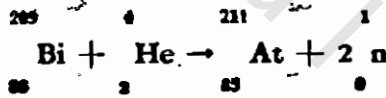


## الباب الرابع عشر

### عناصر المجموعة السابعة الرئيسية

#### الهالوجينات Halogens

الهالوجينات هي عناصر المجموعة السابعة الرئيسية في الجدول الدوري (VIIb) وتشمل الفلور والكلور والبروم واليود والاستابين وتوجد أملاح الهالوجينات بكثرة في الطبيعة ولذلك سميت بمكونات الأملاح إذ أن اسم الهالوجينات يأتي من اللفظ اليوناني «هالس» وهي للتح . وتدرج صفات عناصر هذه المجموعة بطريقة منتظمة من عنصر لآخر تبعاً للوزن الذري . وقد اكتشف الاستابين عام ١٩٤٠ وحضر بقذف دقائق بيتا على الزئبق باستخدام السيكلوترون :



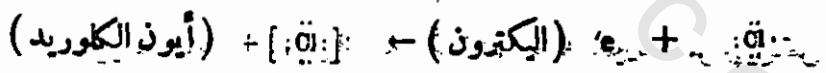
وقد يوجد هذا العنصر في الطبيعة كمادة متوسطة قصيرة العمر في بعض مسلسلات التفكك النووي . والكميات المحضرة من هذا العنصر رغم قلتها كافية لإثبات أذ الخواص الطبيعية للاستابين تتشبه مع اتجاه التغير العام في مجموعة الهالوجينات . وبين الجدول التالي تدرج الخواص في مجموعة الهالوجينات :

| الاستابين | اليود | البروم | الكلور | الفلور | الوزن الذري |
|-----------|-------|--------|--------|--------|-------------|
| ٨٥        | ٥٣    | ٣٥     | ١٧     | ٩      |             |
|           | ١١٦,٩ | ٧٩,٩٢  | ٣٥,٤٦  | ١٩     | الوزن الذري |
|           |       |        |        |        | العدد الذري |

| اللون                | أصفر فاتح | أصفر مخضر | بنى محمر | بنفسجى | -   |
|----------------------|-----------|-----------|----------|--------|-----|
| المالة فى ظروف مادية | غاز       | غاز       | سائل     | صلب    | صلب |
| درجة الانصهار -      | ٢٢٣-      | ١٠١-      | ٧,٥-     | ١١٣,٥- | -   |
| درجة الغليان         | ١٨٧,٩-    | ٤٣,١١-    | ٥٨,٨     | ١٨٧    | -   |
| قطر الايون           | ١,٣٦      | ١,٨١      | ١,٩٥     | ٢,١٦   | -   |

(نم × ١٠<sup>١٠</sup>)

ومن مميزات هذه العناصر وجود سبعة إلكترونات فى المدار الخارجى موزعة على تحت مدارين اثنين هما s, p ويمبر عن هذا الترتيب بالرمز (ns<sup>٢</sup>, np<sup>٥</sup>) حيث n رقم للدار وتبعا لذلك نجد أن كل الهالوجينات تنقص الإلكترونا واحدا عن أقرب غاز خامل فى الترتيب الدورى - ولسهولة اكتسابها لهذا الاليكترون فأما تتخذ مع العناصر ذات الكهرنية للوجية لتكون أيون أحادى الشحنة السالبة وهذه الخاصية تكون أكبر فى الفلور وتقل كلما زاد الوزن الذرى وبالتالي القطر الأيونى :-



وتوجد هذه العناصر فى الحالة الانفرادية على هيئة جزيئات ثنائية الذرة وذلك لأن الاليكترون للنفرد فى كل ذرة يتحد مع المناظر له فى الأخرى مكونا وصلة اشتراكية وذلك للوصول إلى الترتيب الاليكترونى للغازات الخاملة ولكن نظرا للدوران الاليكترون حول ذرتى العنصر فانه  
 : قيل : قيل :  
 من المتعذر تحديد أى الاليكترونات يتبع الذرتين فى الرابطة  
 المشتركة .

ولتفسير التدرج فى الخواص العامة للهالوجينات سواء الطبيعية أو

الكيميائية فالتا نجد أن هذا التدرج يتمشى مع التغير فى الحجم الذرى فزيادة الحجم الذرى (نصف قطر الذرة) من الفلور إلى اليود رغم أنها غير منتظمة يتبعها نقصان قابلية الذرة للتأحاد بالكترون خارجى ويتضح ذلك من قدره الفلور على انتزاع اليكترون الهيدروجين من الماء ليتصاعد الأكسجين. وزيادة الحجم الذرى يجعل الاليكترونات أقل ترابطاً بالمواة وبذلك تصبح أكثر حرية لامتناس الضوء كما أن انتقالها من مستوى طاقة إلى مستوى آخر يكون أسهل ولا يحتاج إلى طاقة كبيرة فتعطى الامتناس فى المنطقة المرئية وبذلك يظهر لها لون .

ويزيد قوة الترابط بين الاليكترونات والنواة فى نفس الذرة من حرية انتقالها إلى الذرة الأخرى المتحددة معه فى الجزى. وبذلك ترتفع درجة الانصهار والغليان بازدياد الحجم الذرى . كما أنه تبعاً لانخفاض قابلية الذرة لامتناس اليكترون من الخارج إنخفاض الخواص اللافلزية . وظهور المعان فى اليود الصلب دليل على بدء ظهور الخواص المعدنية فى العنصر .

وجود الهالوجينات فى الطبيعة :

لا توجد الهالوجينات فى الحالة المنفردة فى الطبيعة وهذا يرجع إلى نشاط هذه العناصر وأكثرها انتشاراً فى الطبيعة هو الكلور .

