

الباب التاسع  
عناصر المجموعة السابعة

obeikandi.com

## الباب التاسع

### " عناصر المجموعة السابعة "

#### الصفات العامة للمجموعة :-

أن عناصر المجموعة السابعة المعروفة بالهالوجينات لها الترتيب الإلكتروني ( $ns^2, np^5$ ) حيث يقل الكترونات واحداً عن الترتيب الإلكتروني لأقرب غاز فيه لذا فإنها تميل إلى اكتساب هذا الإلكترون وتكوين الأيونات السالبة  $X^-$  أو روابط تساهمية منفردة .

أن كيمياء العناصر الهالوجينية ذات طبيعة لا فلزية بحتة على الرغم من أن الاستاتين عنصر صلب نجد إن كيمياء هذه العناصر تتغير بازدياد العدد الذري والوزن الذري وأن القيم العالية لللفة الكيماوية والسلبية لهذه العناصر يوضح الميل لتكوين أيونات  $X^-$  كما أن زيادة حرارة التكوين يفسر تكوين الروابط القوية في الجزيئات ثنائية الذرة .

وعلى الرغم من قوة طاقات الروابط فإن هناك قوى تجاذب ضعيفة بين الجزيئات ، ويعود ذلك إلى قوى فاندرفال عالية كما هو متوقع بسبب زيادة عدد الإلكترونات لذا نجد أن درجات غليان هذه العناصر تزداد ابتداءً من الفلور إلى اليود وكذلك نجد أن كلاً من الفلور والكلور غازات أما البروم سائل واليود والامثانين عناصر صلبة كما في الجدول التالي :

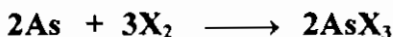
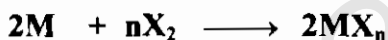
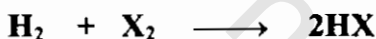
صفات الهالوجينات

اليود	البروم	الكلور	الفلور	الخاصية
53	35	17	9	العدد الذري
5s2Sp5	4s <sup>2</sup> 4p <sup>5</sup>	3s <sup>2</sup> 3p <sup>5</sup>	2s <sup>2</sup> 2p <sup>5</sup>	التوزيع الخارجي للإلكترونات
I <sub>2</sub>	Br <sub>2</sub>	Cl <sub>2</sub>	F <sub>2</sub>	القانون الجزيئي
126.92	79.916	35.457	19.00	الوزن الجزيئي
127	79.81	35.37	19	عدداكتلة للنظير الثابتة
4.93	3.4	1.9	1.3	كثافة الصلب g/cc
25.74	23.51	18.66	14.62	الحجم الجزيئي للصلب
114	-7.3	-102	-223	درجة الانصهار C
183	58.78	-34.6	-187	درجة الغليان
553	311	144	-120	الحرارة الحرجة
....	102	76.1	55	الضغط الحرج atomr
3.650	2.580	1.615	....	الحرارة الكامنة للانصهار
10.388	7.418	4.420	1.640	الحرارة البخارية
4.0	3.2	2.0	....	الثابت الداي الكترين للصلب
0.00133(s)	0.210 (I)	0.010 (g)	....	قابلية الذوبان في الماء .مول/لتر في درجة 20 م
35.4	45.2	56.9	37.7	حرارة التفكك ( التجزا )
10 <sup>-1</sup>	8 × 10 <sup>-3</sup>	10 <sup>-8</sup>	....	ثابت التجزا في 1000
1.334	1.142	0.994	0.72	نصف قطر الرابطة التساهمية A
10.44	11.84	13.01	17.42	جهد التأين ev
3.2	3.53	3.75	4.13	العوز الإلكتروني ev
2.5	2.8	3.0	4.0	الكهربائية السالبة
85.8	92.2	96.9	128	حرارة التميؤ لـ X <sup>-</sup>

ووجد إن طاقات التأين عالية وبالطبع فإن جهد التأين يقل بزيادة العدد الذرى حيث تميل الالكترونات للافلات بسهولة كلما كبر حجم الذرة وإن الميل لتكوين أيونات موجبة ضعيف ومن جهة أخرى إن امكانية مشاركة الالكترونات وتكوين ذرات ذات استقطابية موجبة يعتمد على العناصر ذات السالبية العالية .

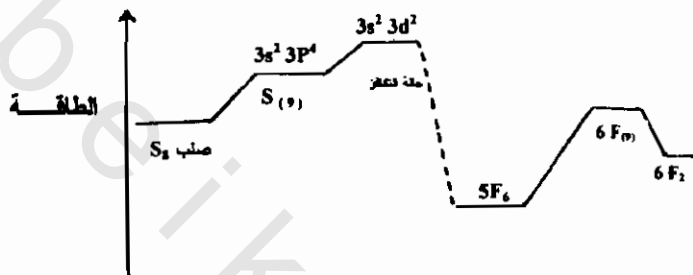
وكذلك فإن حالة التأكسد العالية فى الهالوجينات هى (-1) ولكن الهالوجينات فيما عدا الفلور تميل لتكوين حالات تأكسد +5,+3,+1,+7 . وذلك لكون الفلور هو أكثر العناصر سالبة وإن وجود حالة تأكسد موجبة يبدو غير ممكن .

وإن عنصر الفلور هو أكثر عناصر المجموعة فعالية ويعود ذلك إلى صغر حجم الفلور وزيادة السالبية وكذلك قلة طاقة تفكك الرابطة نظراً لقصر طول الرابطة F-F حيث إن فعالية الهالوجينات تظهر فى كون أكثر الفلزات تتحد مباشرة معها وخاصة مع الفلور وكذلك تتفاعل مع بعض اللافلزات .



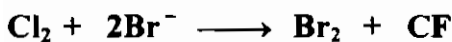
وبطبيعة الحال إن فعالية الهالوجينات تقل بزيادة العدد الذرى ومعروف أن الفلور والكلور غالباً يؤكسدان الفلزات وبعض اللافلزات إلى حالات تأكسد عالية أكثر مما هو الحال فى البروم واليود . وكما يتضح فى المعادلات أعلاه أن الفلور والكلور يؤكسدان الفوسفور والزرنيخ وكذلك يؤكسدان النواتج إلى حالات تأكسد عالية عند تكوين  $\text{AsF}_6$ ،  $\text{PCl}_5$  ويتحول الكبريت عند اتحاده مع الفلور إلى  $\text{SF}_6$  وإلى  $\text{SCl}_2$  مع الكلور وإلى  $\text{S}_2\text{Br}_2$  مع البروم .

ويمكن توضيح تكوين المركب  $SF_6$  كما في الشكل التالي في ضوء التغيرات في الطاقة وإن الطاقة المتحررة عند تكوين  $SF_6$  تكون عالية حيث الفلور يكون روابط أقوى مما هو في بقية الهالوجينات وطاقة تفكك الفلور هي أقل مما هو في بقية الهالوجينات وكذلك فإن هناك طاقة قصيرة في غلاف التكافؤ للكبريت .

