



كيمياء غير عضوية
دورية الخواص العامة للعناصر
الفرقة الرابعة بكلية التربية
شعبة الأحياء

2023-2024

دورية الخواص العامة للعناصر

من التركيب الالكترونى للعناصر وموقعها في الجدول الدورى يتضح أن عناصر المجموعات يكون لها نفس التركيب الالكترونى للغلاف الخارجى، وحيث أن عدد ونوع الالكترونات في هذا الغلاف يحدد مسلك وخواص العنصر فلا بد وأنه تتشابه عناصر المجموعة الواحدة في خواصها إلى حد كبير، ولذلك فإن دورية الخواص للعناصر يمكن أن تناقش في ضوء التركيب الالكتروى للعناصر.

الخواص الكهروكيميائية

تتميز عناصر كتلة s (فلزات الأقلء والقلوية الأرضية) بأنها فلزات نشطة ذات كهروموجبة عالية ويرجع ذلك إلى أن ذرات هذه العناصر تحتوي على الكترون أو الكترونين في المستوى الخارجى وتحتاج هذه الالكترونات إلى طاقة منخفضة لفصلها عن الذرة وتتصف عناصر المجموعة الاولى من الكتلة p بخواص مترددة ويرجع ذلك إلى ارتفاع الطاقة اللازمة لفصل الالكترونات الثلاثة وتقل الخواص الكهروموجبة في مجموعات كتلة p كلما زاد عدد الالكترونات p فى المستوى الخارجى بينما تزداد الخواص الكهروسالبة حيث تكون عناصر مجموعة الهالوجينات ذات خواص كهروسالبة واضحة ويرجع ذلك إلى أن ازدياد عدد الالكترونات فى المستوى الخارجى يستلزم طاقة عالية لتفكيك الترابط بين نواة ذرة العنصر وهذه الالكترونات ولذلك تميل هذه العناصر إلى اكتساب الالكترونات والتحول إلى الايونات السالبة أو تكوين المركبات من خلال الترابط التساهمى. أما عناصر كتلة d، f فإنها تتميز بخواص متوسطة بين كتلتى s، p فهذه العناصر تكون كهروموجبة في تكافؤاتها وتميل لتكوين ترابط تساهمى في التكافؤات العالية.

وبوجه عام فإن ذرات العناصر التي تحتوي على ثلاثة الكترونات أو أقل في المستوى الخارجى تميل لتكوين أيونات موجبة أما الذرات التي تحتوي على ستة أو سبعة الكترونات في المستوى الخارجى فإنها تكون أيونات سالبة أما الذرات التي تحتوي على أربعة أو خمسة الكترونات في غلاف التكافؤ فتكون ذات خواص متوسطة لذلك تميل لتكوين مركبات تساهمية.

التكافؤ:

يعبر عن التكافؤ بعدد الالكترونات التي تفقدها أو تكتسبها الذرة أو التي تسهم بها في الترابط عند تكوين المركبات وبذلك فإن تكافؤ العناصر الكهروموجبة يكون عدد

الالكترونات في المستوى الخارجى أو رقم المجموعة بينما يكون تكافؤ العناصر الكهروسالبة هو عدد الشحنات السالبة اللازمة لكي تكتسب الذرة التركيب الالكتروني للغاز الخامل التالي لها أي (8 - عدد الالكترونات في المستوى الخارجى)، كما أن التكافؤ التساهمي يعبر عنه بعدد الالكترونات غير المزدوجة في الذرة عند ارتباطها مع العناصر الأخرى بالروابط التساهمية. وجدير بالذكر أن عناصر كتلة S يكون لها تكافؤ واحد بينما يكون لعناصر كتلة p تكافؤ واحد أو تكافؤات متعددة ويكون الفرق بين التكافؤات دائماً 2 ويرجع ذلك إلى أنه في حالة ذرات هذه العناصر تكون الزيادة في التكافؤ ناجمة عن تحول زوج من الالكترونات إلى الكترينين مفردين فيما يعرف بتمدد أو اتساع غلاف التكافؤ أما عناصر كتلتى f , d فانها تتميز بتكافؤ واحد في حالة العناصر الواقعة على طرفي الكتلة مثل (Y, Sc, La) و (Zn, CHg, d) وبأكثر من تكافؤ في حالة العناصر الأخرى حيث يكون الفرق في التكافؤ وحدة واحدة.

جهد التأين والقابلية الالكترونية:

تزداد قيمة جهد التأين (I_p) في الدورة من مجموعة الفلزات القلوية الكهروموجبة (حيث تكون قيمتها أقل ما يمكن) تجاه مجموعة العناصر السالبة وهي الهالوجينات وتبلغ أقصى قيمة لها في الغازات النادرة وفي نفس الوقت تزداد القابلية الالكترونية في الدورة في نفس الاتجاه حتى تبلغ أقصى قيمة لها في حالة الهالوجينات ثم تنخفض مرة أخرى مع الغازات النادرة. ويؤدي زيادة كل من جهد التأين والقابلية الالكترونية في عناصر الطرف الأيمن من كتلة p إلى زيادة ميل تلك العناصر إلى تكوين الايونات السالبة ويساعد على ذلك ارتفاع شحنة النواة وصغر حجم الذرة.

هذا ويلاحظ شذوذ في حالة الانتقال من عناصر مجموعة النيتروجين إلى مجموعة الاكسجين حيث ينخفض جهد التأين قليلاً، ويرجع ذلك إلى بدء ازدواج الالكترونات في مستوى P_x حيث يؤدي التناثر بين الالكترونات المزدوجين في تحت المستوي P_x إلى خفض جهد التأين للذرة. أما في المجموعات الرئيسية فإن جهد التأين ينخفض كلما اتجهنا إلى أسفل في المجموعة أي كلما زاد العدد الذري. ويفسر ذلك على أساس زيادة الحجم الذري وبالتالي انخفاض قوة الترابط بين الكترونات المستوى الخارجى والنواة. وتنخفض كذلك القابلية الالكترونية في المجموعة بزيادة الحجم الذري وبذلك فإن أكثر العناصر تميزاً بالخواص الكهروموجبة هو السيزيوم بينما يكون الفلور أكثر العناصر سالبية.

الحجم الذري:

باختصار فإن الحجم الذري في المجموعة يزداد بزيادة العدد الذري (كما يتضح ذلك من موقع عناصر المجموعة الواحدة) ويرجع ذلك إلى شغل مستويات طاقة متتالية بزيادة العدد الذري أما في الدورات الافقية فيلاحظ أن الحجم ينخفض بزيادة العدد الذري ويفسر ذلك بأن زيادة عدد الشحنات السالبة والموجبة في نفس الغلاف يؤدي إلى زيادة قوى

التجاذب بينها مما يقلل المسافة بين الغلاف الخارجي والنواة. ويلاحظ أن تغير الحجم في حالة الفلزات الانتقالية يكون صغيراً ويرجع ذلك لأن الإلكترونات التي تؤدي إلى زيادة العدد الذري تدخل في مستوى داخل الغلاف الخارجي وبعد اكتمال مستوى d بالالكترونات العشرة يبدأ الحجم في الزيادة مرة أخرى حيث أن الإلكترونات تدخل بعد ذلك في مستوى جديد خارج المستويات المكتملة أي ذو عدد كمي رئيسي أكبر.

الطيف الخطي ولون الايونات:

ينشأ الطيف الخطي من اثاره الالكترونات في ذرة العنصر أو ايوناتها ويكون الطيف الخطي لعناصر كتلتى s ، p بسيطاً ويزداد التعقيد كلما زاد عدد الالكترونات فى الغلاف الخارجى. أما أطيف عناصر كتلتى d ، f فتكون معقدة بالنسبة لعناصر الكتلتين الاخرتين ويرجع ذلك لتدخل الالكترونات الداخلية في مستويات d ، f فى عمليات الاثارة الالكترونية وعادة تكون مركبات عناصر كتلتى s ، p عديمة اللون الا فى حالات قليلة أما عناصر كتلتى d ، f فتكون مركباتها ملونه ماعدا الحالات التي يخلو فيها مستوى d من الالكترونات أو يكون مكتملا. ويعزى لون الايون فى حالة العناصر الانتقالية إلى اثاره الكترونات المستويات الداخلية (d ، f) داخل نفس المستوى فيما يعرف بانتقالات ($d - d$) أو ($f - f$).

الهيدروجين

الهيدروجين هو أول عنصر في الجدول الدوري للعناصر وتتميز ذرته بأبسط تركيب لذرة إذ تتكون من نواة تحتوي على شحنة واحدة موجبة ويدور حولها الكترون واحد.

موضع الهيدروجين في الجدول الدوري للعناصر:

توجد بعض العلاقات التي تربط الهيدروجين بفلزات الألقاء في المجموعة الأولى وكذلك بالهالوجينات في المجموعة السابعة.

وتتلخص العلاقة التي تربطه بالألقاء في المجموعة الأولى في الآتي: -
(1) أنه عنصر أحادي التكافؤ مثل الصوديوم (Na)، والبوتاسيوم (K)

(2) الهيدروجين له خاصية كهروموجبة وله قابلية للاتحاد مع اللافلزات مثل (HCl) بالمقارنة مع (NaCl) ويوجد اختلاف بين الهيدروجين وفلزات الألقاء في الآتي: -

1- الهيدروجين له قابلية صغيرة في فقد الكترون التكافؤ ولكن عناصر الألقاء تفقد الكترون التكافؤ بسهولة

2- الهيدروجين له قابلية كبيرة لتكوين مركبات تساهمية بالمشاركة الالكترونية وأيون الهيدروجين لا يوجد منفرد في الماء ولكن يوجد على هيئة أيون الهيدرونيوم (H_3O^+) والهيدروجين السائل ليس فلز ولا يوصل للتيار الكهربائي.

أما علاقة الهيدروجين بالهالوجينات في المجموعة السابعة فتتلخص في الآتي: -

1- ذرة الهيدروجين تحتوي على الكترون واحد وأقل بالكترون واحد عن الغاز الخامل التالي لها وهو الهيليوم (He) أما الهالوجينات فتحتوي على سبعة الكترونات في الغلاف الخارجي وكذلك ينقصها الكترون واحد عن الغازات الخاملة (مثل الكلور يليه الأرجون).

2- بالتحليل الكهربائي لمصهور (LiH) ويتحرر الهيدروجين ويتجه إلى القطب الموجب (الأنود) وكذلك بالتحليل الكهربائي لمصهور NaCl يتحرر الكلور ويتجه إلى الأنود. وبالتالي من خلال النقطتين السالبتين نرى أنهما متشابهان (الهيدروجين والهالوجينات).

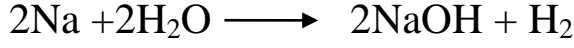
أما الاختلاف بين الهيدروجين والهالوجينات فنرى أن الهيدروجين له قيمة كهروسالبية منخفضة عن أنه يكتسب الكترون واحد من عناصر الفلزات الكهروموجبة (بمعنى أن تكوين الهيدريدات ليس بالسهولة مثل تكوين الهاليدات).

تحضير الهيدروجين:

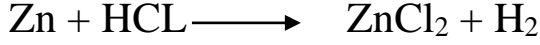
تنقسم طرق تحضير الهيدروجين إلى ثلاثة طرق رئيسية: -

أولا بالإزاحة من مركباته المحتوية على أيونات الهيدروجين كالاتي: -

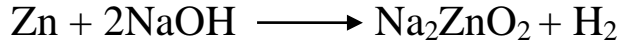
(1) تفاعل الفلزات مع الماء (من المعلوم ان للماء درجة تأين منخفضة ولذلك فإن الفلزات النشطة فقط هي التي تستطيع أن تحل محل هيدروجين الماء مثل فلزات الألقاء).



(2) مع الاحماض المخففة: تفاعل الفلزات

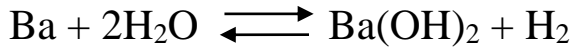
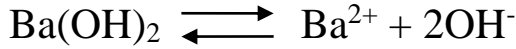


(3) القلويات تفاعل الفلزات مع بعض الفلزات مثل الخاصين (Zn) والقصدير (Sn) والتي لاتذوب هيدروكسيداتهما في الماء ولكنها تذوب في الاحماض والقلويات وتعرف هذه المواد بالامفوتيرية أو المترددة وتستخدم هذه الفلزات في تحضير الهيدروجين.



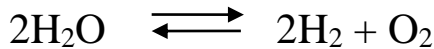
ثانيا التحليل الكهربى لمحاليل مركبات تتفاعل نتائج تحليلها مع الماء: -

من المعلوم أن الماء النقي موصل رديء للكهرباء وذلك لاحتوائه على قدر ضئيل جدا من أيونات H^+ ، OH^- أما إذا أضيف اليه قليل من حمض معدني أو ملح أو مادة قلوية فإنه يصبح موصل جيد للكهرباء ويشترط في حالة الاملاح والقلويات أن يكون الفلز واقعا قبل الهيدروجين في السلسلة الكهروكيميائية حتى لايترسب الفلز على المهبط، ويحضر الهيدروجين النقي بالتحليل الكهربى لمحلول مخفف من هيدروكسيد الباريوم (Ba(OH)_2) حسب المعادلة:



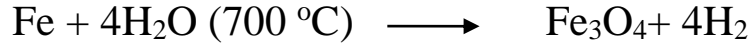
ثالثا التفكك الحراري لجزيئات بعض مركبات الهيدروجين:

تتفكك جزيئات الماء بالحرارة حسب المعادلة:



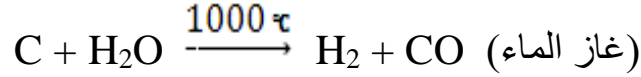
ويتم التفاعل بمعدل ضئيل جدا حتى في درجات الحرارة المرتفعة أما إذا أزيل الاكسجين من وسط التفاعل بأحد العوامل المختزلة كالحديد أو الكربون فإن التفاعل يتجه جهة اليمين وبذلك يمكن الحصول على الهيدروجين. وفيما يلي بعض التطبيقات لهذا الاساس:

أ – إمرار بخار الماء على برادة حديد ساخن:



لا زالت هذه الطريقة تستعمل في بعض المناطق ويسترجع الحديد مرة أخرى من الأكسيد باختزاله بواسطة خليط من (H + CO₂)

ب - إمرار بخار الماء على فحم الكوك الساخن: -

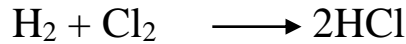


هذا التفاعل عكسي الا أنه يتجه نحو اليمين فوق 1000 °C حيث أنه تفاعل ماص للحرارة ويحتوى الناتج (غاز الماء) بنسبة 0.50% كما يحتوى على آثار النيتروجين وثاني أكسيد الكربون.

الخواص الكيميائية للهيدروجين:

لا تتميز جزيئات الهيدروجين بنشاط كيميائي يذكر في درجات الحرارة العادية غير أنه يمكن للهيدروجين أن يتحد مع بعض العناصر تحت ظروف خاصة مثل: -

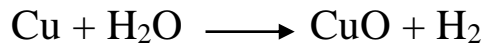
(1) الاتحاد بالهالوجينات: يتحد الهيدروجين بالهالوجينات ويقل هذا الميل من الفلور إلى اليود وهذه المركبات تكون متطايرة.



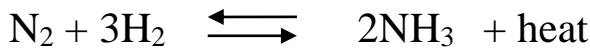
(2) الاتحاد مع الاكسجين: يشتعل الهيدروجين في الهواء أو الاكسجين مكونا بخار الماء وهو تفاعل طارد للحرارة



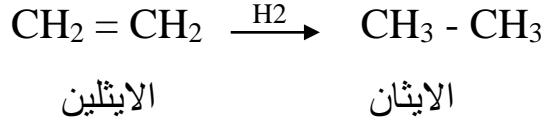
وإذا خلط الهيدروجين بالأكسجين بنسبة 2: 1 حجما يشتعل المخلوط بانفجار شديد ويشتعل خليط الهيدروجين والأكسجين في لهب دون انفجار وتصل حرارة الاشتعال إلى (3100 °C) ويستخدم الهيدروجين كعامل مختزل لميله الشديد للاتحاد بالأكسجين فيختزل أكاسيد الفلزات.



(3) الاتحاد بالنيتروجين: يتحد الهيدروجين بالنيتروجين لتكوين النشادر وذلك في وجود عامل مساعد وتحت ضغط (200 atm.) وحرارة 500 °C.



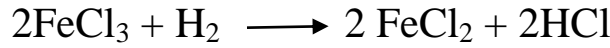
(4) تفاعل الهيدروجين مع مركبات عضوية غير مشبعة: - يتفاعل الهيدروجين مع المركبات العضوية غير المشبعة كالأوليفينات والزيوت النباتية ولبعض هذه التفاعلات أهمية في الصناعة.



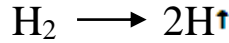
صور الهيدروجين:

للهدروجين عدة صور نلخصها فيما يلي: -

(1) **الهيدروجين حديث التولد:** - يتميز الهيدروجين حديث التولد بنشاط كيميائي غير عادي فيختزل كلوريد الحديدك FeCl_3 إلى كلوريد الحديدوز FeCl_2 بينما الهيدروجين العادي لا يختزل كلوريد الحديدك.

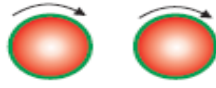


(2) **الهيدروجين الذري:** تتفكك جزيئات الهيدروجين إلى ذرات تحت ضغط معين وفي وجود تيار كهربائي (500 فولت) باستعمال أقطاب من البلاتين أو البالاديوم.



ويلاحظ أن هذا التفكك يحتاج إلى قدر كبير من الطاقة وذلك لشدة ارتباط ذرتي الهيدروجين في الجزيء وهذا النوع من الهيدروجين يمتاز بنشاط كبير ويتحد مباشرة مع الكبريت والفوسفور مكونا هيدريدات ويتحد مع الأكسجين في درجة الحرارة المنخفضة مكونا فوق أكسيد الهيدروجين.

(3) **الهيدروجين الأرثو والبارا:** يتكون الهيدروجين العادي من خليط مخلوط من الأرثو والبارا هيدروجين بنسبة 25:75 على الترتيب ويختلف النوعان في دوران نواتهما ففي الأرثو تدور النواتان في اتجاه واحد وفي البارا تدور النواتان في اتجاهين مختلفين ولا يختلف النوعان في الخواص الكيميائية ولكنهما يختلفان في بعض الخواص الطبيعية مثل الحرارة النوعية.



أرثو



بارا

نظائر الهيدروجين:

للهدروجين ثلاثة نظائر الأول يعرف بالبروتيوم ويرمز له بالرمز (^1H) وهو الهيدروجين العادي وتتكون نواته من بروتون واحد والثاني يسمى الديتيريوم (^2D) أو الهيدروجين الثقيل وتتكون نواته من بروتون واحد ونيوترون واحد ويوجد في الهيدروجين العادي بنسبة 0.02% (بالحجم) أما الثالث فهو التريتيوم (^3T) وتحتوي نواته على بروتون واحد ونيوترونان وهو غير مستقر أو يشع منه جسيمات بيتا ويتحول إلى هيليوم ولا يوجد هذا النوع في الطبيعة إلا نادراً ولكنه يحضر صناعياً بتفاعلات نووية.

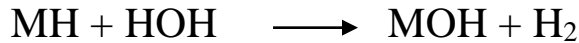
مركبات الهيدروجين:

(أ) الهيدريدات: يتحد غاز الهيدروجين مع كثير من العناصر مكون ما يسمى بالهيدريدات وتنقسم الهيدريدات إلى ثلاثة أنواع:

1- الهيدريدات الايونية 2- الهيدريدات التساهمية 3- الهيدريدات الفلزية

1- الهيدريدات الايونية:

وهي التي تتكون من اتحاد الهيدروجين بفلزات الاقلاء والقلويات الارضية وبعض اللانثانيدات وتتكون بواسطة فلزات ذات جهد تأين منخفض وبالتالي ذات ايجابية كهربية عالية ويمكن الحصول علي هيدريدات الاقلاء بالاتحاد المباشر عند ($750-1500\text{ }^\circ\text{C}$) ولها رمز MH وجميعها تتفاعل مع الماء ويتصاعد الهيدروجين.