ويظهر الفلور فى الطبيعة على هيئة فلوريد الكالسيوم المعروف باسم الفلوريت أو الفلورسبار والكريوليت كما يوجد بكميات قليلة فى ماء البحر والمخاطم والدم . ويوجد الكلور فى ماء البحر على هيئة كلوريد الصوديوم والمنسيوم بنسبة حوالى  $\frac{3}{100}$  وفى مياه بعض البحيرات . كما يوجد كلوريد الصوديوم فى الصورة المسماة بالملح الصخرى (Rock Salt) وفى عصير المعدة على هيئة حمض الهيب . أما البروم فإنه يوجد بنسبة قليلة بالمقارنة

بالكلور في الرواسب الملحية أو ماء البحر على شكل بروميد الصوديوم والبوتاسيوم والمغنسيوم والكالسيوم. ويحتوي ماء البحر على كمية قليلة من اليود كما يوجد في بعض الأعشاب البحرية وفي جسم الانسان في الغدة الدرقية حيث يسبب نقصان كميته في جسم الانسان المرض المعروف باسم هذه الغدة وكذلك تحتوي الأملاح الترسيبية في شيلي المعروفة باسم سالبيتر (Salpeter) - وهي نترات الصوديوم - ١٪ يود على هيئة يودات الصوديوم.

#### تحضير الهالوجينات :

تلخص معظم الطرق المستخدمة لتحضير الهالوجينات في أكسدة الهاليدات أي تحويل أيون الهاليدات السالب الشحنة إلى ذرة الهالوجين للتعادلة:



يتم عملية الأكسدة بواسطة بعض العوامل المؤكسدة القوية أو باستخدام الطاقة الكهربائية. وبوجه عام فإن هذا التفاعل يكون سهلاً بالنسبة للاستاتين واليود بينما يكون الفلوريد أقل هذه الأيونات ميلاً إلى فقدان الشحنة السالبة وذلك يرجع إلى صغر المسافة بين هذا الأليكترون ومركز الشحنة للوجبة وهو النواة.

#### تحضير الفلور :

الفلور أكثر الهالوجينات سالبية وكما ذكره فهو يتفاعل مع الماء بشدة ويتصاعد الأكسجين ولذلك فإنه من الصعوبة بمكان تحضير الفلور من المحاليل المائية. ويحضر الفلور من المحاليل غير المائية ولهذا الغرض يستخدم مصهور مخلوط من هيدرو فلوريد البوتاسيوم (بوريد فلور) وحمض الهيدرو فلوريك

المخالي من الماء . وبالتحليل الكهربائي يتأكسد أيون الفلوريد عند المصعد والهيدروجين عند اللهب . ويكون تحلل حمض الهيدرو فلوريك حسب المعادلة :



وحيث أن تركيز حمض الهيدروفلوريك يقل باستمرار ، فإنه يلزم إضافة كمية منه بين الوقت والآخر . كما يلزم فصل نواتج التحليل عن بعضها باستخدام حاجز من الصلب يمتد تحت سطح الأليكتروليت . ومعظم المعادن وكذلك الزجاج يتآكل بواسطة الفلور لذلك لا يمكن حفظ الغاز في اوانى من المعادن إلا بعد تكون طبقة عازلة تفصل بين الغاز والمعدن . وقد وجد أن الطبقة الناتجة عن مهاجمة الفلور للصلب ( فلوريد الحديد ) تحمي الفلز من التآكل ، وأحيانا يستخدم فلوريد الكالسيوم لتغطية سطوح المعادن التي تستخدم لتخزين الغاز .

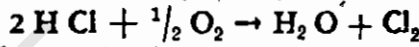
### تحضير الكلور :

١ - تتأكسد الكلوريدات في المحاليل الحامضية بفعل العوامل المؤكسدة القوية مثل برمنجنات البوتاسيوم وثلاثي أكسيد المنجنيز وثاني أكسيد الرصاص وكرومات البوتاسيوم . وفائدة الحمض هو المساعدة على انزعاج الألكسجين الموجود بالعامل المؤكسد وتجرى عمليات الأكسدة في وجود حمض الكبريتيك وذلك لأن أيونات الكبريتات لا تدخل في التفاعل . وأرخص المواد التي تستخدم في هذه الحالة هي ثاني أكسيد المنجنيز .

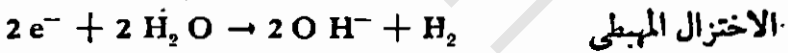
### ٢ - الطريقة القديمة ( طريقة ديكون Deacon )

تعتمد هذه الطريقة على أكسدة غاز كلوريد الهيدروجين بالألكسجين .

وهذا التفاعل يتم في الحالة الغازية لامتكان تركيز المواد المتفاعلة لأن ذوبان الأكسجين في الماء محدود. ويستخدم الأكسجين لخص ثمنه إلا أن كلوريد الهيدروجين يحصل عليه بتفاعل حمض الكبريتيك مع كلوريد الصوديوم. ونظرا لان هذه الطريقة كثيرة التكاليف بالنسبة للطرق الكهربائية فان استخدام هذه الطريقة في الصناعة أصبح نادرا .



٣- تضر أغلب كيمياء الكلور في الصناعة بالكسدة الأليكترولتيية لأيون الكلوريد في محاليل كلوريد الصوديوم. ويتم التفاعل تبعاً للمعادلتين .



ويتكون الهيدروجين وهيدروكسيد الصوديوم كنواتج جانبية . ويجب فصل نواتج التفاعل عن بعضها حتى لا تتفاعل ثانية مع بعضها . وذلك بوضع حاجز مسامي بين المهبط والمصعد .

وقد استخدمت هذه العملية أساساً للحصول على هيدروكسيد الصوديوم في الصناعة . وتصنع لهذا الغرض خلايا كهربائية بحيث يمكن تغذيتها بالمحلول المركز من كلوريد الصوديوم وسحب هيدروكسيد الصوديوم من جهة أخرى . ويجمع الكلور من حجرات منفصلة داخل الخلية . ومن الصعوبات التي تواجه العملية هي التفاعلات التي تحدث بين الكلور والمادة المصنوع منها الخلية ولذلك يجب تبطين الخلية بمادة عازلة . وعادة تصنع الأقطاب من

الكربون الذي يكون خاملاً تجاه الكلور كما تبطن الخلايا المصنوعة من الصلب عادة بالاسبستوس (الحرير الصخري). وتعرف هذه الطريقة بطريقة هوكر .

