

## الفصل العاشر

### مجموعة الاوكسجين (VIA) Oxygen Group

تضم هذه المجموعة عناصر الاوكسجين، الكبريت، السلينيوم، التليريوم والبولونيوم. ومن ملاحظة الجدول 1-10 نجد ان للعناصر الاربعة الاخيرة سالبية اقل من سالبية الاوكسجين وهذا يعني ان لمركباتها صفات ايونية اقل. الاوكسجين والكبريت لافلزات من حيث التوصيل الكهربائي والحراري، بينما نجد السلينيوم والتليريوم يقتربان في صفاتهم من صفات الفلزات. تحتاج عناصر هذه المجموعة الى الكترونيين لتصل الى ترتيب الغاز الخامل، لذلك فأنها تتفاعل كثيرا كعوامل مؤكسدة، ويعتبر الاوكسجين اقوى عامل مؤكسد، والتليريوم اضعفهم. اما الكبريت فأن سلوكه مختلف، فهو يستقبل الالكترونات من الفلزات، ويمنحها الى اللافلزات، وبذلك فأنه يسلك كعامل مؤكسد وعامل مختزل. الاوكسجين غاز عديم اللون، الكبريت صلب اصفر هش، السلينيوم صلب احمر او رمادي والتليريوم صلب ابيض فضي.

جدول 1-10 بعض خواص مجموعة الاوكسجين

العنصر	غلاف التكافؤ	درجة الانصهار C°	درجة الغليان C°	طاقة التأيين <sup>1</sup> kJmol <sup>-1</sup>	نق تساهمي A°	نق اينيوني A° M <sup>-2</sup>	السالبية الكهربائية
اوكسجين O	[He]2s <sup>2</sup> 2p <sup>4</sup>	-229	-183	1314	0.73	1.40	3.5
كبريت S	[Ne] 3s <sup>2</sup> 3p <sup>4</sup>	114	445	999	1.04	1.85	2.4
سلينيوم Se	[Ar] 3d <sup>10</sup> 4s <sup>2</sup> 4p <sup>4</sup>	221	685	941	1.17	1.95	2.5
تليريوم Te	[Kr] 4d <sup>10</sup> 5s <sup>2</sup> 5p <sup>4</sup>	452	1087	869	1.37	2.20	2.0
بولونيوم Po	[Xe]4f <sup>14</sup> 5d <sup>10</sup> 6s <sup>2</sup> 6p <sup>4</sup>	254	962	831	-	-	1.8

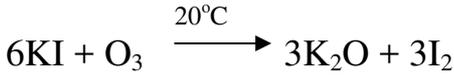
## 2.10 الوجود والتحضير Occurrence and Preparation

يوجد الاوكسجين في الهواء بنسبة حجمية تبلغ 21%، ومركباته معروفة لجميع العناصر باستثناء He، Ne وربما Ar. للاوكسجين ثلاثة نظائر، O<sup>18</sup> يوجد بنسبة 0.2% من الاوكسجين الاعتيادي، وهو يستعمل كمقتفي Tracer في دراسة ميكانيكيات تفاعل مركبات الاوكسجين، O<sup>17</sup> يوجد بنسبة 0.04%، واخيرا O<sup>16</sup> الذي يمثل النسبة العظمى. الاوكسجين غاز يمكن ان يتكثف الى صلب او سائل ازرق باهت. وهو يوجد على ثلاث صور غازية، اما جزيئات احادية O، او ثنائية O<sub>2</sub>، او ثلاثية O<sub>3</sub>. يحضر الاوكسجين بأسالة الهواء، حيث يفصل بالتقطير التجزيئي عند 183°C.

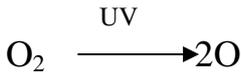
الاوزون O<sub>3</sub> غاز عديم اللون عندما يتكثف يكون سائلا أزرقا عند درجة 111°C -، وهو هجين من بنيتين لصيغة لويس كمايلي:



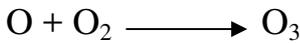
وهو عامل مؤكسد اقوى من الاوكسجين بكثير، ويتفاعل مع بعض المواد تحت ظروف لا يتفاعل فيها الاوكسجين مثل:



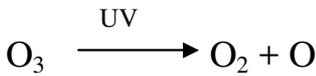
يتأكسد كل من الزئبق والفضة بالاوزون في درجات الحرارة الاعتيادية بصورة اسرع من تأكسدهم بالاوكسجين. يحضر الاوزون بالتفريغ الكهربائي في غاز الاوكسجين عند درجة حرارة منخفضة. يكون الاوزون طبقة تحمي الكائنات الحية من مضر الاشعاعات الشمسية. ان نسبته تكون ثابتة بسبب التوازن الموجود بين نسبة تكونه ونسبة تحطمه. يتكون الاوزون في طبقات الجو العليا بتاثير اشعة UV من الشمس على جزيئات الاوكسجين، حيث تتكون ذرات الاوكسجين.



ثم تتحد كل ذرة اوكسجين بجزيء اوكسجين ويتكون جزيء اوزون.



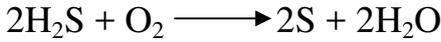
تمتص جزيئات الاوزون الاشعاعات فوق البنفسجية وتتحطم.



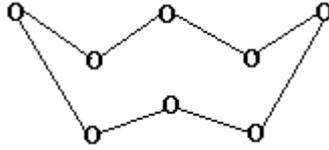
ان التفاعل الاخير يمنع تاثير الاشعاعات الشمسية على الكائنات الحية. ان ذرات الاوكسجين المتكونة في التفاعل الاخير تعود وتتفاعل مع جزيئات O<sub>2</sub> لتكوين الاوزون. ان للاوزون تأثيرا كبيرا عندما يتواجد في طبقات الجو السفلى، حيث يؤدي استنشاق كميات قليلة منه الى تأثيرات صحية منها الصداع. كذلك فإنه يؤدي الى تحطم الخلايا ويؤدي الى تغيرات في نسيج الرئة. وهو يدمر البوليمرات ويجعل عمرها اقصر، مثل المطاط وخاصة اطارات السيارات.

الكبريت يوجد في القشرة الارضية بنسبة حوالي 0.1 % وزنا. وهو يوجد بصورة واسعة بهيئة عنصرية، ويوجد كغاز H<sub>2</sub>S و SO<sub>2</sub> ، ويوجد ايضا في خامات كبريتيدات الفلزات وكأملاح كبريتات مثل كبريتات الكالسيوم وكبريتات المغنيسيوم وغيرها. يوجد كذلك بصورة كبيرة في الغازات الهيدروكربونية، ويوجد ايضا ضمن شوائب خام البترول. يحضر الكبريت بأكسدة املاح الكبريت، او بأختزال الكبريتات والكبريتات. ويحصل على الكبريت بطريقة فراش Frasch، حيث يحفر ثقب الى اسفل الطبقة المحتوية على الكبريت وتمد من خلال الثقب ثلاثة انابيب متحدة المركز، ثم يصهر الكبريت في طبقة الصخر بواسطة ماء ساخن. يسלט هواء ساخن لدفع

مزيج الماء ومنصهر الكبريت الى الاعلى. يمكن الحصول على الكبريت من كبريتيد الهيدروجين بواسطة الاكسدة المحفزة على الكربون المنشط او الالومينا.



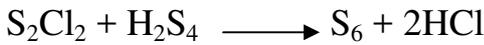
الكبريت المعيني  $S_\alpha$  Orthorhombic هو الشكل الاكثر استقرارا للكبريت، والذي يوجد طبيعيا كبلورات صفراء في المناطق البركانية وهو يوجد على شكل حلقي يشبه التاج كما في الشكل:



هذا الشكل يتحول عكسيا عند درجة  $94.2^\circ\text{C}$  الى الكبريت احادي الميل  $S_\beta$  Monoclinic والذي يحتوي على وحدات  $S_\alpha$  نفسها ولكنه مرتب بصورة مختلفة. عند تسخين  $S_\alpha$  بسرعة فإنه ينصهر عند  $112^\circ\text{C}$  قبل ان تحصل عملية التحول الى الشكل  $S_\beta$ . ان  $S_\beta$  ينصهر عند  $128^\circ\text{C}$ ، ولكن هذه الدرجة ليست درجة الانصهار الحقيقية، لانه عند هذه الدرجة يحصل تكسر لحقات  $S_8$ .