2- الهيدريدات التساهمية:

ويتكون هذا النوع من الهيدريدات بواسطة أغلب اللافلزات ولها خاصية التطاير وتتفكك حرارياً، ذات درجات /نصهار وجليان منخفضة وتتكون هذه الهيدريدات إما بالاتحاد المباشر أو باختزال الاكاسيد أو الهاليدات بواسطة الهيدروجين. وهذه الهيدريدات لها صيغة X_{8-n} حيث أن n عدد الكترونات التكافؤ ويكون البورون هيدريدات ثنائية الجزئ (B_2H_6)

3- الهيدريدات الفلزية:

في هذه الحالة فإن الهيدروجين يملأ الفراغات الشبكية في البلورة الفلزية وفيها يمتص بعض الهيدروجين بواسطة الفلز ولكن بعض الهيدروجين الممتص لا يطرد بالحرارة مرجحاً الفكرة بأن الهيدروجين يكون مرتبط بالفلز وهيدريدات العناصر الانتقالية ضمن هذا النوع وتتفكك هذه الهيدريدات عن درجة $80\text{ }^\circ\text{C}$.

ب) مركبات الهيدروجين الأوكسجينية:

أولا الماء:

للماء نوعان هما: (1) الماء اليسر (2) الماء العسر

1- الماء اليسر: هو الماء الذي يحتوي على قدر ضئيل من الأملاح ويسمح باستعماله في الشرب والأغراض المنزلية الصناعية ولا تزيد نسبة الأملاح عن $(0.15-0.6\text{mg.L}^{-1})$ بيكربونات الصوديوم أو الكالسيوم أو البوتاسيوم.

2- الماء العسر: هو الماء المحتوي على أملاح الكالسيوم والماغنسيوم مثل الكبريتات والكلوريدات وقد يحتوي على أملاح ثنائية التكافؤ الأخرى للفلزات وينقسم عسر الماء إلى نوعين: -

أ-العسر المؤقت: وهو الناتج من احتواء الماء على أملاح بيكربونات الكالسيوم أو المغنسيوم.

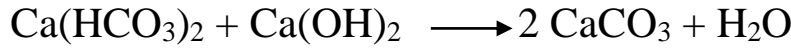
ب-العسر المستديم: وهو الناتج من احتواء الماء على كبريتات أو كلوريدات الفلزات الثنائية.

طرق إزالة عسر الماء:

1- بالغليان: وتصلح هذه الطريقة في إزالة العسر المؤقت حيث تتحلل البيكربونات الذائبة إلى كربونات مترسبة.



2- بإضافة الجير المطفأ: وتستخدم هذه الطريقة أيضا في إزالة العسر المؤقت حيث يتفاعل هيدروكسيد الكالسيوم مع البيكربونات مكونا كربونات الكالسيوم التي تترسب.

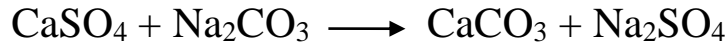


أما في حالة وجود بيكربونات المغنسيوم فإنه يتحول إلى هيدروكسيد المغنسيوم الأقل ذوباناً من كربونات المغنسيوم.

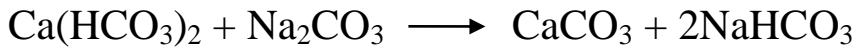


3- بإضافة كربونات الصوديوم: وتستخدم هذه الطريقة في إزالة عسر الماء بنوعيه حيث تترسب أملاح الكالسيوم والمغنسيوم على هيئة كربونات.

في حالة العسر الدائم أو المستديم:

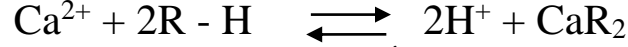


في حالة العسر المؤقت:



4- طريقة التبادل الأيوني: تستخدم هذه الطريقة المواد العضوية الراتنجية ويحدث تبادل كاتيوني لاحتواء هذه المواد على شق السالفونيل SO_3H أو شق الكربوكسيل COOH

ويمكن لأيون الهيدروجين فيهما أن يستبدل بكاتيونات أخرى فإذا مر الماء على هذا الراتنج حدث تبادل بين أيونات Ca^{2+} , Mg^{2+} من جهة وينتج عنها H^+



وفي هذه الطريقة تستخدم مواد عضوية أو غير عضوية مثل هيدروكسي أباتيت ويحدث تبادل أنيوني بين مجموعة الهيدروكسيل OH^- القابلة للتبادل مع أنيونات أخرى مثل الكلوريد Cl^- أو الكبريتات SO_4^{2-} وغيرهما.

طريقة التعبير عن درجة عسر الماء:

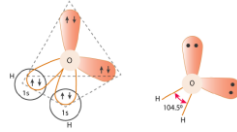
يعبر عن عسر الماء بعدد من الجرامات من كربونات الكالسيوم CaCO_3 التي توجد في كل متر مكعب من الماء ويعبر عنه كذلك بالدرجة (10 مجم كربونات الكالسيوم في كل 100 لتر ماء).

أ-الماء اليسر: الدرجة أقل من 10

ب-الماء متوسط العسر: الدرجة بين 10 – 20

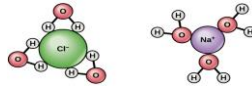
ج-الماء العسر: الدرجة بين 20 – 30

د-الماء شديد العسر: الدرجة أكثر من 30



قوة الإذابة للماء:

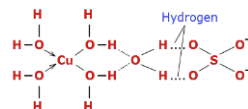
تعريف الإذابة: الإذابة هي التفاعل أو اتحاد الشحنة الموجبة أو السالبة لجزئ الماء مع الشحنة السالبة أو الموجبة لأي جزئ آخر وبالنسبة للماء فإنها تسمى التميؤ (hydration) والأيون المتميئ يمكن توضيحه بالآتي: -



- في كلوريد الحديدك (FeCl_3) عندما يذوب كلوريد الحديدك الصلب (FeCl_3) تتكسر العديد من الروابط بين $\text{Fe} - \text{Cl}$ ويحل محلها $\text{Fe} - \text{OH}_2$

ماء التبلور:

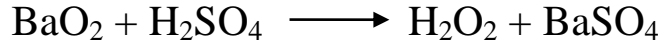
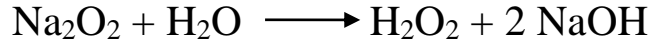
مثال لذلك هو كبريتات النحاس $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ وفي تركيب هذا الجزئ نلاحظ أن أربعة حزيئات ماء ترتبط بذرة النحاس والجزئ الخامس من الماء يرتبط بمجموعة الكبريتات كالاتي: -



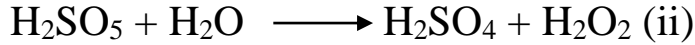
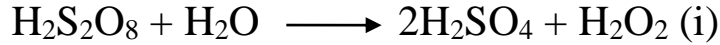
ثانياً: فوق أكسيد الهيدروجين H₂O₂

طريقة التحضير:

1) من تحلل بعض الأكاسيد الفوقية التي تحتوي على مجموعة بيروكسيد (أو فوق أكسيد (-O - O-)) مثل:



ب- بفعل الماء مع الأحماض الفوقية: (i) حمض فوق الكبريتيك (ii) حمض فوق الكبريتوز

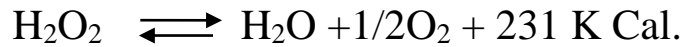


الخواص الكيميائية: -

يحتوي جزئ فوق أكسيد الهيدروجين على ذرة اكسجين ضعيفة الارتباط وبالتالي فهذه الذرة نشطة جداً في تفاعلات الأكسدة وعلاوة على ذلك هذه الذرة لها ميل للاتحاد بذرة أخرى من الاكسجين لتكوين جزئ الاكسجين وبالتالي ففي استطاعتها أن تتفاعل مع بعض المواد المؤكسدة حيث تتم عملية اختزالها وبالتالي يعتبر H₂O₂ كعامل مؤكسد وعامل مختزل.

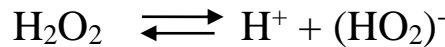
التفكك:

فوق أكسيد الهيدروجين مركب غير مستقر حيث يتحلل إلى ماء واكسجين ويكون معدل تحلله بطيء في درجة الحرارة العادية ويزداد معدل التحلل في وجود عوامل مساعدة مثل ثاني أكسيد المنجنيز (MnO₂) أو الفضة.

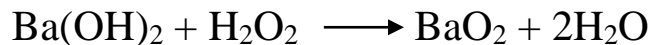


الخواص الحمضية:

لمحلول H₂O₂ الخاصية الحمضية حيث يتأين محلوله حسب المعادلة التالية:



ويتفاعل مع القاعدة مكوناً ملح بيروكسيد وماء.



عناصر كتلة S

المجموعة الرئيسية الأولى IA (فلزات الاقلاء)

تشمل المجموعة الأولى العناصر الآتية:

العنصر	الرمز	العدد الذري	التركيب الالكتروني	جهد التأين الأول (eV)
الليثيوم	Li	3	[He]2s ¹	5.39
الصوديوم	Na	11	[Ne]3s ¹	5.14
البوتاسيوم	K	19	[Ar]4s ¹	4.34
الروبيديوم	Rb	37	[Kr]5s ¹	4.18
السيوم	Cs	55	[Xe]6s ¹	3.89
الفرانسيوم	Fr	87	[Rn]7s ¹	---

الخواص العامة لعناصر المجموعة الأولى

- جميع عناصر المجموعة الأولى تحتوي على إلكترون واحد في المدار الخارجي (ns¹) ولهذا السبب فهي عناصر ذات خواص كهروموجبة عالية لأنها تفقد هذا الإلكترون بسهولة وهذا يتضح من القيم المنخفضة لجهد التأين الأول لهذه العناصر.

- يزداد الحجم الذري من أعلى إلى أسفل وتبعاً لتغير الحجم تتغير الخواص ويشذ الليثيوم في بعض الخواص ويرجع ذلك للاختلاف في التركيب الالكتروني للذرة إذ يحتوي الغلاف الأخير للذرات على ثمانية إلكترونات فيما عدا الليثيوم الذي يحتوي على إلكترونين.

- حجم أيونات هذه العناصر أصغر من حجم الذرات المقابلة لها لأنه في حالة الأيونات تكون الشحنة الموجبة للنواة أكبر من عدد الالكترونات وينتج عن ذلك أن الالكترونات تكون أكثر ارتباطاً بالنواة مما يصغر حجم الأيون.

- يلاحظ أن جهد التأين لهذه العناصر يقل بالتدرج كلما زاد العدد الذري لهذه العناصر مما يؤدي إلى زيادة النشاط الكيميائي وبالتالي فإن عنصر السيزيوم هو أكثر العناصر نشاطاً. أما عنصر الفرانسيوم فإقل نشاطاً من عنصر السيزيوم ويرجع ذلك إلى الانكماش اللانثانيد الذي يقلل من حجم الذرة.

- هذه العناصر تتأكسد بسهولة لأيون الموجب (ليصل تركيبها الذري للتركيب الخاص لأقرب غاز خامل) وبالتالي فهي عوامل مختزلة قوية.

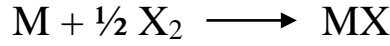
- هذه العناصر لها قيمة كهروسالبية منخفضة وبالتالي من الممكن أن تتحد هذه العناصر مع العناصر ذات القيمة الكهروسالبية العالية (حيث يكون الفرق في الكهروسالبية بينهما كبير) مما يؤدي إلى تكوين مركبات أيونية.

- درجة الانصهار والغليان لهذه العناصر منخفضة ولكنها بصفة عامة تقل مع زيادة الحجم.

- هذه العناصر تنبعث منها الكترونات عندما تتعرض إلى الضوء ولهذا السبب يستعمل السيزيوم والبوتاسيوم في صنع الخلايا الكهروضوئية.

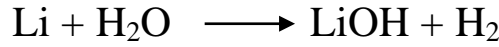
الخواص الكيميائية: -

- تتفاعل فلزات الاقلاء مع الهالوجينات بشدة معطية هاليد الفلز.



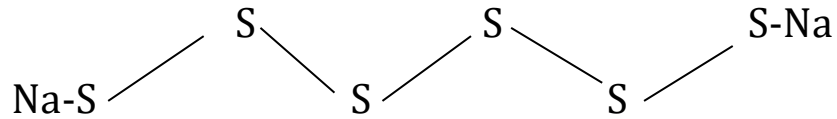
- تتميز هذه العناصر بنشاط كيميائي كبير فجميعها حينما تتعرض للهواء تكون طبقة من الأكسيد أو الهيدروكسيد.

كما تتفاعل هذه العناصر بشدة مع الماء البارد وينفصل الهيدروجين ويتكون الهيدروكسيد وتزداد شدة التفاعل في الاتجاه من Li إلى Cs أي بزيادة العدد الذري.

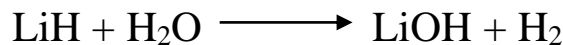
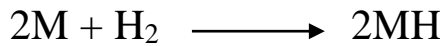


- تحترق هذه العناصر في الهواء ويكون الليثيوم أول أكسيد (Li_2O) ويعطي الصوديوم فوق الاكسيد (Na_2O_2) أما باقي العناصر وهي البوتاسيوم والروبيديوم والسيزيوم فتكون السوبر أكسيد (CSO_2, RbO_2, KO_2).

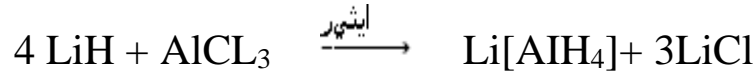
- تتفاعل هذه الفلزات مع الكبريت مكونة كبريتيدات مثل Na_2S والبولي كبريتيدات (عديدة الكبريتيدات) مثل ($Na_2S_n, n= 6-8$) ولها شكل سلسلة على هيئة (Zag-Zig).



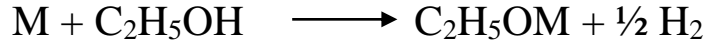
- تتحد هذه العناصر مع الهيدروجين مكونة هيدريدات أيونية التي تتفاعل مع الماء ويتصاعد الهيدروجين



ويستخدم LiH في تحضير هيدريد الليثيوم الومنيوم $Li[AlH_4]$ والذي تكون له صفة الإختزال لبعض المركبات العضوية ويحضر كما يلي:



- تحل عناصر فلزات الألقاء محل هيدروجين مجموعة الهيدروكسيل (OH) في الكحولات العضوية فمثلا مع الكحول الايثيلي فيتكون إيثوكسيد الصوديوم.



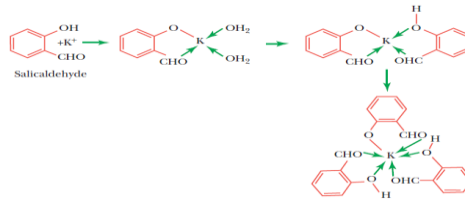
التميو وذوبانية الأملاح: -

جميع الأملاح البسيطة لفلزات الألقاء تذوب في الماء وتدل قياسات التوصيل الكهربى أن التوصيل الأيونى يتبع الترتيب الآتى: $Li > Na > K > Rb > Cs$ وذلك للمحالييل المائية مما يؤكد نقص التميؤ في الاتجاه $Li \leftarrow Cs$ ويرجع ذلك إلى قلة كثافة الشحنة على أيون السيزيوم وبالتالي أقل جاذبية للقطب السالب في الماء. وقد لوحظ أيضا هذا الاتجاه العام في الملح الصلب. فجميع أملاح الليثيوم تقريبا تنمياً وأملاح الصوديوم كثيراً ما تكون متميئة بينما البوتاسيوم ليس له أملاح كثيرة تنمياً وأملاح الروبيديوم والسيزيوم لا مائية تماماً ونظراً لكبر أنصاف أقطار أيونات البوتاسيوم والروبيديوم والسيزيوم نسبياً فإنه يندر أن تنمياً أملاح هذه العناصر لذا نرى أن نترات البوتاسيوم تفضل في الاستعمال كمادة مؤكسدة وبخاصة في المفرقات لعدم تميؤها.

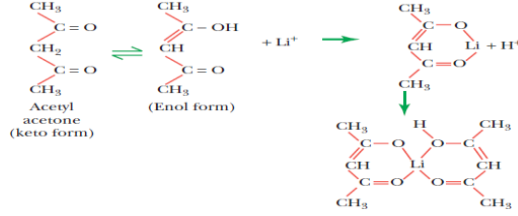
- قدرة فلزات الألقاء على تكوين متراكبات:

تتميز فلزات الألقاء بكبر حجمها الذي لا يسمح لها بتكوين متراكبات وبالرغم من كبر حجم الايون الذي لا يساعد كثيراً في تكوين متراكبات إلا أنه قد تم الحصول على بعض المركبات الخطافية (Chelate) مع بعض المركبات العضوية مثل الساليسالدهيد أو أستيل أستون ويكون رقم التناسق في هذه الحالات (4) أو (6).

مثال (1) الساليسالدهيد مع البوتاسيوم:



مثال (2) أسيتيل أسيتون مع أيون الليثيوم:



التشابه بين الليثيوم والمغنسيوم (العلاقة القطرية): -

الليثيوم له تشابه كبير مع الماغنسيوم (أو عناصر المجموعة الرئيسية الثانية) وهذا التشابه يرجع إلى قوة الاستقطاب (Polarizing power) للعنصرين تكاد تكون متساوية وقوة الاستقطاب تعرف بالآتي:

قوة الاستقطاب = الشحنة الايونية / (مربع نصف قطر الايون)

$$\text{Polarizing power} = \text{Ionic charge} / (\text{ionic radius})^2$$

والنقاط الآتية توضح التشابه بين Mg^{2+} , Li^{+} واختلاف الليثيوم عن بقية المجموعة الأولى هي:

- (1) نقطة الغليان والانصهار مرتفعة بالنسبة لليثيوم.
- (2) الليثيوم أكثر صلابة من بقية عناصر المجموعة الأولى.
- (3) الليثيوم يعتبر أقل في الخاصية الكهروموجبة من بقية عناصر المجموعة الأولى وبالتالي بعض مركباته غير ثابتة مثل LiNO_3 و Li_2CO_3 فهذه المركبات تكون أكسيد بالتسخين البسيط.
- (4) الليثيوم يتحد مع الكربون مكوناً كربيد أيوني على عكس بقية عناصر المجموعة الأولى التي لا تتحد مع الكربون $2\text{Li} + 2\text{C} \longrightarrow \text{Li}_2\text{C}_2$
- (5) أيون الليثيوم (ومركباته) يميل ليكون محملاً بالماء أكثر من بقية عناصر المجموعة الأولى.
- (6) على عكس المجموعة الأولى ومثل المجموعة الثانية الليثيوم يتحد مع النيتروجين ويكون Li_3N .

المجموعة الرئيسية الثانية IIA (العناصر القلوية الارضية)

تشمل المجموعة الثانية العناصر الآتية: -

العنصر	الرمز	العدد الذري	جهد التأين الأول والثاني	التوزيع الالكتروني
البريليوم	Be	4	9.3 & 18.2	[He]2s ²
المغنسيوم	Mg	12	7.6 & 15.0	[Ne]3s ²
الكالسيوم	Ca	20	6.11 & 11.9	[Ar]4s ²
الاسترانشيوم	Sr	38	5.7 & 11.0	[Kr]5s ²
الباريوم	Ba	56	5.2 & 10.0	[Xe]6s ²
الراديوم	Ra	88	---	[Rn]7s ²

الخواص العامة لعناصر المجموعة: -

(1) تحتوي عناصر هذه المجموعة على الكترونيين في المدار الخارجى لذراتها ولديها القدرة على منح هذين الالكترونين فقط ورقم التأكسد لها هو +2.