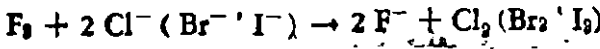
أما في طريقة دوانز (Downs) فإنها تختلف عن طريقة هوكر في أنها تستخدم مصهور كلوريد الصوديوم بدلاً من محلول كلوريد الصوديوم . غير أنه من عيوب هذه الطريقة نشأة الكلور عند درجات الحرارة العالية وصعوبة جمع بخار فلز الصوديوم المتكون ، ولذلك يخلط كلوريد الصوديوم قبل صهره بكميات الصوديوم حتى تنخفض درجة الانصهار من  $800^{\circ}\text{C}$  إلى  $600^{\circ}\text{C}$  . حيث يظل الصوديوم في الحالة السائلة . وتركب خلية دوانز من مصعد من الكربون ومهبط من الصلب ووعاء مقلوب حيث يتجمع الكلور والصوديوم على التوالي .

وعند تحليل محلول كلوريد الصوديوم باستخدام مصعد الجرافيت تتكون الصودا الكاوية مختلطة مع كلوريد الصوديوم ويترسب فضلها عن بعضها بالبلورة . ونظراً لصعوبة هذه العملية فإنه للحصول على هيدروكسيد صوديوم نقي تستخدم خلية المهبط الزئبقي حيث يكون الصوديوم مع الزئبق مملغم الصوديوم الذي يمكن بتفاعله مع الماء الحصول على هيدروكسيد الصوديوم النقي .

٤ - ينتج الكلور كناتج جانبي عند تحضير فلزات الصوديوم والبوتاسيوم والكالسيوم والمغنسيوم بالتحليل الكهربائي لكلوريداتها المصورة . كما يستخدم التفاعل بين كلوريد الصوديوم الصلب وحمض النتريك لتحضير كميات لا بأس بها من الكلور .

٥ - يمكن الحصول على الكلور بتفاعلات الاحلال . فتأثير الفلور

على الكلوريدات يحل الفلور محل الكلور بخزل الفلور إلى الفلوريد . ويمكن أن يحل الفلور محل البروم واليود .



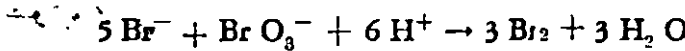
وهذه الطريقة لا تستعمل الآن وذلك لارتفاع ثمن الفلور ولأن إجراء التفاعلات الكيميائية به يحتاج إلى احتياطات خاصة .

البروم :

يحضر البروم في المعمل بنفس الطرق المستخدمة لتحضير الكلور إلا أنه في الصناعة يحضر بتأثير الكلور على البروميدات الذائبة في مياه البحار ويترد البروم المنفصل بتيار من الهواء . ويمر البروم المتطاير في محلول كربونات الصوديوم فينتج بالتفاعل مخلوط من البروميد والبرومات :



وعند تخميض هذا المحلول ينطلق البروم نتيجة لا كسدة البروميد بالبرومات .



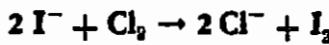
يمكن تحضير البروم أيضاً بالتحليل الكهربى لمحاليل البروميدات حتى في وجود الكلوريدات وذلك باستخدام فرق جهد منخفض يكفي لا كسدة البروميد ولكن لا يصل إلى حد كسدة الكلوريد . فباستعمال فرق جهد متوسط يمكن تحليل البروميد كلية مع بقاء الكلوريد في الحالة الايونية وفي هذه الحالة يستخدم مصعد من الكربون أو ثاني اكسيد المنجنيز ومهبط غير



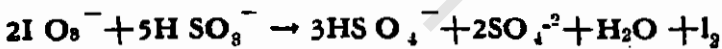
قابل للاستقطاب و مجرى التحليل الكهربى عادة بدون حاجز إذ أن الكمية الصغيره من هيبوروميت المتكونة تخزل بسرعة إلى البروميد .

### تحضير اليود :

يحضر اليود كما سبق ذكره بتأثير الكلور على اليوديدات . وينفصل اليود على هيئة جسم صلب يفصل بالترشيح .



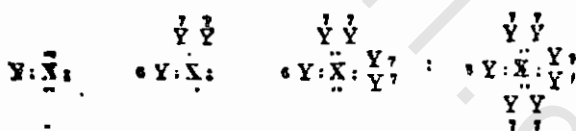
وأثناء إجراء هذا التفاعل يجب أخذ بعض الاحتياطات حتى لا تكون كمية الكلور المستخدمة كبيرة ويتكون بذلك كلوريد اليود أو حمض اليوديك ويحضر اليود فى الصناعة من يودات الصوديوم الموجود فى نترات الشيلي وذلك باخذها بواسطة هيدروكبريتيت الصوديوم تبعاً للمعادلة :



ولايجوز استخدام العوامل المختزلة القوية حتى لا يتحول اليود المنفصل إلى أيون اليوديد. ويستخلص اليود أيضاً من الحشائش البحرية إذ تفصل هذه الحشائش وتجفف ثم تحرق ويخلط الرماد مع الماء ويسخن على حمام مائى لاستخلاص الاملاح الذائبة . وبالتبريد ينفصل كلوريد الصوديوم والبوتاسيوم وكبريتات البوتاسيوم ويبقى محلول مركز من يوديد الصوديوم ثم يحمض المحلول بحمض الكبريتيك ويقطر مع ثانى أكسيد المنجنيز وينقى اليود للتكون بالتسامى فى أوعية فخارية . ويمكن الحصول على حوالى ٦ كيلو جرام من كل طن حشائش بحرية وهذا تقريبا ٥٠٪ من الكمية الموجودة فى أملاح الحشائش .

بعض خواص الهالوجينات :

يختص البروم واليود بضغط بخارى مرتفع ويتسامى اليود بالتسخين . ويستفاد من هذه الخاصية في فصل اليود عن الشوائب غير المتطايرة التي تكون موجودة معه . ويذوب البروم واليود في الكحول والايثير والكلورفورم وزايق كلوريد الكربون معطية لونا أصفرا إلى أحمر مع البروم ويكون اليود لونا بنفسجيا يغمم بالتركيز . ويذوب اليود والبروم بقله في الماء واليود في محاليل اليوديدات مكونا محلولا بنى اللون وذلك راجع إلى ترابط ذرات اليود مع أيونات اليوديد حيث تتحد ثلاث ذرات مكونة روابط تناسيقة عادية . وإذا زيد تركيز اليود ارتبط عدداً أكبر من ٢ بكل أيون يوديد ، والذرات الزائدة عن ٤ تكون مرتبطة على شكل جزيئات ، وتعرف الرابطة التناسقية في هذه الحالة برابطة ذات اليكترون واحد . لأن أيون اليوديد يرتبط مع كل ذرة باليكترون واحد .



