الباب الثالث عشر

مجموعة الصفر (الغازات النادرة)

تشمل مجموعة الصفر عناصر غازية لاتكون مركبات كيميائية تحت الظروف المعتادة ، وهى الهيليوم والنيون والارجون والزينون والرادون (الذى يعرف احيانا بالنيوتون) . ونظرا لعدم دخول هذه العناصر فى تفاعلات كيميائية تحت الظروف المعروفة فقد أطلق عليها اسم الغازات الخاملة ويقال لنفس السبب أن تكافؤها صفر . وتبعا للقاعدة التى تنص على أن أعلى تكافؤ موجب للعنصر فى المجموعة الرئيسية هو رقم المجموعة فان هذه الغازات توضع تحت مجموعة الصفر وتوضع قبل المجموعة الأولى الرئيسية فى الجدول الدورى . أما إذا أخذ التكافؤ السالب فى الاعتبار فاننا نلاحظ أن هذا التكافؤ ينقص من المجموعة الرابعة الى السابعة وبذلك يمكن وضع هذه العناصر تحت المجموعة الثامنة الرئيسية حيث يكون التكافؤ السالب صفرا . والجدير بالذكر أن وضع الغازات الخاملة فى أول الترتيب الدورى أو فى آخره يتفق مع خواصها من حيث تدرج الخواص حسب ترتيب المجموعات المختلفة .

كان يعتقد قديما أن الهواء يتركب اساسا من النيتروجين والاكسيجين وكميات بسيطة من بخار الماء وثانى اكسيد الكربون . وقد وجد كافنديش (١٧٨٥) أنه عند اكسدة نيتروجين الهواء بمكافىء من الاكسيجين لتكوين اكسيد النيتريك فان كمية من الغاز تتبقى بعد استخلاص اكسيد النيتريك المتكون ، غير أنه لم يتمكن من التعرف على كنه هذا الغاز .

وقد لاحظ لورد رايلى (Rayleigh) ، أن كثافة النيتروجين المحضر من الهواء الجوى أكبر من كثافة النيتروجين المحضر بالطرق الكيميائية (تفكك النشادر أو أملاح النيتريت) . وأعتقد بذلك أن هناك غاز أثقل من النيتروجين ضمن مكونات الهواء الجوى الاخرى . وقام رايلى ورامسى (Ramsay) باسرار كمية من الهواء على النحاس الساخن ثم استبعد النيتروجين بواسطة المغنسيوم المسخن . وثبت بالتحليل الطيفى أن هذا الغاز عنصر جديد . كما أثبت رايلى أن هذا العنصر هو الغاز المتبقى من الهواء بعد استبعاد النيتروجين بطريقة كافنديش ، وأن هذا الغاز لا يدخل فى تفاعلات كيميائية ولذلك أطلق عليه اسم الارجون (مشتقة من كلمة أرجوس Argous الأغريقية ومعناها خامل) . وبعد ذلك تمكن هذان العالمان من اكتشاف بقية الغازات الخاملة كما ثبت أن غاز الهيليوم (الذى اكتشف بالتحاليل الطيفية فى جو الشمس) ينتج فى بعض الخامات المحتوية على اليورانيوم . أما الرادون وهو مادة مشعة فقد اكتشف فى أواخر القرن التاسع عشر فى الخامات المحتوية على الراديوم .

وجودها فى الطبيعة

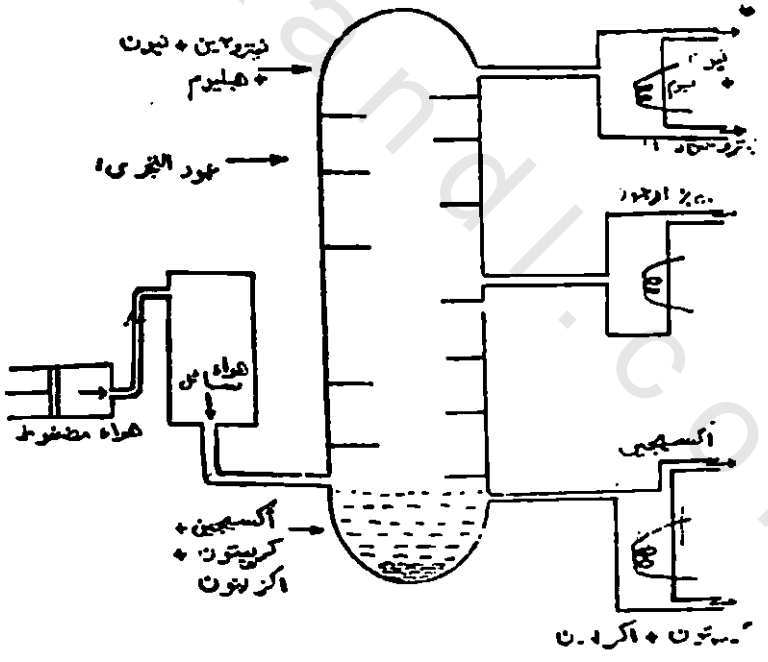
توجد الغازات الخاملة بنسبة ١ ٪ تقريبا فى الهواء الجوى وتتكون اساسا من الارجون ولا توجد الغازات الأخرى الا بكميات قليلة . ويكاد يكون تركيز الغازات الخاملة فى الهواء ثابتا . وينتج الهيليوم فى حالات التفكك الاشعاعى التى تنتج فيها جسيمات الفا (α-particles) ولذلك يوجد هذا الغاز فى معظم المياه والخامات المشعة . وقد دلت التحاليل الطيفية على أن الهيليوم يوجد بكميات كبيرة فى جو الشمس وبعض النجوم . أما الرادون والغازات المشعة فتتكون فى سلسلة التفكك الاشعاعى وهى عديمة الثبات

