومثلج للجلد . وإن جميع هاليدات الهيدروجين تذوب في الماء لتعطي أحماض قوية فيما عدا فلوريد الهيدروجين فإن محلوله المائي حامضي ضعيف وبذلك فإن قوة الحامض تتغير كالاتي :-



إن قوة الرابطة الهيدروجين - هالوجين H - X تتغير كما يلي

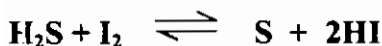


ويمكن الحصول على هاليدات الهيدروجين من الاتحاد المباشر بين الهالوجين والهيدروجين :

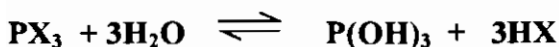


ولقد وجد أن التفاعل يختلف فى كل حالة حسب نوع الهالوجين . حيث إن الفلور يتفاعل بشدة حتى عند عدم وجود الضوء بينما فى حالة اليود فإن التفاعل يحتاج إلى عامل مساعد كالبلاتين وإن هذا التغير يعكس تدرج فعالية الهالوجينات وتغير العدد الذرى .

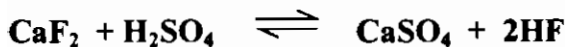
وتبين إن الطريقة الثانية التى يمكن الحصول على هاليدات الهيدروجين هو التفاعل مع بعض المركبات الهيدروجين لعناصر أقل فعالية من الهالوجينات مثل كبريتيد الهيدروجين الذى يعطى يوديد الهيدروجين عند معاملته مع اليود.



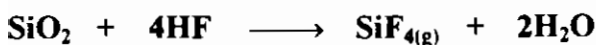
وإن تحلل هاليدات اللافلزات يعطى هاليدات الهيدروجين :



ويحضر فلوريد الهيدروجين HF من تفاعل الفلورسبار CaF_2 مع حامض الكبريتيك المركز :



ونظر لشدة الحامض وتفاعله مع الزجاج والسليكا :

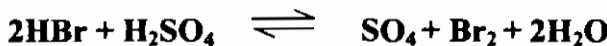


فإنه يحفظ فى اوانى بلاستيكية

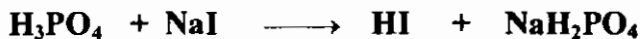
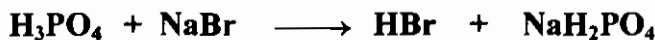
ويحضر كلوريد الهيدروجين تجارياً من مفاعلة كلوريد الصوديوم مع حامض الكبريتيك المركز ويمكن أن يعجل التفاعل بعوامل مساعدة :



كما إن قوة البروم واليود الاختزالية لا يمكن أن تستخدم نفس الطريقة السابقة للحصول على بروميد ويوديد الهيدروجين النقيين إذ إن حامض الكبريتيك يؤكسد الناتج إلى الهالوجين الحر :



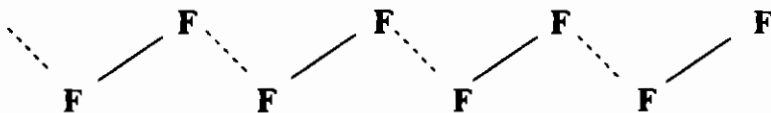
ويمكن الحصول على يوديد أو بروميد الهيدروجين تفاعل الهاليدات مع حامض الاورثوفوسفوريك كما يلي :



ومن ملاحظة الجدول السابق يبدو إن فلوريد الهيدروجين يختلف عن بقية هاليدات الهيدروجين في نواحي عديدة منها ارتفاع درجات الغليان والانصهار عن بقية المركبات . ونرى أن قطبية الرابطة $\text{H} - \text{X}$ تتدرج كالاتى :-



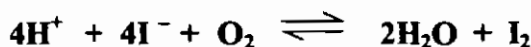
كما إن فلوريد الهيدروجين وحتى في الحالة الغازية يميل إلى التجمع في جزيئات كبيرة مثل H_6F_6 الاختلاف القطبية وهو في الحالة الصلبة يظهر السلسلة نتيجة لتكون روابط هيدروجينية ويكون الحال في كلوريد الهيدروجين أيضاً كما يلي:



ولقد وجد أن القوة الاختزالية في هاليدات الهيدروجين كالاتى :



ويبدو إن فلوريد الهيدروجين أضعف هاليدات الهيدروجين بينما يكون يوديد الهيدروجين أقوى هاليدات الهيدروجين من حيث قوة الاختزال لذا فهو يتأكسد حتى فى الحماض المخففة محرراً اليود .

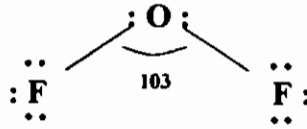


اكاسيد الهالوجينات :-

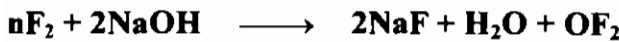
إن الجدول التالى يوضح أهم اكاسيد الهالوجينات حيث أن مركبات الفلور تعتبر فلوريدات للأوكسجين وذلك لأن الفلور أكثر سالبية من الأوكسجين . وبصورة عامة يمكن اعتبار اكاسيد الهالوجينات كلامائيات **Anhydrides** للحماض الأوكسجين ذات العلاقة .

المركب	درجة الانصهار	درجة الغليان	الشكل	X Pm O	زاوية الرابطة
OF ₂	49.4	127.9	منحني	140.5	103
O ₂ F ₂	119	216	-	-	-
O ₄ F ₂	82	-	-	-	-
Cl ₂ O	153	275	منحني	170	110
ClO ₂	214	283	منحني	149	118
Cl ₂ O ₄	156	317	-	-	-
Cl ₂ O ₆	277	476	-	-	-
Cl ₂ O ₈	182	354	-	-	-
Br ₂ O	255	-	-	-	-
BrO ₂	يتجزأ	-	-	-	-
BrO ₃	-	-	-	-	-
I ₂ OS	-	-	-	-	-

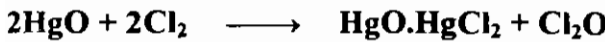
ونجد إن فلوريد الأوكسجين OF_2 غاز عديم اللون له شكل زاوى يشبه
جزئية الماء .



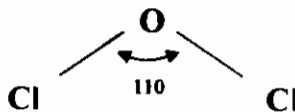
ويمكن الحصول على هذا المركب من تفاعل الفلور مع 2% محلول
هيدروكسيد الصوديوم كما يلي :



وإن طبيعة الترابط تساهمي وأن حالة التكافؤ للأوكسجين هي رباعي Sp^3
حيث إن كون الزاوية لـ $F - O - F$ أقل من زاوية الرباعي الاعتيادية يعود إلى
التنافر بين الأزواج الالكترونية المترابطة أقل مما هو فى الرباعي و إن المركب
 O_2F_2 مادة صلبة حمراء برتقالية اللون يتكون من امرار شرارة كهربائية فى مزيج من
الأوكسجين والفلور . و أول اوكسيد الكلور Cl_2O البرتقالى اللون يحضر من امرار
الكلور فوق راسب لأوكسيد الفضة :

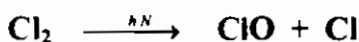


فنجد إن جزئية Cl_2O لها تركيب زاوى يشبه تركيب F_2O **V- shape** .
أن زاوية $Cl - O - Cl$ أكبر مما هو فى F_2O وهو يعود إلى قوة التنافر بين
الأزواج الالكترونية المترابطة . حيث يتقطر Cl_2O فى درجة غليانه 2 لا مائى
لحامض الهايبو كلوروز $HOCl$:



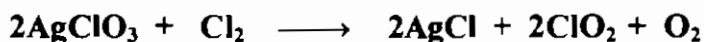
ويتجزأ اوكسيد الكلور Cl_2O كيمو ضوئياً في تفاعل متسلسل حيث يعطى

جذر الكلور الحر :



كما يحضر ثنائي اوكسيد الكلور ClO_2 من معاملة كلورات الفضة مع غاز

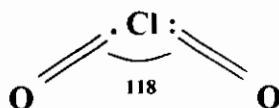
الكلور الجاف وبعد ذلك يتكثف ثاني الأوكسيد :



وتبين إن شكل الجزيئة زاوى $V - \text{shape}$ ولا تميل إلى التبلر وبذلك يكون

المركب بارامغناطيسى وتكون طول الرابطة $\text{Cl} - \text{O}$ أقصر مما هو فى Cl_2O حيث

تكون الرابطة ثنائية كما يلى :



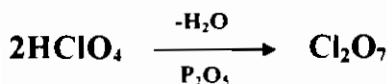
وهذه الجزيئة ذات الالكترن المنفرد تكون ذات فعالية عالية وتعتبر عامل

مؤكسد قوى :

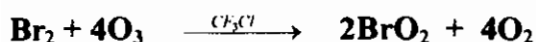


ومن أكاسيد الكلور المعروفة سباعى اوكسيد الكلور Cl_2O_7 ويمكن الحصول

عليه من إزالة الماء من حامض البركلوريك بواسطة خماسى اوكسيد الفوسفور :



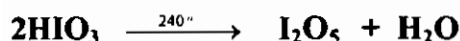
كما أن أكاسيد البروم أقل ثباتاً مما هو في الكلور والفلور إتجاه الحرارة . حيث إن أول أكسيد البروم Br_2O سائل بنى غامق يتجزأ فى درجات الحرارة المنخفضة -50 وهو يعتبر لا مائى لحامض الهايوبيردوموز $HOBBr$ أما ثانى أكسيد البروم BrO_2 فهو مادة صلبة صفراء اللون فى درجة - 40° وغير ثابت عند ارتفاع درجة الحرارة ويمكن الحصول عليه من اتحاد الاوزون مع البروم فى محلول الفلور وكاربون كما يلى :



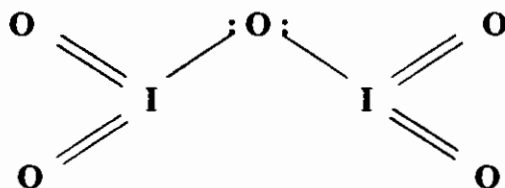
ويتجزأ ثنائى أكسيد البروم BrO_2 فى ضغط منخفض محرراً أول أكسيد البروم Br_2O ومادة صلبة بيضاء من سباعى أكسيد البروم Br_2O_7 كما يلى :



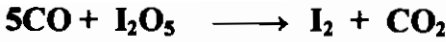
وهناك أحد اكاسيد اليود التى تم تحضيرها هو خماسى أكسيد اليود I_2O_5 ويحضر من إزالة الماء من حامض اليوديك HIO_3 كما يلى .



وهذا المركب ثابت فى درجة 300° يحتوى على وحدات O_2IOIO_2 حيث يكون على شكل هرمين يشتركان فى ذرة اوكسجين كما يلى :



وتبين إن خماسى أكسيد اليود مادة مؤكسدة قوية يتحد مع كثير من المواد مثل HCl و CO و H_2S ويحرر اليود كما يلى :



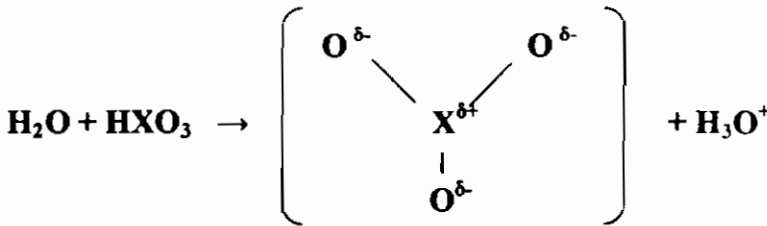
وتعتمد طريقة اكسدته لاول الكربون لتعيين كميات CO فى مزيج من الغازات .

الأحماض الاوكسجينية Oxyacids :-

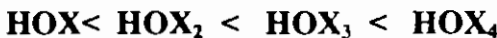
إن أهم الأحماض الاوكسى هالوجينية المعروفة فى الجدول التالى وهى مصنفة إلى أربعة أنواع والحوامض الهيوهالوزية HOX والحوامض الهالوزية HOX₂ والحوامض البرهاليكية :

HOF	HOCl	HOBr	HOI
-	HClO ₂	HBrO ₂	HIO ₂
-	HClO ₃	HBrO ₃	HIO ₃
-	HClO ₄	HBrO ₄	HIO ₄
-	-	-	H ₇ I ₃ O ₁₄
-	-	-	H ₅ IO ₆

والفلور أكثر سالبية من الاوكسجين ورغم ذلك فقد تم معرفة واحد من هذه الأحماض وهو حامض الهايبو فلوروز وفى مركبات الكلور والبروم واليود تكون حالة التأكسد للهالوجين موجبة جزئياً δ^+ .

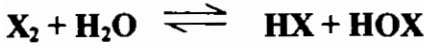


كما أن زيادة الشحنة فوق ذرة الهالوجين يرافقه زيادة فى الثبات الحرارى للحامض وكذلك زيادة فى قوة الحامض كما يلى:



1- الأحماض الهالوهالوزية HOX :-

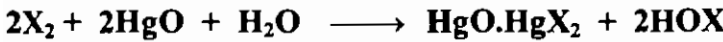
إن تفاعل الهالوجينات مع الماء عدا الفلور يعطى حامض هالوجيني قوى وحامض الهالوهالوز الضعيف كما فى التفاعل الاتى :



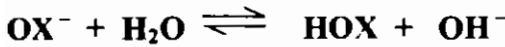
ووجد أن الأحماض الهالوهالوزية غير ثابتة وتندرج حسب ثباتها كالاتى :



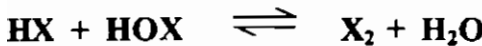
ولقد تم تحضير حامض الهالوفلوروز مؤخراً وإن عمر النصف له فى درجة 25° أقل من ساعة واحدة ويمكن الحصول عليه من امرار الفلور فى الثلج ويجمع الغاز فى وعاء ويمكن الحصول على بقية الأحماض الهالوهالوزية برج راسب HgO فى الماء مع الهالوجين كما يلى :



وبما أن الأحماض الهالوهالوزية أحماض ضعيفة فإن أملاحها والمعروفة بالهالوهاليتات Hypohalite تتحلل مائياً كما يلى:



وعلى ذلك فإن الهالوهاليتات ثابتة بوجود تراكيز من أيون الهيدروكسيل وعند إضافة حامض إلى محاليلها فإن بعض الهالوجين الحر يتحرر كما فى المعادلة :

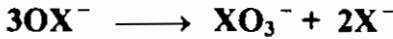


ونجد إن أملاح الهالوهاليتات Hypohalite تعتبر عوامل مؤكسدة قوية حيث تختزل إلى الهاليدات كما يتضح اعلاه وإن قوة الأكسدة تكون على

النحو الآتى :



ولذا فهي تستعمل كمواد منظفة وقاصرة ومن المحاليل المستعملة بصورة واسعة هو هابيو كلوريت الصوديوم كمادة معقمة وقاصرة حيث أن أيونات الهابيوهاليتات غير ثابتة وتتفكك متحولة كالاتى :

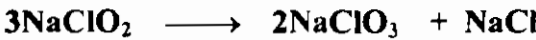


2- الأحماض الهالوزية HOX_2 Halous acids

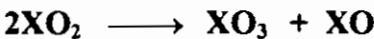
من الأحماض المعروفة لهذا النوع هو حامض الكلوروز HClO_2 ولا يوجد إلا فى المحاليل وهو أقوى حامضية من حامض الهابيوكلوروز . وإن أملاح هذه الحوامض تعرف بالهاليتات ويحضر كلوريت الصوديوم NaClO_2 من تفاعل ثانى اوكسيد الكلور مع بيروكسيد الصوديوم كما يلى :



وتتأثر الكلوريتات بالحرارة لتعطى الكلورات كما يلى :



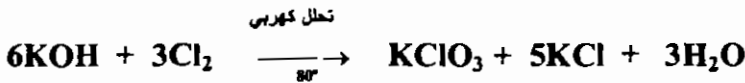
ويتبين إن كلوريت الصوديوم كعامل مؤكسد اضعف من الهابيوكلوريت وبذا يؤكسد المواد الورقية أو النسيجية ويقصرها من دون تلف الالياف كما يحصل فى حالة الهابيوكلوريت وتتفكك الهاليتات فى وسط قاعدى على النحو التالى :



3- الأحماض الهالوكية HOX_3 Halic acids :-

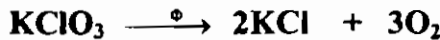
من الأحماض الهالوكية المعروفة بصورة حرة هو حامض اليوديك فقط ويمكن الحصول على حامض اليوديك HIO_3 على شكل بلورات بيضاء عند أكسدة اليود بواسطة حامض النتريك الداخن ويمكن إزالة الماء من الحامض حيث يعطى خامس اوكسيد اليود I_2O_5 أما حامض الكلوريك HClO_3 أو حامض البروميك HBrO_3 .

ولا يمكن الحصول عليها إلا فى المحاليل ويمكن تحضيرها من تفاعل الهالات (كلورات أو برومات الباريوم) مع حامض الكبريتك . وهذه الأحماض تعتبر عوامل مؤكسدة قوية وتعتبر أحماض قوية نسبياً ($2 \sim \text{Pka}$) . ونجد إن كلورات الفلزات القلوية تحضر من التحليل الكهربائى لمحاليل الكلوريدات الحارة . إن المحلول المائى لكلوريد البوتاسيوم 25% إلى أن يتشبع بالكلورات ويبرد بعد ذلك نحصل على كلورات البوتاسيوم :

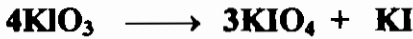


كما أن بلورات الكلورات تحتوى على أيونات ClO_3^- الهرمية وعادة يكون عدد الشحنة للكلور 5X وتتكون روابط σ كما هو الحال فى النيتروجين ويمتزج كل مزيج الكترونى لذرات الأوكسجين مع مدارات 3d للكلور مكوناً روابط π وبذلك تعود الشحنة إلى الكلور .

ووجد أن هالات الفلزات تتجزأ لتعطى الهاليد مع الأوكسجين أى أن برومات الفلزات الثقيلة تتجزأ



لتعطى خليط من اوكسيد الفلز والبروميدي والأوكسجين أما يوديدات الفلزات القلوية فتعطى البريودات واليوديد كما يلى :



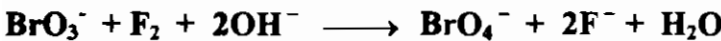
والكلورات والهالات بصورة عامة تستخدم كمواد مؤكسدة كما هو الحال فى الهابيوهاليتات والهاليتات .

4- الأحماض البرهاليكية Perhali acids :-

يتضح مما سبق أنه عند التحلل الحرارى فأنها تعطى أملاح البرهالات والهاليد . وإن حامض البركلوريك HClO_4 على عكس الأحماض الأوكسجينية للكلور يكون ثابت ويمكن الحصول عليه بصورة حرة ويمكن الحصول عليه من مفاعلة حامض الكبريتيك المركز مع البركلورات ويقطر تحت ضغط مخلخل وكثيراً ما يحضر من تفاعل حامض النتريك أو الهيدروكلوريك مع بركلورات الامونيوم .

وإن حامض البركلوريك النقى ثابت لمدة تتراوح ما بين 4 - 3 أيام ويتجزأ ليعطى $\text{HClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ مع Cl_2O_7 كما أن حامض البركلوريك حامض قوى ومؤكسد وهو يؤكسد المركبات العضوية بشدة وفى بعض الاحيان يتفجر الحامض أى تجنب إضافة الحامض إلى الكحول حتى فى درجات الحرارة المنخفضة .

وأملح البركلورات هى أكثر نباتاً من الكلورات والكلوريتات والهابيوكلوريتات أن البربرومات لم يحضر إلا مؤخراً وإن كميات قليلة من البربرومات أو حامض البروميك يمكن الحصول عليها من أكيدة BrO_3^- أو يتأثر XeF_2 وإن أحسن الطرق هى الأكسدة بواسطة الفلور فى محيط قاعدى كما يلى :



إن محاليل HBrO_4 يمكن نحصل عنها بتركيز لغاية 6M (55%) وتكون ثابتة ومحاليل أكثر تركيزاً تكون غير ثابتة بروبرومات البوتاسيوم تكون ثابتة فى درجة 275° وتتجزأ بعد ذلك إلى البرومات يوجد حامض البيريوديك HIO_4 فى المحاليل وعلى شكل أيونات البيريودات IO_4^-

كما أن أنواع حامض البيرايوديك يمكن اعتبارها مائيات مختلفة لسابع اوكسيد اليود وإن أول الأنواع المعروفة هو سابع اوكسيد اليود مع خمس جزئيات I $2O_7 \cdot 5H_2O$ إن هذه المادة بلورية عديمة اللون تتصهر فى درجة 140° لتعطى حامض اليوديك HIO_3 والماء والأوكسجين وبعض الاوزون وأن هذا المركب هو حامض البارابيريوديك $Paraperiodic H_5IO_6$ وإن فقدان جزئيات الماء يعطى الأنواع الأخرى لحامض البيرايوديك وفيما يلى من لخص لكل الأنواع وأملاحها

HIO_4	تكون حامض الميتابيريوديك Meta periodie acid	KIO_4
---------	---	---------

$H_4I_2O_9$	تكون حامض داميذ وبيرايويك Dimeroperiodie acid	$Na_4I_2O_9$
-------------	---	--------------

H_3IO_5	تكون حامض الميزوبيرا يوديك Meso periodie acid	$Pb_3(IO_5)_2$
-----------	---	----------------

H_5IO_6	تكون حامض البارابيريوديك Paraperiodic acid	Ag_5IO_6
-----------	--	------------

ونجد إن المركبات $I_2O_7 \cdot 3H_2O$ هو الحامض المفترض والمعروف بالميزوبيريديك H_3IO_5 بينما المركب $I_2O_7 \cdot 2H_2O$ هو حامض الداى فيروبيرايويك $H_4I_2O_9$ وأن المركب $H_2O I_2O_7$ فهو حامض الميتابيريديك HIO_4 ويمكن الحصول على هذه الأنواع من تسخين $I_2O_7 \cdot 5H_2O$ تحت ضغط مخلخل وفى درجات متفاوتة . أن حامض البيرايوريك وأملاحه هى عوامل مؤكسدة قوية يمكن أن تحول Mn^{+2} إلى MnO_4^- واليود إلى اليود .

مركبات الهالوجين البنية ومتعدد الهاليدات :-

Inter halogen compounds and polyhalides :-

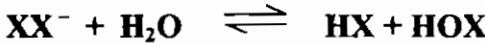
إن ثبات جزيئات الهالوجين الثنائية لتكوين روابط تساهمية من أزواج الإلكترونات ويمكن أن يكون ذلك سبباً لتكوين جزيئات بين ذرات الهالوجينات المختلفة إن اتحاد الهالوجينات وتحت ظروف مختلفة يؤدي إلى تكوين مركبات ذات الصيغة العامة XX_n^- تعرف بالمركبات الهالوجينية البينية **Interhalogen compounds** حيث X^- هالوجين أخف من X لو أقل من حيث العدد الذري وهناك أمثلة عديدة من هذا النوع من المركبات حيث إن قيمة n تتراوح بين 3-5-7- كما بالجدول التالي :

المركبات الهالوجينية البينية

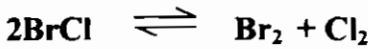
XX^-	XX_3^-	XX_5^-	XX_7^-
ClF	ClF ₃	-	-
BrF	BrF ₃	BrF ₅	-
BrCl	-	-	-
ICl	ICl ₃	IF ₅	IF ₇
IBr	-	-	-

ووجد أن الهالوجينات البنية تكون ديامغناطيسية وعموماً تكون الخواص الكيميائية والفيزيائية للهالوجين البنى مشابه لخواص الهالوجينات التي تكونت منها وتنتج الهالوجينات البنية من الاتحاد المباشر بين هالوجين أو تفاعل مركبات هالوجينية بنية مع هالوجين أعلى في المجموعة . وإن سرعة وحدة التفاعل تعتمد على الاختلاف في السالبية بين الهالوجينات التي يتم التفاعل الهالوجينية البنية الحاوية على ثلاث أو خمس أو سبع ذرات لهالوجين معين تكون ذات طبيعة تساهمية حيث تكون ذرة الهالوجين المركزية محاطة بعدد من ذرات هالوجين آخر .

وفى هذه المركبات يكون أحد الهالوجين الأصغر باعداد اكثر بينما يكون الهالوجين الأكبر نرة مركزية وكلمما ازداد حجم الهالوجين المركزي فإن قابليته تزداد لاحتواء أو الاتحاد بعدد من الهالوجينات الأخرى ومثال IF_7 , BrF_5 , ClF_3 ذلك وعموماً فإن الهالوجينات البنية فعالة جداً وهى مواد مؤكسدة وتتحلل مائياً وفى بعض الحالات على النحو الآتى :



كما أن الهالوجينات البنية ثنائية النرة ICl , ClF , BrF , $BrCl$, IBr تتشابه فى صفاتها الكيميائية والفيزيائية وجميعها تكون مستقطبة وهى ذات لون أحمر أو احمرينى ويحضر ClF من الاتحاد المباشر بين Cl_2 , F_2 فى درجة حرارة 250 - 220 ويقطر انيا لتخليصه من ClF_3 المتكون . كما أن كلوريد اليود ICl احمرينى يحضر من معاملة سائل الكلور مع اليود الصلب إن كلوريد البروم غير ثابت كما يلى :



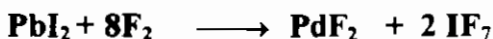
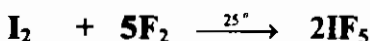
أما ثالث كلوريد اليود ICl_3 فيحضر بنفس طريقة تحضير ICl مع كمية قليلة من اليود وتبخير سائل الكلور الزائد وهو مسحوق برتقالى غير ثابت فى درجة حرارة الغرفة ووجد أن أكثر الهالوجينات البنية أهمية والمعروفة هى فلوريدات الهالوجينات . والجدول التالى يوضح الصفات الفيزيائية وأشكال هذه المركبات .

الشكل	درجة الغليان C	درجة الانصهار C	المركب
-	100	-156.6	CIF
شكل T	11.75	-76.3	CIF ₃
هرم رباعي	-14	-103	OF ₅
-	20	-33	BrF
شكل T	126	9	BrF ₃
هرم رباعي	41	-60	BrF ₅
-	-	-	IF
هرم رباعي	101	10	IF ₅
هرمين متحدي	-	6.45	IF
القاعدة الخماسية			

كما أن ثالث فلوريد الكلور CIF₃ يحضر من الاتحاد المباشر للهالوجينات في درجة حرارة 200 - 300° وهو ينتج على نطاق تجارى وتتم تنقية المركب بتحويله إلى KCIF₄ بتأثير XF ثم يتجزأ الملح فى درجة حرارة 150 - 130 ° . وكذلك خامس فلوريد الكلور CIF₅ غاز عديم اللون وهو أقل ثباتاً من CIF₃ حيث يتجزأ فى درجة 165° :



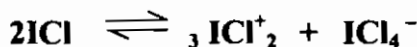
كما فلوريدات الهاليدات الأخرى يمكن الحصول عليها كما هو فى التفاعلات الآتية :



وإن فلوريدات الهالوجينات مواد فعالة جداً وتتفاعل بشدة وأحياناً تحدث انفجاراً عند تفاعلها مع المركبات العضوية وتستعمل كعوامل للفلورة في المركبات العضوية . ووجد أن فعالية هذه المركبات تتدرج على النحو الآتي :



وتكون المركبات الهالوجينية البنية مثل الهالوجينات ذات طبيعة تساهمية ولكن بعض هذه المركبات يتأين ذاتياً على النحو الآتي في الحالة السائلة .



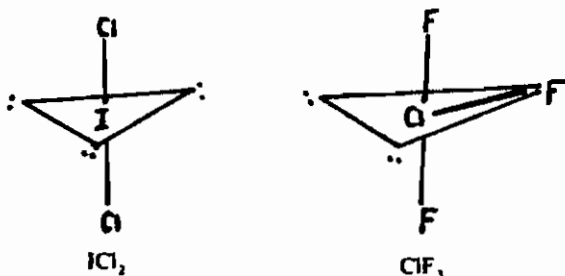
كما أن أيونات متعدد الهاليد **Polyhalides** يمكن الحصول عليها في بعض سوائل الهالوجينات البينة من التأين الذاتي الذي مر ذكره وهناك العديد من متعددات الهاليدات هذه توجد مرتبطة بكاتيونات كبيرة في أملاح متبلورة ومن أمثلة ذلك $\text{Cs}^+\text{ICl}_4^-$, Rb^+I_9^- , $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}^+\text{I}_7^-$.