ويتضح نشاط الفلور في التفاعلات من اشتعال كثير من المواد التي يلامسها فالماء يشتعل إذا أمر عليه تيار من الفلور، والزجاج وكثير من الفلزات تشتعل إذا سخنت في جو من الفلور، ويتفاعل الهيدروجين مع الفلور مع حدوث انفجار في درجة الحرارة العادية .

أما الكلور فهو أقل نشاطاً من الفلور لكبر حجم ذرته وانخفاض ساليته . ولا يتفاعل الكلور مع الهيدروجين في الظلام ولكن المخلوط ينفجر إذا عرض للضوء وتعرف مثل هذه التفاعلات التي تتم في الضوء بالتفاعلات

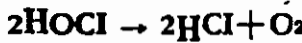
الكيميائية الضوئية (Photo - chemical reactions) . ويتحد الكلور مع الفلزات في درجات الحرارة المرتفعة. والغاز الرطب يؤثر على المعادن الحاملة كالذهب والبلاتين إذا سخنت معه ولكن الكلور الجاف لا يتفاعل إلى درجة تذكر مع بعض الفلزات كالحديد والرصاص .

يتفاعل الكلور مع كثير من اللافلزات معطيا مركبات مختلفة فالكبريت مثلا يكون أول كلوريد الكبريت كـ $Cl_2$  وهو يستخدم في صناعة اللطاط وقد يتكون ثاني كلوريد الكبريت إذا زادت نسبة الكلور . ويحترق الكبريت في الكلور ويتأكسد إلى ثالث وخامس كلوريد الكبريت الذي يستخدم كثيرا في تفاعلات المواد العضوية .

وعندما ينوب الكلور في الماء يحدث ما يعرف بتفاعلات تأكسد اختزال ذاتية ( Auto oxidation-reduction ) :



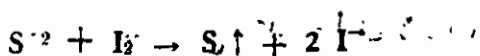
وماء الكلور ليس إلا مخلوطا من الكلور وأيونات الكلوريد وحمض الهيبو كلوروز ، وفي ضوء الشمس يعطى ماء الكلور غاز الاكسجين نتيجة لتحلل حمض إلهيبو كلوروز :



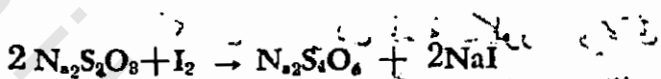
ويشبه البروم الكلور في تفاعلاته ولكن أقل شدة ويتفاعل مع الماء بنفس الطريقة التي يتفاعل بها الكلور ولكن إلى حد بسيط .

والiod أقل الهالوجينات نشاطا لصفير ميله إلى الايكترونات وهو أكثر الهالوجينات ميلا إلى التأكسد ويلزم التسخين لاتحاده مع اللافلزات ، ومع الفلزات يكون تفاعله بطيئا وتنطلق كمية قليلة من الحرارة . ويختزل iod

بواسطة كبريتيد الهيدروجين أو أيون الكبريتيد الذي يتأكسد بدوره إلى الكبريت:

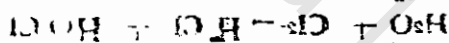


وفي وجود النشا يكون اليود مرعباً أزرقاً تماماً ويستخدم هذا التفاعل في الكشف عن اليود، كما يمكن اختزال اليود كيمياً وبسرعة بواسطة ثيوسلفات الصوديوم:



ويستفاد من هذا التفاعل في تقدير اليود في المحاليل المائية، ويتصف اليود ببعض الصفات الفلزية وهو في هذه الحالة يملك مسلك الفلز ثلاثي التكافؤ ومن تلك المركبات (أ) أي فوائده:

#### هاليدات الهيدروجين:



تتكون هاليدات الهيدروجين من اتحاد ذرة هيدروجين بذرة الهالوجين وتتركبها العام هو (HX) حيث تمثل X ذرة الهالوجين، والصفات العامة:

هاليدات الهيدروجين غازات عديمة اللون ذات رائحة نفاذة. وتتحد الذرتان برابطة تساهمية قطبية، وهذا يرجع إلى سالبية ذرات الهالوجين. وتذوب جميع هاليدات الهيدروجين بسهولة في الماء وتدخل في الهواء الرطب ومحاليلها حمضية التأثير وتتكون الكتروليتات قوية في المحاليل المخففة ولكن إذا زاد التركيز عن حد معين فإن الجزيء HX يتكون ويمكن تظايره من المحلول على هذه الصورة التي توجد في الحالة الغازية. وهاليدات الهيدروجين الجافة ضعيفة النشاط الكيميائي ولا تؤثر على الفلزات عند درجة الحرارة

العادية . وعدم توصيلها الكهربائي في الحالة السائلة يدل على أنها مركبات جزيئية لأيونية تحت هذه الظروف وتتفكك جميع هاليدات الهيدروجين بالحرارة وتزداد سهولة التفكك بارتفاع الوزن الذري وكذلك تزداد قابليتها للأكسدة في نفس الاتجاه ولذلك فانه كما سنرى يتعذر تحضير بروميد ويوريد الهيدروجين بفعل حمض الكبريتيك على الهاليد المناظر .

### تحضير هاليدات الهيدروجين :

توجد عدة طرق لتحضير هاليدات الهيدروجين إلا أنها لاتصلح لتحضير جميع المركبات وتتوقف الطريقة المستخدمة على الصفات الكيميائية للمركب الناتج .