الكبريت الموشوري السداسي  $S\rho$  Rhombohedral يتكون من التفاعل التالي:

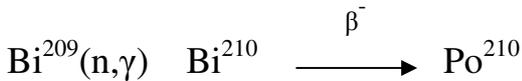
ايثر جاف



وهو يتكون من حلقات سداسية الذرة على شكل الكرسي، وهذا الشكل اقل استقرارا من الاشكال الاخرى. ينصهر الكبريت  $S_8$  الى سائل اصفر متحرك، يصبح غامقا ذو لزوجة متزايدة فوق درجة  $160^\circ\text{C}$ ، حيث تبدأ حلقات  $S_8$  بالتكسر، وتحصل اعلى لزوجة له عند درجة  $200^\circ\text{C}$ . عند الوصول الى درجة الغليان  $444.6^\circ\text{C}$  يكون لون السائل احمر غامقا. ان درجة انصهار  $S_8$  هي درجة التجزؤ، فبعد الانصهار تتكون حلقات يبلغ معدل ذرات الكبريت فيها 13.8 ذرة. عند درجات حرارة اعلى يستمر تكون حلقات اكبر.

السلينيوم والتليريوم اقل انتشارا وهما يوجدان احيانا بشكل معادن السلينيديات Selenides والتليريدات Tellurides مع خامات الكبريتيد مثل كبريتيد الفضة وكبريتيد الذهب، وهما يشابهان الكبريت في الخواص الكيمياوية. ان التبريد السريع لمنصهر السلينيوم ثم الاستخلاص بثاني كبريتيد الكربون يؤدي الى الحصول على شكلين للسلينيوم الاحمر، يحتويان على حلقات  $\text{Se}_8$  تشبه تركيب  $S_8$ . هنالك ايضا الشكل الرمادي الذي يتكون من حلقات بوليمرية. يستخدم السلينيوم الرمادي والى درجة صغيرة التليريوم كأشباه موصلات. كذلك يستخدم السلينيوم بصورة واسعة في الخلايا الكهروضوئية ومكائن التصوير والبطاريات الشمسية.

اما البولونيوم فهو يوجد في نواتج الانحلال الاشعاعي لليورانيوم والثوريوم.  $Po^{210}$  هو النظير الاسهل توفرا للعنصر ، وهو يشع دقائق  $\alpha$  بعمر نصف مقداره 138 يوم. يحضر هذا النظير بواسطة تشعيع Bi في المفاعلات النووية:



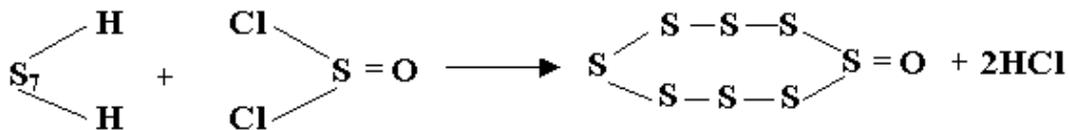
### 3.10 المركبات Compounds

#### 1.3.10 الاكاسيد Oxides

ان الاكاسيد المهمة لعناصر هذه المجموعة هي الاكاسيد الثنائية والثلاثية. بالاضافة الى هذه الاكاسيد توجد اكاسيد اخرى غير مستقرة مثل  $S_2O$  الذي يحضر بأمرار كلوريد الثايونيل على كبريتيد الفضة عند  $160^\circ C$ .



كذلك الاوكسيد  $S_8O$  والذي يحضر بتفاعل  $H_2S_7$  مع  $SOCl_2$ .



ثاني اوكسيد الكبريت  $SO_2$  غاز عديم اللون له رائحة حادة، يحصل عليه بكميات كبيرة بواسطة حرق الكبريت او كبريتيد الهيدروجين في الهواء، او بواسطة تسخين خامات الكبريت، او بأختزال  $CaSO_4$  بالكوك فوق درجة  $1350^\circ C$ .



يذيب ثاني اوكسيد الكبريت السائل عددا من المواد العضوية وغير العضوية، كذلك فإنه يستعمل كمذيب في دراسات طيف الرنين النووي المغناطيسي. يذوب  $SO_2$  في الماء ويشار الى محاليله بأنها محاليل حامض الكبريتوز  $H_2SO_3$ . وهو اما لا يوجد او يوجد بكميات صغيرة جدا، وهو حامض ضعيف. يتأكسد المحلول الى الكبريتات بواسطة كثير من العوامل المؤكسدة مثل  $I_2$ ،  $Cr_2O_7^{2-}$  و  $MnO_4^-$ .

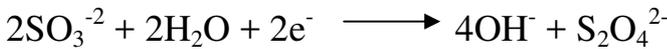
ثالث اوكسيد الكبريت  $SO_3$  يحضر بواسطة اكسدة  $SO_2$  بالاوكسجين بوجود خامس اوكسيد الفناديوم. يوجد  $SO_3$  على ثلاث هيئات،  $\alpha$ - $SO_3$  درجة انصهاره  $17^\circ C$  وله تركيب  $S_3O_9$  حلقي،  $\beta$ - $SO_3$  درجة انصهاره

32°C و  $\gamma$ -SO<sub>3</sub> درجة انصهاره 62°C، ولكلا الهيتئين الاخيرتين تركيب ذو سلاسل غير منتهية. يتفاعل SO<sub>3</sub> مع الماء بشدة مكونا حامض الكبريتيك.

ثاني اوكسيد السليسيوم وثاني اوكسيد التليريوم مواد صلبة بيضاء تحضر بأكسدة الفلزات بواسطة حامض النتريك. يذوب ثاني اوكسيد السليسيوم في الماء بسهولة مكونا الحامض H<sub>2</sub>SeO<sub>3</sub> والذي هو عامل مؤكسد جيد. اما ثاني اوكسيد التليريوم فإنه قليل الذوبان في الماء ولكنه يذوب في المحاليل القلوية. ثالث اوكسيد السليسيوم يحضر بأكسدة ثاني الاوكسيد، اما ثالث اوكسيد التليريوم فيحضر بتسخين حامض التلوريك، ويتحلل كلاهما الى ثاني الاوكسيد والاكسجين بالتسخين. يذوب ثالث اوكسيد السليسيوم في الماء، اما ثالث اوكسيد التليريوم فيذوب في المحاليل القلوية.

### 2.3.10 الحواض الاوكسجينية واملاحها Oxo-acids and their Salts

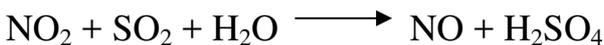
تقسم الحواض الاوكسجينية الكبريتية الى حواض يكون العدد التأكسدي للكبريت فيها 4 مثل حامض الكبريتوز H<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> وحامض ثنائي الكبريتوز H<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>5</sub>، او 6 مثل حامض الكبريتك H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> وحامض ثنائي الكبريتك H<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>7</sub>، كذلك توجد حواض اخرى يكون لذرة الكبريت فيها اعداد تأكسد اخرى. حامض ثنائي الثايونوز H<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>4</sub>، يحضر بأختزال الكبريتات في محلول مائي بواسطة الزنك.



حامض ثنائي الثايونيك H<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>6</sub> حامض قوي معروف فقط في المحاليل المائية. يتحلل ايون ثنائي الثايونيت في المحلول الحامضي الى ثاني اوكسيد الكبريت والكبريتات.

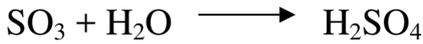


حامض الكبريتك H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> سائل زيتي عديم اللون كثافته 1.8 جم/لتر ويغلي عند 320°C وهو حامض قوي يمنح بروتونه بسهولة للماء مكونا ايون الهيدرونيوم H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> وايون الكبريتات الحامضية HSO<sub>4</sub><sup>-</sup>، ويكون التأين بصورة تامة. يتفاعل الحامض مع الفلزات محررا الهيدروجين. يمكن تحضير حامض الكبريتك حسب التفاعل التالي.



الا ان الطريقة الرئيسية لتحضيره هي طريقة التلامس Contact Process والتي سميت بهذا الاسم لان الخطوة الرئيسية فيها تحدث عندما تتلامس المواد المتفاعلة مع حافز صلب. حيث يتم التفاعل بين ثاني اوكسيد الكبريت والاكسجين بوجود البلاتين او خامس اوكسيد الفناديوم V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> ويتكون ثالث اوكسيد الكبريت.

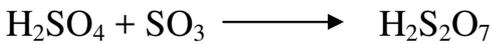




ويحصل على  $\text{SO}_2$  بحرق الكبريت في الهواء. يستخدم حامض الكبريتيك لازالة الماء من المواد وذلك بسبب شراسته للتفاعل مع الماء، كذلك فإنه يزيل ذرات الهيدروجين والاكسجين من جزيئات لا تحتوي على الماء، حيث يحدث تقحم للسكروز (سكر القصب) عند تسخينه مع الحامض.



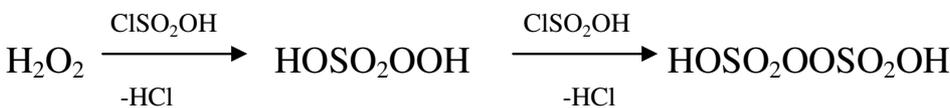
كما انه يزيل بخار الماء من الغازات الرطبة. ان حامض الكبريتيك المركز يحتوي على 98%  $\text{H}_2\text{SO}_4$  و 2%  $\text{H}_2\text{O}$ ، وعندما يمرر غاز  $\text{SO}_3$  خلال الحامض المركز يتفاعل مع ال 2%  $\text{H}_2\text{O}$  لاعطاء حامض تركيزه 100%، وعند استمرار مرور الغاز يحدث امتصاص ويتحول الحامض الى حامض اخر يسمى حامض البيروكبريتيك  $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7$  ويطلق عليه ايضا اوليوم Oleum.



وعند استمرار مرور  $\text{SO}_3$  يتكون حامض  $\text{H}_2\text{S}_3\text{O}_{10}$  و  $\text{H}_2\text{S}_4\text{O}_{13}$ . وعند تخفيف حامض  $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7$  بالماء يعطي حامض الكبريتيك 98%. املاح حامض الكبريتيك هي الكبريتات، وتكون حالة اكسدة الكبريت فيها +6، ومن الامثلة عليها  $\text{K}_2\text{SO}_4$  و  $\text{KHSO}_4$ . معظم الكبريتات تذوب في الماء عدا كبريتات  $\text{Ca}$ ،  $\text{Sr}$  و  $\text{Ba}$ . حامض الثايوكبريتيك  $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3$  يحضر بتفاعل كبريتيد الهيدروجين وحامض الكلوروكبريتيك عند درجات حرارة منخفضة في عدم وجود محلول.



الحامض غير مستقر ويحضر ملحه الصوديومي، ثايوكبريتات الصوديوم  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  بتسخين محلول كبريتيت الصوديوم مع الكبريت ثم البلورة. يحصل على حامض الكلوروكبريتيك  $\text{ClSO}_2\text{OH}$  او حامض الفلوروكبريتيك  $\text{FSO}_2\text{OH}$ ، بأضافة هاليد الهيدروجين المناسب الى ثالث اوكسيد الكبريت. ان تأثير حامض الكلوروكبريتيك على بيروكسيد الهيدروجين اللامائي البارد يكون احماض البيروكسو  $\text{HOSO}_2\text{OOH}$  و  $\text{HOSO}_2\text{OOSO}_2\text{OH}$ .



حامض السليوز Selenous  $\text{H}_2\text{SeO}_3$  يمكن ان يتبلور من محلول لثاني اوكسيد السليونيوم. تحتوي املاح الحامض على الايونات  $\text{HSeO}_3^-$  و  $\text{SeO}_3^{2-}$ . حامض السلينيك  $\text{H}_2\text{SeO}_4$  يمكن ان يتبلور من محلول مكون بواسطة اكسدة حامض السليوز مع 30% بيروكسيد الهيدروجين. وهو يشبه حامض الكبريتيك ولكنه عامل مؤكسد اقوى.

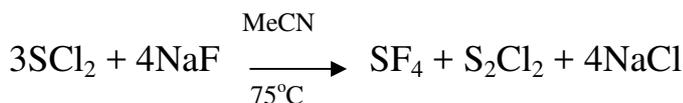
حامض الثلوريك  $H_6TeO_6$  او  $Te(OH)_6$  يشبه حامض السلينيك من حيث التحضير وخواص الاكسدة . ولكلا الحامضين املاح ايضا.

### 3.3.10 الهاليدات والهاليدات الاوكسجينية Halides and Oxohalides

ثاني فلوريد الاوكسجين  $OF_2$  غاز اصفر شاحب درجة غليانه  $-145^\circ C$  ويحضر بأمرار الفلور بسرعة خلال محلول هيدروكسيد الصوديوم. عندما يتعرض جزيء  $OF_2$  للاشعة فوق البنفسجية في الاركون عند  $4K$ ، يتكون جذر  $OF$ .



ويرفع درجة الحرارة قليلا فأن جذور  $OF$  تتحد مكونة ثاني فلوريد ثاني اوكسجين  $O_2F_2$ ، وهو غاز اصفر. فلوريدات الكبريت  $SF_2$ ،  $S_2F_4$ ،  $SF_4$ ،  $SF_6$  و  $S_2F_{10}$  غازات او سوائل متطايرة، تحضر بتأثير الفضة (I) على منصهر الكبريت، حيث يتكون  $SF_4$  و  $S_2F_2$  بالاضافة الى فلوريد ثايو ثايونيل  $SSF_2$ . رباعي فلوريد الكبريت  $SF_4$  يحضر بالتفاعل التالي:



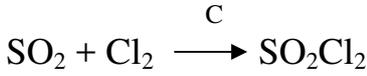
المركب  $SF_4$  فعال جدا ويتحلل بواسطة الماء الى  $SO_2$  و  $HF$ . سداسي فلوريد الكبريت غاز غير سام عديم اللون يغلي عند  $-64^\circ C$ ، وهو مادة مقاومة للهجوم الكيماوي، وبسبب خموله وقوة ثابت عزله ووزنه الجزيئي، يستعمل كمادة غازية عازلة في المولدات ذات الفولتية العالية. وتعزى قلة فعاليته ربما الى قوة الاصرة  $S - F$ ، ويحضر بحرق الكبريت في الفلور، حيث تتكون ايضا كمية قليلة من  $S_2F_{10}$ . من مركبات الاوكسو فلوريد للكبريت فلوريد الثايونيل Thionyl fluoride  $SOF_2$ ، وهو غاز عديم اللون يحضر بتفاعل ثالث فلوريد الانتيمون و كلوريد الثايونيل. كذلك فلوريد السلفوريل Sulphuryl fluoride  $SO_2F_2$ ، الذي يحضر بتفاعل  $SO_2Cl$  و  $Na$ . فلوريد بيروكسو ثنائي سلفوريل Peroxodisulphuryl fluoride  $S_2O_6F_2$ ، يحضر بفلورة ثالث اوكسيد الكبريت بوجود  $AgF_2$  عند  $180^\circ C$ ، حيث تتكون كبريتات فلورو الفلور كمادة وسطية.



ثاني كلوريد ثاني كبريت  $S_2Cl_2$  سائل اصفر ذو رائحة كريهة درجة غليانه  $138^\circ C$ ، عندما يتكثف مع متعدد كبريتيد الهيدروجين يعطي سلسلة من الكلوروسلفانات.



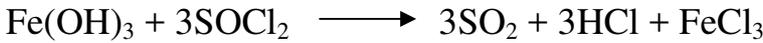
ثاني كلوريد الكبريت  $SOCl_2$  يحضر بتأثير زيادة من الكلور على  $S_2Cl_2$  ، حيث يتكون  $SOCl_2$  مع  $SO_2$ . كلوريد الثايونيل  $SOCl_2$  وكلوريد السلفوريل  $SO_2Cl_2$  سوائل عديمة اللون متبخرة تحضر حسب التفاعلات التالية:



يتحلل  $SOCl_2$  بسهولة بواسطة الماء حسب المعادلة:



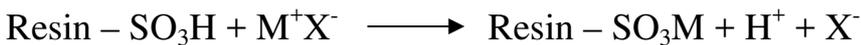
وبسبب هذا التفاعل الذي تزال منه المواد المتطايرة الناتجة بسهولة، يستعمل  $SOCl_2$  احيانا لتحضير الكلوريدات اللامائية.



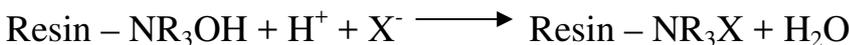
سداسي فلوريد السلينيوم وسداسي فلوريد التليريوم، غازات يحصل عليها بحرق العنصر في زيادة من الفلور. رباعي كلوريد السلينيوم اكثر ثباتا من مركب الكبريت، اما رباعي كلوريد التليريوم، فهو الكلوريد الوحيد الثابت للعنصر. كلا المركبين صلب ويتحلل بالماء. ان الوجدة الجزيئية في رباعي كلوريد التليريوم هي  $Te_4Cl_{16}$ ، والتي تحتوي على تركيب مكعب من  $Te_4Cl_4$ . وعند تفاعل رباعي كلوريد السلينيوم ورباعي كلوريد التليريوم مع كلوريدات الفلزات بوجود حامض  $HCl$  المركز، تتكون معقدات صفراء مثل  $K_2[SeCl_6]$  و  $K_2[TeCl_6]$ .

### 4.3.10 الهيدريدات Hydrides

يعتبر الماء من اهم هيدريدات الاوكسجين. وللحصول على ماء نقي خالي من الشوائب الصلبة، تستخدم طريقة التبادل الايوني، حيث يمرر الماء خلال عمود يحتوي على راتنج Resin عضوي يحتوي على مجاميع حامضية مثل  $(-SO_3H)$ ، ثم يمرر بعد ذلك على عمود اخر يحتوي على مجاميع قاعدية مثل  $(-NR_3OH)$ . ففي العمود الاول تزال الكاتيونات حسب المعادلة:

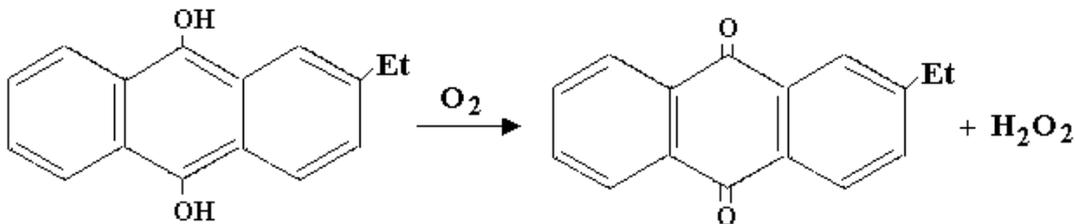


وفي العمود الثاني يحصل التفاعل:



ان الماء الناتج يطلق عليه الماء الخالي من الايونات Deionised Water. هنالك طريقة اسهل للحصول على الماء النقي وهي عملية التقطير ولكن تكاليفها عالية.

- بيروكسيد الهيدروجين  $H_2O_2$  النقي سائل عديم اللون درجة غليانه  $152.1^\circ C$ ، ودرجة انجماده  $0.41^\circ C$ ، وهو يشبه الماء في بعض صفاته الفيزيائية، وهو اكثر كثافة من الماء بحوالي 40% وله ثابت عزل عال. يحصل على  $H_2O_2$  بواسطة الاكسدة الجزئية للمركبات العضوية بالهواء، مثل اكسدة المركب 2-اثيل انثراكوينول (2-ethylanthraquinol) حسب المعادلة:



ان الكوينون الناتج يختزل الى المادة المتفاعلة بواسطة غاز  $H_2$  بوجود حافز البلاديوم، ويحصل على  $H_2O_2$  كمحلول تركيزه 20%. ويمكن الحصول على محلول مخفف من بيروكسيد الهيدروجين بتفاعل بيروكسيد الباريوم مثلاً مع حامض مخفف حسب المعادلة:



يتحلل بيروكسيد الهيدروجين حسب المعادلة:



وتحصل هذه العملية بصورة سريعة في المحاليل القاعدية. تستعمل محاليل بيروكسيد الهيدروجين المخففة كعوامل مؤكسدة، وفي المحاليل الحامضية تحصل عمليات التأكسد بواسطة بيروكسيد الهيدروجين بصورة بطيئة، اما في المحاليل القاعدية فتكون سريعة . يؤكسد  $H_2O_2$  كبريتيد الرصاص مثلاً الى كبريتات حسب المعادلة:



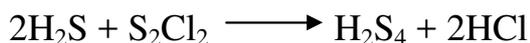
بالاضافة الى استخدام  $H_2O_2$  كعامل مؤكسد، فإنه يستخدم في قصر الالوان. وفي التراكيز العالية، اكثر من 90% يستخدم في المتفجرات والصواريخ. املاح  $H_2O_2$  هي البيروكسيدات وفوق الاكاسيد. تحضر البيروكسيدات الايونية بواسطة تسخين عناصر الفلزات القلوية والفلزات القلوية الارضية في الهواء. عندما تتفاعل البيروكسيدات مع ثاني اوكسيد الكربون فإنها تكون الكربونات.



تكون عناصر مثل اللانثانات وايون اليورانيل بيروكسيدات لها صفات بين الايونية والتساهمية. بعض البيروكسيدات الايونية تكون مركبات مائية متبلورة مثل  $Na_2O_2 \cdot 8H_2O$ .

هيدريدات العناصر الاخرى مثل كبريتيد الهيدروجين  $H_2S$ ، سلينيديد الهيدروجين  $H_2Se$  و تليريد الهيدروجين  $H_2Te$ ، تحضر بواسطة تأثير الحوامض على كبريتيدات الفلزات، وهي غازات سامة ذات روائح كريهة. ان درجة سمية هذه المواد تفوق سمية سيانيد الهيدروجين. تسلك هذه الهيدريدات كحوامض ضعيفة.

تعرف المركبات  $H_2S_6$  و  $H_2S_5$ ،  $H_2S_4$ ،  $H_2S_3$ ،  $H_2S_2$  بالسلفانات Sulphanes، وتحضر بواسطة تفاعلات مثل:



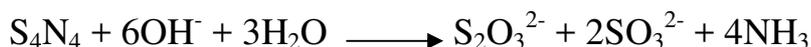
وهذه السلفانات غير ثابتة تتحلل الى كبريتيد الهيدروجين وكبريت.

### 5.3.10 مركبات اخرى Other Compounds

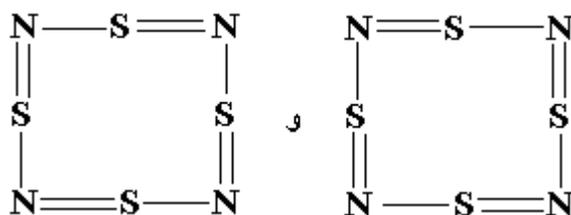
هنالك مركبات اخرى للكبريت يطلق عليها مركبات كبريت-نيتروجين، مثل المركب رابع نتريد رابع كبريت  $S_4N_4$ ، ويحضر كمادة صلبة برتقالية بواسطة امرار الامونيا على محلول دافىء من ثاني كبريت ثاني كلوريد في رابع كلوريد الكربون الجاف.



يذوب  $S_4N_4$  في  $178^\circ C$ ، ويتحلل بالماء ببطء، حيث انه لا يذوب في الماء، ويتحلل بسرعة في محلول قلوي دافىء حسب المعادلة:



يكون تركيب  $S_4N_4$  كهجين بالشكل التالي:



من مركبات كبريت-نيتروجين الاخرى، المركب  $S_2N_2$ ، ويحضر من  $S_4N_4$ ، كذلك المركب رابع اميد رابع كبريت  $S_4(NH)_4$ .

## اسئلة الفصل العاشر

- 1- ماهي اهمية الاوزون؟ وضح ذلك بالمعادلات.
- 2- ماهي الاشكال التي يوجد فيها الكبريت في الطبيعة؟
- 3- وضح كيف تتم عملية التبادل الايوني لتتقية الماء؟
- 4- كيف يحضر بيروكسيد الهيدروجين؟ وضح الاجابة بالمعادلات.
- 5- ماهي السلفانات؟ وكيف تحضر.
- 6- كيف يحضر مركب كلوريد الثايونيل  $\text{SOCl}_2$ ؟
- 7- ماهي الهيئات التي يوجد فيها جزيء  $\text{SO}_3$ ؟
- 8- كيف يحضر حامض الكبريتيك بطريقة التلامس؟
- 9- لماذا يستخدم حامض  $\text{H}_2\text{SO}_4$  في تجفيف المواد؟
- 10- ارسم التركيب الهجيني لجزيء  $\text{S}_4\text{N}_4$ .

## الفصل الحادي عشر

### مجموعة الهالوجينات (VIIA) Halogens Group

تضم هذه المجموعة عناصر الفلور، الكلور، البروم واليود. وباستثناء الغازات النبيلة، نلاحظ ان للهالوجينات اعلى طاقة تأين، وكذلك سالبية كهربائية اعلى من اي مجموعة. ونجد ان للفلور اعلى طاقة تأين من بقية عناصر المجموعة، وتقل طاقة التأين من اعلى الى اسفل المجموعة. الفلور غاز مائل للاصفرار، الكلور غاز مائل للاخضرار، البروم سائل احمر داكن واليود صلب قرمزي واسود. وفي الجدول 1-11 بعض خواص عناصر هذه المجموعة .

جدول 1-11 بعض خواص مجموعة الهالوجينات

العنصر	غلاف التكافؤ	درجة الانصهار C°	درجة الغليان C°	طاقة التأين kJmol <sup>-1</sup>	نق تساهمي A°	نق ايوني A°	السالبية الكهربائية
فلور F	[He]2s <sup>2</sup> 2p <sup>5</sup>	-220	-188	1680	0.71	1.40	4.1
كلور Cl	[Ne] 3s <sup>2</sup> 3p <sup>5</sup>	-101	-34	1255	0.99	1.85	2.9
بروم Br	[Ar] 3d <sup>10</sup> 4s <sup>2</sup> 4p <sup>5</sup>	-7	59	1140	1.14	1.95	2.8
يود I	[Kr] 4d <sup>10</sup> 5s <sup>2</sup> 5p <sup>5</sup>	114	184	1010	1.33	2.20	2.2

ان نشاط العناصر يقل بالاتجاه الى اسفل المجموعة، فجزء F<sub>2</sub> عامل مؤكسد اقوى من بقية العناصر. للفلور فعالية اكثر من بقية العناصر، فهو يتحد مباشرة في درجات الحرارة المختلفة مع جميع العناصر عدا الاوكسجين والهيليوم والنيون والكربتون. يكون اتحاد الفلور بقوة كبيرة جدا احيانا، وتعزى هذه الفعالية الشديدة، جزئيا الى انخفاض طاقة تحلل الاصرة F-F، والى كون تفاعلات الفلور باعثة للحرارة بشدة. ان انخفاض طاقة الاصرة يعود الى التنافر بين الالكترونات غير المتأصرة.

## 2.11 الوجود والتحضير Occurrence and Preparation

يوجد الفلور بصورة رئيسية بشكل فلوروسبار CaF<sub>2</sub> Fluorspar وكريولايت Na<sub>3</sub>AlF<sub>6</sub> Cryolite وفلوروباتيت Ca<sub>5</sub>F(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> Fluorapatite. يحضر الغاز بالتحلل الكهربائي لمنصهر الفلوريدات. الكلور يوجد بشكل املاح مثل NaCl، KCl و MgCl<sub>2</sub> ..... الخ ، في مياه البحار والبحيرات الملحية، ويوجد كذلك بشكل رواسب ناتجة من تبخر البحيرات الملحية، ويحضر الكلور بواسطة التحليل الكهربائي للمياه المالحة.

البروم يوجد بشكل بروميدات بكميات قليلة مع الكلوريدات، ويمكن الحصول عليه من المياه المالحة. وهو سائل احمر كثيف عند درجة حرارة الغرفة.

اليود يوجد على شكل يوديد في المياه المالحة، وعلى شكل يودات في ملح بارود شيلي Chile Saltpetre، ويتضمن انتاج اليود اما اكسدة I<sup>-</sup>، او اختزال اليودات الى I<sup>-</sup> ثم اكسدة الاخير. ويستعمل MnO<sub>2</sub> عادة كعامل مؤكسد قوي في المحاليل الحامضية. واليود مادة صلبة سوداء لها بريق فلزي، يتسامى عند الضغط الجوي الاعتيادي دون ان ينصهر، وهو يذوب في المذيبات غير القطبية مثل CS<sub>2</sub> و CCl<sub>4</sub>، ويكون محلولاً ازرقاً مع النشأ.

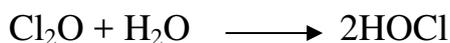
### 3.11 المركبات

#### 1.3.11 الاكاسيد

اوksيد ثاني الكلور Cl<sub>2</sub>O يحضر كغاز بني مصفر بواسطة امرار الكلور على اوksيد الزئبق (II) جديد التحضير.



وهو يتحلل بواسطة الماء الى حامض الهايبوكلوروز حسب المعادلة:



ويحضر البروميد المشابه بالطريقة نفسها. ثاني اوksيد الكلور ClO<sub>2</sub> غاز اصفر يحضر بتفاعل كلورات البوتاسيوم وحامض الاوكزاليك.



خامس اوksيد اليود I<sub>2</sub>O<sub>5</sub> صلب ابيض يحضر بأزالة الماء من حامض اليوديك HIO<sub>3</sub> عند 250°C وهو ثابت الى درجة 300°C. هنالك ايضا بعض المركبات الحاوية على روابط هالوجين-فلور مثل فلوريدات الهالوجين FXO<sub>2</sub> والبيرهالوجينات FXO<sub>3</sub>، حيث X = Cl، Br، او I.

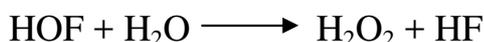
كلوريل الفلور FCIO<sub>2</sub> غاز عديم اللون يحضر بواسطة تأثير الفلور على ثاني اوksيد الكلور. بيركلوريل الفلور FCIO<sub>3</sub> يحضر بواسطة التفاعل التالي:



الاوksوفلوريد F<sub>3</sub>ClO يحضر بتفاعل الفلور و Cl<sub>2</sub>O عند درجة حرارة واطئة، وهو يتفاعل مع SbF<sub>5</sub> و CsF لتكوين مركبات تحتوي على الايونات F<sub>2</sub>ClO<sup>+</sup> و F<sub>4</sub>ClO<sup>-</sup> على التوالي.

## 2.3.11 الحوامض الاوكسجينية Oxo-acids

ان الحامض الوحيد للفلور هو حامض الهايوفلوروز HOF وهو لا يتأين في الماء بسهولة وليس له املاح معروفة. ويحضر بواسطة امرار الفلور فوق الثلج عند  $40^{\circ}\text{C}$  - ثم يكثف الغاز. وهو يتحلل بسرعة عند درجة حرارة الغرفة، ويتفاعل مع الماء مكونا بيروكسيد الهيدروجين وفلوريد الهيدروجين.



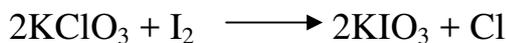
ويعرف العديد من مركبات الهيوفلوريت التساهمية مثل نترات الفلور  $\text{FONO}_2$  و فلوروكبريتات الفلور  $\text{FOSO}_2\text{F}$ .

من الحوامض الاوكسجينية للهالوجينات الاخرى المعروفة في الحالة الحرة كمحاليل مائية، او الموجودة بشكل املاح هي:  $\text{HOCl}$ ،  $\text{HOClO}$ ،  $\text{HOClO}_2$ ،  $\text{HOClO}_3$ ،  $\text{HOBr}$ ،  $\text{HOBrO}_2$ ،  $\text{HOBrO}_3$ ،  $\text{HOI}$ ،  $\text{HOIO}_2$ ،  $\text{HOIO}_3$  وغيرها.

تعرف المركبات HOX على انها حوامض الهيبوهالوز Hypohalous،  $\text{HXO}_2$  حوامض الهالوز Halous،  $\text{HXO}_3$  حوامض الهاليك Halic و  $\text{HXO}_4$  حوامض البيرهاليك Perhalic. تحضر حوامض الهيبوهالوز في المحاليل المائية بواسطة تفاعل الهالوجين مع اوكسيد الزئبق (II).



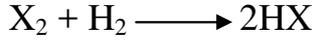
وهي حوامض ضعيفة ولا توجد في الحالة الحرة. ان هيبوكلوريت الصوديوم Sodium hypochlorite هو احد املاح هذه الحوامض. من حوامض الهالوز، حامض الكلوروز  $\text{HClO}_2$  الذي يحضر بواسطة تفاعل حامض الكبريتيك المخفف وكلوريت الباريوم. وهو اقوى حامضية من  $\text{HOCl}$ . من املاح هذه الحوامض، كلوريت الصوديوم  $\text{NaClO}_2$ . من حوامض الهاليك، حامض اليوديك  $\text{HIO}_3$  وهو مادة صلبة بيضاء مستقرة، ويحضر بأكسدة  $\text{I}_2$  مع حامض النتريك او بيروكسيد الهيدروجين. يودات البوتاسيوم تحضر بتسخين اليود مع كلورات البوتاسيوم وكمية قليلة من حامض النتريك.



يحضر حامض الكلوريك وحامض البروميك على هيئة محاليل مائية فقط. ان الحوامض الثلاثة ( اليوديك، الكلوريك والبروميك ) حوامض قوية وهي عوامل مؤكسدة قوية. من حوامض البيرهاليك، حامض البركلوريك وهو سائل زيتي عديم اللون درجة غليانه  $90^{\circ}\text{C}$ ، ويحضر بتسخين ملح البوتاسيوم مع حامض الكبريتيك المركز تحت ضغط واطىء. بيركلورات البوتاسيوم  $\text{KClO}_4$  تحضر بتسخين كلورات البوتاسيوم عند  $500^{\circ}\text{C}$  في وعاء من السليكا.



تتفاعل كل الهاليدات مع الهيدروجين بالاتحاد المباشر، ويحتاج تفاعل البروم واليود الى درجات حرارة اعلى ويحدث التفاعل حسب المعادلة:



فلوريد الهيدروجين وكلوريد الهيدروجين يحضران ايضا بتفاعل حامض الكبريتيك المركز مع الفلوريدات والكلوريدات، مثل التفاعل التالي:



كل هاليدات الهيدروجين غازات عديمة اللون لها رائحة حامضية حادة، وهي مركبات تساهمية لا توصل الكهرباء في حالتها السائلة، وهي تعطي احماضا قوية حينما تذوب في الماء مثل HCl، HBr، HI، عدا HF الذي يعطي حامضا ضعيفا بسبب قوة الرابطة H.F التي تمنع التفاعل الكامل مع جزيئات الماء. يؤثر حامض الهيدروفلوريك على الزجاج، لذلك يستعمل في الحفر عليه. كذلك فإن الحامض قادر على مهاجمة المركبات المحتوية على السليكون حيث يتكون المركب  $SiF_4$ .



يمكن ان تتفاعل الهالوجينات مع بعضها ويطلق على المركب المتكون من 2 هالوجين، بمركب الهالوجين الداخلي. في هذا النوع من التفاعلات يكون العنصر الاكثر سالبية هو العامل المؤكسد ويكون له رقم اكسدة سالب في المركب. فعندما يتفاعل البروم مع الكلور مثلا، يتكون الجزيء  $BrCl$ .



وتوجد مركبات اخرى تتكون من اكثر من ذرتين، مثل ثالث فلوريد الكلور (III)  $ClF_3^-$ ، وخامس فلوريد اليود (V)  $IF_5$ ، وسابع فلوريد اليود (VII)  $IF_7$  وايون رابع فلوريد الكلور (III)  $ClF_4^-$ . يتفاعل الفلور مع الهالوجينات الاخرى عند درجات الحرارة والضغط الاعتيادية وتتكون المركبات التالية:  $ClF$ ،  $BrF_3$  و  $IF_5$ ، لكن عند درجات حرارة وضغط اعلى تتكون المركبات  $ClF_3$ ،  $ClF_5$ ،  $BrF_5$  و  $IF_7$ . اكثر المركبات الثنائية استقرارا هي المركبات  $ClF$  و  $ICl$ . الفلوريدات الاعلى للكلور والبروم تكون فعالة جدا وتتفجر مع الماء ومع الكثير من المركبات العضوية. فلوريدات اليود اقل فعالية ويمكن ان تتحلل بالماء. يستخدم خامس فلوريد اليود كعامل فلورة للمركبات العضوية. يحدث لثلاثي فلوريد البروم تأين ذاتي حسب المعادلة:

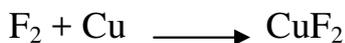
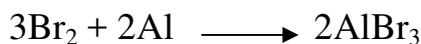


ويمكن ان يحصل التأين الذاتي لثلاثي فلوريد الكلور وخماسي فلوريد اليود حسب المعادلات:





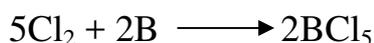
ان الهالوجينات الداخلية عموما عوامل مؤكسدة فعالة جدا. تتفاعل الهالوجينات بسهولة مع الفلزات لتكوين هاليدات العناصر.



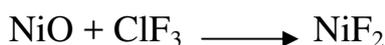
وتتفاعل مع اللافلزات ايضا.



ومع اشباه الفلزات.



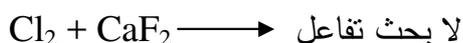
البروم واليود لا يتفاعلان مع الذهب والبلاتين وبعض الفلزات، اما الفلور والكلور فيتفاعلان. تؤدي اذابة الفلزات او الاوكسيدات او الكربونات، في المحاليل المائية للحوامض الهالوجينية ثم التبخير او البلورة، الى تكوين الهاليدات المائية. يمكن تحضير الهالوجينات ايضا بتفاعل اكاسيد العناصر مع المركبات الهالوجينية.



ويمكن ان تحدث عملية استبدال هالوجين بهالوجين اخر كما في المعادلة:



ويمكن ان تتفاعل الهالوجينات مع مركبات هالوجينية اخرى، حيث تحدث عملية استبدال ايضا فيحل الهالوجين الاكثر نشاطا محل الهالوجين الاقل نشاطا كما في الامثلة التالية:



تتفاعل الهالوجينات مع الهيدروكربونات حيث تحل محل ذرات الهيدروجين.

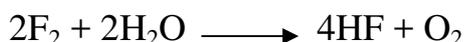


تتفاعل الهالوجينات كالكلور مثلا مع الماء حسب المعادلة:



حامض الهيبوكلوروز

اما الفلور فيتفاعل حسب المعادلة:



ويمكن الحصول على المركب HOF عند درجات حرارة منخفضة ولكنه يتحطم الى HF و O<sub>2</sub> عند ارتفاع درجة الحرارة الى 0°C.

## اسئلة الفصل الحادي عشر

- 1- لماذا يكون الفلور اكثر فعالية من بقية عناصر الهالوجينات؟
- 2- ماهي المصادر الرئيسية لليود في الطبع .
- 3- كيف يحضر حامض الهيدروفلوريك؟
- 4- ماهي الهالوجينات الداخلية؟
- 5- اكتب معادلة التأين الذاتي لثلاثي فلوريد البروم؟
- 6- اكتب معادلة تفاعل مركبين هالوجين يحدث فيهما استبدال هالوجين بأخر .
- 7- كيف يحضر اوكسيد ثنائي الكلور  $Cl_2O$ ؟
- 8- كيف يحضر حامض الهايبوفلوروز  $HOF$ ؟
- 9- ماذا يحصل عند تسخين اليود مع كلورات البوتاسيوم؟
- 10- كيف تحضر بيركلورات البوتاسيوم؟ اكتب معادلة التفاعل.

## الفصل الثاني عشر

### مجموعة الغازات النبيلة (VIII A) Noble Gases Group

تضم عناصر هذه المجموعة الهيليوم، النيون، الأركون، الكريبتون، الزينون والرادون. لقد كان الاعتقاد سائداً بأن هذه العناصر خاملة، حتى حضر الكيميائي الكندي نيل بارتلت Neil Bartlett عام 1962 مركباً ثابتاً اعتقد أنه يحتوي على الصيغة  $\text{XePtF}_6$ ، حيث تغيرت فكرة كون العناصر خاملة. وبعد فترة توصل عالمان آخران إلى أن الزينون يمكن أن يتفاعل مع الفلور مباشرة ليكون مركبات ثنائية بسيطة مثل  $\text{XeF}_2$ ،  $\text{XeF}_4$  و  $\text{XeF}_6$ . بعد ذلك تم تغيير اسم عناصر هذه المجموعة من العناصر الخاملة إلى العناصر النبيلة، نسبة إلى الذهب والبلاتين المعروفة بالفلزات النبيلة، لمحدودية نشاطها. لا توجد مركبات معروفة للغازات النادرة الثلاثة الأولى، بينما تتحد الغازات الثلاثة الأخيرة مباشرة مع الفلور. حيث يتفاعل الرادون تلقائياً مع الفلور عند درجة حرارة الغرفة، بينما يحتاج تفاعل الزينون إلى الحرارة وللاثارة الضوئية. أما الكريبتون فيتفاعل مع الفلور في حالة تعرضهما إلى الإشعاع أو التفريغ الكهربائي. وفي الجدول 1-11 بعض خواص عناصر هذه المجموعة.

جدول 12 - 1 بعض خواص مجموعة الغازات النبيلة

العنصر	غلاف التكافؤ	درجة الانصهار °C	درجة الغليان °C	طاقة التأين $\text{kJmol}^{-1}$	نق الذوبان °A
هيليوم He	$1s^2$	-272*	-269	2370	0.50
نيون Ne	$[\text{He}]2s^22p^6$	-249	-246	2080	0.65
أركون Ar	$[\text{Ne}] 3s^23p^6$	-189.5	-186	1515	0.95
كريبتون Kr	$[\text{Ar}] 3d^{10}4s^24p^6$	-157	-153	1350	1.10
زينون Xe	$[\text{Kr}] 4d^{10}5s^25p^6$	-112	-108	1170	1.30
رادون Rn	$[\text{Xe}]4f^{14} 4d^{10}6s^26p^6$	-71	-62	1040	1.45

\*القيمة عند 26 ضغط جوي

أوضحت نظرية المدار الجزيئي أن الأشكال  $\text{He}_2$ ،  $\text{Ne}_2$ ،  $\text{Ar}_2$  ..... الخ غير موجودة، أما الأشكال  $\text{He}_2^+$ ،  $\text{Ne}_2^+$  و  $\text{Ar}_2^+$  والتي يكون فيها بعض الترابط فهي التي تكون موجودة. ولم تعرف مركبات ثابتة تحتوي على هذه الأيونات، ولكن وجد مؤخراً أن الأيون  $\text{Xe}^+$  يمكن الحصول عليه عند تفاعل الزينون مع  $[\text{SbF}_6]^-$ ،  $\text{O}_2^+$ ، أو بواسطة تأثير الرصاص أو الزئبق على الملح  $[\text{XeF}^+[\text{Sb}_2\text{F}_{11}]^-]$ . عند تجمد الأركون، الكريبتون أو الزينون تحت ضغط عال تتكون المركبات  $\text{Ar} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ،  $\text{Kr} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  و  $\text{Xe} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  التي لا تشمل على روابط كيميائية.

الغازات النبيلة مكونات ثانوية في الجو لذا تمكن وليم رامزي William Ramsey من فصل Ne، Ar، Kr و Xe . كذلك فقد فصل غاز من قبل هلبرانند Hillebrand من خامات اليورانيوم، له طيف يشبه طيف العنصر الذي شخص مطيافيا في الشمس من قبل لوكير وفراكلاند Lockyer and Frankland عام 1862 والذي سمي الهيليوم. ان الهيليوم يوجد مع الخامات المشعة ومصدره كليا من انحلال نظائر اليورانيوم والثوريوم التي تشع دقائق الفا. وتأخذ نويات الهيليوم هذه، الالكترونات من العناصر المحيطة بها مؤكسدة اياها. واذا كانت الصخور صلبة لا تسمح بنفوذها يبقى الهيليوم محصورا بداخلها، كذلك يوجد الهيليوم في الغازات الطبيعية من بعض المصادر في الولايات المتحدة وكندا. تم تشخيص الرادون في سلسلتي انحلال اليورانيوم والثوريوم، كذلك فإنه ناتج انحلال الفا للراديوم، ولذلك فهو يجمع من المحلول المائي لكوريد الراديوم. ان كل نظائر الرادون نشطة اشعاعيا وذات اعمار نصف قصيرة.

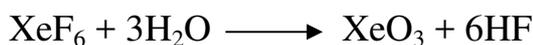
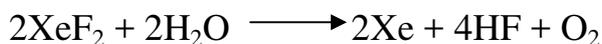
يمكن الحصول على Ne ، Ar ، Kr و Xe بالتقطير التجزيئي للهواء المسال. يستعمل مزيج هيليوم-اوكسجين بدلا من اوكسجين-نيتروجين، من قبل غواصي البحار العميقة. حيث يسبب التعرض للهواء المضغوط لفترات طويلة الى تخدير يسمى تخدير النيتروجين والذي يسبب الهلوسة وعدم القدرة على الملاحظة، ولقد استخدم الهيليوم لانه اقل ذوبانا في الدم من النيتروجين، وعندما يعود الغواص الى الضغط الجوي العادي يخرج غاز النيتروجين من الدم على شكل فقاعات صغيرة من الغاز مسببا الاما شديدة. يستخدم الهيليوم كذلك كعامل ناقل للحرارة في المفاعلات النووية المبردة غازيا، لانه لا يصبح مشعا في حالة تعرضه للاشعاع . يستعمل النيون في انابيب التفريغ الكهربائي المضيئة، كما يستخدم ايضا في الحصول على شعاع الليزر، ويستخدم في عمليات اللحام، وفي ملء المصابيح الكهربائية. يستخدم الكريبتون مع الاركون في تعبئة المصابيح المستخدمة للتصوير السريع. الزينون يستخدم في صناعة انابيب الالكتران ومصابيح الستروبوسكوب والمصابيح المبيدة للجراثيم.

### 3.12 المركبات Compounds

#### 1.3.12 مركبات الزينون Compounds of Xenon

من مركبات الزينون المستقرة ، الفلوريدات العديمة اللون  $XeF_2$  ،  $XeF_4$  و  $XeF_6$  . ويكون للزينون اعداد اكسدة  $2+$  ،  $4+$  و  $6+$  على التوالي . ويمكن الحصول على هذه المركبات بتفاعل الزينون مع الفلور . فعندما يتفاعل Xe مع الفلور عند درجة الحرارة الاعتيادية وتحت تأثير الضوء فوق البنفسجي يتكون  $XeF_2$  . كذلك فإن ضخ الفلور والزينون خلال انبوبة قصيرة من النيكل عند  $400^{\circ}C$  يعطي مزيج من  $XeF_2$  و  $XeF_4$  ، ويمكن زيادة نسبة  $XeF_4$  بأستعمال زيادة من الفلور. عند استعمال زيادة كبيرة من الفلور وضغط عال (50

(atm عند 300°C يتكون XeF<sub>6</sub>، الذي يمكن فصله عن XeF<sub>2</sub> و XeF<sub>4</sub> بواسطة التفاعل مع فلوريد الصوديوم لتكوين [XeF<sub>8</sub>]<sub>2</sub>Na، ثم تحلل المركب حرارياً. كل الفلوريدات تتسامى في الفراغ، ويتحلل XeF<sub>2</sub> بالماء ببطء، أما XeF<sub>4</sub> و XeF<sub>6</sub> فأنها تتحلل بسرعة حسب المعادلات:



ويمكن ان تحل ذرات الاوكسجين محل ذرتي فلور في مركب سداسي الفلوريد وتتكون المركبات XeOF<sub>4</sub> و XeO<sub>2</sub>F<sub>2</sub> و XeO<sub>3</sub>.

ان الفلوريدات الثلاثة عوامل مؤكسدة قوية وتكون فعالية XeF<sub>2</sub> الاقل و XeF<sub>6</sub> الاكثر. فيتفاعل XeF<sub>6</sub> مع السليكا ومع الهيدروجين عند درجات الحرارة الاعتيادية، اما الفلوريدان الاخران فلا يتفاعلان الا بالتسخين. يكون ثاني فلوريد الزينون وسادس فلوريد الزينون عدد كبير من معقدات فيها ايونات فلوريد مستقبلة كما في معقدات مثل SbF<sub>5</sub>، AsF<sub>5</sub> و PtF<sub>5</sub>، ويكون رابع كلوريد الفلور قليل الفعالية في هذا المجال. ومن ثاني الفلوريد تتكون المعقدات التالية: 2XeF<sub>2</sub>.MF<sub>5</sub>، XeF<sub>2</sub>.MF<sub>5</sub> و XeF<sub>2</sub>.2MF<sub>5</sub>. يمكن ان يسلك سادس فلوريد الزينون كايون فلوريد مستقبلي ويتفاعل مع فلوريدات الفلزات القلوية، مثلاً مع مركبات RbF و CsF حيث تتكون المعقدات MXeF<sub>7</sub> عند درجة الحرارة الاعتيادية او قليلاً فوقها، وتنفذ هذه XeF<sub>6</sub> عند التسخين ويتكون المعقدات M<sub>2</sub>[XeF<sub>8</sub>]. المعقدات Rb<sub>2</sub>XeF<sub>8</sub> و CsXeF<sub>8</sub> اكثر معقدات الزينون استقراراً، ولا تتحلل الا عند تسخينها فوق درجة 400°C. وهناك ادلة على وجود المركبات XeCl<sub>2</sub> و XeCl<sub>4</sub> وهي غير ثابتة. ثلاثي اوكسيد الزينون يتكون بالتحلل المائي لرباعي او سداسي فلوريد الزينون. ويمكن الحصول عليه كبلورات عديمة اللون شديدة الانفجار، بواسطة تبخير المحلول، وهو حامض ضعيف.

الزينات Xenates لها التركيب MHXeO<sub>4</sub>، حيث K = M، Rb او Cs، تحضر من الاوكسيد الثلاثي وهيدروكسيدات الفلزات. تفقد هذه المركبات البروتونات في المحلول مكونة الزينون وايون البيريزونات او ايون(زينات VIII) حسب المعادلة:



ويمكن الحصول على محاليل البيريزونات بأمرار الاوزون خلال محلول مخفف من XeO<sub>3</sub> في قلوي، وتترسب الاملاح غير الذائبة مثل Na<sub>4</sub>XeO<sub>6</sub>.8H<sub>2</sub>O و Ba<sub>2</sub>XeO<sub>6</sub>.

حامض البيريزنيك Perxenic acid حامض ضعيف في المحلول المائي ولم يتم فصل الحامض. ان تأثير حامض الكبريتيك المركز على البيريزينات يعطي الاوكسيد XeO<sub>4</sub> الاصفر القابل للانفجار. يختزل ايون البيريزينات بسرعة بواسطة الماء وبوجود حامض، حسب المعادلة:



من مركبات الزينون الاخرى البيركلورات والفلوروكبريتات والتي تحضر بتفاعل الحوامض مع  $\text{XeF}_2$  عند درجات حرارة واطئة حسب المعادلات:



يحصل على معقدات اوكسوفلورو المستقرة مثل  $\text{KXeO}_3\text{F}$  و  $\text{CsXeO}_3\text{F}$  من الفلوريدات ومحاليل ثلاثي اوكسيد الزينون، وهي تحتوي على سلاسل من الانيونات غير المنتهية مع ايونات  $\text{F}^-$  تربط مجاميع  $\text{XeO}_3$ . وتم الحصول على معقدات مشابهة من  $\text{RbCl}$  و  $\text{CsCl}$  وفيها انيونات غير منتهية ذات تركيب  $\text{XeO}_3\text{Cl}_2^{-2}$  تحتوي على مجاميع  $\text{XeO}_3\text{Cl}$  مترابطة بواسطة ذرتي كلور اخرى.

يمكن الحصول على المركب  $\text{FeXeN}(\text{SO}_3\text{F})_2$  الذي يحتوي على الاصرة  $\text{Xe} \cdot \text{N}$  من تفاعل  $\text{XeF}_2$  و  $\text{HN}(\text{SO}_3\text{F})_2$  في مذيب فريون عند درجات حرارة منخفضة، وهو يتحلل عند  $70^\circ\text{C}$ . عند تفاعل الزينون و  $\text{O}_2^+[\text{BF}_4]^-$  يتكون المركب  $\text{FXeBF}_2$  وهو يتحلل فوق  $30^\circ\text{C}$  الى الزينون وثلاثي فلوريد البورون. الملح  $\text{C}_6\text{F}_5\text{Xe}^+[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{F}]^-$  يحضر من تفاعل  $\text{XeF}_2$  و  $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$  وهو اكثر استقرارا. كذلك حضر المركب  $\text{Xe}(\text{CF}_3)_2$  بتفاعل  $\text{XeF}_2$  و  $\text{CF}_3$ .

### 2.3.12 مركبات الكريبتون والرادون Compounds of Krypton and Radon

ثاني فلوريد الكريبتون  $\text{KrF}_2$  صلب عديم اللون يحضر بواسطة امرار تفريغ كهربائي خلال مزيج من الكريبتون والفلور عند  $196^\circ\text{C}$  وضغط واطيء، او بواسطة تأثير ثاني فلوريد الاوكسجين على الكريبتون في ضوء الشمس. وهو اقل استقرارا من  $\text{XeF}_2$  ويتحلل بالماء بسرعة مكونا كريبتون وفلور، عند درجة حرارة الغرفة. يتحد ثاني فلوريد الكريبتون مع خامس فلوريد الانتيمون  $\text{SbF}_5$  مكونا  $\text{KrF}^+[\text{Sb}_2\text{F}_{11}]^-$  و  $\text{Kr}_2\text{F}_3^+[\text{SbF}_6]^-$ ، ويتفاعل مع الذهب مكونا الملح  $\text{KrF}^+[\text{AuF}_6]^-$ . المركب الوحيد المعروف الذي يرتبط فيه الكريبتون بعنصر اخر غير الفلور هو الملح  $\text{HCNKrF}^+[\text{AsF}_6]^-$ ، ويحضر من تفاعل  $\text{KrF}_2$  و  $\text{HCN}^+[\text{AsF}_6]^-$  في محلول  $\text{HF}$ .

الرادون يتأكسد الى مركب غير متطاير ربما  $\text{RnF}_2$ ، بواسطة الفلور او فلوريدات الهالوجين. يختزل هذا الفلوريد بالهيدروجين عند  $500^\circ\text{C}$ . بسبب قصر عمر نصف الرادون وفعالية مركباته لم يكن من المستطاع دراسة مركباته بالتفصيل.



## اسئلة الفصل الثاني عشر

- 1- ماهو مصدر الهيليوم؟
- 2- لماذا استبدل اسم الغازات الخاملة بالغازات النبيلة؟
- 3- لماذا استبدل مزيج اوكسجين-نيتروجين بمزيج اوكسجين-هيليوم في اجهزة تنفس الغواصين في اعماق البحار؟
- 4- كيف تحضر المركبات  $\text{XeF}_2$ ،  $\text{XeF}_4$  و  $\text{XeF}_6$ ؟
- 5- اكتب معادلات تحلل المركبات  $\text{XeF}_2$ ،  $\text{XeF}_4$  و  $\text{XeF}_6$  بالماء؟
- 6- ماهي الزينات؟
- 7- كيف يحصل على البيريزينات؟
- 8- كيف يحضر المركب  $\text{Xe}(\text{CF}_3)_2$ ؟
- 9- كيف يحضر ثاني فلوريد الكريبتون  $\text{KrF}_2$ ؟
- 10- اكتب صيغة مركب يرتبط فيه الكريبتون بعنصر غير الفلور.