

بسم الله الرحمن الرحيم

مقدمة المؤلف:

تحظى عناصر المجموعة الرئيسية في الجدول الدوري بتنوع وافر إذ تمتد من عناصر لا فلزية عالية النشاط الكيميائي مثل الفلور مروراً بأشباه الفلزات مثل السليكون إلى فلزات الألقلاء عالية النشاط الكيميائي بل يعتبر الجدول الدوري نفسه إطاراً ممتازاً للحديث عن الميول في الخواص الفيزيائية والكيميائية لعناصر المجموعة الرئيسية ومركباتها ، لقد تم تأليف هذا الكتاب بهدف تلخيص بعض السمات الأكثر أهمية ضمن الكيمياء الغزيرة المتنوعة لعناصر المجموعة الرئيسية مع التأكيد على بعض الميول في الجدول الدوري الأكثر أهمية والاهتمام بالمبادئ التي تفسر الخواص . كان الحرص أيضاً أن يدعم الوصف الكيميائي بالأمثلة والتمارين المحلولة ، على أن الحيز يحد من تناول العديد من النواحي التي تلعب فيها عناصر المجموعة الرئيسية دوراً هاماً مثل الكيمياء الحيوية غير العضوية والكيمياء الصناعية .

يشير المؤلف بأن هناك المزيد من المسائل بأجوبتها في

RSC's Tutorial Chemistry Texts website at
<http://www.chemsoc.org/tct/maingroup/home.htm>

Bill Hinderson
Hamilton, New Zealand

مما لاشك فيه أن تكامل الجهود لابد أن يتوج، كما نأمل بثمره طيبة بإذن الله سبحانه وتعالى الذي له الحمد في الأولى والآخرة. هنا تجب الإشادة والشاد على القائمين على مركز الطباعة ... ونخص بالذكر الأستاذ عبدالكريم الجبلي وأسرته الكريمة، والأستاذ جمال الجماعي، ليس فقط لجهودهم الفعال بكل والإخلاص في طباعة نعتبرها من الصعوبة بمكان خاصة في مادة الكيمياء.

لكن أيضاً لما لمسناه من قيم حتى هذا الكتاب.

جاز لي إهداء هذا العمل المتواضع إلى من علمني حرفاً أستاذ المادة المربي الفاضل مأمون إبراهيم الإمام الذي حبب إلينا العلم منذ بداية تعلمنا الأبجدية الإنجليزية عند نعومة الأظافر رحمه الله رحمة واسعة وأجزل حسن الثواب لما بذله من عطاء ولما قدمه في تعليم جيلنا وأجيال من بعدنا.

ختاماً نحمد الله ونصلى ونسلم على قدوتنا خاتم المرسلين.

مقدمة المترجم:

لأسباب سنوضحها قمنا بترجمة الكتاب المنشور حديثاً والصادر من أشهر المؤسسات العلمية في العالم ألا وهي الجمعية الملكية (Royal Society of Chemistry) ضمن سلسلة الكتب التي اهتمت بها لتناسب التدريس في المستوى الجامعي حيث يتناول الكتاب الواحد موضوعاً واحداً متكامل المبادئ الأساسية شارحاً بالأمثلة والتمارين المحلولة وفي نفس الوقت متماشياً مع المقررات التي تدرس في مستوى معين في الجامعات والمعاهد العليا.

حقاً ينسجم موضوع هذا الكتاب مع المقرر الأساسي الذي يدرس في معظم إن لم يكن في جميع كليات العلوم والتربية والكليات والمعاهد العليا المختصة بتدريس الكيمياء لدينا. يتناول هذا الكتاب أحد شقي الجدول الدوري - عناصر المجموعة الرئيسية - بما يعرف بكيمياء العناصر غير الانتقالية . لاغرو أنه بالرغم من ورود هذا المقرر في الكثير من الكتب المعدة والمترجمة فقد رأينا أن الحداثة التي يتبناها هذا الكتاب ليس فقط مواكبة لما استحدثت في عالم الكيمياء بل وأيضاً في نهجه في التأليف تقتضي ما قمنا به من ترجمة راجين أن ينتفع به الدارس العربي .