### ١ - الاتحاد المباشر بين الهالوجين والهيدروجين :

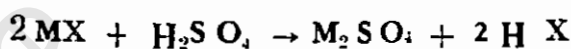
يتم التفاعل تبعاً للمعادلة :



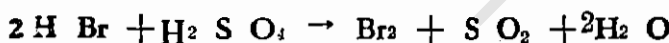
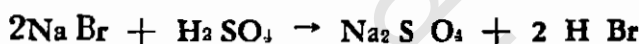
ولاستخدام هذه الطريقة في تحضير فلوريد الهيدروجين نظراً لارتفاع تكاليف تحضير الفلور . ولكنها تستعمل في تحضير كلوريد الهيدروجين بحرق الهيدروجين مع الكلور في جهاز خاص من السليكا ، ويحضر الغازان بالتحليل الكهربائي لمحلول كلوريد الصوديوم . ويحدث تفاعل الكلور مع الهيدروجين في ضوء الشمس بسرعة غير أن التفاعل مع البروم تفاعل عكسي ولا يتم إلا بالتسخين ولكن التسخين يؤدي إلى تفكك بروميد الهيدروجين . وقد وجد أن التفاعل يمكن أن يتم إلى النهاية في زيادة من الهيدروجين ثم يفصل الهيدروجين الزائد بالتبريد فيسيل بروميد الهيدروجين ولا يستخدم هذا التفاعل في تحضير يوريد الهيدروجين .

٢ - من الهاليدات :

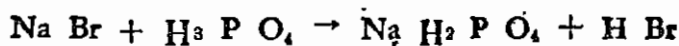
أنسب طريقة لتحضير فلوريد الهيدروجين وكوريد الهيدروجين هي تفاعل حمض طارد لهاليد الهيدروجين مع الهاليد المناظر . . ويستخدم عادة حمض الكبريتيك :



ولا يمكن استخدام هذا التفاعل في تحضير بروميد أو يوديد الهيدروجين لأنه يؤدي إلى مكونات جانبية غير مرغوب فيها حيث يؤكسد حمض الكبريتيك المركز بروميد ويوديد الهيدروجين إلى الهالوجينات جزئياً ، ويمكن تمثيل التفاعل بالمعادلات :



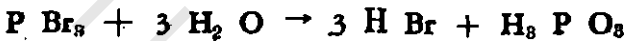
ولا يختزل بروميد أو يوديد الهيدروجين حمض الفوسفوريك ، ولذلك يستخدم هذا الحمض في الحصول على هذين المركبين من أملاحها بدلاً من حمض الكبريتيك :



ومن هذا يتضح أنه يلزم لنجاح تحضير هاليد الهيدروجين بهذه الطريقة يجب أن يكون الحمض أقل تطايراً من الحمض المزاح كما يلزم أن يكون الحمض المزاح قليل الذوبان في الوسط المجرى فيه التفاعل ولا يجب أن يتفاعل للمركب الناتج مع المواد الأخرى الموجودة في مخلوط التفاعل .

٣ - تميؤها ليدات الالافزات :

تتفاعل كثير من هاليدات الالافزات مع الماء تعطية هاليد الهيدروجين واخض للنناظر للالافز الآخر . وهذه الطريقة ليست ذات أهمية في تحضير كلوريد الهيدروجين لسهولة للحصول عليه نقيا بالطرق الاخرى . ولكنها تستخدم في تحضير بروميد الهيدروجين وديوريد الهيدروجين بتميؤها مركب الفوسفور مع الهالوجين ويحضير هاليد الفوسفور بتفاعل الفوسفور مع الهالوجين



ويمكن الحصول على هاليدات الهيدروجين بتميؤها هاليدات الفلزات ذات التكافؤ العالي كهااليدات الحديدك والالومنيوم . ويتكون كنواتج للتفاعل هاليد الهيدروجين وهيدروكسيد الفلز القوي الذي يمكن فصله عن هاليد الهيدروجين بواسطة الفصل الغشائي .

ويمكن تميؤها أملاح بعض المعادن ثنائية التكافؤ كالمنسيوم بفعل بخار الماء فيتكون هاليد الهيدروجين مع تيار بخار الماء .

للسلك الشاذ لحمض الهيدروفلوريك :

يشذ حمض الهيدروفلوريك عن الاحماض الهالوجينية الاخرى في أنه حمض ضعيف التأين بالنسبة للاحماض الاخرى ، كما أنه على خلاف الاحماض الاخرى يؤثر في الزجاج . ويختلف جزئ الحمض عن جزيئات الاحماض الاخرى في أنها تميل إلى التجميع بواسطة روابط الهيدروجين وفي الحالة الصلبة يكون الحمض مكوناً من سلاسل تمثل بالوضع .



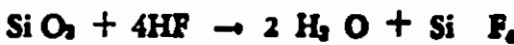
وعند درجة ٨٨° يتكون الغاز من جزيئات أحادية ، وترجع القيم العالية الشاذة لفلوريد الهيدروجين بالمقارنة بهاليدات الهيدروجين الأخرى لانه يلزم أولاً فصل الروابط الهيدروجينية الموجودة بين الجزيئات قبل تبخر فلوريد الهيدروجين نفسه، وتكون أملاح الهيدروفلوريدات (MHF<sub>2</sub>) يرجع إلى وجود الروابط الهيدروجينية بين الجزيئات .

وضمف تأين الهيدروجين يرجع لقوة الرابطة بين الفلور والهيدروجين وذلك لصغر حجم ذرة الفلور وبالتالي للسافة بين النرتين ، ويحتوى محلول فلوريد الابدروجين على اتزانات مختلفة حسب تركيز الحمض وهى :



وفى المحاليل المركزة تزداد درجة تأين الحمض زيادة سريرة بعكس مسلك الحوامض الضعيفة ويرجع ذلك لتكون الجزيء الثنائى (H<sub>2</sub> F<sub>2</sub>) وهو أقوى من الحمض أحادى الجزيء .

وتفاعل حمض الهيدروفلوريك مع الزجاج والسليكات يرجع إلى أن طاقة الاتحاد بين السليكون والفلور مآلية وهذه الطاقة هى القوة الدافعة لتحويل مركب السليكون الأكسجينى إلى رابع فلوريد السليكون بتأثير حمض الهيدروفلوريك :



ولحفظ الزجاج من التفاعل مع حمض الهيدروفلوريك يغطى بطبقة من الشمع . ولايصح ترك أى ممرات فى الشمع لأن السطوح المعرضة من خلاله



مستخدش وهذه هى الطريقة التى تستخدم فى الرسم على الزجاج. ويستفاد من تفاعل حمض الهيدروفلوريك مع مركبات السايكون الاكسجينية فى الكشف عن الحمض .