(2) عناصر هذه المجموعة فلزات ذات خاصية كهروموجبة عالية بالرغم من أنها تقل نسبياً في الحجم عن المجموعة الأولى. وصغر عناصر هذه المجموعة في الحجم نتيجة لزيادة عدد الالكترونات ولقد أثرت هذه الخاصية على الكثافة فهي أكبر من تلك الخاصة بالمجموعة الأولى وتزداد الكثافة في المجموعة الثانية بزيادة العدد الذري.

(3) جهد التأين الثاني لعناصر هذه المجموعة ضعف جهد التأين الأول وبالتالي فإن اعتبارات جهد التأين وحدها تؤكد وجود رقم التأكسد +1 وهذه الحقيقة صحيحة بالنسبة لعنصرى (Be، Mg) تحت ظروف معينة ولا تمثل جانب في هذا الموضوع. وهناك مصادر أخرى للطاقة تساعد على رقم التأكسد +2 مثل طاقة الشبكة البلورية التي تزيد من المجموعة الأولى إلى الثانية بالقدر الكافي للتغلب على الانتقال من جهد التأين الأول إلى جهد التأين الثاني.

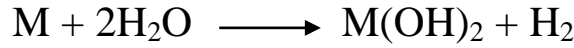
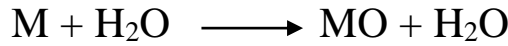
(4) درجة الانصهار والغليان لهذه العناصر أعلى من تلك للمجموعة الأولى ويعتبر عنصر البريليوم شاذ عن عناصر المجموعة بصورة أكبر من الليثيوم كنتيجة لصغر

حجم ذرته بالنسبة لباقي العناصر ويتشابه الألومنيوم (Al) مع البيريليوم (Be) نتيجة للعلاقة القطرية مثل (Li مع Mg).

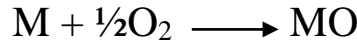
(5) عناصر المجموعة تكون أيونات لا لون لها وأقل قاعدية من عناصر المجموعة الأولى وجميع هذه العناصر تكون مركبات أيونية ثنائية التكافؤ وأملاحها غالباً ما تكون مائية أكثر من فلزات الأقلء مثل (BaCl₂·2H₂O)، (CaCl₂·6H₂O) وتقل ذوبانية غالبية الأملاح بزيادة العدد الذري بالرغم من العكس قد لوحظ في حالة الفلوريدات والهيدروكسيدات. وطاقة التميؤ لهذه العناصر أكبر خمسة أضعاف من المجموعة الأولى لأن عناصر المجموعة الثانية أصغر في الحجم وأكبر في الشحنة.

الخواص الكيميائية: -

(1) **التفاعل مع الماء:** يتفاعل Be، Mg مع بخار الماء ويتكون الأكسيد. ويتفاعل بقية العناصر مع الماء البارد ويتكون الهيدروكسيد كالاتي: -

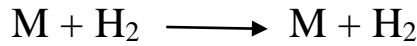


(2) **الإحتراق في الهواء:** تحترق فلزات الاقلاء الأرضية في الهواء مكونة أكاسيد أيونية من النوع MO.

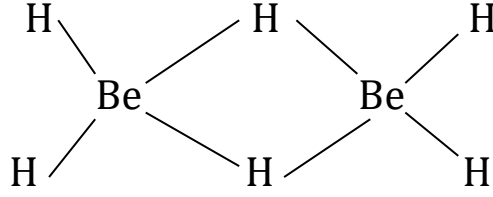


وتزداد قاعدية الأكاسيد بزيادة العدد الذري فتذوب BeO في الأحماض والقلويات ولكنه لا يذوب في الماء فلذلك له خواص مترددة. ويتفاعل CaO مع الماء مكوناً هيدروكسيد قاعدي بينما (BaO، SrO) يكون كل منهما قواعد قوية.

(3) **تكوين الهيدريدات:** جميع العناصر تكون هيدريدات بالإتحاد المباشر بينهما وبين الهيدروجين فيما عدا البيريليوم وقد أمكن الحصول على هيدريد البيريليوم غير النقي بتفاعل BeCl₂ مع Li(AlH₄)



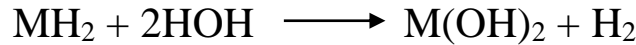
هيدريد البيريليوم BeCl₂ يكون عديد الجزيئات (Polymer) وله الصيغة (BeH₂) وهذا الهيدريد يحتوي على رابطة هيدروجينية وتعمل ذرة الهيدروجين كقطرة بين كل ذرتين من Be وكل ذرة Be مرتبطة مع اربعة ذرات هيدروجين.



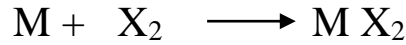
ويجب أن نلاحظ أن Be له الكترولين تكافؤ فقط وللهيدروجين الكترون واحد وهيدريد البريليوم ليس له الكترونات كافية ليكون روابط لأن كل رابطة كما هو معلوم من الكترونين وبدلاً من هذا النقص في الالكترونات لتكوين الروابط تتكون الرابطة ثلاثية المركز (Three centre bond) ويوجد بها الكترونين فقط حول الثلاثة ذرات (Be-H-Be) وتأخذ شكل إصبع الموز.

أما في حالة هيدريدات البريليوم BeH_2 فيتكون بالرابطة العادية وليس كما في البلمرات $(\text{BeH}_2)_n$ من خلال الرابطة ثلاثية المركز.

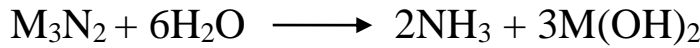
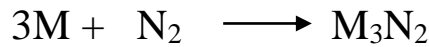
وجميع الهيدريدات مواد مختزلة وتتفاعل مباشرة مع الماء ليتصاعد الهيدروجين.



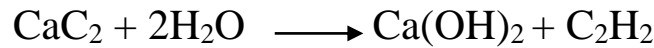
(4) **التفاعل مع الهالوجينات:** تتفاعل هذه العناصر مع الهالوجينات مباشرة عند درجة الحرارة المعتدلة مكونة هاليدات لها الصيغة MX_2 .



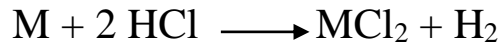
(5) **التفاعل مع النيتروجين:** تتحد هذه الفلزات مع النيتروجين مكونة نيتريد M_3N_2 وتتفاعل مع الماء مكونة أمونيا والهيدروكسيد أو الأكسيد.



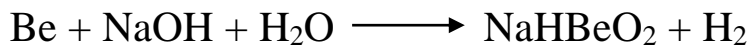
(6) **التفاعل مع الكربون:** عند تسخين هذه الفلزات أو أكاسيدها مع الكربون تتكون كربيدات أيونية $\text{M}^{2+}\text{C}_2^{2-}$ ويعتبر كربيد الكالسيوم من أهم المركبات المعروفة ويتفاعل مع الماء مكوناً أسيتيلين وهيدروكسيد الكالسيوم.



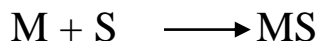
(7) **التفاعل مع الاحماض:** تتفاعل هذه الفلزات مع الاحماض ويتصاعد الهيدروجين



(8) **التفاعل مع القلويات:** يتفاعل Be مع NaOH ويتصاعد H_2

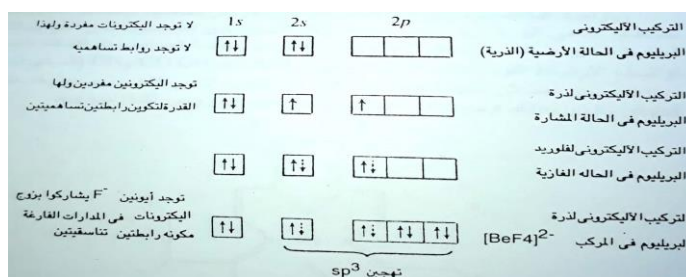


(9) التفاعل مع الكبريت: تتفاعل هذه العناصر مع الكبريت مكونة كبريتيد وذلك بالتسخين مع بخار الفلز.

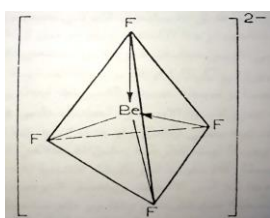


(10) تكوين المتركبات:

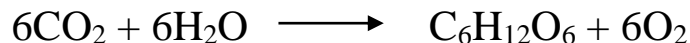
نتيجة لصغر حجم ايونات هذه العناصر وزيادة شحنتها عن عناصر المجموعة الأولى فلها قدرة أفضل لتكوين المتركبات ومثال لذلك هو (BeF_2) ، $(\text{BeF}_3)^-$ ، $(\text{BeF}_4)^-$ كما يأتي:-



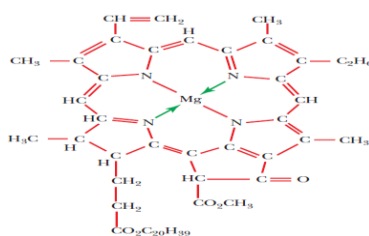
- زوجين من الإلكترونات من أيوني F^- في المدارات الفارغة لذرة Be مكونة رابطة تناسقية والشكل الفراغي $(\text{BeF}_4)^-$ هو كالتالي:



- ويوجد متراكب آخر في غاية الأهمية الذي يتكون من الماغنسيوم مع اليورفورين والمتراكب يعرف باسم الكلوروفيل وله أهمية في تحويل CO_2 إلى O_2 بالمعادلة الآتية:

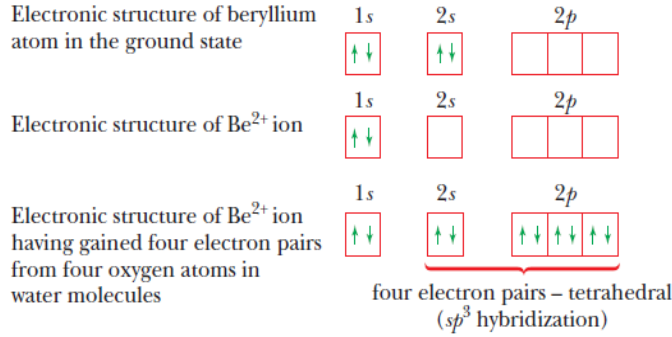


وجزئ الكلوروفيل له الشكل الفراغي الآتي:

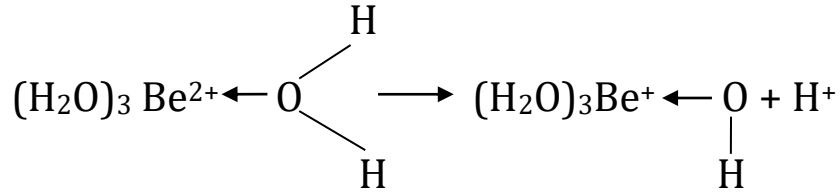


التصرف الشاذ للبريليوم عن بقية المجموعة:

البريليوم يختلف عن باقية عناصر المجموعة لان حجمه صغير وله خاصية كهروسالبية مرتعة نسبيا عن باقي عناصر المجموعة وأملاح البريليوم تتمايم معطية $[\text{Be}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ ويتضح تكوين هذا الايون المترابك من خلال عملية التهجين التالية:



وفي المترابك $[\text{Be}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ يكتسب أيون Be^{2+} اربعة أزواج من الالكترونات الحرة من ذرات الاكسجين في جزيئات الماء الاربعة.



وفي المعادلة السابقة الرابط بين $\text{Be} - \text{O}$ تكون قوية وتضعف الرابطة $(\text{O} - \text{H})$ وبالتالي يكون من السهل نزع بروتون H^+ وبالتالي فإن أملاح البريليوم تكون لها خواص حمضية في الماء. ويتضح أيضا من التوزيع الإلكتروني لذرة Be أنها لا تستطيع أن تأخذ أكثر من أربعة جزيئات ماء لأنه لديه أربعة مدارات فقط في هذا الغلاف. أما ذرة الماغنسيوم فمن الممكن أن رقم التناسق لها ستة لأن بها مدار $3d$ بالإضافة إلى مدار $3s$ و $3p$ تستطيع أن تستقبل ستة جزيئات من الماء.

عناصر كتلة p

المجموعة الثالثة

العنصر	الرمز	العدد الذري	حالات التأكسد	التوزيع الإلكتروني
البورون	B	5	3	[He]2s ² 2p ¹
الألمونيوم	Al	13	(1) 3	[Ne] 3s ² 3p ¹
الجاليوم	Ga	31	1،3	[Ar]3d ¹⁰ 4s ² 4p ¹
الانديوم	In	49	1،3	[Kr]4d ¹⁰ 5s ² 5p ¹
الثاليوم	Tl	81	1،3	[Xe]4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6s ² 6p ¹

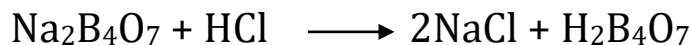
الخواص العامة:

- (1) عنصر البورون لا فلز، لكن عناصر المجموعة فلزات نشطة.
- (2) تزداد الصفة الفلزية من البورون إلى الألمونيوم ثم تقل بعد ذلك ويرجع عدم الانتظام في هذه الخاصية إلى موقع العنصر في الجدول الدوري فنجد أن عنصري البورون والألمونيوم يليان عناصر كتلة (s) بينما عناصر الجاليوم والانديوم والثاليوم جميعها تلي عناصر كتلة (d). بالتالي تبدى تصرفاً شاذاً حيث أن الكترونات (d) لا تعزل شحنة النواة عن الالكترونات (s) وبالتالي تكون الكترونات التكافؤ أكثر ارتباطاً فيزداد جهد التأين وتقل الخاصية الكهروموجبة لهذه العناصر بالرغم من زيادة حجم الذرة من عنصر الألمونيوم إلى عنصر الجاليوم. وتزداد قابلية هذه العناصر لتكوين تكافؤات أقل من تكافؤ المجموعة وذلك في الاتجاه إلى الثاليوم ويرجع ذلك إلى أن زوج الالكترونات يزداد ارتباطه بالنواة بزيادة العدد الذري (الكترونات s) وبالتالي يصبح خاملاً وعلى ذلك نجد أن التكافؤ الأحادي للثاليوم أكثر استقراراً من التكافؤ الثلاثي وتعرف هذه الظاهرة بظاهرة الزوج الخامل. ومما يجدر الإشارة إليه أن هذه الظاهرة ليس لها وجود في عنصر كتلة s.

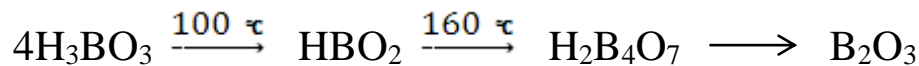
- (3) عنصر الجاليوم يكون أحياناً ثنائى التكافؤ في مركبات قليلة مثل (GaCl₂) لكنه في الحقيقة يوجد على هيئة Ga⁺(GaCl₄)⁻ الذي يحتوى على ذرة Ga⁺ وذرة Ga³⁺.

تحضير العناصر: -

- (1) يحضر البورون من خام البوراكس Na₂B₄O₇.10H₂O وذلك بمعاملته بحمض الهيدروكلوريك المركز فينفصل حمض البوريك الذي يتمياً ويتحول إلى حمض الأرثوبوريك.



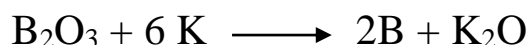
وبتسخين حمض الأورثوبوريك يتحول إلى أكسيد البورون



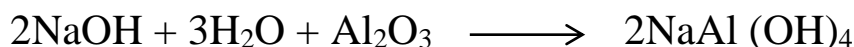
-H₂O

الإحمرار

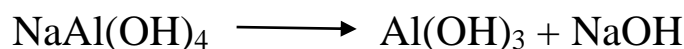
ويختزل بعد ذلك أكسيد البورون بواسطة فلز البوتاسيوم أو المغنسيوم



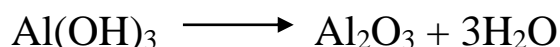
(2) يحضر الألومنيوم بتفاعل NaOH مع Al₂O₃ حيث يتكون الألومينات



يرشح الألومينات بعد ذلك حيث يترسب Al(OH)₃

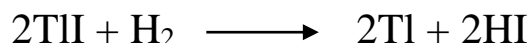
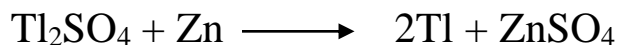


يفصل الهيدروكسيد ويغسل ويحرق فيتحول إلى الأكسيد النقي.



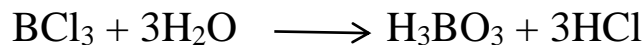
يخلط الأكسيد النقي بخام الكريوليت Na₃AlF₆ ويصهر ويحلل كهربياً عند 660 درجة مئوية حيث ينفصل الألومنيوم.

(3) يحضر الثاليوم من الكبريتات أو الكلوريدات بإختزالها بعنصر الزنك أو باختزال اليويد بالهيدروجين.

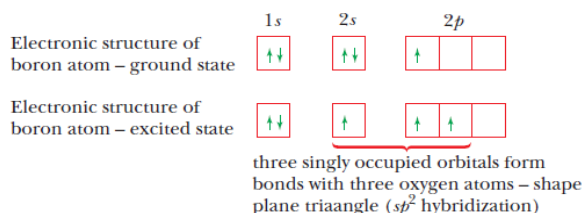


الخواص الكيميائية:

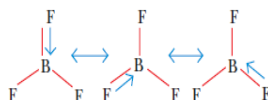
(1) التفاعل مع الهالوجينات: تتفاعل عناصر هذه المجموعة مع الهالوجينات وتتكون هاليدات لها الرمز MX₃ ولم يعرف للأن المركب TlF₃ حيث يتفكك لحظة تكون مكوناً TlF والفلور وتنتمياً هاليدات البورون (مثل كلوريد البورون) وتعطي حمض البوريك.



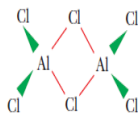
وحيث أن ذرة البورون في المركبات BX_3 تحتوي على ستة إلكترونات فقط في مدارها الخارجي لذا فإنها على استعداد لإستقبال زوج من الإلكترونات من الذرات المعطية للإلكترونات مثل S, N, O وهذه الخاصية هي التي جعلت من فلوريد البورون عامل مساعد.



ومن خلال عملية التهجين السابقة يتضح أن BF_3 به مدار خالي وعلى استعداد لاستقبال زوج من الإلكترونات من الأمونيا وتكون رابطة تناسقية أو تستقبل زوج من الإلكترونات من مدار P من أي ذرة من ذرات الفلور الثلاثة. ويتضح مما سبق من الأشكال الفراغية الآتية:



ويوجد AlCl_3 في المحاليل غير القطبية يتجمع بالصورة Al_2Cl_6 وذلك حتى تستكمل ذرة الألومنيوم مدارها الخارجي إلى ثمانية الكترونات أما في المحاليل القطبية فإنه يوجد في صورته البسيطة حيث تتغلب طاقة الهدرته على قوة الرباط التناسقي بين جزيئين AlCl_3



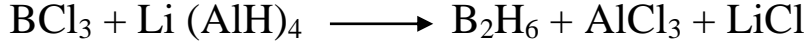
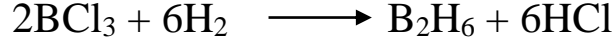
ويكون البورون إلى جانب الهاليدات الثلاثية هاليدات أخرى لها الصيغة B_2X_4 ويعتقد أن لها التركيب



ويكون الجاليوم والإنديوم هاليدات ثنائية ومن الصواب كتابة هذه الهاليدات الشكل على الأتي $\text{Ga}^+(\text{GaCl}_4)^-$ ويكون الثاليوم الهاليدات الأحادية وهي أكثر ثباتاً من الهاليدات الثلاثية في المحاليل.

(2) التفاعل مع الهيدروجين وتكوين الهيدريدات:

لا تتفاعل عناصر هذه المجموعة مع الهيدروجين مباشرة ولكن هناك العديد من الهيدريدات المعروفة مثل ثنائي البوران ويحضر بتفاعل كلوريد البورون مع الهيدروجين أو مع الهيدريد المزدوج الخاص بالليثيوم والألومنيوم.