حوى هذا الكتاب الكثير من الأمثلة والتمارين المحلولة وغير المحلولة وأكثر من الأشكال الموضحة والجداول وتطبيق المفاهيم وقام بترسيخ المفاهيم بتكرار دون ملل علاوة على التركيز بين الفينة والأخرى لبعض الأفكار والمصطلحات التي يتطلبها الشرح وفوق كل ذلك أعطى الاستخدامات العلمية حسب ما سمح به المجال. نسأل الله التوفيق لطلابنا الدارسين لموضوع هذا الكتاب.

..... مقدمة المؤلف

..... مقدمة المترجم

..... الباب الأول

بعض جوانب التركيب والترابط في كيمياء المجموعة الرئيسية...

..... 1.1 مقدمة

..... 1.2 جهد التأين ، الألفة الإلكترونية والسالبية الكهربية

..... 1.3 الميول دورياً فيما بين عناصر المجموعة الرئيسية

..... 1.4 نظرية طرد الزوج الإلكتروني لغلاف التكافؤ

..... 1.5 نظرية الأوربتال الجزيئي

..... الباب الثاني

..... كيمياء الهيدروجين

..... 2.1 مقدمة

..... 2.2 العنصر

..... 2.3 كيمياء الهيدروجين

..... 2.4 الهايدريدات

..... 2.5 مركبات محتوية على هيدروجين شكلياً ك H^+

..... 2.6 الرابطة الهيدروجينية

..... الباب الثالث

عناصر المجموعة 1 (فلزات الأقلء أو الفلزات القلوية):

..... ليثيوم، صوديوم، بوتاسيوم، روبيدوم، سيزيوم، وفرانكيوم

..... 3.1 مقدمة ومسح لحالة الأكسدة

..... 3.2 العناصر

..... 3.3 كيمياء فلزات الأقلء

..... 3.4 الأملاح البسيطة لفلزات الأقلء

..... 3.5 المركبات مع الأكسجين والكبريت

- 3.6 المركبات مع النتروجين
- 3.7 الهاليدات
- 3.8 المركبات مع الكربون
- 3.9 معقدات فلزات الأفلاء
- 3.10 أوجه الشبه في كيمياء الليثيوم والماغنسيوم

الباب الرابع

عناصر المجموعة 2 : بريليوم ، ماغنسيوم ، كالسيوم ،

- سترونتيوم، باريوم ، وراديوم
- 4.1 مقدمة ومسح لحالة الأكسدة
- 4.2 العناصر
- 4.3 المركبات البسيطة والأملاح
- 4.4 المركبات مع الأكسجين والكبريت
- 4.5 المركبات مع النيتروجين
- 4.6 الهاليدات
- 4.7 المركبات مع الكربون
- 4.8 معقدات فلزات المجموعة 2
- 4.9 أوجه الشبه في كيمياء البريليوم والألمونيوم

الباب الخامس

عناصر المجموعة 13: بورون، ألمنيوم، جاليوم، إنديم ، وثاليوم

- 5.1 مقدمة ومسح لحالة الأكسدة
- 5.2 العناصر
- 5.3 كيمياء العناصر
- 5.4 البوريدات
- 5.5 الهاليدات
- 5.6 الهاليدات والمركبات العضوفلزية
- 5.7 الأكاسيد والهيدروكسيدات وأنيونات الأوكسي
- 5.8 المركبات مع عناصر المجموعتين 15 و 16
- 5.9 الكاتيونات المرتبطة مع الماء والمعقدات الكاتيونية ذوات العلاقة

الباب السادس

- عناصر المجموعة 14: كربون، سليكون، جيرمانيوم، قصدير، رصاص.....
- 6.1 مقدمة ومسح لحالة الأكسدة
- 6.2 العناصر
- 6.3 كيمياء العناصر
- 6.4 الهيدريدات والمركبات العضو وفلزية للمجموعة 14
- 6.5 هاليدات المجموعة 14
- 6.6 الكبريتات والسليسيديات
- 6.7 الأكاسيد
- 6.8 الكبريتيدات والسليديات والتلوريدات
- 6.9 أنيونات عديدة الذرات لعناصر المجموعة 14