### استخدامات هاليدات الهيدروجين :

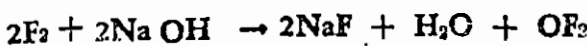
تستخدم كثير من الصاعات هاليدات الهيدروجين . ففلوريد الهيدروجين يستخدم فى تحضير بعض المواد العضوية ويستخدم فلوريد الصوديوم كمبيد حشرى ، وتستهلك كمية كبيرة من حمض الهيدروكلوريك فى إزالة طبقة الاكسيد عن الحديد الصلب قبل طلائها بالزنك أو القصدير ، وحمض الهيدروبروميك والهيدروبيوديك لها استخدامات كثيرة فى تحضير الافلام الفوتوغرافية كما أن بعض البروميدات لها أهمية طبية .

### المركبات الاكسجينية للهالوجينات

لا تتحد الهالوجينات مباشرة مع الاكسجين، ولكن بطرق غير مباشرة يمكن تحضير بعض للمركبات المحتوية على الاكسجين . وعلى حسب سالبية العنصر للمتحد مع الاكسجين يسمى المركب ، فتمعرف للمركبات التى يكون فيها الهالوجين أقل سالبية بالاكاسيد أما فى حالة الفلور فان للمركبات الناتجة تسمى بالفلوريدات

### فلوريدات الاكسجين

يكون الفلوريد مركبين مع الاكسجين هما أول فلوريد الاكسجين وثانى فلوريد الاكسجين . والمركب الأول غاز عديم اللون والآخر سائل أحمر . ويحضر هذا الأخير بتفاعل الفلور مع محلول الصودا الكاوية :



ولكى يوقف تفاعل الاكسيد مع الصودا الكاوية يلزم فصل المركب

بسرعة . والمركب عامل مؤكسد قوى يتفاعل مع الفلزات مكونا مخلوطا من الاكسيد والفلوريد كما يتفاعل مع الهيدروجين مكونا الماء وفلوريد الهيدروجين .

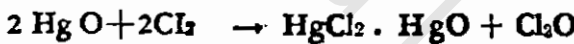


مركبات الكلور والاكسجين :

يكون الكلور عدة أكاسيد يختلف تكافؤه فيها من ١ إلى ٧ ، وجميع أكاسيد الكلور عديمة الثبات وتنحلل بالحرارة مع حدوث انفجار .

١- أول أكسيد الكلور :

يحضر هذا المركب على هيئة غاز أحمر تشوبه صفرة بامرار غاز الكلور على أكسيد الزئبق الجاف . وهو عامل مؤكسد قوى ويذوب في الماء مكونا حمض الهيبوكلوروز :



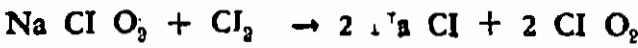
٢- ثاني أكسيد الكلور :

هذا الغاز رغم شدة الانفجار الذي يحدثه إذا كان نقياً فإنه يصبح أقل خطورة إذا خفف بثاني أكسيد الكربون . ويتكون هذا المركب بفعل حمض الكبريتيك المركز على كلورات البوتاسيوم . ولا يكون الاكسيد أحماضا باذابته في الماء . وتأثير حمض الكبريتيك على الكلورات يتفصل حمض الكلوريك الذي يتحلل في الحال :



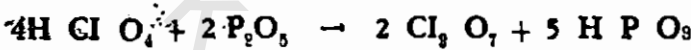
ويستخدم خليطا من الغاز والهواء في تبيض الدقيق . ويفضل ثاني

أكسيد الكلور على الكلور كامل مبيض . ويحضر الغاز أيضا بتفاعل كلوريت الصوديوم المخفف مع الكلور .



٣- سابع أكسيد الكلور :

هو سائل زيتي عديم اللون يحضر بإزالة الماء من حمض البيروكلوريك بواسطة خامس أكسيد الفوسفور عند ١٠°م وتطير الناتج عند ٨٥°م .



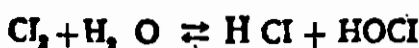
وينفجر السائل بشدة إذا سخن أو عرض لصدمات شديدة .

#### الاحماض الاكسجينية للهالوجينات

رغما عن وجود أحماض اكسجينية معروفة للكلور والبروم واليودوفليس هناك من الشواهد أو الأدلة ما يثبت وجود مثل تلك المركبات مع الكلور . وتختلف مركبات الكلور والبروم واليود في خواصها إلا أن خواص مركبات الكلور - وهي المجموعة للكتملة - توضع اتجاهات عامة تنطبق إلى حد ما على المركبات الأخرى .

١- أحماض الهيبوكلوروز واليودوز :

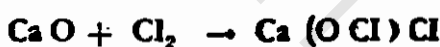
هذه الأحماض لا تحضر إلا في المحاليل المائية وهذا يرجع إلى عدم ثباتها، ويزداد الثبات بزيادة الوزن الذري للهالوجين . وهذه الأحماض كلها ضعيفة التأيين ويزداد الضعف بزيادة الوزن الذري للهالوجين . ويتكون حمض الهيبوكلوروز مع حمض الهيدروكلوريك عند إمرار الكلور في الماء وكما سبق ذكره يكون التفاعل أبطأ كلما كبر وزن ذرة الهالوجين .



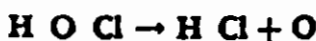
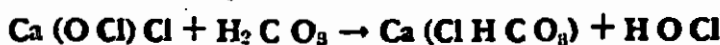
ويمكن إزاحة هذا التفاعل تجاه تكوين الأحماض بإضافة هيدروكسيد قلوي يتفاعل مع الأحماض المتكونة. ومثل هذه التفاعلات تنتج في خلية تحليل كلوريد الصوديوم إذا لم تعزل نواتج التحليل على اللبث واللبعد عن بعضها. ولكن يحصل على أكبر قدر من الحمض الأكسجيني لا بد أن يكون المحلول مخففاً بارداً نظراً لعدم ثبات هذه الأحماض عند درجات الحرارة المرتفعة إذ يحدث في حالة حمض الهيبوكلوروز تأكسد اختزالي ذاتي ويتكون الكلورات والكلوريد



وإذا أمر الكلور فوق جير مطناً تكون ما يعرف بالجير الكلوري أو مسحوق إزالة الألوان وهو يتكون من كلوريد وهيبوكلوريت الكالسيوم



ويستخدم هذا المسحوق في قصر الألوان لأنه يولد بفعل الأحماض الضعيفة أكسجين ذري يؤكسد المواد الملونة ويزيل لونها. فتلا تحت تأثير حمض الكربونيك.