أو تتفكك بدورها إلى عناصر أخرى . ونظرا لوجود عناصر مجموعة الصفر بكميات صغيرة فى الطبيعة فانها تعرف بالغازات النادرة .

تحضير الغازات الخاملة

تعتمد طريقة الحصول على الغازات الخاملة على المصدر الذى تستخلص منه .

١ — من الهواء الجوى : نظرا لأختلاف درجة غليان الغازات المختلفة المكونه للهواء الجوى ، فان الغازات الخامله تحضر بالتقطير التجزيئى للهواء السائل (شكل ٤٩) .



(شكل ٤٩)

والهيليوم والنيون ذات درجات غليان منخفضة فتتجمع فى أعلى عمود التقطير ومعها بعض النيتروجين . ولتركيز الغازات الخاملة فى هذا المخلوط تمتص على الفحم النباتى عند درجة حرارة الهواء السائل وتطرد من الفحم عند

درجة حرارة أعلى ، ثم يستبعد النيتروجين المتبقى بايجاده مع الكالسيوم أو المغنسيوم المسخن. أما الجزء المتوسط من عمود التقطير فيحتوى الاكسيجين ومعه الارجون بنسبة ٥—٧٪ وباعادة عمليات التقطير التجزيئى يمكن رفع تركيز الارجون إلى حوالى ٦٠٪ ، ثم يحرق الاكسيجين المتبقى مع الهيدروجين ثم إمرار الغاز على اكسيد نحاس ساخن حيث يتفاعل مع الكمية الزائدة من الهيدروجين . وبعد ازالة بخار الماء يتبقى الارجون النقى .

وفى اسفل عمود التقطير يتبقى الاكسيجين والكريبتون والزينون . وبتكرار عمليات التقطير التجزيئى يمكن زيادة تركيز الغازات الخاملة وتنقى بالامتصاص على الفحم النباتى .

٢ — من الخامات المشعة : يمكن الحصول على الهيليوم بصورة نقية بتسخين خام المونازيت عند ١٠٠٠—٢٠٠٠° تحت ضغط مخفف ، كما يستخلص الغاز من الخام بتكسيره بحمض الكبريتيك المركز وتجميع الغازات الناتجة واستخلاص الهيليوم من مخلوط الابخره والغازات بطريقة كيميائية .

٣ — من الغاز الطبيعى : توجد كمية من الهيليوم فى الغاز الطبيعى ، ولاستخلاصها يفصل اولا ثانى اكسيد الكربون ثم بخار الماء وكمية من الهيدروكربونات بواسطة التبريد الفجائى . وبتكرار العملية تنفصل كمية أخرى من الهيدروكربونات والنيتروجين ، وباستمرار التبريد تحت ضغط عال إلى — ١٦٠°م يتحول النيتروجين المتبقى إلى سائل ويتبقى غاز الهيليوم بنقاوة تبلغ ٩٧٪ .

٤ — يحضر الرادون بوضع كمية صغيرة من محلول ملح راديوم فى حيز مغلق وتترك مدة تقرب من اربعة اسابيع حيث يحدث اتزان بين الغاز المشع ومركبات الراديوم . ويستخلص الغاز مع بعض بخار الماء بالتفريغ وغلى المحلول . كذلك عند معالجة ملح راديوم بحمض فان الغازات الناتجة تحتوى

على الرادون . ولتنقية الغاز يمكن إزالة الاكسيجين بالهيدروجين فيتحول إلى بخار ماء ، وللتخلص من بخار الماء وثانى اكسيد الكربون يمرر الغاز فوق هيدرو كسيد البوتاسيوم وخامس اكسيد الفوسفـــور ولاستبعاد النيتروجين والهيليوم يجمد الرادون من مخلوط الغازات.

الخواص الطبيعية :

الغازات الخاملة عناصر عديمة اللون والرائحة وهى صعبة الاسالة وتزيد صعوبة اسالتها بانخفاض الوزن الذرى . ويذيب الماء كمية غيرقليلة من الغازات الخاملة ، كما تكون هيدرات بلورية مع الماء بزيادة الضغط ، وهى مركبات ضعيفة التماسك ويرجع تكونها إلى تأثير استقطابى . ويكاد ينعدم ذوبان الهيليوم فى البنزين أو الكحول . أما ذوبانها فى المذيبات العضوية الاخرى فقد يكون اكثر من الماء . ويمتص الفحم النباتى المنشط الغازات الخاملة بكميات كبيرة ماعدا الهيليوم والنيون .

ولاتسلك الغازات الخاملة مسلكا واحدا ، إذ انها تختلف فى خواصها الطبيعية كقابلية الذوبان او التطاير أو الامتصاص وعلى ذلك يمكن التفرقة بين الغازات المختلفة على اساس خواصها الطبيعيه .

وتختلف الغازات الخاملة عن الغازات الاخرى كالهيدروجين فى قوة توصيلها للتيار الكهربائى وصغر الجهد اللازم لاحداث التفريغ للضوء . واطياف الغازات الخاملة مميزة ولها أهمية خاصة فى الكشف التحليلى عن

الغازات الخاملة ، وأدق مادرس من هذه الاطياف طيف الهيليـــوم الذى يستخدم فى معايرة وضبط الأجهزة الطيفية .

وفى مجموعة الغازات الخاملة كما هو الحال فى المجموعات الاخرى من الجدول الدورى يلاحظ تدرج الخواص المختلفة ، كما يوضح ذلك الجدول التالى . فمثلا يلاحظ ازدياد فى الكثافة ودرجة الغليان والانصهار بازدياد العدد الذرى أى فى الاتجاه من الهيليوم إلى الرادون .

obeikandl.com

الصفه	هيليوم	أرجون	نيون	كريبتون	زينون	رادون
العدد الذرى	٢	١٠	١٨	٣٦	٥٤	٨٦
الوزن الذرى	٤ر٠٠٣	٢٠ر١٨	٣٩ر٩٤	٨٣ر٧	١٣١ر٣	٢٢٢
قطر الذرة (سم × ١٠$^{-٨}$)	—	١ر٦	١ر٩١	٢ر	٢ر٢	—
حجم الذره	—	١٦ر٧٦	٢٤ر٢١	٣٢ر١٩	٤٤ر٩٢	٥ر٤٦
كثافة السائل	١٢٦ر	١ر٢٠٤	١ر٦٥	٢ر٦	٣ر٠٦	٤ر٤
درجة الانصهار (ك)	٩ر	٢٤ر٤	٨٣ر٩	١٠٤	١٣٣	٢٠٢
درجة الغليان (ك)	٤ر٢	٢٧ر٢	٨٧ر٤	١٢١ر٣	١٦٣ر٩	٢١١ر٣
الذوبان الماء (سم^{٣}/لتر)	١٣ر٨	١٤ر٧	٣٧ر٩	٧٣ر	١١٥ر٩	—

obeikandl.com

الخواص الكيميائية .

تعرف عناصر مجموعة الصفر بالغازات الخاملة لان كل المحاولات التى بذلت لادخالها فى تفاعلات كيميائية أو تكون مركبات كيميائية لم تكلل بالنجاح . وشرح هذا الخمول أن جميع الاليكترونات الموجودة فى المدارات الخارجية مزدوجة وكاملة ، ولايدخل أى منها فى عملية اتحاد مع عنصر آخر كما أن جهود تأين ذرات الغازات الخاملة مرتفعة جدا . ورغما عن ذلك فان هذه العناصر تكون بعض المركبات تحت ظروف خاصة ، إلا أن هذه المركبات تكون بصفة عامة عديمة الثبات . وهناك عدة أنواع من المركبات تتكون بطرق مختلفة منها :

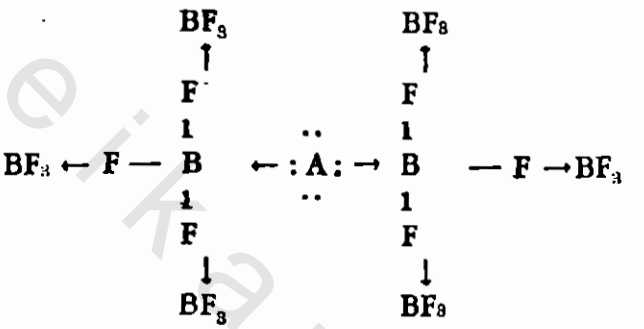
١ – الاثارة الاليكترونية :

لايكون سوى الهيليوم مركبات بهذه الطريقة ، والنشاط الحادث لذرة الهيليوم ناجم عن انتقال اليكترون من ذرة الهيليوم من المدار 1S إلى المدار 2S ، وهذا يؤدى إلى حالة اتزان بين الاليكترونين . ويثار الاليكترون الثانى بطاقة كهربائية أو اليكترونية أو بالطرق الطيفية . وقد أمكن الحصول على مركبات من الهيليوم والهيدروجين هى HeH^+ أو HeH_2^+ كما يتكون فى انابيب التفريغ المتوهجة المحتوية على غاز الهيليوم مركبا ثابتا إلى حد ما هو هيليد الزئبق (Mercury Helide $HgHe_{10}$) . وكذلك يتكون هيليد التنجستن عند قذف فلز التنجستن بالاليكترونات فى جو من الهيليوم .

٢ – الاتحاد بالتناسق :

تترابط بعض المركبات الماصة للاليكترونات مع ذرات الغازات الخاملة. وتسهل عملية الترابط بازدياد حجم ذرة الغاز وذلك لابتعاد الاليكترون عن مركز الشحنة الموجبة حيث يقل جذبه إلى النواة . ويكون الارجون

مجموعه من هذه المركبات أهمها المركب التناسقى مع ثالث فلوريد البـــور . ويتكون المركب ($A \cdot 8\,BF_3$) بترابط جزيئين من فلوريد البور مـــع ذرة الأرجون ، أما الجزيئات الستة المتبقية فترتبط كل منها مع ذرة الفلور المتحدة مع ذرة البور المتصلة بالأرجون .



وفى هذا المركب يكون هناك نوعين من الذرات تقـــوم باعطـــاء الاليكترونات وهى ذرة الارجون وذرات الفلور أما ذرات الـــبور فهى النوع الوحيد فى هذا المركب الذى يقوم بدور المستقبل للاليكترونات .

التجاذب القطبى :

يكون الماء عند درجات الحرارة المنخفضة وتحت ضغط مرتفع مركبات مع الماء كما سبق ذكره . فعند تلامس جزيئات الماء القطبية الخـــواص مع ذرات الغاز الخامل ـ وهى غير قطبية ـ فان جزىء المـــاء يحدث بالتـــأثير استقطابا فى ذرة الغاز الخامل وبذلك يحدث تجاذب بين الاقطاب المختـــلفة فى المادتين المختلفتين وتتكون هيدرات الغاز الخامل التى يمكن أن يرمز لها بالرمز ($G.\,x\,H_2O$) حيث تمثيل X عددا يتراوح بين ١ ـ ٦٠ . وتزداد قيمة X كلما كبر حجم ذرة الغاز الخامل . ولا تتكون هذه المركبات إلا مع ذرات الغاز الخامل ذات الحجم الكبير نوعا مثل الأرجون والكريبتون

والزينون . أما الهيليوم والنيون ونظرا لصغر حجم ذراتها فانها لا تكون هذه المركبات حيث لا يساعد حجم الذرات الصغير على تكون القطبين الموجب والسالب. ويزداد ثبات هذه المركبات بارتفاع الحجم الذرى .

استخدامات الغازات الخاملة:

يستخدم الهيليوم فى ملء البالونات بدلا من الهيدروجين نظرا لأنه أخف من الهواء وعلى عكس الهيدروجين غير قابل للاشتعال .ويستعمل الغاز أيضا فى عمل جو خامل حول عمليات اللحام فى درجات الحرارة العالية فلا تتأكسد المعادن الساخنة أثناء اللحام بفعل الاكسجين الجوى . ويدخل النيون فى ملء أنابيب التفريغ المستعملة فى الاضاءة والاعلانات والتجميل وتعرف بمصابيح النيون . هذا ويتغير اللون الصادر من هذه المصابيح بتغير الغاز الخامل أو بخلطها مع غاز خامل آخر أو بخار فلز أو بتغير لون الزجاج نفسه . فالنيون وحده يعطى لونا أحمرا كما أن خليط من الأرجون والزئبق يعطى اللون الأزرق . وينتج اللون الاخضر من الارجون فى الانابيب الصفراء . وإذا خلط الارجون والنيون بالزئبق يكون اللون أبيضا . ويستخدم الارجون كذلك فى ملء المصابيح الكهربائية بدلا من النيتروجين الذى استعمل قديما وذلك لأنه أفضل من النيتروجين لخموله عنه وعدم توصيله للحرارة إلى خارج المصباح . وكذلك يستخدم الكريبتون والزينون فى ملء بعض المصابيح الحساسة مثل مصابيح التصوير (Flash bulb) وكذلك فى صمامات الراديو . وأهم استخدامات الرادون فى علاج السرطان باشعاعاته النشطة .