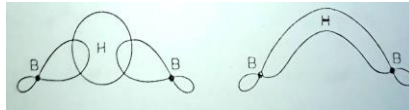


وبمراجعة مركبات الهيدروجين مع البورون يبدو أن البورون رباعي التكافؤ وهو ما يتعارض مع تركيبه الذري حيث يحتوي مداره الخارجي على ثلاثة إلكترونات فقط. افترضت نظريات عديدة لتفسير هذه الظاهرة منها ما يفسر ذلك بوجود روابط هيدروجينية ومنها ما يعتقد بوجود روابط مزدوجة بين ذرتي البورون مغمور بها اثنان من البروتونات وتسمى هذه الرابطة بالرابطة المزدوجة البروتونية.

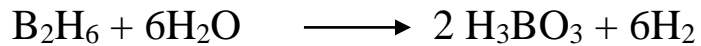


لكن فسرت هذه الظاهرة بوجود الرابطة ثلاثية المركز (Three center bond) حيث تشترك كل ذرة بورون بالإلكترون واحد فقط وكذلك كل ذرة هيدروجين بالإلكترون واحد بمعنى أن المجموع الكلي للإلكترونات أربعة تتم على $2(\text{B-H-B})$ وبمعنى آخر أو تفسير آخر بوجود الرابطة الثلاثية المركز هو وجود مدار مهجن sp^3 من كل ذرة بورون مع مدار s لذرة الهيدروجين. وجدير بالذكر أن ظاهرة الرابطة الثلاثية المركز تحدث في المركبات ذات النقص الإلكتروني.

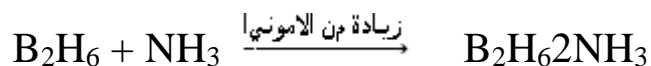
وهذه الرابطة تأخذ شكل إصبع الموز وتسمى هذه المركبات بـ Cluster.



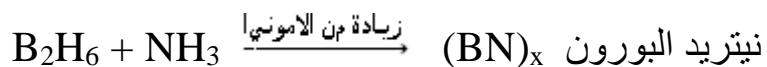
الهيدريدات مركبات متطايرة تتفكك بالحرارة إلى البورون والهيدروجين وكذلك تتفكك بالماء أو بالمحاليل المائية للقلويات.



كما تتفاعل مع الامونيا ويعتمد الناتج على ظروف التفاعل.



حرارة منخفضة

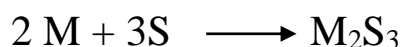


حرارة مرتفعة

يكون الجاليوم الهيدريد المزوج LiGaH_4 ولا يكون الثاليوم مثل هذا المركب.

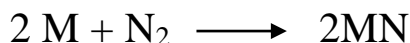
(3) التفاعل مع الكبريت:

تتفاعل عناصر هذه المجموعة مع الكبريت عند درجة الحرارة مرتفعة مكونة كبريتيدات ذات الصيغة M_2S_3 ألتاليوم فيكون كبريتيد ليس له نفس الصيغة (TIS)



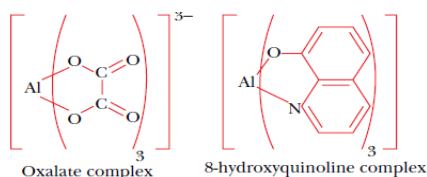
(4) التفاعل مع النيتروجين:

يتفاعل عنصر الألومنيوم والبورون مع النيتروجين عند درجات الحرارة المرتفعة وتتكون النيتريدات



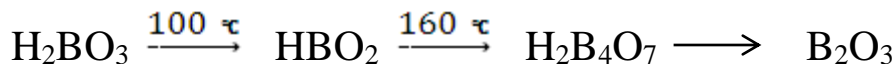
(5) تكوين المتراكبات:

عناصر هذه المجموعة تكون متراكبات بسهولة عن باقي عناصر كتلة (s) وكذلك عن بعض عناصر كتلة (p) ويرجع ذلك إلى صغر حجم الأيون وكبر الشحنة الموجبة وأهم هذه الأمثلة الهيدريد الرباعي (LiMH_4) ويكون كل من الألومنيوم والجاليوم والاندسيوم والثاليوم متراكبات من الأوكسالات وكذلك مع 8- هيدروكسي كينولين وهي مركبات متبلورة لا تذوب في الماء.



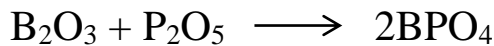
(6) المركبات الأكسجينية (الأكاسيد):

ويمكن تحضير أكسيد البورون (B_2O_3) بتسخين حمض البوريك

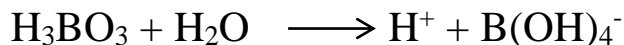


وأحياناً يسمى أكسيد البورون بأندريد حمض البوريك.

ويتفاعل B_2O_3 مع أكسيد حمض قوى مثل P_2O_5 ليعطي الفوسفات



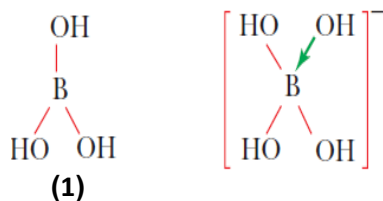
وحمض الأورثوبوريك H_3BO_3 حمض ضعيف أحادي القاعدية.



أيون الميتابورات الرباعي
حمض الأورثوبوريك

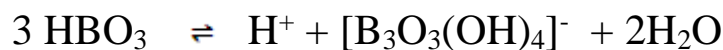
والشكل الفراغي لحمض الأورثوبوريك (1) وأيون الميتابورات الرباعي (2):

ونوع التهجين في حمض الأورثوبوريك هو sp^2



من الشكل الفراغي (1) يتضح أن ذرة البورون ترتبط بثلاث ذرات أكسجين مرتبة في أركان مثلث متساوي الأضلاع.

عند التركيزات المرتفعة من الميتابورات يحدث لها بلورة وتكون بلمرات ميتابورات.

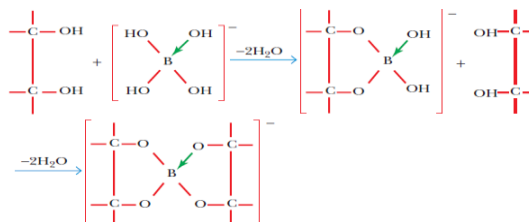


عند معايرة حمض الأورثوبوريك (H_3BO_3) مع هيدروكسيد الصوديوم يتكون الآتي: -

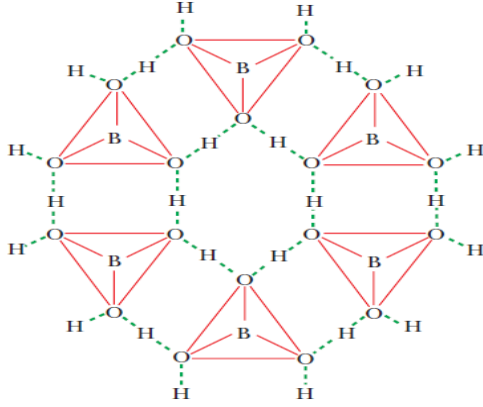


الصوديوم ميتابورات

وحتى تتضح نقطة نهاية التفاعل عند المعايرة يلزم إضافة مركب عضوي عديد الهيدروكسيل مثل الجليسرول أو الاثيلين جليكول مما يجعل حمض H_3BO_3 سهلا ويعطي أكبر عدد ممكن من ذرات الهيدروجين ويمنع التفاعل العكسي.

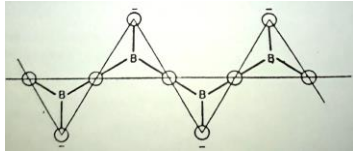


وقد تم إختيار الإثيلين جليكول على أنه يحتوي على مجموعتين OH في إتجاه واحد (cis) ويكون متراكب من خلال جميع مجموعات الهيدروكسيد في $[B(OH)_4]^-$.
 وحمض الأورثوبوريك H_3BO_3 يحتوي على رابطة هيدروجينية تربط جزيئات BO_3 مع بعضها كالاتي:

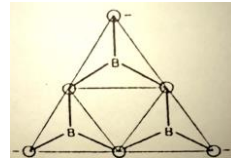


الرابطة الهيدروجينية لحمض H_3BO_3

الميتابورات ترتبط مع بعضها مكونة أنواع من سلسلة بوليمرية وحلقية مثل (CaB_2O_4) و $(K_3B_3O_6)$ على الترتيب.

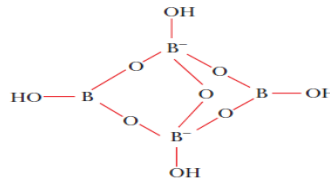
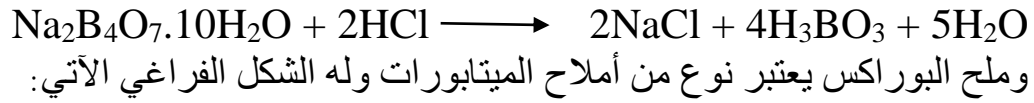


سلسلة بوليمرية

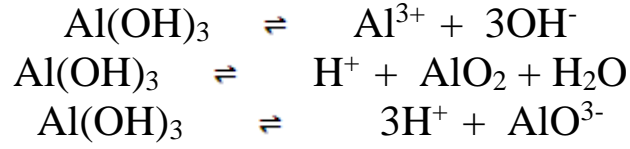


سلسلة حلقية

أما أملاح البوراكس $Na_2B_4O_7$ تستعمل كمادة قياسية أولية مع الأحماض كما في المعادلة الآتية:



يحضر أكسيد الألومنيوم Al_2O_3 بتسخين الهيدروكسيد أو باتحاد العنصر مع الأكسجين وهيدروكسيد الألومنيوم متردد الخواص كالاتي: -



الوميئات

أكسيد الجاليوم له خواص مترددة مثل الألومنيوم تماما. أما أكاسيد الانديوم والثاليوم فلها خواص قاعدية ولا تكون هيدروكسيدات فيما عدا الثاليوم الذي يكون هيدروكسيد الثالوز $Tl(OH)$ الذي يتميز بانه قاعدة قوية تذوب في الماء وهو بذلك يختلف عن هيدروكسيدات المجموعة الثالثة وأصبح شبيهه بالمجموعة الاولى وعموما حينما يكون للعنصر أكثر من تكافؤ فتكون حالة التكافؤ الأقل أكثر قاعدية.

المجموعة الرابعة Group IVA

تشمل هذه المجموعة العناصر الآتية:

العنصر	الرمز	العدد الذري	التوزيع الإلكتروني	حالات التأكسد
الكربون	C	6	[He]2s ² 2p ²	(2), 4
السيليكون	Si	14	[Ne]3s ² 3p ²	(2), 4
الجرمانيوم	Ge	32	[Ar]3d ¹⁰ 4s ² 4p ²	(2), 4
القصدير	Sn	50	[Kr]4d ¹⁰ 5s ² 5p ²	2, 4
الرصاص	Pb	82	[Xe]4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6s ² 6p ²	2, 4

الخواص العامة:

- (1) الكربون والسيليكون لا فلزات والجرمانيوم له الصفات الفلزية والقصدير والرصاص لهما خواص فلزية.
- (2) تقل الخاصية الكهروموجبة في هذه المجموعة وتزداد بطبيعة الحال الخاصية الكهروسالبية ولهذا فإن هذه العناصر لا تميل للتأكسد ونادراً ما تكون روابط أيونية وغالبية مركباتها تساهمية.
- (3) يظهر الكربون ميل كبير لتكوين سلاسل وتقل هذه الظاهرة بوضوح في الاتجاه الآتي:



ويعزى ذلك إلى ضعف الروابط بين ذرات العنصر في نفس الاتجاه مثل: (C-C، Si-Si، Ge-Ge) وكذلك تقل الروابط التي تكونها هذه العناصر في نفس الاتجاه.

- (4) تكون هذه العناصر مركبات رباعية وذلك من أقصى حالات تأكسدها وعنصر الكربون في جميع مركباته رباعي التكافؤ وروابطه معظمها تساهمية (فيما عدا النادر منها) ويرجع ذلك إلى تهجين sp³.



two unpaired electrons, thus can only form two covalent bonds



four unpaired electrons, thus can now form four covalent bonds, giving a tetrahedral structure

(5) يظهر الزوج الخامل نشاطاً كبيراً في هذه المجموعة فهناك نقص في ثبات حالة التأكسد الرباعي وزيادة في ثبات حالة التأكسد الثنائي في هذه المجموعة بزيادة العدد الذري ولذلك نجد أن Ge^{2+} يعمل كعامل مختزل قوي بينما Ge^{4+} ثابت وكذلك Sn^{2+} يوجد كعامل مختزل قوى أما Pb^{2+} فهو أيون ثابت وأكثر ثباتاً من Pb^{4+} الذي يتميز بأنه عامل مؤكسد. التكافؤات المنخفضة أكثر تأيناً وذلك لأن نصف قطر M^{2+} أكبر من نصف قطر M^{4+} وتبعاً لذلك تزداد الصفة التساهمية (كلما صغر الأيون كلما زادت الصفة التساهمية حسب نظرية فاجان) ولذلك فالحالة الرباعية التكافؤ تعتبر تساهمية.

(6) الكربون يختلف عن بقية عناصر هذه المجموعة لأن حجمه صغير وله كهروسالبية عالية ولا يحتوي على مدار d وله رقم تناسقي 4 وله القدرة على تكوين ثنائية وثلاثية ويكون سلسل.

صور العنصر:

يوجد الكربون في صورتين بلوريتين هما الماس والجرافيت وترتبط ذرات الكربون في الماي خلال تهجين sp^2 مكونة أربعة روابط (في ثلاثة اتجاهات مختلفة) بأربعة ذرات كربون في مكعبات وبالتالي فإن التركيب عبارة عن تركيب ضخم الجزئ. وترجع الصلابة العالية للماس إلى هذا التركيب حيث يحتاج إلى تكسير العديد من الروابط، وكذلك ارتفاع درجة الانصهار التي ترجع إلى قوة هذه الروابط وكذلك يمكن أن يفسر عدم توصيل الماس بالكهرباء إلى أن جميع الإلكترونات في المدار الخارجى للذرات في الماس زوجية كما يرجع البريق للماس إلى الصلابة المرتفعة ومعامل الإنكسار الكبير والشفافية العالية.

والصورة البلورية الأخرى للكربون هي الجرافيت وفيها ذرات الكربون مرتبة في رقائق خلال تهجين sp^2 وبالتالي فإن كل رقيقة مرتبطة بالآخرى خلال قوى فان درفال وتكون النتيجة جزئ كبير في رقيقة وترتبط كل ذرة كربون بثلاث ذرات أخرى ويبقى الكترونان يمثلان رنين مع باقي الروابط وترجع الكثافة المنخفضة للجرافيت (2.2) عن تلك للماس (3.5) إلى كبر المسافة بين الذرات في الجرافيت وبالتالي كبر الحجم ونقص الكثافة وكذلك يساعد ضعف الروابط بين الرقائق على انزلاقها على بعضها مما يظهر الملمس الدهني للجرافيت ونتيجة لوجود زوج الكترونات طليقة فإن الجرافيت يوصل التيار الكهربى. ومما يجدر الإشارة إليه أن الصورة الثابتة للكربون هي الجرافيت.

لكل من عنصرى السيليكون والجرمانيوم صورة بلورية واحدة تشبه الماس وبلورات السيليكون تشبه الماس تماماً ولكنها أقل صلابة منه نظراً لكبر حجم الذرة. والقصدير له صورتان بلوريتان هما α و β وللقصدير α التركيب البلورى للماس أما الرصاص فليس له سوى واحدة مما يعكس ضعف الرابطة Pd – Pd وميله للثنائية عن الرباعية.

الخواص الكيميائية:

(1) الهيدريدات: تكون جميع العناصر هيدريدات تساهمية ولكن عدد هذه المركبات والسهولة التي تتكون بها تختلف من عنصر إلى آخر. الكربون مثلاً يكون عدد كبير جداً

من السلاسل والمركبات الحلقية مثل البارافينات والاوليفينات والاسيتيلينات إلى جانب المركبات الاروماتية وتكون المركبات في مجموعها الكيمياء العضوية. يكون السيليكون عدداً محدوداً من الهيدريدات المشبعة وتسمى السيلانات وتحضر بالطريقة الآتية: -

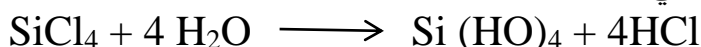


والسيلانات عوامل مختزلة قوية تتمياً بالمحاليل القلوية.

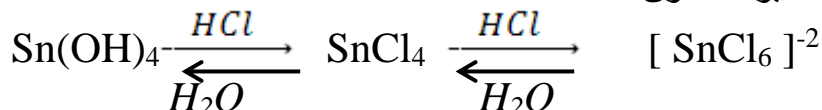


يوجد أختلاف في الخواص بين الالكانات والسيلانات ويرجع هذا الاختلاف إلى الفرق بين الكهروسالبية والكربون والسيليكون $\text{Si}^{+\delta} - \text{H}^{-\delta}$ ، $\text{C}^{-\delta} - \text{H}^{+\delta}$ ويكون الجرمانيوم عدد من الهيدريدات منها GeH_4 ويسمى الجرمان وهو غاز وكذلك (ثنائي الجرمان) وهو سائل وكذلك يكون القصدير هيدريد رباعي وهو مركب غازي ولا يكون الهيدريد الثنائي.

(2) **الهاليدات:** تكون هذه العناصر هاليدات وغالباً ما يكون لها الصيغة MX_4 , MX_2 ويتكون الهاليد الرباعي كهاليد مميز لجميع العناصر ولا يكون الكربون ولا السيليكون هاليد ثنائي وغالباً ما يكون الهاليد الرباعي تساهمي بينما غالباً ما يكون الهاليد الثنائي أيوني. يتمياً SiCl_4 في الماء معطياً حمض السلسيك بالمعادلة:



GeBr_4 , GeCl_4 لا تتميان بسرعة و PbCl_4 , SnCl_4 يتميان في المحاليل المخففة ولكن عملية التميؤ لا تكون كاملة.



هاليدات الكربون لا تتمياً لأن عنصر الكربون لا يحتوي على مدار d ولا يستطيع أن يكون مركب وسط (حالة إنتقالية) ذات رقم تناسقي 5. ولكن هاليدات السيليكون تستطيع أن تتمياً لأن السيليكون لديه مدار d وبالتالي من الممكن أن أيون (OH^-) أو الماء (H_2O) يرتبط بالسيليكون كخطوة أولى إلى حين يتم انتزاع الكلور. في عملية التميؤ السابقة تعطي ذرة الأكسجين زوج من الالكترونات إلى المدار الفارغ 3d في ذرة السيليكون ويكون المركب الوسط (الحالة الانتقالية) ذات تهجين sp^3d .

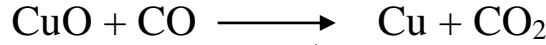
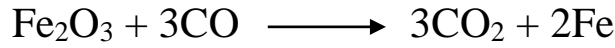
(4) المركبات الاكسجينية: -

تختلف اكاسيد الكربون عن بقية أكاسيد المجموعة لأنها تحتوي على رابطة p - d (back bonding) أو الرابطة الراجعة بين ذرتي الكربون والأكسجين.

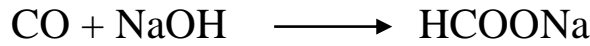
أولاً: أول أكسيد الكربون (CO): -

أول أكسيد الكربون غاز سام شحيح الذوبان في الماء متعادل يتكون بحرق الكربون في كمية محدودة من الهواء أو الاكسجين ويحترق الغاز في الهواء معطياً ثاني أكسيد الكربون وكمية ملحوظة من الحرارة ولذلك يعتبر من مصادر الطاقة.

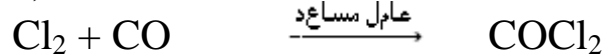
$2\text{CO} + \text{O}_2 \longrightarrow 2\text{CO}_2 + 135 \text{ K. Cal}$
 أول أكسيد الكربون عامل مختزل جيد يستطيع أختزال الكثير من الأكاسيد إلى عناصر ذاتها.