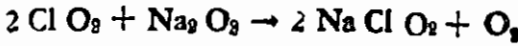


٢ - الكلوريت وحمض الكلوروز:

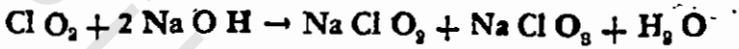
حمض الكلوروز غير ثابت ولا يمكن تحضيره في المحاليل المائية غير أن أملاحه ثابتة. وتحضر باختزال الكلورات بفعل فوق أكسيد الهيدروجين.



أو بتفاعل ثاني أكسيد الكلور مع فوق أكسيد الصوديوم .



أما إذا تفاعل ثاني أكسيد الكلور مع هيدروكسيد الفلور حدثت أكسدة اختزالية ذاتية وتحول ثاني أكسيد الكلور إلى الكلورات والكلوريت .



ويحصل على حمض الكلوروز من الكلوريت بتحميمها بمحضر بمحصول الكبريتيك .

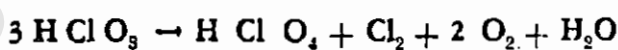
### ٣ - حمض الكلوريك والكلورات :

تحمض كلورات الاقلاء بتفاعل الكلور مع محلول مركز ساخن من هيدروكسيد الفلور . وفي هذه الحالة يتكون كخطوة أولى الهيبوكلوريت ثم تحدث أكسدة اختزالية ذاتية للهيبوكلوريت إلى كلورات وكلوريد كما سبق ذكره .

وتتكون الكلورات أيضا إذا تركت نواتج التحليل الكهربائي في محلول كلوريد البوتاسيوم لتتفاعل مع بعضها فينتج من تأثير الكلور على هيدروكسيد البوتاسيوم هيبوكلوريت البوتاسيوم الذي يتأكسد بفعل الكلور أو الهيبوكلوريت إلى الكلورات .

وتبريد المحلول المركز تتبلور كلورات البوتاسيوم لأن ذوبانها في الماء عند درجة الحرارة العادية ليس كبيرا . وبإعادة عملية التبلور يمكن التخلص من كلوريد البوتاسيوم الموجود في الكلورات .

وبمحض حمض الكلوريك عادة بفعل حمض الكبريتيك على كلورات الباريوم . وحيث أن كبريتات الباريوم شحيحة الذوبان فإنه يمكن ترشيحها . يركز الحمض الناتج تحت ضغط محفف إلى حوالي ٤٠٪ ، أما إذا زاد تركيز الحمض عن ذلك فإنه يتحلل تبعا للمعادلة :

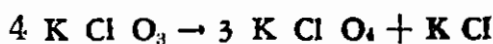


وتؤكسد كلورات البوتاسيوم حمض الهيدروكلوريك إلى الكلور .



٤ - حمض البيركلوريك :

حمض البيركلوريك هو أكثر الأحماض الأكسجينية نباتا ويحضر ملحه البوتاسيوم والذي يستخلص منه الحمض بفعل حمض الكبريتيك المركز ، يتمسخن كلورات البوتاسيوم إلى درجة ٤٠٠°م بمحضر وفي عدم وجود عامل مساعد . إذ أن وجود العامل المساعد يسبب تفكك البيركلورات إلى الكلوريد والأكسجين :



كذلك يمكن تحضير البيركلورات بالأكسدة للمعدنية للكلورات في محلول مائي . ويبر كلورات البوتاسيوم والامنيوم عديمة الذوبان في الماء ، أما أملاح الباريوم وللغنسيوم اللامائية فلها تمتص الماء بشدة . ويحضر الحمض بتأثير حمض الكبريتيك المركز على الملح ، ويقطر المحلول تحت ضغط منخفض لأنه ينفجر إذا قطر تحت الضغط الجوي .

### الكشف عن الهالوجينات

يمكن الكشف عن الفلوريدات بترسيبها على هيئة فلوريد الكالسيوم. وإذا كانت موجودة على هيئة حمض اهيدرو فلوريك - الذى يمكن الحصول عليه من الفلوريدات بفعل حمض مركز - بتأثيره على الزجاج حيث يصير معتما . وبتغطية جزءه من زجاجة ساعة بالشمع وتعريضها للأبخرة الناجمة عن معالجة للمادة تحت الاختبار بمحض الكبريتيك المركز فى وعاء من الرصاص أو البلاستين يتأثر الجزء المعرض من زجاجة الساعة بينما يبقى الجزء المغسط بالشمع بدون تأثير .

أما الكلور فانه بالاضافة إلى كشف اليوديد والنشا الذى يستخدم فى حالة الكميات الصغيرة فانه يمكن الكشف عن الكميات الكبيرة بازالتون ورقة عباد الشمس للبليلة . ويمكن تعيين كمية الكلور الموجودة فى غاز ما بامراره فى يوديد البوتاسيوم فينفصل اليود الذى يمكن معايرته مع ثيو كبريتات الصوديوم . ويكشف عن الكلوريدات بأنها تعطى مع نترات الفضة راسباً أبيضاً يذوب فى النشادر ويتخذ لونا بنفسجياً بتعرضه للضوء . وذلك راجع لتفككه على السطح الخارجى بفعل الضوء إلى دقائق من الفضة . ويمكن وزن راسب كلوريد الفضة بعد ترسيب الكلوريدات ترسيباً تاماً وحساب كمية الكلور حسب التركيب الكيمياءى ( ف كل ) .

ويكشف عن البروم بلون أبخرته البنية ويمكن تقدير كمية البروم عيارياً كما فى حالة الكلور بواسطة يوديد البوتاسيوم وثيو كبريتات الصوديوم . ويمكن الكشف عن البروميدات بالأبخرة البنية التى تكونها مسم حمض الكبريتيك المركز وثانى اكسيد المنجنيز . وتكون نترات الفضة مع

البروسيدات راسب أصفر مبيض لا يذوب في الأحماض المخففة ولا في النشادر،  
ويكس تقدير كمية البروسيد كما في حالة الكلوريد بواسطة تترات الفضة.