ويمكن الحصول عليها من تبلور أملاح الهاليد مع زيادة من الهالوجين أو الهالوجينات البينة ذات العلاقة . ومن الامثلة المعروفة هو ذوبان اليود في الماء بإضافة زيادة من أيون اليوديد هو السبب في تكوين أيون متعدد الهاليد المعروف (I_3^-) (أن أهم أيونات متعدد الهاليد موضحة في الجول التالي :

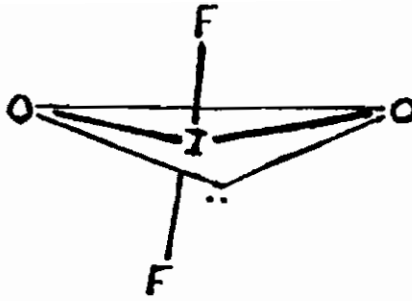
Xn^-	XYn^-	$XYZn^-$
Br_3^-	IBr_2^-	$IBrF^-$
I_3^-	ICl_2^-	$IFCl_3^-$
I_5^-	$BrCl_2^-$	$IClBr^-$
I_7^-	ICl_4^-	-
I_9^-	ClF_4^-	-
-	IF_4^-	-

أن الهالوجينات البينة ومتعددات الهاليدات لها أشكال فراغية حيث يظهر أن الهالوجينات تترايط فيما عدا الفلور من خلال مدارات d وإن الأشكال الفراغية تعتمد على أنواع الهجانن لذرات الهالوجين المركزية وكذلك عدد ذرات الهالوجين الاخف المحيطة بالذرة المركزية إن الأشكال التالية هي بعض الأمثلة على ذلك .

(1) 10 إلكترونات في غلاف التكافؤ تعطى هجانن sp_3d وهو هجانن هرمين متحدى القاعدة الثلاثية أن أشكال الجزيئات ستحدد حسب عدد الذرات المحيطة :

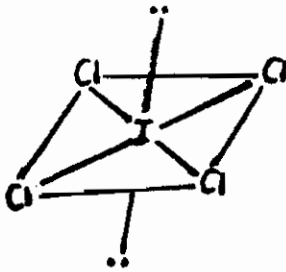


جزيئة على شكل حرف T جزيئة خطية

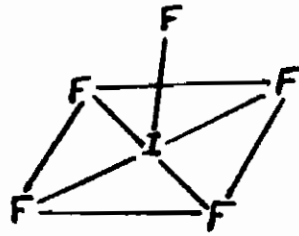


جزينة على شكل رباعي مضغوط

(2) 12 إلكترونات في غلاف التكافؤ تؤدي إلي هجائن الثماني sp_3d_2 أن الاشكال تحدد بالأمثلة التالية :

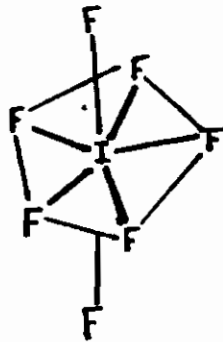


رباعي مسوي



هرم رباعي

(3) 14 إلكترون في غلاف التكافؤ هجائن هرمين متحدي القاعدة الخماسية Sp_3d_3

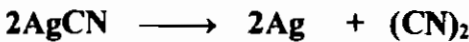


أشياء الهالوجينات والهاليدات :-

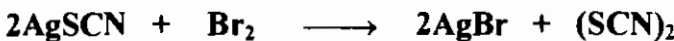
هناك العديد من المجاميع الأيونية الأحادية اظهرت تشابهاً مع أيونات الهاليدات في مركباتها ومن أشباه الهالوجينات المعروفة هي السيانوجين $(CN)_2$ والثاوسيانوجين $(SCN)_2$ والسلينو سيانوجين $(SeCN)_2$ وازيدو ثنائي كبريتيد الكاربون $(SCSN_3)_2$ بالإضافة إلى هذه الفضائل توجد أيونات أشباه الهاليدات ولكن ليس لها شبيهه من الهالوجينات كالازيد N_3^- وأيون الأيزوسيانات وأهم الفضائل الشبيهة بأيون الهاليدات والهالوجينات موضحة في الجدول التالي :

أشياء الهاليد	الأيون	أشياء الهالوجين
السيانيد	CN^-	$(CN)_2$ (السيانوجين)
السيانات	OCN^-	-
الأيزوسيانات	ONC^-	-
الازيسد	N_3^-	-
الثاوسيانات	SCN^-	$(SCN)_2$ (الثاوسيانوجين)
	$SeCN^-$	$(SeCN)_2$ (السليوسيانوجين)
أزيد ثايوكربونات	$SCSN_3^-$	$(SC_3N_3)_2$ أزيد ثنائي كبريتيد الكاربون

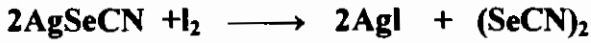
ولقد تبين أن اشباه الهالوجينات مواد متطايرة تتكون من ارتباط جذرين $X - X$ وإن السيانوجين $(CN)_2$ يحضر من تسخين $AgCN$ لوحده أو من $Hg(CN)_2$ مع كلوريد الزئبقك كما يلي :



بينما يحضر الثاوسيانوجين $(SCN)_2$ من تفاعل ثاوسابات الفضة مع البروم في الاثير كما يلي :



وإن الثايوسيانوجين مادة صلبة صفراء تتبلر في درجة حرارة الغرفة لتعطي مادة حمراء غامقة ويكون السليносيانوجين أصفر اللون مثل الثايوسيانوجين ويمكن الحصول عليه كما في التفاعل التالي :



الباب العاشر

عناصر المجموعة الثامنة

الباب العاشر

" عناصر المجموعة الثامنة "

الصفات العامة للمجموعة :

وهي تشمل عناصر غازات الهيليوم والنيون والأرجون والكربون والزينون والرادون ، وهي تكون مجموعة الصفر في الجدول الدوري . ويصفها البعض بكونها المجموعة الثامنة المكتملة لمجموعات عناصر الجدول الدوري . وجميع جزيئات هذه العناصر أحادية الذرة ، وباستثناء الهيليوم الذي يمتلك التركيب الإلكتروني $1s^2$ ، فجميعها تحتوي علي المدارات np مكتملة الاشباع الإلكتروني . ولهذا السبب كان يطلق عليها اسم " الغازات الخاملة " للاعتقاد الذي كان سائداً آنذاك بانها عديمة الفعالية الكيميائية .

وبالرغم من تولد أدلة كافية علي تكون مركبات أو أيونات ذات وجود عابر مثل He^+ ، HeH^+ في أنابيب التفريغ الكهربائي الا أن جهود تأين هذه العناصر مرتفعة جداً مما يزيد من صعوبة احتمال تكوينها لمركبات أيونية . كما أن اشتراك بعض هذه العناصر في تكوين مركبات قفسية **Clathrates** لانسببية **Non-stoicheometric** مع جزيئات أخرى عن طريق اختفائها في فجوات هذه الجزيئات لا يعني أنها تشترك معها في ارتباط كيميائي بالمعني المفهوم . ومنذ عام 1962 وهو بداية تحضير أول مركب كيميائي لغاز نادر وهو $XePtF_6$ الذي تبعه تحضير مركبات أخرى ، صار يطلق عليها اسم الغازات النادرة .

وبين الجدول التالي بعض الصفات العامة لهذه العناصر :

بعض الصفات العامة للغازات النادرة

الرادون	الزينون	الكربتون	الأرجون	النيون	الهيليوم	
86	54		18	10	2	العدد الذري
222	131.3	83.7	39.91	20.2	4	الوزن الذري
$6S^2 6P^6$	$5S^2 5P^6$	$4S^2 4P^6$	$3S^2 3P^6$	$2S^2 2P^6$	$1S^2$	التركيب الإلكتروني لمدار التكافؤ
-	2.17	1.97	1.92	1.60	-	نصف قطر الذرة (A)
71-	112-	157-	189.3-	248.6-	272.2-	درجة الانصهار (منوية)
61.8-	107.1-	152.9-	185.8-	245.9-	268.9-	درجة الغليان (ملوية)
10.8	12.1	14.0	15.8	21.6	24.6	جهد التلين الأول
4.30	3.27	2.31	1.50	0.44	0.02	حرارة التبخر (كيلو سعر/مول)
9.97	5.90	3.74	1.79	0.90	0.18	كثافة السائل (جم / سم ³)
-	8×10^{-6}	1×10^{-4}	0.94	2×10^{-3}	5×10^{-4}	نسبة وجوده في الجو من حيث الحجم

يلاحظ في الجدول السابق ان جميع هذه العناصر غازات ذات درجات غليان ودرجات انصهار وحرارة وتبخر منخفضة ، مما يدل علي ضعف قوي التجاذب بين ذراتها ، وهذه القوي هي قوي فان دار فالز **Van der waols** الناتجة من حركة الالكترونات . ويلاحظ أيضاً ان درجة انصهار كل عنصر فيها تساوي تقريباً درجة غليانه ، مما يدل علي ان هذه العناصر توجد بحالتها السائلة لمديات ضيقة ومحدودة من درجات الحرارة ، كما أن قوي التجاذب في الشكل البلوري لكل منها تشابه كثيراً قوي التجاذب بين الذرات في الحالة السائلة .

تزداد درجة غليانها وكذلك درجات انصهارها وكثافتها بازدياد اعدادها الذرية أو أوزانها الذرية . وهذا التغيير متوقع مادامت قوي فان درفالز الضعيفة هنا تعتمد علي عدد الالكترونات في مدار تكافؤ الذرات مع عدم وجود تأثير متبادل عادي بين الأزواج الالكترونية في ذرات هذه الغازات واطافة إلي ذلك يزداد الحجم الذري بازدياد العدد الذري وبهذا تصبح الالكترونات الخارجية أضعف انشداداً إلي النواة ، وهذا عامل يزيد من أهمية قوي فان درفالز المؤثرة بين الذرات . ويلاحظ هذا التأثير أيضاً في التناقص المنتظم لجهود تأين هذه العناصر ابتداءً من الهيليوم إلي الرادون .

ونلاحظ أن أنصاف أقطار ذرات هذه العناصر كبير نسبياً وذلك لأن الارتباط بينها ضعيف (قوي فان درفالز فقط) وهي لهذا السبب تسمى أيضاً أنصاف أقطار فان در فالز . وتتوب الغازات النادرة إلي حد ما في الماء وتزداد قابلية ذوبانها بصورة ملحوظة بازدياد الوزن الذري . ويشير التركيب الالكتروني لهذه العناصر وكذلك رمز الحالة S^1 Term symbol لكل منها إلي ان ذراتها لا تميل للاتحاد مع بعضها لتكوين جزيئات متعددة الذرة وإنما توجد في الطبيعة بشكل جزيئات أحادية الذرة . كما لا تميل أيضاً لتكوين أيونات موجبة نظراً لارتفاع جهود تأينها .

كما لا تميل لأن تساهم في تكوين مركبات وروابط تساهمية لعدم احتواء مدارات تكافؤها علي الكترونات منفردة ومع أنه أمكن إجراء بعض التفاعلات بين غازات الكريبتون والزينون والرادون وغاز الفلور قد تكون روابط بين هذه الذرات والفلور والأكسجين فقط مستقرة وتزداد هذه القابلية بانخفاض جهود التأين وطاقات الإثارة فان دخول هذه الغازات في تفاعلات كيميائية مع الذرات الأخرى ما يزال محدوداً مع ان الفعالية الكيميائية لعناصر المجموعة تزداد بزيادة العدد الذري .

وجود الغازات النادرة :-

توجد جميع الغازات النادرة في الجو حسب النسب المذكورة في الجدول السابق ويحصل علي غازات النيون والارجون والكريبتون والزينون كنواتج ثانوية من عملية

التقطير التجزيئي للهواء المسال . ويوجد الهيليوم في بعض الغازات الطبيعية وفي بعض الخامات المعدنية ذات النشاط الإشعاعي . ومصدر الهيليوم الرئيسي من الانحلال الإشعاعي **Radioactive decay** لنظائر اليورانيوم والثوريوم التي تشع دقائق ألفا **α - Particles** والتي هي عبارة عن نويات ذرات الهيليوم .

وتنتج بعض نظائر الرادون في الطبيعة من الانحلال الإشعاعي لبعض العناصر كاليورانيوم والثوريوم والراديوم والأكتينيوم . وجميع نظائر الرادون نشطة إشعاعياً ينتج النظير $^{222}R_n$ من الانحلال الإشعاعي للراديوم $^{226}R_n$ وعمر نصفه **Half - life** يساوي 3.82 يوماً وهو أطول عمر نصف لأي من نظائر الرادون .

سائل الهيليوم :-

يمكن تبريد سائل الهيليوم إلى درجة حرارية منخفضة جداً وذلك بإزالة بخاره الموجود فوق السائل باستمرار ، وقد أمكن بهذه الطريقة بلوغ درجات حرارية تقل عن درجة حرارة (I) درجة مطلقة وعند تبريد الهيليوم السائل (سنسميه الهيليوم I) وهو ذو درجة غليان تساوي 4.2 درجة مطلقة) إلى دون 2.18 درجة مطلقة تتكون هيئة أخرى للهيليوم وهي الهيليوم II صفات غير عادية ، إذ أن لزوجته منخفضة على نحو استثنائي (حوالى 1/1000 من لزوجة غاز الهيدروجين) ، وله قابلية توصيل حرارية عالية للغاية (حوالى 600 مرة أكثر من قابلية التوصيل الحرارية للنحاس في درجة حرارة الغرفة .

وله ظاهرة جريان غريبة تتمثل بقيام جدران الإناء الذى يحتوية وصولاً إلى فوهته والانسياب إلى الخارج إلى أن يفرغ ذلك الإناء من السائل ويمكن الحصول على الهيليوم II فقط من الهيليوم ^4_2He أما النظير الآخر للهيليوم الذى يوجد فى الطبيعة وهو ^3_2He فيوجد فى سائل الهيليوم I وذلك بنسبة $1.3 \times 10^{-4} \%$ من الهيليوم

الطبيعى ويستعمل الهيليوم السائل فى عمليات التبريد وكغاز حامل واق فى التفاعلات الكيميائية .

كيمياء الغازات النادرة :-

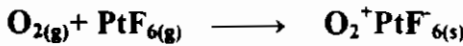
من المعروف ومنذ زمن قديم أن الغازات النادرة تشترك فى تكوين مركبات قفسية **cage compounds clathrates** مع مركبات تستطيع أن تستوعب ضمن تركيبها الجزيئى وفى الفجوات الناشئة بين الروابط الهيدروجينية التى تربط ذراتها وتستطيع أن تستوعب الغازات النادرة (هذا هو المقصود بالمركبات القفسية) .

ومن المركبات التى تستطيع أن تستوعب الغازات النادرة وفق الكيفية التى ذكرت الآن مركب الهيدروكربون $p < C_6H_4(OH)_2$ الذى يكون مع الأرجون مركباً قفسياً صيغته $3C_6H_4(OH)_2 \cdot 4Ar$ عند ضغط مقداره 73 ضغط جوب من الأرجون ويكون عنصر الكربون مع الماء مركباً بنفس الصفات صيغته $Kr \cdot 5H_2O$ وهو مركب ذو- أهمية حيث يستعمل كناقل للكربون $85Kr$ النشط أشعاعياً والزينون مركباً صيغته $Xe_8(H_2O)_{46}$ والمركبات القفسية معروفة لكل الغازات النادرة باستثناء الهيليوم ، إذ أن صغر حجم ذرات الهيليوم يمكنها من الهروب من فجوات المادة المضيفة .

والمركبات المائية للغازات النادرة هى أيضاً مركبات قفسية لا نسبية عادة ويمكن تكوينها من تبلور الماء تحت ضغط عال من الغاز النادر وفى درجة حرارة الصفر المئوى ، ومما يجدر ذكره أن الغازات النادرة فى هذه المركبات لا تكون روابط كيميائية ، كما أن المركبات القفسية نفسها ليست من المركبات الكيميائية الموثوق بها .

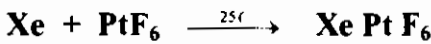
وأول تفاعل كيميائى حقيقى لغاز نادر هو التفاعل الذى لوحظ لعنصر الزينون مع بخار سداسى فلوريد البلاتين PtF_6 الذى سجله (بارتلت) **Neil Bartlett** عام

1962 ، حيث أن سداسى فلوريد البلاتين عامل مؤكسد خارق ، يتفاعل مع الأوكسجين الجزيئى ليعطى المركب الأيونى $[PtF_6^-][O_2^+]$ والذي تم اتباعه بواسطة دراسات حول الاشعة السينية .



وبما أن جهد التأين الأول للأوكسجين الجزيئى (12.2 إلكترون - فولت) مقارب لجهد التأين الأول لعنصر الزينون (12.1 إلكترون - فولت) فقد تولد لدى بارتلنت اعتقاد بوجود تفاعل الزينون مع سداسى فلوريد البلاتين (البلاتين فى حالى التأكسد +6).

وقد أكدت التجربة صحة اعتقاد بارتلنت عندما تمكن من تحضير مادة بلورية صلبة حمراء اعطاها الصيغة الكيميائية $[Xe^+][PtF_6^-]$ التى تحتوى على البلاتين فى حالة التأكسد +5. وقد دلت دراسة لاحقة أن تركيب هذا المركب يتفق مع الصيغة العامة $Xe(PtF_6)_x$ حيث تتراوح قيمة X بين 1,2 . ويعتقد أن التجربة التى قام بها بارتلنت تتلخص فى التفاعلات الكيميائية الآتية :



ويمكن اخضاع المركب الأخير فى هذه المعادلة إلى الصيغة $Xe^{++}(PtF_6)_2$ والتى تحتوى على الأيون Xe^{++} . ويتفاعل الزينون أيضاً بطريقة مماثلة مع سداسى فلوريد الروثينيوم RuF_6 وسداسى فلوريد الروربيوم RhF_6 وسداسى فلوريد البلوتونيوم PuF_6

ومن أفضل مركبات الغازات النادرة تشخيصاً هى التى يكونها الزينون مع الفلور والأوكسجين و يكون الزينون مركبات مع الفلور أو الأوكسجين واللذين باستطاعتهما . وهما عوامل مؤكسدة قوية . أن يؤكسدا الزينون ويؤديا نفس الدور الذى قام به سداسى فلوريد البلاتين معه . والمركبات التى يكونها الزينون مع الفلور تشمل

ثنائي فلوريد الزينون XeF_2 ورباعي فلوريد الزينون XeF_4 وسداسي فلوريد الزينون XeF_6 وهناك دليل على تكوينه ثامن فلوريد الزينون XeF_8 .

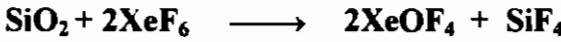
أما مركباته مع الأوكسجين فقط تشمل ثلاثي اوكسيد الزينون XeO_3 ورباعي اوكسيد الزينون XeO_4 ومركباته التي تحتوى على الأوكسجين والفلور فهي تضم اوكسو رباعي فلوريد الزينون $XeOF_4$ واوكسو ثلاثي فلوريد الزينون $XeOF_3$ واوكسو ثنائي فلوريد الزينون $XeOF_2$.

وتحضر فلوريدات الزينون بالاتحاد المباشر بين الزيتون والفلور وأن اختيار الظروف الملائمة وخاصة الكميات المستعملة من العنصرين يحدد نوع المركب الناتج فلتحضير سداسي فلوريد الزينون مثلاً بالاتحاد المباشر بين العنصرين تستعمل درجات حرارة تزيد عن 250 مئوية وضغط يزيد عن 50 ضغطاً جوياً يبين الجدول التالي بعض صفات مركبات الزينون .

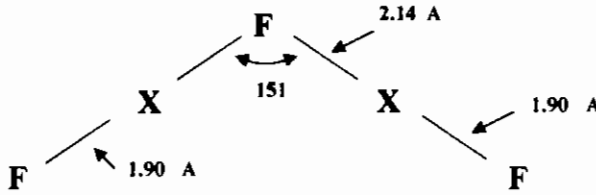
صفات بعض مركبات الزينون

حالة التأكسد	المركب	الحالة	درجة الانصهار	حرارة التكوين
2+	XeF_2	بلورات عديمة اللون	140 مئوية	-37 مئوية
4+	XeF_4	بلورات عديمة اللون	114	-68
6+	XeF_6	بلورات عديمة اللون	48	-96
6+	$XeOF_4$	سائل عديمة اللون	-28	-
6+	XeO_3	بلورات عديمة اللون	-	+96
6+	Cs_2XeF_8	بلورات صفراء اللون	-	-
8+	XeO_4	غقر عديم اللون	-	-
8+	$Na_4XeO_6 \cdot 8H_2O$	بلورات عديمة اللون	-	-

ووجد أن فلوريدات الزينون مولات متطايرة **Volatile** تتسامى في درجة حرارة الغرفة وهي في العادة تخزن في اوان مصنوعة من النيكل وبالإضافة للاتحاد المباشر ، يحضر سداسى فلوريد الزيتون من تفاعل رباعى فلوريد الزيتون مع غاز الفلور تحت الضغط . وهو فعال للغاية إذ يتفاعل حتى مع السليكا كما يلي :



وسداسى فلوريد الزيتون في حالته البلورية يحتوى على مادتين بوليمريتين منه إحداهما رباعية **Tetramer** والأخرى سداسية **Hexamer** وتتألف كلاهما من الوحدات XeF_5^+ التى ترتبط مع بعضها بجسور من أيونات الفلور كما في الشكل :



ويلاحظ من أطوال الروابط إن الارتباط بين الفلور الزينون غير متناظر **Unsymmetrical** .

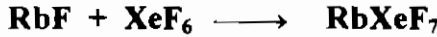
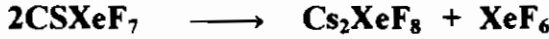
وأن سداسى فلوريد الزينون في حالتيه السائلة والغازية ذو لون أخضر مصفر .

ويعانى سداسى فلوريد الزيتون في المحلول القاعدى تأكسداً واختزالاً ذاتياً كما يأتى .

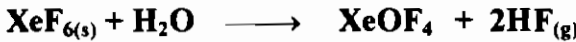


كما يتفاعل سداسى فلوريد الزينون مع فلوريدات العناصر القلوية مكوناً

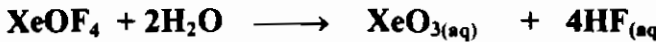
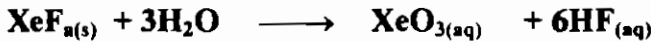
مركبات الفلوروزينات التى تحتوى على عنصر الزينون فى حالة التأكسد +6



وتعد هذه المركبات من أكثر مركبات الزينون استقراراً . إذ تستطيع أن تقاوم التجزؤ الحرارى إلى حوالى 400 مئوية أما مركبات الزينون المماثلة مع الصوديوم فهى أقل استقراراً إذ تتجزأ تحت درجة 100 مئوية ويتحلل سداسى فلوريد الزينون تحللاً مائياً فتكون عن هذه العملية مركبات الفلور المحتوية على الأوكسجين ويتحرر فلوريد الهيدروجين .

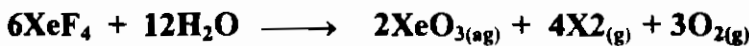


ونلاحظ إن اوكسو رباعى فلوريد الزينون الناتج سائل عديم اللون أما التحلل المائى الكلى لسداسى فلوريد الزينون أو لأوكسو رباعى فلوريد الزينون فيعطى محلولاً ينتج عن تبخيرة ثلاثى اوكسيد الزينون الصلب كما يلى :

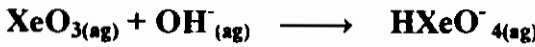


كما يتكون ثلاثى اوكسيد الزينون أيضاً من تفاعل التأكسد والاختزال الذاتى

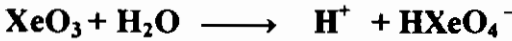
Disproportionation لمادة رباعى فلوريد الزينون فى الماء كما يلى :



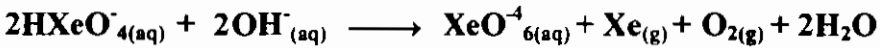
وثلاثى اوكسيد الزينون عامل مؤكسد قوى فى المحلول المائى ، لكنه فى حالته الصلبة يتجزأ إلى عناصره الغازية مع حصول انفجار شديد اما فى المحلول القاعدى فيتحول ثالث اوكسيد الزينون إلى أيون الزينات Xenate ion كما يلى :



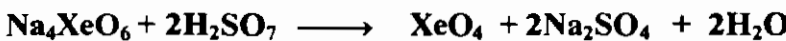
ويسلك ثلاثى اوكسيد الزينون فى الماء سلوك حامض ضعيف مكوناً أيون الزينات أيضاً كما يلى :



ويعانى أيون الزينات تأكسدا واختزالاً ذاتياً Disproportionation بطيئاً متحولاً إلى أيون البرزينات Perxenate ion وعنصر الزينون كما يلى :



وأيون البرزينات XeO_6^{-4} عامل مؤكسد قوى جداً فى المحلول المائى ، إذ يستطيع إن يؤكسد أيون المنجنيز Mn^{+2} إلى أيون البرمجات $\text{Mn}^{-}\text{O}_4^{-}$ ولقد أمكن فصل أملاح صلبة لهذا الأيون مثل $\text{Na}_4\text{XeO}_6 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ، $[\text{Ba}_2\text{XeO}_6] \cdot \text{H}_2\text{O}$ وذلك من تفاعل سداسى فلوريد الزينون والقاعدة المناسبة وتتصف هذه الأملاح بكونها مستقرة وقليلة الذوبان فى الماء وتتفاعل برزينات الصوديوم مثلا مع حامض الكبريتيك المركز وينتج عن هذا التفاعل رابع أو كسيد الزينون XeO_4 وهو مادة عديمة الاستقرار ذات طبيعة متفجرة كما يلى :



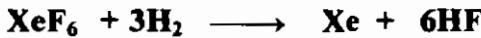
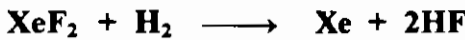
كما يحضر ثنائي فلوريد الزينون من تفاعل الزينون مع كمية محدودة من غاز الفلور باستعمال ضغط عال. ويتحلل فلوريد الزينون تحللاً مائياً بطيئاً فى المحلول الحامضى وسريعاً فى المحلول القاعدى كما يلى :



وتعتبر المحاليل الناتجة عوامل مؤكسدة قوية إذ تحول كلوريد الهيدروجين إلى غاز الكلور كما تستطيع أن تؤكسد أيون السيريوم Ce^{+3} إلى أيون السيريوم Ce^{+4} ويستعمل ثنائي فلوريد الزينون فى فلورة **Fluorination** بعض المركبات العضوية كالبنزين مثلاً حيث ينتج عن تفاعله $\text{C}_6\text{H}_5\text{F}$



كما يحضر رباعى فلوريد الزينون كمياً بتسخين مزيج يتألف بنسبة حجم واحد من الزينون إلى خمسة حجوم من غاز الفلور فى درجة حرارة 400 مئوية وضغط مقداره ستة ضغوط جوية لمدة بضع ساعات . ويستعمل رباعى فلوريد الزينون فى فلورة بعض المركبات العضوية الحلقية كالتولوين تختزل فلوريدات الزينون بوساطة الهيدروجين حيث يتحرر الزينون ويتكون فلوريد الهيدروجين كما يلى :



وتنوب فلوريدات الزينون فى الهيدروجين المسائل بدرجات متفاوتة حيث إن المحاليل الناتجة من إذابة ثنائي فلوريد الزينون أو رباعى فلوريد الزينون ذات قابلية اتصال ضعيفة مما يشير أى عدم قابليتها لوهب أو استلام الإلكترونات .

وهذا على عكس المحلول الناتج من إذابة سداسي فلوريد الزينون، إذ يمتلك قابلية اتصال عالية للكهربائية مما يؤدي احتواء المحلول الناتج ولو إلى حد ما على أيونات مثل XeF_5^- . HF_2^- وبعبارة أخرى فإن ثنائي فلوريد الزينون أو رباعي فلوريد الزينون ينوبان في فلوريد الهيدروجين نون حصول تفاعل .

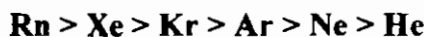
وتتفاعل فلوريدات الزينون مع عدد من أحماض لويس Lewis acids القوية المحتوية على الفلور مثل IF_5 , AsF_5 , SbF_5 ويتكون عن هذه التفاعلات مركبات إضافة **Addition compounds** أو تسمى **Adducts** ولبعض هذه المركبات شبكيات بلورية جزئية مثل IF_5 , XeF_2 . ولبعضها الآخر شبكيات بلورية أيونية تحتوي على الأيونات XeF_5^+ , XeF^+ , Xe_2F^{2+} والتي تنشأ عن انتقال أيون الفلوريد إلى حامض لويس كما في المركبين (XeF_5^+) , (PtF_6) , (AsF_6) , $(\text{Xe}_2\text{F}_5^+)$.