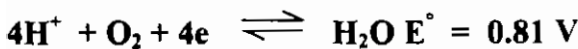


تكوين  $SF_6$  من الكبريت والفلور

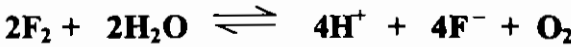
ووجد إن الفلور أكثر صعوبة للتفكك من الكلور إلي ذرات وتكوين روابط ولذا فإنه يكون روابط ضعيفة مع الكبريت وإن الطاقة الموجودة هي غير كافية لتكوين جزيئة  $SCl_6$  وعليه فإن مثل هذا المركب غير معروف كما إن الهالوجينات ذات الاعداد الذرية القليلة تؤكسد أيونات الهالوجينات الأخرى ذات الاعداد الذرية القليلة تؤكسد أيونات الهالوجينات الأخرى ذات الاعداد الذرية الأعلى.



وتتفاعل الهالوجينات مع الماء وإن سير التفاعل يوضح علاقة قوة الأكسدة بين الهالوجينات وزيادة العدد الذرى فيها .

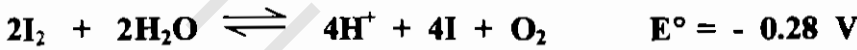


وحيث  $E^\circ$  لنصف التفاعل  $F_2/2F^- = 2.87 \text{ V}$  فإن جهد التفاعل  
الاختزال - اكسدة هو  $+2.06$



وإن مقدار الجهد هذا مساوياً للطاقة المتحررة  $\Delta G = -798$  Free Energy

ونجد إن اتجاه التفاعل نحو اليمين وبذلك فإن الفلور يحرق الأوكسجين بينما فى حالة  
تفاعل اليود فإن التفاعل يسير بالاتجاه المعاكس وإن الأوكسجين المتحرر يؤكسد أيون  
اليويد إلى اليود إن قيمة  $E^\circ$  لنصف التفاعل  $I_2/I^-$  هى  $+0.53$  وإن جهد تفاعل  
الاكسدة - اختزال للتفاعل



ونجد إن مقدار الطاقة الحرة المكافئة لهذا التغير  $\Delta G = + 105$  وهذا  
يوضح اتجاه سير التفاعل نحو اليسار . وإن العدد التناسقى للهالوجينات فى حالة  
التأكسد ( 1 - ) هو واحد وفى بعض المركبات الفلزية التى تسلك كذرات جسمية حيث  
يكون العدد التناسقى (2) وفى بعض المركبات العنقودية **Cluster Compounds**  
لبعض ذرات الفلزات يكون أيون الهاليد جسور ثلاثية حيث العدد التناسقى  
للهالوجين يكون ( 3 ) .

وفى الفلوريدات الهاليدية مثل  $IF_7$  ,  $ClF_3$  ,  $ClF_5$  ,  $B_6F_5$  وكذلك فى  
اوكسيدات الهاليدات مثل  $Cl_2O_7$  ,  $I_2O_5$  حيث تكون حالات التأكسد الموجبة عالية  
الاعداد التناسقية تتراوح من 3 - 7 . إن قطبية الرابطة فى المركبات الهالوجينية  
توضح أهمية الشكل مثل  $\Gamma^+Cl^-$  فى  $ICl$  أو  $\Gamma^+CN^-$  فى  $ICN$  وعموماً عندما ترتبط  
ذرة الهالوجين بذرة أكثر سالبية منها فإن الشحنة الموجبة جزئياً تظهر على  
ذرة الهالوجين .

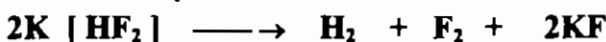
ولا يوجد اياً من العناصر الهالوجينية فى الطبيعة بصورة حرة بسبب فعالية هذه العناصر . وإن جميع هذه العناصر توجد بحالة الجزيئة الثنائية المتجانسة من دون اى استقطابية كهربائية دائمة وفى حالة تكاتف هذه العناصر تظهر بين الجزيئات قوى فاندرفال الضعيفة . وكما يوجد أن درجات انصهار وجليان الهالوجينات تسوازي ما يحصل فى الغازات النبيلة حيث تؤثر قوى فاندرفال التى تزداد بزيادة حجم الذرات وإن زيادة لون العناصر وكذلك زيادة تساهمة المركبات بزيادة الحجم يعود إلى التغير فى خطوط الامتصاص الالكتروني **Electron absorptim bards** إلى موجات طويلة فى طيف الامتصاص .

ويوجد عنصر الفلور بصورة واسعة فى الطبيعة وعلى شكل فلوريد الكالسيوم المعروف بالفلورسبار **Fluorspar** والكربولايت  $Na_3AlF_6$  والفلورايت  $Ca (F_2)_2$  **thorapatite**  $3Ca_3 [ PO_4 ]_2$  . وإن عنصر الفلور على نلك اكثر انتشارا من الكلور فى الطبيعة ويحضر غاز الفلور ذو اللون المحضر من التحلل الكهربائى لأملاحه .

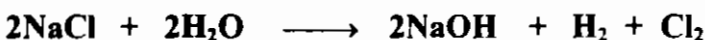
#### طرق تحضير عناصر المجموعة :-

يمكن باستخدام مزيج من فلوريد الهيدروجين **HF** غير الموصل للكهربائية وفلوريد البوتاسيوم اللامائى مما يعطى محاليل موصلة للكهربائية يمكن تحليلها كهربائياً والحصول على غاز الفلور فى درجة حرارة انصهار المزيج التى تتراوح بين - 70  $100^\circ$

تحليل كهربائى

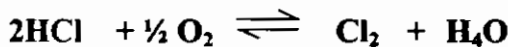


ولقد وجد إن غاز الكلور يوجد فى الطبيعة على شكل كلوريد الصوديوم فى مياه البحار أو الممالح التى تكونت من تبخر مياه البحيرات الملحية . ويحضر الكلور فى الصناعة من التحلل الكهربائى لمحلول ملح الطعام .

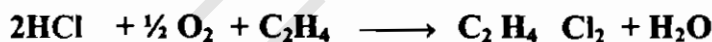




ومن مساوية هذه الطريقة هو الحصول على هيدروكسيد الصوديوم مباشرة كما إن استعمال قطب زئبقى يؤدي إلى التلوث عند فقدان الزئبق ويمكن الحصول على غاز الكلور من اكسدة كلوريد الهيدروجين.



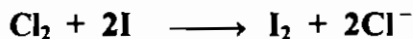
ولكى يتم التفاعل نحو اليمين ويصبح أكثر اقتصادياً تستعمل أكاسيد النيتروجين كعوامل مساعدة ويمكن كذلك بإزالة الماء الناتج بواسطة حامض الكبريتيك وفي تفاعل مماثل يمكن تحويل سير التفاعل نحو اليمين بإزالة الكلور وتحويله إلى ثنائي كلوريد الاثيلين.



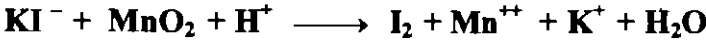
وتبين أن الكلور غاز اصفر مخضر يذوب باعتدال في الماء ويتفاعل معه وتتكون منه بلورات ريشيه هي هيدرات الكلور  $7\text{H}_2\text{O} \cdot \text{Cl}_2$  عند امرار غاز في محاليل مخففة لكلوريد الكالسيوم عند درجة الصفر . كما إن عنصر البروم يوجد على شكل أملاح البروميدات للعناصر القلوية الترابية ويمكن الحصول على البروم من مياه البحار بطريقة الكلورة **Chlorination** حيث يتم اكسدة البروميد إلى البروم .



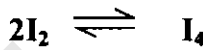
ويدفع البروم بواسطة تيار هواء إلى الخارج والبروم سائل كثيف أحمر غامق في درجة حرارة الغرفة ويذوب في الماء باعتدال ويمتزج مع المنبيات غير المستعطية مثل  $\text{CCl}_4$ ،  $\text{CS}_2$  وهو مثل الكلور يعطى الهيدريدات المتبلورة. ويوجد عنصر اليود في مياه البحار وعلى شكل يوديدات الكالسيوم والصوديوم كما وإن غالبية الاحياء البحرية تحتوي على نسبة عالية من اليود ويمكن الحصول على اليودتبقى طريقة تحضير البروم وذلك بطريقة اكسدة اليوديد .



ويحضر اليود فى المعمل كما هو الحال فى تحضير الكلور والبروم باستعمال عامل مؤكسد للأملاح الهالوجينية فى محيط حامضى .



والiod مادة صلبة ذات لمعان ولون أسود. يتسامى ليعطى غازاً بنفسجياً ويزوب بقلة فى الماء وكذلك يذوب فى المذيبات غير المستقطبة ليعطى محاليل بنفسجية حيث يتبلر اليود فى هذه المحاليل



وتكون محاليل اليود فى الهيدروكربونات غير المشبعة بنية اللون وكذلك فى سائل  $\text{SO}_2$  والكحولات والكيوتونات وتكون بنية ذات لون وردى فى البنزين والعنصر الاخير هو الاستاتين وهو غير ثابت وعلى هذا الاساس جاءت تسميته من الكلمة الاغريقية **Astatme** أى غير ثابت . وقد تم معرفة نظيراً له تتكون من التحلل الاشعاعى لليورانيوم والثوريوم . إن اطول هذه النظائر عمراً هو  $^{210}\text{At}$  8.3 ساعة) إن النظير  $^{211}\text{At}$  (عمر النصف 7.2 ساعة) يتكون من قصف البزموت المبرد  $^{209}\text{Bi}$  بواسطة دقائق الفا .

ولقد تم معرفة بعض مركبات هذا العنصر من دراسات الماسبيكتروسكوبى. ومن هذه الفصائل  $\text{HA}^+$  ،  $\text{CH}_3\text{A}^+$  ورغم صعوبة الحصول على مركبات العنصر نظراً لقصر عمر النصف فإن أربع حالات تأكسد للاستاتين معروفة . وقد استخلص الاستاتين فى المذيبات العضوية حيث يمكن ترسيب بواسطة يوديد الفضة فى حالة التأكسد الخماسية وكذلك ظهرت حالات تأكسد ما بين



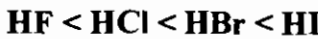
## مركبات العناصر الهالوجينية :

### المركبات الهيدروجينية للهالوجينات :-

تشمل مركبات الهيدروجين للهاليدات HX على فلوريد وكلوريد وبروميدي ويوديد الهيدروجين وهي غازات عديمة اللون في درجة حرارة الغرفة ويمكن تكثيف هذه الغازات لتعطي سوائل أو مواد صلبة في درجات الحرارة المنخفضة ومن أهم الصفات الفيزيائية لمركبات الهيدروجين الهالوجينية موضحة في الجدول التالي .

HI	HBr	HCl	HF	الصفة
-50.7	-86.9	114.8	83.1	درجة الانصهار °C
-35.4	-66.8	84.9	19.54	درجة الغليان °C
0.666	0.573	0.505	1.094	حرارة الانصهار في درجة الانصهار كيلو سعر / مول
2.7	2.1	1.18	0.991	الكثافة في درجة الغليان جم / مل
57	49	42	35	النويان في الماء جم / 100 جم
95	93	92.6	10	التفكك الظاهري

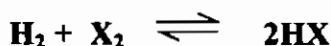
إن جميع هاليدات الهيدروجين لها رائحة مهيبة وعلى الخصوص فإن فلوريد الهيدروجين سام ومثقل للجلد . وإن جميع هاليدات الهيدروجين تنوب في الماء لتعطي أحماض قوية فيما عدا فلوريد الهيدروجين فإن محلوله المائي حامضي ضعيف وبذلك فإن قوة الحامض تتغير كالاتي :-



إن قوة الرابطة الهيدروجين - هالوجين H - X تتغير كما يلي

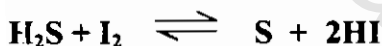


ويمكن الحصول على هاليدات الهيدروجين من الاتحاد المباشر بين الهالوجين والهيدروجين :

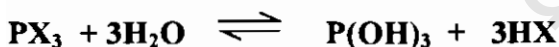


ولقد وجد أن التفاعل يختلف في كل حالة حسب نوع الهالوجين . حيث إن الفلور يتفاعل بشدة حتى عند عدم وجود الضوء بينما في حالة اليود فإن التفاعل يحتاج إلى عامل مساعد كالبلاتين وإن هذا التغير يعكس تدرج فعالية الهالوجينات وتغير العدد الذرى .

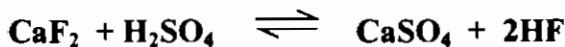
وتبين إن الطريقة الثانية التى يمكن الحصول على هاليدات الهيدروجين هو التفاعل مع بعض المركبات الهيدروجين لعناصر أقل فعالية من الهالوجينات مثل كبريتيد الهيدروجين الذى يعطى يوديد الهيدروجين عند معاملته مع اليود.



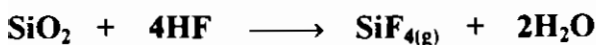
وإن تحلل هاليدات اللافلزات يعطى هاليدات الهيدروجين :



ويحضر فلوريد الهيدروجين HF من تفاعل الفلورسبار  $\text{CaF}_2$  مع حامض الكبريتيك المركز :



ونظر لشدة الحامض وتفاعله مع الزجاج والسليكا :



فإنه يحفظ فى اوانى بلاستيكية

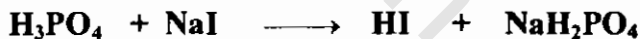
ويحضر كلوريد الهيدروجين تجارياً من مفاعلة كلوريد الصوديوم مع حامض الكبريتيك المركز ويمكن أن يعجل التفاعل بعوامل مساعدة :



كما إن قوة البروم واليود الاختزالية لا يمكن أن تستخدم نفس الطريقة السابقة للحصول على بروميد ويوديد الهيدروجين النقيين إذ إن حامض الكبريتيك يؤكسد الناتج إلى الهالوجين الحر :



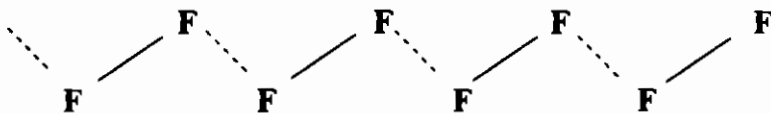
ويمكن الحصول على يوديد أو بروميد الهيدروجين تفاعل الهاليدات مع حامض الاورثوفوسفوريك كما يلي :



ومن ملاحظة الجدول السابق يبدو إن فلوريد الهيدروجين يختلف عن بقية هاليدات الهيدروجين في نواحي عديدة منها ارتفاع درجات الغليان والانصهار عن بقية المركبات . ونرى أن قطبية الرابطة  $\text{H} - \text{X}$  تترج كالاتى :-



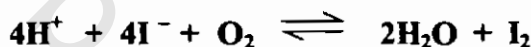
كما إن فلوريد الهيدروجين وحتى في الحالة الغازية يميل إلى التجمع في جزيئات كبيرة مثل  $\text{H}_6\text{F}_6$  الاختلاف القطبية وهو في الحالة الصلبة يظهر السلسلة نتيجة لتكون روابط هيدروجينية ويكون الحال في كلوريد الهيدروجين أيضاً كما يلي:



ولقد وجد أن القوة الاختزالية في هاليدات الهيدروجين كالاتي :



ويبدو إن فلوريد الهيدروجين أضعف هاليدات الهيدروجين بينما يكون يوديد الهيدروجين أقوى هاليدات الهيدروجين من حيث قوة الاختزال لذا فهو يتأكسد حتى في الحماض المخففة محمراً اليود .

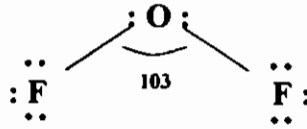


### اكاسيد الهالوجينات :-

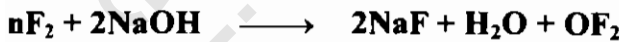
إن الجدول التالي يوضح أهم اكاسيد الهالوجينات حيث أن مركبات الفلور تعتبر فلوريدات للأوكسجين وذلك لأن الفلور أكثر سالبية من الأوكسجين . وبصورة عامة يمكن اعتبار اكاسيد الهالوجينات كلامناتيات **Anhydrides** للأحماض الأوكسجين ذات العلاقة .

المركب	درجة الانصهار	درجة الغليان	الشكل	X Pm O	زاوية الرابطة
OF <sub>2</sub>	49.4	127.9	منحني	140.5	103
O <sub>2</sub> F <sub>2</sub>	119	216	-	-	-
O <sub>4</sub> F <sub>2</sub>	82	-	-	-	-
Cl <sub>2</sub> O	153	275	منحني	170	110
ClO <sub>2</sub>	214	283	منحني	149	118
Cl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	156	317	-	-	-
Cl <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	277	476	-	-	-
Cl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	182	354	-	-	-
Br <sub>2</sub> O	255	-	-	-	-
BrO <sub>2</sub>	يتجزأ	-	-	-	-
BrO <sub>3</sub>	-	-	-	-	-
I <sub>2</sub> OS	-	-	-	-	-

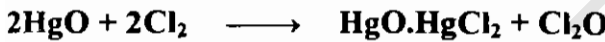
ونجد إن فلوريد الأوكسجين  $OF_2$  غاز عديم اللون له شكل زاوى يشبه  
جزئية الماء .



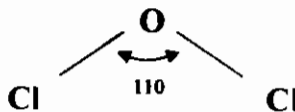
ويمكن الحصول على هذا المركب من تفاعل الفلور مع 2% محلول  
هيدروكسيد الصوديوم كما يلي :



وإن طبيعة الترابط تساهمي وأن حالة التكافؤ للأوكسجين هي رباعي  $Sp^3$   
حيث إن كون الزاوية لـ  $F - O - F$  أقل من زاوية الرباعي الاعتيادية يعود إلى  
التنافر بين الأزواج الالكترونية المترابطة أقل مما هو فى الرباعي و إن المركب  
 $O_2F_2$  مادة صلبة حمراء برتقالية اللون يتكون من امرار شرارة كهربائية فى مزيج من  
الأوكسجين والفلور . و أول اوكسيد الكلور  $Cl_2O$  البرتقالى اللون يحضر من امرار  
الكلور فوق راسب لأوكسيد الفضة :

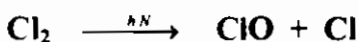


فنجذ إن جزئية  $Cl_2O$  لها تركيب زاوى يشبه تركيب  $F_2O$  **V- shape** .  
أن زاوية  $Cl - O - Cl$  أكبر مما هو فى  $F_2O$  وهو يعود إلى قوة التنافر بين  
الأزواج الالكترونية المترابطة . حيث يتقطر  $Cl_2O$  فى درجة غليانه 2 لا مائى  
لحامض الهايبو كلوروز  $HOCl$  :



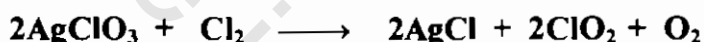
ويتجزأ اوكسيد الكلور  $\text{Cl}_2\text{O}$  كيمو ضوئياً في تفاعل متسلسل حيث يعطى

جذر الكلور الحر :



كما يحضر ثنائي اوكسيد الكلور  $\text{ClO}_2$  من معاملة كلورات الفضة مع غاز

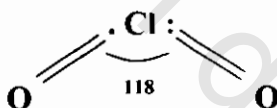
الكلور الجاف وبعد ذلك يتكثف ثانی الأوكسيد :



وتبين إن شكل الجزيئة زاوی  $V - \text{shape}$  ولا تميل إلى التبلر وبذلك يكون

المركب بارامغناطیسی وتكون طول الرابطة  $\text{Cl} - \text{O}$  أقصر مما هو في  $\text{Cl}_2\text{O}$  حيث

تكون الرابطة ثنائية كما يلي :



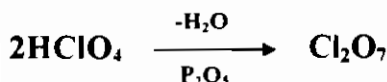
وهذه الجزيئة ذات الالكترن المنفرد تكون ذات فعالية عالية وتعتبر عامل

مؤكسد قوى :



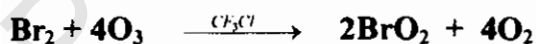
ومن أكاسيد الكلور المعروفة سباعی اوكسيد الكلور  $\text{Cl}_2\text{O}_7$  ويمكن الحصول

عليه من إزالة الماء من حامض البركلوريك بواسطة خماسی اوكسيد الفوسفور :





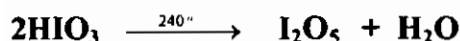
كما أن أكاسيد البروم أقل ثباتاً مما هو في الكلور والفلور إتجاه الحرارة . حيث إن أول أكسيد البروم  $Br_2O$  سائل بني غامق يتجزأ في درجات الحرارة المنخفضة 50- وهو يعتبر لا مائي لحامض الهايبوبرموز  $HOBBr$  أما ثاني أكسيد البروم  $BrO_2$  فهو مادة صلبة صفراء اللون في درجة -  $40^\circ$  وغير ثابت عند ارتفاع درجة الحرارة ويمكن الحصول عليه من اتحاد الاوزون مع البروم في محلول الفلور وكاربون كما يلي :



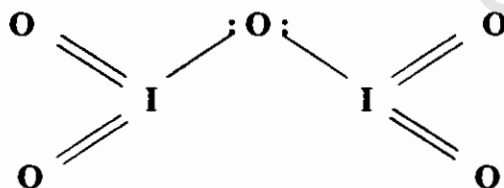
ويتجزأ ثنائي أكسيد البروم  $BrO_2$  في ضغط منخفض محرراً أول أكسيد البروم  $Br_2O$  ومادة صلبة بيضاء من سباعي أكسيد البروم  $Br_2O_7$  كما يلي :



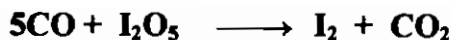
وهناك أحد أكاسيد اليود التي تم تحضيرها هو خماسي أكسيد اليود  $I_2O_5$  ويحضر من إزالة الماء من حامض اليوديك  $HIO_3$  كما يلي .



وهذا المركب ثابت في درجة  $300^\circ$  يحتوي على وحدات  $O_2IOIO_2$  حيث يكون على شكل هرمين يشتركان في ذرة اوكسجين كما يلي :



وتبين إن خماسي أكسيد اليود مادة مؤكسدة قوية يتحد مع كثير من المواد مثل  $HCl$  و  $CO$  و  $H_2S$  ويحرر اليود كما يلي :



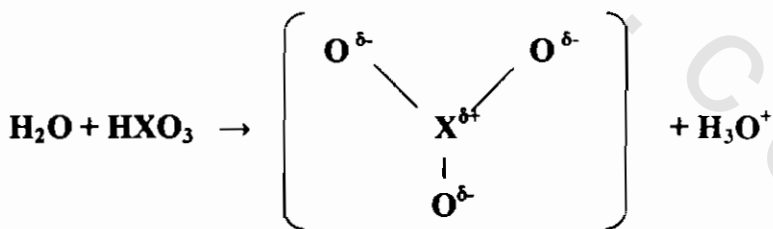
وتعتمد طريقة اكسدته لاول الكربون لتعيين كميات CO فى مزيج من الغازات .

### الأحماض الاوكسجينية Oxyacids :-

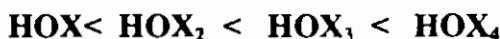
إن أهم الأحماض الاوكسى هالوجينية المعروفة فى الجدول التالى وهى مصنفة إلى أربعة أنواع والحوامض الهيوهالوزية HOX والحوامض الهالوزية HOX<sub>2</sub> والحوامض البرهالوكية :

HOF	HOCl	HOBr	HOI
-	HClO <sub>2</sub>	HBrO <sub>2</sub>	HIO <sub>2</sub>
-	HClO <sub>3</sub>	HBrO <sub>3</sub>	HIO <sub>3</sub>
-	HClO <sub>4</sub>	HBrO <sub>4</sub>	HIO <sub>4</sub>
-	-	-	H <sub>7</sub> I <sub>3</sub> O <sub>14</sub>
-	-	-	H <sub>5</sub> IO <sub>6</sub>

والفلور أكثر سالبية من الاوكسجين ورغم ذلك فقد تم معرفة واحد من هذه الأحماض وهو حامض الهايبو فلوروز وفى مركبات الكلور والبروم واليود تكون حالة التأكسد للهالوجين موجبة جزئياً  $\delta^+$  .

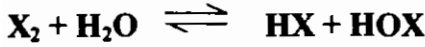


كما أن زيادة الشحنة فوق ذرة الهالوجين يرافقه زيادة فى الثبات الحرارى للحامض وكذلك زيادة فى قوة الحامض كما يلى:



## 1- الأحماض الهالوهالوزية HOX :-

إن تفاعل الهالوجينات مع الماء عدا الفلور يعطى حامض هالوجيني قوى وحامض الهالوهالوز الضعيف كما فى التفاعل الاتى :



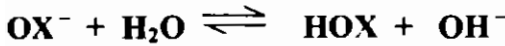
ووجد أن الأحماض الهالوهالوزية غير ثابتة وتتدرج حسب ثباتها كالاتى :



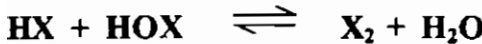
ولقد تم تحضير حامض الهالوفلوروز مؤخراً وإن عمر النصف له فى درجة 25° أقل من ساعة واحدة ويمكن الحصول عليه من امرار الفلور فى الثلج ويجمع الغاز فى وعاء ويمكن الحصول على بقية الأحماض الهالوهالوزية برج راسب HgO فى الماء مع الهالوجين كما يلى :



وبما أن الأحماض الهالوهالوزية أحماض ضعيفة فإن أملاحها والمعروفة بالهالوهاليتات Hypohalite تتحلل مائياً كما يلى:



وعلى ذلك فإن الهالوهاليتات ثابتة بوجود تراكيز من أيون الهيدروكسيل وعند إضافة حامض إلى محاليلها فإن بعض الهالوجين الحر يتحرر كما فى المعادلة :

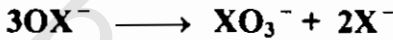


ونجد إن أملاح الهالوهاليتات Hypohalite تعتبر عوامل مؤكسدة قوية حيث تختزل إلى الهاليدات كما يتضح اعلاه وإن قوة الأكسدة تكون على

النحو الاتى :



ولذا فهي تستعمل كمواد منظفة وقاصرة ومن المحاليل المستعملة بصورة واسعة هو هابيو كلوريت الصوديوم كمادة معقمة وقاصرة حيث أن أيونات الهابيوهاليتات غير ثابتة وتتفكك متحولة كالاتى :

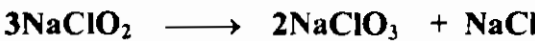


## 2- الأحماض الهالوزية $\text{HOX}_2$ Halous acids

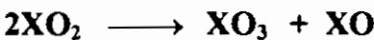
من الأحماض المعروفة لهذا النوع هو حامض الكلوروز  $\text{HClO}_2$  ولا يوجد إلا فى المحاليل وهو أقوى حامضية من حامض الهابيوكلوروز . وإن أملاح هذه الحوامض تعرف بالهاليتات ويحضر كلوريت الصوديوم  $\text{NaClO}_2$  من تفاعل ثانى اوكسيد الكلور مع بيروكسيد الصوديوم كما يلى :



وتتأثر الكلوريتات بالحرارة لتعطى الكلورات كما يلى :



ويتبين إن كلوريت الصوديوم كعامل مؤكسد اضعف من الهابيوكلوريت وبذا يؤكسد المواد الورقية أو النسيجية ويقصرها من دون تلف الالياف كما يحصل فى حالة الهابيوكلوريت وتتفكك الهاليتات فى وسط قاعدى على النحو التالى :



### 3- الأحماض الهالوكية $\text{HOX}_3$ Halic acids :-

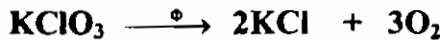
من الأحماض الهالوكية المعروفة بصورة حرة هو حامض اليوديك فقط ويمكن الحصول على حامض اليوديك  $\text{HIO}_3$  على شكل بلورات بيضاء عند أكسدة اليود بواسطة حامض النتريك الداخن ويمكن إزالة الماء من الحامض حيث يعطى خامس اوكسيد اليود  $\text{I}_2\text{O}_5$  أما حامض الكلوريك  $\text{HClO}_3$  أو حامض البروميك  $\text{HBrO}_3$  .

ولا يمكن الحصول عليها إلا فى المحاليل ويمكن تحضيرها من تفاعل الهالات (كلورات أو برومات الباريوم) مع حامض الكبريتك . وهذه الأحماض تعتبر عوامل مؤكسدة قوية وتعتبر أحماض قوية نسبياً ( $2 \sim \text{Pka}$ ) . ونجد إن كلورات الفلزات القلوية تحضر من التحليل الكهربائى لمحاليل الكلوريدات الحارة . إن المحلول المائى لكلوريد البوتاسيوم 25% إلى أن يتشبع بالكلورات ويبرد بعد ذلك نحصل على كلورات البوتاسيوم :

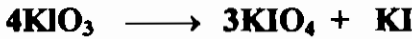


كما أن بلورات الكلورات تحتوى على أيونات  $\text{ClO}_3^-$  الهرمية وعادة يكون عدد الشحنة للكلور 5X وتتكون روابط  $\sigma$  كما هو الحال فى النيتروجين ويمتزج كل مزيج الكترونى لذرات الأوكسجين مع مدارات 3d للكلور مكوناً روابط  $\pi$  وبذلك تعود الشحنة إلى الكلور .

ووجد أن هالات الفلزات تتجزأ لتعطى الهاليد مع الأوكسجين أى أن برومات الفلزات الثقيلة تتجزأ



لتعطى خليط من اوكسيد الفلز والبروميدي والأوكسجين أما يوديدات الفلزات القلوية فتعطى البريودات واليوديد كما يلى :



والكلورات والهالات بصورة عامة تستخدم كمواد مؤكسدة كما هو الحال فى الهايپوهاليتات والهاليتات .

#### 4- الأحماض البرهاليكية Perhali acids :-

يتضح مما سبق أنه عند التحلل الحرارى فأنها تعطى أملاح البرهالات والهاليد . وإن حامض البركلوريك  $\text{HClO}_4$  على عكس الأحماض الأوكسجينية للكلور يكون ثابت ويمكن الحصول عليه بصورة حرة ويمكن الحصول عليه من مفاعلة حامض الكبريتيك المركز مع البركلورات ويقطر تحت ضغط مخلخل وكثيراً ما يحضر من تفاعل حامض النتريك أو الهيدروكلوريك مع بركلورات الامونيوم .

وإن حامض البركلوريك النقى ثابت لمدة تتراوح ما بين 4 - 3 أيام ويتجزأ ليعطى  $\text{HClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  مع  $\text{Cl}_2\text{O}_7$  كما أن حامض البركلوريك حامض قوى ومؤكسد وهو يؤكسد المركبات العضوية بشدة وفى بعض الاحيان يتفجر الحامض أى تجنب إضافة الحامض إلى الكحول حتى فى درجات الحرارة المنخفضة .

وأملح البركلورات هى أكثر نباتاً من الكلورات والكلوريتات والهايوكلوريتات أن البربرومات لم يحضر إلا مؤخراً وإن كميات قليلة من البربرومات أو حامض البروميك يمكن الحصول عليها من أكيدة  $\text{BrO}_3^-$  أو يتأثر  $\text{XeF}_2$  وإن أحسن الطرق هى الاكسدة بواسطة الفلور فى محيط قاعدى كما يلى :



إن محاليل  $\text{HBrO}_4$  يمكن نحصل عنها بتركيز لغاية 6M (55%) وتكون ثابتة ومحاليل أكثر تركيزاً تكون غير ثابتة بروبرومات البوتاسيوم تكون ثابتة فى درجة  $275^\circ$  وتتجزأ بعد ذلك إلى البرومات يوجد حامض البيريودييك  $\text{HIO}_4$  فى المحاليل وعلى شكل أيونات البيريودات  $\text{IO}_4^-$

كما أن أنواع حامض البيرايوديك يمكن اعتبارها مائيات مختلفة لسابع اوكسيد اليود وإن أول الأنواع المعروفة هو سابع اوكسيد اليود مع خمس جزئيات I  $2O_7 \cdot 5H_2O$  إن هذه المادة بلورية عديمة اللون تتصهر فى درجة  $140^\circ$  لتعطى حامض اليوديك  $HIO_3$  والماء والأوكسجين وبعض الاوزون وأن هذا المركب هو حامض البارابيريوديك  $Paraperiodic H_5IO_6$  وإن فقدان جزئيات الماء يعطى الأنواع الأخرى لحامض البيرايوديك وفيما يلى من لخص لكل الأنواع وأملاحها

$HIO_4$	تكون حامض الميتابيريوديك <b>Meta periodie acid</b>	$KIO_4$
$H_4I_2O_9$	تكون حامض داميذ وبيرايويك <b>Dimeroperiodie acid</b>	$Na_4I_2O_9$
$H_3IO_5$	تكون حامض الميزوبييرا يوديك <b>Meso periodie acid</b>	$Pb_3(IO_5)_2$
$H_5IO_6$	تكون حامض البارابيريوديك <b>Paraperiodic acid</b>	$Ag_5IO_6$

ونجد إن المركبات  $I_2O_7 \cdot 3H_2O$  هو الحامض المفترض والمعروف بالميزوبييرا يوديك  $H_3IO_5$  بينما المركب  $I_2O_7 \cdot 2H_2O$  هو حامض الداى فيروبييرا يويك  $H_4I_2O_9$  وأن المركب  $H_2O I_2O_7$  فهو حامض الميتابيريوديك  $HIO_4$  ويمكن الحصول على هذه الأنواع من تسخين  $I_2O_7 \cdot 5H_2O$  تحت ضغط مخلخل وفى درجات متفاوتة . أن حامض البيرايوريك وأملاحه هى عوامل مؤكسدة قوية يمكن أن تحول  $Mn^{+2}$  إلى  $MnO_4^-$  واليود إلى اليود .

## مركبات الهالوجين البنية ومتعدد الهاليدات :-

### Inter halogen compounds and polyhalides :-

إن ثبات جزيئات الهالوجين الثنائية لتكوين روابط تساهمية من أزواج الإلكترونات ويمكن أن يكون ذلك سبباً لتكوين جزيئات بين ذرات الهالوجينات المختلفة إن اتحاد الهالوجينات وتحت ظروف مختلفة يؤدي إلى تكوين مركبات ذات الصيغة العامة  $XX_n^-$  تعرف بالمركبات الهالوجينية البينية **Interhalogen compounds** حيث  $X^-$  هالوجين أخف من  $X$  لو أقل من حيث العدد الذري وهناك أمثلة عديدة من هذا النوع من المركبات حيث إن قيمة  $n$  تتراوح بين 3-5-7 كما بالجدول التالي :

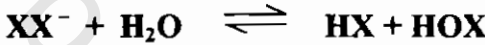
#### المركبات الهالوجينية البينية

$XX^-$	$XX_3^-$	$XX_5^-$	$XX_7^-$
ClF	ClF <sub>3</sub>	-	-
BrF	BrF <sub>3</sub>	BrF <sub>5</sub>	-
BrCl	-	-	-
ICl	ICl <sub>3</sub>	IF <sub>5</sub>	IF <sub>7</sub>
IBr	-	-	-

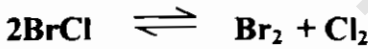
ووجد أن الهالوجينات البنية تكون ديامغناطيسية وعموماً تكون الخواص الكيميائية والفيزيائية للهالوجين البنى مشابه لخواص الهالوجينات التي تكونت منها وتنتج الهالوجينات البنية من الاتحاد المباشر بين هالوجين أو تفاعل مركبات هالوجينية بنية مع هالوجين أعلى في المجموعة . وإن سرعة وحدة التفاعل تعتمد على الاختلاف في السالبية بين الهالوجينات التي يتم التفاعل الهالوجينية البنية الحاوية على ثلاث أو خمس أو سبع ذرات لهالوجين معين تكون ذات طبيعة تساهمية حيث تكون ذرة الهالوجين المركزية محاطة بعدد من ذرات هالوجين آخر .



وفى هذه المركبات يكون أحد الهالوجين الأصغر باعداد اكثر بينما يكون الهالوجين الأكبر نرة مركزية وكلمما ازداد حجم الهالوجين المركزي فإن قابليته تزداد لاحتواء أو الاتحاد بعدد من الهالوجينات الأخرى ومثال  $IF_7$  ,  $BrF_5$  ,  $ClF_3$  ذلك وعموماً فإن الهالوجينات البنية فعالة جداً وهى مواد مؤكسدة وتتحلل مائياً وفى بعض الحالات على النحو الآتى :



كما أن الهالوجينات البنية ثنائية النرة  $ICl$  ,  $ClF$  ,  $BrF$  ,  $BrCl$  ,  $IBr$  تتشابه فى صفاتها الكيميائية والفيزيائية وجميعها تكون مستقطبة وهى ذات لون أحمر أو احمرينى ويحضر  $ClF$  من الاتحاد المباشر بين  $Cl_2$  ,  $F_2$  فى درجة حرارة 250 - 220 ويقطر انيا لتخليصه من  $ClF_3$  المتكون . كما أن كلوريد اليود  $ICl$  احمرينى يحضر من معاملة سائل الكلور مع اليود الصلب إن كلوريد البروم غير ثابت كما يلى :



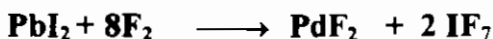
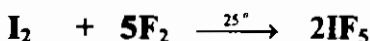
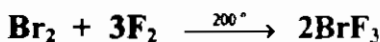
أما ثالث كلوريد اليود  $ICl_3$  فيحضر بنفس طريقة تحضير  $ICl$  مع كمية قليلة من اليود وتبخير سائل الكلور الزائد وهو مسحوق يرتقى غير ثابت فى درجة حرارة الغرفة ووجد أن أكثر الهالوجينات البنية أهمية والمعروفة هى فلوريدات الهالوجينات . والجدول التالى يوضح الصفات الفيزيائية وأشكال هذه المركبات .

الشكل	درجة الغليان C	درجة الانصهار C	المركب
-	100	-156.6	ClF
شكل T	11.75	-76.3	ClF <sub>3</sub>
هرم رباعي	-14	-103	OF <sub>2</sub>
-	20	-33	BrF
شكل T	126	9	BrF <sub>3</sub>
هرم رباعي	41	-60	BrF <sub>5</sub>
-	-	-	IF
هرم رباعي	101	10	IF <sub>5</sub>
هرمين متحدي	-	6.45	IF
القاعدة الخماسية			

كما أن ثالث فلوريد الكلور ClF<sub>3</sub> يحضر من الاتحاد المباشر للهالوجينات في درجة حرارة 300° - 200 وهو ينتج على نطاق تجارى وتتم تنقية المركب بتحويله إلى KCIF<sub>4</sub> بتأثير XF ثم يتجزأ الملح في درجة حرارة 150 - 130 ° . وكذلك خامس فلوريد الكلور ClF<sub>5</sub> غاز عديم اللون وهو أقل ثباتاً من ClF<sub>3</sub> حيث يتجزأ في درجة 165° :



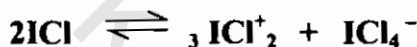
كما فلوريدات الهاليدات الأخرى يمكن الحصول عليها كما هو فى التفاعلات الآتية :



وإن فلوريدات الهالوجينات مواد فعالة جداً وتتفاعل بشدة وأحياناً تحدث انفجاراً عند تفاعلها مع المركبات العضوية وتستهلك كمعامل للفلورة في المركبات العضوية . ووجد أن فعالية هذه المركبات تتدرج على النحو الآتي :



وتكون المركبات الهالوجينية البنية مثل الهالوجينات ذات طبيعة تساهمية ولكن بعض هذه المركبات يتأين ذاتياً على النحو الآتي في الحالة السائلة .



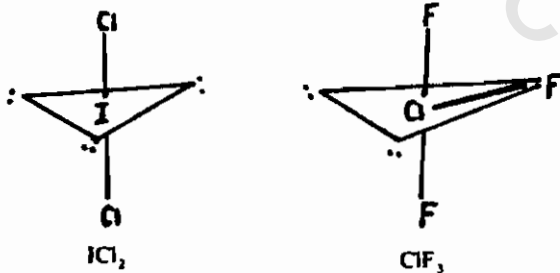
كما أن أيونات متعدد الهاليد **Polyhalides** يمكن الحصول عليها في بعض سوائل الهالوجينات البينة من التأين الذاتي الذي مر ذكره وهناك العديد من متعددات الهاليدات هذه توجد مرتبطة بكاتيونات كبيرة في أملاح متبلورة ومن أمثلة ذلك  $\text{Cs}^+\text{ICl}_4^-$ ,  $\text{Rb}^+\text{I}_9^-$ ,  $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}^+\text{I}_7^-$  .

ويمكن الحصول عليها من تبلور أملاح الهاليد مع زيادة من الهالوجين أو الهالوجينات البينة ذات العلاقة . ومن الامثلة المعروفة هو ذوبان اليود في الماء بإضافة زيادة من أيون اليوديد هو السبب في تكوين أيون متعدد الهاليد المعروف ( $\text{I}_3^-$ ) ( أن أهم أيونات متعدد الهاليد موضحة في الجول التالي :

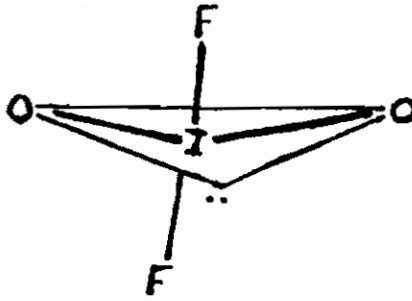
$Xn^-$	$XYn^-$	$XYZn^-$
$Br_3^-$	$IBr_2^-$	$IBrF^-$
$I_3^-$	$ICl_2^-$	$IFCl_3^-$
$I_5^-$	$BrCl_2^-$	$IClBr^-$
$I_7^-$	$ICl_4^-$	-
$I_9^-$	$ClF_4^-$	-
-	$IF_4^-$	-

أن الهالوجينات البينة ومتعددات الهاليدات لها أشكال فراغية حيث يظهر أن الهالوجينات تترايط فيما عدا الفلور من خلال مدارات d وإن الأشكال الفراغية تعتمد على أنواع الهجانن لذرات الهالوجين المركزية وكذلك عدد ذرات الهالوجين الاخف المحيطة بالذرة المركزية إن الأشكال التالية هي بعض الأمثلة على ذلك .

( 1 ) 10 إلكترونات في غلاف التكافؤ تعطي هجانن  $sp_3d$  وهو هجانن هرمين متحدى القاعدة الثلاثية أن أشكال الجزيئات ستحدد حسب عدد الذرات المحيطة :

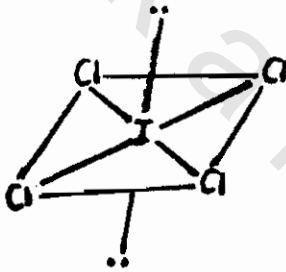


جزيئة على شكل حرف T جزيئة خطية

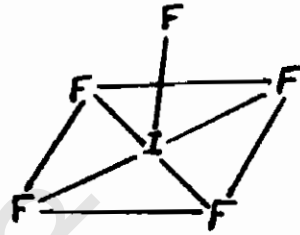


جزينة على شكل رباعي مضغوط

( 2 ) 12 إلكترونات في غلاف التكافؤ تؤدي إلي هجائن الثماني  $sp_3d_2$  أن الاشكال تحدد بالأمثلة التالية :

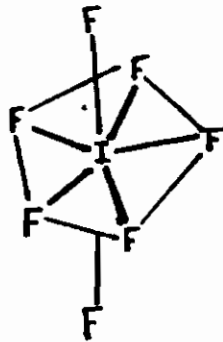


رباعي مسوي



هرم رباعي

( 3 ) 14 إلكترون في غلاف التكافؤ هجائن هرمين متحدي القاعدة الخماسية  $Sp_3d_3$

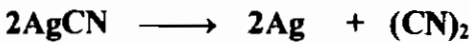


## أشياء الهالوجينات والهاليدات :-

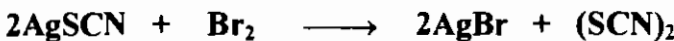
هناك العديد من المجاميع الأيونية الأحادية اظهرت تشابهاً مع أيونات الهاليدات في مركباتها ومن أشباه الهالوجينات المعروفة هي السيانوجين  $(CN)_2$  والثاوسيانوجين  $(SCN)_2$  والسلينو سيانوجين  $(SeCN)_2$  وازيدو ثنائي كبريتيد الكاربون  $(SCSN_3)_2$  بالإضافة إلى هذه الفضائل توجد أيونات أشباه الهاليدات ولكن ليس لها شبيهه من الهالوجينات كالازيد  $N_3^-$  وأيون الأيزوسيانات وأهم الفضائل الشبيهة بأيون الهاليدات والهالوجينات موضحة في الجدول التالي :

أشياء الهاليد	الأيون	أشياء الهالوجين
السيانيد	$CN^-$	$(CN)_2$ السانوجين
السيانات	$OCN^-$	-
الأيزوسيانات	$ONC^-$	-
الازيسد	$N_3^-$	-
الثاوسيانات	$SCN^-$	$(SCN)_2$ الثاوسيانوجين
	$SeCN^-$	$(SeCN)_2$ السليوسيانوجين
أزيد ثايوكربونات	$SCSN_3^-$	$(SC_3N_3)_2$ أزيد ثنائي كبريتيد الكاربون

ولقد تبين أن اشباه الهالوجينات مواد متطايرة تتكون من ارتباط جذرين  $X - X$  وإن السيانوجين  $(CN)_2$  يحضر من تسخين  $AgCN$  لوحده أو من  $Hg(CN)_2$  مع كلوريد الزئبق كما يلي :



بينما يحضر الثاوسيانوجين  $(SCN)_2$  من تفاعل ثاوسابات الفضة مع البروم في الاثير كما يلي :



وإن الثايوسيانوجين مادة صلبة صفراء تتبلر في درجة حرارة الغرفة لتعطي مادة حمراء غامقة ويكون السليносيانوجين أصفر اللون مثل الثايوسيانوجين ويمكن الحصول عليه كما في التفاعل التالي :