الباب السابع

عناصر المجموعة 15 (عناصر نكتوجين " Pnictogen "

- نتروجين، فسفور ، آرسنيك ، أنتمون ، ويزموت
- 7.1 مقدمة ومسح لحالة الأكسدة
- 7.2 العناصر
- 7.3 الهيدريدات
- 7.4 الأكاسيد
- 7.5 الكبريتيدات
- 7.6 أنيونات الأوكسي ، وأحماض الأوكسي
- 7.7 الهاليدت
- 7.8 النتريدات والفسفيدات

الباب الثامن

عناصر المجموعة 16 (عناصر شالكوجين "Chalcogen"):

- أوكسجين ، كبريت ، سلينيوم ، تلوريوم ، وبولونيوم
- 8.1 مقدمة ومسح لحالة الأكسدة
- 8.2 العناصر

- 8.3 الهاليدرات والكيانات المتعلقة بها
- 8.4 الهاليدات
- 8.5 الأكاسيد
- 8.6 أكاسيد وهاليدات الكبريت والسلينيوم والتلوريوم
- 8.7 أحماض الأوكسي: كبريت والسلينيوم والتلوريوم
- 8.8 كاتيونات عديد شالكوجين

الباب التاسع

- عناصر المجموعة 17 (الهالوجينات): الفلور، كلور، بروم، يود، أستاتين
- 9.1 مقدمة ومسح لحالة الأكسدة
- 9.2 العناصر
- 9.3 كيمياء العناصر
- 9.4 هاليدات الهيدروجين HX وأملاح الهاليد X^-
- 9.5 أكاسيد الهالوجين
- 9.6 أحماض الأوكسي وأنيونات الأوكسي للهالوجينات
- 9.7 مركبات الهالوجين المتداخلة
- 9.8 كيمياء الأستاتين

الباب العاشر

- عناصر المجموعة 18 (الغازات النبيلة): هيليوم، نيون، أرجون، كريتون، زينون، وراون
- 10.1 مقدمة ومسح لحالة الأكسدة
- 10.2 العناصر
- 10.3 هاليدات الغاز النبيل
- 10.4 تفاعل فلوريدات الغاز النبيل مع متقبلات أيون الفلوريد والموانح
- 10.5 مركبات زينون - أكسجين
- 10.6 مركبات زينون، وكريتون، مرتبطة مع عناصر غير الأكسجين والفلور

الباب الحادي عشر

- عناصر المجموعة 12: الخارصين، كادميوم، زئبق
- 11.1 مقدمة

11.2	العناصر
11.3	كيمياء العناصر
11.4	الهاليدات
11.5	الشالكونيدات والمركبات المتعلقة بها
11.6	مركبات الأكسجين
11.7	تكوين المعقدات التناسقية
11.8	المركبات بتكافؤ منخفض

الباب الثاني عشر

	مركبات بوليمرية منتقاة للمجموعة الرئيسية
12.1	المقدمة
12.2	عديد الفوسفات
12.3	السليكات
12.4	بوليمرات سليكون
12.5	عديد فوسفازين

إجابات المسائل

المراجع والإطلاع الإضافي

الباب الأول

بعض جوانب التركيب والترابط في كيمياء المجموعة الرئيسية

الأهداف:

بنهاية هذا الباب يرجى أن تستوعب الآتي:

- مفاهيم جهد التأين والسالبية الكهربية عند مرورك على النزعات (أي الميول الدورية) في الجدول الدوري في الخواص لكل من: الأكاسيد والكلوريدات والهايديرينات لعناصر المجموعة الرئيسية.
- استخدام نظرية طرد الزوج الإلكتروني لغلانف التكافؤ (VSEPR) Valence Shell Electron Pair Repulsion من أجل التنبؤ بالأشكال الجزيئية وأيضاً فائدة نظرية الأوربتال الجزيئي (MO) لوصف الترابط في الجزيئات ثنائية الذرة