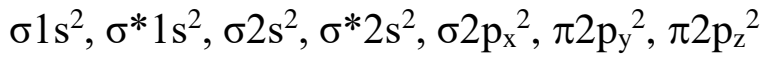
كما يتفاعل مع هيدروكسيد الصوديوم مكوناً فورمات الصوديوم.



ويتفاعل مع الكلور في وجود عامل مساعد مكوناً كربونيل الكلور (الفسجين)



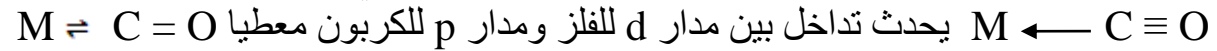
ويتميز CO بقدرته على منح زوج من الالكترونات لتكوين رابطة تناسيقية مع الكثير من العناصر الإنتقالية. ويمكن تفسير ذلك بتوضيح التركيب الالكتروني لجزئ CO حسب نظرية المدارات الجزيئية (MO) وحيث أن العدد الذري للكربون 6 والأكسجين 8 فيكون لدينا 14e يتم توزيعها كالتالي:



رتبة الرابطة = (عدد الالكترونات في المدارات الرابطة - عدد الالكترونات في المدارات المضادة للربط) / 2

وتكون رتبة الرابطة = $\frac{10 - 4}{2} = 3$ (رابطة ثلاثية: واحدة سيجما σ واثنان باي π)

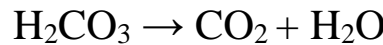
أول أكسيد الكربون $\text{C} \equiv \text{O}$ والرابطة فلز - كربون تمثل بالآتي: -



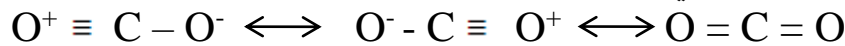
وهو ما يسمى بالرابطة الراجعة (back bonding) ويرمز لها $P\pi - d\pi$ (الرابطة الراجعة بين مدار d الممتلئ بالالكترونات ومدار p الفارغ لذرة الكربون)

ثانياً: ثاني أكسيد الكربون CO_2 -

يحضر ثاني أكسيد الكربون بتأثير الأحماض المخففة على الكربونات أو بحرق الكربون في وفرة من الهواء ويعتبر ثاني أكسيد الكربون أندريد حمض الكربونيك H_2CO_3 وله خواص حمضية.



يتميز CO_2 بالتركيب الآتي:



ويكون عنصر السيليكون أكسيدان هما SiO_2 , SiO وتسمى السيليكا وتتفاعل مع HF ويستخدم هذا في الكشف عن السيليكات.



وتتفاعل كذلك السيليكا مع هيدروكسيد الصوديوم مكونه سيليكات.



تحضر السيليكا جل بتسخين حمض السيليك Si(OH)_4 فيفقد أغلب ماؤه ويتميز الناتج بسطح كبير وقدرته كبيره على امتزاز الغازات وبخار الماء كما يستخدم كعامل مساعد في بعض التفاعلات الكيميائية.

وتستخدم السيليكا في صناعة المكونات الضوئية مثل العدسات والمنشور لأنها منفذة للضوء المرئي وفوق البنفسجية. أما بقية الاكاسيد لعناصر هذه المجموعة GeO_2 , SnO_2 , PbO_2 لها خاصية حمضية قليلة وتذوب في القلويات مكونة جرمينات، وستنات، وبلمبات $[\text{Ge(OH)}_4]$ و $[\text{Pb(OH)}_6]^{-2}$ و $[\text{Sn(OH)}_6]^{-2}$ والجرمينات لها نفس شكل السيليكات. أما الاكاسيد الأحادية لكل من الجرمانيوم والقصدير فلها صفات حمضية وأخرى قاعدية والصفة الأخيرة تزداد بزيادة الوزن الذري ويمكن توضيح هذه العلاقة بأن أكسيد الجرمانيوم له صفة حمضية بينما أكسيد القصدير وأكسيد الرصاص فلهما خواص مترددة وتزداد ثبات حالة التأكسد الثنائية كلما اتجهنا إلى أسفل المجموعة (أى أن Pb^{2+} أكثر ثباتاً واستقراراً عن بقية عناصر المجموعة في حالة التأكسد الثانية).

السيليكات: Silicates

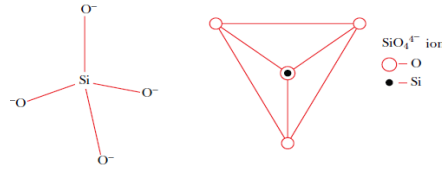
تحضر السيليكات بالطرق الاتية:



سيليكات الصوديوم هي السيليكات الوحيدة التي تذوب بالرغم من قوة الرابطة بين Si-O ونوع التهجين في السيليكات $(\text{SiO}_4)^{-4}$ هو sp^3 . تكتسب أربعة إلكترونات من أربعة ذرات اكسجين

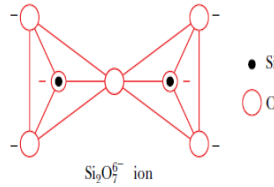
تقسيم السيليكات: -

(1) الارثوسيليكات $(\text{SiO})^{-4}$ (Orthosilicates)



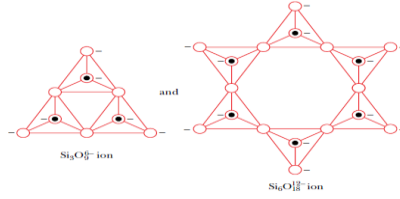
(2) البيروسيليكات: $(\text{Si}_2+\text{O}_7)^{-6}$ (Pyrosilicates)

وفيهما يرتبط وحدتين من $(\text{SiO})^{-4}$ من خلال ذرة الاكسجين.

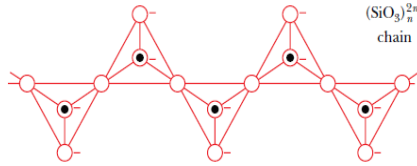


(3) السيليكات الحلقية: $(\text{SiO}_3)_n^{-2n}$ (Cyclic silicates)

وفيهما يتم الارتباط من خلال ذرتين اكسجين

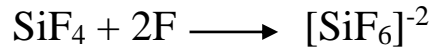


4) السيليكات المكونة لسلسلة $(\text{SiO}_3)_n^{2n-}$ Choin silicates وفيها يتم الارتباط من خلال ذرتين اكسجين لكنها تكون سلسلة وليست حلقة كما في (3).



تكوين المتراكبات: -

من المعلوم أن قدرة العنصر على تكوين متراكبات تعتمد على أن يكون شحنة صغيرة ويحتوي على مدارات فارغة ولا يستطيع الكربون أن يكون متراكباً وبقية عناصر المجموعة تستطيع أن تكون متراكبات لاحتوائها على مدار d وزيادة رقم التناسق من 4 إلى 6 مثل السيليكون.

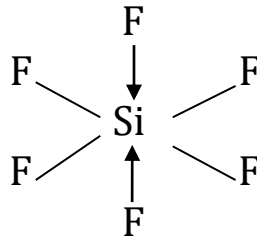


ويتضح تكوين هذا المتراكب من خلال عملية التهجين التالية: -

	full inner shells	3s	3p	3d
Electronic structure of silicon atom in ground state		↑↓	↑ ↑ ↑	
Silicon atom in excited state		↑↓	↑ ↑ ↑	
Silicon atom having gained a share in four electrons from four fluorine atoms in the SiF_4 molecule		↑↓	↑↓ ↑↓ ↑↓	
$[\text{SiF}_6]^{2-}$ where two F each donate share in electron pair, forming two coordinate bonds		↑↓	↑↓ ↑↓ ↑↓	↑↓ ↑↓

six electron pairs give an octahedral structure (sp^3d^2 hybridization)

نوع التهجين هو sp^3d^2 ويكون لهذا النوع من التهجين الشكل الثماني أوجه:

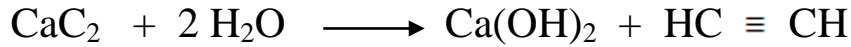


5) الكربيدات: -

الكربيدات هي مركبات الكربون مع عناصر أخرى أقل منه في السالبية الكهربية ولا تتضمن هذه المركبات تلك التي تحتوي على ذرات X , P , S , O ,N وتنقسم الكربيدات إلى ثلاثة أقسام رئيسية هي: -

أ- الكربيدات الأيونية أو شبيهة الأملاح: -

وهذه الكربيدات هي التي تتكون من اتحاد الكربون بعناصر المجموعة الأولى والثانية والثالثة وهي جميعها تحتوي على أيون الكربيد (-C=C-) وتتفاعل هذه الكربيدات مع الماء ويتصاعد الأسيتيلين ولذلك سميت اسيتيلينات.



ب- الكربيدات البينية: -

غالبا ما تكون هذه الكربيدات بواسطة العناصر الانتقالية وخاصة عناصر الكروم والمنجنيز والحديد وتتميز بصلابة ودرجة انصهار مرتفعتين ويشغل الكربون في هذه المسافات البينية للبلورة الفلزية دون أن يشوه البلورة ولذلك يجب أن يكون نصف قطر الذرة لهذا العنصر لا يقل عن 1.3 Å وتتحلل هذه الكربيدات بالماء أو الأحماض وينتج خليط من الهيدروكربونات والهيدروجين.

ج- الكربيدات التساهمية: -

يعتبر كربيد السيليكون وكربيد البورون من أهم الكربيدات في هذا النوع حيث تتميز كربيد السيليكون بصلابة عالية جدا - خمول كيميائي - عدم القدرة على الإنصهار ويسمى الكربوراندوم. ويتميز كربيد البورون بصلابة أعلى من تلك التي للسيليكون ويستعمل أساسا كمادة واقية من النشاط الإشعاعي.

المجموعة الخامسة VA Group

العنصر	الرمز	العدد الذري	التوزيع الالكتروني	حالات التأكسد
النيتروجين	N	7	[He]2S ² 2p ³	1,2,3,4,5
الفسفور	P	15	[Ne] 3S ² 3p ³	3,(4),5
الزرنخ	As	33	[Ar]3d ¹⁰ 4S ² 4p ³	3,5
الانتيمون	Sb	51	[Kr] 4d ¹⁰ 5S ² 5p ³	3,5
البيزموت	Bi	83	[Xe] 4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6s ² 6p ³	3,(5)

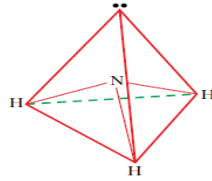
الخواص العامة:

- (1) تحتوي ذرات هذه العناصر على خمسة الكترونات في مدارها الخارجي وعند دخول هذه العناصر في التفاعلات الكيميائية فانه نادراً ما تعطي هذه العناصر خمسة الكترونات (فيما عدا بعض مركبات الزرنخ والانتيمون والبيزموت) وأيضا ليس من السهل عليها أن تكتسب ثلاثة الكترونات ليصبح تركيبها مماثل لأقرب غاز خامل وبالتالي فإنها تسلك سلوك آخر إذ يزداد ميل زوج الكترونات s إلى الخمول بزيادة العدد الذري. ففي حالة التأكسد الثلاثي تشترك الكترونات p فقط في التفاعلات. يتميز النيتروجين بمدى كبير لحالات التأكسد بداية من +1 في N₂O إلى +5 في حمض النيتريك HNO₃, N₂O₅.
- (2) تزداد الصفة الفلزية لهذه العناصر كلما زاد الحجم الذري وتقل في نفس الإتجاه الصفة اللافلزية. النيتروجين لا فلز وكذلك الفسفور، وعنصرى الزرنخ والانتيمون من أشباه الفلزات وعنصر البيزموت فلز. وتتميز الأكاسيد العادية لكل من النيتروجين والفسفور بأنها ذات حمضية قوية بينما As، Sb، مترددة وأكاسيد Bi قاعدية.
- (3) تقل السالبية الكهربائية في الإتجاه إلى البيزموت وتزداد بطبيعة الحال الخاصية الكهروموجبة في نفس الإتجاه.
- (4) يختلف النيتروجين عن باقي عناصر المجموعة فهو غاز جزيئه ثنائي الذرة وترتبط ذرتي النيتروجين في الجزيء برابطة ثلاثية (N≡N) وهي في هذه الحالة رابطة شديدة الثبات. وهاليدات النيتروجين غير ثابتة ولا يكون النيتروجين مترابطة نظراً لأن المدار السابق للأخير لا يحتوي على أكثر من 8 الكترونات ولذلك لا يقبل زوج الالكترونات بينما باقي العناصر تحتوي على مدار فرعى d غير مشغول وبالتالي ففي استطاعتها تكوين مترابطة. كما يكون النيتروجين العديد من الأكاسيد مثل N₂O₄، N₂O، NO وليس لهذه الأكاسيد نظير في العناصر الأخرى.

المركبات الهامة لهذه العناصر: -

(1) الهيدريدات: تكون جميع عناصر هذه المجموعة هيدريدات متطايرة لها الرمز MH_3 وتقل سهولة التكوين والميل لاستعمال زوج الالكترونات لتكوين روابط تناسقية وسهولة إحلال ذرات الهيدروجين بمجموعات أخرى وذلك من NH_3 إلى BiH_3 ونظراً لأن صفة الكهروسالبية لهذه العناصر تقل بزيادة الوزن الذري. كذلك نجد أن قاعدة NH_3 قاعدة جيدة، PH_3 قاعدة ضعيفة وبالتالي فإننا نتوقع أن المركب AsH_3 ليس له خواص قاعدية وخواص حمضية يصعب الكشف عنها.

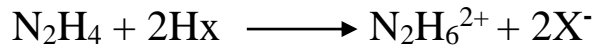
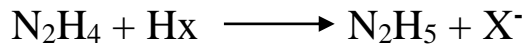
جزئ النشادر جزئ قطبي يحتوي على زوج من الالكترونات يعرف بالزوج المنفرد أو الحر بحيث يمكن أن يتصل بأيونات بعض الفلزات وخصوصاً فلزات العناصر الانتقالية برابطة تساهمية أيونية (تناسقية) ويكون نوع التهجين في NH_3 هو sp^3 ويكون الشكل الفراغي رباعي الأوجه مع وجود زوج من الالكترونات الحرة من النيتروجين



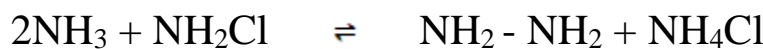
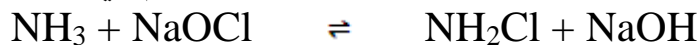
وهذا الشكل الرباعي الأوجه مشوها نتيجة لوجود زوج الالكترونات الحر الذي يتنافر مع الكترولونات الروابط وتقل الزاوية من 109° إلى 106° في حالة جزئ النشادر. وكلما قلت سالبية العنصر مثل PH_3 ، AsH_3 ، SbH_3 كلما زاد التشويه وتصل الزاوية في الشكل الرباعي الأوجه المشوه إلى 91° في حالة SbH_3 يكون النيتروجين هيدريدات عديدة نلخصها فيما يلي: -

الاسم	الرمز	حالات التأكسد
الامونيا	NH_3	-3
هيدرازين	N_2H_4	-2
هيدروكسيل امين	NH_2OH	-1

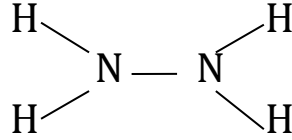
يستخدم الهيدرازين حالياً كوقود للصواريخ وهو مركب قلوي يكون نوعين من الأملاح كالآتي: -



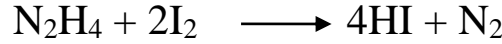
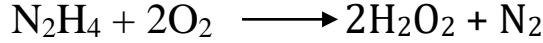
ويحضر الهيدرازين بأكسدة الأمونيا بهيبو كلوريت الصوديوم في المحلول المائي



ويشبه الهيدرازين في تركيبه فوق أكسيد الهيدروجين (H_2O_2)



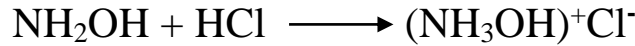
والهيدرازين عامل مختزل قوي في المحاليل القلوية.



يكون الهيدروجين أيضاً حمض الهيدرازيك HN_3 وهو مركب متبخر في الحالة النقية ولكنه ثابت في المحاليل المائية وهو حمض ضعيف وأملاحه تسمى آزيدات ويمكن تحضير أزيد الصوديوم بالتفاعل بين أكسيد النيتروز (N_2O) في ظروف لا مائية.



أما الهيدروكسيل أمين فهو قاعدة أضعف من الامونيا ويستعمل أساساً كعامل مختزل قوي.



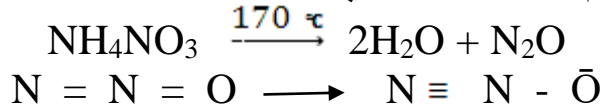
(2) المركبات الاكسجينية (الأكاسيد)

يكون النيتروجين أكاسيد عديدة القليل منها بالأكسجين متعادل والزيادة منها بالأكسجين حمضى ويبين الجدول الآتي الأكاسيد المختلفة للنيتروجين.

الصيغة	رقم التأكسد	الاسم
N_2O	1	أكسيد النيتروز
NO	2	أكسيد النيتريك
N_2O_3	3	سيس أكسيد النيتروجين
NO_2	4	ثاني أكسيد النيتروجين
N_2O_5	5	خامس أكسيد النيتروجين
$(\text{N}_2\text{O}_6) \text{NO}_3$	6	ثالث أكسيد النيتروجين (ثنائي النيتروجين سداسي الأكسجين)

(1) أكسيد النيتروز: N_2O

مركب ثابت حامل نسبياً يسمى الغاز الضاحك وكثرة استنشاقه تسبب التخدير ويحضر بتسخين نترات الامونيوم حتى 170°C مئوي وهذا الأكسيد متعادل.

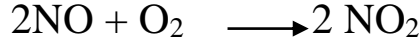


(2) أكسيد النيتريك: NO

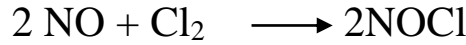
أكسيد النيتريك غاز ليس له لون وترجع أهميته التجارية في تحضر حمض النيتريك ويحضر في المعمل بتأثير حمض النيتريك المخفف على النحاس.



ويتأكسد بسهولة مكوناً ثانياً أكسيد النيتروجين NO₂ ذو اللون البني.

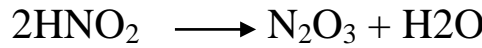


كما يكون الغاز مركبات النتروزيل بالتفاعل المباشر مع بعض المواد مثل الكلور

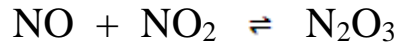


(3) سيس أو أكسيد النيتروجين: N₂O₃

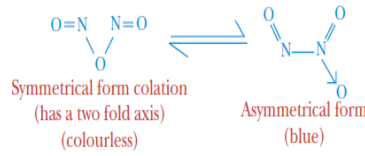
هذا الاكسيد حمضى ويعتبر أندريد لحمض النتروز HNO₂



ويمكن تحضيره بتكثيف NO، NO₂ سوياً عند - 20° مئوي.

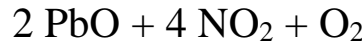


ويمكن تمثيل التركيب البنائي له كالتالي: -

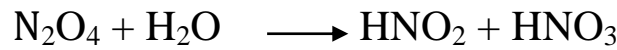


(4) ثاني أكسيد النيتروجين NO₂ , N₂O₄:

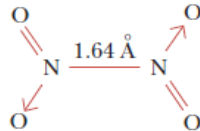
هو غاز سام محمر يتحول بسهولة الى سائل ثم إلى مادة صلبة لا لون لها ويحضر بتسخين نترات الفلزات الثقيلة مثل الرصاص



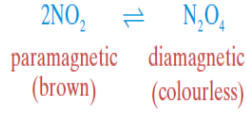
ويعتبر ثاني أكسيد النيتروجين عامل مؤكسد قوي يذوب في الماء مكوناً حمض النتروز والنيتريك



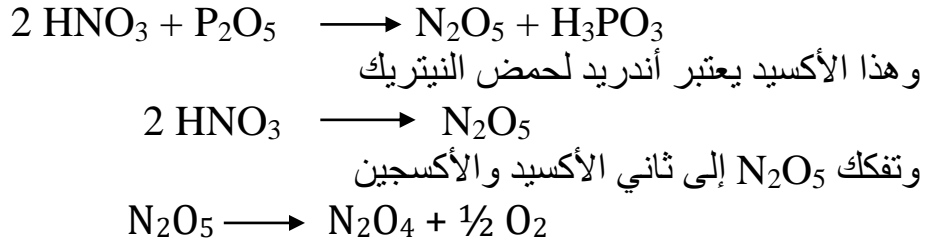
ويمكن تمثيل التركيب الثنائي له بالتالي: -



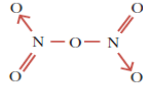
NO₂ يتحول إلى N₂O₄ لأن طاقة الرنين (Resonance energy) غير كافية لمنع تحوله (N₂O₄) لجزيئين ويعتبر NO₂ له خواص بارامغناطيسية أما N₂O₄ فله خواص ديامغناطيسية.



(5) الأكسيد ثنائي النيتروجين خماسي الأكسجين (N₂O₅)
يحضر هذا الأكسيد بواسطة خماسي أكسيد الفوسفور (P₂O₅) عن طريق انتزاع الماء من حمض النيتريك

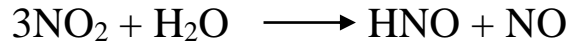


ويمكن تمثيل التركيب الثنائي له بالتالي: -



ودلت التجارب على أنه مركب أيوني يحتوي على أيونات: NO₂⁺، NO₃⁻ ولذلك يسمى الأكسيد بنيترونيوم نترات.

(6) حمض النيتريك (HNO₃):
يحضر بتفاعل NO₂ مع H₂O



ويتميز أيون NO₃⁻ في وجود أيون H⁺ بأنه عامل مؤكسد قوي حيث يوجد في أعلى حالات التأكسد (+5) ونوع التهجين في أيون NO₃⁻ هو sp² مثل حمض النيتريك وكذلك في أيون NO₂⁻ أيضا sp².

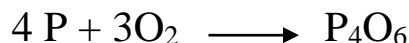
أكاسيد الفوسفور:

يكون الفوسفور ثلاثة أنواع من الأكاسيد هي:

- (1) P₂O₃ الذي يوجد متجمع على هيئة P₄O₆ هو 3.
- (2) PO₂ ويوجد متجمع على هيئة (PO₂)_n ورقم التأكسد 4.
- (3) P₂O₅ يوجد متجمع على هيئة P₄O₁₀ ورقم التأكسد فيه 5.

أولاً: ثالث أكسيد الفوسفور P_4O_6

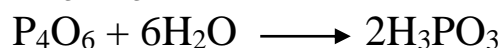
يحضر هذا الأكسيد بإمرار الأوكسجين تحت ضغط منخفض على فوسفور أبيض



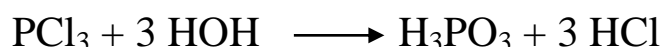
ويتفكك ثالث الأكسيد بالحرارة ويعطي خامس الأكسيد والفوسفور



ويذوب P_2O_3 في الماء البارد مكوناً حمض الفوسفور H_3PO_3

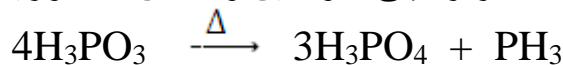


كما يمكن تحضيره أيضاً بالتحلل المائي لثالث كلوريد الفوسفور (تحضير حمض الفوسفورز)

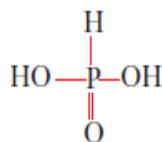


حمض الفوسفوروز: H_3PO_3

حمض الفوسفوروز يتحلل بالحرارة إلى الفوسفين وحمض الفسفوريك.



يوضح الرسم الآتي التركيب البنائي للحمض.



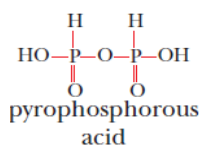
ومنه يتضح أن جزيء H_3PO_3 لا يحتوي سوى على مجموعتين OH ويمكن استبدال الهيدروجين في مجموعتين OH القابل للإحلال وبالتالي لا يكون سوى ملحين هما M_2HPO_3 ، MH_2PO_3 ويوضح هذا أن الحمض ثنائي القاعدية. والرابطة P-H - توضح أن للحمض خاصية الاختزال.

حمض البيروفوسفوروز: $H_4P_2O_5$

يحضر هذا الحمض بانتزاع جزيء ماء من جزيئين من حمض الفوسفوروز.



ويمكن تمثيل التركيب البنائي له بالتالي:

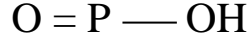


حمض الميتا فوسفور: HPO_3

يحضر هذا الحمض بانتزاع جزيء ماء من حمض الفوسفورز.



ويمكن تمثيله بالشكل الآتي: -

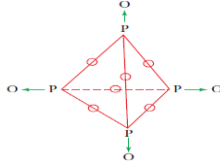


خامس أكسيد الفوسفور: P_4O_{10}

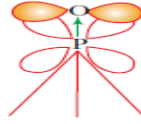
يوجد خامس أكسيد الفوسفور متجمع بالصيغة P_2O_{10} ويحضر بحرق الفوسفور في كمية وافرة من الهواء.

ويمكن تمثيله بالشكل الآتي:

ونلاحظ في هذا التركيب أن كل جزئ ذرة فوسفور (P) تكون رابطة تناسقية بأعطاء زوج من الإلكترونات إلى ذرة الأكسجين



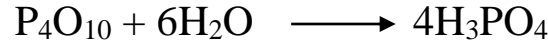
وبقياس طول الرابطة P - O يتضح ان هذه الرابطة التناسقية اقل من الرابطة الاحادية وتفسر هذه الظاهرة ($p\pi - d\pi$) (الرابطة الراجعة) بسبب التداخل بين مدار p المليئ بالإلكترونات في الأكسجين ومدار d الفارغ لذرة الفوسفور. وهذه الرابطة الراجعة تشبه الرابطة الموجودة في الكربونيلات.



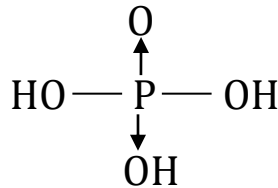
المدارات المتداخلة في الرابطة الراجعة ($p\pi - d\pi$)

حمض الفوسفوريك: H_3PO_3

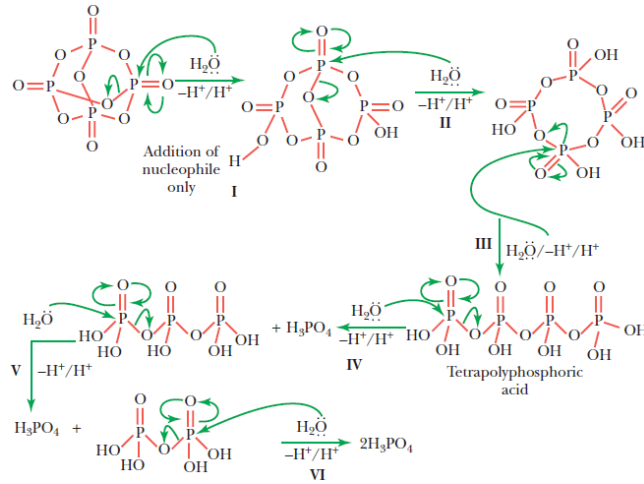
يحضر هذا الحمض بإضافة كمية كبيرة من الماء إلى خامس أكسيد الفوسفور



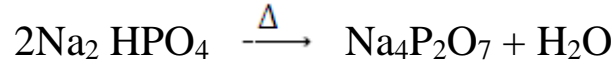
ويمكن تمثيل حمض الفوسفوريك بالصيغة الآتية: -



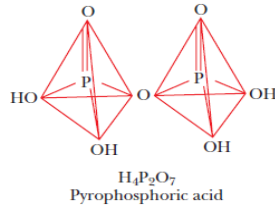
ويوضح تكوين حمض الفوسفوريك من خامس أكسيد الفوسفور بالمعادلات الآتية:



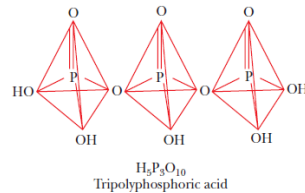
ونظراً لاحتواء جزئ حمض الفوسفوريك على ثلاثة ذرات هيدروجين مرتبطة بذرة فوسفور عن طريق ثلاثة ذرات أكسجين ولذا فإن لهذا الحمض خواص حمضية ولذلك فحمض الفوسفوريك حمض ثلاثي القاعدية ويكون ثلاثة أنواع من الأملاح مثل M_2HPO_4 و M_3PO_4 ، MH_2PO_4 وتقل ذوبانية الأملاح كلما زاد عدد ذرات الهيدروجين المستبدلة. وبتسخين الفوسفات الثنائية تتحول إلى بيروفوسفات كالاتي: -



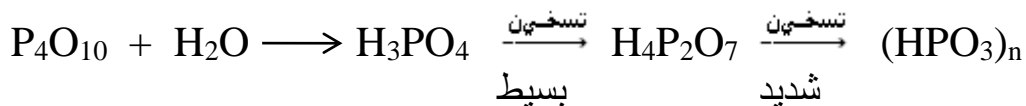
وحمض البيروفوسفوريك له التركيب الآتي: -



وحمض ثالث حمض الفوسفوريك المتعدد له التركيب البنائي الآتي: -



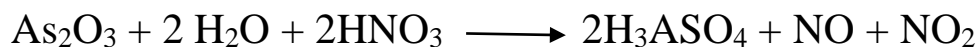
والتميو الكامل لخامس أكسيد الفوسفور يتحول إلى الميتافوسفوريك (حمض) كالاتي: -



وحمض الميتافوسفوريك يوجد متجمع في ثلاثة أو أربعة جزيئات $(HPO_3)_n$

أكاسيد الزرنيخ والأنتيمون والبيزموت:

يحترق الزرنيخ في الاكسجين مكوناً الأكسيد As_2O_3 بأكسدة الأكسيد الثلاثي بحمض النيتريك المركز. ويحضر حمض الزرنيخيك H_2AsO_4 بالطريقة الآتية: -

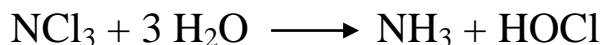


أكاسيد الانتيمون أقل حموضة من أكاسيد الزرنيخ فأكسيد الأنتيمون الثلاثي Sb_2O_3 لا يذوب في الماء. ولكنه يذوب في القواعد مكوناً أنتيمونيت $NaSbO_2$.

تزداد الصفة الفلزية في البيزموت عنها في العناصر السابقة لذا يعتبر ثالث أكسيد البيزموت متردد بالرغم من أنه يذوب بسهولة في الاحماض والقواعد المركز. ويدل ذلك على زيادة الصفة القاعدية.

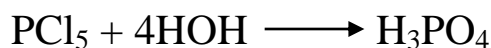
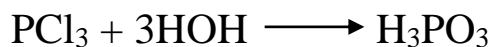
الهاليدات: -

يكون النيتروجين هاليدات التي تعتبر نواتج استبدال الهيدروجين في الأمونيا وغالبية هذه المركبات متبخرة NCl_3 يتحول إلى أمونيا بالتميو كالاتي: -

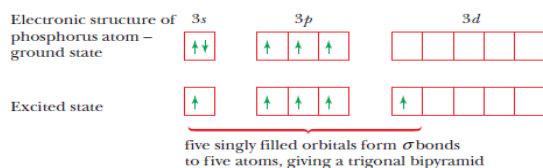


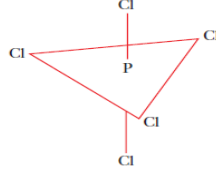
والنتروجين لا يستطيع أن يكون خماسي الهاليد نظراً لعدم وجود مدار d ويكون ثلاثي الهاليد فقط.

تتمياً هاليدات الفوسفور مكونة هاليد النيتروجين وحمض اللافلز (سواء الثلاثية أو الخماسية)



نوع التهجين في PCl_5 هو sp^3d ويكون الشكل الفراعي له مثلث هرمي.





يذوب $SbCl_3$ (كلوريد الزرنيخ) في حمض الهيدروكلوريك مكوناً $[SbCl_5]$, $[SbCl_6]^{-2}$ وعند تخفيف هذه المحاليل يحدث تحلل مائي ويترسب كلوريد الأنتيمون $SbOCl$. $[SbCl_7]$ ، $[SbCl_4]^{-2}$

المجموعة السادسة VIA Group

العنصر	الرمز	العدد الذري	التوزيع الالكتروني	حالات التأكسد
الأكسجين	O	8	[He]2S ² 2p ⁴	2
الكبريت	S	16	[Ne]3S ² 3p ⁴	2,4,6
السيلاينيوم	Se	34	[Ar]3d ¹⁰ 4S ² 4p ⁴	2,4,6
التيليريوم	Te	52	[Kr]4d ¹⁰ 5S ² 5p ⁴	2,4,6
البولونيوم	Po	84	[Xe]4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6S ² 6p ⁴	2,4,6

الخواص العامة:

- (1) الأكسجين والكبريت لا فلزان تبدأ الصفات الفلزية بعدها في الظهور ابتداءً من العنصر السيلينيوم والتيليريوم وعنصر البولونيوم فلز حقيقي.
- (2) تقل السالبية الكهربية للعناصر في الاتجاه الى التيليريوم وعموماً فهي أقل من تلك للهالوجينات وتزداد بطبيعة الحال الخاصية الكهروموجبة في نفس الاتجاه.
- (3) تحتوي عناصر المجموعة على مدار خارجي يحتوي على ستة الكترونات. ونلاحظ أن تكافؤ الأكسجين لا يزيد عن (2) ويرجع ذلك إلى أن الغلاف الثاني محدد بثمانية الكترونات ويلزم طاقة عالية لإثارة الالكترونات لغلاف أعلى أما العناصر الأخرى تحتوي على مدار d وبالتالي تستطيع تكوين روابط أربعة أو ستة وذلك عن طريق الالكترونات المقررة وتقل ثبات حالة التأكسد القصوى بزيادة العدد الذري وتظهر حالات التأكسد (+4) خواص مؤكسدة وأخرى مختزلة ولكن في حالة التأكسد +6 تكون المركبات عوامل مؤكسدة فقط.
- (4) تشبه عناصر الكبريت والسيلاينيوم والتيليريوم بعضها البعض في تكوين وخواص الهيدريدات والأكاسيد والأحماض الأكسجينية فمثلاً:

أ- الهيدريدات: -

مكونة هيدريدات غازية في خواصها لها رائحة غير مقبولة يقل ثباتها بزيادة الوزن الذري كما تزداد الخواص الحمضية بزيادة العدد الذري ويرجع ذلك لكبر حجم الذرة.

ب- الأكاسيد: -

جميع العناصر لثلاثة تكون أكاسيد من النوع MO₂ مثل SO₂ , SeO₂ , TeO₂ ولها خواص حمضية وتزداد الصفة الحمضية وثبات الجزئ بزيادة الوزن الذري.

ج- الاحماض الاكسجينية: -

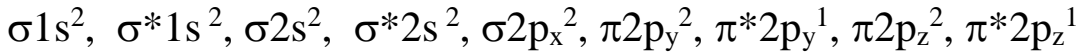
تكون عناصر الكبريت والسيلينيوم والتيلوريوم أحماض أكسجينية متشابهة وكذلك أملاح فلزية متشابهة

(5) يزداد ميل العناصر لتكوين مترابطات أيونية زيادة العدد الذري.

(6) يقل ثبات المركبات المحتوية على حالات تأكسد قصوى وذلك بزيادة العدد الذري.

الصيغة الالكترونية لجزئ الأكسجين: -

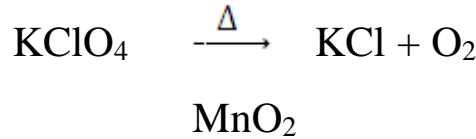
دلت الدراسات على أن جزئ الأكسجين يحتوي على رابطة مزدوجة وله خواص بارامغناطيسية مما يؤكد وجود الكترون منفرد على كل ذرة من الذرتين وتطبيق نظرية المدارات الجزيئية على جزئ الأكسجين ويتضح الآتي: -



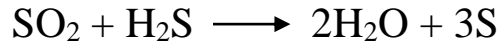
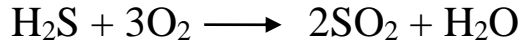
جزئ الاكسجين به 16 الكترون والمدارات غير الرابطة $\pi^* 2p_z$ و $\pi^* 2p_y$ كلا منها يحتوي على الكترون مفرد في اتجاه مغزلي واحد ولهذا السبب يعتبر الأكسجين له خاصية بارامغناطيسية وليست ديامغناطيسية.

تحضير الأكسجين والكبريت:

يحضر الأكسجين بالتكسير الحراري لكلورات البوتاسيوم أو بالتحليل الكهربائي للماء.



ويحضر الكبريت بالطريقة الآتية:

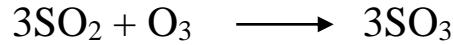
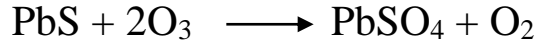


يشبه الكبريت الأكسجين في إحتواء غلافه الخارجى على ستة الكترونات تكافؤ وهو لافلز يلي الهالوجينات والأكسجين والنيتروجين في السالبية الكهربائية. ويختلف عن الأكسجين في أنه أعلى رقم تناسق هو (6) وترجع أقصى حالة ثبات له إلى التهجين sp^3 .

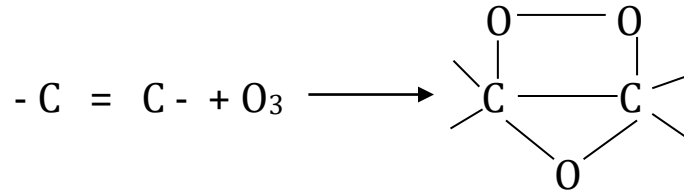
ويختلف الكبريت عن الاكسجين في قدرته على تكوين سلاسل وحلقات يصل عدد ذرات الكبريت فيه إلى (8) ويكون شكل الذرات فيها على هيئة زج - زاج كالتالي:



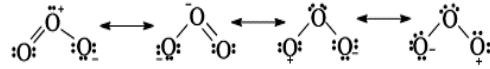
يوجد الأوكسجين أيضا على هيئة جزئ الأوزون (O_3) وهو غاز يشبه في رائحته رائحة السمك وتبلغ كثافته مره ونصف كثافة الاكسجين ويذوب في الماء ويتحلل ببطئ في درجات الحرارة العادية مكونا الأوكسجين $2O_3 \longrightarrow 3O_2$ وهو يتفاعل مع المواد الأخرى كعامل مؤكسد قوي كالآتي: -



ويتفاعل مع المواد العضوية غير المشبعة (الأوليفينات) ويكون مركبات تسمى الأوزنيدات



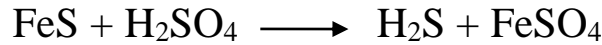
ويعتقد أنه تركيب جزئ الأوزون عبارة عن تهجين رنيني يسود فيه التركيبين الأوليين.



المركبات الهامة لعناصر المجموعة: -

(1) الهيدريدات: -

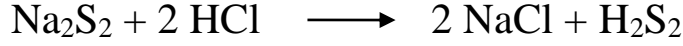
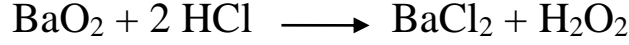
تكون جميع العناصر هيدريدات متطايرة H_2O , H_2S , H_2Se , H_2Te , H_2PO وتحضر الهيدريدات بتأثير الكبريتيدات والسيلينيدات والتيلوريدات.



تتميز الهيدريدات عدا (H_2O) بأنها سامة ولها رائحة غير مستحبة ويزداد تطايرها من H_2O إلى H_2S ثم يقل التطاير بعد ذلك أما الماء فضعيف التطاير نظرا لوجود جزيئاته متجمعة برابطة هيدروجينية والهيدريدات أحماض ضعيفة تزداد الصفة الحمضية فيها من H_2O إلى H_2Te وكلما زادت حمضية الهيدروجين في الهيدريد كلما زاد ثبات الأملاح المتكونة منها الأكاسيد والكبريتيدات والسيلينيدات والتيلوريدات.

يكون الاكسجين إلى جانب H_2O فوق أكسيد الهيدروجين (H_2O_2) $H-O-H-O$ ويكون الكبريت إلى جانب H_2S المركبات التالية H_2 , H_2S_3 , H_2S_4 , $(H-S-S-H)$.

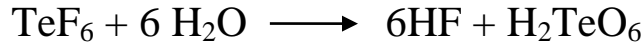
(H-S-S-S-H) يشبه H_2O_2 المركب H_2S_2 في التركيب ويحضران بطرق متشابهة وهي إضافة حمض إلى فوق أكسيد أو فوق كبريتيد.



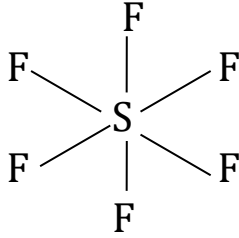
لم يعرف للآن الهيدريدات العديدة للسيلينيوم والتيليريوم بالرغم من أن أملاحها قد عرفت.

(2) الهاليدات: -

يكون الفلور مركبات سداسيه مع S، Se،Te وذلك بالإتحاد المباشر والمركبات الناتجة جميعها غازات ويزداد نشاط هذه الفلوريدات في الاتجاه الى التيليريوم عندما يتحد مع الفلور ليكون TeF_6 يتمياً وذلك لكبر ذرة التيليريوم.

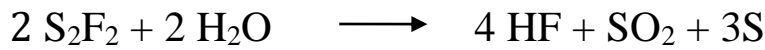


يكون نوع التهجين في الهالوجينات السداسية sp^3d^2 ويكون الشكل ثماني الأوجه كالآتي: -



عناصر الكبريت والسيلينيوم والتيليريوم والبولونيوم تكون كلوريدات رباعية بالاتحاد المباشر بالكلور. رباعي كلوريد الكبريت (SCl_4) مركب غير ثابت أما باقى المركبات فهي مركبات صلبة يكون التهجين في الهاليدات الرباعية sp^3d حيث تحتوي هذه العناصر على أربعة إلكترونات مفردة في استطاعتها أن تكون أربعة روابط مع أربع ذرات كلور يعتبر المركب SCl_2 أكثر الهاليدات انتشاراً ويحضر بتشبع S_2Cl_2 بغاز الكلور ويوضح التهجين التالي ذرة الكبريت في حالتها العادية حيث يحتوي على إلكترونان مفردين في استطاعتها تكوين رابطتين مع ذرتان كلور ويكون نوع التهجين sp^3 .

الهاليدات الأحادية Se_2Br_2 ، Se_2Cl_2 ، S_2F_2 تتكون باتحاد الكبريت والسيلينيوم مع الهالوجينات وليس لها ثبات كيميائي فهي تميل التميؤ والأكسدة والاختزال الذاتية.

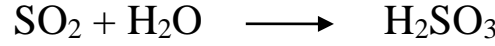


يشبه Se_2Cl_2 في تركيبه H_2O_2

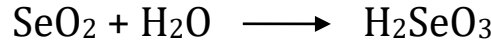
الأكاسيد: -

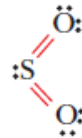
الأكاسيد الثنائية تحضر بحرق العنصر في الهواء وتختلف في خواصها فبينما نجد SO_2 غاز نجد أن SeO_2 مادة صلبة متطايرة، TeO_2 مادة صلبة غير متطايرة. ولدى SeO_2 القدرة على تكوين سلاسل طويلة.

يذوب SO_2 في الماء ومحلوه حمضي ضعيف ويستخدم في تحضير حمض الكبريتيك وحمض الكبريتوز.



وكذلك يذوب SeO_2 في الماء ليكون H_2SeO_3 ولكن TeO_2 لا يذوب في الماء.

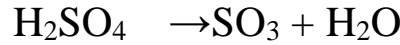


SO_2 له التركيب  والرابطة المزدوجة $S = O$ هي رابطة راجعة $p\pi - d\pi$

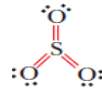
وتنتج من تداخل مدار p لذرة الأكسجين مع مدار d الفارغ لذرة الكبريت

الأكاسيد الثلاثية: -

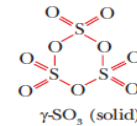
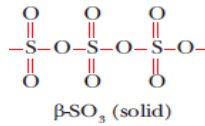
يعتبر SO_3 من أهم الأكاسيد الثلاثية ويحضر بالتفاعل المباشر بين O_2 ، SO_2 وكذلك يعتبر خطوة هامة في تحضير حمض الكبريتيك. ويعتبر SO_3 أندريد حمض الكبريتيك.



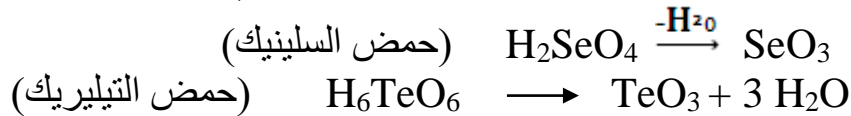
يمكن تمثيل الصيغة الالكترونية SO_3 كالتالي:



عند درجة حرارة الغرفة يوجد SO_3 على هيئة $(SO_3)_3$:-



SeO_3 ، TeO_3 يعتبران أندريدان للأحماض H_2SeO_4 ، H_6TeO_6 على التوالي.

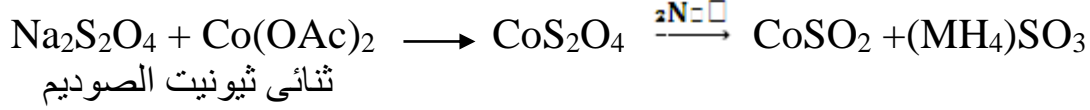


الأحماض الأكسجينية للكبريت: -

تتميز الأحماض الأكسجينية للكبريت بأنها عديدة وهامة عن تلك التي للسليسيوم والتيلوريوم والكثير منها لا يوجد في الحالة المنفردة ولكنه يوجد على هيئة أيونات وأملاح. ولسهولة دراسة هذه الأحماض فإننا يمكن أن نقسمها إلى خمسة مجموعات: -

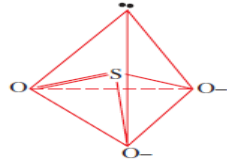
(1) مجموعة حمض السلفواكسيليك (H_2SO_2):

يعرف حمض السلفواكسيليك على هيئة أملاح الزنك والكوبلت والتي يمكن تحضيرها كما يلي: -

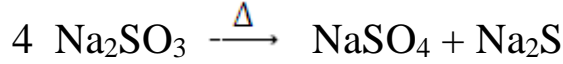


(2) مجموعة حمض الكبريتوز (H_2SO_3):

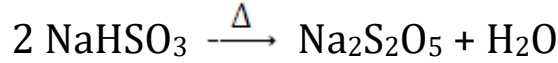
لهذا الحمض نوعان من الأملاح هما الكبريتيت الهيدروجيني (HSO_3^-) والكبريتيت (SO_3^{2-}) ويوجد حمض الكبريتوز على هذه الصورة



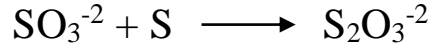
عند تسخين الكبريتيت تحدث عملية أكسدة واختزال ذاتية.



وبتسخين الكبريتيت الهيدروجيني (sod. bisulfite) يتكون الميتابايسلفيت.

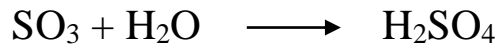


ويتفاعل الكبريت مع الكبريتيت يعطي الثيوكبريتات.

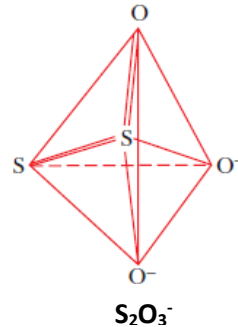
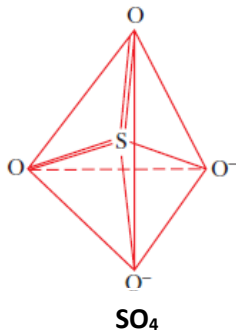


(3) مجموعة حمض الكبريتيك (H_2SO_4): -

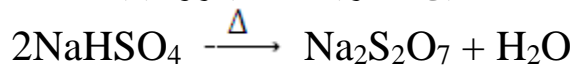
يحضر حمض الكبريتيك بالطريقة الآتية: -



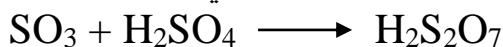
(حمض البيروكبريتيك)



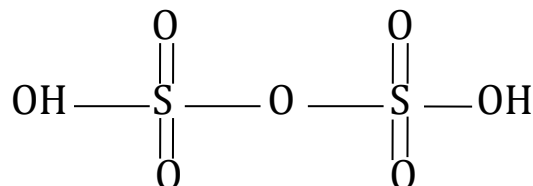
يشبه أيون الكبريتات (SO_4^{2-}) أيون الثيوكبريتات $S_2O_3^{2-}$ وكذلك حمض الكبريتيك في الشكل والتهجين وجميعهم SP^3 .
وتحضر فوق الكبريتات بتسخين الكبريتات الهيدروجينية.



ويحضر حمض البيروكبيرتيك بإذابة SO_3 في حمض الكبريتيك.

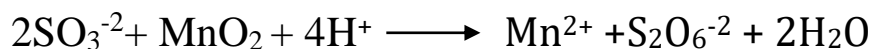


ويتميز حمض البيروكبيرتيك ($H_2S_2O_7$) بالتركيب الآتي: -

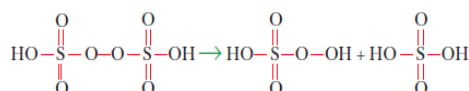


(4) حمض الثيونيك والدايثيونيك: -

هو حمض ثنائي القاعدية وتحضر الدايثيونات بأكسدة حمض الكبريتوز بثاني أكسيد المنجنيز.

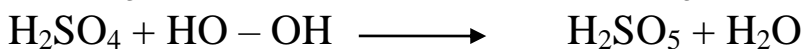
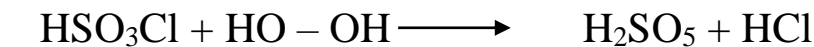


الدايثيونات ثابتة تجاه العوامل المؤكسدة ولكن تسخينها في الوسط الحمضي تعطي حمض الكبريتوز وحمض الكبريتيك كما يلي: -

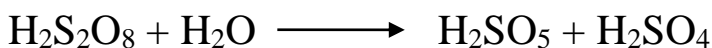


(5) الأحماض الفوقية للكبريت: -

يوجد حمضان فوقيان للكبريت هما حمض أحادي فوق الكبريت (H_2SO_5) وحمض ثنائي فوق الكبريتيك $H_2S_2O_8$ ويحضر الأول بتفاعل H_2O_2 مع حمض الكلوروسلفونيك أو حمض الكبريتيك.



ويتحلل الحمض الثنائي مائياً مكوناً حمض أحادي فوق الكبريتيك.



الأحماض الأكسجينية للسيلينيوم والتيلوريوم: -

يكون السيلينيوم حمضين هما حمض السيلينوز H_2SeO_3 وحمض السيلينيك H_2SeO_4 ويتكون الأول بإذابة SeO_2 في الماء وله أيضاً نوعين من الأملاح وبمعاملته فوق أكسيد الهيدروجين يتأكسد إلى حمض السيلينيك الذي يشبه حمض الكبريتيك في خواصه فهو حمض قوي ولو أنه عامل مؤكسد معتدل.

لا يذوب TeO_2 في الماء لكنه يتفاعل مع القواعد القوية مكونا تيلوريت. ويختلف حمض التيلوريك H_6TeO_6 عن حمض الكبريتيك والسيلينيك ويوجد على هيئة Te(OH)_6 في الصورة الصلبة وهو عامل مؤكسد ضعيف وحمض ثنائي القاعدية ضعيف كما يكون نوعان من الأملاح.

المجموعة السابعة Group VIIA

تشمل هذه المجموعة العناصر الآتية: -

حالات التأكسد	التوزيع الإلكتروني	العدد الذري	الرمز	العنصر
-1	[He]2S ² 2p ⁵	9	F	الفلور
-1,1,3 -7	[Ne] 3S ² 3p ⁵	17	Cl	الكلور
-1,1,3 -7	[Ar]3d ¹⁰ 4S ² 4p ⁵	35	Br	البروم
-1,1,3 ,5,7	[Kr] 4d ¹⁰ 5S ² 5p ⁵	53	I	اليود
-1,1,3 ,5,7	[Xe] 34F ¹⁴ 6S ² 6p ⁵	85	At	الاستانين

الخواص العامة: -

1- تتميز جميع الهالوجينات باحتوائها على سبعة إلكترونات في غلافها الخارجى وهي إما تكتسب إلكترون بكوين رابطة أيونية X⁻ أو تكون رابطة تساهمية وذلك حتى تستكمل غلافها الخارجى إلى ثمانية إلكترونات.

2- الفلور دائما احادى التكافؤ إذ أنه أعلى العناصر كهروسالبية ودائما له رقم التأكسد 1، وتتميز باقي العناصر بإمكانية أن يكون لها ارقام التأكسد 1, 3, 5, 7 وتبدو ظاهرة التكافؤ الأعلى واضحة في أكاسيد الهالوجينات وفي المركبات التي تكونها الهالوجينات فيما بينها. أما حالات التأكسد 6, 4 فتوجد في الأكاسيد والاحماض الاكسجينية.

3- درجة الانصهار والغليان للعناصر تزداد تدريجيا بزيادة العدد الذري وتكون جميع العناصر في جزيئات ثنائية الذرة وطاقة الترابط لجزيئ الفلور ضعيفة جدا ويرجع ذلك للتناظر بين الإلكترونات غير المشتركة في الرابطة. أما في الكلور والبروم واليود فإن هناك إعتقاد بوجود روابط تشمل مدارات فرعية d مما يوضح الزيادة في طاقة الربط لهذه العناصر وجهد التأين للهالوجينات عالي جدا مما يوضح قلة الميل لفقدان الإلكترونات وتدل قيمة جهد التأين للفلور على مدى ارتباط الإلكترون بالنواة وذلك لصغر حجم الذرة بينما هو لليود أصغر مما يرجع إلى كبر حجم الذرة.

4- جميع جزيئات الهالوجينات ملونة ويرجع ذلك لامتصاص الضوء المرئى الذي يؤدي بدوره إلى إثارة الإلكترونات في الغلاف الخارجى.

جميع الهالوجينات لها عدد ذرى منخفض فى استطاعته ان يؤكسد ايونات الهاليد ذات الرقم الذرى الاعلى. يتضح النقص فى القوة المؤكسدة للهالوجينات بزيادة العدد الذرى فى تفاعلها مع الماء والفلور يستطيع ان يؤكسد الماء الى اكسجين كالتالى: -



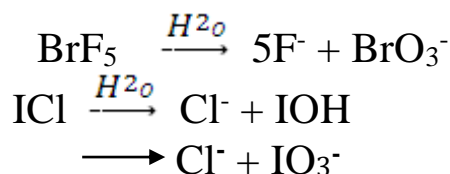
5- نشاط العناصر: تتفاعل الهالوجينات مع الفلزات وأيضا مع الكثير من اللافلزات ويقبل النشاط الكيميائى لها بزيادة العدد الذرى. الفلور أكثر هذه العناصر نشاطاً وهو عامل

مؤكسد قوي ويرجع ذلك إلى صغر حجم ذرته وإلى ضعف الرابطة بين F-F وكذلك إلى طاقة التأكسد الكبيرة والسالبية الكهربائية المرتفعة له.

الخواص الكيميائية:

(1) مركبات الهالوجينات: Interhalogen compounds
تتميز الهالوجينات بقدرتها على تكوين مركبات فيما بينها وهي مركبات في غالبيتها متطايرة وغير ثابتة وهي أكثر نشاطاً من الهالوجينات ذاتها ويرجع ذلك إلى ضعف الرابطة A-X في المركبات الداخلية الهالوجينية عن X-X في الهالوجين. وتفاعلاتها متشابهة تماماً لتلك الخاصة بالهالوجينات. وتتمياً هذه المركبات مكونة هاليدات وأوكسي

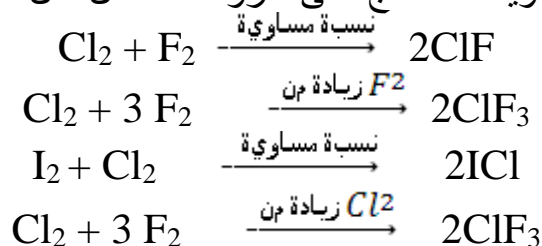
هاليدات



تنقسم هذه المركبات إلى أربعة أنواع: -

AX7	AX5	AX3	AX
IF ₇	BrF ₅ -IF ₅	ClF ₃ -BrF ₃ -ICl ₃	ClF- BrCl- BrF- ICl- IBr

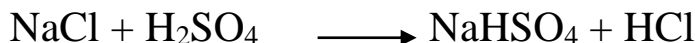
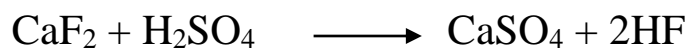
وفي استطاعة هذه المركبات أن تتكون بالاتحاد مباشر أو بتأثير الهالوجين على مركب من مركبات الهالوجين الآخر ويعتمد الناتج على ظروف التفاعل مثل التفاعلات الآتية: -



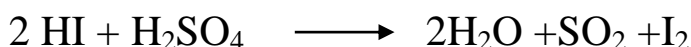
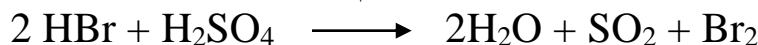
الروابط بين الهالوجينات في الجزئ تساهمية ويرجع ذلك إلى صغر فرق السالبية الكهربائية بين العناصر المختلفة للمركبات في المجموعة الأولى والثانية (بالجدول السابق) ترجع إلى الفرق البسيط في السالبية الكهربائية (AX, AX₃) أما التكافؤات الأعلى في (AX₅, AX₇) يكون الفرق كبير في السالبية الكهربائية بين الذرات وأيضاً تتفاعل الذرات ذات الحجم الكبير مثل البروم أو اليود مع ذرات حجمها صغير مثل الفلور حيث يصبح في الامكان التصاق أكثر من ذرة صغيرة حول الذرة الوسطى الكبيرة الحجم.

(2) الهيدريدات: -

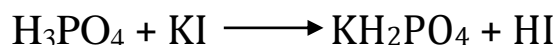
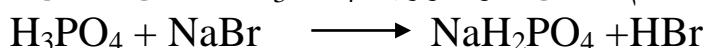
تتفاعل الهالوجينات مع الهيدروجين مكونة هيدريدات HX ويقل التفاعل في الاتجاه إلى اليود ويحضر فلوريد الهيدروجين وكلوريد الهيدروجين بمعاملة أملاحها بحمض الكبريتيك المركز.



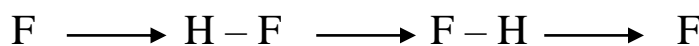
كما يحضر بروميد الهيدروجين ويوديد الهيدروجين بنفس الطريقة السابقة حيث يتأكسدان بواسطة حمض الكبريتيك إلى البروم واليود.



وكذلك يستخدم حمض الفوسفوريك H_3PO_4 بدلا من حمض الكبريتيك.



جميع هيدريدات الهالوجينات غازات ماعدا HF سائل ويرجع الاختلاف في هذه الحالة إلى الترابط الهيدروجيني بين جزيئات HF بواسطة الهيدروجين.



تتميز هذه الهيدريدات في الحالة الغازية بأنها تساهمية ولكنها تتأين في المحاليل المائية ويعمل (HI، HBr، HCl) كأحماض قوية وتزداد قوة الحمضية في الإتجاه إلى HI ورجع ذلك لزيادة درجة التأين في نفس الإتجاه كما تزداد درجة تفكك الهيدريدات إلى عناصرها في الإتجاه HI (يوديد الهيدروجين).