ويمكن التعويض عن الفلور في ثنائي فلوريد الزينون بليجاندا ذات كهروسالبية عالية ، وتعتبر هذه التفاعلات كوسيلة للحصول على مشتقات أخرى للزينون .



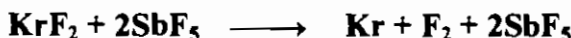
فعالية الغازات النادرة في تكوين المركبات :

تبين أنه بازدياد إعددها الذرية نجد أن أنصاف أقطار ذرات هذه العناصر تزداد ابتداءً من الهيليوم إلى الرادون ، كما نرى أيضاً أن جهود تأينها تتناقص ابتداءً من الهيليوم إلى الرادون . وعلى هذا الأساس يجب أن تتدرج فعالية هذه العناصر في تكوين المركبات الكيميائية وفقاً للنظام التالي :



إى أن الرادون وفقاً لهذا النظام يجب أن يكون أكثر هذه العناصر فعالية . وهناك دليل على تفاعل الرادون مع الفلور ، إلا أن طبيعته الإشعاعية (يشع دقائق الفا α) وقصر عمر النصف لنظائره زادت من صعوبة تحديد أهمية مركباته مع الفلور .

وعنصر الكريبتون أقل فعالية من الزيتون وقد حضرت له مركبات قليلة أهمها ثنائي فلوريد الكريبتون KrF_2 الذى حضر باحداث تفرغ كهربائى على مزيج من غازى الكريبتون والفلور. كما حضر أيضاً رباعى فلوريد الكريبتون KrF_4 وقد أمكن تحضير المركب المعقد $KrF_2 \cdot 2SbF_5$ وهذا ينصهر فى درجة حرارة حوالى 50 مئوية ، وتتجزأ .



ولم تعرف لعناصر الهيليوم والنيون والارجون مركبات كيميائية .

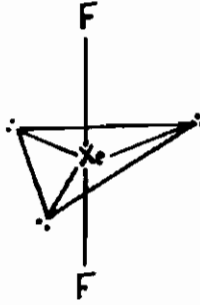
الارتباط الكيميائى وتركيب مركبات الغازات النادرة :

لقد أمكن تحديد تركيب اغلب مركبات الغازات النادرة بطرق مختلفة كطرق وجود الأشعة السينية **X-ray diffraction** وأطياف المنطقة تحت الحمراء وأطياف رامان ، كما أمكن تفسير تركيبها بدلالة نظرية رابطة التكافؤ **Valence Bond Theory** أو بدلالة نظرية الاوربتال الجزيئى **Molecular Orbital Theory** .

ففى جزيئة فلوريد الزينون XeF_2 مثلاً ، تحاطب ذرة الزينون بعشرة الكترونات ، ثمانية منها تعود لذرة الزينون نفسها ، واثنان من نرتى الفلور .

تتوزع ثلاثة أزواج منها حول رؤوس مثلث وهى تتخذ هذه المواقع ليكون التناظر بينها أقل ما يمكن ، أما الزوجان المتبقيان فيكونان الرابطتان اللتين تربطان ذرة

الزنيون بنرتى الفلور والشكل العام لهذه الجزيئة هو الشكل ثنائى الهرم المثلثى **Trigonal bipyramid** ، وتقع الرابطتان على امتداد خطى **linear** والمدارات الهجينة التى يستعملها الزنيون هى من النوع dSP^3 ويبلغ طول الرابطة **Xe - F** حوالى 2 انجستروم .

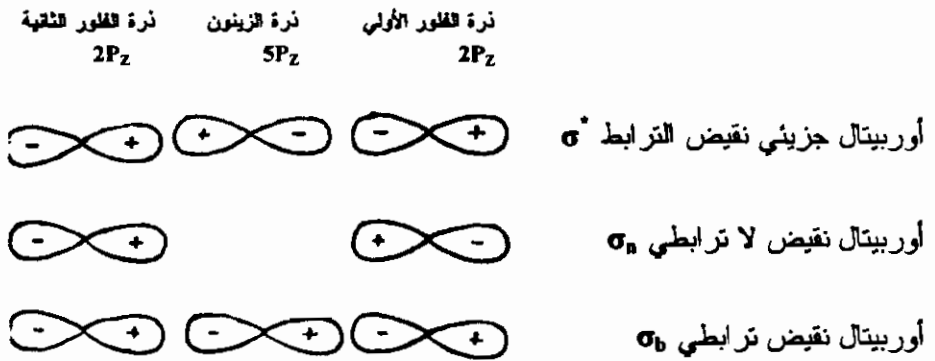


قد لوحظ الجزيئة هذا الشكل فى الحالتين الصلبة والغازية

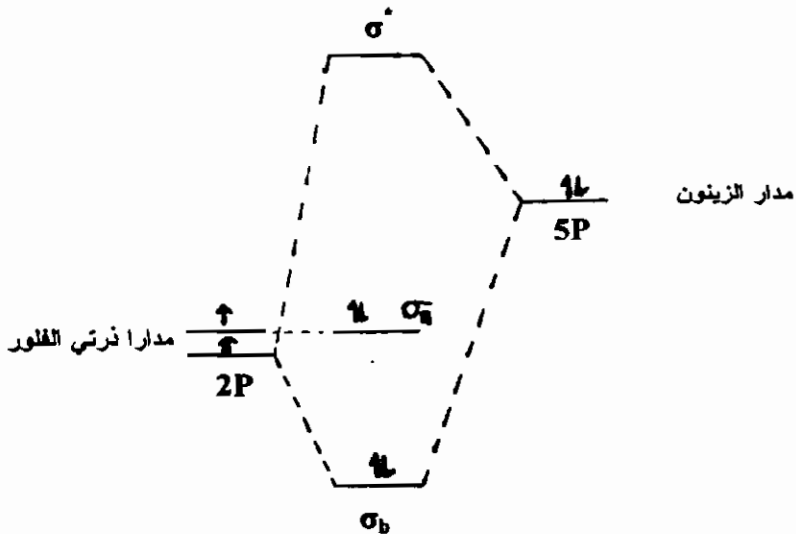
والمعروف عن جزيئة **XeF₂** أنها نظير الكترونى **Isoelectronic** لكل من الأيونات **BrICl⁻** ، **ICl₂⁻** ، **I₃⁻** (أى أن مدار التكافؤ فى الذرتين المركزيتين . وهما اليود والزنيون يحتوى على نفس العدد من الالكترونات وهو عشرة الكترونات) وبهذا يمكن الاستدلال أيضاً على شكل الجزيئة **XeF₂** من الشكل المعروف لهذه الأيونات وهو الشكل الخطى .

وبدلالة نظرية المدار الجزيئى ، ينمذج فى عملية جمع خطى المدار الذرى **5P₂** من نرة الزنيون مع المدارين الذريين **5P₂** من نرتى الفلور (وجميع هذه المدارات الذرية من النوع σ) وينتج عن هذا الجمع الخطى ثلاث مدارات حيزية أقلها طاقة هو المدار الجزيئى ويرمز له σ_b وأعلاها طاقة هو المدار الجزيئى نقبض الترابطى ويرمز له σ^* ، ويتوسط هذين المدارين الجزيئيين . مدار جزيئى لا ترابطى

ويرمز له σ_n لا يساهم مدار الزينون $5P_z$ في تكوينه لكونه ذا تناظر مختلف لا يؤدي إلى محصلة اندماج كما في الشكل :-



وبدلالة مستويات الطاقة تمثل هذه الأوربتالات وبالتسلسل المذكور اعلاه بالشكل الآتي :

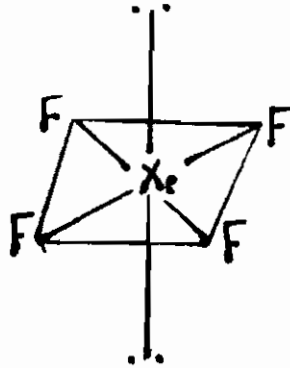


حيث تمثل الرابطين في جزيئة XeF بالمداريين . الجزيئي الترابطي σ_b والجزيئي اللانترابطي σ_n لأنهما أقل المدارات الجزيئية طاقة ويبقى المدار الجزيئي

نقيضة الترابط σ^* فارغا لأنه ذو طاقة عالية . أما بقية المدارات الذرية فى الزينون والفلور فهى مشغولة بالالكترونات ويمكن اعتبارها بمثابة مدارات لا ترابطية **Nonbonding** ويلاحظ فى الشكل السابق إن المدار الجزيئى الترابطى ذو طاقة أقرب إلى طاقة مدارى الفلور منها لطاقة مدار الزينون وذلك لأن الفلور ذو كهروسالبية أعلى بكثير من كهروسالبية الزينون .

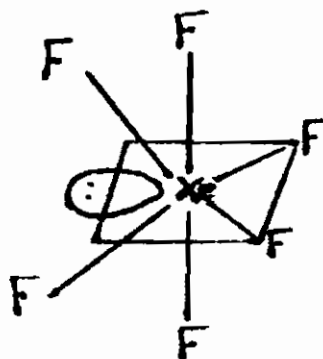
إن الصورة التى قد مناها عن الترابط الكيمائى فى جزيئة ثنائى فلوريد الزينون يمكن تعميمها على بقية فلوريدات الزينون XeF_4 و XeF_6 وذلك باستعمال المدارين $5P_y$ و $5P_z$ من ذرة الزينون لتكوين مدارات جزيئية تقى بعدد الروابط فى كل جزيئة .

وقد وجد أن جزيئة XeF_4 تتخذ شكل المربع المستوى **Square planar** مع وجود زوجين منفردين من الالكترونات يشغلان الموقعين المتبقين فى الشكل ثمانى الوجوه **Octahedral** وإن المدارات الهجينية التى يستعملها الزينون هى من النوع d^2sp^3 وطول الرابطة $\text{Xe} - \text{F}$ يساوى 1.95 انجستروم .

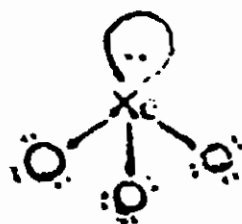


وفى جزيئة سداسى فلوريد الزينون XeF_6 توجد حول الزينون سبعة ازواج من الالكترونات تتوزع ستة ازواج منها حول رؤوس شكل ثمانى الوجوه غير منتظم

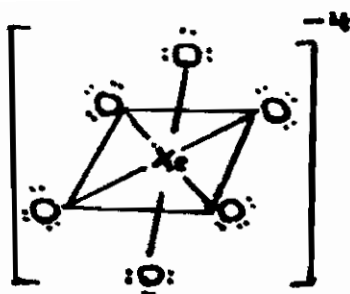
ويبقى على الزينون زوج منفرد واحد وبهذا فالشكل العام للجزيئة هو ثنائي الهرم
المخمس والمدارات الهجينة التي يستعملها الزينون هي من النوع d^2sp^3



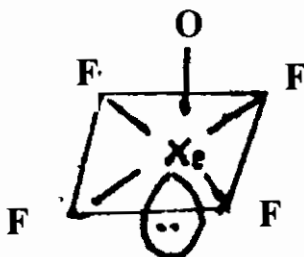
أما تركيب اوكسيدات الزينون واوكسو فلوريدانه فمعروف أيضاً . لثالث
اوكسيد الزينون XeO_3 شكل يشابه شكل نظيره الالكتروني وهو أيون اليودات IO_3^-
نو شكل الهرم المثلثي حيث يستعمل الزينون المدارات الهجينة sp^3 وطول الرابطة
 $Xe-O$ يساوى 1.76 أنجستروم وقد أمكن اثبات هذا الشكل بواسطة دراسات حيود
الاشعة السينية .



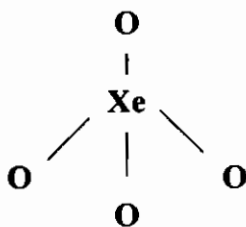
ولأيون البرزنيات XeO_6^{4-} شكل المجسم ثمانى الوجوه حيث تحاط نرة
الزينون بستة ازواج من الالكترونات وهي عبارة عن ثمانية إلكترونات تعود للنرة
نفسها واربع الكترونات تمثل الشحنة السالبة على الأيون .



ويلاحظ أن ذرات الأوكسجين في مثل هذه المركبات لا تستغل إلكتروناتها في تكوين الروابط وإنما تستعمل إلكترونات الزينون ولجزئته أوكسو رباعي فلوريد الزينون شكل الهرم المربعي مع وجود زوج من الإلكترونات المنفردة .



وقد أمكن إثبات هذا التركيب بواسطة أطياف رامان والأطياف تحت الحمراء لرابطة $X - O$ بعض صفات الرابطة الثنائية **Double bond Character** . أما بالنسبة رباعي أوكسيد الزينون XeO_4 فقد أثبتت دراسة أطياف الأشعة تحت الحمراء له في الحالة الغازية أنه يتخذ شكل الجسم رباعي الوجوه أي أن الزينون يستعمل المدارات الهجينة Sp^3



وفى جميع مركبات الزنيون تعتبر الروابط $X - O$ و $Xe - F$ تساهمية مستقطبة .

استعمالات الغازات النادرة :-

استعمل الهيليوم فى ملء المناطيد نوات المحركات نظراً لقوة الرفع التى يمتلكها ولكونه غير قابل للاشتعال ، وهو لهذه الصفة الأخيرة استعير رغم أن كثافته تساوى ضعف كثافة الهيدروجين تقريباً كما استعير به عن النيتروجين فى بعض التجارب التى تتطلب محيطاً خاملاً قد يكون النيتروجين فيه ذا فعالية كيميائية ويستعمل أيضاً فى المعامل كغاز ناقل **Carrier gas** فى عمليات الفصل المتبعة فى أجهزة الكروماتوجرافى .

ونظراً لانخفاض درجة غليانه فقد استعمل فى حالته السائلة وفى درجات حرارية منخفضة تقارب الصفر المطلق فى الكشف عن سلوك بعض المواد فى مثل هذه الظروف ، ومن التحولات المهمة التى اكتشفت بهذا الخصوص هو انعدام الحرارة النوعية ومعامل تحدد المواد الصلبة وانعدام مقاومتها الكهربائية ، وفى واحدة من هذه التجارب فى درجة حرارة سبع درجات مطلقة لوحظ أن المقاومة الكهربائية للرصاص تنخفض بحوالى مليون مرة عما هى عليه فى الظروف الطبيعية

ويستعمل مزيج الهيليوم فى الأوكسجين فى معالجة أمراض الربو الحادة وبعض الأمراض المتعلقة بنقلص المجارى الهوائية . والهيليوم ذو أهمية كبيرة فى عمليات الغوص العميقة وفى علاج شلل الغواص ، وهذا النوع من الشلل يصيب الشخص نتيجة الانتقال المفاجئ من جو ذى ضغط عال إلى جو ذى ضغط عادى إذ يسبب هذا الانخفاض المفاجئ هروب نايتروجين الدم الذى يتولد عنه حصول نوع من الفقاعات فى الشعيرات الدموية أو فى النماغ والحبل الشوكى . ولتقليل حصول مثل هذا المرض يستعمل مزيج الهيليوم مع الأوكسجين بدلاً من الغاز المضغوط .

والنيون يستعمل فى ملء المصابيح الكهربائية وهو لهذا الغرض يقلل من معدل تبخر الغاز المتوهج ويقلل من احتمال اسوداد المصباح . كما يستعمل أيضاً فى تهيئة جو خامل فى عمليات لحام المعادن كالمغنيسيوم والالمنيوم مثلاً . ويستعمل الأرجون فى ملء أنابيب التفريغ الكهربائى وملء المصابيح الكهربائية ويستعمل الأرجون فى ملء أنابيب التفريغ الكهربائى وملء المصابيح الكهربائية وفى تهيئة اجواء خاملة لإجراء بعض التجارب كما يستعمل أيضاً فى عمليات لحام المعادن .

الباب الحادى عشر

أسئلة عامة

الباب الحادي عشر

" أسئلة عامة "

1- إن خطوط الطيف الذري للهيدروجين في النقطة المرئية (سلسلة بالمر) تمثل بواسطة التعبير :

$$\frac{1}{\lambda} = R_H \left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{n^2} \right)$$

(أ) ماذا تمثل الرموز λ و R_H و n . أشر إلى وحدات هذه الكميات حيث تجد ذلك مناسباً .

(ب) استعن بخطوط أفقية وارسم مخطط مستويات الطاقة لطيف ذرة الهيدروجين في المنطقة المرئية مبيناً ما يلي :

(1) قيم n لكل مستوي .

(2) وبدلالة سهم بين الانتقال الذي يتفق مع الخط الرابع لطيف الانبعاث .

(3) وبدلالة سهم بين الانتقال الذي يتفق مع طاقة التأين الأول لذرة الهيدروجين .

(4) ماذا تفهم من المصطلح (حد التقارب **Convergence limit**) وما هو مدلوله .

(5) لماذا تلاحظ خطوط محددة بدلاً من طيف مستمر ؟

2- صف السمات الرئيسية لطيف الهيدروجين الذري ، وبين كيفية تفسيره بدلالة فكرة مستويات الطاقة الرئيسية في الذرة .

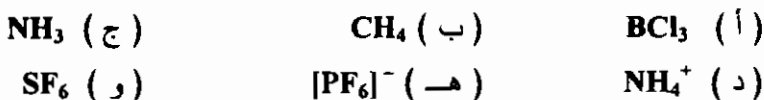
3- بين الدليل الطيفي ، وتفسيره الذي أدّى الي تبني اعداد كمية ثانوية .

4- ما هي أبرز المظاهر المقيدة لنظرية رونرفور - بور للتركيب الالكتروني ؟ فسر باختصار التسبب الذي يشكل أساس الفكرة الحديثة للنظرية الالكترونية .

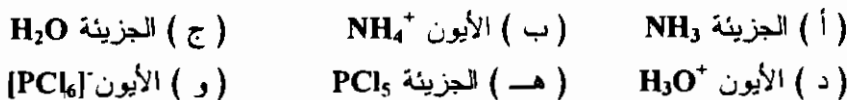
5- ماذا تفهم من المصطلح (الأوربتال الذري) ؟ كيف تعرف الاوربتالات p, s بدلالة العددين الكميين الرئيسي والسمتي ؟

6- اشرح ماذا تعني حالة سكون الذرة ؟ ماذا يلاحظ طيفياً عندما تعود ذرة في حالة إثارة إلى حالة السكون ؟

7- صف أشكال الجزيئات والأيونات الآتية :



8- بين باختصار العوامل المؤثرة في تناظر وزوايا الرابطة في الجزيئات والأيونات الآتية :



9- قارن من حيث التشابه التناقض بين نهجي رابطة التكافؤ والأوربيتال الجزيئي في وصف تكوين الرابطة التساهمية . وضع جوابك بالرجوع إلى أمثلة بسيطة .

10- صف كيفية استخدام فكرة التهجين في تخمين الشكل الكيميائي الفراغي . وبالرجوع إلى أمثلة معينة ، بين أفضلية نظرية التهجين عن نظرية سيدوك - باول .

11- فسر علي أساس النظرية الالكترونية لماذا يكون أيون الكربونات والنترات مستويين ، بينما يكون أيون الكلورات (VII) ذا شكل رباعي الوجوه . ارسم مخططات لتدعيم إجابتك .

12- ارسم مخططاً يبين ترتيب ذرات الفلز في قشرة أفقية من بلورة ذات رص محكم للفلز ، وبين بكتابة الاشارات X في المواضع المناسبة مواقع تلك الذرات التي تقع في مستوي أفقي ثان .

13- باستعمال قطعتي نقود لهما حجم مناسب ارسم وجهاً واحداً لتركيب كلوريد الصوديوم تبين فيه أيونات الكلوريد عند الأركان .

14- ان أغلب الفلزات موصلات جيدة للكهربائية عند درجة حرارة الغرفة ، لكن الهياكل الأيونية الصلبة ليست كذلك . علق علي هذه العبارة .

15- اشرح الفرق في ترتيب الأيونات في كلوريد الصوديوم الصلب وكلوريد السيزيوم الصلب . فسر سبب هذا الفرق .

16- قارن من حيث التشابه والتناقض التركيبين الجزيئيين للماس والجرافيت . استعمل الفرق في نوع الترابط لاحتساب الفروق في صفاتهما الفيزيائية .

17- وضع دورة بورن - هابر التي تبذل الانتالبي لتكوين كلوريد فلز قلوي ، MCl ، من عنصره وهما في حالتها القياسيتين . سمّ الهالوجين الذي له أعلى انتالبي رابطة وسمّ العنصر القلوي الذي له أقل قيمة لطاقة التأين .

18- من قائمة المعلومات الآتية ، احسب الانتالبي القياسي لتكوين كلوريد البوتاسيوم .

$K(s) \rightarrow K(g) ;$	$\Delta H^{\ominus} = +90 \text{ KJ mol}^{-1}$
$K(g) \rightarrow K^{+}(g) + e ;$	$\Delta H^{\ominus} = +408 \text{ KJ mol}^{-1}$
$Cl_2(g) \rightarrow Cl(g) ;$	$\Delta H^{\ominus} = +121 \text{ KJ mol}^{-1}$
$Cl(g) + e \rightarrow Cl^{-}(g) ;$	$\Delta H^{\ominus} = -370 \text{ KJ mol}^{-1}$
$K^{+}(g) + Cl^{-}(g) \rightarrow KCl(s) ;$	$\Delta H^{\ominus} = -701 \text{ KJ mol}^{-1}$

19- ميز بين المصطلحين : (معدل انثالي الرابطة) و (انثالي تحلل الرابطة) .
وضح إجابتك بذكر أمثلة مناسبة .

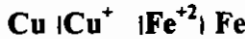
20- الجهود القياسية لأكسدة - اختزال لعدد من التفاعلات النصفية معطاه في الجدول التالي :

Half reaction	E^{\ominus} 1
$\text{Ca}^{2+}(\text{aq}) + 2e \rightleftharpoons \text{Ca}(\text{s}) ;$	-2.87
$\text{Al}^{3+}(\text{aq}) + 3e \rightleftharpoons \text{Al}(\text{s}) ;$	-1.67
$\text{Fe}^{2+}(\text{aq}) + 2e \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{s}) ;$	-0.44
$\text{Cu}^{2+}(\text{aq}) + 2e \rightleftharpoons \text{Cu}(\text{s}) ;$	+0.34
$\text{Br}_2(\text{l}) + 2e \rightleftharpoons 2\text{Br}^-(\text{aq}) ;$	+1.07
$\text{Cl}_2(\text{g}) + 2e \rightleftharpoons 2\text{Cl}^-(\text{aq}) ;$	+1.36
$\text{MnO}_4^-(\text{aq}) + 8\text{H}^+(\text{aq}) + 5e \rightleftharpoons \text{Mn}^{2+}(\text{aq}) + 4\text{H}_2\text{O} ;$	+1.52

(أ) ماذا يعني بالمصطلحين 1- عامل مؤكسد 2- عامل مختزل ؟

(ب) أي من الفصائل المدرجة أعلاه 1- أقوى عامل مؤكسد .
2- أقوى عامل مختزل ؟

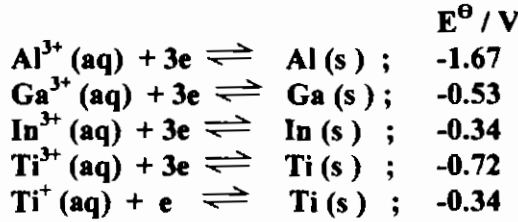
(ج) قدر القوة الكهربائية الدافعة القياسية للخلية :



21- (أ) وضح ماذا يعني المصطلحان (تأكسد واختزال) بواسطة الرجوع الي التحلل الكهربائي لمحلول مائي من كبريتات النحاس (II) باستعمال قطبين من النحاس .

(ب) الحديد المغلف بالتصدير يصدأ بسرعة عند خدشه ، بينما الحديد المغلف بالزنك يقاوم الصدأ كثيراً . فسر هذه العبارة .

22- الجدول في ادناه يبين جهود أكسدة - اختزال القياسية لأنظمة أيون فلز مجموعة III فلز . اشرح القوي النسبية للأكسدة والاختزال للفصائل المختلفة الممثلة .



23- فسر معنى المصطلحين (أ) الكهروسالبية و (ب) طاقة التأين . كيف تعزي قيم هاتين الصفتين إلى موقع العناصر في الجدول الدوري ؟

24- بين كيف يعزي التركيب الالكتروني لعنصر مع :

- (أ) الحجم الذري .
- (ب) الحجم الأيوني .
- (ج) طاقة التأين .
- (د) الكهروسالبية .
- (هـ) الألفة الالكترونية .

25- ارسم مخططاً تقريبياً لطاقات التأين الأول للعناصر العشرة الأولى في الجدول الدوري (H_2 الي Ne) كدالة لاعدادها الذرية . علق باختصار علي السمات المهمة لهذا المخطط وبين كيفية تفسيرها .

26- اشرح الصفات القاعدية والحامضية لعناصر الدورة الثالثة (Na إلي Cl) بالنسبة لموقعها في الجدول الدوري .

27- اشرح النزعات Trends الملاحظة في عناصر الدورة الثالثة (Na إلي Cl) بالنسبة (أ) للصفات الفيزيائية لكروريداتها ، (ب) بالنسبة للترابط الكيميائي في الكلوريدات .

28- اشرح العلاقة غير الصقيلة Crude التي يمكن اتباعها بين موقع الفلزات في الجدول الدوري والطبيعة الكيميائية لخاماتها .

ثم بين الأسس المتضمنة في استخلاص الفلزات الآتية من خاماتها المصفاة :

(أ) الصوديوم والألمونيوم من هاليداتهما .

(ب) الحديد والزنك من أوكسيداتهما .

(ج) التيتانيوم من كلوريده .

29- لماذا لا تطبق تقنية اختزال الأوكسيدات بواسطة الكربون لاستخلاص الألمونيوم والتيتانيوم ؟

30- اشرح استخلاص (أ) الصوديوم و (ب) الكالسيوم بدلالة فكرة الانتقال الإلكتروني .

31- قارن صفات الهيدروجين (بروتيوم ^1_1H) وأوكسيده مع صفات وأوكسيدات الديتوريوم .

32- اشرح مبرر تصنيف الهيدروجين في المجموعة I ومبرر تصنيفه في المجموعة VII . ما هي الاستنتاجات التي تجريها علي أساس هذه المبررات ؟

33- صف التركيب والترابط في (أ) جزيئة ماء ، (ب) الماء في الحالة السائلة ، (ج) الجليد .

34- صف الطرق المختلفة التي يترابط فيها الهيدروجين في المركبات اللاعضوية ، موضحاً إجابتك بمثال في كل حالة .

35- صف نوع الترابط الذي يحدث في مركبات الهيدروجين لعناصر الدورة الثالثة (Na الي Cl) . من أي ناحية تنعكس طبيعة الترابط علي الصفات الفيزيائية لهذه المركبات ؟

36- عين العنصر في المجموعة I وكذلك فقي المجموعة II الذي له :

(أ) أصغر نصف قطر نري (تساهمي) .

(ب) أكبر نصف قطر أيوني .

(ج) أعلى قيمة لطاقة التأين الأول .

(د) الهيدروكسيد الأقل قابلية للذوبان .

(هـ) أقل قيمة للكهروسالبيية .

37- اشرح التركيب والترابط لأنواع الأوكسيدات المختلفة التي تكونها الفلزات القلوية . قارن سلوك كل من أنواع الأوكسيدات الثلاثة مع الماء .

38- بين كيف أن صفات عناصر المجموعة II ومركباتها تمثل بصورة نموذجية الصفات العامة لمجموعة في التصنيف الدوري .

39- كيف تنعكس الاستقراريات النسبية للكربونات والكربونات الحامضية علي الصفة الكهروموجبية لعناصر المجموعتين I و II ؟

40- إن صفات الليثيوم ، من وجوه متعددة ، ليمت نمونجية للعناصر القلوية ، لكنها تشبه صفات المغنسيوم . اشرح هذه العبارة ، موجهاً اهتماماً خاصاً لموقع هذين العنصرين في الجدول الدوري وحجم ذرتيهما وأيونيهما وقيم كهروسالبييتهما .

41- كيف توضح الصفات القاعدية لهيدروكسيدات فلزات المجموعة I ، بواسطة تفاعلاتها مع أوكسيدات الألمونيوم والزنك والرصاص ؟

42- العنصر الأول في كل مجموعة في الجدول الدوري ذو صفات معينة تميزه عن بقية عناصر المجموعة . يبين كيف توضح هذه العبارة بواسطة عنصري الليثيوم والبريليوم ومركباتهما بالنسبة للمجموعتين I و II على التوالي .

43- ماذا تفهم من المصطلح (كهروسالبية عنصر) ؟ فسر كيف تتغير الكهروسالبية وفقاً لموقع العنصر في الجدول الدوري . خذ بنظر الاعتبار ما يسمى بالعلاقات القطرية مستعملاً صفات عنصري البريليوم والألمونيوم ومركباتهما لتوضيح إجابتك .

44- قارن كيمياء البورون والألمونيوم وباهتمام خاص الي التحلل المائي لكلوريدهما .

45- يعتبر الألمونيوم بصورة عامة فلزاً . كيف تتضارب هذه العبارة مع الصفات التي يظهرها هذا العنصر وأوكسيده وكلوريده ؟

46- فسر انثالبي التميؤ العالي بصورة غير عادية لأيون الألمونيوم ثلاثي الشحنة الموجبة .

47- لماذا تعمل هاليدات البورون والألمونيوم كالأحماض لويس ؟ وضح إجابتك بالرجوع الي أمثلة معينة .

48- اشرح باختصار تأثير زوج الالكترونات الخامل بتصور كيمياء (أ) الجاليوم والأندنيوم والثاليوم ، (ب) الجرمانيوم والقصدير والرصاص .

50- ثاني أوكسيد الكربون وأوكسيد السيلكون (IV) كلاهما تساهمي ، ولكن ثاني أوكسيد الكربون غاز بينما أوكسيد السليكون (IV) مادة صلبة ذات درجة انصهار عالية . فسر هذه العبارة .

51- فسر باختصار لماذا لا يتحلل المركب رباعي كلوروميثان مائياً بواسطة الماء بعكس بقية رباعي هاليدات عناصر المجموعة (IV) حيث تتحلل مائياً .

52- بالرجوع الي صفات وأنواع روابط أوكسيدات وكلوريدات عناصر الجرمانيوم والسليكون والرصاص ، قارن من حيث التشابه والتضارب كيمياء هذه العناصر .

53- كلوريد القصدير (IV) أكثر استقراراً من كلوريد القصدير (II) ، بينما كلوريد الرصاص (IV) أقل استقراراً من كلوريد الرصاص (II) . فسر هذه الملاحظة .

54- اوكسيد الرصاص (IV) عامل مؤكسد قوي . ومن ناحية أخرى ، يتحول أوكسيد القصدير (II) بسهولة الي أوكسيد القصدير (IV) الأكثر استقراراً . كيف تفسر ذلك ؟

55- بالرجوع الي عناصر المجموعة (IV) بين كيف تزداد الصفة الفلزية عند النزول في المجموعة . وضح جوابك بتصوير

- (أ) الصفات الفيزيائية للعناصر .
- (ب) الاستقراريات النسبية لحالة التأكسد +4 .
- (ج) الاستقراريات النسبية للهايديدات .
- (د) تفاعل الأوكسيدات مع القلويات المائية .
- (هـ) التحلل المائي للكلوريدات .

56- فسر قابلية النوبان الكبيرة للأمونيا في الماء .

57- بين أوجه الاختلاف الموجودة بين هايدريدات وكلوريدات النايتروجين والفسفور .

58- تتناقص القوة القاعدية لثلاثي هايدريدات عناصر المجموعة (V) نزولاً في المجموعة . فسر هذه الملاحظة .

59- كيف وتحت أي الظروف تتفاعل الأمونيا مع (أ) البوتاسيوم ، (ب) الأوكسجين ، (ج) الكلور ، (د) لوكسيد النحاس (II) ، (هـ) كلورات الصوديوم (I) (الهيبوكلوريت) ؟

60- أكتب معادلات لتوضيح سلوك الأمونيا (أ) كقاعدة . (ب) كعامل مختزل .

61- بالرجوع الي اوكسيدات مختارة للنيتروجين ، بين صفات وطبيعة الترابط في الجزيئات ذات العدد الفردي من الالكترونات .

62- (أ) ماذا تفهم من المصطلح " جزيئة ذات عدد فردي من الالكترونات " ؟

(ب) اعط صفتين مميزتين لجزيئة ذات عدد فردي من الالكترونات .

(جـ) ما هو التفسير الذي تقدمه احقيقة كون NO_2 ذا لون بني ، بينما N_2O_4 النقي وغير المتحلل هو عديم اللون .

63- فسر لماذا يكون الفوسفور المركب خماسي كلوريد الفوسفور بينما لا يكون النيتروجين مركباً متفكاً .

64- فسر كيف يوضح التبدل من الصفة اللافلزية الي الصفة الفلزية بواسطة صفات عناصر المجموعة (V) (N الي Bi) وبواسطة مركباتها .

65- يختلف الماء وكبريتيد الهيدروجين من عدة وجوه وبصورة ملحوظة في كل صفاتها الفيزيائية والكيميائية . علق علي العبارة موضحاً اجابتك بأمتلة مناسبة .

66- كيف يحضر بيروكسيد الهيدروجين بمستوي تجاري ؟ أعط أمثلة لتفاعلات بيروكسيد الهيدروجين باعتباره عاملاً مؤكسداً و عاملاً مختزلاً .

67- اشرح السلوك الكيميائي لثاني اوكسيد الكبريت في المحلول المائي .

68- اعط حالات التأكسد الرئيسية للكبريت ، واختر أمثلة لمركبات يظهر فيها هذه الحالات .

69- افحص الجدول الدوري وانكر اسم عنصرين تعتقد بأنهما يشبهان السليسيوم أكثر من غيرهما . فسر أسباب اختيارك وبين فيما اذا كانت صفات السليسيوم هي صفات فلز أم لا فلز أم كليهما .

70- فسر الفرق في السلوك عند إذابة كلوريد الهيدروجين والأمونيا كلاً علي انفراد في الماء .

71- إن عناصر معينة تظهر علاقات قطرية معينة . بين كيف تطبق هذه علي أزواج العناصر الآتية : (أ) الليثيوم والمغنسيوم ، (ب) البريليوم والالمنيوم ، (ج) الأوكسجين والكلور .

72- العنصر الاول في كل مجموعة في الجدول الدوري يميل لأن تكون له صفات تختلف بوضوح عن صفات بقية عناصر المجموعة . اشرح هذه العبارة وباهتمام خاص الي عناصر الكربون والاكسجين والفلور .

73- من أي الوجوه تختلف كيمياء الفلور ومركباته عن كيمياء بقية الهالوجينات .

74- فسر لماذا يعتبر الفلور أقوى عامل مؤكسد من بين الهالوجينات ، متذكراً أن للكلور ألفة الكترونية أعلى .

75- قارن من حيث التشابه والتضارب بين كيمياء الفلور والكلور ورجوع خاص الي :

(أ) تفاعلاتهما مع الماء .

(ب) تفاعلات الكلور مع محاليل تحتوي علي :

1- أيونات الفلوريد 2- أيونات البروميد .

(ج) التحلل الكهربائي لمحاليل مائية تحتوي علي أيونات الفلوريد والكلوريد .

76- علق علي مضمون القيم النسبية لدرجات غليان هاليدات الهيدروجين :

HF	HCl	HBr	HI	هاليدات الهيدروجين
19+	85-	67-	36-	درجة الغليان (C)

77- استعمل معلوماتك عن كيمياء الهالوجينات الأربعة الأولى ، ضمن الصفات الكيميائية والفيزيائية لعنصر اثنتاتين .

78- بين الظروف التجريبية اللازمة لاتحاد الهيدروجين والكلور مباشرة . أكتب ميكانيكية هذا التفاعل وسم الفصائل الفعالة المساهمة .

79- أعط شرحاً مختصراً لطبيعة وتركيب مركبات الهالوجينات البينية وقارن فعاليتها مع فاعلية الهالوجينات نفسها .

80- اشرح الفرق في السلوك الكيميائي بين الأوكسيدات والأحماض الأوكسجينية للكور واليود .

81- عند اذابة كلوريد الهيدروجين الجاف في الطولوين الجاف وجد أن المحلول لا يوصل التيار الكهربائي . وكذلك يبدخن في الهواء . فسر هاتين الملاحظتين .

82- اكتب مقارنة للقوي الحامضية للمحاليل المائية لهاليدات الهيدروجين .

83- فسر ماذا يعني المصطلح " تجزؤ لا نسبي Disproportionation " ثم وضع إجابتك بالرجوع الي أيونات الأوكسيد للهالوجينات .

84- رغم حقيقة كون جزيئة الماء ونرة النيون نظيران الكترونيان ، الا انهما يختلفان كثيراً في درجتي غليانهما (الماء 100 مئوية ، والنيون 246- مئوية) . كيف تفسر هذا التباين في القيمتين ؟

85- بين أهمية الغازات النبيلة في التطور التاريخي للتفكير الكيميائي .

86- اشرح باختصار التطور التاريخي لتحضير مركبات الغازات النبيلة . ماذا كانت أهمية طاقة التآين الأول لجزيئة الأوكسجين في الحصول علي أول مركب تخليقي للزينون ؟

87- فسر باختصار كيمياء مركبات الزينون .

88- ميز بين معني ملح مزدوج ومعني مركب معقد . اعط أمثلة .

89- صف أربعة أنواع مختلفة للأيسومرية Isomerism تراهما ممكنة في المعقدات ، ووضح جوابك باعطاء أمثلة مناسبة .

90- بين كيفية تطبيق فكرة التهجين في تفسير الترابط والكيمياء الفراغية للمعقدات . اعط مثالاً (أ) لمعقد خطي ، (ب) معقد رباعي الوجوه ، (ج) معقد رباعي مستوي ، (د) معقد ثماني الوجوه .

91- بين دور تكويم المعقد في التحليل الوصفي اللاعضوي .

92- اشرح باختصار تفاعلات أيونات الصف الأول من الفلزات اللانثانية في المحلول المائي مع (أ) الأمونيا ، (ب) أيونات الكلوريد .

93- عند ازالة كلوريد الكوبلت (II) في الماء يحصل علي المحلول الوردى A . وبإضافة حامض الهيدروكلوريك المركز الي A تعطي المحلول الأزرق B والذي بدوره يعطي المحلول الأصفر - البرتقالي C عند معاملته مع محلول الأمونيا متبوعة بتفقيع الهواء فيه .

أكتب صيغ الفصائل A و B و C في كل حالة ووضح كيف ترتب الليجاندات فراغياً حول الأيون المركزي .

94- ما هي الكيمياء الفراغية والاسم النظامي للأيون $[Co(NH_3)_6]^{+3}$ ؟ ارسم تركيبه . بين كيفية الحصول عليه في المحلول المائي من كلوريد الكوبلت (II) . بين الكواشف الضرورية وشروط التفاعل .

95- اعط الاسم والصيغة واللون للفصائل المتكونة عند إضافة الكواشف الآتية كلا علي انفراد الي محلول مائي يحتوي علي أيونات الكروم (III) :

(أ) قلوي مخفف .

(ب) مزيد من قلوي متبوع باضافة بيروكسيد الصوديوم .

(ج) كما في (ب) متبوع بالغليان لازالة زيادة البيروكسيد ومن ثم اضافة مزيد من حامض الكبريتيك المخفف .

96- اذكر طريقتين تختلف فيهما كيمياء المنجنيز (II) عن كيمياء الحديد (III) .

97- وجه نظرة عامة الي السمات الكيميائية الفراغية لمعقدات الصف الأول للفلزات الانتقالية ، موجهاً اهتماماً خاصاً لتلك المعقدات المتكونة مع الليجاندات الآتية :
الماء والأمونيا وأيونات الكلوريد .

98- من فحصك للجدول الدوري ، خمن حالات التأكسد الرئيسية التي يظهرها الكروم والمنجنيز والحديد . فسر جوابك بدلالة التركيب الالكتروني .

99- قارن من حيث التشابه والتناقض بين كيمياء الكروم والمنجنيز ، برجع خاص الي (أ) التركيب الالكتروني للعنصرين ، (ب) استقرارية حالات تأكسدها الرئيسية ، (ج) كيمياء أوكسيداتهما .

100- اشرح السلوك الدائمغناطيسي والبارامغناطيسي . منتقياً أمثلتك من عناصر الصف الأول للفلزات الانتقالية .

101- ترتبط أطوال الموجة ، λ للخطوط الطيفية لنرة الهيدروجين بالعلاقة :

$$\frac{1}{\lambda} = R_H \left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{n^2} \right)$$

حيث R_H هو ثابت رايدبرج ، و n_1 و n_2 أعداد كاملة .

ما هي قيمة n_1 لملاحظات تجري في المنطقة المرئية ؟

- (أ) 1 (ب) 2 (ج) 3
(د) 4 (هـ) 5

102- أي العبارات الآتية تعزي إلي طيف ذرة الهيدروجين خطأ ؟

- (أ) يمكن تحديد الخطوط بواسطة أعداد كمية
(ب) الانتقالات الالكترونية في المنطقة فوق البنفسجية تتبثق من حالة سكون الذرة .
(ج) الخط ذو أطول موجة في سلسلة بالمر يتفق مع انتقال بين المستويين $n=2$ و $n=3$.
(د) تكون الخطوط الطيفية مقاربة مع بعضها عند أطوال موجية طويلة .
(هـ) تحصل استمرارية Continuum عند $n=\alpha$

103- أي من الفصائل الآتية يعطي سلسلة من خطوط طيفية تشبه سلسلة الخطوط الطيفية للأيون Mg^{+2} ؟

- (أ) Al^{+3} (ب) Na (ج) Mg^{+}
(د) F (هـ) Cl

104- أقمسي عدد من الإلكترونات يحدده العدد الكمي الرئيسي 3 هو :

- (أ) 6 (ب) 8 (ج) 10
(د) 18 (هـ) 32

105- أي من التراكيب الالكترونية الآتية لا يخضع لقاعدة هوند ؟

- (أ) $1s^2$ (ب) $1s^2 2s^1$ (ج) $1s^2 2s^2 2p^1_x$
(د) $1s^2 2s^2 2p^1_x, 2p^1_y$ (هـ) $1s^2 2s^2 2p^1_x, 2p^1_y$

106- ما هي الصيغة الجزيئية المحبذة لمركب يتكون بين العنصر x ذي العدد الذري 14 والعنصر y ذي العدد الذري 8 ؟

- (أ) XY (ب) X₂Y (ج) XY₂
(د) X₂Y₃ (هـ) X₃Y₂

107- أي فصيل مما يأتي لا يناظر الفصائل الأخرى إلكترونياً ؟

- (أ) CO (ب) N₂ (ج) MgH₂
(د) O₂ (هـ) NO⁺

108- أي مما يأتي لا يناظر الأيون Na⁺ إلكترونياً ؟

- (أ) Mg⁺² (ب) Al⁺³ (ج) Ne
(د) F⁻ (هـ) Cl⁻

109- أي مما يلي ليس له تركيب مستو ؟

- (أ) BF₃ (ب) C₂H₄ (ج) PH₃
(د) H₂O (هـ) XeF₄

110- أي مما يلي يصف بصورة صحيحة ترتيب انرات في جزيئة رابع فلوريد الزينون .

- (أ) خطي (ب) مربع مستوي
(ج) رباعي الوجوه (د) ثماني الوجوه
(هـ) ثنائي الهرم المثلي .

111- أي من الفصائل الآتية ليس له تركيب رباعي الوجوه ؟

- | | |
|--------|----------------|
| (أ) | $[FeCl_4]^-$ |
| (ب) | $[AlCl_4]^-$ |
| (ج) | $[Ni(CN)_4]^-$ |
| (د) | $SnCl_4$ |
| (هـ) | $[Ni(CO)_4]$ |

112- الأفضل أن يوصف شكل الجزيئة PF_5 بأنه :

- | | |
|--------|---------------------|
| (أ) | مثلثي مستوي |
| (ب) | رباعي الوجوه |
| (ج) | الهرم المثلثي |
| (د) | ثمانى الوجوه |
| (هـ) | ثنائى الهرم المثلثي |

113- إن قيم زوايا الرابطة $F-S-F$ في الجزيئة SF_6 هي :

- | | |
|--------|--------------------|
| (أ) | 60 درجة فقط |
| (ب) | 90 درجة فقط |
| (ج) | 60 درجة و 90 درجة |
| (د) | 72 درجة و 90 درجة |
| (هـ) | 90 درجة و 120 درجة |

114- إن زوايا الرابطة في أيون الأمونيوم تساوي :

- | | |
|--------|-----------------------|
| (أ) | 90 درجة |
| (ب) | $140^{\circ}30'$ درجة |
| (ج) | $109^{\circ}28'$ درجة |
| (د) | $112^{\circ}15'$ درجة |
| (هـ) | 120 درجة |

115- في أي الجزيئات الآتية تكون زاوية الرابطة أكبر من $109^{\circ}28'$ ؟

- | | | | | | |
|-------|--------|--------|---------|-------|---------|
| (أ) | H_2O | (ب) | CO_2 | (ج) | CCl_4 |
| (د) | H_2S | (هـ) | PCl_3 | | |

116- أي المعادلات الآتية تمثل قانون براغ ، حيث λ هو طول موجة الأشعة السينية الساقطة علي بلورة ، و θ هي زاوية السقوط ، و d هي للمسافة الفاصلة بين مستويين من الذرات في البلورة ، و n هو عدد كامل ؟

- (أ) $\lambda = 2n \sin \theta$ (ب) $n\lambda = 2d \sin \theta$
 (ج) $2n\lambda = d \sin \theta$ (د) $\lambda = 2n \sin 2\theta$
 (هـ) $n\lambda = 2d \sin 2\theta$

117- يستعمل حود الأشعة السينية بواسطة البلورات لتزويد معلومات عن جميع ما يلي باستثناء :

- (أ) الترتيب الالكتروني للذرة . (ب) ترتيب الذرات في البلورة .
 (ج) المسافة بين مستويات الذرات . (د) المسافة بين النوي .
 (هـ) الزوايا التي تتقاطع عنها مستويات الذرات .

118- الرص المحكم ... ABAB لكرات متشابهة يعطي التركيب

- (أ) تركيب ثلاثي الميل
 (ب) تركيب مكعبي مركزي الوجه .
 (ج) تركيب مكعبي مركزي الجسم .
 (د) تركيب سداسي الوجوه نو الرص المحكم .
 (هـ) تركيب مكعبي نو رص محكم .

119- ما هو الترتيب الهندسي للذرات حول ذرة مركزية يخمنه العدد للتاسقي 4 ؟

- (أ) مكعب بسيط (ب) ثماني الوجوه (ج) رباعي
 (د) مثلثي مستوي (هـ) خطي .

120- الأفضل أن توصف وحدة خلية كلوريد السيزيوم بأنها :

- (أ) مكعبي بسيط
(ب) مكعبي مركزي الجسم
(ج) مكعبي مركزي الوجه (د) رباعي (هـ) معيني

121- أي ما يلي تصف بالصورة الملائمة الأفضل ، القوي الرابطة بين جزيئات النفثالين الصلب ؟

- (أ) قوي الترابط التساهمي .
(ب) التأثيرات المتبادلة ثنائي قطب - ثنائي قطب .
(ج) قوي فان در فالز (د) قوي الترابط الأيوني
(هـ) وهب مزدوجات الكترونية

122- الأفضل أن يوصف تركيب بلورة اليود بأنه :

- (أ) جزيئي بسيط
(ب) جزيئي عياني
(ج) جزيئي عملاق (د) بوليمري (هـ) أيوني

123- أي مركب لا يوجد بتركيب عملاق أو شبكية أيونية ؟

- (أ) CO_2 (ب) SiO_2 (ج) GeO_2
(د) SnO_2 (هـ) PbO_2

* هذه القيم تستخدم في حل الأسئلة من 124 الي 127 :

قيم الاتحالي القياسية للاحتراق الآتية :

الهيدروجين	$\Delta H = -286 \text{ KJ mol}$
الكربون	$\Delta H = -394 \text{ KJ mol}$
الميثان	$\Delta H = -890 \text{ KJ mol}$
الايثان	$\Delta H = -1390 \text{ KJ mol}$
الايثانول	$\Delta H = -1370 \text{ KJ mol}$

124- ان انتالبي تكوين الميثان بوحدة KJ mol^{-1} هو :

- | | | |
|------------|-------------|------------|
| (أ) +76 | (ب) -76 | (ج) +115 |
| (د) +230 | (هـ) -230 | |

125- ان انتالبي تكوين الايثان بوحدة KJ mol^{-1}

- | | | |
|------------|-------------|------------|
| (أ) -30 | (ب) +30 | (ج) -542 |
| (د) -710 | (هـ) +710 | |

126- ان تبدل الانتالبي للتفاعل $\text{CH}_2 = \text{CH}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ بوحدة KJ mol^{-1} هو :

- | | | |
|------------|-------------|------------|
| (أ) +20 | (ب) -20 | (ج) -266 |
| (د) +306 | (هـ) -306 | |

127- ان انتالبي احتراق 4.48 دسم^3 من الايثان بوحدة KJ mol^{-1} هو :

- | | | |
|-------------|------------------------------|------------|
| (أ) -1390 | (ب) +278 | (ج) -278 |
| (د) -2780 | (هـ) $-(1390 \times 4.48)$ | |

128- في أي الفصائل يظهر النيتروجين أعلى حالة تأكسد ؟

- | | | |
|-----------------------|------------------------------|------------------------------|
| (أ) NO_2 | (ب) N_2O_3 | (ج) NH_2OH |
| (د) NH_4^+ | (هـ) NO_3 | |

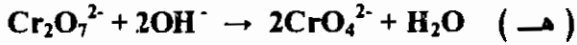
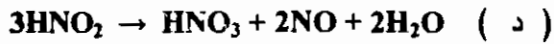
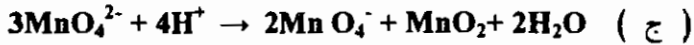
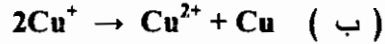
129- في أي واحد من المعقدات الآتية لا يكون للفلز حالة التأكسد +2 ؟

- | | | |
|---|---|-------------------------------|
| (أ) $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2]\text{SO}_4$ | (ب) $[\text{Zn}(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_2]^{2-}$ | |
| (ج) $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ | (د) $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ | (هـ) $[\text{CoCl}_4]^{2-}$ |

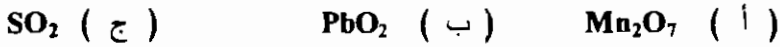
130- الأيون $\text{NO}_2^-(\text{aq})$ قد يتأكسد في محلول حامضي الي $\text{NO}_3^-(\text{aq})$. وفي المعادلة النصفية لهذا التفاعل ، ما هو عدد الإلكترونات التي تنتقل مقابل تأكسد كل أيون $\text{NO}_2^-(\text{aq})$ ؟

1 (أ) 2 (ب) 3 (ج) 4 (د) 5 (هـ)

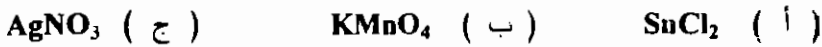
131- أي واحد من التفاعلات الآتية في المحلول المائي لا يتضمن تجزؤاً لانسبياً ؟



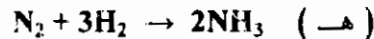
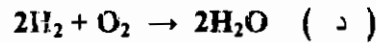
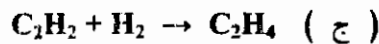
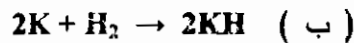
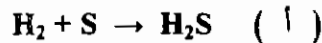
132- أي واحد مما يلي يمكن أكسدته ؟



133- أكثر مركباً لا يمكن اختزاله بواسطة محلول مائي لأيون الحديد (III) :



134- في أي واحد من التفاعلات الآتية بسلك الهيدروجين كعامل مؤكسد ؟



135- أي عبارة مما يأتي غير صحيحة ؟

- (أ) الماء يؤكسد الصوديوم .
(ب) الهيدروجين يؤكسد الليثيوم .
(ج) أكسيد الكبريت (VI) يختزل كبريتيد الهيدروجين .
(د) بيروكسيد الهيدروجين يختزل أكسيد الفضة (I) .
(هـ) حامض الكبريتيك المخفف يؤكسد الزنك .

136- ربط فلزان معاً ووضعاً في حامض الهيدروكلوريك المخفف . في أي مما يلي يتآكل العنصر المذكور أولاً قبل الثاني ؟

- (أ) Sn و Fe (ب) Zn و Pb (ج) Mg و Fe
(د) Zn و Fe (هـ) Zn و Ag .

137- قطعة من الزنك النقي وضعت في حامض الكبريتيك المخفف وكان التفاعل بطيئاً جداً . ثم وضعت قطعة من الفضة في هذا الحامض وسمح لها بأن تلمس قطعة الزنك ، فعندها :

- (أ) ينوب الزنك بسرعة .
(ب) يشكل الزنك القطب السالب للخلية .
(ج) يختزل فلز الزنك .
(د) يختزل فلز الفضة
(هـ) تخرج فقاعات الهيدروجين من جهة الزنك .

138- ما هو العدد الذري للعنصر الذي هو في نفس مجموعة العنصر ذي العدد الذري 15 في الجدول الدوري .

- (أ) 5 (ب) 7 (ج) 11
(د) 17 (هـ) 25

139- مما يلي ما هو العنصر الذي يكون له في حالة التركيب الالكتروني الخارجي $3d^6 4s^2$.

- (أ) السترونيوم (ب) الباريوم (ج) البزموت
(د) الحديد (هـ) الزنك

140- نصف القطر التساهمي لذرة البوتاسيوم يساوي 0.203 نانومتر ، أما نصف قطر أيون البوتاسيوم بوحدات نانومتر فهو :

- (أ) 0.013 (ب) 0.133 (ج) 0.231
(د) 0.234 (هـ) 0.258

141- في أي مما يلي توضع فصائل اليود المختلفة في النظام الصحيح لنقصان الحجم ؟

- (أ) $I > I^+ > I^-$
(ب) $I > I^- > I^+$
(ج) $I^+ > I > I^-$
(د) $I^- > I > I^+$
(هـ) $I^+ > I^- > I$

142- ما هو نظام ازدياد وحجم الفصائل Ar, Cl^-, Mg^{2+}, Na^+ ؟

- (أ) Cl^-, Ar, Na^+, Mg^{2+}
(ب) Na^+, Mg^{2+}, Cl, Ar
(ج) Ar, Cl, Mg^{2+}, Na^+
(د) Mg^{2+}, Na^+, Ar, Cl
(هـ) Ar, Cl^-, Na^+, Mg^{2+}

143- إن طاقات التأين الست الأولى لعنصر هي 1100 و 4400 و 4600 و 6200 و 37800 و $47000 \text{ KJ mol}^{-1}$. علي أساس هذا الدليل ، في أي مجموعة من الجدول الدوري يوضع هذا العنصر ؟

- (أ) II (ب) III (ج) IV
(د) V (هـ) VI

144- ما هي الذرة التي لها أقل طاقة تأين أول ؟

- (أ) الليثيوم (ب) الروبيديوم (ج) السيزيوم
(د) الفلور (هـ) اليود

145- ما هي العملية التي تتطلب أكبر كمية من الطاقة ؟

- (أ) $\text{Na(g)} \rightarrow \text{Na}^+(\text{g}) + \text{e}$
(ب) $\text{Mg}^+(\text{g)} \rightarrow \text{Mg}^{2+}(\text{g}) + \text{e}$
(ج) $\text{Mg}^{2+}(\text{g)} \rightarrow \text{Mg}^{3+}(\text{g}) + \text{e}$
(د) $\text{Al}^{2+}(\text{g)} \rightarrow \text{Al}^{3+}(\text{g}) + \text{e}$
(هـ) $\text{Al}^{3+}(\text{g)} \rightarrow \text{Al}^{4+}(\text{g}) + \text{e}$

146- ما هو التبدل الذي يمثل بصورة صحيحة طاقة التأين الثاني للكلسيوم ؟

- (أ) $\text{Ca(s)} \rightarrow \text{Ca}^{2+}(\text{s}) + 2\text{e}$
(ب) $\text{Ca(s)} \rightarrow \text{Ca}^{2+}(\text{g}) + 2\text{e}$
(ج) $\text{Ca(g)} \rightarrow \text{Ca}^{2+}(\text{g}) + 2\text{e}$
(د) $\text{Ca}^+(\text{s)} \rightarrow \text{Ca}^{2+}(\text{g}) + \text{e}$
(هـ) $\text{Ca}^+(\text{g)} \rightarrow \text{Ca}^{2+}(\text{g}) + \text{e}$

147- ما هي العبارة الخاطئة التي تخص كهروسالبية العناصر ؟

- (أ) لعنصر الفلور أعلى قيمة .
(ب) الكربون أقل كهروسالبية من الهيدروجين .
(ج) الألمونيوم أقل كهروسالبية من السيلكون .
(د) البروم أكبر كهروسالبية من اليود .
(هـ) النيتروجين أكبر كهروسالبية من البروم .

148- ما هو النظام الصحيح لزيادة كهروسالبية عناصر البورون والكلور والبروم والألمونيوم ؟

- (أ) $Al < B < Br < Cl$
(ب) $Cl < Br < B < Al$
(ج) $Br < Cl < Al < B$
(د) $B < Cl < Br < Cl$
(هـ) $Al < Br < Cl < B$

149- ما هي العملية التي يجب أن تكون مصحوبة بتبديل انثاليبي سالب ؟

- (أ) $O(g) + e \rightarrow O^{-}(g)$
(ب) $O^{-}(g) + e \rightarrow O^{2-}(g)$
(ج) $Na(g) \rightarrow Na^{+}(g) + e$
(د) $Br_2(g) \rightarrow 2Br(g)$
(هـ) $I_2(s) \rightarrow 2I(g)$

150- في أس من المركبات الآتية تكون الصفة الأيونية سائدة ؟

- (أ) رباعي كلوروميثان .
(ب) هايدريد الصوديوم .
(ج) كلوريد الهيدروجين .
(د) أوكسيد السيلكون .
(هـ) ثاني أوكسيد الكربون .

151- ما هو المركب الذي يمتلك أعلى صفة تساهمية في ترابطه ؟

- (أ) BeF_2 (ب) MgF_2 (ج) CaF_2
(د) NaF (هـ) RbF

152- ما هو الأوكسيد الذي يعتقد بأنه ذو أكبر صفة حامضية ؟

- (أ) CO_2 (ب) P_4O_6 (ج) P_4O_{10}
(د) SO_2 (هـ) SeO_2

153- أي من العبارات الآتية تعتبر خاطئة فيما يخص عنصر الهيدروجين .

- (أ) لا يمكن وضعه بصورة مرضية في أي مجموعة في الجدول الدوري .
(ب) هنالك ثلاثة نظائر وهي ^1_1H و ^2_1H و ^3_1H .
(ج) يكون بصورة سائدة هايدريدات أيونية مع العناصر الكهروموجبية العالية في المجموعتين I و II .
(د) يكون بصورة سائدة هايدريدات تساهمية مع عناصر المجاميع من III إلى VII .
(هـ) هو ذو قابلية اختزال أقوى من الصوديوم .

154- أي من العبارات الآتية فيما يخص عناصر الصوديوم والبوتاسيوم والمغنسيوم والكلسيوم ، غير صحيحة كلياً ؟

- (أ) جميعها تستخلص بتقنيات الكتروليتية .
(ب) جميعها يفقد بريقة عند التعرض الي الهواء .
(ج) جميعها تكون كربونات صلبة .
(د) جميعها تكون كربونات حامضية صلبة .
(هـ) جميعها عوامل مختزلة قوية .

155- الصفة الفيزيائية لفلزات المجموعة I والتي تزداد عددياً نزولاً في المجموعة هي :

- (أ) طاقة التأين الأول .
(ب) نصف قطر الأيون .
(ج) درجة الانصهار
(د) الكهروسالبية
(هـ) انتالبي تميؤ الأيونات M^+

156- أي من التفاعلات الآتية لا يعطي بواسطة محلول مائي لهيدروكسيد الصوديوم ؟

- (أ) يكون أيونات الكربونات مع ثاني أوكسيد الكربون .
(ب) يكون أيونات الكبريتات مع ثاني أوكسيد الكبريت .
(ج) يحترق الفوسفين بتفاعله مع الفوسفور .
(د) يحترق الأمونيا بتفاعله مع أملاح الأمونيوم .
(هـ) يكون أيونات الزنكات (عند وجوه زيادة) مع أيونات الزنك $Zn^{+2}(aq)$

157- أي مما يلي لا يكون محلولاً قاعدياً في الماء ؟

- (أ) $NaHCO_3$ (ب) $NaHSO_3$ (ج) Na_2CO_3
(د) $NaOH$ (هـ) NaH

158- أي من العبارات الآتية كاذبة بما يخص مركبات الليثيوم ؟

- (أ) يتجزأ هيدروكسيده إلى الأوكسيد عند التسخين .
(ب) تتجزأ الكربونات إلى الأوكسيد عند التسخين .
(ج) هو أكثر العناصر كهروسالبية في المجموعة I .
(د) يكون بيروكسيدياً ولا يكون فوق أوكسيد .
(هـ) لا يمكن فصل كربوناته الحامضية بشكل مادة صلبة مستقرة .

159- العنصر الذي يكون الكترونه الخارجي الأقل ارتباطاً هو :

- (أ) الليثيوم (ب) البوتاسيوم (ج) الروبيديوم
(د) الكالسيوم (هـ) الباريوم .

160- محلول تركيزه 0.1 مولاري من كاشف يعطي رسباً عند إمرار ثاني أوكسيد الكربون فيه . إن هذا الكاشف ممكن أن يكون :

- (أ) KOH (ب) CsOH (ج) Na_2CO_3
(د) KHSO_4 (هـ) Ba(OH)_2

161- أي مما يلي يتناقص عند النزول في المجموعة II ابتداء من Be إلى Ba ؟

- (أ) قابلية ذوبان الهيدروكسيدات في الماء .
(ب) القوي القاعدية للأوكسيدات .
(ج) الاستقرارية الحرارية للكربونات .
(د) مجموع طاقتي التأين الأول والثاني .
(هـ) الصفة الكهروموجبية للعنصر .

162- أي العبارات الآتية صحيحة ؟ إن كلوريدات عناصر المجموعة II :

- (أ) جميعها ماصة للماء باستثناء BeCl_2 الذي يتحلل مائياً في الهواء للرطب .
(ب) يزداد انثاليبي الشبكية من BeCl_2 إلى BaCl_2 .
(ج) تتناقص درجة الانصهار من BeCl_2 إلى BaCl_2 .
(د) جميعها غير قابلة للذوبان باستثناء BaCl_2 .
(هـ) لا يمكن تحضيرها بالاتحاد المباشر للعنصرين .

163- أي العبارات الآتية خاطئة فيما يخص البريليوم ؟

- (أ) أغلب مركباته تساهمية لدرجة كبيرة .
(ب) يكون الكلوريد التساهمي $BeCl_2$ والذي يوجد في الحالة الغازية كجزيئات خطية .
(ج) له الصفات المميزة للمجموعة والتي تعزي الي صفر نصف قطره بالمقارنة ويلي كهروساليته الأكبر .
(د) يكون الأيونات Be^{+2} بسبب القيمة الواطنة لمجموع طاقتي التأين الأول والثاني .
(هـ) قادر علي تكوين معقدات رباعية الوجوه .

164- أي من العبارات الآتية غير صحيحة ؟ عناصر المجموعة III من B الي Ti :

- (أ) جميعها تظهر حالة التأكسد +3 .
(ب) جميعها تكون أوكسيدات ذات الصيغة M_2O_3 .
(ج) جميعها تظهر صفة فلزية لا بأس بها ، فيما عدا البورون والذي هو علي الأغلب غير فلزي في صفاته .
(د) جميعها تكون ثلاثي الهاليدات MX_3 .
(هـ) جميعها تكون هيدروكسيدات أمفوتيرية $M(OH)_3$.

165- أي من الصفات الآتية للألمونيوم غير نموذجية لأغلب الفلزات الأخرى ؟

- (أ) هنالك فرق كبير بين درجة الانصهار ودرجة الغليان .
(ب) جهد قطب قياسي سالب .
(ج) الأوكسيد نو صفة قاعدية سائدة .
(د) تردد المقاومة الكهربائية بازدياد درجة الحرارة .
(هـ) يكون أملاحاً مع القلويات .

166- أي من للألمونيوم يستحسن أن يحتوي على الأيون Al^{+3} ؟

- (أ) الأوكسيد (ب) الفلوريد (ج) الكلوريد
(د) السليينيد (هـ) الفوسفيد .

167- أي مما يلي لا يهاجم الألمونيوم بسرعة ؟

- (أ) محلول الصودا الكاوية .
(ب) محلول صودا الغسيل .
(ج) حامض النتريك المركز .
(د) حامض الهيدروكلوريك المركز .
(هـ) محلول هيدروكسيد البوتاسيوم .

168- أي من العبارات الآتية غير صحيحة كلياً فيما يخص أوكسيد الألمونيوم ؟

- (أ) يتكون جنباً إلى جنب مع بعض النتريد عند تسخين الألمونيوم في الهواء .
(ب) هو أمفوتيري ، لكن صفاته الحامضية أكبر بولزاً .
(ج) هو ذو انثالبي تكوين باعث كبير للحرارة .
(د) إن الغلاف الأوكسيدي على سطح الألمونيوم يمنع القلز من تآكل إضافي .
(هـ) يكون أملاح مع محلول مائي لهيدروكسيد الصوديوم .

169- أي مما يلي يكون محلولاً حامضياً في الماء ؟

- (أ) كبريتات الألمونيوم . (ب) كبريتات البوتاسيوم .
(ج) كربونات الصوديوم الحامضية . (د) كربونات الصوديوم .
(هـ) كبريتات المغنسيوم .

170- السلسلية هي قابلة ..

- (أ) الذرات علي تكوين روابط قوية مع ذرات مشابهة .
(ب) العناصر علي تكوين جزيئات عملاقة .
(ج) العنصر علي تكوين روابط متعددة .
(د) العناصر علي توسيع أعداد تناسقها بسبب امتلاكها الأوربيبتالات d
(هـ) العنصر علي تكوين سلاسل طويلة من ذرات متشابهة .

171- في مركبات أي عنصر من المجموعة IV يكون تأثير زوج الإلكترونات الخامل أكثر بروزاً ؟

- (أ) الكربون (ب) السليكون (ج) الجرمانيوم
(د) القصدير (هـ) الرصاص .

172- ان أوكسيد عنصر المجموعة IV الذي يظهر أقوى صفات قاعدية هو :

- (أ) أوكسيد السليكون (IV) (ب) أوكسيد القصدير (II)
(ج) أوكسيد القصدير (IV) (د) أوكسيد الرصاص (II)
(هـ) أوكسيد الرصاص (IV) .

173- أي رباعي كلوريد لا يتحلل مائياً بسرعة ؟

- (أ) CCl_4 (ب) $SiCl_4$ (ج) $GeCl_4$
(د) $SnCl_4$ (هـ) $PbCl_4$

174- ما أفضل المواد التي تستعمل لتحضير نموذج نقي من كلوريد القصدير (IV) ؟

- (أ) SnO وحامض الهيدروكلوريك المركز .
(ب) SnO_2 وحامض الهيدروكلوريك المخفف .
(ج) Sn وحامض الهيدروكلوريك المركز .

- (د) Sn وكلوريد الهيدروجين الجاف .
 (هـ) Sn وغاز الكلور الجاف .

175- ينوب كلوريد الرصاص (II) بدرجة كبيرة في :

- (أ) الماء (ب) قلوي مخفف (ج) قلوي مركز
 (د) حامض الهيدروكلوريك المخفف .
 (هـ) حامض الهيدروكلوريك المركز .

176- أي مما يلي قادر أن يسلك كقاعدة لويس ؟

- (أ) $[Al(H_2O)_6]^{+3}$ (ب) CH_4 (ج) BCl_3
 (د) H_2S (هـ) NH_2NH_2 .

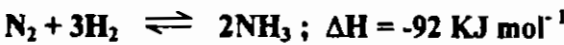
177- أي من الجزيئات ثنائية الذرة الآتية ذات أعلى انتالبي رابطة ؟

- (أ) H_2 (ب) N_2 (ج) O_2
 (د) Cl_2 (هـ) Br_2 .

178- ثلاثي الهيدريد الأكثر تطايراً لعناصر المجموعة V هو :

- (أ) NH_3 (ب) PH_3 (ج) AsH_3
 (د) SbH_3 (هـ) BiH_3 .

179- المعادلة الآتية تبين الطريقة الصناعية لإنتاج الأمونيا بطريقة هابر



أي مما يلي لا يحسن من كفاءة التقنية ؟

- (أ) عامل مساعد
 (ب) معدات العامل المساعد
 (ج) ضغط عال
 (د) إزالة الأمونيا من النظام
 (هـ) درجة حرارة 900 مئوية .

180- أي عبارة مما يلي خاطئة فيما يخص الأمونيا

- (أ) هي قاعدية الصفات
 (ب) عند وجود زيادة منها تتفاعل مع الكلور وتحرر النيتروجين
 (ج) لا يمكن استعمالها لاختزال اوكسيد النحاس (II)
 (د) ترسيب الفضة من محلول مائي لأحد أملاحها .
 (هـ) تحترق في الأوكسجين النقي مكونة الماء والنيتروجين .

181- أي مما يلي لا يعطي تفاعلاً مع الأمونيا عند درجة حرارة الغرفة ؟

- (أ) BF_3 (ب) Cl_2 (ج) CH_3Cl
 (د) F_2 (هـ) H_2S .

182- أي من الفصائل الآتية يحتوي علي عدد مفرد من الالكترونات ؟

- (أ) N_2O_2 (ب) NO_3^- (ج) NO
 (د) N_2O_4 (هـ) NH_3 .

183- الجزيئات ذات عدد الالكترونات المفرد تمتاز بما يلي :

- (أ) دايامغناطيسية .
 (ب) عديمة اللون
 (ج) ذات فعالية عالية
 (د) غير مستقرة وتكون دايمر
 (هـ) غير قادرة علي تكوين أيونات موجبة .

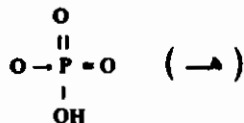
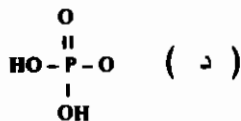
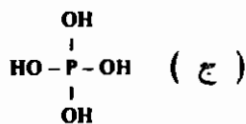
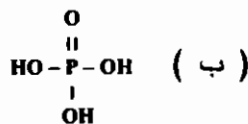
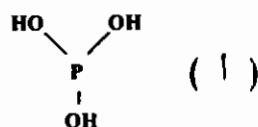
184- أي الفلزات الآتية يصبح عديم الفعالية عند تفاعله مع حامض النترريك ؟

- (أ) الألمنيوم . (ب) المغنسيوم (ج) الرصاص
(د) النحاس (هـ) الزئبق .

185- أي من الكلوريدات الآتية لا يتحلل مائياً لدرجة كبيرة ؟

- (أ) $AlCl_3$ (ب) $SnCl_2$ (ج) $PbCl_2$
(د) BCl_3 (هـ) PCl_3 .

186- أي من التراكيب الآتية يمثل بصورة أفضل حامض الفوسفوريك (V) ؟



187- أي عبارة ما يلي كاذبة فيما يخص عنصر الأوكسجين ؟

- (أ) مقصور على التكافؤ 2 .
(ب) يوجد في الطبيعة بشكل جزيئات ثنائية الذرة فقط .
(ج) هو ثنائي أكبر عنصر من حيث الكهروسالبية .
(د) قادر على تكوين السلسلية لدرجة صغيرة .
(هـ) يكون أيونات ثنائية الشحنة السالبة .

188- في أي من الجزيئات أو الأيونات الآتية لا يظهر الكبريت حالة تأكسده العليا ؟

- (أ) SF_6 (ب) SO_3^{-2} (ج) SO_3
(د) SO_2Cl_2 (هـ) SO_4^{-2}

189- الجزيئة التي تمتلك أصغر زاوية هي :

- (أ) H_2O (ب) H_2S (ج) H_2Se
(د) H_2Te (هـ) NH_3

190- في أي من التفاعلات الآتية لا يعمل بيروكسيد الهيدروجين كعامل مؤكسد ؟

- (أ) $2Fe^{2+} + H_2O_2 + 2H^+ \rightarrow 2Fe^{3+} + 2H_2O$
(ب) $PbS + 4H_2O_2 \rightarrow PbSO_4 + 4H_2O$
(ج) $2I^- + 2H_2O_2 + 2H^+ \rightarrow I_2 + 2H_2O$
(د) $Mn^{2+} + H_2O_2 + 2OH \rightarrow MnO_2 + 2H_2O$
(هـ) $Ag_2O + 2H_2O \rightarrow 2Ag + O_2 + H_2O$

191- المركب الذي يظهر أكبر قوة حامضية في المحلول المائي هو :

- (أ) CH_3OH (ب) NH_2OH (ج) H_2O
(د) H_2S (هـ) H_2Se

192- أي من الأيونات الآتية لا يترسب بواسطة كبريتيد الهيدروجين في المحيط الحامضي ؟

- (أ) Cu^{+2} (ب) Ni^{+2} (ج) Pb^{+2}
(د) Cd^{+2} (هـ) Bi^{+3} .

193- أي من العناصر الآتية هو الأقل احتمالاً للأنحداد مباشرة مع الفلور ؟

- (أ) البروم (ب) الهيدروجين (ج) الأرجون
(د) الزينون (هـ) الرادون .

194- أي من العبارات الآتية غير صحيحة بالنسبة للتفاعل بين الهيدروجين والكلور بوجود ضوء الشمس المباشر ؟

- (أ) يسبب ضوء الشمس انشقاق جزيئات الهيدروجين بصورة متجانسة .
(ب) يسبب ضوء الشمس انشقاق جزيئات الكلور بصورة متجانسة .
(ج) يتبدل الانتالبي للتفاعل سالب .
(د) التفاعل هو تفاعل متسلسل .
(هـ) التفاعل لا يحتاج الي عامل مساعد .

195- الفلور هو أكثر الهالوجينات فعالية لأن :

- (أ) للجزيئة أقل انتالبي رابطة .
(ب) هو أصغر ذرة في المجموعة .
(ج) هو أكثر العناصر كهروسالبية .
(د) هو أكثر الهالوجينات تطايراً .
(هـ) له أعلى ألفة الكترونية .

196- أي من التفاعلات التالية لا يحصل ؟

- (أ) الفلور يحرق الكلور من محلول مائي لكلوريد الهيدروجين .
(ب) الكلور يحرق البروم من محلول مائي لبروميد الهيدروجين .
(ج) الأيونات BrO^- تتجزأ بصورة لانتاسبية عند درجة حرارة الغرفة لتعطي الأيونات Br^- و BrO_3^- .
(د) يتفاعل الفلور مع الفوسفور ليكون PF_5 .
(هـ) يتفاعل اليود مع الفوسفور ليكون PI_3 .

197- عند تقطيع الكلور خلال قلوي ساخن ، فالنواتج الرئيسية هي :

- (أ) H_2O , Cl^- (ب) H_2O , ClO^-
(ج) H_2O , ClO^- , Cl^- (د) H_2O , ClO_3^- , Cl^-
(هـ) H_2O , ClO_4^- , ClO^-

198- ما هو أدنى عدد من مولات هيدروكسيد الصوديوم اللازم لامتصاص مول واحد من غاز الكلور ؟

- (أ) 1 (ب) 2 (ج) 3
(د) 4 (هـ) 5 .

199- ما هو الأيون الذي لا تتوقع تأكسده بواسطة الكلور ؟

- (أ) Mn^{+2} (ب) Cr^{+3} (ج) F^-
(د) Br^- (هـ) I^- .

200- ما هو النوع الذي يعاني تفاعلاً آخر مع الفلور ؟

- (أ) CaF_2 (ب) IF_5 (ج) SF_6
(د) $[\text{PF}_6]^-$ (هـ) KF .

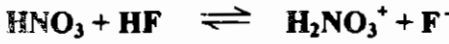
201- أي كاشف لا يحرر اليود من محلول حامضي لايوديد البوتاسيوم ؟

- (أ) بيروكسيد الهيدروجين .
(ب) نترات الصوديوم
(ج) حامض النتريك المركز .
(د) ثاني أوكسيد الكبريت .
(هـ) ماء البروم .

202- ما هي العبارة الحقيقية لهاليدرات الهالوجين HF و HCl و HBr و HI ؟

- (أ) جميعها تكون روابط هيدروجينية ضعيفة مع الماء في المحلول المائي .
(ب) طول الرابطة هو الأكبر في HF
(ج) لا يتأكسد HF لي F₂ بأي من الهالوجينات الأخرى .
(د) المحلول المائي للمركب HF هو أقوى حامض .
(هـ) تزداد درجات الغليان باستمرار من HF الي HI .

203- أي عبارة صحيحة بالنسبة للتفاعل :



- (أ) الأيون H₂NO₃⁺ يعمل كقاعدة لويس .
(ب) الحامض HNO₃ يعمل كحامض لويس .
(ج) الحامض HNO₃ يعمل كعامل مؤكسد .
(د) الحامض HF يعمل كحامض لويس .
(هـ) الحامض HF يعمل كقاعدة لويس .

204- أي مما يلي هي القيمة الصحيحة لعدد تناسق الكوبلت في الأيون



- (أ) 2
(ب) 4
(ج) 5
(د) 6
(هـ) 8

205- اختر النوع الذي لا يستطيع أن يعمل كواهب للألكترونات (ليجانند) الي أيون عنصر انتقالي :

- (أ) NH_3 (ب) H_2O (ج) CO
(د) CO_2 (هـ) CN^-

206- أي من الفصائل الآتية لا يمثل الفصيل الأيوني الموجب للفناديوم المتكون في المحلول المائي ؟

- (أ) VO_2^+ (ب) VO_2^{+2} (ج) VO^{+2}
(د) $[\text{V}(\text{H}_2\text{O})_6]^{+3}$ (هـ) $[\text{V}(\text{H}_2\text{O})_6]^{+2}$

207- حالات التأكسد الرئيسية التي يظهرها الكروم هي :

- (أ) $4+, 3+, 2+$ (ب) $5+, 3+, 2+$
(ج) $6+, 3+, 2+$ (د) $6+, 4+, 3+$
(هـ) $7+, 5+, 3+$

208- أوكسيد المنجنيز (IV) امفوتيري و إن الأيونات التي يكونها مع محلول قلوي مائي ومع محلول مائي من حامض الهيدروكلوريك علي التوالي هي :

- (أ) $[\text{MnCl}_4]^{-2}$ و MnO_4^{-2} (ب) $[\text{MnCl}_6]^{-2}$ و MnO_4^{-2}
(ج) $[\text{MnCl}_6]^{-2}$ و MnO_4^- (د) $[\text{MnCl}_4]^{-2}$ و MnO_4^-
(هـ) MnO_4^- و MnO_4^{-2}

209- الناتج النهائي الذي يتكون بواسطة أيونات الحديد (III) المائية في المحلول المائي عند $\text{pH} = 5$ هو :

- (أ) $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (ب) $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_3\text{OH}]^+$
(ج) $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_2]$ (د) $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_5\text{OH}]^{2+}$
(هـ) $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{OH})_3]$

210- في أي مما يلي يظهر المنجنيز أعلى حالات تأكسده ؟

- (أ) MnO_2 (ب) MnO_4^{-2} (ج) MnO_4^-
(د) MnO (هـ) Mn^{+2} .

211- الأفضل أن تزال بقع أوكسيد المنجنيز (IV) السوداء من الأواني الزجاجية بوضعها في محلول حامضي من :

- (أ) Na_2S (ب) $NaHS$ (ج) Na_2SO_4
(د) $NaHSO_4$ (هـ) Na_2SO_3 .

212- أي من العبارات الآتية كاذبة فيما يخص الأيون $[Co(H_2O)_6]^{+2}$ ؟

- (أ) هو ذو تركيب ثماني الوجوه .
(ب) هو وردي اللون عندما يكون حديث التحضير .
(ج) يتحول إلى اللون الأزرق عند تدفئته .
(د) يكون الأيون $[Co(CN)_6]^{-3}$ الأصفر مع سيانيد الصوديوم بوجود الهواء .
(هـ) يكون الأيون $[CoCl_6]^{-4}$ الأزرق بالتفاعل مع حامض الهيدروكلوريك المركز .

213- أي مما يلي يمثل بصورة أفضل الأيون المعقد الذي يتكون عند إضافة كلوريد الكوبلت (II) إلى الماء ؟

- (أ) $[CoCl_4]^{-2}$ (ب) $[CoCl_6]^{-4}$ (ج) $[CoCl_6]^{-3}$
(د) $[Co(H_2O)_6]^{+2}$ (هـ) $[Co(H_2O)_6]^{+3}$.

214- أي مما يلي يعتبر تمثيلاً غير صحيح لمعقد أيون عنصر انتقالي ؟

- (أ) $[CuCl_4]^{-2}$ (ب) $[Cu(CN)_4]^{-3}$ (ج) $[Cr(NH_3)_6]^{+3}$
(د) $[Co(NH_3)_6]^{+3}$ (هـ) $[CoCl_6]^{-2}$.

215- أي مما يلي يتكون عند اضافة ملح للنحاس (I) الي الماء ؟

- (أ) $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^+$ فقط . (ب) $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^+$ فقط .
(ج) $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]^+$ و Cu (د) $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^+$ و Cu
(هـ) $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{+2}$ و Cu .

216- أي من العبارات الآتية غير صحيحة فيما يخص النحاس بحالة التأكسد +2 ؟

- (أ) هو أكثر استقراراً في المحلول المائي من النحاس في حالة التأكسد +1
(ب) الأملاح المائية لأيونات النحاس (II) زرقاء وذات تركيب ثماني الوجوه .
(ج) الأملاح المائية لأيونات النحاس (II) تكون المعقد ثماني الوجوه $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_6]^{+2}$ ذي اللون الأزرق الغامق مع المحلول المائي للأمونيا
(د) يكون CuCl_2 الأيون $[\text{CuCl}_4]^{-2}$ ذو اللون الأصفر - البني في حامض الهيدروكلوريك المركز .
(هـ) الأملاح المائية لأيونات النحاس (II) تكون هيدروكسيداً جيلاتينياً ذا لون أزرق شاحب مع محلول قلوي مائي .

217- أي من الأيونات المائية الآتية لا يعطي تبديلاً ملحوظاً عند اضافة أيونات هيدروكسيد مائية قطرة قطرة ؟

- (أ) Al^{+3} (ب) Fe^{+2} (ج) CrO_4^{-2}
(د) Cu^{+2} (هـ) CrO_7^{-2} .

218- أي من الأيونات الآتية يعطي في محلوله المائي راسباً بتفاعله مع محلول قلوي مائي ؟

- (أ) Pb^{+2} (ب) Al^{+3} (ج) Mg^{+2}
(د) Zn^{+2} (هـ) Sn^{+2} .

219- أي من الأملاح الآتية لا يعطي المعقد الأيوني $[M(H_2O)_6]^{+2}$ عند إذابته في مزيد من الماء؟

- (أ) $CuSO_4$ (ب) $FeSO_4$ (ج) $Al_2(SO_4)_3$
(د) $ZnSO_4$ (هـ) $Fe_2(SO_4)_3$.

220- في أي من الأيونات التالية لا يظهر أيون العنصر الانتقالي أعلى حالات تأكسده المعروفة؟

- (أ) CrO_4^{-2} (ب) $Cr_2O_7^{-2}$ (ج) MnO_4^{-2}
(د) $[Fe(CN)_6]^{-3}$ (هـ) $[Zn(NH_3)_4]^{+2}$.

المصطلحات العلمية

المصطلحات العلمية

Axis of symmetry	محور التناظر
Auf bau principle	قاعدة أو مبدأ البناء
Azimuthal	سمتي
Antibonding orbital	أوربيتال نقيض التآصر
Antisymmetric	نقيض التناظر
Adiabatic	أديباتيكي
Backword reaction	تفاعل عكسي
Binding energy	الطاقة الرابطة
Bond strain	شد رابطي
Bonding orbital	أوربيتال مترابط
Boundary conditions	شروط حدودية
Bulk density	كثافة ظاهرية
Build up principle	مبدأ البناء
Characters table	جدول الخصائص
Center of symmetry	مركز التناظر
Coulomb attraction	تجاذب كولوم

Coefficient	معامل
Catenation	السلسلية
Comntination principle	مبدأ الاتحاد
Convergence	تقارب أو التقاء
Constructive interference	تداخل بناء
Configuration	هيكل أو تركيب
Contour surface	سطح محيطي
Covalent crystals	بلورات تساهمية
Cubic system	نظام مكعبي
Crystallography	علم البلورات
Continuous conditions	شروط الاستمرارية
Cartesian corrdinates	الاحداثيات الديكارتية
Correspondence principle	مبدأ التطابق
Conservation	حفظ
Capacitance	سعة
Calorimetry	قياس الحرارة
Concept	فكرة

Canonical forms	صيغ قانونية
Dew point	نقطة الندى
Dynamic equilibrium	اتزان ديناميكي
Defect	مختل
Dimorphic	ثنائي الشكل
Dissociation	تحلل
Disproportionation	لا نسبية أو لا تناسبية
Dynamic	ديناميكي
Destructive	غير بناء
Degeneracy	اتحطاط ، انحلال
Diborane-6	دايبورين - 6
Diffraction gratings	محزرات الحيود
Diagonals	أقطار
Dihedral planes	مستويات متقاطعة
Determinat	محددة
Distortion	إحراف أو تشوه
Empirical	تجريبي

Electron affinity	ألفة الكترونية
Exclusion principle	مبدأ الاستبعاد
Exponential	أسي
Eigen value	قيمة ذاتية
Eigen function	دالة ذاتية
Elementary	أولي أو ابتدائي
Electronic configuration	تركيب الكتروني
Electrostatic	كهروستاتيكي
Electronegativity	كهروسالبية
Electropositivity	كهروموجبية
Enthalpy	انثالبي
Empirical equation	معادلة وضعية
Equilibrium	توازن أو توازن
Exothermic	طارد للحرارة
Endothermic	ماص للحرارة
Fourier series	مسلسلة فورية
Fourier expansion	مفكوك فورية

Fourier cosine expansion	مفكوك جيب تمام فورية
Forward reaction	تفاعل طردي
Free space	فسحة حرة
Frequency	تردد
Formal oxidation state	حالة تأكسد ظاهرية
Flash photolysis	التحلل الضوئي الوميضي
Factor	عامل
Germanes	جرمينات
Germinate (II)	جرماتات (II)
Group	مجموعة
Ground state	حالة سكون
Hybridization	تهجين
Heat value	قيمة حرارية
Hexagonal	سداسي الوجوه
Hexaborane – 12	هكسابورين – 12
Hexaborane – 10	هكسابورين – 10
Heat content	محتوي حراري

Interfacial angles	زوايا بين وجهية
Interaxial angles	زوايا بين محورية
Interchange	تبادل داخلي
Icosahedron	نو العشرين وجه
Inversion	انقلاب
Improper rotation	دوران غير كامل
Identity operation	عملية التطابق
Integration	التكامل
Integral	متكامل
Interstitial	خلاي أو بيني
Interference	تداخل
Isomerism	الأيسومرية
Irreducible	متعذر الاختزال
Ionic crystals	بلورات أيونية
Isoelectronic	تمائل الكتروني
Isostructural	تمائل تركيبى
Isoelectronic principle	قاعدة التماثل الإلكتروني

I_b	نو العشرين وجه
Law of rational indices	قانون المعاملات المنطقية
Lop-sided function	دالة متبلورة الجانب
Linear combination of atomic orbitals	مزج خطي للأوربيتالات الذرية
Latent heat	حرارة كامنة
Matrix	مصفوفة
Mulliken population	تأهيل موليكان
Miller indices	معاملات ملر
Mirror plane	مستوي مرآتي
Multiplicity	تعددية
Monoclinic	أحادي الميل
Molecular crystals	بلورات جزيئية
Monochromatic	أحادي اللون
Macroscopic state	حالة عيانية
Microscopic state	حالة مجهرية
Mirror image	صورة مرآتية
Mutarotation	تحول الدوران

Molar heat capacity	سعة حرارية جزيئية
Non-bonding orbital	أوربيتال غير مترابط
Non-stoichiometric	لا نسبي
Nearest neighbours	مجاورات أقرب
Nodal plane	مستوي عقدي
n-fold axis	محور نو n من المرات
Normalize	يسوي
Normalizing factor	عامل السواء
Normalized orbital	أوربيتال سوي
Order	رتبة
Orthogonality condition	شرط التعامدية
Overlap integral	متكامل التشابك
Overlap	تشابك
Orthogonal	متعامد
Operator	معامل أو مؤثر
O_h	ثماني السطوح
Oscillator	متذبذب

Octer	ثمانية
Observable	ملحوظ
Over-voltge	فرط الجهد
Paramagnetic	بارامغناطيسي
Photoelectron spectroscopy	مطيافية الالكترون الضوئي
Potential energy surface	سطح الطاقة الكامنة
Parallel piped	اتابيب متوازية
Principle	مبدأ أو قاعدة
Polar coordinates	إحداثيات قطبية
Probability	احتمالية
Partial derivative	مشتقة جزئية
Probes	مجسات
Plumbane	رصاصين
Plumbate (II)	رصاصات (II)
Pentaborane (11)	بنتابورين - 11
Pentaborane (9)	بنتابورين - 9
Potential	جهد

Polynomial	متعدد الحدود
Projection	مسطط
Penetration	نفوذ
Period	دورية
Point group	مجموعة النقطة
Plane of symmetry	مستوي تناظر
Principal axis	محور رئيسي
Parameter	وسيط
Perturbation method	نظرية التشويش
Quantum	كم
Quanta	كماتات
Quantization	تكميم
Quantized	مكمم
Quartet	رباعية
Resonance	رنين
Rationalize	يعلقن ، يبرر
Residual forces	قوي متبقية

Reference point	نقطة مرجعية
Radial	قطري
Resolution	فصل
Representation theory	نظرية التمثيل
Rhombic	معيني
Rotation-inversion	دوراني - انقلابي
Rotation reflection	دوراني انعكاسي
Reflection plan	مستوي انعكاسي
Stereochemistry	كيمياء فراغية
Spherical harmonics	توافقيات كروية
Self-consistent field (SCF)	تناغم المجال مع نفسه
Slater function	دالة سليتر
Spectroscopy	مطيافية
Spin	برم
Splitting	انقسام
Spin quantum number	عدد كم البرم
Shell	مدار ، غلاف

Sub-shell	مدار ثانوي
Stannane	ستانين
Silanes	سايلينات
Stannate (II)	قصديرات (II)
Salvation	تمذوب
Species	فصائل
Static	ساكن
Strain	شد
Symmetry	تناظر
Square antiprism	معاكس موشوري مربعي
Specific heat	حرارة نوعية
Standard enthalpy of formation	الانثالبي القياسي للتكوين
Standard state	حالة قياسية
Static equilibrium	اتزان ستاتيكي
Secular equations	معادلات تجريدية
Secular determinant	محدد تجريدي
Space group	مجموعة الفضاء

Symmetry group	مجموعة تناظر
Symmetry operation	عملية تناظر
Spherical polar coordinates	احداثيات قطبية كروية
Symmetry species	فصيل تناظر
Sextet	سداسية
Thermocouple	مزدوج حراري
Thermochemical	كيميائي حراري
Trigonometric function	دالة مثلثية
Three-dimensional	ثلاثي البعد
Time-dependant	اعتماد زمني
Trace of matrix	لدليل المصفوفة
Transition temperature	نقطة التحول
Trivial solution	حل عادي
T_d	رباعي السطوح المنتظم
Uncertainty principle	مبدأ الالاقة
Unit cell	وحدة خلية
United atom	ذرة متحدة

Vector	متجه
Variation theory	نظرية التغير
Variational parameter	وسيط تغيري
Variational calculation	حساب تغيري
Virial theory	نظرية فيريال
Zone theory	نظرية للنطاق
Absolute configuration	الترتيب المطلق
Absorption Spectra	أطياف الامتصاص
Acceptor	مستقبل
Acetic acid	حامض الاسيتيك
Actinide contraction	تقلص الأكتينيدات
Adduct	نتاج إضافة
Ambidentate ligand	متصلة ذات سنين (بوجهين)
Amphoteric	أمفوتيري
Angular	زاوي
Anhydride	أنهيدريد
Antibiotic	مضاد حيوي

Antibonding	بدون رابطة
Apatite	أباتيت
Apoenzyme	مساعد أنزيم
Aprotic solvents	مذيب لا بروتيني
Atomic inversion	انعكاس ذري
Atomic states	حالات ذرية
Autoionization	تأين ذاتي
Axial	محوري
Back bonding	ربط ارجاعي
Balmer series	سلسلة بالمر
Bannana bond	رابطة موزية
Bond theory	نظرية الرابطة
Barrier	مركز بتري
Bary center	رابطة
Bent bond	محنية
Berry pseudorotation	دوران بيري الكاذب
Bidentate	نو سنين

Body-centered cubic structure	بناء مكعبي مركزي
Bond order	رتبة الربط
B - strain	اجهاد خلفي
Byproduct	نتج ثانوي
Cage	قفص
Canonical	طيني
Carbonyl hydride	هيدريد كربونيل
Catalyst	حفاز
Catination	سلاسلية
Chain	سلسلة
Charge transfer spectra	أطياف انتقال الشحنة
Chelate	كلاب
Chlorophile	كلورفيل
Circular dichroism	التلون الدائري المزدوج
Cis	مجاور ، سيس
Clatherate	معقد احتواء
Clathro-chelate	كلامي احتواء

Closest packed lattice	شبكة مترابطة التعبئة
Cluster	عقود
Coenzyme	مساعد أنزيم
Complex	معقد
Complex ion	أيون معقد
Conductivity	توصيل كهربائي
Conformation	هيئة
Conjugation	اقتران
Conversion Factor	معامل تحويل
Coordination	تناسق
Coordination number	عدد التناسق
Core	قلب
Coulomb integral	تكامل كولوم
Coupling	ازدواج
Covalent	تساهمي
Crown ligand	متصلة تاجية
Cryptate	كبريتات

Crystal field theory	نظرية المجال البلوري
Crystal lattice	شبكة بلورية
Delocalization	انتشار
Delta bonds	روابط دلتا
Dipole-dipole interactions	تأثير ثنائي قطب - ثنائي قطب متبادل
Dipole moment	عزم قطبي
Disproportionation	تأكسد واختزال ذاتي
Donor	مانح
Effective atomic number	العدد الذري الفعال
Eigenfunction	دالة ذاتية
Electrode potential	جهد القطب
Electron affinity	ألفة الكتروني
Electron configuration	ترتيب الكتروني
Electron spin	غزل الإلكترون
Electron spin resonance	طنين الغزل الالكتروني
Electronegativity	سالبية
Electroneutrality principle	مبدأ التعادل الالكتروني

E.m.f	القوة الدافعة الكهربائية
Enzyme	أنزيم
Equatorial	استوائي
Equilibrium	اتزان
Evolution	تطور
Exchange energy	طاقة التبادل
Face-centered cube	مكعب مركزي الوجوه
F-center	مركز اللون
Ferrocene	حديدوسين
Fertilizer	سماد ، مخصب
Fluxional molecule	جزيء متقلب
Formal charge	شحنة تقديرية
Free radical	جذر حر
Frenkel defect	خلل فرنكل
F-strain	اجهاد امامي
Geometrical isomers	متشكلات هندسية
Gerada	جيرادا

Ground state	حالة الأساس
Halide	هاليد
Hapto nomenclature	تسمية هابتو
Hard and soft acids and base	القواعد والحوامض القاسية واللينة
Heterocantination	السلاسلية غير المتجانسة
Heterocyclic inorganic rings	حلقات غير عضوية غير متجانسة
Heteronuclear bond	رابطة بين أنوية مختلفة
Hexagonal	سداسي
High-spin	عالي الغزل
Homogeneous	متجانس
Hunds rules	قواعد هوند
Hybrid orbital	فلك تهجين
Hydrate	ماءات ، هيدرات
Hydrogen bonding	ربط هيدروجيني
Hydrolysis	تميؤ
Hypertension	ارتفاع ضغط الدم
Induced	مستحث

Inert	خامل
Inert pair effect	أثر الزوج الخامل
Infrared spectroscopy	مطيافية الأشعة تحت الحمراء
Inhibition	كبح
Inner orbital complex	معقد داخلي الأفلاك
Insecticide	مبيد حشري
Insertion reaction	تفاعل ادخال
Inter halogen	هالوجين مختلط
Inversion	انعكاس ، انقلاب
Ionization energy	طاقة التأين
Ionization potential	جهد التأين
I - Strain	اجهاد داخلي
Jahn -Teller effect	أثر جان - تيللر
Kinetic	حركي
Lability	نشاط
Lanthanide	اللانثانيدات
Lanthanide contraction	التقلص اللانثاندي

Lattice energy	طاقة الشبكة
Leveling	تسوية
Ligand field theory	نظرية مجال المتصلة
Ligand group orbitals	أفلاك مجموعة المتصلات
Linear combination	الاتحاد الخطي
Linkage isomerism	تشكل الاتصال
Low spin	غزل منخفض
Lunar samples	عينات قمرية
Lyman series	سلسلة ليمان
Madelung constant	ثابت مادلنج
Mechanism	ميكانيكية
Metallocene	فلزوسين
Metalloenzyme	انزيم فلزي
Metalloporphyrin	بروفيرين فلزي
Methemoglobin	ميثيمو جلوبين
Molecular orbital theory	نظرية الأفلاك الجزيئية
Molten	منصهر

Mössbauer spectroscopy	مطيافية موسباور
Multiplicity	تعدد
Nephelauxetic effect	الأثر النيفلوكسيتي
Neutron diffraction	الحيود النيوتروني
Nitrogen fixation	تثبيت النيتروجين
Nitrosyls	النيتروسيلات
Noble gases	الغازات النبيلة
Non-bonding	غير رابط
Nuclear magnetic resonance	الطنين المغناطيسي النووي
Nuclear quadrupole resonance	طنين القطب الرباعي النووي
Nucleophilic	نيوكليوفيلي
Octahedral complexes	معقدات ثمانية السطوح
Octahedral site stabilization energy	طاقة تثبيت موقع ثماني السطوح
Optical activity	نشاط ضوئي
Optical rotatory dispersion	التثبيت الدوراني الضوئي
Orbital	فلك
Organometallic compounds	المركبات الفلزية العضوية

Outer orbital complexes	معقدات خارجية الأفلاك
Overlap	تداخل
Oxidation state	حالة تأكسد
Oxidative addition reactions	تفاعلات الاضافة المؤكسدة
Pairing energy	طاقة الازواج
Pashen series	سلسلة باشان
Pauli exclusion principle	مبدأ باولي للاستثناء
Penetration of inner orbitals	اختراق الافلاك الداخلية
Pentavalent carbon	الكربون الخماسي
Periodicity	دورية
Pfund series	سلسلة فوند
Photo conductivity	التوصيل الضوئي
Photoelectron spectroscopy	مطيافية الالكترون الضوئي
Photosynthesis	التمثيل الضوئي
Pi-acceptors	مستقبلات باي
Pi-bonding	ربط باي
Plastocyanin	بلاستوسيانين

Poisoning	تسمم
Polarizability	استقطابية
Pollution	تلوث
Porphyrin ring system	نظام بوروفين حلقي
Promotion of electrons	ترقية الإلكترونات
Prosthetic group	مجموعة ضمنية
Proton affinity	ألفة بروتونية
pseudo halogens	أشباه الفلزات
Quantum numbers	الأعداد الكمية
Quartz	كوارتز
Raman spectroscopy	مطيافية رامان
Red blood cells	خلايا الدم الحمراء
Reductive elimination	الحذف الاختزالي
Relativistic quantum theory	نظرية الكم النسبية
Repulsive forces	قوى التنافر
Resolution	فصل
Resonance	طنين

Ring	حلقة
Sandwich compound	مركب شطيري
Semiconductor	شبه موصل
Self-consistant field	مجال ذو اتسجام ذاتي
Shielding	حجب
Sigma bond	رابطة سجما
Solubility	ذائبية
Solvation effect	أثر التمزيب
Solvolysis	تذوب
Spectrochemical series	السلسلة الكيميائية المطيافية
spectroscopy	مطيافية
Spinets	السياتيلات
Square planar complexes	المعقدات المسطحة المربعة
Staggered	متبادل
Stiic effects	الآثار المجسامية
Subshell	مستوي فرعي
Super acid	حامض فائق

Super actinides	الأكتينيدات الفائقة
Supersonic	فوق صوتي
Steric	مجسامي
Symbiosis	تعايش ، تكافل
Symmetrical cleavage	انقسام متماثل
Symmetry	تماثل
Synergistic effect	الأثر التعاوني
Synthesis	اصطناع ، تحضير
Template effect	التأثير القالي
Term symbols	رموز حدية
Tetragonal distortion	تشوه رباعي الاضلاع
Tetrahedral complexes	معقدات رباعية السطوح
Three-center bonds	روابط ثلاثية المراكز
Trans-effect	الأثر المضاد
Trans-influence	التأثير المضاد
Transactinide elements	عناصر ما بعد الأكتينيدات
Transition metals	الفلزات الانتقالية

Translawrencium elements	عناصر ما بعد اللورنسيوم
Trigonal prismatic coordination	تنسيق منشوري مثلثي
Uncertainty principle	مبدأ عدم التأكد
Ungerade symmetry	تماثل لاجبراد
Unsymmetrical cleavage	انقسام غير متماثل
Valence bond theory	نظرية رابطة التكافؤ
Valence shell electron pair- repulsion theory	نظرية تنافر أزواج الكترونات التكافؤ
Vaska's complex	معقد فاسكا
Visible spectroscopy	المطيافية المرئية
Wave equation	المعادلة الموجية
Wave function	الدالة الموجية
X-ray diffraction	حيود الأشعة السينية
Zeise's salt	ملح زايس
Zinc-blende lattice	شبكة كبريتيد الزنك

الملاحق

جدول (1) " ترتيب العناصر في الجدول الدوري "

العدد الكمي الرئيسي n	تعبئة المدارات الجزيئية																	
	(n-1)d																	
1	الفلزات																	
	np																	
2	الفلزات الانتقالية																	
	(n-2)f																	
3	الفلزات ما بعد الانتقالية																	
	(n-2)f																	
4	الفلزات ما بعد الانتقالية																	
	(n-2)f																	
5	الفلزات ما بعد الانتقالية																	
	(n-2)f																	
6	الفلزات ما بعد الانتقالية																	
	(n-2)f																	
7	الفلزات ما بعد الانتقالية																	
	(n-2)f																	

1	H	He																	2	He
Light metals																		VIII A		
1 A	II A											III A	IV A	V A	VIA	VII A	VIII A			
3	Li	Be																	10	Ne
11	Na	Mg											18	Ar						
19	K	Ca											36	Kr						
37	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe		
55	Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn		
87	Fr	Ra	Ac															86	Rn	

58	Ce	Pr	Nd	Pm	61	Pm	62	Sm	63	Eu	64	Gd	65	Th	66	Dy	67	Ho	68	Er	69	Tm	70	Yb	71	Lu
90	Th	Pu	U	Np	93	Np	94	Pu	95	Am	96	Cm	97	Bk	98	Cf	99	Es	100	Fm	101	Md	102	No	103	Lr

سلسلة اللانثانيدات																											
سلسلة الأكتينيدات																											

جدول (2) التركيب الإلكتروني للعناصر *

Z	العنصر	التركيب الإلكتروني	Z	العنصر	التركيب الإلكتروني
1	H	1s	53	I	[Kr]4d ¹⁰ 5s ² 5p ⁵
2	He	1s ²	54	Xe	[Kr]4d ¹⁰ 5s ² 5p ⁶
3	Li	[He]2s	55	Cs	[Xe]6s
4	Be	[He]2s ²	56	Ba	[Xe]6s ²
5	B	[He]2s ² 2p	57	La	[Xe]5d ¹ 6s ²
6	C	[He]2s ² 2p ²	58	Ce	[Xe]4f ¹ 5d ¹ 6s ²
7	N	[He]2s ² 2p ³	59	Pr	[Xe]4f ³ 6s ²
8	O	[He]2s ² 2p ⁴	60	Nd	[Xe]4f ⁴ 6s ²
9	F	[He]2s ² 2p ⁵	61	Pm	[Xe]4f ⁶ 6s ²
10	Ne	[He]2s ² 2p ⁶	62	Sm	[Xe]4f ⁶ 6s ²
11	Na	[Ne]3s	63	Eu	[Xe]4f ⁷ 6s ²
12	Mg	[Ne]3s ²	64	Gd	[Xe]4f ⁷ 5d ¹ 6s ²
13	Al	[Ne]3s ² 3p	65	Tb	[Xe]4f ⁹ 6s ²
14	Si	[Ne]3s ² 3p ²	66	Dy	[Xe]4f ¹⁰ 6s ²
15	P	[Ne]3s ² 3p ³	67	Ho	[Xe]4f ¹¹ 6s ²
16	S	[Ne]3s ² 3p ⁴	68	Er	[Xe]4f ¹² 6s ²
17	Cl	[Ne]3s ² 3p ⁵	69	Tm	[Xe]4f ¹³ 6s ²
18	Ar	[Ne]3s ² 3p ⁶	70	Yb	[Xe]4f ¹⁴ 6s ²
19	K	[Ar]4s	71	Lu	[Xe]4f ¹⁴ 5d ¹ 6s ²
20	Ca	[Ar]4s ²	72	Hf	[Xe]4f ¹⁴ 5d ² 6s ²
21	Sc	[Ar]3d ¹ 4s ²	73	Ta	[Xe]4f ¹⁴ 5d ³ 6s ²
22	Ti	[Ar]3d ² 4s ²	74	W	[Xe]4f ¹⁴ 5d ⁴ 6s ²
23	V	[Ar]3d ³ 4s ²	75	Re	[Xe]4f ¹⁴ 5d ⁵ 6s ²
24	Cr	[Ar]3d ⁵ 4s	76	Os	[Xe]4f ¹⁴ 5d ⁶ 6s ²
25	Mn	[Ar]3d ⁵ 4s ²	77	Ir	[Xe]4f ¹⁴ 5d ⁷ 6s ²
26	Fe	[Ar]3d ⁶ 4s ²	78	Pt	[Xe]4f ¹⁴ 5d ⁹ 6s
27	Co	[Ar]3d ⁷ 4s ²	79	Au	[Xe]4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6s
28	Ni	[Ar]3d ⁸ 4s ²	80	Hg	[Xe]4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6s ²
29	Cu	[Ar]3d ¹⁰ 4s	81	Tl	[Xe]4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6s ² 6p
30	Zn	[Ar]3d ¹⁰ 4s ²	82	Pb	[Xe]4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6s ² 6p ²
31	Ga	[Ar]3d ¹⁰ 4s ² 4p	83	Bi	[Xe]4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6s ² 6p ³
32	Ge	[Ar]3d ¹⁰ 4s ² 4p ²	84	Po	[Xe]4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6s ² 6p ⁴
33	As	[Ar]3d ¹⁰ 4s ² 4p ³	85	At	[Xe]4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6s ² 6p ⁵
34	Se	[Ar]3d ¹⁰ 4s ² 4p ⁴	86	Rn	[Xe]4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6s ² 6p ⁶
35	Br	[Ar]3d ¹⁰ 4s ² 4p ⁵	87	Fr	[Rn]7s
36	Kr	[Ar]3d ¹⁰ 4s ² 4p ⁶	88	Ra	[Rn]7s ²
37	Rb	[Kr]5s	89	Ac	[Rn]6d ¹ 7s ²
38	Sr	[Kr]5s ²	90	Th	[Rn]6d ² 7s ²
39	Y	[Kr]4d ¹ 5s ²	91	Pa	[Rn]5f ² 6d ¹ 7s ²
40	Zr	[Kr]4d ² 5s ²	92	U	[Rn]5f ³ 6d ¹ 7s ²
41	Nb	[Kr]4d ⁴ 5s	93	Np	[Rn]5f ⁴ 6d ¹ 7s ²
42	Mo	[Kr]4d ⁵ 5s	94	Pu	[Rn]5f ⁶ 7s ²
43	Tc	[Kr]4d ⁵ 5s ²	95	Am	[Rn]5f ⁷ 7s ²
44	Ru	[Kr]4d ⁷ 5s	96	Cm	[Rn]5f ⁷ 6d ¹ 7s ²
45	Rh	[Kr]4d ⁸ 5s	97	Bk	[Rn]5f ⁹ 7s ²
46	Pd	[Kr]4d ¹⁰	98	Cf	[Rn]5f ¹⁰ 7s ²
47	Ag	[Kr]4d ¹⁰ 5s	99	Es	[Rn]5f ¹¹ 7s ²
48	Cd	[Kr]4d ¹⁰ 5s ²	100	Fm	[Rn]5f ¹² 7s ²
49	In	[Kr]4d ¹⁰ 5s ² 5p	101	Md	[Rn]5f ¹³ 7s ²
50	Sn	[Kr]4d ¹⁰ 5s ² 5p ²	102	No	[Rn]5f ¹⁴ 7s ²
51	Sb	[Kr]4d ¹⁰ 5s ² 5p ³	103	Lr	[Rn]5f ¹⁴ 6d ¹ 7s ²
52	Te	[Kr]4d ¹⁰ 5s ² 5p ⁴			

جدول (3) " المجموعة الأولى "

المسيزيوم	الروبيديوم	البوتاسيوم	الصوديوم	الليثيوم	
Cs	Rb	K	Na	Li	الرمز
6s ¹	5s ¹	4s ¹	3s ¹	2s ¹	المدار الخارجي
1+	1+	1+	1+	1+	حالة التأكسد
0.235	0.216	0.203	0.157	0.123	نصف قطر الذرة (nm)
0.169	0.148	0.133	0.095	0.060	نصف قطر الأيون (nm)
1.90	1.53	0.86	0.97	0.53	الكثافة جم / سم ³
+380	+408	+424	+500	+525	طاقة التأين
-276	-301	-322	-406	-519	إنتالبي التميؤ (M ⁺)
29	39	64	98	180	درجة الانصهار
690	688	774	890	1330	درجة الغليان
0.7	0.8	0.8	0.9	1.0	المسالبية الكهربائية

جدول (4) " المجموعة الثانية "

البريليوم	المغنسيوم	الكالسيوم	الاسترانتيوم	الباريوم	
Be	Mg	Ca	Sr	Ba	الرمز
$2s^2$	$3s^2$	$4s^2$	$5s^2$	$6s^2$	المدار الخارجي
+2	+2	+2	+2	+2	حالة التأكسد
0.089	0.136	0.174	0.191	0.198	نصف قطر الذرة (nm)
0.031	0.065	0.099	0.113	0.135	نصف قطر الأيون (nm)
1.85	1.74	1.54	2.62	3.51	الكثافة جم / سم ³
+906	+742	+596	+554	+508	طاقة التأين الأول
+1760	+1450	+1150	+1060	+1000	طاقة التأين الثاني
-2450	-1920	-1650	-1480	-1360	انثالي التميؤ (M^{+2})
1280	650	850	768	714	درجة الانصهار
2477	1110	1487	1380	1640	درجة الغليان
1.5	1.2	1.0	1.0	0.9	المسالبة الكهربائية

جدول (5) " المجموعة الثالثة "

الثاليوم	الأتنيوم	الجاليوم	الآلمونيوم	البورون	
Tl	In	Ga	Al	B	الرمز
$6s^2.6p^1$	$5s^2.5p^1$	$4s^2.4p^1$	$3s^2.3p^1$	$2s^2.2p^1$	المدار الخارجي
3, 1	3, 1	3, 1	3	3	حالة التأكسد
0.155	0.150	125.	0.125	0.080	نصف قطر الذرة (nm)
0.095	0.081	0.062	0.050	0.020	نصف قطر الأيون (nm)
11.85	7.30	5.91	2.70	2.34	الكثافة جم / سم ³
+2870	+2700	+2960	+2740	+3660	طاقة التأين الأول
+1970	+1820	+1980	+1820	+2450	طاقة التأين الثاني
+596	+562	+583	+585	+805	طاقة التأين الثالث
304	157	298	660	2300	درجة الانصهار
1460	200	2400	2470	3930	درجة الغليان
1.8	1.7	1.6	1.5	2.0	المسالبة الكهربائية

جدول (6) " المجموعة الرابعة "

الرمز	الكربون	السيلكون	الجرمانيوم	القصدير	الرصاص
	C	Si	Ge	Sn	Pb
المدار الخارجي	$2s^2.3p^2$	$3s^2.3p^2$	$4s^2.4p^2$	$5s^2.5p^2$	$6s^2.6p^2$
حالة التأكسد	4 , 2	4 , 2	4 , 2	4 , 2	4 , 2
طاقة التأين الأول	+1090	+792	+768	+713	+722
طاقة التأين الثاني	+2350	+1580	+1540	+1410	1450
طاقة التأين الثالث	+4610	+3230	+3300	+2940	+3080
طاقة التأين الرابع	+6220	+4360	+4390	+3930	+4080
درجة الانصهار	3930	1420	937	232	327
السالبية الكهربية	2.5	2.0	1.8	1.8	1.8

جدول (7) " المجموعة الخامسة "

البزموت	الأتيمون	الزرنخ	الفسفور	النيتروجين	
Bi	Sb	As	P	N	الرمز
$6s^2.6p^3$	$5s^2.5p^3$	$4s^2.4p^3$	$3s^2.3p^3$	$2s^2.2p^3$	المدار الخارجي
5,3	5,3	5,3	5,3	5,4,3,2,1	حالة التأكسد
+780	+839	+972	+1060	+1400	طاقة التأين الأول
+1610	+1590	+1950	+1900	+2860	طاقة التأين الثاني
+2460	+2440	+2730	+2920	+4590	طاقة التأين الثالث
+4350	+4270	+4850	+4960	+7480	طاقة التأين الرابع
+5400	+5360	+6020	+6280	+9440	طاقة التأين الخامس
1.9	1.9	2.0	2.1	3.0	الكهروسالبية

جدول (8) " المجموعة السادسة "

البولونيوم	التلوريوم	السيينيوم	الكبريت	الأوكسجين	
Po	Te	Se	S	O	الرمز
$6s^2.6p^4$	$5s^2.5p^4$	$4s^2.4p^4$	$3s^2.3p^4$	$2s^2.2p^4$	المدار الخارجي
6, 4, 2	6, 4, 2	6, 4, 2	6, 4, 2	2	حالة التأكسد
-	+876	+947	+1000	+1310	طاقة التأين الأول
-	+1800	+2080	+2260	+3390	طاقة التأين الثاني
-	+3010	+3090	+3390	+5320	طاقة التأين الثالث
-	+3680	+4140	+4540	+7450	طاقة التأين الرابع
2.0	2.4	2.4	2.5	3.5	الكهروسالبية

جدول (9) " المجموعة السابعة (الهالوجينات) "

الإستقنين	اليود	البروم	الكلور	الفلور	
At	I	Br	Cl	F	الرمز
$6s^2.6p^5$	$5s^2.5p^5$	$4s^2.4p^5$	$3s^2.3p^5$	$2s^2.2p^5$	المدار الخارجي
-	-1	-1	-1	-1	حالة التأكسد
-	0.133	0.144	0.099	0.072	نصف قطر الذرة (nm)
-	0.216	0.195	0.181	0.136	نصف قطر الأيون (nm)
-	+1010	+1140	+1260	+1680	طاقة التأين الأول
-	114	-7.3	-102	-223	درجة الانصهار
-	184	59	-34.6	-188	درجة الغليان
-	2.5	2.8	3.0	4.0	السالبية الكهربية

جدول (10) " الغازات الخاملة "

الرادون	الزينون	الكريبتون	الأرجون	النيون	الهيليوم	
Rn	Xe	Kr	Ar	Ne	He	الرمز
$6s^2.6p^6$	$6s^2.6p^6$	$5s^2.5p^6$	$4s^2.4p^6$	$3s^2.3p^6$	$1s^2$	المدار الخارجي
6×10^{18}	9×10^6	1.1×10^4	0.93	1.8×10^{-3}	5.2×10^{-4}	النسبة المئوية بالجو
-	0.22	0.20	0.19	0.16	0.12	نصف قطر الذرة
+1040	+1170	+1350	+1520	+2080	+2370	طاقة التأين الأول
-	5.897	3.749	1.784	0.900	0.179	الكثافة
-71	-112	-157	-189	-249	-	درجة الانصهار
-62	108	-152	-186	-246	-269	درجة الغليان

جدول (11)

" النظام العالمي للوحدات SI الرئيسية "

الرمز	الوحدة	الكمية الفيزيائية
Cs	متر	الطول
م (m)	كيلو جرام	الكتلة
ث (Kg)	ثانية	الزمن
أمبير (A)	أمبير	التيار الكهربائي
ك (K)	كيلفن	درجة الحرارة الديناميكية الحرارية
مول (mol)	مول	كمية المادة
شمعة (cd)	شمعة	الكثافة الضوئية

جدول (12)

" الوحدات المشتقة الشائعة "

التعريف	الرمز	الوحدة	الكمية الفيزيائية
S^{-1}	Hz	هيرتز	الذبذبة
$kg\ m^2\ s^{-2}$	J	جول	الطاقة
$J\ m^{-1}$	N	نيوتن	القوة
$N\ m^{-2}$	Pa	باكسال	الضغط
$J\ s^{-1}$	W	واط	القدرة الكهربائية
A s	C	كولوم	الشحنة الكهربائية
$J\ A^{-1}\ s^{-1}$	V	فولت	فرق الجهد الكهربائي
$V\ A^{-1}$	Ω	أوم	المقاومة الكهربائية
$As\ V^{-1}$	F	فارادي	السعة الكهربائية
Vs	Wb	ويبر	الدفق المغناطيسي
$Vs\ A^{-1}$	H	هنري	التحريض (التأثير)
$Vs\ m^{-2}$	T	تيسلا	كثافة الدفق المغناطيسي

جدول (13)

" Prefixes البادئات "

أضرب في	الرمز	البادئة	
10^{-18}	a	Atto	أتو
10^{-15}	f	Femto	فيمبتو
10^{-12}	p	Pico	بيكو
10^{-9}	n	Nano	نانو
10^{-6}	μ	Micro	ميكرو
10^{-3}	m	Milli	ميلي
10^{-2}	c	Centi	سنتي
10^{-1}	d	Deci	ديسي
10	da	Deka	ديكا
10^2	h	Hecto	هكتو
10^3	k	Kilo	كيلو
10^6	M	Mega	ميغا
10^9	G	Giga	جيجا
10^{12}	T	Tera	تيرا
10^{15}	P	Peta	بيتا
10^{18}	E	exa	إكسا

جدول (14)

" الثوابت الفيزيائية الكيميائية "

$e = 1.60210 \times 10^{-19}$ $= 4.80298 \times 10^{-10}$	كولوم وحدات الكتروستاتية	الشحنة الالكترونية
$h = 6.6262 \times 10^{-34}$ $= 6.6262 \times 10^{-27}$	جول ثانية ارج ثانية	ثابت بلانك
$c = 2.997925 \times 10^8$	متر / ثانية	سرعة الضوء
$R = 1.09737312 \times 10^5$	سم ⁻¹	ثابت ريد بيرج
$K = 1.38062 \times 10^{-23}$	جول / كيلفن	ثابت بولتزرمان
$R = 8.3143$ $= 1.9872$ $= 8.2053 \times 10^{-2}$	جول / كيلفن مول سعر / كيلفن جول لتر ضغط جوي / كيلفن مول	ثابت الغاز
$NA = 6.022169 \times 10^{23}$	مول ⁻¹	عدد أفوجادرو
$F = 9.648670 \times 10^4$	كولوم / مول	ثابت فارادي
$m_e = 9.109558 \times 10^{-28}$	جم	الكتلة الالكترونية الساكنة
$m_p = 1.672614 \times 10^{-24}$	جم	كتلة البروتون
$a_0 = 52.917715$ $= 0.52917715$	بيكومتر انجستروم	نصف قطر بوهر
$\mu_B = 9.274096 \times 10^{-24}$ $= 9.274096 \times 10^{-21}$	أمبير . م ² ارج / جاوس	ماجنيتون بوهر
$= 8.54185 \times 10^{12}$	كولوم ² / متر جول	سماحية الفراغ
$\pi = 3.1415926536$		باي
$\lambda = 2.71828$		قاعدة اللوغاريتم الطبيعي

جدول (15)

" معاملات التحويل "

أضرب	في	لتحصل
<u>الطول :</u>		
سم	10^8	انجستروم
سم	10^7	نقومتر
سم	10^{10}	بيكومتر
انجستروم Ao	100	بيكومتر
<u>الطاقة :</u>		
كيلو سعر / مول	4.184	كيلو جول / مول
الكترون فولت ev	96.49	كيلو جول / مول
ارج	10^{-7}	جول
معكوس الطول الموجي (cm^{-1})	1.1962×10^{-2}	كيلو جول / مول
كيلو جول / مول KJ mol^{-1}	83.59	cm^{-1}
الكترون فولت ev	23.06	كيلو سعر / مول
<u>العزوم القطبية :</u>		
ديباي	3.336×10^{-30}	كولوم . متر
كولوم . متر	0.300×10^{30}	ديباي
<u>الضغط :</u>		
الضغط الجوي	1.013×10^5	باكسال
مم زئبق (تور)	133.3	باكسال
باكسال	9.869×10^{-6}	ضغط جوي
باكسال	7.501×10^{-3}	مم . زئبق (تور)

جدول (16)

" درجات التوصيل في المركبات التناسقية "

صيغة فيرنر	درجة التوصيل	الصيغة الأولية
لا الكتروليتات		
[Pt(NH ₃) ₂ Cl ₄] مضاد	3.52 (ب)	PtCl ₄ . 2NH ₃
[Pt(NH ₃) ₂ Cl ₄] مجاور	6.99 (ب)	PtCl ₄ . 2NH ₃
الكتروليتات 1 : 1		
—	123.7	NaCl
[Pt(NH ₃) ₃ Cl ₃] Cl	96.8	PtCl ₄ . 3NH ₃
K [Pt(NH ₃) Cl ₅]	106.8	PtCl ₄ . NH ₃ . KCl
الكتروليتات 1 : 2 ، 2 : 1		
—	260.8	CaCl ₂
[Co(NH ₃) ₅ Cl] Cl ₂	261.3	CoCl ₃ . 5NH ₃
[Co(NH ₃) ₅ Br] Br ₂	257.6	CoBr ₃ . 5NH ₃
[Cr(NH ₃) ₅ Cl] Cl ₂	260.2	CrCl ₃ . 5NH ₃
[Cr(NH ₃) ₅ Br] Br ₂	280.1	CrBr ₃ . 5NH ₃
[Pt(NH ₃) ₄ Cl] Cl ₂	228.9	PtCl ₄ . 4NH ₃
K ₂ [PtCl ₆]	256.8	PtCl ₄ . 2KCl
الكتروليتات 1 : 3 ، 3 : 1		
[Co(NH ₃) ₆] Cl ₃	393.5	LaCl ₃
[Co(NH ₃) ₆] Br ₃	431.6	CoCl ₃ . 6NH ₃
[Cr(NH ₃) ₆] Cl ₃	426.9	CoBr ₃ . 6NH ₃
[Pt(NH ₃) ₅ Cl] Cl ₃	441.7	CrCl ₃ . 6NH ₃
—	404	PtCl ₄ . 5NH ₃
الكتروليتات 4 : 1		
[Pt(NH ₃) ₆] Cl ₄	522.9	PtCl ₄ . 6NH ₃

جدول (17)

"طاقات استقرارية المجال الجوي البلوري والاسهام نحو طاقة التنشيط
(بوحدة Δ_0) لميكانيكيات تحليله (ثماني السطوح - هرم مربعي) "

التركيب الالكتروني	ثماني السطوح	هرم مربعي	الإسهام نحو E_a
d^0	0	0	0
d^1	0.400	0.457	-0.057
d^2	0.800	0.914	-0.114
d^3	1.200	1.000	0.200
d^4 (برم عالي)	0.600	0.914	-0.314
d^4 (برم منخفض)	1.600	1.457	0.143
d^5 (برم عالي)	0	0	0
d^5 (برم منخفض)	2.000	1.914	0.086
d^6 (برم عال)	0.400	0.457	-0.057
d^6 (برم منخفض)	2.400	2.000	0.400
d^7 (برم عال)	0.800	0.914	-0.114
d^7 (برم منخفض)	1.800	1.914	-0.114
d^8	1.200	1.000	0.200
d^9	0.600	0.914	-0.314
d^{10}	0	0	0

جدول (18)

"طاقات استقرارية المجال البلوري والاسهام نحو طاقات التنشيط"

(بوحدَة Δ_0) لميكانيكية اتحاد ثماني السطوح - ثنائي الهرم الخمسي *

التركيب الالكتروني	ثماني السطوح	ثنائي الهرم الخمسي	الإسهام نحو E_a
d^0	0	0	0
d^1	0.400	0.528	-0.128
d^2	0.800	1.056	-0.256
d^3	1.200	0.774	0.426
d^4 (برم عالي)	0.600	0.493	0.107
d^4 (برم منخفض)	1.600	1.302	0.298
d^5 (برم عالي)	0	0	0
d^5 (برم منخفض)	2.000	1.830	0.170
d^6 (برم عال)	0.400	0.528	-0.128
d^6 (برم منخفض)	2.400	1.548	0.852
d^7 (برم عال)	0.800	1.056	-0.256
d^7 (برم منخفض)	1.800	1.266	0.534
d^8	1.200	0.774	0.426
d^9	0.600	0.493	0.107
d^{10}	0	0	0

جدول (19)

مقارنة بين التقنية الفيزيائية المستخدمة في الدراسات البنائية

ملاحظات	المطبخ	فترة التناضح	الممرات	طبيعة التغير	الطريقة التحليلية
في وجود فترات تبليغ من نصف كغيب اماكن الفترات الكيفية او كغيب بين الفترات هي يتغير في مثل الفت	بلورة، حوالي 10 ³ سم	10 ³ ثانية، ركائبا موزعة لجميع المراكات كيميائية.	طول الكائنات الاكثورية في البلورة	تفت تقوم به الاكثريات بشكل زئسي، يتبع ذلك تفاعل زئسي	وجود افسد افسد
تعمل هذه الطريقة نظريا لتصميم اماكن لرات البلورية، وقد تشمل سطوح انشائية نتيجة تفاعل طول التيزون (1/2) ما لا يوافق ذلك تحت متجانس.	بلورة، حوالي 10 ³ سم	10 ³ ثانية، ركائبا موزعة لجميع المراكات كيميائية	السلطات النجمية بين الاثوية	تفت تقوم به الاثوية بشكل زئسي، يتبع ذلك تفاعل زئسي (تيزون)	وجود تيزونات
تتسبب المراكات الموزونة عكسا في السلطات، ويضلل وجود تفاعل واحد من المراكات، ولكن فترات التبلورة سوية كغيبه.	10 ³ بسكك (10 ³ سم زئسي)	10 ³ ثانية، ركائبا موزعة لجميع المراكات كيميائية	قم السلطات غير متجهة، نتيجة للتوجهات الموزونة	وجود (لرادر) جزئية (تسي) الاثوية بشكل زئسي، ركائبات الاكثريات ايضا (الاقوم)	وجود الاكثريات
لا يتبلخ سطل كغيب 10 ³ سم مع وجود المراكات الموزونة. موزونة موزونة كغيب موزونة واحد لظن ويكرن سطل مسم المراكات كغيب ذات فضل المثلث.	10 ³ بسكك (10 ³ سم زئسي)	10 ³ ثانية	سطل كغيب الممرود 10 ³ ملة 10 ³ ملة	تفت تقوم به الاكثريات بشكل زئسي، يتبع ذلك تفاعل زئسي	وجود افسد افسد

تابع جدول (19)

<p>مخيدة للثور ف حل بعض السموات لطيفة سم هذه السموات وما كان من نظرات هائل ويشمل هذه الطريقة جمع حالات لاداء مخيدة للثور ف والمصور حل بعض السموات لطيفة من هذه الاثر طه وما كان رتبة زوال الاستغفار من المصل اهدا من نظرات هائل . وتشمل هذه الطريقة جمع حالات لاداء .</p>	<p>مخيدة للثور ف والمصور حل بعض السموات لطيفة من هذه الاثر طه وما كان رتبة زوال الاستغفار من المصل اهدا من نظرات هائل . وتشمل هذه الطريقة جمع حالات لاداء .</p>	<p>مخيدة للثور ف والمصور حل بعض السموات لطيفة من هذه الاثر طه وما كان رتبة زوال الاستغفار من المصل اهدا من نظرات هائل . وتشمل هذه الطريقة جمع حالات لاداء .</p>	<p>مخيدة للثور ف والمصور حل بعض السموات لطيفة من هذه الاثر طه وما كان رتبة زوال الاستغفار من المصل اهدا من نظرات هائل . وتشمل هذه الطريقة جمع حالات لاداء .</p>	<p>مخيدة للثور ف والمصور حل بعض السموات لطيفة من هذه الاثر طه وما كان رتبة زوال الاستغفار من المصل اهدا من نظرات هائل . وتشمل هذه الطريقة جمع حالات لاداء .</p>	<p>مخيدة للثور ف والمصور حل بعض السموات لطيفة من هذه الاثر طه وما كان رتبة زوال الاستغفار من المصل اهدا من نظرات هائل . وتشمل هذه الطريقة جمع حالات لاداء .</p>
<p>١٠٠ بسكوان (١ سم زليل)</p>	<p>١٠٠ بسكوان (١٠٠ سم زليل) بمعد على سم</p>	<p>١٠٠ بسكوان (١٠٠ سم زليل)</p>	<p>١٠٠ بسكوان (١٠٠ سم زليل)</p>	<p>١٠٠ بسكوان (١٠٠ سم زليل)</p>	<p>١٠٠ بسكوان (١٠٠ سم زليل)</p>
<p>١٠٠ تانية</p>	<p>١٠٠ تانية</p>	<p>١٠٠ تانية</p>	<p>١٠٠ تانية</p>	<p>١٠٠ تانية</p>	<p>١٠٠ تانية</p>
<p>كامل كشي للبريات فكجة</p>	<p>كيفية في حالة البريات فكجة</p>	<p>كيفية في حالة البريات فكجة</p>	<p>كيفية في حالة البريات فكجة</p>	<p>كيفية في حالة البريات فكجة</p>	<p>كيفية في حالة البريات فكجة</p>
<p>اصحاب الامع تانية تاني في القليل طول القليلات ١٠٠-١٠٠ سم</p>	<p>تحت الامع مع تاني قليل تانية تاني الاصحاب طول القليلات ١٠٠-١٠٠ سم</p>	<p>اصحاب الامع تانية تاني في القليل طول القليلات ١٠٠-١٠٠ سم</p>	<p>اصحاب الامع تانية تاني في القليل طول القليلات ١٠٠-١٠٠ سم</p>	<p>اصحاب الامع تانية تاني في القليل طول القليلات ١٠٠-١٠٠ سم</p>	<p>اصحاب الامع تانية تاني في القليل طول القليلات ١٠٠-١٠٠ سم</p>
<p>الاصح لفت المراء القليلية</p>	<p>رسل القليلية</p>	<p>الاصح لفت المراء القليلية</p>	<p>الاصح لفت المراء القليلية</p>	<p>الاصح لفت المراء القليلية</p>	<p>الاصح لفت المراء القليلية</p>

جدول (20) أعداد التناسق ، الكيمياء الفراغية وأنواع المدارات

المهجنة لعناصر R_3 الي $[R_7]$

Element	2, Digonal	3, Trigonal	4, Tetrahedral	5, Trigonal bipyramidal	6, Octahedral
B	—	$3(sp^3)_\sigma$	$4(sp^3)_\sigma$	—	—
Al	—	$3(sp^3)_\sigma + p\pi$	$4(sp^3)_\sigma$	—	$6(sp^3)_\sigma$
Ga, In, Tl	$2(sp)_\sigma$	—	$4(sp^3)_\sigma$	—	$6(sp^3)_\sigma$
C	$2(sp)_\sigma + 2p\pi$	$3(sp^2)_\sigma + p\pi$	$4(sp^3)_\sigma$	—	—
Si	—	—	$4(sp^3)_\sigma$	—	$6(sp^3)_\sigma$
Ga, In, Pb	—	—	$4(sp^3)_\sigma$	$5(sp^3)_\sigma$	$6(sp^3)_\sigma$
N	$2(sp)_\sigma + 2p\pi$	$3(sp^2)_\sigma + p\pi$	$4(sp^3)_\sigma$	—	—
P, As, Sb	—	—	$3\sigma + LP$ $2\sigma + 2LP$ $1\sigma + 3LP$ $2\sigma + LP$	$5(sp^3)_\sigma$	$6(sp^3)_\sigma$
O	$(sp)_\sigma + 2p\pi + LP$	$2\sigma + p\pi + LP$ $\sigma + p\pi + 3LP$	$4(sp^3)_\sigma$ $3\sigma + LP$ $2\sigma + 2LP$ $1\sigma + 3LP$	—	—
S, Se, Te	$(sp)_\sigma + 2p\pi + LP$	—	$4\sigma + 2d\pi$ $3\sigma + d\pi + LP$ $2\sigma + 2LP$ $2\sigma + LP$	$4\sigma + LP$	$6(sp^3)_\sigma$

جدول (21)

ترتيب المزدوجات الالكترونية في الأغلفة التكافؤية وأشكال الجزيئات

No. Electron Pair	Electron Pairs Arrangement	No. B.P.	No. L.P.	Molecular Shape (formula)	Examples
2	Linear	2	0	Linear AX ₂	Ag(NH ₃) ₂ ⁺ , (Zn, Cd, Hg)(CH ₃) ₂ (Au, Ag)(CN) ₂ ⁻ , AgCl ⁻ UO ₂ ⁺ , (Hg) ₂ , (AgCN) ₂
3	Trigonal Plane	3	0	Trigonal Plane AX ₃	BX ₃ (X = F, Cl, Br), GaX ₃ , InX ₃ , B(CH ₃) ₃ , In (CR ₃) ₃
		2	1	V-Shape AX ₂ E	SnX ₂ (gas), PbX ₂ (X = Cl, Br, I)
4	Tetrahedron	4	0	Tetrahedron AX ₄	BaX ₂ ⁺ , BX ₄ ⁻ , CX ₄ , NH ₄ ⁺ , BeO, ZnO, AsX ₃ ⁺ , GaF ₃ , AlCl ₃
		3	1	Trigonal Pyramid AX ₃ E	NX ₃ (X = H, F, Cl), PF ₃ , AsX ₃ , SbX ₃ , P ₂ O ₅ , As ₂ O ₅ , Sb ₂ O ₅ , H ₃ O ⁺
5	Trigonal Bipyramid	5	0	Trigonal Bipyramid AX ₅	PF ₅ , PCl ₅ (gas), PF ₆ O ₃ (Nb, Ta)Cl ₅ , (Nb, Ta)Br ₅ , V ₂ O ₅ , Sb(CH ₃) ₅ , Zn(ampy) ₂ Cl ₂ , Zn(amp) ₂ H ₂ O ⁺
		3	2	V-Shape AX ₂ E ₃	H ₂ O, F ₂ O, SO ₂ , SeX ₂ , TeBr ₄ , NH ₂ ⁻

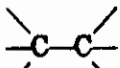
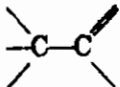
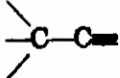
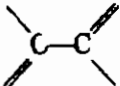
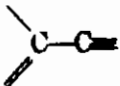
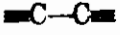
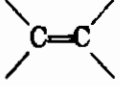
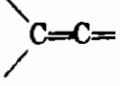
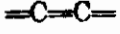

تابع جدول (21)

5	Trigonal Bipyramid (continued)	4	1	Irregular Tetrahedron AX ₃ E	TeCl ₄ , (Sb ₂)F ₈ , R ₄ (Sb, Te)X ₆	
		3	2	T-Shape* AX ₂ E ₂		ClF ₃ , BrF ₃ , ClBrCl ₂
		2	3	Linear* AX ₂ E ₂		
			0	Octahedron AX ₆		ICl ₅ , I ₂ , XeF ₄
6	Octahedron	6	0	Octahedron AX ₆	AlF ₃ ⁻ , SiF ₄ ⁻ , PF ₅ ⁻ , PCl ₅ ⁻ , (S ₂ , Se, Te)F ₆ , S ₂ F ₈ , (Sb, Pb)Cl ₄ ⁻ , (Sb, Pb)(OH) ₃ ⁻ , SbF ₆ ⁻ , Te(OH) ₆ ⁻ , (Ta, Nb, V, Fe)F ₆ ⁻	
		5	1	Square Pyramid AX ₅ E		IF ₅ , BrF ₅ , ClF ₅ , SbF ₅ ⁻ , SbCl ₅ ⁻
		4	2	Square Plane* AX ₄ E ₂		
7	Pentagonal Bipyramid	7	0	Pentagonal Bipyramid* AX ₅	IF ₇	
		6	1	Irregular* Octahedron		SbBr ₅ ⁻ , SbBr ₄ ⁻ , XeF ₆

جدول (22) أشكال الجزيئات الحاوية روابط مضاعفة

No. of Bonds + L.P.	Arrangement of Electron Pairs	No. of Bonds	No. L.P.	Molecular Shape	Examples
2	Linear	2	0	Linear	$O=C=O=O=O$, $H-N=C=O$, $O=C=O$, $H-O=N$, $H-N=O=O$, $O=N=O$, $H_2O=O=CH_2$
8	Triangular Plane	3	0	Triangular Plane	$0-$ $Cl_2C=O$, $H-C=O$, SO_2 , NO_2^- , NO_2X , $X_2C=OX_2$
		2	1	V-Shape	SO_2 , CO_2 , $NOCl$, NO_2^- , NO_2F
4	Tetrahedron	4	0	Tetrahedron	SO_2Cl_2 , SO_2F_2 , (P, As) OX_2Cl_2 , ClO_2F , PO_2F_2 , PO_2Cl_2
		3	1	Triangular Pyramidal	$SOCl_2$, $SO_2F_2^-$, ClO_2^- , $SeOCl_2$, ClO_2^- , X_2O_3
		2	2	V-Shape	BrO_2^- , ClO_2^-

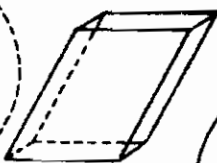
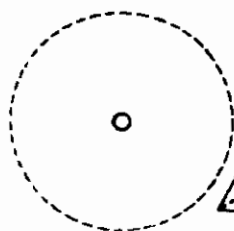
جدول (23) تأثير التهجين في طول رابطة كاربون - كاربون

C—C Hybridisation*	% of s Character in the σ Bond	Valence-Bond Structure	Characteristic C—C Bond length, Å
<i>sp</i> - <i>sp</i>	25		1.54
<i>sp</i> - <i>sp</i> ²	29		1.50
<i>sp</i> - <i>sp</i> ³	33		1.46
<i>sp</i> ² - <i>sp</i> ²	33		1.47
<i>sp</i> ² - <i>sp</i> ³	40		1.42-1.47
<i>sp</i> ³ - <i>sp</i> ³	50		1.38
<i>sp</i> ² - <i>sp</i> ² + π	33		1.34
<i>sp</i> ² - <i>sp</i> ³ + π	40		1.31
<i>sp</i> ³ - <i>sp</i> ³ + π	50		1.28
<i>sp</i> ³ - <i>sp</i> ³ + 2 π	50		1.20
<i>sp</i> ² - <i>sp</i> ² + $\frac{1}{2}\pi$	33	benzene	1.40*
<i>sp</i> ² - <i>sp</i> ² + $\frac{1}{2}\pi$	33	graphite	1.42*

جدول (24) أنصاف الأقطار التساهمية
للرابطة المضاعفة (أنجستروم)

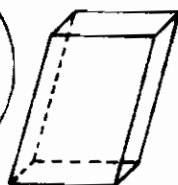
Atom	Single Bond	Double Bond	Triple Bond	Atom	Single Bond	Double Bond
C	0.771	0.665	0.602	Ge	1.223	1.12
N	0.74	0.60	0.55	As	2.21	1.11
O	0.74	0.55	0.50	Se	1.17	1.07
Si	1.173	1.07	1.00	Sn	1.412	1.30
P	1.10	1.00	0.93	Sb	1.41	1.31
S	1.04	0.94	0.87	Te	1.37	1.27

الأنظمة البلورية في مسقط الرسم المجسم



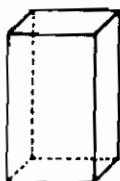
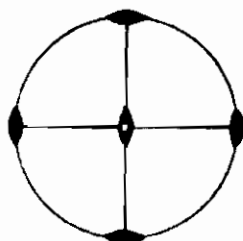
Triclinic

1 center of symmetry



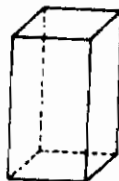
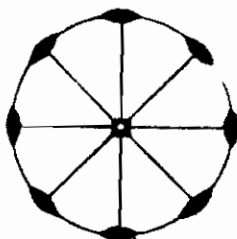
Monoclinic

1 center of symmetry
1 mirror plane
1 diad axis



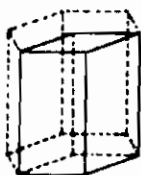
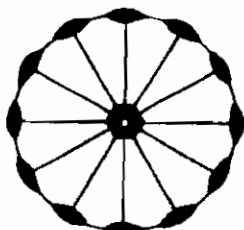
Orthorhombic

1 center of symmetry
3 mirror planes
3 diad axes



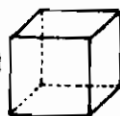
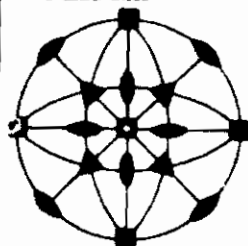
Tetragonal

1 center of symmetry
5 mirror planes
1 tetrad axis
4 diad axes



Hexagonal

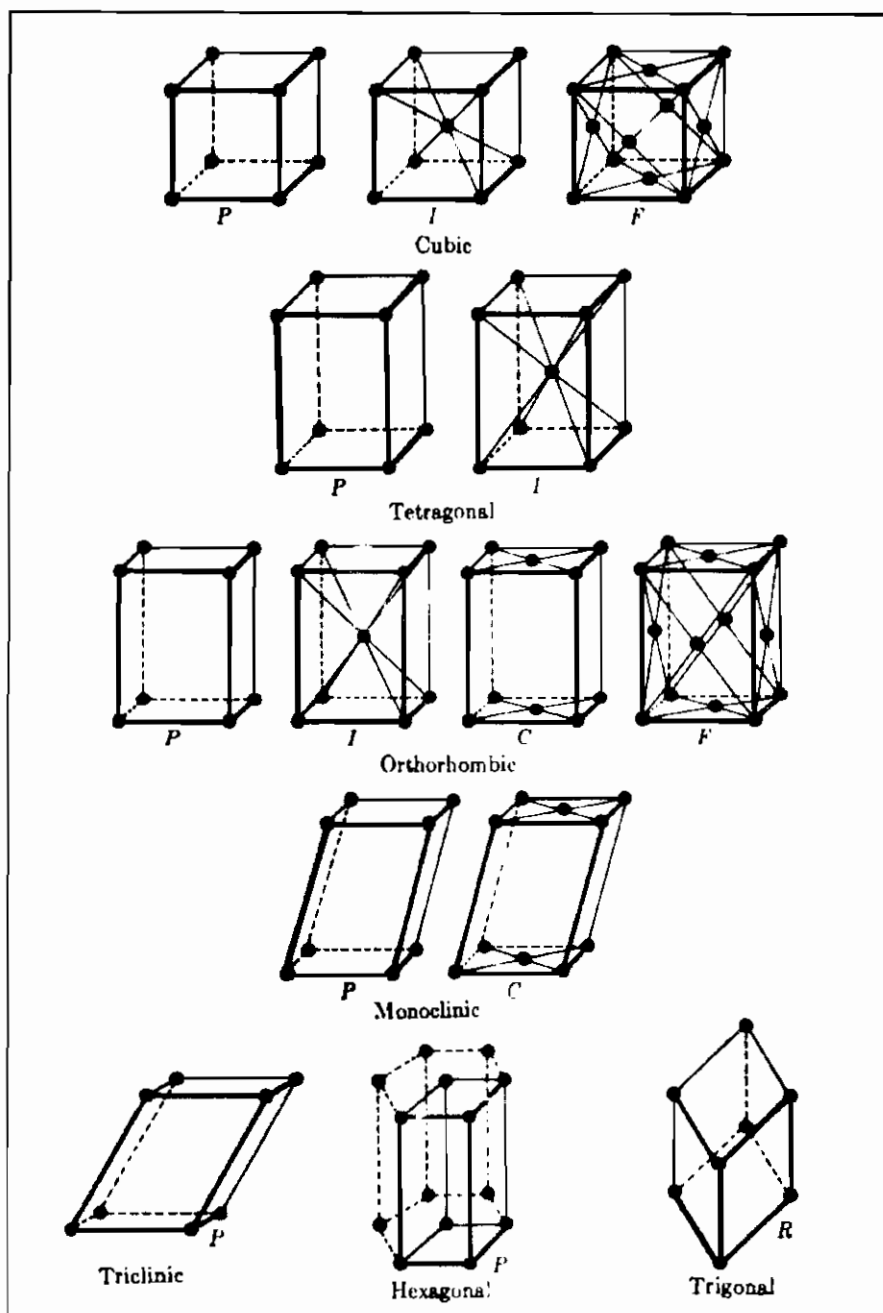
1 center of symmetry
7 mirror planes
1 hexad axis
6 { 3 diad axes
3 diad axes



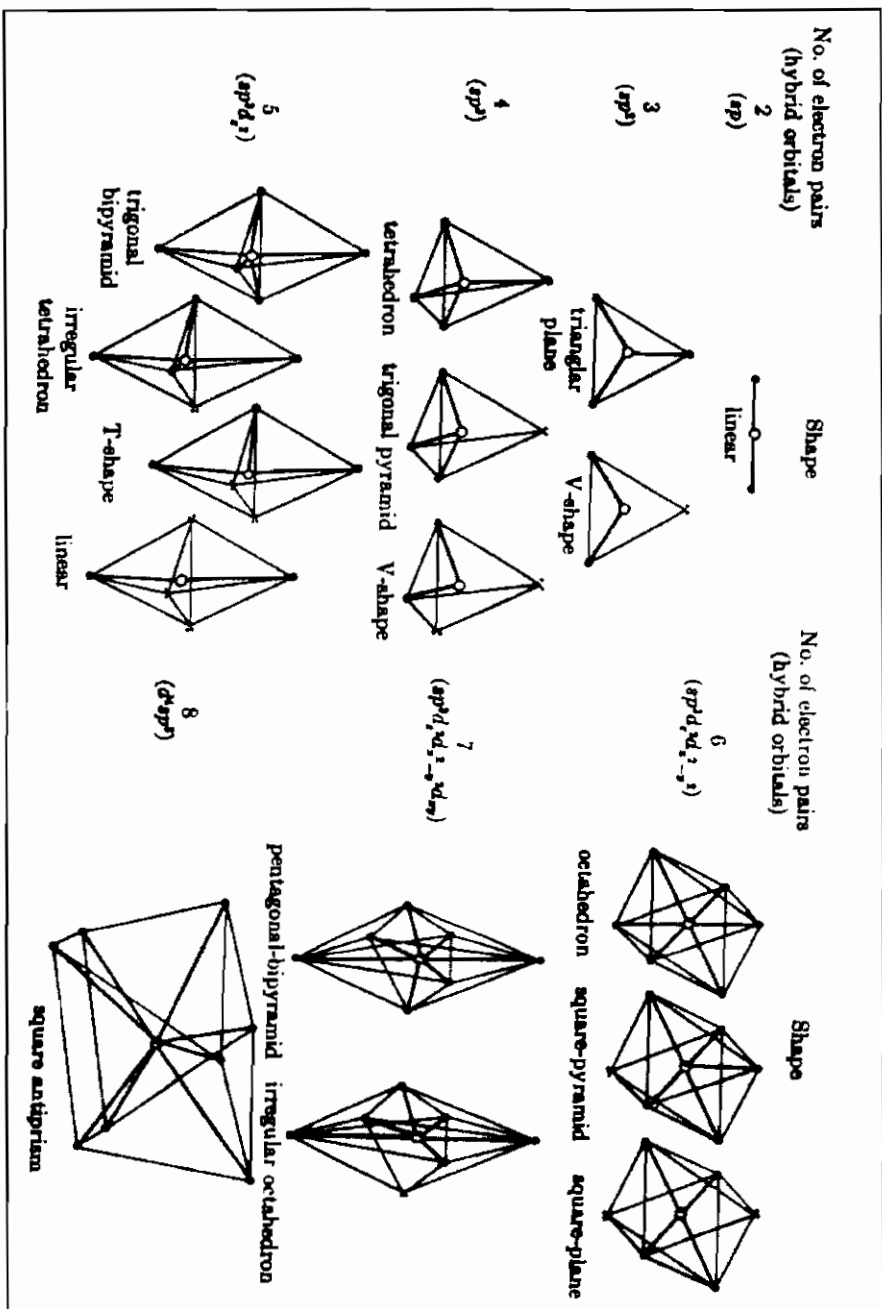
Cubic (Isometric)

1 center of symmetry
9 mirror planes
3 tetrad axes
4 triad axes
6 diad axes

شبكات برافيز الأربعة عشر



أشكال جزيئات العناصر غير الانتقالية



المراجع

المراجع

- 1- " الكيمياء العامة وغير العضوية " - د. سامي طويبا و د. نظير عريان - مكتبة غريب - الفجالة - القاهرة 1968 .
- 2- " مبادئ الكيمياء غير العضوية " - أ.د أحمد مدحت إسلام وآخرين - دار المعارف بمصر 1969 .
- 3- " الكيمياء التناسقية " - ترجمة د. علي مليح عجام . د. علي حسون - جامعة البصرة - العراق 1981 .
- 4- " الكيمياء اللاعضوية (المقارنة والتركيبية) " - ترجمة د. مهدي ناجي الزكوم - جامعة البصرة - العراق 1982 .
- 5- " الكيمياء اللاعضوية " - د. نعمان النعيمي - الجزائر 1982 .
- 6- " الكيمياء اللاعضوية (النظري) " - ترجمة د. عصام جرجس سلومي - جامعة الموصل - العراق 1983 .
- 7- " الكيمياء غير العضوية " - ترجمة د. حمد الله الهونلي ، د. منار فياض - منشورات مجمع اللغة العربية الأردني 1983 .
- 8- " مبادئ الكيمياء اللاعضوية الحديثة " - د. عبد الرزاق جعفر - الجامعة الليبية - بنغازي 1983 .

- 9- " الكيمياء اللاعضوية " - د. عصام جرجس - جامعة الموصل - العراق 1983 .
- 10- " المعقدات وعناصر الدورة الانتقالية الأولى " - ترجمة د. وسام إبراهيم عزيز - جامعة الموصل - العراق 1984 .
- 11- " أسس الكيمياء اللاعضوية " - ترجمة د. مهدي ناجي الزكوم - جامعة البصرة - العراق 1986 .
- 12- " الكيمياء اللاعضوية " - د. ثناء جعفر محمد - جامعة بغداد - العراق 1989 .
- 13- " كيمياء العناصر " - د. مهدي ناجي الزكوم - جامعة البصرة - العراق 1989 .
- 14- " كيمياء اللانثانيدات والأكتينيدات " - د. عبد العزيز إبراهيم الواصل ، د. معتصم إبراهيم خليل - مكتبة العبيكان - المملكة العربية السعودية 1994 .
- 15- " المختصر الجديد في الكيمياء غير العضوية " - ترجمة د. محمد الأمين صابر ، د. محمد بشير حسن ، أ.د. محسن محمود مصطفى - جامعة سبها - الجماهيرية الليبية 1995 .
- 16- " أسس الكيمياء الفيزيائية " - أ.د. محمد مجدي واصل - دار الفجر للنشر والتوزيع - القاهرة 2004 .

17- أسس الكيمياء التحليلية - أ.د. محمد مجدي واصل - دار الفجر
للنشر والتوزيع - القاهرة 2005 .

18-Gray , H.B. " Electrons and Chemical Bonding " -
Benjamin 1964 .

19-Emeieus , H.J. and Shape , A.G. " Modern Aspects of
Inorganic chemistry 4th Ed. Routledge and Kegan Paul .
1973 .

20-Bell , N.A. " Beryllium Halides and Complexes " Adv .
Inorg . Radiochen . 1972 .

21-Massey , A.G. , " The Typical Elements " Penguin 1972 .

22-Lee , A.G . , " The Chemistry of Thallium " Elsevier
1971 .

23-Breck , D.W. " Molecular Seives " Wiley 1973 .

24-Corbidge , D.E. " The Structural Chemistry of
phosphorous " Elsevier 1974 .

25-Heal , H.G. " Sulphur – Nitrogen Compounds " Adv .
Inorg . Chem . Radiochem . 1972 .

26-Bartlett , N . " The Chemistry of the Nobel Gases "
Elsevier 1971 .

27-Toth , L.E. " Transition Metal Carbides and Nitrides "
Academic Press . 1971 .

- 28-Cotton , F.A and Wilkenson , G . Advaneed Inorganic Chemistry . Wiely 1972 .
- 29-Schafer , H.L and Glieman , G . " Basic Principle of Ligand Filed Theory " Wiley 1969 .
- 30-Nicholls , D. " Complexes and First Row Transition Elements " Macmillan 1974 .
- 31-Karplus , M and Porter , R.N " Atoms and Molecules " Benjamin 1998 .
- 32-Mackay , K.M., " Hydrogen Compounds of Metallic Elements " Span 1996 .
- 33-Drago , R.S. " A modern Approach to Acid – Base Chemistry " J. Chem . Educ 1994 .
- 34-Mooler , T . " Inorganic Chemistry " Wiley 1992 .
- 35-Massey , A . G . , " The Typical Elements " Penguin . 1992 .
- 36-Bartlett , N . " The Chemistry of the Nobel Gases . " Elsevier , 1991 .
- 37-Lee , A.G . " The Chemistry of Thallium " Elsevier , 1991 .

المحتويات

بسم الله الرحمن الرحيم
المحتويات

الصفحة

الإهداء

المقدمة

15 <u>الباب الأول : صفات العناصر الدورية</u>
15 <u>أولاً : مقدمة</u>
21 <u>ثانياً : مجموعات الجدول الدوري</u>
21 1- العناصر القلوية (المجموعة I A)
21 2- العناصر القلوية الترابية (المجموعة II A)
21 3- مجموعة البورون (المجموعة III B)
21 4- مجموعة الكربون (المجموعة IV B)
22 5- مجموعة النيتروجين (المجموعة V B)
22 6- مجموعة الأوكسجين (المجموعة VI B)
22 7- مجموعة الهالوجينات (المجموعة VII B)
23 8- مجموعة الغازات النادرة (مجموعة الصفر)
24 <u>ثالثاً : الصفات النورية للعناصر في الجدول الدوري</u>
24 * درجة الانصهار
24 * اتحاد العناصر مع الأوكسجين
27 _ الأوكسيدات الأيونية
27 _ الأوكسيدات التساهمية
27 _ الأوكسيدات ذات الصفات المشتركة
31 _ الهاليدات الشبيهة بالأملاح (الملحية)

32 _ الهيدريدات الفلزية
32 _ الهيدريدات التساهمية (الجزيئية)
32 * إتحاد العناصر مع الكلور
34 * ميل العناصر لتحرير الهيدروجين من الماء
34 <u>رابعاً</u> : طبيعة العناصر في الجدول الدوري
34 * موقع الهيدروجين في الجدول الدوري
35 * التشابه مع العناصر القلوية
37 * التشابه مع الهالوجينات
37 1- تكوين الأيون السالب
38 2- تكوين الرباط التساهمي
39 * الفلزات واللافلزات
39 - الفروق العامة بين الفلزات واللافلزات
42 * تأثير العدد التناسقي علي نصف القطر الأيوني
43 * تغيير أنصاف الأقطار الأيونية في الجدول الدوري
46 * أنصاف الأقطار التساهمية
47 * أنصاف الأقطار التساهمية في الروابط الفردية
49 * أنصاف الأقطار التساهمية في الروابط المضاعفة
50 * جهد التأين
54 * تغيير جهد التأين خلال دورات الجدول الدوري
56 * تغيير جهد التأين خلال مجاميع الجدول الدوري
57 * الألفة الالكترونية
61 * السلبية الكهربية (الكهروسالبية)
68 * الكهروسالبية والصفة الأيونية الجزيئية للروابط التساهمية
71 * الرابطة التساهمية
72 * المزدوج الالكتروني

77 <u>الباب الثاني : الهيدروجين</u>
77 * مقدمة
78 * الخواص الفيزيائية والكيميائية
79 * صفات الهيدروجين
82 * أشكال الهيدروجين
83 * نظائر الهيدروجين
83 * تحضير الهيدروجين
84 1- امرار بخار الماء علي فحم الكوك المسخن
 2- امرار غاز الميثان علي عامل حفاز مكون من طبقة من
84 النيكل المنشط والمسخن الي 750 م °
85 * الخواص الكيميائية
88 * الروابط الهيدروجينية
102 * مركبات الهيدروجين
105 أولاً : الهيدريدات الأيونية أو الهيدريدات الملحية
111 ثانياً : الهيدريدات الشبيهة بالفلزات
116 ثالثاً : الهيدريدات التساهمية
127 <u>الباب الثالث : عناصر المجموعة الأولى</u>
127 * الصفات العامة للمجموعة
133 * طرق تحضير الفلزات القلوية واستعمالاتها
135 * محاليل الفلزات القلوية في سائل الأمونيا
138 * مركبات العناصر القلوية
138 1- هيدريدات الفلزات القلوية
138 2- النيتريدات والمركبات النيتروجينية
140 3- أكاسيد الفلزات القلوية

141 4- الهاليدات
144 * المركبات العضوية الفلزية
149 <u>الباب الرابع : عناصر المجموعة الثانية</u>
149 * الصفات العامة للمجموعة
153 * البريليوم
153 - وجوده وطرق تحضيره
154 - خواص واستعمالات فلز البريليوم
155 - الكيمياء الفراغية والخاصية التساهمية للبريليوم
157 - مركبات البريليوم
157 - المركبات الثنائية
159 - المركبات المعقدة
162 - مركبات البريليوم العضوية
164 * المغنسيوم والسترونيوم والكالسيوم والباريوم
164 - وجود وانتشار العناصر
165 - طرق تحضير العناصر
165 * المغنسيوم
167 * الكالسيوم
167 * السترونيوم والباريوم
168 - خواصها واستعمالاتها
171 * الأشكال البلورية
174 * مركبات فلزات الأتربة القلوية
174 1- الهيدريدات
175 2- الهاليدات
175 أ- الفلوريدات

176	ب- الكلوريدات
179	ج- البروميدات
180	د- اليوديدات
181	3- السيانيدات
182	4- الأكاسيد والهيدروكسيدات
187	5- البوريدات والكاربيدات والسليسيديات
188	6- الكربونات
189	7- الفوسفات
190	8- الكبريتات
192	9- النترات
193	* المركبات المعقدة
195	* المركبات العضوية لفلزات الأتربة القلوية
198	* الراديوم
203	<u>الباب الخامس : عناصر المجموعة الثالثة</u>
203	* الصفات العامة للمجموعة
208	* البورون
212	- تفاعل البورون مع بعض المركبات
213	- البوريدات
214	- تحضير البوريدات
214	1- الاتحاد المباشر بين العناصر
214	2- اختزال أكسيد الفلز بواسطة البورون أو بواسطة البورون والكربون
215	3- الاختزال بواسطة الهيدروجين
215	4- اختزال هاليد البورون بواسطة فلز

215	5- الترسيب الالكتروليتي لمنصهرات الأملاح
216	6- الاختزال بواسطة الكربون
216	7- اختزال أكسيد الفلز بواسطة كربيد البورون
216	8- اختزال مزيج من الأكاسيد الفلزية بواسطة الفلزات
217	- الصفات الكيميائية للبلوريدات
218	- هايدريدات البورون (البورينات)
220	- التركيب والترابط الكيميائي في هايدريدات البورون
224	* ثنائي البوران B_2H_6
225	- تحضير ثنائي البوران
226	- التكسير لحراري للبورينات العالية
226	- تكسير البورينات العالية بتكوين مركبات تناسقية
228	- تكوين مركبات الاضافة
229	- تفاعلات الاستبدال
234	- تفاعلات الاختزال
235	* رباعي البوران B_4H_{10}
236	- تحضيره
238	* البنتابورين B_5H_9
239	- تحضيره
239	- تفاعلاته الكيميائية
241	* البوروهيدريدات
241	- تحضيرها
242	- تفاعلاته الكيميائية
245	* الكربورينات
246	- تحضير الكربورينات
248	* المركبات الأوكسجينية للبورون

- 250 * حامض البوريك
- 252 * البورات
- 254 - مركبات البورات العضوية
- 256 - المركبات المعقدة للبورات العضوية
- 257 * مركبات البورون مع النيتروجين
- 258 - البورازين
- 261 - هاليدات البورون
- 263 - تفاعلاتها الكيميائية
- 270 * هاليدات العناصر
- 270 1- الألمونيوم
- 276 2- الجاليوم والأندنيوم
- 277 3- الثاليوم
- 278 - هاليدات الثاليوم لحالة التأكسد
- 280 * أكاسيد العناصر وهيدروكسيدات
- 280 1- الألمونيوم
- 281 2- الجاليوم والأندنيوم
- 283 3- الثاليوم
- 285 * النترينيدات
- 286 * الكربيدات
- 287 * المركبات العضوية للعناصر
- 287 1- الألمونيوم
- 290 - تفاعلات الكيولات وأريلات الألمونيوم
- 293 2- الجاليوم والأندنيوم
- 297 3- الثاليوم

301 <u>الباب السادس : عناصر المجموعة الرابعة</u>
301 * الصفات العامة للمجموعة
308 * المركبات ثنائية التكافؤ في المجموعة
311 * أكاسيد الكربون
314 * الكاربيدات
314 أولاً : الكاربيدات الأيونية أو الشبيهة بالأملاح
315 ثانياً : الكاربيدات الخلاقية
315 * المركبات الأخرى لعناصر المجموعة
315 - الهيدريدات
317 - السلائن SiH_4
318 - الهاليدات
319 - رباعي الهاليدات
321 - ثنائي الهاليدات
322 - السليكات
323 - السليكات الذاتية
323 - السليكات المعدنية
324 1-الأرثو سليكات البسيطة
324 2- السليكات غير الحلقية
324 3- أيونات السليكات الحلقية
325 - الأيونات السالبة السلسلية غير المنتهية
325 - الصفائح اللانهاية للسليكات

329 الباب السابع : عناصر المجموعة الخامسة
329 • الصفات العامة للمجموعة
344 • مركبات النيتروجين
344 أولاً : هيدريدات النيتروجين
344 1- الأمونيا
349 2- الهيدرازين
353 3- ثنائي الأمين
354 4- حامض الهيدرازويك والأزيدات
355 5- الهيدروكسيل أمين
357 ثانياً : النيتريدات
358 ثالثاً : هاليدات النيتروجين
358 1- الهاليدات الثنائية
364 2- الهالوأمينات
364 3- الهاليدات الأوكسجينية
366 رابعاً : أكاسيد النتروجين
366 1- أكسيد النتروز
368 2- أكسيد النتريك
372 3- ثلاثي أكسيد ثنائي النيتروجين
373 4- ثنائي أكسيد النيتروجين ورباعي أكسيد النيتروجين
379 5- خماسي أكسيد ثنائي النيتروجين
380 خامساً : أحماض النيتروجين الأوكسجينية
380 1- حامض الهيبتونتروز
382 2- حامض النتروز
384 3- حامض النتريك
389 • الفوسفور

- 391 * الزرنيخ والأنتيمون والبيزموث
- 393 * مركبات مجموعة الفوسفور والزرنيخ والأنتيمون والبيزموث
- 393 - الهيدريدات
- 398 - الهاليدات
- 400 1- ثلاثي هاليدات الفوسفور
- 403 2- خماسي هاليدات الفوسفور
- 406 - هاليدات الزرنيخ والأنتيمون والبيزموث
- 408 - الزرنيخ والأنتيمون والبيزموث
- 409 * أكاسيد عناصر مجموعة الفوسفور
- 410 - سداسي أكاسيد رباعي الفوسفور
- 411 - أكسيد الفوسفور
- 413 - أكاسيد الزرنيخ
- 415 - أكاسيد الأنتيمون
- 417 - ثلاثي أكسيد البيزموث
- 418 * الأحماض الأوكسجينية
- 419 - أحماض الفوسفور الأوكسجينية
- 420 1- حامض الفوسفينيك
- 421 2- حامض الفوسفونيك
- 421 3- حامض الفوسفوريك
- 424 4- حامض البايروسفوريك
- 424 5- حامض الميتافوسفوريك
- 425 6- حامض الهايپوفوسفوريك
- 426 * أحماض الزرنيخ الأوكسجينية
- 427 * كبريتات عناصر مجموعة الفوسفور
- 430 * المشتقات العضوية لعناصر مجموعة الفوسفور

441 <u>الباب الثامن : عناصر المجموعة السادسة</u>
443 * الصفات العامة للمجموعة
446 * تدرج الخواص في المجموعة
447 * وجود العناصر في الطبيعة
447 * الأوكسجين
447	- وجود الأوكسجين ، خواصه وأشكاله المختلفة واستعمالاتها...
450	- طرق تحضير الأوكسجين
452	- الخواص الكيميائية للأوكسجين والأوزون
454	- الأكاسيد
454	1- الأكاسيد المتعادلة
455	2- الأكاسيد الحامضية
456	3- الأكاسيد القاعدية
456	4- الأكاسيد الأمفوتيرية
457	5- الأكاسيد الأخرى
458	- أيون الهيدروكسيد
459	- مركبات الأوكسجين
459	1- ثنائي فلوريد الأوكسجين
460	2- ثنائي فلوريد ثنائي أوكسجين
460	3- أيون ثنائي أوكسجينيل الموجب
461	4- بيروكسيد الهيدروجين
464	5- البيروكسيدات
464	6- فوق الأكاسيد
465	7- الأوزونيدات
466	- المركبات التساهمية والكيمياء الفراغية للأوكسجين
466	1- العدد التناسقي الثنائي

- 466 2- العدد التناسقي الثالث
- 467 3- العدد التناسقي الرابع
- 467 4- التناسق الأحادي والأكسجين ذو الترابط المضاعف
- 468 5- تكوين السلاسل
- 468 • الكبريت
- 468 - وجوده وطرق تحضيره
- 470 - بنيات عنصر الكبريت
- 470 أولاً : الكبريت الصلب
- 470 أ- الكبريت الحلقي الثماني
- 471 1- الكبريت المعيني
- 471 2- الكبريت أحادي الميل
- 471 3- الكبريت المنشوري أحادي الميل
- 471 ب- الكبريت الحلقي السداسي
- 472 ج- الصور الأخرى للكبريت الحلقي
- 474 د- الكبريت السلسي
- 474 ثانياً : الكبريت السائل
- 474 - الكبريت غير المتبلور والكبريت الغروي
- 476 ثالثاً : بخار الكبريت
- 476 • خواص واستعمالات الكبريت
- 478 • مركبات الكبريت
- 478 1- الكبريتيدات
- 478 أولاً : الكبريتيدات الأيونية
- 479 ثانياً : الكبريتيدات الفلزية
- 481 ثالثاً : الكبريتيدات الفلزية الأخرى
- 482 2- مركبات الكبريت النيتروجينية

- 482 - رباعي الكبريت رباعي النيتريد
- 486 3- مشتقات الكبريت الأوكسجينية
- 487 - ثنائي أوكسيد الكبريت
- 490 - ثلاثي أوكسيد الكبريت
- 492 - رباعي أوكسيد الكبريت
- 492 - حامض الكبريتوز
- 493 - حامض ثنائي كبريتوز
- 493 - حامض ثنائي ثايونور
- 496 - مشتقات حامض الكبريتوز
- 497 - حامض الكبريتيك
- 503 - الأحماض البروكسجينية
- 504 - أحماض الثايونيك
- 505 - مشتقات حامض الكبريتيك
- 506 4- هاليدات الكبريت
- 506 أولاً : فلوريدات الكبريت
- 506 - ثنائي فلوريد الكبريت
- 507 - ثايوثايونيل الكلور
- 507 - رباعي فلوريد الكبريت
- 509 - سداسي فلوريد الكبريت
- 509 - عاشر فلورو ثنائي الكبريت
- 510 ثانياً : كلوريدات الكبريت
- 510 ثالثاً : بروميدات ويوديدات الكبريت
- 510 5- هيدريدات الكبريت
- 514 • السلينيوم والتلوريوم
- 514 - وجود وطرق السلينيوم والتلوريوم

- 514 - خواصها واستعمالاتها
- 515 - بنيات عناصر السلينيوم والتلوريوم
- 515 - مركبات السلينيوم والتلوريوم
- 515 أولاً : السلينيات والتلوريدات
- 516 ثانياً : مشتقات السلينيوم والتلوريوم الأوكسجينية
- 516 أ- الأكاسيد
- 518 ب- الأحماض الأوكسجينية
- 520 ج- مشتقات الأحماض الأوكسجينية
- 520 ثالثاً : هاليدات السلينيوم والتلوريوم
- 522 رابعاً : هيدريدات السلينيوم والتلوريوم
- 523 • اليولونيوم

527 الباب التاسع : عناصر المجموعة السابعة

- 527 • الصفات العامة للمجموعة
- 532 • طرق تحضير عناصر المجموعة
- 535 • مركبات العناصر الهالوجينية
- 535 • المركبات الهيدروجينية للهالوجينات
- 538 • أكاسيد الهالوجينات
- 542 • الأحماض الأوكسجينية
- 543 1- الأحماض الهايبوهالوزية
- 544 2- الأحماض الهالوزية
- 545 3- الأحماض الهاليكية
- 546 4- الأحماض البرهاليكية
- 548 • مركبات الهالوجين البنية ومتعدد الهاليدات
- 554 • أشباه الهالوجينات والهاليدات

559 <u>الباب العاشر : عناصر المجموعة الثامنة</u>
559 * الصفات العامة للمجموعة
561 * وجود الغازات النادرة
562 * سائل الهيليوم
563 * كيمياء الغازات النادرة
570 * فعالية الغازات النادرة في تكوين المركبات
571 * الارتباط الكيميائي وتركيب مركبات الغازات النادرة
577 * استعمالات الغازات النادرة
581 <u>الباب الحادي عشر : أسئلة عامة</u>
627 * <u>المصطلحات العلمية</u>
657 * <u>الملاحق</u>
689 * <u>المراجع</u>
695 * <u>المحتويات</u>

تم بحمد الله وعونه

مطابع الجار المنجسية/القاهرة

تعاكس ٢٥١٠٢٥٩٨ عمول ٠١٢٢٣٤٩٠١١