1.1 مقدمة :

كتقديم لمناقشة كيمياء عناصر المجموعة الرئيسية ، يهدف هذا الباب أن يطرح جوانب في التركيب والترابط في مركبات المجموعة الرئيسية. يفترض أن يكون الدرس له إمام أساسي للتركيب الذري والربط. ولنبدأ بتناول مفاهيم جهد التأين "Ionization energy"، والألفة الإلكترونية "Electron affinity" والسالبية الكهربية "Electronegativity" تلك المفاهيم التي توفر إطاراً لتغطية قصيرة لكيمياء عناصر المجموعة ومن ثم إعطاء للتفصيل في كيمياء المجموعة الرئيسية في الأبواب التالية لهذا الباب.

مع الملاحظة: تقتضي الدقة استخدام كل من "إنتالبي التأين" بدلاً عن "جهد التأين" و "إنتالبي ترابط الإلكترون" بدلاً عن الألفة الإلكترونية

تعتبر نظرية طرد الزوج الإلكتروني لغلانف التكافؤ (VSEPR) بالرغم من أنها نظرية قوية إلا أنها بسيطة وبها يمكن التنبؤ وتعليل الأشكال التي تتبناها مركبات المجموعة الرئيسية - لذا سيأتي تناول هذه النظرية بعد ذلك. أما مفهوم نظرية الأوربتال الجزيئي Molecular Orbital (MO) فسوف يأتي تناوله مختصراً فيما بعد .

1.2 جهد التأين والألفة الإلكترونية والسالبية الكهربية:

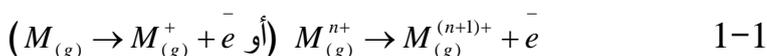
"Ionization Energy (IE), Electron Affinity (EA) and Electronegativity"

عندما يُكوّن عنصر ما مركباً كيميائياً فالذي يحدث إما أن تُفقد إلكترونات أو تُكتسب أو تشارك مع ذرات أخرى - هذه النزعات الثلاث من قبل العنصر يكون المتحكم فيها العوامل : جهد التأين (IE)، الألفة الإلكترونية (EA) والسالبية الكهربية . أما التنبؤ بنوعية الرّبط سواءً أيونياً أو تساهمياً فهو الذي يسمح بالتنبؤ عن الخواص الكيميائية والفيزيائية للمركب.

IE يعني فقدان إلكترون من ذرة غازية أو أيون (حسب المعادلة 1.1) ويصبح فقدان الإلكترونات المتتالي بعد ذلك من الذرة متزايداً في الصعوبة (بسبب أن الأيون الموجب الناتج تكون قبضته لبقية الإلكترونات أكثر شدة)، فمثلاً جهد التأين الثالث يكون دائماً أكبر من جهد التأين الثاني الذي بالتالي يكون أكبر من الأول .

جهود التأين (KJmol^{-1})

العنصر	K	Al	IE
الأول	+425	+584	IE
الثاني	+3058	+1823	IE
الثالث	+4418	+2751	IE



بالمرور إلى أسفل المجموعة تأخذ جهود التأين في النقصان. تزداد حجوم الذرات ويصبح الإلكترون المراد نزعها بعيداً عن النواة ، بالرغم من أزيد الحجم النووي الواضح إلا أن الإلكترونات الخارجية محجوبة بفعل الأغلفة الداخلية الممتلئة مما يتأتى عنه إحساس أقل بكثير لشدة الشحنة النووية الفعالة "

"Effective nuclear charge" على الإلكترون الخارجي (الجدول) :

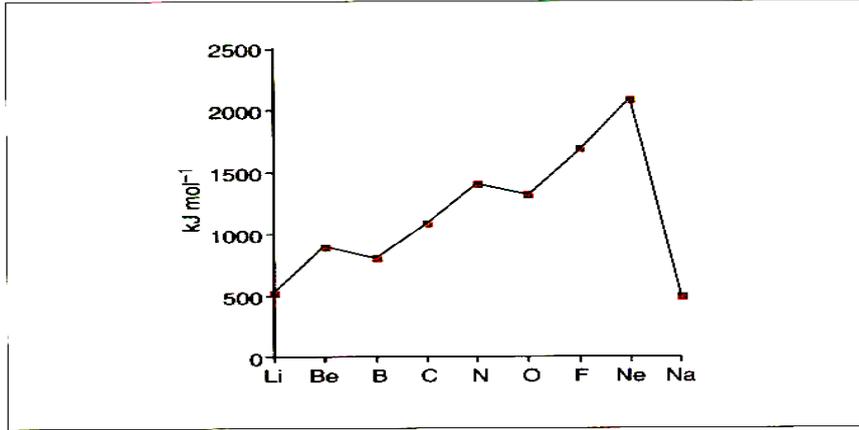
عند العبور في الجدول الدوري خلال الدورة من اليسار إلى اليمين تزداد جهود التأين الأولى لأن هناك بروتونات مضافة إلى الأنوية بينما يكون إضافة الإلكترونات إلى نفس الغلاف الإلكتروني (شكل 1.1). لا تعمل هذه الإلكترونات بنفس الكفاءة الشديدة من حيث الحجب فيما بينها من ناحية شدةها بواسطة الشحنة النووية ، وبالتالي فيقع عليها جذباً أكثر قوة بواسطة النواة وبالتالي من الصعب أن تُؤيّن .

الشكل (1.1) جهود التأين الأولى للعناصر من Li إلى Na

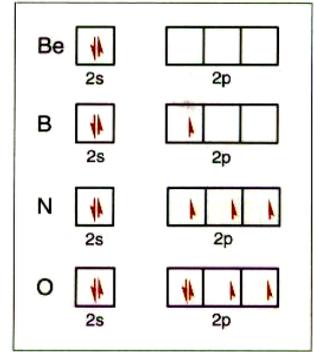
جهد التأين الأول

(KJmol^{-1})

+526	Li
+502	Na
+425	K
+409	Rb
+382	Cs



يحتاج نزع إلكترون من غلاف ممتلئ إلى طاقة كبيرة : جهد التأين الأول للنيون (Ne) عالي جداً مقارنة بالعنصر الذي يليه وهو الصوديوم (Na) حيث فقدان إلكترون من Na يُخلف غلغافاً ممتلئاً ، إذن نزع إلكترون من فلزات المجموعة 1 أي جهود التأين الأولى تكون منخفضة بينما جهود التأين الثانية لها تكون عالية.

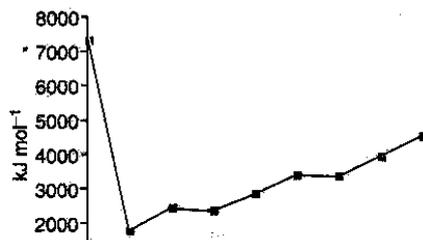


علاوة على الميل العام لزيادة جهد التأين بزيادة الرقم الذري نجد هناك (الهاوبتين) هبوطين عند البورون والأوكسجين . للبرليوم المستوى 2s ممتلئ وعبوراً ل B يضاف إلكترون إلى إحدى أوربتالات 2p الثلاث. بالرغم من الزيادة في الشحنة النووية يلاحظ انخفاض في IE نسبة للحجب الكفاء نسبياً على إلكترون 2p المتسبب فيه إلكترونوني 2s. عند النتروجين يحتوي كل واحد من أوربتالات 2p الثلاث إلكترونات واحداً (حسب قاعدة هوند) ، عليه عبوراً إلى الأوكسجين يقتضي الأمر ازدواج إلكترونوني في أحد الأوربتالات 2p ، إلا أنه في هذه الحالة يحدث طردٌ بينهما ولذلك نجد أن جهد التأين الأول للأوكسجين أقل مما عليه في N، بسبب أن فقدان إلكترون من الزوج الإلكترونوني تساعد فيه هذه العملية من الطرد بينهما.

مسألة محلولة 1.1 :

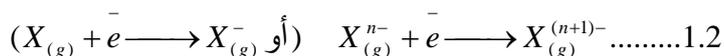
السؤال : يوضح الشكل (1.2) التغيير في جهد التأين الثاني للعناصر من Li إلى Na صف شكل الرسم البياني مقارنة بجهود التأين الأولى لنفس هذه العناصر (كما مبين بالشكل 1.1)

الشكل (1.2) جهود التأين الثاني للعناصر من Li إلى Na



الإجابة : يلاحظ نفس الميل العام مع ازدياد عام في جهد التأين الثاني بازدياد الرقم الذري ، بالنسبة لعنصر معين يكون جهد التأين الثاني أعلى بكثير من جهد التأين الأول لأن ذلك يتضمن نزع إلكترون من أيون موجب . إن أخفض جهد تأين ثاني هو لـ Be لأن في هذه الحالة يتضمن نزع الإلكترون الثاني لـ 2s أن يترك وراءه غلاف $1s^2$ الممتلئ ، وأن أعلى جهد تأين ثاني هو لعنصر Li لأنه بذلك ينتج عنه فقدان إلكتروني $1s$ (إلكترون 2s قد تم نزعها حسب IE الأول) هناك أيضاً هاويتان (منخفضتان) في هذا الرسم البياني (كما في حالة جهد التأين الأول) لكنهما هنا أنتقلتا ناحية اليمين بعنصر واحد أي من B أنتقلت إلى C ومن O أنتقلت إلى F لأن عملية نزع الإلكترون الثاني لدى C (يصبح $1s^2, 2s^2$) مشابهة لعملية نزع الإلكترون الأول من B وعملية نزع الإلكترون الثاني من F (يصبح $1s^2 2s^2 2p^3$) - لاحظ وجه الشبه من حيث ما يتخلف من أيونات .

تُعرَّف الألفة الإلكترونية (EA) بأنها التغيير في الطاقة عند إضافة إلكترون إلى ذرة أو أيون في الحالة الغازية (المعادلة 1.2)



تكون معظم الألفات الإلكترونية للعناصر بالسالب ذلك بالنسبة للعناصر الموجودة في أعلى الجدول الدوري على جهة اليمين (أي الهالوجينات) بينما تكون الألفات الإلكترونية الثانية فأكثر دائماً موجبة لأنه من الصعوبة الأشد إضافة إلكترون إلى أيون سالب الشحنة مسبقاً، أيضاً تصبح الألفات الإلكترونية موجبة عند إضافة الإلكترون (أوالإلكترونات) إلى غلاف جديد. الألفات الإلكترونية الأولى لكل من:

الألفة الإلكترونية الأولى (KJmol^{-1})	
F	-322
Cl	-349
Br	-325
I	-295

O ، F و Ne هي -141 ، -322 و +29 (KJ / المول) على التوالي . بالمقارنة نجد أن الميول لدى الألفة الإلكترونية على وجه العموم ليست بالبساطة كما لدى الميول عند جهد التأين.

عند اعتبارنا جهود التأين والألفات الإلكترونية معاً فإننا نلاحظ أن العناصر عند الركن الأيسر في الأسفل من الجدول الدوري لديها جهود تأين وألفات إلكترونية منخفضة وباستطاعتها فقدان (نزع) الإلكترونات لتكوين الكاتيونات ، بينما العناصر جهة الركن الأعلى اليمين (وهي الهالوجينات وO وS) لديها جهود تأين عالية وألفات إلكترونية عالية بالسالب وتكتسب الإلكترونات ببسر لتكوين الأنيونات . أما العناصر في الوسط (خاصة العناصر الخفيفة) لها جهود تأين وألفات إلكترونية متوسطة وعلى وجه العموم تعمل روابط تساهمية في مركباتها - غير أنه ينبغي أن يفهم أن عدم التساوي في المشاركة الإلكترونية بين ذرتين يتسبب في روابط قطبية - وهذا الأمر يتم تناوله بصورة أحسن باعتبار السالبية الكهربية.