يكشف عن اليود المعروف بلونه وباللون البنفسجي القاتم الذي يكونه  
مع النشا. واليوديدات تكون راسب أصفر مع تترات الفضة. كذلك  
تعطى اليوديدات أبخرة اليود البنفسجية إذ سخنت مع حمض الكبريتيك  
للمركز. ويمكن تقدير اليوديدات إما بترسيبها بواسطة تترات الفضة أو  
بمعالجتها بمامل مؤكسد حيث ينفصل اليود الذي يعبر مع محلول معروف  
القوة من ثيوكبريتات الصوديوم.

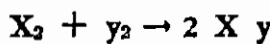
#### مركبات الهالوجينات مع بعضها

تكون الهالوجينات بآحادها مع بعضها عدة مركبات يكون عادة  
تركيبها  $X_2$  إلا أنه أمكن تحضير بعض المركبات التي تتحد فيها ذرة  
الهالوجين  $X$  مع أكثر من ذرة من الهالوجين الآخر مثل:



وحضرت جميع المركبات ذات الرمز الكيميائي  $X_2 Y$  لجميع الهالوجينات  
المختلفة كما يتضح من الجدول التالي. وقد أضيفت فيه الهالوجينات على  
سبيل المقارنة وكذلك درجة الغليان.

وتحضر المركبات عادة من العناصر طبقا للمعادلة:



فيتكون فلوريد الكلور (كل فل) باتحاد الكلور والكلور عند  
 $250^\circ \text{C}$ ، وينتج فلوريد البروم عند تسبغ البروم بالفلور عند درجات حرارة  
منخفضة ( $10^\circ \text{C}$ ). أما كلوريد البروم (بر كل) الذي يكون في حالة اتزان

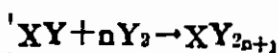


|   |                                   |   |  |                                   |
|---|-----------------------------------|---|--|-----------------------------------|
| بود                                     | بودم                              | كلور  | فلور                                       | فلور                              |
| ي ي ( بلوات<br>بتسجيتات لمان<br>م ١٨٥ ) | ي ي ( بلوات حمراء بنية )<br>م ١١٦ | ي كل ( بلوات ابرية لونها احمر<br>كالمقيق ) م ٩٧ | بر كل ( يوجد في حالة انزاف<br>مع بر كل ٧ ) | بر فل ( غاز احمر فاتح )<br>م ٢٠   |
|   | بر بر ( سائل احمر غامق )<br>م ٥٩  | كل كل ( غاز اخضر ممتفر )<br>م ٣٤                | كل فل ( غاز عديم اللون )<br>م ١٠٠          | كل فل ( غاز عديم اللون )<br>م ١٨٧ |
|   |                                   |   |  | فلور                              |

مع الكلور والبروم فيحضر بامرار الكلور في البروم وكذلك يمكن الحصول على كلوريد اليود (ى كل) بامرار الكلور على اليود الصلب. وتأثير البروم على اليود يتكون بروميد اليود (ى بر).

وبمقارنة مركبات الهالوجينات مختلفة مع الهالوجين معين نجد أن لوزن المركب ودرجة انصهاره وغلباهه تزداد بارتفاع الوزن الذرى للهالوجينات المتحدة معه. أى أتب هذه الزيادة تكون من اليين إلى اليسار ومن أعلا إلى أسفل فى الجدول السابق. وتزداد كذلك قابلية المركب للتفاعل أى نشاط المركب الكيميائى وبالتالي يقل ثباته بازدياد الفرق فى الوزن الذرى للذرتين المكونتين لجزء المركب. فبينما يكون فلوريد الكلور ذو ثبات لميجوز تجد أن فلوريد البروم يكون عديم الثبات إلى حد يجعل الحصول على نتائج مطمئنة لقياسات الطبيعية له صعبا. وفلوريد اليود يكون سريع التحلل حتى أن جميع المحاولات لتحضيره لم تلق أى نجاح حتى الآن.

وعند تفاعل زيادة من الهالوجين  $Y_2$  مع  $XY$  تنتج مركبات أخرى محتوى على عدة ذرات من الهالوجين  $Y_2$ .



ويزداد الميل إلى هبة الإضافة بازدياد الوزن الذرى للهالوجين  $X$  وانخفاضه فى الهالوجين  $Y_2$  والكلور يكون ثالث الفلوريد (كل فل $\frac{3}{2}$ ). والبروم يعطى بالاضافة إلى ثالث الفلوريد (برفل $\frac{3}{2}$ ) خامص الفلوريد (برفل $\frac{3}{2}$ ) أما اليود فنظرا لكبر حجم ذرته فإنه يستطيع الارتباط مع سبع ذرات من الفلور (ى فل $\frac{7}{2}$ ). ويزداد تطاير الهالوجينات عديدة الذرات بارتفاع عدد ذرات الهالوجين ( $Y_2$ ) المتحدة مع الذرة المتوسطة  $X$ .

وفيما يلي بعض خواص هذه المركبات .

| درجة الغليان | درجة الانصهار | الحالة          | للمركب  |
|--------------|---------------|-----------------|---------|
| ١٢           | ٨٣—           | غاز عديم اللون  | كل فل ٣ |
| ١٢٨          | ٩             | سائل عديم اللون | بر فل ٣ |
| ٤٠,٥         | ٦١—           | سائل عديم اللون | بر فله  |
| ١٠٠,٥        | ٩,٥           | سائل عديم اللون | ى فله   |
| —            | ٥,٥           | غاز عديم اللون  | ى فل ٢  |

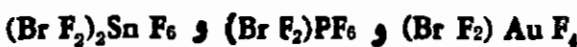
ويجدر بالذكر اتحاد ثالث فلوريد البروم مع فلوريدات بعض المعادن أحادية التكافؤ مثل الصوديوم والبوتاسيوم والفضة لتكوين فلوريدات متراكبة تحتوي على الأيون (بر فل ٤<sup>-</sup>):



وقد ثبت كذلك أن سائل ثالث فلوريد البروم يتأين كالأملاح معطياً نوعين من الأيونات (بر فل ٤<sup>-</sup>) و (بر فل ٢<sup>+</sup>).



ويمكن تثبيت الأيون (بر فل ٢<sup>+</sup>) على هيئة أملاح لبعض الأحماض القوية مثل المركبات المتراكبة التالية:



والأحماض المشتقة منها هذه الأملاح هي:

