

الفصل الرابع

Hydrogen الهيدروجين

1.4 وجوده Occurrence

الهيدروجين غاز عديم اللون والرائحة ، ويوجد بكميات قليلة بصورة حرة في الهواء الجوي ضمن الغازات البركانية، ولكنه يتوفر بصورة كبيرة في القشرة الارضية، حيث يأتي في المرتبة الثالثة من حيث وفرته بعد الاوكسجين والسليكون . يكون الهيدروجين ايضا 75% من كتلة الشمس. وهو يشترك مع الاوكسجين في تكوين الماء، ويكون ايضا حوالي ثلثي الجسم البشري. يوجد متحدا مع الكربون على هيئة هيدروكربونات مكونة الفحم والبتترول. ان جميع المواد النباتية والحيوانية تحتوي على مركبات يدخل الهيدروجين في تركيبها.

2.4 نظائر الهيدروجين Isotopes of Hydrogen

هنالك ثلاثة نظائر للهيدروجين في الطبيعة وهي: البروتيوم ${}^1\text{H}$ Protium او الهيدروجين الاعتيادي، ويمثل 99.98% من الهيدروجين الموجود في الطبيعة، والدتيروم ${}^2\text{H}$ Deuterium او D ويمثل 0.02%، والتريتيوم ${}^3\text{H}$ او T، وهو نادر الوجود. ان نظائر الهيدروجين تختلف عن بعضها اختلافا كبيرا في الخواص، وذلك للاختلافات الكبيرة في اوزانها الذرية وهو مالا نجده في نظائر العناصر الاخرى، ولهذا السبب نجد ان لنظائر الهيدروجين اسماء مختلفة. يمكن فصل الدتيروم على هيئة D_2O من الماء بواسطة عملية التقطير التجزيئي او التحليل الكهربائي، وهو يستعمل كمادة وسيطة في المفاعلات النووية.

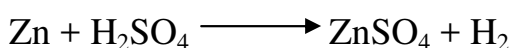
3.4 تحضير الهيدروجين Preparation of Hydrogen

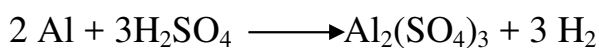
هنالك طرق عديدة لتحضير الهيدروجين، بعضها مكلف جدا ولكنها على كل حال تعتبر طرقا مختبرية للتحضير، كذلك يمكن تحضير الهيدروجين صناعيا للحصول على كميات كبيرة بتكاليف منخفضة ولكن بنقاوة اقل.

1.3.4 تحضير الهيدروجين في المختبر

Preparation of Hydrogen in the Laboratory

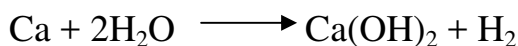
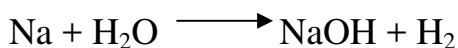
1- يحضر الهيدروجين في المختبر من تفاعل مطول مخفف من احد الاحماض القوية مع احد الفلزات المتوسطة النشاط مثل الخارصين والالمنيوم والحديد، كما في المعادلات التالية:





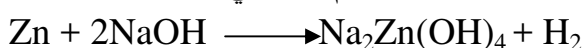
بأستعمال الحوامض المركزة يتكون الماء بدلا من الهيدروجين، حيث انها تؤكسد الهيدروجين.

2- من تفاعل عناصر القلويات IA او القسم السفلي من عناصر القلويات الارضية IIA مع الماء، لانها ذات فعالية شديدة، كما في المعادلة:

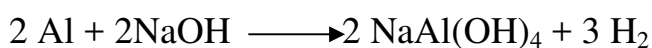


اما عند استخدام العناصر القلوية الاخرى مثل البوتاسيوم والروبيديوم، فأن التفاعل يكون شديدا وانفجاريا.

3- من تفاعل بعض المعادن مثل Zn و Al مع القواعد مثل هيدروكسيد الصوديوم، كما في المعادلات التالية:



زنكات الصوديوم



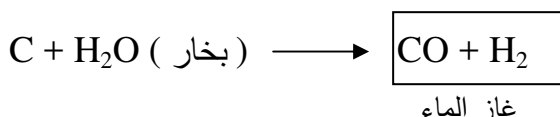
الوميئات الصوديوم

2.3.4 تحضير الهيدروجين تجاريا

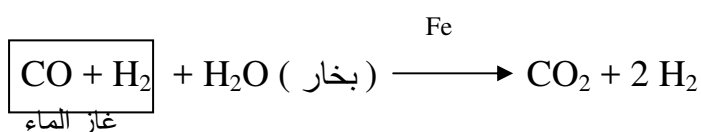
Commercial Production of Hydrogen

1- طريقة غاز الماء

يمر تيار من بخار الماء على فحم الكوك الساخن حتى الاحمرار، فيتكون خليط من غازي اول اوكسيد الكربون والهيدروجين، ويطلق اسم غاز الماء على هذا الخليط. ان كلا الغازين قابلان للاشتعال، لذلك يستعمل الخليط كوقود.

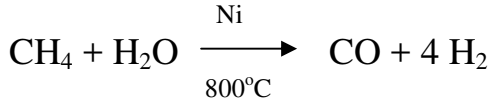


ولفصل الهيدروجين النقي، يمرر تيار اضافي من بخار الماء على غاز الماء بوجود عامل محفز مثل الحديد، حيث يقوم بخار الماء بأكسدة غاز اول اوكسيد الكربون الى ثاني اوكسيد الكربون، ويمكن فصل الاخير عن الهيدروجين بأمرار الغازات تحت ضغط. ان CO_2 يذوب في الماء تاركا H_2 نقياً.

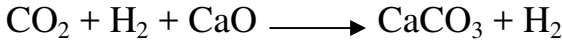


2- طريقة هيدروكربون - بخار

هذه الطريقة مشابهة للطريقة السابقة، حيث يمرر بخار الماء على هيدروكربون مثل الميثان، فوق حافز مثل النيكل عند درجة حرارة عالية، حيث نحصل على الخليط الغازي $\text{CO} + \text{H}_2$.

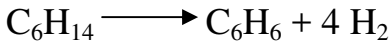


وبالطريقة السابقة نفسها يتم التخلص من ثاني اوكسيد الكربون المتكون بعد اكسدة CO . ويمكن فصل الهيدروجين ايضا بأمرار الخليط الغازي على اوكسيد الكالسيوم كما في التفاعل التالي:



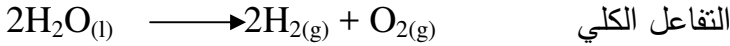
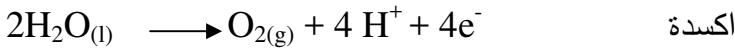
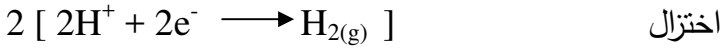
3- التجزئة خلال عمليات تكرير البترول

لزيادة نسبة الاوكتان في البترول تجري عمليات تجزئة هيدروجينية للبرافينات مثلا، فيتحرق الهيدروجين كناتج جانبي ومركبات حلقيه.



4 - طريقة التحليل الكهربائي للماء

يمكن تحضير الهيدروجين بالتحليل الكهربائي للماء الحاوي على قليل من H_2SO_4 ، حيث يحدث تفاعل اكسدة واختزال.



Compounds of Hydrogen

4.4 مركبات الهيدروجين

للهيدروجين ثلاث حالات اكسدة هي $+1$ ، -1 ، 0 . ان حالة الاكسدة الاكثر اهمية هي $+1$ ، حيث يكون الهيدروجين متحدا مع اي عنصر اكثر سالبية كهربائية. حالة الاكسدة -1 يكون فيها الهيدروجين متحدا مع ذرة اقل سالبية مكونا مركبات تدعى الهيدريدات.

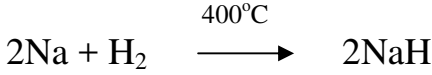
Hydrides

1.4.4 الهيدريدات

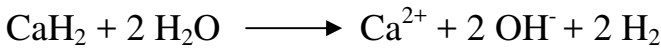
تقسم الهيدريدات الى ثلاثة انواع هي:

1- الهيدريدات الايونية Ionic Hydrides

تتكون الهيدريدات الايونية نتيجة لاتحاد الهيدروجين المباشر مع العناصر الاقل سالبية كهربائية، مثل عناصر المجموعتين IA الفلزات القلوية مثل Li، Na و IIA القلويات الارضية مثل Ca، Sr باستثناء البريليوم والمغنيسيوم. في هذه المركبات يكون الهيدروجين كأيون سالب H^- . وتحدث هذه التفاعلات بالتسخين لدرجات حرارة عالية تصل الى $400^\circ C$.

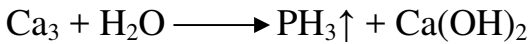


ان الهيدريدات الايونية مركبات تكون عادة بيضاء اللون صلبة ذات درجات انصهار عالية نوعا ما، تتأكسد في الهواء او قد تشتعل فيه. عند اذابة هيدريد الكالسيوم مثلا في الماء يتحرر الهيدروجين كما في المعادلة:

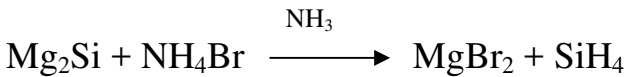


2- الهيدريدات التساهمية Covalent Hydrides

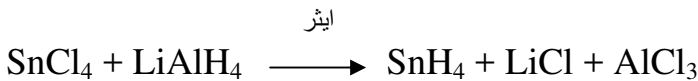
تتكون الهيدريدات التساهمية بالاتحاد المباشر للهيدروجين مع بعض عناصر المجموعة IIIA مثل B و Al، كذلك مع عناصر مجموعة الكربون IVA والنيتروجين VA والاكسجين VIA. هيدريد الفسفور (الفوسفين) غاز سام ويحضر بالتحلل الكهربائي لفوسفيد الكالسيوم حسب المعادلة:



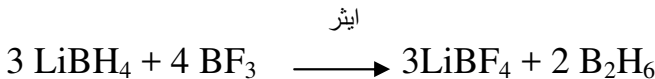
ويحضر هيدريد السليكون بتفاعل سلكيد المغنيسيوم Mg_2Si مع بروميد الامونيوم NH_4Br في الامونيا حسب المعادلة:



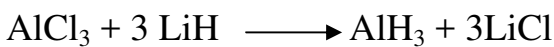
اما هيدريد القصدير فيحضر من تفاعل كلوريد القصدير مع رابع هيدريد الومينات الليثيوم بوجود الايثر:



ويحضر هيدريد البورون من تفاعل فلوريد البورون مع رابع هيدريد بورات الليثيوم حسب المعادلة:



اما هيدريد الالمنيوم الذي يشابه في تركيبه هيدريد البريليوم والمغنيسيوم والذي يوجد على شكل سلاسل، فيحضر بتفاعل هيدريد الليثيوم مع كلوريد الالمنيوم بوجود الايثر:



Metallic Hydrides

3- الهيدريدات المعدنية

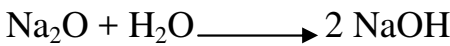
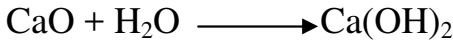
تتكون الهيدريدات المعدنية بالاتحاد المباشر للهيدروجين مع العناصر الانتقالية بضمنها الاكتينات واللانثانات، وهي تختلف في خصائصها عن الهيدريدات الاخرى، فهي مركبات صلبة ذات اللون قاتمة تشبه العناصر التي تكونت منها. للهيدريدات المعدنية تركيب غير نسبي لا يخضع لقوانين النسب الكيمياءوية. ومن الامثلة عليها هيدريد اليورانيوم والنحاس والبلاديوم. ان الهيدروجين في هذه المركبات يكون مذابا على شكل هيدروجين عنصري له حالة تأكسد تساوي صفر .

H₂O

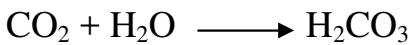
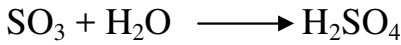
الماء

2.4.4

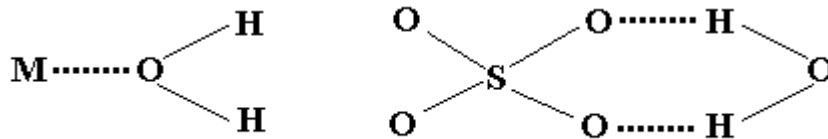
من مركبات الهيدروجين المهمة هو الماء ، الذي يتكون من ذرتي هيدروجين وذرة اوكسجين ، وتكون كل رابطة O . H قطبية تساهمية ، ويكون طرف الرابطة الي يشتمل على الاوكسجين سالبا بالنسبة للطرف الاخر. ويؤدي ذلك الى تجاذب الطرف السالب لجزيء H₂O مع الطرف الموجب لجزيء اخر، وهذا ما اطلقنا عليه بالرابطة الهيدروجينية. حيث يؤدي ذلك الى تجمع جزيئات الماء في الحالتين الصلبة والسائلة، فيتكون جزيء ضخم تكون فيه كل ذرة اوكسجين محاطة باربع ذرات هيدروجين بشكل رباعي السطوح. للماء القدرة على الدخول في كثير من التفاعلات الكيمياءوية. فمثلا يتفاعل الماء مع اكاسيد الفلزات مكونا هيدروكسيدات ايونية (قواعد) :



كذلك يتفاعل الماء مع الاكاسيد اللافلزية مكونا حوامض .



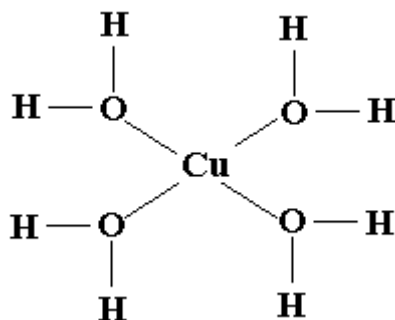
عندما تتبلور بعض المركبات من محاليلها المائية ، فأنها تحتوي في تركيبها بعض جزيئات الماء وتسمى هيدرات Hydrates. ان غالبية هذه المركبات تحتوي على جزيئات ماء محدودة مترابطة مع كاتيونات عن طريق ذرة اوكسجين، او مترابطة مع انيونات عن طريق رابطة هيدروجينية، واحيانا يتواجد كلا النوعين من الترابط، كما في الاشكال التالية:



ان جزيئات الماء هذه تسمى ماء التبلور.

عند تسخين الهيدرات فوق 100°C تفقد جزيئات الماء. ان كلوريد النحاس له التركيب $\text{CuCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

حيث تترتب جزيئات الماء حول ايون النحاس في الزوايا الاربع لشكل مربع، كما يظهر من الشكل التالي:

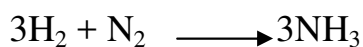


وهناك اشكال اخرى تترتب فيها جزيئات الماء بأشكال يعتمد على عددها. وعند تسمية المركبات الحاوية على جزيئات الماء، يكتب عادة عدد هذه الجزيئات بعد اسم المركب ، مثل $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ كبريتات النحاس خماسية الماء، واحيانا نذكر كلمة لامائي بعد اسم المركب اذا لم يكن حاويا على جزيئات الماء. وهناك نوع اخر من المركبات تدعى الهيدريدات الغازية Gas Hydrates تكون على شكل مركبات قفسية Clathrate Compounds، ويوجد تركيبان شائعان من الهيدريدات الغازية لها شكل مكعبي تضم وحدة الخلية فيها على 46 جزيئة ماء متصلة ومكونة ستة اقفاص متوسطة وقصصين صغيرين. يتكون هذا التركيب في نرات مثل Ar، Kr، Xe، او جزيئات صغيرة مثل SO_2 ، Cl_2 و CH_3Cl ، وعند ضغط اكبر من الضغط الجوي.

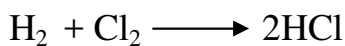
3.4.4 مركبات اخرى للهيدروجين Other Compounds for Hydrogen

يتفاعل الهيدروجين مع N_2 لتكوين الامونيا NH_3 ، ويحتاج التفاعل الى ضغط عال ودرجة حرارة

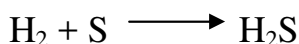
500°C ، وعامل محفز مثل الحديد:



ويتفاعل الهيدروجين مع الهالوجينات مكونا هيدريداتها:

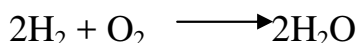


ويتفاعل ايضا مع الكبريت مكونا كبريتيد الهيدروجين:

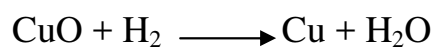


ويدخل الهيدروجين في تركيب العديد من المركبات ثلاثية الذرة مثل H_2SO_4 ، HNO_3 ، NaH_2PO_4 .

وللهيدروجين تفاعلات عديدة اخرى، منها تفاعله مع الاوكسجين لتكوين الماء:



ويستخدم ايضا في تفاعل الهدرجة، وهي عملية تحويل الزيوت غير المشبعة الى شحوم صلبة مشبعة، حيث يضاف الهيدروجين الى اواصر ثنائية وثلاثية وتتكون اواصر مفردة. ويستخدم الهيدروجين كعامل مختزل لأكاسيد الفلزات كما في التفاعل التالي:



اسئلة الفصل الرابع

- 1- ما هي نظائر الهيدروجين الثلاث؟ وما هي نسب وجودها؟
- 2- لماذا تختلف خواص نظائر الهيدروجين عن بعضها كثيرا؟
- 3- لماذا تستخدم الحوامض المخففة وليست المركزة عند تحضير الهيدروجين في المختبر من تفاعل هذه الاحماض مع الفلزات؟
- 4- ما هو غاز الماء وكيف يتكون؟
- 5- اعط امثلة لثلاثة جزيئات تكون فيها الاعداد التأكسدية للهيدروجين +1، 0، -1.
- 6- ما هي الهيدريدات؟ وما الفرق بين الهيدريدات الايونية والهيدريدات التساهمية؟
- 7- اذكر طريقة لتحضير هيدريد القصدير.
- 8- لماذا تكون الاصرة O-H في جزيئة الماء قطبية؟
- 9- ماذا يحدث عند تسخين الهيدريدات فوق 100°C ؟
- 10- ما هي الهيدريدات التساهمية؟

الفصل الخامس

مجموعة الفلزات القلوية

Alkali Metals Group (IA)

ان الفلزات القلوية هي مجموعة من العناصر الواقعة في اقصى يسار الجدول الدوري. سميت بالعناصر القلوية نسبة الى الكلمة العربية كيلبي والتي تعني رماد نبات، لان رماد النبات يكون حاويا بصورة كبيرة على كربونات الصوديوم وكربونات البوتاسيوم، وتنطبق هذه التسمية على اية مادة لها خواص قاعدية كالطعم المر. وفي الجدول التالي بعض خواص افراد هذه المجموعة .

جدول 1-5 بعض خواص مجموعة الفلزات القلوية

العنصر	الترتيب الالكتروني	الكثافة ³ g/Cm	درجة الانصهار C°	درجة الغليان C°	طاقة التأين ₁ kJmol ⁻¹	نق الذري A°	نق الايوني A°	السالبية الكهربائية
ليثيوم Li	[He] 2s ¹	0.54	181	1336	520	1.34	0.60	1
صوديوم Na	[Ne] 3s ¹	0.79	98	881	496	1.54	0.95	0.9
بوتاسيوم K	[Ar] 4s ¹	0.86	64	766	419	1.96	1.33	0.8
روبيديوم Rb	[Kr] 5s ¹	1.53	39	694	403	2.16	1.48	0.8
سيزيوم Cs	[Xe] 6s ¹	1.88	29	679	375	2.35	1.69	0.7
فرانسيوم Fr	[Rn] 7s ¹	-	-	-	370	-	-	0.7

ان بعض خواص عناصر هذه المجموعة تختلف عن خواص الفلزات ، كأنخفاض درجة الانصهار، وانخفاض الكثافة، وكذلك ليونتها. ونجد ان هذه الفلزات سائل في درجات حرارة اعلى قليلا من درجة حرارة الغرفة، ثلاثة منها لها كثافات اقل من كثافة الماء. ونلاحظ ان قيم طاقة التأين الاولى لهذه العناصر واطئة مما يشير الى سهولة نزع الالكترون. يختلف الليثيوم في خواصه عن بقية الفلزات القلوية الاخرى بسبب صغر حجمه. من ناحية المظهر يكون الليثيوم والصوديوم والبوتاسيوم والروبيديوم ابيض فضي، السيزيوم اصفر ذهبي والفرانسيوم اصفر فاتح.

ينتشر الصوديوم والبوتاسيوم في القشرة الارضية بنسبتي 2.6 و 2.4% على التوالي. حيث توجد ترسبات كثيرة من الملح الصخري NaCl والكارناليت KCl.MgCl₂.6H₂O التي تنتج من تبخر الاهوار والبحيرات. اما بالنسبة لليثيوم والروبيديوم والسيزيوم فأنها اقل انتشارا وتوجد في بعض الخامات السليكية.

الفرانسيوم له نظائر قصيرة العمر فقط ، لذلك فإن البحوث التي اجريت عليه محدودة. لايونات K^+ و Na^+ اهمية فسلجية في الخلايا الحيوانية والنباتية كلاهما. فأيون Na^+ يمثل الايون الاساسي للسوائل خارج الخلايا، اما ايون K^+ فهو الايون الاساسي داخل الخلايا .

3.5 التحضير Preparation

تحضر الفلزات القلوية بالطرق التالية:

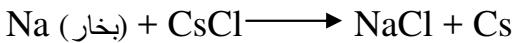
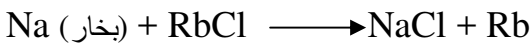
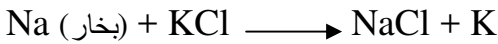
1- التحليل الكهربائي لمنصهر مركباتها

يحضر الليثيوم والصوديوم بالتحليل الكهربائي لمنصهر الكلوريد. ويحضر الصوديوم تجاريا بالتحليل الكهربائي لخليط منصهر $NaCl$ و $CaCl_2$ عند درجة حرارة $600^\circ C$. ان $CaCl_2$ يضاف كي يخفض درجة انصهار الخليط. يتكون فلز الصوديوم عند كاثود من الحديد او النحاس، اما الكلور فيتكون عند انود من الكربون، وتكون حجرتا القطبين مفصولتين بواسطة حاجز.

ان للبتواسيوم والروبيديوم والسيزيوم درجات انصهار واطئة وتتبخر بسرعة لذلك لا يمكن تحضيرها بسهولة بواسطة التحليل الكهربائي.

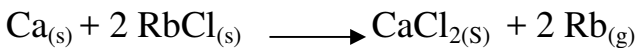
2- معاملة منصهر مركبات الفلزات القلوية ببخار الصوديوم

تحضر بهذه الطريقة الفلزات التي لا يمكن تحضيرها بالطريقة السابقة. فتعامل منصهرات كلوريدات هذه الفلزات ببخار الصوديوم، ثم تنقى الفلزات بواسطة التقطير.



3- الاختزال الكيمياوي لمركباتها

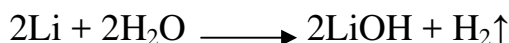
يمكن تحضير الفلزات القلوية بالاختزال الكيمياوي لمركباتها، وهذه الطريقة ليست سهلة لانها تتطلب عاملا مؤكسدا اقوى من الفلزات القلوية. يمكن اختزال كلوريد الروبيديوم بواسطة الكالسيوم عند درجات حرارة عالية.



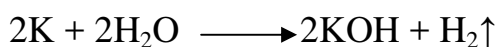
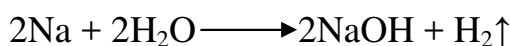
ان الفلزات القلوية تعتبر عوامل مؤكسدة قوية حيث تفقد الكتروناتها بسهولة وبذلك فإنها فعالة جدا وتتحد مع معظم العناصر بصورة مباشرة. تتحد الفلزات القلوية مع العناصر اللافلزية مكونة مركبات ايونية كالاكاسيد والهاليدات والكبريتيدات. ان فعالية هذه العناصر تزداد من الليثيوم الى السيزيوم.

5.5 المركبات
1.5.5 الهيدروكسيدات
Compounds
Hydroxides

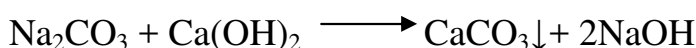
تختلف شدة تفاعل الفلزات القلوية مع الماء، فمثلا يتفاعل الليثيوم مع الماء ببطء وعند درجة حرارة 25°C مكونا الهيدروكسيد LiOH ومحرا الهيدروجين حسب المعادلة:



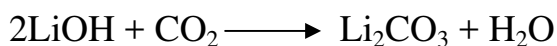
اما العناصر الاخرى فإنها تتفاعل مع الماء بعنف مع حدوث انفجار، وبعضها يلتهب في الماء كالبوتاسيوم.



وبسبب شدة تفاعل الفلزات القلوية مع الماء ، فإنها تحفظ في سائل مثل زيت البرافين. ان هيدروكسيدات عناصر هذه المجموعة مواد صلبة بلورية شديدة التميؤ. ان NaOH و KOH قواعد قوية، ويمكن تحضير NaOH على نطاق واسع بتفاعل كربونات الصوديوم مع هيدروكسيد الكالسيوم.

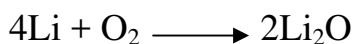


ان كربونات الكالسيوم قليلة الذوبان حيث تترسب تاركة هيدروكسيد الصوديوم. كذلك يحضر NaOH بكميات كبيرة بالتحليل الكهربائي لمحلول مركز من كلوريد الصوديوم. هيدروكسيد الليثيوم يستخدم لازالة ثاني اوكسيد الكربون من جو المركبات الفضائية، حيث استخدم في مركبة الفضاء ابولو 11.



2.5.5 الاكاسيد Oxides

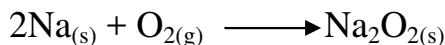
تكون اكاسيد الفلزات القلوية مواد صلبة بيضاء حساسة للرطوبة و ثاني اوكسيد الكربون. فعند تفاعل الليثيوم مع الاوكسجين يتكون Li₂O مع كمية ضئيلة من Li₂O₂.



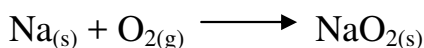
ويحصل على بيروكسيد الليثيوم بتفاعل بيروكسيد الهيدروجين مع هيدروكسيد الليثيوم في الايثانول.



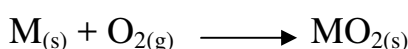
اما الصوديوم فيكون عند تفاعله مع الاوكسجين، البيروكسيد Na_2O_2 .



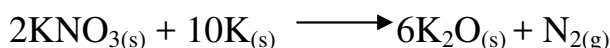
وعند اتحاده مع مزيد من الاوكسجين تحت الضغط والحرارة فإنه يكون فوق الاوكسيد.



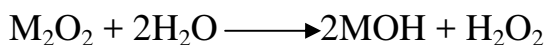
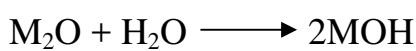
كذلك فإن البوتاسيوم والروبيديوم والسيزيوم تعطي فوق الاكاسيد MO_2 عند تسخينها في الهواء .



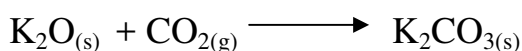
ان الاكاسيد البسيطة Na_2O ، K_2O ، Rb_2O و CS_2O يمكن الحصول عليها باستخدام كمية محدودة من الهواء. كذلك وللحصول على الاكاسيد البسيطة فإنه يجب اختزال مركب الفلز القلوي بالفلز.



ان هذه الاكاسيد جميعها اكاسيد قاعدية تتفاعل مع الماء مكونة هيدروكسيدات.



وعند تفاعل هذه الاكاسيد مع CO_2 فإنها تكون الكربونات M_2CO_3 . يستفاد من فوق الاكاسيد MO_2 ، لانتاج هواء مخصب بالاكسجين في الغواصات ولرواد الفضاء داخل الصواريخ، حيث تتحطم فوق الاكاسيد هذه وتعطي اوكسجين يستفاد منه في التنفس.

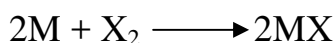


Halides

الهاليدات

3.5.5

تتفاعل الفلزات القلوية مع الهالوجينات مباشرة مكونة هاليدات.

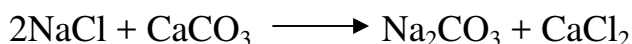


وهي مركبات ايونية صلبة ذات اللون بيضاء لها درجات انصهار عالية. ان بعض هاليدات الفلزات القلوية تتوفر في الطبيعة وكأنها خامات لمركبات فلزية او هالوجينات اخرى. تستخرج كلوريدات الصوديوم والبوتاسيوم مباشرة

من المناجم، وتستخرج بعض هاليدات الفلزات القلوية الاخرى من خامات كلوريدات الصوديوم والبوتاسيوم. كلوريد وبروميدي ويودييد الليثيوم ، ويودييد الصوديوم كلها تذوب بسهولة في المذيبات العضوية الحاوية على الاوكسجين. يودييد الصوديوم والليثيوم يذوبان في الامونيا ويمكن ان يكونا معها نمعدات مستقرة .

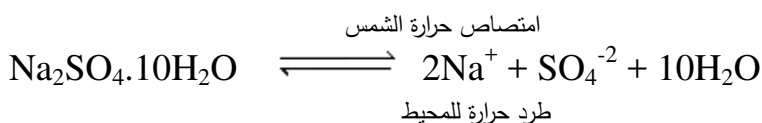
4.5.5 الكربونات Carbonates

ان كربونات الفلزات القلوية M_2CO_3 تكون ذائبة . كربونات الصوديوم Na_2CO_3 واسعة الاستخدام كقاعدة وكمصدر لايونات CO_3^{-2} في الصناعة. تحضر كربونات الصوديوم من تفاعل كلوريد الصوديوم وكربونات الكالسيوم بطريقة سولفاي.



5.5.5 الكبريتات Sulphates

هنالك استخدامات كثيرة لكبريتات الفلزات القلوية M_2SO_4 . كبريتات الصوديوم Na_2SO_4 تستخدم في صناعة الزجاج، وكبريتات البوتاسيوم K_2SO_4 تستخدم في صناعة انواع معينة من الاسمدة . كبريتات الصوديوم المائية $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ لها القابلية على ان تختزن اشعة الشمس عند الانصهار اثناء النهار، وعند التبلور خلال الليل تطلق حرارة التجمد الى المحيط ، لذلك فهي تستخدم في تدفئة المنازل، حيث تتم العملية حسب المعادلة:



6.5.5 مركبات اخرى Other Compounds

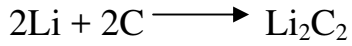
يتفاعل الليثيوم فقط، مع النيتروجين الجوي ببطء عند درجة حرارة $25^\circ C$ وبسرعة عند درجة $400^\circ C$ ، مكونا نتريد الليثيوم ذا اللون الاحمر الياقوتي.



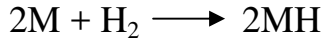
تتفاعل الفلزات القلوية مع الامونيا بوجود حافز مكونة اميدات.



يتفاعل الليثيوم مع الكربون بالتسخين مكونا كربيد الليثيوم.



وبالطريقة نفسها تتفاعل العناصر الأخرى. وتتفاعل الفلزات القلوية مع الهيدروجين كغاز جاف مكونة هيدريدات أيونية.



وتتفاعل مع الحوامض مكونة أملاحا مختلفة كالكبريتات والنترات والفسفات والكربونات، وكلها أملاح بيضاء اللون سهلة الذوبان في الماء.

اسئلة الفصل الخامس

- 1- اكتب التراكيب الالكترونية للغلاف الخارجي لفلزات العناصر القلوية.
- 2- لماذا يختلف عنصر الليثيوم في خواصه عن بقية عناصر الفلزات القلوية؟
- 3- لماذا تعد طاقة التأين الاولى لعناصر الفلزات القلوية واطنة؟
- 4- ماهو التركيب البلوري لعناصر الفلزات القلوية؟
- 5- لماذا لم تتوفر معلومات كافية عن عنصر الفرانسيوم مثل العناصر الاخرى؟
- 6- اكتب معادلة اختزال احد مركبات الفلزات القلوية بواسطة نفس الفلز.
- 7- اكتب معادلات تفاعل الانواع الثلاثة من اكاسيد الفلزات القلوية مع الماء.
- 8- اذكر طريقتين لتحضير هيدروكسيد الصوديوم.
- 9- بين كيف يستخدم هيدروكسيد الليثيوم لازالة ثاني اوكسيد الكربون من جو المركبات الفضائية؟
- 10- كيف يمكن الاستفادة من كبريتات الصوديوم المائية في تدفئة المنازل؟

الفصل السادس

مجموعة الفلزات القلوية الارضية

Alkaline - Earth Metals Group (IIA)

سميت مجموعة الفلزات القلوية الارضية بهذا الاسم لان الكيمائيين القدماء اطلقوا اسم earth على المواد التي لا تذوب في الماء ولا تتأثر بالنار، بالاضافة الى ان مركبات هذه المجموعة مثل CaO و MgO تكون قلوية. في الجدول التالي بعض خواص افراد هذه المجموعة.

جدول 1-6 بعض خواص مجموعة الفلزات القلوية الارضية

العنصر	الترتيب الالكتروني	الكثافة g/Cm ³	درجة الانصهار C°	درجة الغليان C°	طاقة التأين 1 kJmol ⁻¹	طاقة التأين 2 kJmol ⁻¹	نق ذري A°	نق ايوني A°	السالبية الكهربائية
بريليوم Be	[He] 2s ²	1.86	1278	2770	898	1762	1.25	0.31	1.5
مغنيسيوم Mg	[Ne] 3s ²	1.74	651	1107	736	1449	1.45	0.72	1.2
كالمسيوم Ca	[Ar] 4s ²	1.55	851	1437	589	1144	1.74	1.00	1.0
سترونشيوم Sr	[Kr] 5s ²	2.6	767	1366	548	1060	1.92	1.13	1.0
باريوم Ba	[Xe] 6s ²	3.6	707	7637	503	960	1.89	1.36	0.9
راديوم Ra	[Rn] 7s ²	5	700	1140	508	975	-	1.48	0.9

تتشابه الفلزات القلوية الارضية في خواصها الكيمياوية، ماعدا المغنيسيوم والبريليوم اللذين يكونان اقل نشاطا بسبب طاقات التأين العالية. ان عناصر هذه المجموعة تمتاز بكونها مانحة للالكترونات، ويزداد النشاط من اعلى الى اسفل المجموعة. وتشير طاقتا التأين الاولى والثانية الى سهولة نزع الالكترونين من هذه العناصر متحولة الى ايونات ثنائية الشحنة الموجبة. ولقد وجد ان هنالك تشابها في الخواص بين المغنيسيوم، والليثيوم من عناصر الفلزات القلوية، وان البريليوم يتشابه في كثير من خواصه مع الالمنيوم. ان الفرق الكبير بين حجم ايون البريليوم وذرته وبين حجوم ذرات وايونات عناصر المجموعة الاخرى يؤدي الى تباين في خواص البريليوم عن بقية افراد المجموعة. ان فلزات هذه المجموعة اصلب من الفلزات القلوية، حيث يكون لها لمعان عال وتوصيل جيد. للمغنيسيوم والكالمسيوم اهمية في التفاعلات الحيوية حيث انهما يعتبران موصلين في عمل الجهاز العصبي، كما ان المادة الاساس في بناء عظام الحيوانات هي فوسفات الكالمسيوم. البريليوم فلز ابيض رمادي وكذلك المغنيسيوم، الكالمسيوم والسترونشيوم والباريوم تكون فضية. يسبب استنشاق البريليوم او مركباته امراضا نفسية حادة، وتسبب مركباته القابلة للذوبان، التهابات للجلد عند ملامسته.

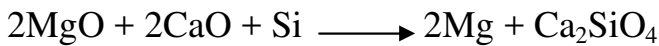
2.6 الوجود Occurrence

تنتشر هذه العناصر بوفرة في القشرة الارضية، الا ان البريليوم نادر نسبيا ويوجد في معدن بيريل Beryl $Be_3Al_2(SiO_3)_6$ الذي يكون ما يسمى الزمرد، عند تلونه بكميات ضئيلة جدا من الكروم. مركبات البريليوم سامة وتسبب تفسخ نسيج الرئة عند استنشاقه من قبل المشتغلين في التعدين. اما عناصر المغنيسيوم والكالسيوم والسترونشيوم والباريوم فتتوزع بصورة واسعة في المعادن ومياه البحر. وهناك ترسبات كثيرة من حجر الكلس $CaCO_3$ ، والدولومايت Dolomite $CaCO_3.MgCO_3$ ، والكارناليت Carnallite $KCl.MgCl_2.6H_2O$ ، والماجنيستات $MgCO_3$ Magnesite، وترسبات اخرى اقل انتشارا مثل السترونثانيت $SrSO_4$ Strontianite، والباريت $BaSO_4$ Barytes. اما الراديوم فهو عنصر مشع، Ra^{226} (عمر نصفه 1600عاما) ويحصل عليه في سلسلة انحلال U^{238} وقد فصل في خام اليورانيوم المسمى بتشبلند U_3O_8 Pitchblende.

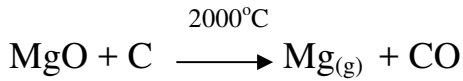
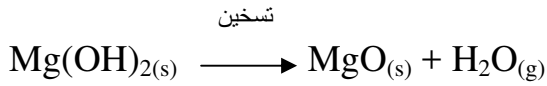
3.6 التحضير Preparation

يحضر البريليوم بتسخين فلوريد البريليوم BeF_2 مع Mg ، حيث يقوم المغنيسيوم بأختزال فلوريد البريليوم. كذلك يحضر البريليوم بعملية التحليل الكهربائي لمنصهر فلوريد البريليوم، ويحضر ايضا بعملية التحليل الكهربائي لخليط $BeCl_2$ و $NaCl$.

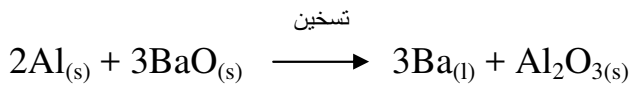
اما المغنيسيوم فيحضر بتسخين الدولومايت $CaCO_3.MgCO_3$ بشدة ليعطي المزيج MgO ، CaO ثم تتم عملية اختزال بالسليكون والتسخين الى حوالي $1200^\circ C$ ، حيث يتكون المغنيسيوم وسليكات الكالسيوم حسب المعادلة:



بعد ذلك يقطر المغنيسيوم خارجا. ومن طرق تحضير المغنيسيوم المهمة طريقة التحليل الكهربائي لمنصهرات الهاليدات مثل ($NaCl + CaCl_2 + MgCl_2$) حيث يترسب الفلز ذو الكهروموجبية الاوطأ. يمكن تحضير المغنيسيوم ايضا من مياه البحر بترسيبه على هيئة هيدروكسيد والذي يكون اقل ذوبانا من هيدروكسيد الكالسيوم. وتتم العملية بأضافة اوكسيد الكالسيوم الى ماء البحر. يرشح هيدروكسيد المغنيسيوم ويغسل ثم يذاب في حامض HCl حيث يتحول الى كلوريد المغنيسيوم. يتم تبخير محلول الكلوريد حتى يتحول الى مادة صلبة ثم يسخن حتى الانصهار ويحلل كهربائيا، ويتم الحصول على المغنيسيوم عند القطب السالب والكلور عند القطب الموجب. ويمكن ايضا تسخين هيدروكسيد المغنيسيوم حيث يتحول الى اوكسيد يتم اختزاله بواسطة فحم الكوك المسخن الى درجة $2000^\circ C$. ان المغنيسيوم المتكون على شكل بخار يبرد بسرعة ويحصل عليه صلبا.



اما الكالسيوم والسترونشيوم والباريوم فيمكن تحضير كل منهم بكميات صغيرة وذلك بأختزال الهاليدات مع الصوديوم. ويمكن تحضير الكالسيوم والسترونشيوم صناعيا بالتحليل الكهربائي لكلوريداتهما بوجود كميات قليلة من كلوريد البوتاسيوم الذي يضاف لتخفيض درجة الانصهار. وتصلح الطريقة السابقة لتحضير الباريوم، الا ان الطريقة الصناعية المهمة لتحضيره هي اختزال اوكسيده بواسطة الالمنيوم في جهاز مفرغ من الهواء، حيث يتم التفاعل حسب المعادلة التالية:



يمكن تحضير الراديوم بأختزال اوكسيده الذي يوجد عادة مع اليورانيوم، بواسطة الكربون او الالمنيوم بأستعمال درجة حرارة عالية.

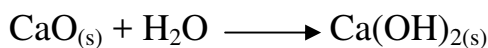
4.6 التفاعلات Reactions

ان الفلزات القلوية الارضية عوامل مختزلة تفقد الالكترونات بسهولة وهي تتحد بالالفلزات مكونة مركبات مختلفة كالاكاسيد والهيدروكسيدات والهاليدات والهيدريدات. تفاعلات عنصر البريليوم من هذه المجموعة تشابه تفاعلات الالمنيوم.

5.6 المركبات Compounds

1.5.6 الهيدروكسيدات Hydroxides

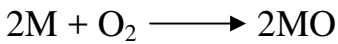
يتفاعل الكالسيوم والسترونشيوم والباريوم مع الماء ببطء، اما البريليوم والمغنيسيوم فيتفاعلان مع الماء بالتسخين الى درجات حرارة مرتفعة، حيث تتكون الهيدروكسيدات في كلتا الحالتين ويتحرر الهيدروجين. تحضر هيدروكسيدات هذه المجموعة بأضافة الماء الى الاكاسيد. وتعرف عملية اضافة الماء الى الاوكسيد بالاطفاء، وعندما يضاف الماء الى اوكسيد الكالسيوم تعرف العملية باطفاء الجير.



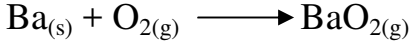
حيث يتمدد حجم المادة في هذا التفاعل ثلاثة اضعاف. ان هيدروكسيد الكالسيوم الذي يسمى الجير المطفأ يستخدم في صناعة الاسمنت، كذلك فإنه يستخدم صناعيا كقاعدة لانه ارخص من NaOH. كذلك فإن هيدروكسيد الكالسيوم يستخدم في صناعة البلاط والذي هو عبارة عن خليط من الرمل وهيدروكسيد الكالسيوم، حيث يتحول ببطء الى كربونات الكالسيوم عند امتصاصه CO₂ من الهواء. ويستخدم هيدروكسيد الكالسيوم ايضا في صناعة كربونات الصوديوم وكبريتات الكالسيوم الحامضية التي تستخدم في صناعة الورق، كذلك فإن خليط هيدروكسيد الكالسيوم وكلوريد هائيوكلوريتيه يستخدم في صناعة مساحيق الغسيل. هيدروكسيد المغنيسيوم يستخدم في صناعة معجون الاسنان، ويستخدم ايضا لتحضير عالق المغنيزيا والذي هو شراب مضاد للحموضة.

2.5.6 الاكاسيد Oxides

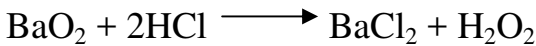
تتفاعل جميع عناصر هذه المجموعة مع الهواء باستثناء البريليوم والمغنيسيوم، حيث لا بد من تسخينهما لحصول التفاعل.



وعند احتراق الباريوم والسترونشيوم في الاوكسجين تحت ضغط عال ودرجة حرارة عالية يتكون البيروكسيد.

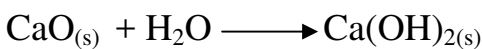


يمكن الحصول على بيروكسيد الهيدروجين من بيروكسيد الباريوم هذا بعد معاملته بحامض الهيدروكلوريك.

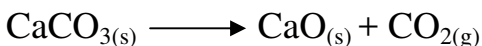


عند تسخين اوكسيد الباريوم مع الاوكسجين عند 600°C، او عند تسخين السترونشيوم عند 350°C وتحت ضغط 200 جو نحصل على البيروكسيدات . عندما يحترق المغنيسيوم في الهواء تتكون طبقة من الاوكسيد تكسي سطحه وتمنع استمرار تفاعله مع الاوكسجين.

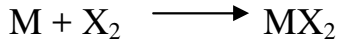
اكاسيد عناصر هذه المجموعة لها درجات انصهار عالية جدا. اوكسيد الباريوم مادة صلبة بيضاء لها درجة انصهار 2370°C، ولا يتفاعل مع الماء بسهولة. تفاعل اوكسيد المغنيسيوم مع الماء بطيء ايضا. اكاسيد العناصر الاخرى تتفاعل مع الماء بصورة اسهل ، وفي كل هذه التفاعلات تتكون الهيدروكسيدات. يكون هيدروكسيد المغنيسيوم اقل قاعدية من بقية هيدروكسيدات العناصر الاخرى. يتم تفاعل اوكسيد الكالسيوم مع الماء حسب المعادلة:



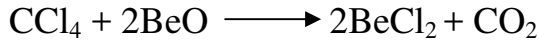
يمكن الحصول على اكاسيد هذه المجموعة عدا البريليوم وذلك بتسخين كربوناتها.



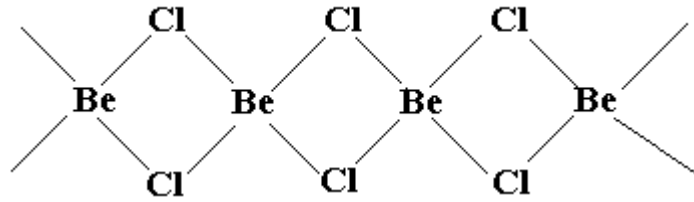
تتفاعل الفلزات القلوية الارضية مع الهالوجينات مكونة هاليدات حسب المعادلة:



فلوريد البريليوم صلب يشبه الزجاج درجة انصهاره 803°C ، وهو كثير الذوبان في الماء، ويمكن ان يحضر بالتحلل الحراري للمركب امونيوم رابع فلوريد البريليوم $(\text{NH}_4)_2[\text{BeF}_4]$ ، الذي يحضر بأضافة الامونيا الى محلول هيدروكسيد البريليوم في زيادة من حامض الهيدروفلوريك. فلوريدات العناصر الاخرى كلها صلبة ولها درجات انصهار عالية ، وتزداد درجة ذوبانها في الماء بزيادة حجم الكاتيون. كلوريد البريليوم صلب له درجة انصهار 405°C ويحضر بتفاعل رابع كلوريد الكربون مع الاوكسيد عند 800°C .



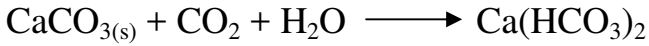
يكون بخار كلوريد البريليوم عند 75°C على هيئة جزيئات مستقيمة، وفي الحالة الصلبة بشكل سلسلة غير منتهية، وتكون كل ذرة بريليوم محاطة باربع ذرات كلور على هيئة رباعي السطوح.



فلوريد الكالسيوم الموجود في الطبيعة بشكل معدن فلوروسبار Fluorspar ، يكون عديم الذوبان في الماء، اما الكلوريد فيكون شديد الذوبان في الماء. هاليدات المغنيسيوم والكالسيوم تمتص الماء بسهولة ، اما هاليدات Sr ، Ba ، Ra فتكون غيرمائية. يستخدم CaF_2 في صناعة الموشورات المستعملة في الاجهزة الطيفية بسبب تقزحه وشفافيته.

ان كربونات الفلزات القلوية الارضية توجد على هيئة طبقات في الصخور الرملية بسبب كونها عديمة الذوبان في الماء. تترسب كربونات الكالسيوم في قيعان المحيطات على هيئة طبقات، ويمكن ان يتكون ايضا

الرخام او الحجر الجيري واشكال بلورية اخرى كلها لها التركيب CaCO_3 . ان CaCO_3 يذوب في الماء الحاووي على CO_2 ، وان المياه الجوفية هي اساسا محاليل CO_2 في الماء، لذلك فهي تذيب CaCO_3 .



وعندما تترسب الكربونات مرة اخرى تتكون الكهوف.

Sulphates

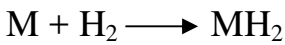
5.5.6 الكبريتات

كبريتات الفلزات القلوية الارضية اما ان تكون سهلة الذوبان في الماء، او عديمة الذوبان فيه. تقل قابلية الذوبان من كبريتات البريليوم التي تذوب بسهولة الى كبريتات الباريوم التي لا تذوب. كبريتات المغنيسيوم تحتوي على سبع جزيئات ماء $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ وتسمى ملح ابسوم Epsom Salt وتستعمل كمسهل. اما كبريتات الكالسيوم فتحتوي على جزيئين ماء $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ، وتسمى الجبس Gypsum، وعندما يزال منها الماء جزئيا تكون ما يسمى بعجينة باريس Plaster of Paris. وتستخدم كبريتات الباريوم BaSO_4 في التصوير الشعاعي بواسطة اشعة-x. ان ذوبانية BaSO_4 المنخفضة تسهل عملية اخذه في المعدة بأمان، ويقوم ايون Ba^{+2} بتثبيت اشعة-x كونه ايونا صغيرا يحتوي على عدد كبير من الالكترونات.

Other Compounds

6.5.6 مركبات اخرى

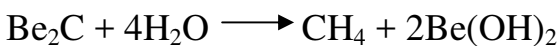
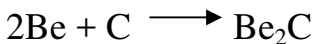
يتفاعل الكالسيوم والسترونشيوم والباريوم مع الهيدروجين بالتسخين وبمعزل عن الهواء وتتكون الهيدريدات.



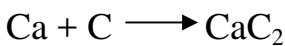
ولا يتفاعل المغنيسيوم الا بوجود ضغط عال . وتكون هيدريدات هذه المجموعة ايونية.

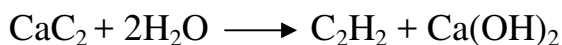
تفاعل البريليوم مع الكربون بالتسخين يكون الكاربيد Be_2C ، والذي عند ذوبانه في الماء يحرر غاز

الميثان.



اما بقية عناصر المجموعة فأنها تتفاعل مع الكربون بالتسخين مكونة كاربيدات ايضا، لكنها تحرر الاستلين عند ذوبانها في الماء.





يتفاعل المغنيسيوم مع الهاليدات العضوية لتكوين كاشف كرينيارد RMgX .

Hard Water

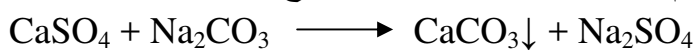
7.5.6 الماء العسر

ان بعض المياه تكون عسرة لا يرغو فيها الصابون، ويعود سبب ذلك الى وجود املاح الكالسيوم والمغنيسيوم واحيانا الحديدوز Fe^{+2} ، الذائبة على هيئة كربونات وبيكربونات. تكون العسرة على نوعين:
1- عسرة مؤقتة: وسببها وجود بيكربونات الكالسيوم او المغنيسيوم. وللتخلص منها يسخن الماء حتى الغليان ثم يترك ليبرد حيث تترسب الكربونات.



كذلك يمكن التخلص من العسرة المؤقتة بأضافة هيدروكسيد الكالسيوم حيث تترسب الكربونات.

2- عسرة دائمة: وتسمى ايضا بالعسرة غير الكربوناتيّة، وسببها وجود كبريتات او كلوريدات الكالسيوم او المغنيسيوم. وللتخلص منها تضاف كربونات الصوديوم وتحدث عملية تبادل بين الاملاح وتترسب الكربونات.



اسئلة الفصل السادس

- 1- ما هي المعادن المهمة لعناصر مجموعة الفلزات القلوية؟
- 2- لماذا يكون المغنيسيوم والبريليوم اقل نشاطا من بقية عناصر المجموعة؟
- 3- ماهي طرق تحضير عنصر المغنيسيوم؟
- 4- لماذا لا يستمر احتراق المغنيسيوم في الهواء؟
- 5- ماذا يعطي تفاعل المغنيسيوم مع الهلثيدات العضوية؟
- 6- ماذا يحدث عندما تمتص هيدروكسيدات الفلزات القلوية CO_2 من الهواء؟
- 7- لماذا يستخدم CaF_2 في صناعة الموشورات المستعملة في الاجهزة الطيفية؟
- 8- كيف تتكون الكهوف؟
- 9- لماذا تستخدم كبريتات الباريوم في التصوير الشعاعي؟
- 10- ماهو الماء العسر؟ وكيف تزال العسرة من الماء؟

الفصل السابع

Boron Group (IIIA) مجموعة البورون

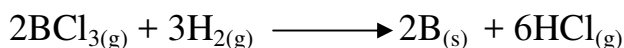
تبدى عناصر هذه المجموعة اختلافات كبيرة في الخواص، فبعضها لافلز مثل البورون، والبعض الآخر فلز مثل الألمنيوم رغم انه يبدي كثيرا من التشابه مع البورون ، وبقية عناصر هذه المجموعة فلزات. حالة الاكسدة الاكثر شيوعا هي الثلاثية الموجبة، اما حالة الاكسدة الاحادية الموجبة فهي موجودة ايضا لكل العناصر عدا البورون، وهي تكون حالة اكسدة مستقرة بالنسبة للثاليوم. وفي الجدول 1.7 بعض خواص هذه المجموعة.

جدول 1.7 بعض خواص عناصر مجموعة البورون

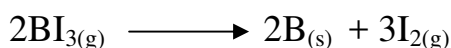
العنصر	غلاف التكافؤ	درجة الانصهار C°	درجة الغليان C°	طاقة التأين 1 kJmol ⁻¹	طاقة التأين 3 kJmol ⁻¹	نق ذري A°	نق ايوني A° M ⁺³	السالبية الكهربائية
بورون B	[He]2s ² 2p ¹	2300	2550	800	3650	-	-	2.0
المنيوم Al	[Ne] 3s ² 3p ¹	660	2500	578	2745	1.43	0.53	1.5
جاليوم Ga	[Ar] 3d ¹⁰ 4s ² 4p ¹	30	2400	579	2962	1.22	0.62	1.8
انديوم In	[Kr] 4d ¹⁰ 5s ² 5p ¹	157	2100	538	1705	1.62	0.82	1.5
ثاليوم Tl	[Xe]4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6s ² 6p ¹	303	1475	589	2880	1.70	0.92	1.5

2.7 الوجود والتحضير Occurrence and Preparation

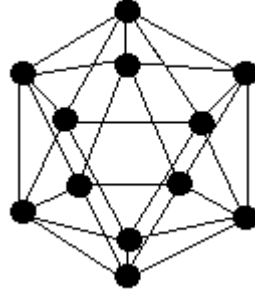
البوراكس Borax Na₂B₄O₇·10H₂O او Na₂[B₄O₅(OH)₄]·8H₂O هو المصدر الاساسي للبورون. من الصعب تحضير البورون بحالة نقية بسبب ارتفاع درجة انصهاره، ويمكن تحضيره بدرجة نقاوة 95% - 98% على شكل مسحوق، عن طريق اختزال الاوكسيد B₂O₃ بواسطة Mg، ثم غسل الناتج بمحلول NaOH ثم HCl ثم HF. كذلك يمكن الحصول على البورون بأختزال BCl₃ بغاز H₂ وبأستخدام حرارة عالية.



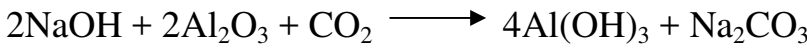
ان التجزئة الحرارية لثالث يوديد البورون تعطي البورون الحر ايضا، ويتم ذلك بتسخين اليوديد باستخدام سطح التتجستن المسخن كهربائيا، او استخدام سلك التانتالوم المسخن الى 1300°C.



ان البورون البلوري يكون خاملا جدا، اما غير المتبلور فيكون اكثر فعالية. الاشكال البلورية متكونة من وحدات B₁₂ على هيئة عشروني الوجوه Icosahedron، كل ذرة بورون فيه لها خمس ذرات اخرى متجاورة.



الالمنيوم يعتبر الفلز الاكثر انتشارا في القشرة الارضية، وهو لا يوجد بصورة حرة. فهو يوجد في صخور مثل الفلسبار Felspar والميكا Mica، واكثر مصادره المعروفة هي البوكسايت $Al_2O_3 \cdot nH_2O$ Bauxite والكريولايت Na_3AlF_6 Cryolite. للالمنيوم استعمالات عديدة، وهو معدن خفيف براق موصل جيد للحرارة والكهربائية. يفقد الالمنيوم بريقه بسبب تأكسد سطحه الخارجي بالاكسجين مكونا اوكسيد الالمنيوم الذي يكون طبقة تغطي سطح الفلز وتحميه من التآكل. والالمنيوم فلز امفوتيري يتفاعل مع الحوامض والقواعد، وهو يحضر صناعيا بالتحليل الكهربائي لخاماته وخاصة البوكسايت، حيث يذاب الاخير في محلول NaOH المركز الساخن للتخلص من الشوائب، ثم يمرر غاز CO_2 كي يتم ترسيب هيدروكسيد الالمنيوم كما في المعادلة:



يذاب $Al(OH)_3$ بعد ان يفصل، في منصهر الكريولايت Na_3AlF_6 ويحلل المنصهر كهربائيا بين درجتي $800-1000^\circ C$. تتكون خلية التحليل من الحديد المبطن بالكربون (القطب السالب)، وتوجد قطع من الكرافيت متدلالية الى داخل الخلية (القطب الموجب). عند توصيل التيار الكهربائي يتجمع الالمنيوم الحر عند القطب السالب، وعند القطب الموجب يتحرر الاوكسجين الذي يتحد مع الكرافيت مكونا اول اوكسيد الكربون، الذي يتأكسد بالهواء الجوي مكونا ثاني اوكسيد الكربون.

الجاليوم والاندسيوم والثاليوم توجد بكميات قليلة في خامات الزنك والرصاص والكادميوم. وكذلك في الخامات التي تحتوي على الالمنيوم مثل البوكسايت. ويحصل على هذه العناصر الثلاثة بواسطة التحليل الكهربائي لمحاليل املاحهم. Ga و In عناصر هشة لونها ابيض وفعالة تذوب بسهولة في الحوامض. اما بالنسبة للثاليوم فهو يذوب ببطء في حامض الكبريتيك او الهيدروكلوريك.

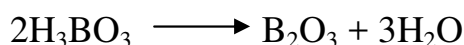
يستعمل الجاليوم في صناعة اشباه الموصلات، كذلك يستعمل بشكل GaAs في صناعة الادوات الصلبة. الانديوم يستعمل كمثبت للمواد الصلبة، وفي صناعة المساند. الثاليوم يستعمل في صناعة انواع خاصة من الزجاج، ومركبه Tl_2SO_4 يستعمل في صناعة سموم القوارض. يسمى الثاليوم بالتكافؤ الاحادي الثالوز Thallous وبالتكافؤ الثلاثي يسمى ثاليك Thallic.

3.7 المركبات Compounds

1.3.7 الاكاسيد والحوامض الاوكسجينية والهيدروكسيدات

Oxides , Oxoacids and Hydroxides

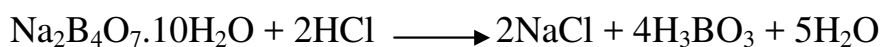
ان اكاسيد البورون حامضية ولها اهمية كبيرة، وهي تتكون من وحدات مثلثية مستوية من BO_3 ، مع ظهور وحدات رباعية السطوح BO_4 في بعض الاحيان. الاوكسيد الرئيسي للبورون B_2O_3 يحضر بواسطة التسخين الشديد لحامض البوريك H_3BO_3 والذي يمكن كتابته صيغته بالشكل $B(OH)_3$.



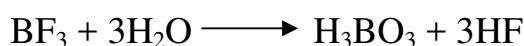
ويمكن الحصول على بلورات الاوكسيد بواسطة الازالة البطيئة للماء من حامض البوريك. ان التسخين الهين لحامض البوريك يؤدي الى تكوين حامض الميتابوريك.



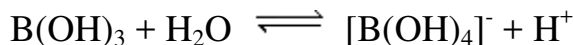
ان صهر حامض البوريك يكون الاوكسيد B_2O_3 كمادة زجاجية، ويذيب هذا المنصهر الاكاسيد الفلزية ليعطي زجاج البورات. البايركس Pyrex ، وانواع الزجاج المماثلة هي بوروسليكات. عند اذابة البوراكس (بورات الصوديوم) في محلول مائي لحامض الهيدروكلوريك تتكون بلورات حامض البوريك.



ويمكن تحضير حامض البوريك من التحلل المائي لهاليدات او هيدريدات البورون.

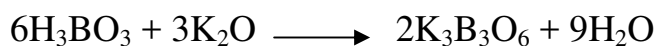


حامض البوريك والذي يسمى حامض الاورثوبوريك، حامض ضعيف جدا (pK_a 9.2) وهو حامض احادي القاعدية. الحامض متوسط الذوبان في الماء، وتزداد قابلية ذوبانه بزيادة درجة الحرارة. يسلك الحامض كمكتسب الكتروني وليس كواهب بروتوني.

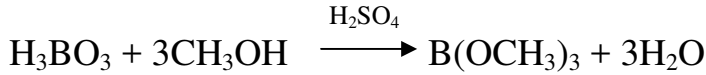


للحامض تركيب طبقي Layer Structure يتكون من وحدات مكررة $B(OH)_3$ ، حيث ترتبط الجزيئات مع بعضها بواسطة روابط هيدروجينية.

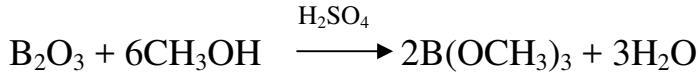
املاح حامض البوريك تسمى البورات، ومن اهمها بالاضافة الى بورات الصوديوم، بورات البوتاسيوم المائية $KB_5O_8 \cdot 4H_2O$ ، بورات الكالسيوم اللامائية CaB_2O_4 وبورات البوتاسيوم اللامائية $K_3B_3O_6$. يمكن تحضير البورات بصهر اوكسيد الفلز مع حامض البوريك.



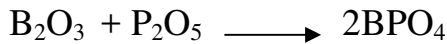
يتفاعل الحامض مع الكحول بوجود حامض الكبريتيك، حيث تحصل عملية احلال للبورون محل هيدروجين الكحول مكونا ثالث ميثوكسي البورون.



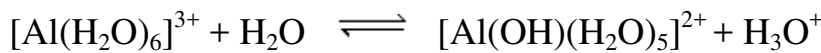
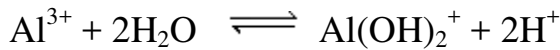
او كسيد البورون يتفاعل مع الكحول ويعطي نواتج حامض البوريك نفسها.



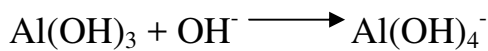
ويتفاعل او كسيد البورون مع خامس او كسيد الفسفور مكونا فوسفات البورون غير الذائبة في الماء.



اما البيروكسوبرات، فأن بيروكسوبرات الصوديوم تحضر بتفاعل حامض البوريك وبيروكسيد الصوديوم. كما ذكرنا فأن اكايد البورون حامضية، اما اكايد الالمنيوم والجاليوم فهي امفوتيرية، و اكايد الالنيوم والثاليوم قاعدية. يوجد او كسيد الالمنيوم بشكليين هما $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ و $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ولهما تراكيب مختلفة. الشكلان α و γ يحضران بواسطة تسخين الاكاسيد المائية عند 1000°C و 450°C على التوالي. يتكون الاوكسيد Al_2O_3 ، عندما يحترق الالمنيوم في الهواء. تكون اكايد الالمنيوم مايعرف بالاحجار الكريمة ومنها الياقوت الاحمر والازرق والاصفر. ان وجود اكايد الفلزات هو الذي يؤدي الى ظهور هذه الالوان. ايون Al^{3+} صغير الحجم عالي الشحنة يتحلل مائيا حسب المعادلات:

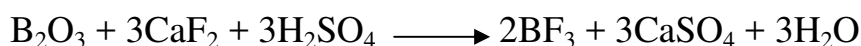


يترسب الهيدروكسيد $\text{Al}(\text{OH})_3$ عند اضافة قاعدة الى محلول يحتوي على ايونات Al^{3+} . ولهذا الهيدروكسيد صفات امفوتيرية، فعند اضافة زيادة من القاعدة يذوب الهيدروكسيد مكونا الومينات القاعدة المضافة.



يتكون $\text{Al}(\text{OH})_3$ بواسطة امرار CO_2 في محلول الومينات الصوديوم NaAlO_2 . عند تسخين هيدروكسيد الالمنيوم الى درجة حرارة عالية يفقد الماء ويتكون Al_2O_3 والذي يسمى بالالومينا Alumina . الجاليوم والالنيوم يشبهان الالمنيوم من حيث التفاعل مع الاوكسجين، ويكون الجاليوم الاكاسيد والهيدروكسيديت التالية Ga_2O_3 ، $\text{GaO}(\text{OH})$ و $\text{Ga}(\text{OH})_3$. هيدروكسيد الجاليوم يشبه هيدروكسيد الالمنيوم، فهو امفوتيري يذوب في الحوامض والقواعد. الالنيوم يكون او كسيد وهيدروكسيد واحد. الثاليوم يكون او كسيديا واحدا هو Tl_2O_3 الاسود.

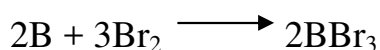
هاليدات البورون مركبات تساهمية. BF_3 غاز عديم اللون ذو رائحة لاذعة لاذعة درجة غليانه -101°C ، يحضر بتسخين B_2O_3 مع CaF_2 او NH_4BF_4 ، وحامض H_2SO_4 المركز، حسب المعادلة:



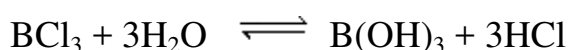
يتحلل هذا الهاليد جزئيا فقط بواسطة الماء، حسب المعادلة:



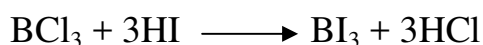
ثالث كلوريد البورون BCl_3 ، وثالث بروميد البورون BBr_3 سوائل عديمة اللون درجات غليانها 12°C و 90°C على التوالي، تحضر بالتفاعل المباشر مع Cl_2 و Br_2 ، وعند درجات حرارة عالية، حسب المعادلات:



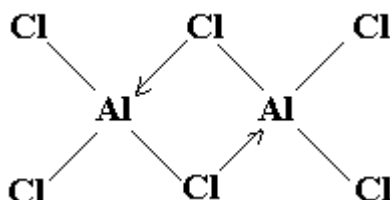
وهما يكونان دخانا في الهواء الرطب ، ويتحللان بواسطة الماء بعنف، حسب المعادلة:



ثالث يوديد البورون BI_3 مادة صلبة بيضاء درجة انصهارها 43°C يحضر بالتسخين الشديد ليوديد الهيدروجين مع ثالث كلوريد البورون.



البورون يختلف عن بقية عناصر المجموعة في انه يكون هاليدات بصيغة B_2X_4 فيها اواصر B-B. الهاليدات Br ، Cl ، F و I معروفة لكل العناصر الباقية في هذه المجموعة باستثناء واحد. كلوريد الالمنيوم المائي $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ يحضر كبلورات بتفاعل الالمنيوم مع حامض الهيدروكلوريك المركز، وعند تسخين هذه البلورات المائية الى درجة 178°C نحصل على الصيغة Al_2Cl_6 كغاز له التركيب التالي:

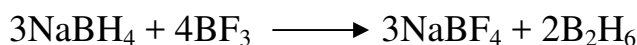


للتاليوم الكلوريد TCl_3 ، والبروميد TBr_3 ، والايوديد TI_3 . ويحضر المركب الاخير بأضافة اليود الى ايوديد الثالوز وهو في حقيقته ثلاثي ايوديد الثاليوم $(\text{I}) \text{TI}_3^+$. فلوريدات عناصر Al ، Ga و In ايونية وهي مواد صلبة غير متطايرة وذات درجات انصهار عالية، وهي تحضر بواسطة فلورة العنصر او احد مركباته. اما

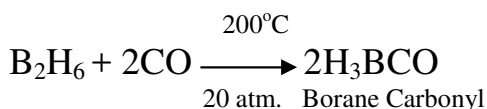
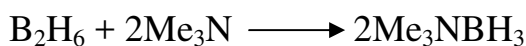
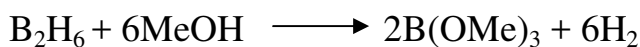
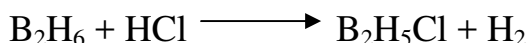
الكلوريدات والبروميديات واليوديدات فتكون درجة انصهارها اوطأ ولها تراكيب طبقية ودايمرية، وتحضر بواسطة اتحاد العناصر مع بعضها. تحضر هاليدات الالمنيوم الاحادية من تفاعل الهاليدات الثلاثية مع العنصر عند 1000°C ثم التبريد بشدة. يحضر كلوريد الجاليوم الاحادي بالتحلل الحراري لثالث كلوريد الجاليوم عند 1100°C ولكنه لم يفصل بصورة نقية لحد الان. ثاني كلوريد الجاليوم يحضر بتسخين الهاليد الثلاثي مع العنصر عند 180°C. فلوريد الثاليوم (I) كثير الذوبان في الماء، اما الهاليدات الاخرى فقليلة الذوبان.

3.3.7 الهيدريدات Hydrides

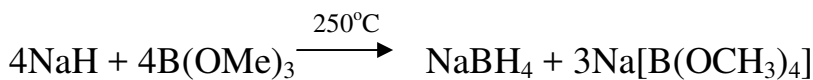
للبرون الكثير من مركبات الهيدريدات تسمى البورينات Boranes اهمها B_2H_6 ، B_4H_{10} ، B_9H_{15} ، $B_{10}H_{14}$ و $B_{20}H_{16}$. B_2H_6 يسمى الدايبورين Diborane وهو غاز عديم اللون درجة غليانه $-90^\circ C$ يشتعل تلقائيا ويتحلل بالماء الى H_2 و $B(OH)_3$. يحضر الدايبورين من تفاعل بوروهيدريد الصوديوم $NaBH_4$ مع BF_3 حسب المعادلة:



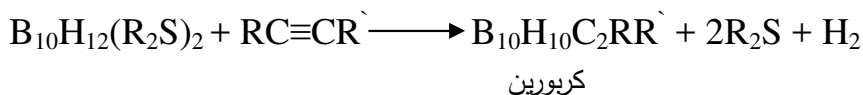
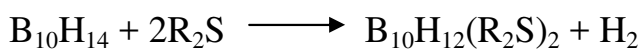
لدايبورين تفاعلات عديدة منها :



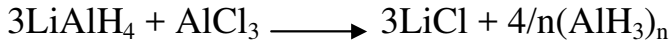
بوروهيدريد الصوديوم مادة بيضاء غير متطايرة تذوب في الماء، ويعتبر من الاملاح المهمة، ويحضر بتسخين هيدريد الصوديوم مع ثلاثي مثيل بورات في رباعي هيدروفيوران، تحت ضغط، حسب المعادلة:



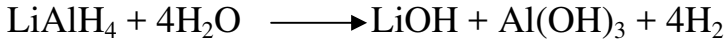
من البورينات الاعلى (الديكابورين-14) $B_{10}H_{14}$ وهو مادة صلبة درجة انصهارها $99^\circ C$ مستقر في الهواء ويتحلل ببطء فقط بواسطة الماء. يحضر بتسخين B_2H_6 عند درجة حرارة $100^\circ C$. ان فعالية هيدريدات البرون تقل بزيادة ذرات البرون. الكربورينات Carboranes، تحضر مثلا من الديكابورين-14 حسب المعادلة:



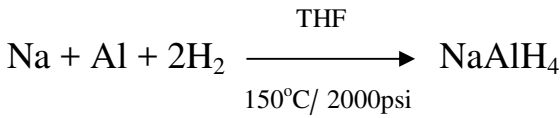
هيدريد الالمنيوم يمكن الحصول عليه كمونمر ودايمر عند تبخير الالمنيوم ببطء في الهيدروجين. ويحضر بتأثير كلوريد الالمنيوم على رباعي هيدريدوالومينات الليثيوم LiAlH_4 كمايلي:



يتحلل LiAlH_4 بالماء حسب المعادلة:



رباعي هيدريدو الومينات الصوديوم NaAlH_4 يحضر بالتفاعل المباشر بين الصوديوم والالمنيوم والهيدروجين عند 150°C وتحت ضغط في رباعي هيدروفيوران.



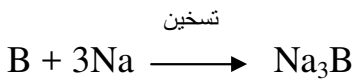
يمكن الحصول على المركبات LiMH_4 حيث $\text{M} = \text{Ga}, \text{In}$ أو Tl عند درجات حرارة منخفضة، بتفاعلات تشبه تفاعلات رباعي هيدريدو الومينات. هيدريد الجاليوم غير ثابت، اما الهيدريدات البسيطة للاندسيوم والثاليوم فلم تحضر لحد الان.

Borides

البوريدات

4.3.7

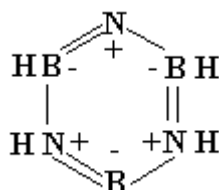
عندما يتحد البورون مع الفلزات التي سالبيتها الكهربائية اقل من سالبيةه ، تتكون مركبات يطلق عليها البوريدات . بوريدات العناصر مواد صلبة جدا ولها درجات انصهار عالية. يحضر معظمها بأختزال اوكسيد العنصر بواسطة مزيج من كاربيد البورون والكربون ، ويمكن ان تحضر بالتفاعل المباشر للعناصر، مثل تفاعل الصوديوم مع البورون.



كذلك يمكن ان تحضر البوريدات بواسطة تأثير الصوديوم على خليط من اوكسيد الفلز وحامض البوريك . من الامثلة على البوريدات AlB_2 ، TiB_2 ، CrB_2 ، CaB_6 و LaB_6 .

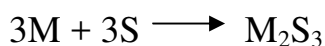
نتريد البورون $(BN)_n$ يحضر بواسطة تأثير الامونيا على البورون عند $1000^\circ C$ ، ويحضر ايضا بواسطة امرار النيتروجين فوق مزيج من ثلاثي اوكسيد البورون والكربون عند درجة حرارة عالية نسبيا، وايضا بواسطة تسخين البوراكس مع كلوريد الامونيوم. اما بقية عناصر المجموعة، فأن الالمنيوم فقط، يتفاعل مباشرة مع النيتروجين عند $750^\circ C$.

من مركبات البورون الاخرى ، البورازين Borazine الذي له تركيب مبين بالشكل وهو يشبه تركيب البنزين ولكنه اكثر فعالية منه.



Borazine

تتفاعل عناصر المجموعة مع الكبريت بالتسخين مكونة الكبريتيدات.



كذلك تكون العناصر Al، Ga، In و Tl ايونات مائية ذات عدد تناسقي سداسي $[M(H_2O)_6]^{3+}$. وتكون مركبات قابلة للذوبان في الماء مثل الكبريتات والنترات والبركلورات، ومركبات قليلة الذوبان في الماء مثل الفوسفات. كذلك فأنها تكون الكوكسيدات Alkoxides اهمها الكوكسيدات الالمنيوم $(RO_3)Al$. يمكن للالمنيوم ان يتبلور بواسطة التبخير البطيء من المحاليل المائية الحاوية على الكبريتات وكاتيونات ذات شحنة احادية موجبة، ويعطي مادة تسمى الشب Alums. وهي عبارة عن املاح مزدوجة صيغتها $MM(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ ، حيث تمثل M كاتيون احادي الشحنة مثل NH_4^+ ، Na^+ او K^+ ، و M^- كاتيون ثلاثي الشحنة مثل Al^{3+} ، Cr^{3+} ، Mn^{3+} او Fe^{3+} . انواع الشب المحنوية على الالمنيوم تسمى شب الالمنيوم. يستخدم الشب في تصفية المياه بعد سحقه ورشه على الماء، حيث تتكون طبقة جلاتينية تسحب معها الرواسب والشوائب الى الاسفل عند نزولها فيصفي الماء.

اسئلة الفصل السابع

- 1- هل تمتلك عناصر هذه المجموعة نفس الصفات الكيمياوية؟
- 2- ماهي طرق تحضير البورون؟ وضح الاجابة بالمعادلات.
- 3- ماهي مصادر عناصر الجاليوم والانديوم والثاليوم في الطبيعة؟
- 4- كيف يحضر حامض البوريك؟ وضح ذلك بالمعادلات.
- 5- ماهي اشكال اوكسيد الالمنيوم؟ وكيف يحضر كل شكل؟
- 6- كيف يحضر بوروهايدريد الصوديوم NaBH_4 ؟
- 7- ماهو الكربورين؟
- 8- ماهو البورازين؟ ارسم تركيبه الكيمياوي.
- 9- هل تكون عناصر هذه المجموعة ايونات مائية؟ اذكر صيغتها الكيمياوية ان وجدت.
- 10- ماهو الشب؟ وماهو تركيبه الكيمياوي؟ وكيف يستعمل في تصفية المياه؟

الفصل الثامن

مجموعة الكربون (IVA) Carbon Group

تظم هذه المجموعة بالإضافة الى الكربون، السليكون، الجرمانيوم، القصدير والرصاص. لكل عناصر هذه المجموعة العدد التأكسدي +4، بالإضافة الى ان لها العدد التأكسدي الثنائي الموجب. وفي الجدول 1-8 بعض خواص هذه المجموعة.

جدول 8 - 1 بعض خواص عناصر مجموعة الكربون

العنصر	غلاف التكافؤ	درجة الانصهار C°	درجة الغليان C°	طاقة التأين ¹ kJmol ⁻¹	طاقة التأين ⁴ kJmol ⁻¹	نق ذري A°	نق ايوني A° M ⁺²	السالبية الكهربائية
كربون C	[He]2s ² 2p ²	>3550	4827	1086	6220	0.77	-	2.5
سليكون Si	[Ne] 3s ² 3p ²	1410	2355	786	4350	1.17	-	1.8
جرمانيوم Ge	[Ar] 3d ¹⁰ 4s ² 4p ²	937	2830	760	4420	1.22	-	2.0
قصدير Sn	[Kr] 4d ¹⁰ 5s ² 5p ²	232	2260	707	3930	1.40	0.93	1.7
رصاص Pb	[Xe]4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6s ² 6p ²	327	1744	715	4080	1.75	1.18	1.6

2.8 الوجود والتحضير Occurrence and Preparation

ان مركبات الكربون هي من اكثر المركبات الموجودة باستثناء الهيدروجين، واغلب مركبات الكربون عضوية. يوجد الكربون في جميع انسجة النباتات والحيوانات متحدا مع الهيدروجين والاكسجين. ويوجد في الفحم والبتترول على هيئة هيدروكربونات. وفي الغلاف الجوي يوجد متحدا مع الاوكسجين مكونا ثاني اوكسيد الكربون. ويوجد الكربون ايضا في الصخور. اما على هيئة حرة فيوجد على هيئة ماس وجرافيت.

يختلف الماس عن الجرافيت في الصفات الكيماوية والفيزيائية، فالماس اكثر كثافة من الجرافيت، حيث ان كثافة الاول 3.15 gm/cm³، والثاني 2.222 gm/cm³. كل ذرة كربون في الماس ترتبط باربع ذرات كربون قريبة اخرى، اما في الجرافيت فان كل ذرة كربون ترتبط بثلاث ذرات كربون قريبة اخرى، وبما ان كل ذرة كربون لها اربعة الكترونات تكافؤ، وهي مرتبطة فقط بثلاث ذرات اخرى، فتوجد هنالك زيادة الكترونية اكثر مما يكفي لتكوين اواصر احادية. في تركيب الماس وكما ذكرنا تكون كل ذرة كربون مرتبطة باربع ذرات اخرى وكل ذرة من هذه الذرات بدورها مرتبطة باربع ذرات اخرى، وتكون النتيجة تركيب متراص ثلاثي الابعاد، لذلك فالماس صلب جدا وله درجة انصهار عالية تبلغ 3550°C. ويتمتع الماس بمعامل انكسار عال كما انه غير موصل

للتيار الكهربائي. اما بالنسبة للكرافيت فأن تركيبه يشبه الصفائح المترابطة مع بعضها بواسطة روابط فاندرفالز. وله لون رمادي ولمعان فلزي باهت، ودرجة انصهاره عالية، ويكون صلبا ولينا، وهو موصل للكهرباء. ان سبب الليونة يعود الى ضعف الترابط بين الصفحات التي يتكون منها، وان ضعف الترابط هذا يسمح للطبقات ان تنزلق على بعضها البعض. اما درجة الانصهار العالية للكرافيت فتعود الى قوة الرابطة التساهمية داخل الصفائح. وبالإمكان تحويل الكرافيت الى ماس عن طريق الضغط ودرجة الحرارة العاليتين. يمكن للكرافيت ان يُدخل بعض الجزيئات او الايونات بين الصفائح وتسمى هذه المواد بالمواد المقحمة، حيث تزداد المسافة بين الصفائح. يمكن انتاج الياف قوية جدا من الكرافيت بواسطة التهشم الحراري عند 1500°C ، ويمكن ايضا انتاج اشكال اخرى من الكرافيت مثل المطاط الاسفنجي Foams والشعيرات الكربونية Whiskers والرقاقات الكربونية Foils. ان مسحوق الكرافيت الناعم يمتلك مساحات سطحية كبيرة وتكافؤا مشبعا جزئيا يمكن ان يمتص وبسهولة الغازات والمواد المذابة في المحاليل.

السليكون يلي الاوكسجين من حيث انتشاره في الطبيعة ، حيث يوجد في انواع كثيرة من معادن السليكات، كذلك يوجد بشكل كوارتز SiO_2 . وهو اكثر فعالية من الكربون ولا يذوب في الحوامض الا في مزيج من HNO_3 و HF . يحصل على السليكون تجاريا بأختزال SiO_2 مع الكربون او CaC_2 في فرن كهربائي. يستعمل السليكون في صناعة اشباه الموصلات، كذلك تستعمل رقائق السليكون ذي النقاوة العالية في صناعة الخلايا الشمسية التي تستعمل في سفن الفضاء.

الجرمانيوم من العناصر النادرة ، اكتشف عام 1886، وهو اكثر فعالية من السليكون ويذوب في حامض H_2SO_4 و HNO_3 المركزين. يحضر الجرمانيوم بأختزال GeO_2 بالكربون والهيدروجين. ويستخدم في صناعة اشباه الموصلات.

القصدير يوجد في شكلين الابيض β بيتا وفيه تكون كل ذرة قصدير متصلة بست ذرات مجاورة، مكونة ثماني السطوح مشوه، اما الشكل الثاني للقصدير فهو القصدير الرمادي. ان المسافة Sn-Sn في القصدير الابيض تكون اكبر من تلك التي تكون للقصدير الرمادي. الشكل المستقر من القصدير فوق 13°C هو القصدير الابيض. يوجد القصدير في معدن الكاسترايت Cassiterite SnO_2 ممزوجا مع الرمل والطين والجرانيت. يحصل على القصدير بأختزال اوكسيده او كبريتيده مع الكربون. يستعمل القصدير في صناعة السبائك مثل سبيكة البرونز Bronze التي هي عبارة عن قصدير ونحاس، وغيرها. يستعمل القصدير ايضا في صناعة حاويات الاطعمة والمشروبات.

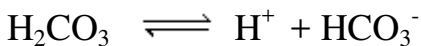
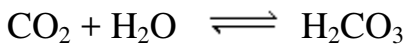
الرصاص يوجد بصورة رئيسية على شكل غالينا PbS Galena. ويمكن الحصول عليه بأختزال اوكسيده او كبريتيده بالكربون. يستخدم الرصاص في صناعة السبائك مثل سبيكة الرصاص والقصدير والانتيمون. كذلك يستخدم في صناعة بطاريات الخزن. مركباته سامة لذلك توقف استعمال الرصاص في صناعة انابيب المياه بسبب التكون البطيء لهيدروكسيد الرصاص القليل الذوبان في الماء.

3.8 المركبات Compounds

1.3.8 الاكاسيد Oxides

من اكاسيد الكربون المهمة غاز اول اوكسيد الكربون CO وهو غاز سام عديم اللون درجة غليانه 190°C ، يتكون بحرق الكربون في كمية محدودة من الاوكسجين. ويحضر صناعيا بواسطة اختزال ثاني اوكسيد الكربون بالكوك عند درجة حرارة 800°C . ويتكون الغاز ايضا في دخان المحركات. لا يذوب CO في الماء تحت الظروف الاعتيادية. عندما يسخن CO مع العناصر الانتقالية يسلك كليكاند وتتكون مركبات الكربونيلات. ان طبيعة الغاز السمية تأتي من تكوينه مركب ثابت مع Fe الهيموجلوبين مما يمنعه ان يقوم بنقل الاوكسجين.

ثاني اوكسيد الكربون CO_2 يوجد في الهواء الجوي بنسبة تصل الى حوالي 0.03% حجم، ويوجد ايضا في الغازات البركانية، كذلك فإنه يتحرر من عمليات التخمر المختلفة، ومن عمليات احتراق الكربون او مركباته. يحضر CO_2 في المختبر بتأثير الحرارة او الحوامض على الكربونات. يتسامى CO_2 الصلب (الثلج الجاف) عند درجة 78°C ، وهو يستعمل في التبريد. الغاز قليل الذوبان في الماء والجزء الذائب يكون حامض الكربونيك، الا ان هذا الحامض لم يتم فصله، وتدل التجارب على انه يتبقى حوالي 99% من CO_2 غير ذائب. ان حامض الكربونيك H_2CO_3 يمكن ان يتحلل الى H^+ وايون البيكربونات، وبذلك فإنه توجد حالتا اتزان في الوقت نفسه:



اوكسيد السليكون SiO_2 يطلق عليه السليكا ويوجد بشكلين وهما الكوارتز Quartz والكرستوبالايث Cristobalite. في كل هذه الاشكال يتواجد السليكون مرتبطا بأربع ذرات اوكسجين بشكل رباعي السطوح. يمكن تحويل الكوارتز والكرستوبالايث كل منهما الى الاخر بواسطة التسخين، الا ان هذه العمليات تكون بطيئة يحدث فيها كسر واعادة تكوين للاواصر. عند تبريد منصهر السليكا SiO_2 ببطء يتكون الزجاج، الذي هو عبارة عن جزيء ضخم متكون من SiO_4 رباعي السطوح ويفتقر الى ترتيب له بعد طويل المدى، ولكن يتألف من نظام مشوه يتكون اما من سلاسل او صفائح او وحدات ثلاثية الابعاد. جل السليكا Silica gel يتكون من اضافة حامض الى محلول مائي لسليكات الصوديوم، بعد تجفيفه الى ان يتبقى نسبة قليلة من الماء. وبسبب النسبة العالية للمساحة السطحية : الوزن، فهو عامل تجفيف جيد ومحفز ايضا.

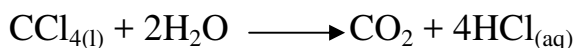
ثاني اوكسيد الجرمانيوم GeO_2 له تركيب يشابه تركيب السليكا وهو اقل حامضية منه. SnO_2 له صفات امفوتيرية، اما PbO_2 فهو اكثر قاعدية منه. يمكن تحضير ثاني اوكسيد القصدير بسهولة بواسطة اكسدة الفلز، اما ثاني اوكسيد الرصاص فيحتاج الى عامل مؤكسد قوي. ثاني اوكسيد القصدير جديد التحضير

يذوب في معظم الحوامض، اما ثاني اوكسيد الرصاص فلا يبدي اي صفات قاعدية. المعقدات $K_2[Sn(OH)_6]$ و $K_2[Pb(OH)_6]$ تتبلور من محاليل ثنائي الاوكسيدات في المحاليل المائية لهيدروكسيد البوتاسيوم. اما بالنسبة للاكاسيد الاحادية ، فيحضر احادي اوكسيد الجرمانيوم بأزالة الماء من المحلول المائي الاصفر المحضر بتأثير محلول الامونيا المائي على ثنائي الكلوريد. احادي اوكسيد القصدير يحضر بالتحلل الحراري لاوكزالات القصدير SnC_2O_4 وهو حساس جدا للاكسدة. احادي اوكسيد الرصاص يوجد على شكلين الاحمر والاصفر، وينتج من تسخين الفلز في الهواء فوق $550^\circ C$. كل الاوكسيدات الثلاثية امفوتيرية. يوجد اوكسيد اخر للرصاص هو Pb_3O_4 والذي يسمى الرصاص الاحمر، ويحضر بواسطة تسخين الاوكسيد الاحادي في الهواء عند $450^\circ C$ وهو يحتوي على كلا الايونين $Pb(II)$ و $Pb(IV)$.

لا يوجد للعناصر هيدروكسيدات حقيقية ، اما نواتج التحلل المائي للهاليدات مثلا، فهي اكاسيد مائية. تؤدي الاضافة التدريجية من قاعدة الى املاح القصديروز Sn^{+2} الى ترسيب مادة صلبة بيضاء توصف عادة بهيدروكسيد القصديروز $Sn(OH)_2$ ، تذوب عند اضافة زيادة من القاعدة ويتكون ايون القصديريت Stannite ion الذي يكتب بالصيغتين $[Sn(OH)_3]^-$ و $[HSnO_2]^-$. وعندما تضاف قاعدة الى محاليل القصديريك Sn^{+4} يتكون راسب ابيض من $Sn(OH)_4$ او اكثر احتمالا اوكسيديا مماها هو $SnO_2 \cdot xH_2O$ ، يذوب في زيادة من القاعدة ليعطي ايون القصديرات Stannate ion الذي يكتب عادة $[Sn(OH)_6]^{2-}$ أو $[SnO_3]^{2-}$ ، ويسمى الايون المعقد SnS_3^{2-} ثيوقصديرات Thiostannate. $HPbO_2^-$ أو $Pb(OH)_3$ يسمى ايون الرصاصيت Plumbite ion. يذوب PbO_2 مكونا رصاصات Plumbate مثل PbO_4^{4-} ، PbO_3^{2-} و $Pb(OH)_6^{2-}$.

2.3.8 الهاليدات Halides

يكون الكربون هاليدات رباعية مثل CCl_4 درجة غليانه $76^\circ C$ ، CF_4 درجة غليانه $-128^\circ C$ ، CBr_4 درجة انصهاره $39^\circ C$ و CI_4 درجة انصهاره $171^\circ C$ ، وهي تختلف عن بقية هاليدات المجموعة. CCl_4 و CF_4 يكونان غير ثابتين تجاه التحلل المائي، الذي يحصل حسب المعادلة:

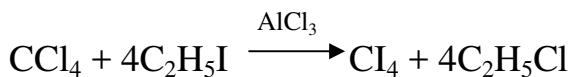
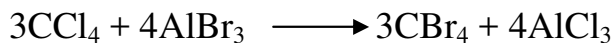


الفيونات Freons هي كلوروفلور-كربون او -هيدروكربون، تحضر بواسطة الاحلال الجزئي للكلور في المركبات المكورة المطابقة بواسطة ثلاثي فلوريد الانتيمون بوجود خماسي كلوريد الانتيمون. وهي مركبات خاملة متطايرة وغير سامة، وتستعمل في اجهزة التبريد. من البلاستيكات المهمة التي تحضر من مركبات الكلوروفلورو، متعدد رابع فلوريد الاثلين الذي يطلق عليه التفلون Teflon هو عبارة عن مادة صلبة بيضاء

ثابتة الى درجة 300°C. رابع كلوريد الكربون CCl₄ مذيّب واسع الانتشار يحضر بواسطة كلورة ثاني كبريتيد الكربون.



اما رابع بروميد الكربون ورابع يوديد الكربون فيحضران حسب المعادلات:



كلوريد الكربونيل (الفوسجين) COCl₂ غاز سام عديم اللون درجة غليانه 8°C يحضر بأضافة الكلور الى CO في ضوء الشمس او بوجود الفحم المنشط.

يعرف للسليكون الكثير من الفلوريدات والكلوريدات. فرباع فلوريد السليكون غاز درجة غليانه -86°C،

ويحضر حسب التفاعل التالي:



وهو يتحلل جزئيا بالماء. رابع كلوريد السليكون يحضر بتأثير الكلور على السليكون، وهو يتحلل كلياً بالماء. يمكن الحصول على الهاليدات SiCl₂ و SiF₂ بتأثير الهاليدات الرباعية على السليكون عند 1200°C وهي غير ثابتة ويمكن ان تتبلر الى نواتج حلقيه عند التبريد.

تتشابه هاليدات الجرمانيوم الرباعية مع هاليدات السليكون، والهاليدات الثنائية عبارة عن مواد صلبة مستقرة.

رابع كلوريد القصدير درجة غليانه 114°C ويحضر من تفاعل العنصر مع الكلور، اما ثاني كلوريد القصدير، فدرجة انصهاره 246°C ، ويحضر بتفاعل العنصر وكلوريد الهيدروجين، وكلاهما يتحلل جزئيا في الماء. رابع فلوريد القصدير يحضر بتفاعل الكلوريد وفلوريد الهيدروجين، يتسامى عند 700°C وهو مستقر حراريا. ثاني فلوريد القصدير يذوب بسهولة في الماء.

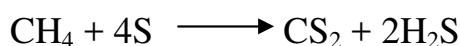
رابع فلوريد الرصاص يتشابه تركيبيا مع رابع فلوريد القصدير وهو غير مستقر حراريا، ويحضر من تفاعل الفلور مع مركبات الرصاص. ثاني فلوريد الرصاص قليل الذوبان في الماء. رابع كلوريد الرصاص يحصل عليه كسائل زيتي من تفاعل حامض الكبريتيك المركز البارد مع الملح (NH₄)₂[PbCl₆]، وهو يتجمد عند -19°C ويتحلل في الماء . ثاني كلوريد الرصاص مادة صلبة بيضاء قليلة الذوبان في الماء. لا توجد مركبات رابع بروميد ولا رابع ايوديد الرصاص.

3.3.8 الهيدريدات Hydrides

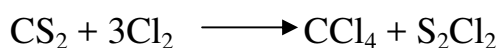
ان هيدريدات عناصر المجموعة عدا الكربون، غازات عديمة اللون. السائلين الاحادي Mono Silane SiH_4 غاز يلتهب تلقائيا ويحضر بتأثير LiAlH_4 على SiO_2 عند درجة حرارة $150 - 170^\circ\text{C}$ ، ورغم كون SiH_4 مستقرا في الماء والحوامض المخففة الا انه يتحلل بسرعة في المحاليل القلوية مكونا السليكات SiO_2 والهيدروجين. كذلك فقد حضرت هيدريدات للجرمانيوم والقصدير. يمكن تحضير مزيج من الهيدريدات مثل H_3SiGeH_3 . لم يشخص اي هيدريد للرصاص. من المركبات التي لها اهمية عضوية كبيرة هي السيلينات المعوضة بمجاميع عضوية.

4.3.8 الكبريتيدات Sulphides

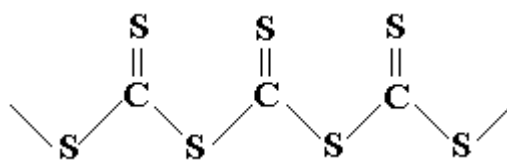
ثاني كبريتيد الكربون CS_2 سائل سام متطاير درجة غليانه 46°C له لون اصفر شاحب وهو لا يذوب في الماء، وله قابلية اشتعال عالية في الهواء . يحضر CS_2 بتفاعل بخار الكبريت مع الميثان فوق الالومينا عند درجة حوالي 700°C حسب المعادلة:



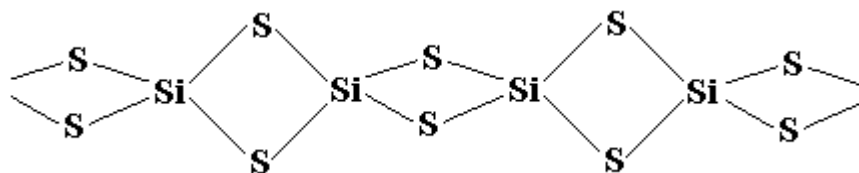
ويحضر ايضا بتسخين الفحم في بخار الكبريت عند 900°C ، ويستعمل CS_2 بتحضير رابع كلوريد الكربون تجاريا حسب المعادلة:



يتبلر CS_2 تحت ضغوط عالية مكونا مادة صلبة سوداء لها التركيب التالي:



ثاني كبريتيد السليكون صلب عديم اللون، يحضر بتسخين السليكون في بخار الكبريت، وله التركيب التالي:

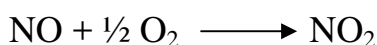
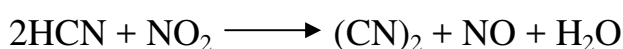


ثاني كبريتيد الجرمانيوم وثاني كبريتيد القصدير يتكونان عند امرار كبريتيد الهيدروجين في محاليل مائية حامضية لمركبات الجرمانيوم (IV) والقصدير (IV) على التوالي. يمكن الحصول على احادي كبريتيد الجرمانيوم والقصدير والرصاص بترسيبهم من محاليل قاعدية.

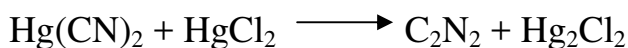
Cyanogen and its Derivatives

5.3.8 السيانوجين ومشتقاته

ان السيانوجين C_2N_2 غاز سام قابل للاشتعال درجة غليانه $-21^{\circ}C$ وهو مستقر. يمكن الحصول على السيانوجين بأكسدة غاز HCN وبأستعمال NO_2 كحافز.



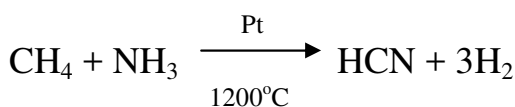
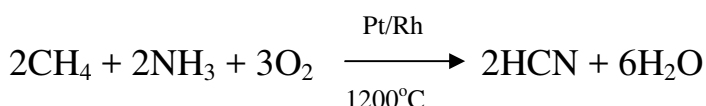
ويحضر ايضا بتفاعل سيانيد الزئبق (II) مع كلوريد الزئبق عند $300^{\circ}C$.



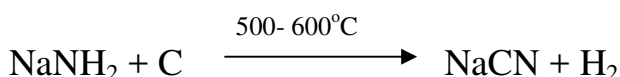
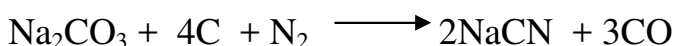
كذلك يحضر بأكسدة محلول السيانيد بواسطة Cu^{+2} .



يعتبر ايون السيانيد من الليكاندات المهمة في الكيمياء التناسقية للعناصر الانتقالية. سيانيد الهيدروجين HCN سائل عديم اللون درجة غليانه $26^{\circ}C$. يحضر HCN بكميات قليلة بتأثير حامض ضعيف على سيانيد الصوديوم ، وعلى نطاق تجاري يحضر بتفاعل الميثان والامونيا.



يتبلر HCN بسهولة، وفي المحلول المائي تحدث البلمرة بواسطة الضوء فوق البنفسجي. سيانيد الصوديوم NaCN يحضر لواسطة التفاعلات التالية:



ثايوسيانات البوتاسيوم KSCN تحضر بصهر KCN مع الكبريت. يكون ايون الثايوسيانات معقدات كثيرة مع العناصر الانتقالية. يكون التأخر في هذا الايون اما عن طريق ذرة الكبريت او ذرة النيتروجين. يعرف الايون OCN^- بأيون السيانات، ويوجد في كثير من المركبات مثل سيانات الامونيوم NH_4OCN .

6.3.8 الكاربيدات Carbides

المركبات المتكونة من الكربون وعنصر اخر يطلق عليها الكاربيدات، ومن الكاربيدات المهمة كاربيدات البورون والسليكون والتي تحضر بواسطة تسخين الاوكسيد مع زيادة من الكربون. ان هذه الكاربيدات مركبات سوداء صلبة غير فعالة. كاربيد السليكون يطلق عليه ايضا الكربوراندوم Caborundum وله تركيب يشبه تركيب الماس وذرات C و Si كلاهما محاطة بأربع ذرات من النوع الاخر بشكل رباعي السطوح . كاربيد البورون $B_{13}C_2$ له تركيب معقد. كاربيد البريليوم Be_2C و كاربيد الالمنيوم Al_4C_3 كلاهما يعطي الميثان عند التحلل المائي. كاربيد الكالسيوم CaC_2 مادة صلبة عديمة اللون، يعطي عند تفاعله مع الماء الاستيلين وهيدروكسيد الكالسيوم حسب المعادلة:



كاربيد الصوديوم Na_2C_2 يتحلل ايضا بواسطة الماء . الكاربيدات MC_2 يمكن ان تتكون مع عناصر مثل اللانثانوم والثوريوم. ان معظم العناصر لها القابلية على تكوين الكاربيدات.

7.3.8 السليكيديات Silicides

ان السليكيديات هي المركبات التي تحتوي في تركيبها على السليكون مع عنصر اخر ، ولهذه المركبات تراكيب مختلفة. ومن السليكيديات المعروفة Mg_2Si ، Ca_2Si و U_3Si_2 وكثير غيرها.

8.3.8 السليكات Silicates

تتكون السليكات بصهر السليكا مع اكاسيد الفلزات او هيدروكسيداتاها او كربوناتها. فمثلا تحضر سليكات الصوديوم بتسخين الرمل مع كربونات الصوديوم عند $1300^\circ C$. ان قشرة الارض تتكون من السليكا والسليكات،

والتي منها تتكون الصخور والرمال والاطيان والترية. ان معظم مواد البناء متكونة من السليكات كالصخر الرملي والسمنت والزجاج. الطين Clay يستخدم في صناعة السيراميك، الزيولايت Zeolites يستخدم كمتبادل ايوني والميكا Mica تستخدم كعازل كهربائي.

ابسط السليكات هو الاولفين Olivine Mg_2SiO_4 وهو يحتوي على الايون SiO_4^{4-} ، كذلك فإن المركب $\beta-Ca_2SiO_4$ الذي يعتبر من مكونات السمنت المهمة يحتوي على هذا الايون. اذا تشاركت وحدتين من SiO_4 ذرة اوكسجين يتكون الايون $Si_2O_7^{6-}$ والذي يوجد في الثورتفتايت Thortveitite $Sc_2Si_2O_7$. اذا تشاركت كل وحدة SiO_4 مع ركنين يتكون الايون الحلقي $Si_3O_9^{6-}$ والذي يوجد في الولستونايت α -Wollastonite $Ca_3(Si_3O_9)$ ، والايون الحلقي $Si_6O_{18}^{12-}$ الذي يوجد في البيريل Beryl $Be_3Al_2(Si_6O_{18})$. بالاضافة الى هذه الايونات فإنه توجد انيونات اخرى كثيرة توجد في السليكات بعضها يكون حلقي والبعض الاخر على شكل طبقات.

9.3.8 السليكونات Silicones

السليكونات مركبات معدنية عضوية ، لها تراكيب مشابهة لتراكيب السليكات. ان امرار كلوريد المثل على سبيكة نحاس-سليكون عند $300^\circ C$ يؤدي الى تكوين المركبات Me_3SiCl ، Me_2SiCl_2 و $MeSiCl_3$ والتي تعطي عند تحللها المائي السليكونات Me_3SiOH ، $Me_2Si(OH)_2$ و $MeSi(OH)_3$ على التوالي.

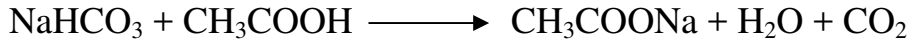
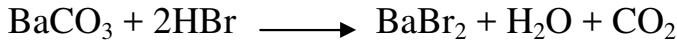
10.3.8 نتريد السليكون Silicon Nitride

نتريد السليكون مادة صلبة جدا خاملة كيميائيا وجيدة العزل، وتحضر بتفاعل رابع كلوريد السليكون مع الامونيا لتكوين المركب $Si(NH_2)_4$ ، والذي يعطي عند تسخينه المركب $Si(NH)_2$ اولا ثم نتريد السليكون Si_3N_4 . كذلك يحضر نتريد السليكون بتأثير فحم الكوك والنيتروجين على السليكا عند $1500^\circ C$.

11.3.8 الكربونات والبيكربونات Carbonates and Bicarbonates

ان الكربونات من مركبات الكربون المهمة، اغلبها قليلة الذوبان في الماء مثل كربونات الكالسيوم $CaCO_3$ وكربونات الباريوم $BaCO_3$ وكربونات الرصاص $PbCO_3$. الكثير من البيكربونات ثابتة في المحاليل

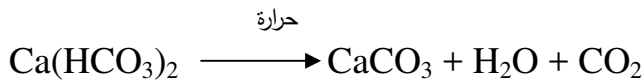
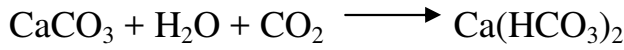
المائية مثل بيكربونات الكالسيوم $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ وبيكربونات المغنيسيوم $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$. تتفاعل الكربونات والبيكربونات مع الكثير من الاحماض مكونة CO_2 حسب المعادلات:



تستخدم بيكربونات البوتاسيوم في مطافئ الحريق حيث انها تتحطم بسهولة بالحرارة مكونة ثاني اوكسيد الكربون.



يتفاعل CO_2 مع ايون الكالسيوم مكونا كربونات الكالسيوم تترسب في المحلول، وعند استمرار مرور CO_2 يذوب الراسب بسبب تكون بيكربونات الكالسيوم. عند تسخين البيكربونات فأنها تتحول الى الكربونات حيث يتكون الراسب من جديد.



اسئلة الفصل الثامن

- 1- بماذا يختلف الماس عن الكرافيت؟
- 2- ماهو المعدن الرئيسي للرصاص؟
- 3- من اين تأتي طبيعة غاز CO السمية؟
- 4- كيف يحصل على ثاني كبريتيد الكربون CS₂؟
- 5- ماهوالسيانوجين ؟ وكيف يحضر؟
- 6- ماالفرق بين السليكات والسليكات؟
- 7- كيف يحصل على المركب نتريد السليكون؟
- 8- ماهو تركيب كل من الفريون والتفلون؟
- 9- ماذا تعطي عملية كلورة المركب ثاني كبريتيد الكربون؟
- 10- كيف يحصل على المركب رابع كلوريد الرصاص؟

الفصل التاسع

مجموعة النيتروجين (VA) Nitrogen Group

تتكون عناصر هذه المجموعة من النيتروجين والفسفور والزرنيخ والانتيمون والبزموت. بعض خواص هذه العناصر موضحة في الجدول 9-1.

جدول 9-1 بعض خواص عناصر مجموعة النيتروجين

العنصر	غلاف التكافؤ	درجة الانصهار C°	درجة الغليان C°	طاقة التأين 1 kJmol ⁻¹	طاقة التأين 5 kJmol ⁻¹	نق تساهمي A°	نق أيوني A° M ⁺³	السالبية الكهربائية
نيتروجين N	[He]2s ² 2p ³	-210	-196	1403	9400	0.74	-	3.1
فسفور P	[Ne] 3s ² 3p ³	290 أحمر	280 أبيض	1012	6270	1.10	-	2.1
زرنيخ As	[Ar] 3d ¹⁰ 4s ² 4p ³	817 رمادي	615	947	6030	1.22	-	2.2
انتيمون Sb	[Kr] 4d ¹⁰ 5s ² 5p ³	630	1380	834	5400	1.41	-	1.8
بزموت Bi	[Xe]4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6s ² 6p ³	271	1560	703	5400	1.52	1.03	1.7

النيتروجين والفسفور لافلزات، الزرنيخ والانتيمون اشباه فلزات ، اما البزموت فهو فلز. الزيادة في الخاصية الفلزية تكون من اعلى الى اسفل المجموعة، كذلك فهناك زيادة في نصف القطر في الاتجاه نفسه، ونقصان في طاقة التأين. جميع عناصر المجموعة صلبة عند درجة حرارة الغرفة عدا النيتروجين. عناصر الفسفور والزرنيخ والانتيمون لها اكثر من صورة.

النيتروجين غاز عديم اللون، الفسفور يكون على ثلاثة انواع، الابيض والاحمر والاسود، الزرنيخ صلب رمادي، الانتيمون صلب ابيض-ازرق و البزموت صلب ابيض-قرمزي. للانتيمون والبزموت بريق الفلزات على سطوحها المنظفة.

يوجد النيتروجين في الطبيعة على هيئة N₂ درجة غليانه 77.3 درجة مطلقه، وله النظائر N¹⁴ و N¹⁵. وهو يوجد بحالة متحدة على هيئة ملح بارود شيلي Chile Saltpeter NaNO₃، ويوجد في النباتات والحيوانات متحدا على هيئة بروتينات. ان قوة الرابطة الثلاثية N≡N هي المسؤولة عن خمول النيتروجين الكيماوي.

الفسفور اكثر وفرة من النيتروجين، وهو مكون اساسي في انسجة النباتات والحيوانات، حيث توجد فوسفات الكالسيوم في العظام والاسنان. ان المصدر الرئيسي للفسفور هو فوسفات الكالسيوم في صورة معدن الابتايت $Ca_5(OH)(PO_4)_3$ Apatite والفلوروابتايت $Ca_5F(PO_4)_3$ Fluorapatite والتي تعتبر المكون الرئيسي للصخور الفوسفاتية. يتكون الفسفور الابيض من جزيئات P_4 رباعية السطوح. اما الفسفور الاحمر فيعتقد بأنه متبلر ويتكون من سلاسل P_4 رباعية السطوح متصلة مع بعضها. الفسفور الابيض مادة صلبة سامة شمعية تتحول الى اللون الاخضر عند تعريضها الى الضوء ، ويذوب عند $44^\circ C$ ويغلي عند $280^\circ C$. ان P_4 يتحلل الى P_2 فوق $800^\circ C$.

الزرنيخ والانتيمون والبيزموث مواد صلبة براقية ذات مظهر فلزي، ويكون الشكل الاصفر للزرنيخ والانتيمون غير ثابت، وهي توجد بكميات صغيرة ككبريتيدات مثل ريلاجر As_4S_4 Realgar واوربمنت As_2S_3 Orpiment وستبنايت Sb_2S_3 Stibnite والبيزموثنايت Bi_2S_3 Bismuthinite.

3.9 التحضير Preparation

يحصل على النيتروجين بأسالة الهواء وتقطيره تجزيئيا وهو يحتوي على بعض الاركون وقليل من الاوكسجين. ويمكن تحضير النيتروجين بالتحلل الحراري لبعض مركباته مثل نترت الامونيوم حسب المعادلة:



ويحصل على الفسفور بواسطة اختزال فوسفات الكالسيوم بالكوك في وجود الرمل في فرن كهربائي عند $1400^\circ C$.



حيث يتكون الفسفور الابيض على هيئة غاز يتكثف الى هيئة صلبة بأمراره في الماء. الفسفور الابيض فعال جدا وهو شمعي القوام متطاير يغلي عند $280^\circ C$ ولونه مائل الى الصفرة، وهو لا يذوب في الماء لكنه يذوب في البنزين وثاني كبريتيد الكربون. اما الفسفور الاسود فيحصل عليه بتسخين الفسفور الابيض تحت ضغط عال جدا وهو يشبه الكرافيت من حيث المظهر. الفسفور الاحمر يحصل عليه بتسخين الفسفور الابيض في جو حامل عند $250^\circ C$ وفعاليته متوسطة بين الابيض والاسود، وهو لا يذوب في المذيبات العضوية، ويشتل في الهواء عند $250^\circ C$.

الزرنيخ والانتيمون والبيزموث تحضر بواسطة تسخين معادنهم الكبريتيدية في الهواء لتحويلها الى اكاسيد ثم اختزال الاكاسيد بالكربون.

4.9 المركبات Compounds

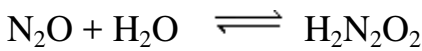
تسلك عناصر هذه المجموعة سلوك عوامل مؤكسدة وعوامل مختزلة ويكون لها اعداد تأكسد متعددة مختلفة. ويلاحظ في هذه المجموعة عدم نشاط النيتروجين العنصري فيها، وربما يعود ذلك الى الارتباط القوي بين ذرتي النيتروجين.

1.4.9 الاكاسيد Oxides

اوكسيد النتروز N_2O عبارة عن غاز عديم اللون درجة غليانه $89^\circ C$ - ويحصل عليه بواسطة التحلل الحراري لنترات الامونيوم عند $180 - 250^\circ C$.

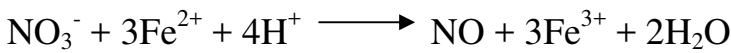


وهو يذوب في الماء في درجة حرارة الغرفة مكونا حامض الهيبونترورز $H_2N_2O_2$.

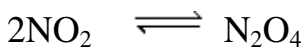
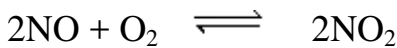


لهذا الاوكسيد تركيب خطي N-N-O وهو غير فعال نسبيا.

اوكسيد النيتروجين NO والذي يسمى اوكسيد النتريك هو غاز عديم اللون درجة غليانه $152^\circ C$ - وهو بارامغناطيسي، ويمكن تحضيره بطرق عديدة منها اختزال حامض النتريك بواسطة املاح Fe^{2+} او الزئبق بوجود حامض الكبريتيك.



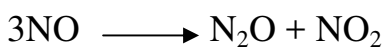
من الممكن الحصول على حامض النتريك من اوكسيد النتريك حسب المعادلات:



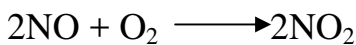
ان NO يعمل على استنزاف الاوزون ، حيث يتفاعل معه حسب المعادلة :



اوكسيد النتريك غير مستقر ثرموديناميكيا حيث يتجزأ بسهولة عند ضغوط عالية وعند درجة $30 - 50^\circ C$ حسب المعادلة:

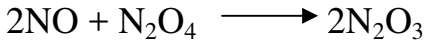


وهو يتفاعل تلقائيا مع O_2 مكونا NO_2 حسب المعادلة :

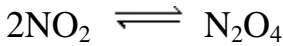


يفقد NO الالكترون الموجود في مدار π^* ويكون ايون النيتروزونيوم NO^+ ، الذي تكون فيه الاصرة اقوى مما في NO بسبب فقد الالكترون من المدار المضاد للربط.

ثلاثي اوكسيد ثنائي النيتروجين N_2O_3 سائل ازرق يحصل عليه من تفاعل NO مع N_2O_4 عند درجات حرارة واطئة .



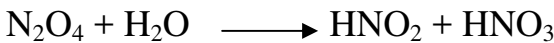
ثاني اوكسيد النيتروجين NO_2 ورابع اوكسيد ثنائي النيتروجين N_2O_4 يوجدان في حالة توازن يعتمد على درجة الحرارة وذلك في المحلول وفي الحالة الغازية .



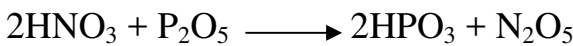
وفي الحالة الصلبة يكون الاوكسيد N_2O_4 كليا والذي هو صلب عديم اللون دايمغناطيسي يذوب عند $9^\circ C$ - الى سائل اصفر يحتوي على كمية قليلة من NO_2 البارامغناطيسي. عند درجة غليان $21^\circ C$ يحتوي البخار البني المتكون على 15% NO_2 . وعند $140^\circ C$ يكون لون البخار اغمق ويكون التحلل قد اصبح كاملا. يحصل على N_2O_4 في المختبر من تحلل نترات الفلزات الثقيلة.



وهو عامل مؤكسد قوي يتحلل مائيا حسب المعادلة:



خامس اوكسيد ثنائي النيتروجين N_2O_5 صلب عديم اللون، ثابت تحت درجة $0^\circ C$ ، وفوق هذه الدرجة يتحلل ببطء الى N_2O_4 و O_2 . يحضر N_2O_5 بأزالة الماء من HNO_3 بواسطة P_2O_5 .



وهو عامل مؤكسد قوي، يتفاعل مع الماء بقوة مكونا حامض النتريك.

اما بالنسبة لأكاسيد العناصر الاخرى ، فأن اوكسيد P(III) حامضي، اوكسيد As(III) و Sb(III) امفوتيرية و Bi(III) قاعدي. ثلاثي اوكسيد ثنائي الفسفور والذي صيغته الحقيقية P_4O_6 ، يحضر بحرق الفسفور في كمية قليلة من الاوكسجين، وهو مادة صلبة متطايرة عديمة اللون درجة انصهارها $24^\circ C$. يذوب بصورة غير عكسية في الماء البارد مكونا H_3PO_4 . خامس اوكسيد ثنائي الفسفور والذي له الصيغة الجزيئية P_4O_{10} ، يحضر بحرق الفسفور في كمية وافية من الاوكسجين، وهو يوجد على ثلاث هيئات صلبة، اثنتان منها بوليمرية وواحدة بشكل مادة بلورية تتسامى عند درجة حرارة $360^\circ C$ وضغط 1 جو. ويعتبر هذا الاوكسيد من اكثر المواد المجففة فعالية عند درجة حرارة اقل من $100^\circ C$ ، حيث يتفاعل مع الماء مكونا مزيجا من حوامض الفسفوريك يعتمد تركيبها على كمية الماء، بالاضافة الى عوامل اخرى.

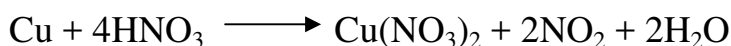
اوكسيد الزرنيخ (III) يتأكسد بواسطة بيروكسيد الهيدروجين الى الاوكسيد الخماسي، وهو يذوب بسهولة في محلول قاعدي. لاوكسيد الانتيومون (III) الخواص نفسها. اوكسيد البزموت (III) يحضر بتسخين الهيدروكسيد . يمكن الحصول على اوكسيد الزرنيخ، الانتيومون والبزموت الحامضية M_2O_5 بواسطة اكسدة الاكاسيد الثلاثية.

2.4.9 الحوامض الاوكسجينية Oxo-acids

من احماض الاوكسو المهمة للنيتروجين، حامض النتريك HNO_3 وحامض النتروز HNO_2 . وهناك ايضا حامض اخر اقل اهمية هو حامض الهيونتروز $H_2N_2O_2$. حامض النتريك سائل عديم اللون عند درجة حرارة الغرفة. السائل المركز يتفكك بصورة بطيئة بالحرارة والضوء ويتحول الى اللون الاصفر بسبب تكون NO_2 .



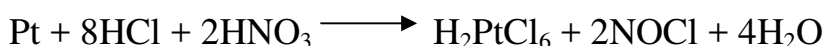
حامض النتريك حامض مؤكسد قوي وهو احد الاحماض القوية الثلاثة اضافة الى حامض الكبريتيك والهيدروكلوريك. يهاجم الحامض معظم الفلزات عدا الذهب والبلاتين. عندما يتفاعل الحامض المركز مع النحاس يكون ثاني اوكسيد النيتروجين.



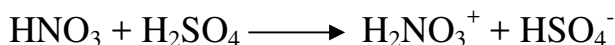
وعند استعمال الحامض المخفف يتكون NO.



ان نواتج تفاعل الحامض مع الفلزات المختلفة تختلف باختلاف تركيز الحامض وبأختلاف الفلز ايضا. عند خلط حجم من حامض النتريك مع ثلاثة احجام من حامض الهيدروكلوريك يتكون الماء الملكي الذي له القدرة على اذابة الفلزات اكثر من قدرة HNO_3 بمفرده، حيث يذوب فيه الذهب والبلاتين. ان كفاءة هذا الخليط من الحامضين تعتمد على عاملين هما : الاثر المؤكسد القوي لحامض النتريك، وقدرة ايونات الكلور على تشكيل ايونات متراكبة. حيث يتفاعل الخليط مع البلاتين حسب المعادلة:

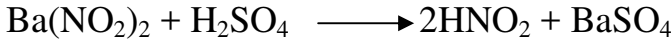


يحضر حامض النتريك بتأثير حامض الكبريتيك على نترات البوتاسيوم ثم التقطير في وعاء مفرغ. الحامض المركز يحتوي على 68% وزن من HNO_3 ويغلي عند $120^\circ C$. يسلك حامض النتريك في حامض الكبريتيك كقاعدة حسب المعادلة:

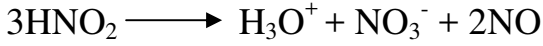


حامض النتروز HNO_2 حامض مؤكسد اقوى من حامض النتريك ويمكن الحصول عليه من التفاعل

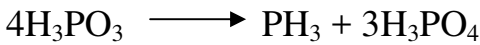
التالي:



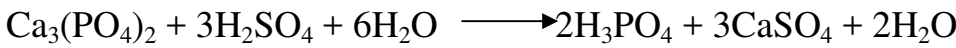
لا يوجد الحامض السائل بصورة نقية ولكن يمكن الحصول عليه نقيا بالحالة البخارية. يتحلل المحلول المائي لحامض النتروز بسرعة عند التسخين حسب المعادلة:



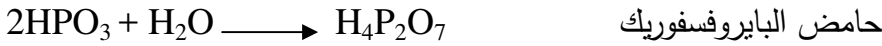
حامض الفسفوروز H_3PO_3 مادة صلبة عديمة اللون متميئة درجة انصهارها 70°C ، ويحضر بواسطة التحلل المائي لثالث كلوريد الفسفور PCl_3 او ثالث اوكسيد الفسفور P_4O_6 . يتأكسد حامض الفسفوروز بواسطة الكلور مثلا الى حامض الفسفوريك. عند تسخين حامض الفسفوروز الى درجة 200°C يحدث التفاعل التالي:



حامض الفسفوريك H_3PO_4 مادة صلبة بلورية عديمة اللون درجة انصهارها 42°C عندما يكون نقيا، ويسمى ايضا بحامض الاورثوفسفوريك ، ويحضر تجاريا من فوسفات الكالسيوم حسب المعادلة:

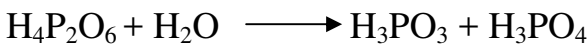


كذلك يمكن تحضير حامض الفسفوريك بأذابة خامس اوكسيد الفسفور بالماء حسب المعادلات التالية:

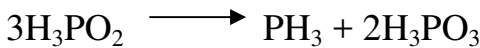


ويعتبر هذا الحامض عامل مؤكسد ضعيف .

من احماض الاوكسو الاخرى للفسفور حامض الهيوفسفوريك $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_6$ وهو غير ثابت ويتحلل مائيا حسب المعادلة:



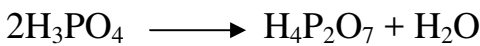
حامض الهيوفسفوروز H_3PO_2 يتحلل عند التسخين وحسب درجة الحرارة الى:



او حسب المعادلة التالية:



حامض البايروفسفوريك $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$ يمكن الحصول عليه بتسخين حامض الفسفوريك عند 240°C حسب المعادلة:

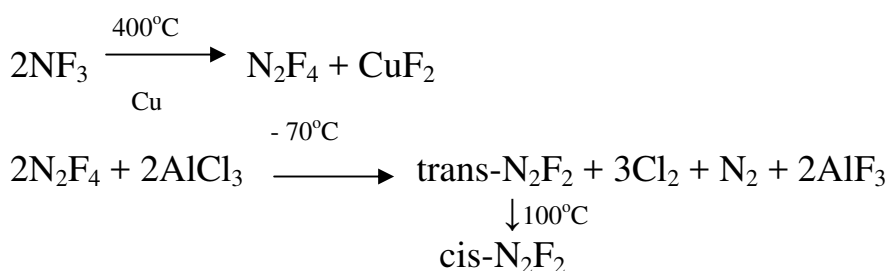


ينصهر الحامض عند 61°C وهو حامض اقوى من حامض الفسفوريك.

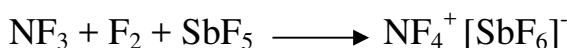
حامض الزرنيخيك H_3AsO_4 ، حامض اضعف من حامض الفسفوريك ويمكن الحصول عليه بواسطة اكسدة اوكسيد الزرنيخ (II) مع حامض النتريك. اما بالنسبة للاحماض الاوكسجينية للانتيمون والبيزموث فلا يعرف عنها الكثير.

3.4.9 الهاليدات والهاليدات الاوكسجينية Halides and Oxo-halides

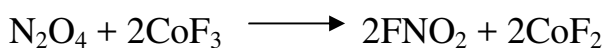
ثلاثي فلوريد النيتروجين NF_3 يحصل عليه بواسطة فلورة الامونيا. وهو غاز عديم اللون يغلي عند $129^\circ C$. اما ثالث كلوريد النيتروجين فهو سائل زيتي اصفر يغلي عند $71^\circ C$ ، ويحضر بتأثير الكلور على محلول مائي مركز لكلوريد الامونيوم، ثم الاستخلاص برابع كلوريد الكربون. تحضر فلوريدات النيتروجين الاخرى حسب المعادلات:



ثالث بروميد النيتروجين وثالث الايوديد يشبهان ثالث الكلوريد من حيث الصفات وطرق التحضير. بعض املاح النيتروجين- فلور يمكن الحصول عليها بالتفاعل التالي:

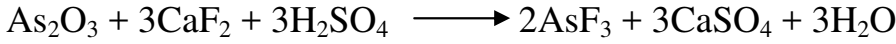


اوكسو فلوريدات واوكسو كلوريدات النيتروجين عبارة عن غازات مستقرة او سوائل متطايرة، وهي تتحلل مائيا بسرعة، ومن الامثلة عليها فلوريد النتريل FNO_2 والذي يحضر بتأثير N_2O_4 على فلوريد الكوبلت الثلاثي عند $300^\circ C$.

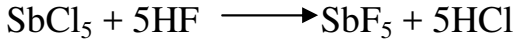


الفسفور يكون الهاليدات PF_3 ، PCl_3 ، PBr_3 ، PI_3 ، PCl_5 ، PF_5 و PBr_5 . ومعظم هذه الهاليدات يحضر بالتفاعل المباشر. ثالث كلوريد الفسفور سائل درجة غليانه $76^\circ C$ ويتحلل بقوة بالماء مكونا حامض الفسفوروز. ثالث فلوريد الفسفور عبارة عن غاز سام عديم اللون يغلي عند $95^\circ C$ ، وهو يتحلل بالماء ببطء وبذلك يختلف عن بقية الهاليدات الاخرى. خامس فلوريد الفسفور PF_5 يحضر بتفاعل PCl_5 و CaF_2 عند درجة حرارة $300^\circ C$ - وهو حامض لويس قوي ، ويمكن ان يكون معقدات مع الامينات والايثرات.

ثلاثي هاليدات الزرنيخ تشبه ثلاثي هاليدات الفسفور في خواصها ما عدا بعض الاختلافات في ثلاثي الفلوريد، والذي يحضر حسب المعادلة:



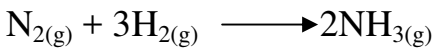
ثلاثي هاليدات الانتيوم مواد صلبة لها درجات انصهار واطئة. ثلاثي فلوريد الانتيوم مثلا، يحضر بتفاعل اوكسيد الانتيوم الثلاثي وحامض الهيدروفلوريك المركز. وهي تتفاعل مع فلوريدات الفلزات القلوية لتكوين معقدات مثل K_2SbF_5 . خامس كلوريد الانتيوم درجة انصهاره 3°C ، وخامس فلوريد الانتيوم درجة انصهاره 7°C ويمكن ان يحضر حسب المعادلة:



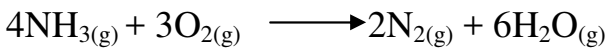
كل الهاليدات الخماسية (الفلوريدات والكلوريدات) هذه ، تكون معقدات مع هاليدات الفلزات القلوية. ثالث فلوريد البزموت درجة انصهاره 800°C ، وثالث كلوريد البزموت درجة انصهاره 232°C ، وكلاهما يتحلل بالماء مكونا الاوكسو هاليدات. خامس فلوريد البزموت يحضر بتسخين الفلوريد الثلاثي في الفلور، وهو يتحلل بسرعة بالماء، وهو الهاليد الخماسي الوحيد للبزموت.

4.4.9 الهيدريدات Hydrides

كل عناصر هذه المجموعة تكون هيدريدات ثلاثية، كذلك فإن النيتروجين والفسفور يكونان الهيدريدات N_2H_2 و P_2H_4 . الامونيا من هيدريدات النيتروجين المهمة، وهي تحضر بتأثير الماء على نتريد الليثيوم والمغنيسيوم، و بتأثير قاعدة على املاح الامونيوم ، او بواسطة اختزال النترات او النتريت في محلول قلوي بالزنك او الالمنيوم. وتحضر تجاريا بطريقة هاربر Harber Process.



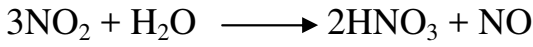
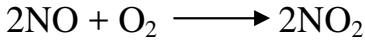
حيث يتم التفاعل بين درجتي 400°C – 500°C وتحت ضغط 10^2 – 10^3 جو وبوجود عامل مساعد مثل الحديد المحتوي على اوكسيد الالمنيوم مثلا. الامونيا غاز عديم اللون له رائحة حادة يغلي عند 33°C -، وسائل الامونيا مذيب جيد لكثير من المواد، وله فعالية اوطأ من فعالية الماء تجاه الفلزات. تشتعل الامونيا في الهواء حسب التفاعل التالي:



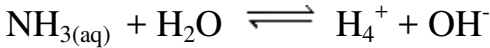
اما اذا تم الاشتعال عند درجة حرارة 750°C – 850°C بوجود عامل مساعد مثل البلاطين، ينتج NO.



ان NO المتكون يتفاعل مع مزيد من O₂ مكونا NO₂، ويمكن ان تمتص الاكاسيد الممتزجة مع الماء لتكوين حامض النتريك.



تذوب الامونيا في الماء بسهولة كبيرة جدا وتكون ثابتة في الماء اكثر من اي غاز اخر بسبب تكوين الاواصر الهيدروجينية، ويمكن التعبير عن معادلة الاتزان كمايلي:



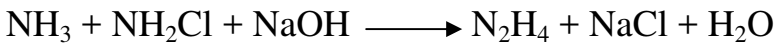
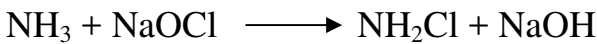
حالة تأكسد النيتروجين في الامونيا واملاح الامونيوم -3. ان املاح الامونيوم تشبه في تركيبها املاح البوتاسيوم واغلبها قابلة للذوبان في الماء. تحضر املاح الامونيوم بواسطة معادلة الحوامض بالمحاليل المائية للامونيا. فمثلا تحضر كبريتات الامونيوم بواسطة التفاعل التالي:



تحضر نترات الامونيوم بواسطة امرار الامونيا على حامض النتريك. تستخدم كبريتات ونترات الامونيوم كسماد للتربة. ان تفاعل الامونيا مع ثاني اوكسيد الكربون عند درجات حرارة عالية وبوجود كمية قليلة من الماء تنتج اليوريا.



من هيدريدات النيتروجين المهمة الاخرى الهيدرازين N₂H₄، وهو سائل عديم اللون عند درجات الحرارة الاعتيادية، درجة غليانه 114°C. يحضر بواسطة الاكسدة الجزئية للامونيا بهيبوكلوريت الصوديوم.



كذلك يحضر الهيدرازين بأمرار فقايق من غاز الكلور خلال محلول من الامونيا.



ان العدد التأكسدي للنيتروجين في الهيدرازين -2. وهو عامل مختزل قوي يتأكسد الى ثنائي الاميد. الكلورو امين NH₂Cl يحضر بتفاعل غاز الامونيا مع كلور مخفف بالنيتروجين. اما الهيدروكسيل امين NH₂OH والذي هو قاعدة اضعف من NH₃، فيحضر بتأثير H₂SO₄ المركز على النيترو ميثان CH₃NO₂ عند 120°C.

من المركبات المهمة الاخرى الازيدات Azides. ازيد الهيدروجين HN₃ لا يشبه الامونيا ولا الهيدرازين، وهو حامض ضعيف في المحاليل المائية. يحضر ازيد الصوديوم بواسطة امرار اوكسيد النتروز على منصهر أميد الصوديوم NaNH₂ عند 190°C.



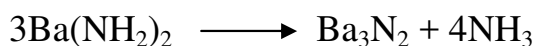
الفوسفين PH_3 اقل ذوبانا من الامونيا وفي حالته النقية لا يلتهب ذاتيا ولكنه يلتهب احيانا عند وجود اثار من ابخرة P_2H_4 او P_4 ، وهو سام. يحضر الفوسفين بتأثير الحوامض على فوسفيد الزنك. يذوب الفوسفين في الحوامض القوية جدا، وهو يستعمل صناعيا في تحضير مركبات الفسفور العضوية. الفوسفين الثنائي P_2H_4 يغلي عند 51°C ويلتهب تلقائيا في الهواء، ويمكن ان يتكون في تفاعلات تحضير الفوسفين. المركبات AsH_3 و SbH_3 يمكن ان تحضر من الهيدريدات وايودييد الهيدروجين عند 100K .

5.4.9 الكبريتيدات Sulphides

تسمى مركبات الكبريت مع النيتروجين نتريدات الكبريت، وذلك لان النيتروجين اكثر سالبية من الكبريت، كذلك فأنها تختلف عن بقية كبريتيدات المجموعة. كبريتيدات الفسفور P_4S_3 ، P_4S_5 ، P_4S_7 و P_4S_{10} تحضر بتسخين الفسفور الاحمر مع الكبريت. يستعمل P_4S_3 في صناعة الثقاب، وهو يذوب في المذيبات العضوية. كبريتيدات الزرنيخ As_4S_3 ، As_4S_4 ، As_2S_3 و As_2S_5 تتكون بالاتحاد المباشر. ان بعض كبريتيدات الزرنيخ توجد طبيعيا مثل As_4S_3 الدايمورفايت Dimorphite، الريلجر Realgar و As_2S_3 الاوربمنت Orpiment. الانتيمون يكون الكبريتيد Sb_2S_3 بالاتحاد المباشر او بترسيبه بواسطة H_2S من محاليل Sb(III) . البزموت يكون الكبريتيد Bi_2S_3 عند معاملة محاليل البزموت (III) مع H_2S .

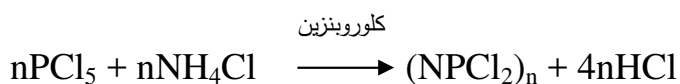
6.4.9 مركبات اخرى Other Compounds

ان اتحاد النيتروجين مع العناصر يكون مركبات النتريدات Nitrides، ومن الامثلة عليها Li_3N ، Be_3N_2 ، Mg_3N_2 ، Sr_3N_2 و AlN . وهي تتحلل مائيا الى امونيا وهيدروكسيدات. تحضر النتريدات اما بالاتحاد المباشر او من الاميدات حسب المعادلة:



ان الليثيوم هو العنصر الوحيد من الفلزات القلوية الذي يتحد مع النيتروجين لتكوين النتريد. نتريدات العناصر الانتقالية مثل TiN و UN مواد صلبة خاملة لها درجات انصهار عالية وموصلة للكهربائية، وهي تحضر بتسخين الفلزات مع النيتروجين او الامونيا عند 1200°C .

اتحاد العناصر مع الفسفور عند درجات حرارة عالية يؤدي الى تكوين الفوسفوتيدات Phosphides، ومن الامثلة عليها فوسفوتيدات الفلزات القلوية Na_3P و Ca_3P . كذلك فإن اتحاد العناصر مع الزرنيخ يكون الزرنيخات Arsenides. زرنيخات الفلزات تشبه الفوسفوتيدات، ومن الامثلة عليها زرنيخات النيكل NiAs. من المركبات الاخرى التي يدخل في تركيبها الفسفور هي الفوسفازينات Phosphazenes والتي لها التركيب $N\equiv PH_2$ المتبلر. ثنائي كلوروفوسفازين $(NPCl_2)_n$ صلب عديم اللون يحضر بتسخين خامس كلوريد الفسفور مع كلوريد الامونيوم في الكلوروبنزين.



يعطي هذا التفاعل مزيج من فصائل $(NPCl_2)_n$ تساوي فيها قيمة n 3 او 4 غالبا.

اسئلة الفصل التاسع

- 1- كيف يمكن الحصول على الفسفور من فوسفات الكالسيوم؟ اكتب معادلة التفاعل.
- 2- اكتب معادلة اشتعال الامونيا في الهواء.
- 3- كم هو العدد التأكسدي للنيتروجين في كا من الامونيا NH_3 و الهيدرازين N_2H_4 ؟
- 4- اكتب معادلة تحضير ازيد الصوديوم NaN_3 .
- 5- كيف يحضر خامس فلوريد الانتيمون من خامس الكلوريد؟
- 6- ماهي الصيغة الحقيقية لخامس اوكسيد ثنائي الفسفور؟
- 7- ماهو الماء الملكي؟
- 8- ماذا يحصل عند تأكسد حامض الفسفوروز بواسطة الكلو؟
- 9- كيف يحضر حامض الزرنيخيك؟
- 10- ماهي الفوسفازينات؟ وكيف تحضر؟