قد يبدو غريباً أن حمض الهيدروفلوريد (فلوريد الهيدروجين) HF أضعف هذه الأحماض بالرغم من أن الفلور أعلى العناصر كهروسالبية ولكن لو عرفنا أن قوة الحمض في المحاليل هي تعبير عن الميل للتأين كالاتي: -



قوة الحمض ما هي الا عبارة عن مجموعة الطاقات السابقة المختلفة. ويختلف HF عن بقية HX في أنه يحتوى على الرابطة H-F وأنها أقوى من الروابط HCl، HBr، HI ولذلك تلزم طاقة أكبر في كسر هذه الروابط يقل تأين الحمض ويصبح HF ضعيف ويتضح ذلك من خلال قيمة حرارة التفكك فنجد أنها بالنسبة إلى HF تكون ضعف HI. ويرجع أيضا ضعف حمض HF إلى أن حرارة انتزاع الماء تكون كبيرة بالنسبة له عن بقية العناصر ويرجع ذلك أيضا إلى القيمة القليلة في القابلية الالكترونية لذرة الفلور.

(3) المركبات الاكسجينية للهالوجينات: -

تكون الهالوجينات مركبات مع الاكسجين يختلف تكافؤ الهالوجين فيها من (1) الى (6) ويكون الهالوجين فيها موجب التكافؤ عدا الفلور الذي يكون سالب حيث أنه أعلى كهروسالبية من الأوكسجين ولذلك تسمى هذه المركبات فلوريدات الأوكسجين وليست أكاسيد الفلور.

يبين الجدول الآتي المركبات الأكسجينية للهالوجينات: -

المركب	رقم التأكسد	المركب	رقم التأكسد
OF ₂	-1	Cl ₂ O ⁻	1
O ₂ F ₂	-1	ClO	2
OF	-1	ClO ₂	4
Br ₂ O	1	Cl ₂ O ₆	6
BrO ₂	4	Cl ₂ O ₇	7
BrO ₃	6	ClO ₄	8
Br ₂ O ₇	7		

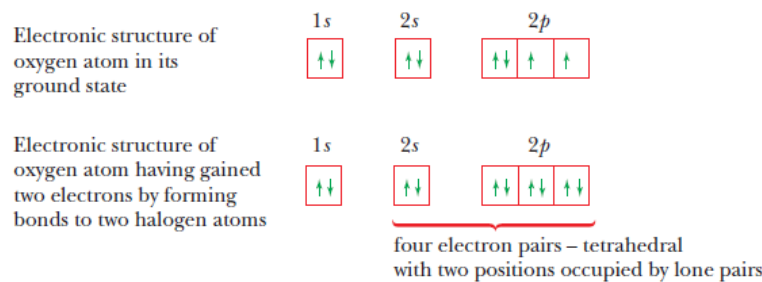
(1) فلوريدات الأكسجين: -

يكون الفلور مع الأكسجين مركبين هامين هما ثنائي فلوريد الأكسجين (OF₂) وثنائي فلوريد ثنائي الأكسجين (O₂F₂).

OF₂ غاز ليس له لون ويستعمل كوقود للصواريخ ويتفاعل بضعف مع الفلزات ومع اللافلزات مثل P, S مكونا فلوريدات وأكاسيد. ويحضر بامرار غاز الفلور في محلول مخفف من هيدروكسيد الصوديوم.



نوع التهجين sp³ كالتالي: -



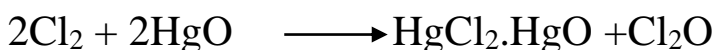
ويكون الشكل الفراغي (OF₂) رباعي الأوجه مع وجود مكانين مشغولين بزوجين من الإلكترونات الحرة لذرة الأكسجين. وليس OF₂ أندريد لأي حمض.

يحضر المركب الثاني O₂F₂ بامرار شرارة كهربية على خليط من F₂, O₂ تحت ضغط منخفض

وهو مركب غير ثابت ويعتقد ان له التركيب FO – OF

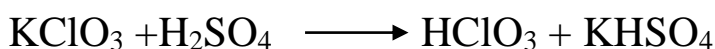
مركبات الكلور الأكسجينية: -

جميع أكاسيد الكلور متفجرة، وأول أكسيد الكلور غاز غير مستقر ينحل بسهولة إلى عنصرية مكوناً حمض الهيدروكلوروز ويحضر بتسخين أكسيد الزئبقيك حديث التحضير مع غاز الكلور

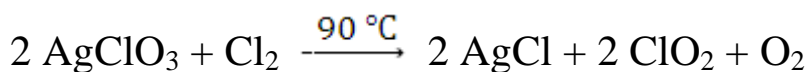


وله شكل رباعي الأوجه وفق التهجين sp^3

ثاني أكسيد الكلور (ClO_2) غاز أصفر مخضر يتحلل بانفجار إلى عنصرية ويحضر بتفاعل حمض الكبريتيك المركز مع كلورات البوتاسيوم وينتج أولاً حمض الكلوريك الذي يتحول إلى حمضين.



كما يحضر أيضاً بتفاعل الكلور مع كلورات الفضة.



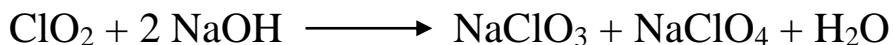
ويفصل ClO_2 بالتكثيف وهو غاز له خواص بارامغناطيسية لاحتوائه على الكترون مفرد ونوع التهجين لهذا الأكسيد هو sp^2 ويتفاعل مع الماء والقلويات مكوناً كلوريت وكلورات ولذلك فهو أندريد خليط لحمضين.



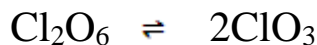
كلورات كلوريت

الأكسيد ثنائي الكلور سداسي الأكسجين (Cl_2O_6): -

سائل أحمر يمكن تحضيره من Cl_2O والأوزون هو عامل مؤكسد قوى ينفجر بسهولة ويتفاعل مع القلويات مكوناً كلورات وبيركلورات.

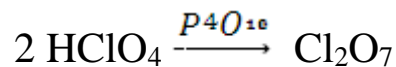


وهذا الأكسيد له خواص ديامغناطيسية لأنه يحتوي على الكترونات مفردة ويعتقد أنه يوجد في حالة إتران مع ClO_3 الذي يتميز بأنه بارامغناطيسي.



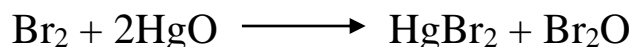
الأكسيد ثنائي الكلور سباعي الأكسجين (Cl_2O_7): -

سائل ثابت نسبياً يحضر بانتزاع الماء من حمض البيروكلوريك بخامس أكسيد الفوسفور ويزوب في الماء ببطء مكوناً حمض البيروكلوريك: -

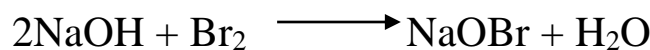


(1) المركبات الأكسجينية للبروم: -

أول أكسيد البروم (Br_2O) سائل يحضر بإمرار البروم على أكسيد زئبقيك المحضر حديثاً



Br_2 مركب غير ثابت في وجود عامل مختزل ويتفاعل مع هيدروكسيد الصوديوم مكوناً الهيبوبرومات



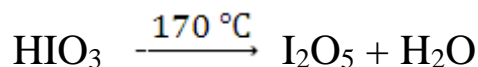
ويعتبر أندريد لحمض الهيبوبروميت HOBr ونوع التهجين هو sp^3 كما هو في Cl_2O .

ثاني أكسيد البروم (BrO_2) مركب غير ثابت يتحلل بسهولة في درجة الصفر ويحضر بإمرار شرارة كهربية على خليط من البروم والأكسجين.

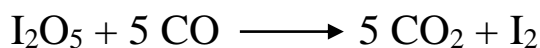
ثالث أكسيد البروم (BrO_3) مركب صلب أبيض يحضر بتفاعل البروم مع الأوزون أو بإمرار شرارة كهربية على خليط من الأكسجين والبروم وهو عامل مؤكسد يعطي محاليل حمضية مع الماء وغير ثابت حتى 70 درجة مئوية.

(2) المركبات الأكسجينية لليود: -

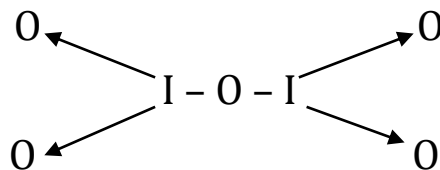
الأكسيد ثنائي اليود خماسي الأكسجين (I_2O_5) مركب صلب وهو الأكسيد الحقيقي لليود ويحضر بانتزاع الماء من حمض اليوديك وذلك بتسخينه عند 170°C درجة مئوية.



ويتفكك بالتسخين إلى عناصره وهو أندريد لحمض اليوديك ويستخدم في تقدير أول أكسيد الكربون (CO) حيث يؤكسد إلى ثاني أكسيد الكربون (CO₂).

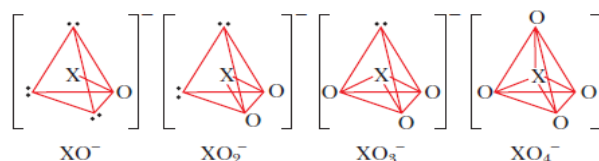


ويمكن تمثيل التركيب البنائي لجزئ I₂O₅ بالصيغة التالية: -



(3) الاحماض الاكسجينية للهالوجينات: -

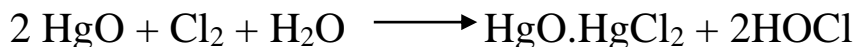
يكون كل من الكلور والبروم واليود أربع مجموعات من الاحماض الاكسجينية لها الصيغة (HXO₄ , HXO₃ , HXO₂ , HXO) ويكون التكافؤ الهالوجين فيها على الترتيب 1 , 3 , 5 , 7 ونوع التهجين فيهم جميعا sp³ كالتالي: -



ثبات هذه الايونات يرجع الى ترابط p – d (الرابطه الراجعة) بيم مدار 2p للاكسجين الملئ بالالكترونات ومدار d الفارغ من الإلكترونات لذرة الهالوجين (ولهذا السبب لا يكون الفلور الأحماض الأكسجينية لأنه يحتوي على مدار d.

(1) أحماض الهيبوهالوز (HOX): (Hypohalous): -

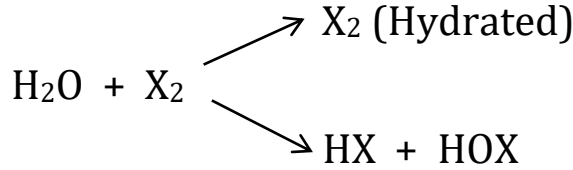
تشمل أحماض HOI ، HOBBr ، HOCl وجميعها أحماض ضعيفة توجد فقط في المحاليل المائية وتحضر جميعا من أكسيد الزئبقيك الحديث التحضير مع الهالوجين المناسب في الماء .



ويعتبر حمض الهيبوكلوروز أكثر هذه الاحماض ثباتا ويستخدم ملح الصوديوم في تبيض الأقمشة القطنية ويحضر ملح الهيبوكلوريت بإمرار غاز الكلور في محلول قلوي.

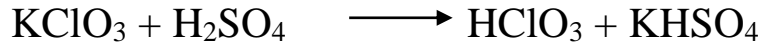


الهالوجينات (Cl_2 , Br_2 , I_2) جميعها يذوب في الماء وتكون جزيئات X_2 المهدرجة بالاضافة إلى ايونات X^- , OX^- .

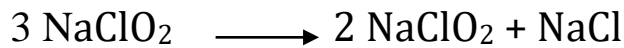
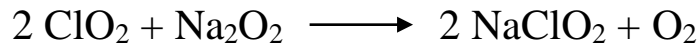


(2) أحماض الهالوز (HOX_2): (Halous acids)

حمض الفلور هو الحمض الوحيد المعروف في هذه المجموعة ويوجد فقط في المحاليل وهو أقوى من حمض الهيبوكلوروز ويحضر بتفاعل حمض الكبريتيك مع كلورات البوتاسيوم.



وأملحه هي الكلوريت وتحضر من ثاني اكسيد الكلور وهي ثابتة حيث تتأكسد وتختزل ذاتياً إلى كلورات وكلوريد.



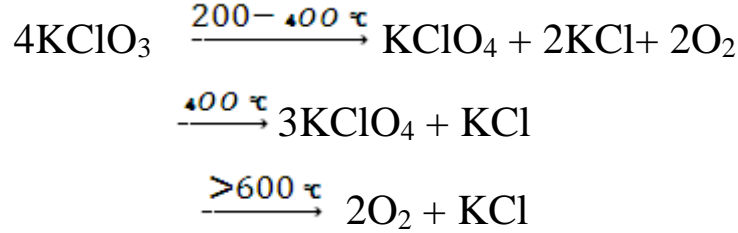
(3) أحماض الهاليك: (HClO_3) (Halic acids) -

يوجد كل من حمض الكلوريك HClO_3 وحمض البروميك HBrO_3 في المحاليل فقط ولكن حمض اليوديك HIO_3 يوجد على هيئة مركب صلب وبالتالي فإن ثبات هذه الأحماض يزداد بزيادة العدد الذري، وتتميز هذه الاحماضض بأنها عوامل مؤكسدة قوية.

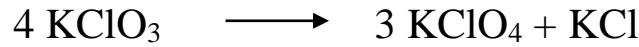
تحضر الكلورات بتأثير الكلور على الهيدروكسيدات: -



تستخدم الكلورات كمادة مؤكسدة علاوة على استخدامها كمادة مطهرة وتنفك الكلورات بالحرارة ولازال تفككها غير واضح فمثلا تنفك بطريقتين مختلفتين معتمدة على درجة الحرارة

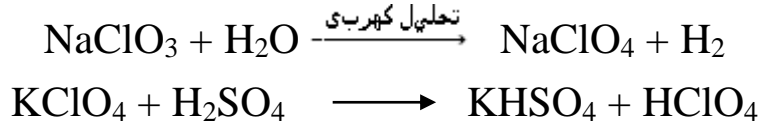


وقد يحدث أن تتأكسد وتختزل (KClO₃) مكونة كلوريد وبيركلورات.



(4) أحماض الهاليك الفوقية: (HXO₄)

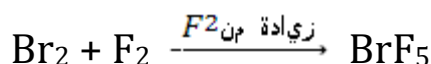
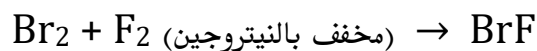
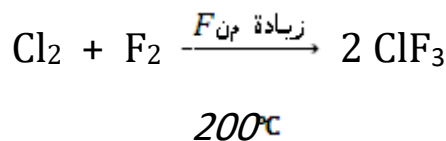
حمض البيركلوريك من أقوى الأحماض المعروفة وهو عامل مؤكسد قوى ينفجر في وجود المواد العضوية وتحضر بيركلورات الصوديوم من التحليل الكهربائي للمحلول المائي لكلورات الصوديوم باستخدام أقطاب من البلاتين.



وغالبية الكلورات الفوقية (البيركلورات) تذوب في الماء ويميل بيركلورات المغنسيوم لاكتساب الماء ولذلك فهو عامل مخفف قوي يعرف بإسم الانهيدرون (Unhydron)

الهاليدات العديدة: (Polyhalides) او الهالوجينات المتداخلة (Interhalogens):

تحضر هذه المركبات بالإتحاد المباشر بين الهالوجينات وبعضها البعض ويعتمد الناتج على ظروف التفاعل.



ولا يوجد في المركبات الهالوجينية المتداخلة أكثر من نوعين مختلفين من الهالوجينات والروابط فيها تكون تساهمية نتيجة للفرق البسيط في السالبية الكهربية.

تعتبر الهالوجينات المتداخلة أكثر نشاطاً من الهالوجينات نفسها ماعدا الفلور لأن الرابطة: $A - X$ تكون أضعف من الرابطة $X - X$ (نفس الهالوجين) ويوجد أمثلة عديدة للهالوجينات المتداخلة مثل: -



كما توجد أيضا الهالوجينات العديدة (Polyhalides) وأبسط ثنائي لهذا النوع هو $[\text{I}_3]^-$.

المجموعة الثامنة Group VIIIA (الغازات الخاملة)

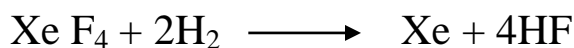
تشمل هذه المجموعة العناصر الآتية: -

العنصر	الرمز	العدد الذري	التوزيع الالكتروني
الهيليوم	He	2	1S ₂
النيون	Ne	10	1S ² 2S ² 2P ⁶
الارجون	Ar	18	[Ne]3S ² 3p ⁶
الكرينون	Kr	36	[Ar] 3d ¹⁰ 4S ² 4p ⁶
الزينون	Xe	54	[Kr] 4d ¹⁰ 5S ² 5p ⁶
الراون	Rn	86	[Xe]4p ¹⁰ 5d ¹⁰ 6S ² 6p ⁶

خواص الغازات الخاملة:

1- تتميز هذه المجموعة من العناصر بأنها جميعها غازات جزيئاتها أحادية الذرة غير قطبية وينتج عن ذلك ضعف قوى الجذب بين ذراتها وبالتالي الإنخفاض الكبير في درجات الإنصهار والغليان.

2- جميع الغازات ماعد الهيليوم لها ثمان الكترونات في مدارها الخارجي والهيليوم له الكترونان فقط في المدار (1s²). بمعنى أنها تتميز بمدار الكتروني خارجي كامل أو مشبع وبالتالي ليس لهذه الغازات استعداد لكسب أو فقد أي الكترون وبالتالي فإن هذه العناصر لا تبدى أي نشاط كيميائي تحت الظروف العادية. في الماضي ظهرت تقارير علمية عن وجود مركبات للغازات النادرة ومهما يكن فإن غالبية هذه التقارير لم تستطع أن تثبت وجودها وذلك فيما عدا أنها تكون هيدريدات في درجات الحرارة المنخفضة والضغط العالي وذلك فيما عدا غازي الهيليوم والنيون وربما يرجع ذلك لصغر حجم ذراتها. وبعد ذلك ظهرت تقارير علمية أخرى توضح وتؤكد ان لبعض هذه العناصر القدرة على تكوين مركبات مثل عنصر الزينون والذي يتحد مع الهيدروجين لنحصل على الزينون مرة أخرى.

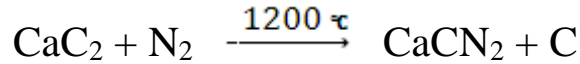


ويمكن القول بأن النشاط الكيميائي لهذه المجموعة يتبع النظام التالي:



فصل الغازات الخاملة:

تفصل الغازات الخاملة من الهواء الجوى بعدة طرق منها طريقة التقطير التجزيئى وتعتمد هذه الطريقة على إسالة الهواء الجوى ثم فصل مكوناته من بعضها البعض بطريقة التقطير التجزيئى وتبعاً لدرجات غليان مكونات الهواء فإنه عند التقطير ينفصل أولاً غازى الهيليوم والنيون مع آثار من النيتروجين الذي يتخلص منه بالتفاعل مع كربيد الكالسيوم.



ثم يفصل الهيليوم من النيون بتبريد الخليط في الهيدروجين السائل 250°C - درجة مئوية، حيث يتجمد النيون (درجة الانصهار 246°C) ويظل الهيليوم غاز وغالباً ما يحتوي النيون التجاري على 2% هيليوم.

بعد فصل الهيليوم والنيون والنيتروجين يبدأ الأرجون في الانفصال ويكون مخلوط ببعض الأكسجين وتكرر عملية التقطير لتنقية الأرجون ثم يتخلص من آثار الأكسجين المتبقية بمعاملته بالماغنسيوم الساخن. ونتخلص من النيتروجين بتفاعله مع كربيد المغنسيوم. ويفصل بعد ذلك كل من غازى الكربتون والزينون باستمرار التقطير التجزيئى وذلك للفارق الكبير بين درجات غليانها.