مفهوم السالبية الكهربية "Electronegativity" يَعتَبَر ميل ذرة ما وهي في جزئ (ليست لوحدها) لجذب إلكترونات التساهم نحوها . صمم مقياس للتعبير عن السالبية الكهربية بواسطة العالم باولنج "Linus Pauling" اعتماداً على طاقات الربط بينما هناك عدة مقاييس أخرى قد تم تطويرها إلا أن مقياس باولنج ما يزال الأوسع استخداماً . تقع العناصر الأكبر سالبية كهربية في جهة الأعلى اليمين من الجدول الدوري ويكون F أعلاها سالبية كهربية بالحد الأقصى وهو 4.0 حسب مقياس باولنج. تعتبر السالبية الكهربية معاملاً عاماً مفيداً للتنبؤ بعموم السلوك الكيميائي لعنصر ما، فهي تعطي توضيحات حسنة بخصوص نوع الرابطة ، وبتعبير عام - فإنه في حالة عنصرين بينهما فرق سالبية كبير يميلان لتكوين أيونات (أي ربط أيوني) هذا بالرغم من أن الفرق الأقل يكون مطلوباً في حالة تكوين مركب فيه أحد العناصر بكهروموجبية عالية (مثلاً من عناصر المجموعة I). في حالة عنصرين لهما تشابه في سالبيتهما الكهربية وهي متوسطة في نفس الوقت (حوالي 2.5) نجد أنهما يميلان لعمل مركبات تساهمية هذا الأمر يوضحه لنا C و H الذان يكونان مدى وساع من المركبات العضوية بالربط التساهمي.

بعض السالبيات الكهربية حسب مقياس باولنج	
F	4.0
Cl	3.0
O	3.5
N	3.0
S	2.5
C	2.5
H	2.1
B	2.0
Ne	0.9

1.3 الميول دورياً فيما بين عناصر المجموعة الرئيسية:

تغطي عناصر المجموعة الرئيسية ومركباتها مدى واسعاً من أنواع الروابط: فيها الأيوني مروراً بالبوليمري "polymeric" إلى الجزيئي "Molecular". في هذا الجزء نتناول المميزات (الخصائص) العامة لكيمياء عناصر المجموعة

الرئيسية ومنتقى بعض المركبات مستخدمين الاختلاف في السالبة الكهربائية للعناصر كوسيلة كيفية (نوعية ليست كمية حسابية) لتلخيص الخصائص - أما المركبات التي سنتناولها فهي: لهايديرادات، الأكاسيد والكلوريدات ، وهي التي تشكل بعض المركبات ذات الأهمية العظمى والتي توضح في نفس الوقت الخصائص العامة : أما التناول التفصيلي لمركبات منفردة يمكن المرور عليه خلال الباب المناسب.

1.3.1 العناصر

تجدر الإشارة إلى أن كتلة p^- هي الجزء الوحيد في الجدول الدوري الذي يحتوي على عناصر لافلزنية - نجد أن الميل العام من عناصر فلزية إلى عناصر لافلزنية يبدأ عند جهة اليسار الأسفل من الجدول الدوري إلى جهة اليمين الأعلى (الهالوجينات والغازات النبيلة) (راجع الشكل 1.3) ذلك يقارن تماماً مع السالبيات الكهربائية للعناصر. أما الفلزات فلها توصيل حراري جيد وتوصيل كهربائي جيد، وتكون الإلكترونات في الفلزات الصلبة غير متمركزة بقدر واسع على جميع الفلز (كل الفلز) واللافلزات عوازل وليس لديها إلكترونات غير متمركزة بل تتكون من روابط تساهمية من إلكترونات متمركزة. وفي منتصف كتلة p^- توجد ما يعرف عناصر أشباه الفلزات "Metalloid elements" مثل B و Si ولديها سالبية كهربائية متوسطة، وتتميز بتوصيل كهربائي منخفض نسبياً (مقارنة بالفلزات) - لكن هذا التوصيل الكهربائي يزداد بازدياد درجة الحرارة.

يظهر التغيير في الخواص بصورة واضحة عند النظر إلى الدورة الطويلة الأولى : من Na إلى Ar . كل من Na و Mg فلز كهروموجب ، والعنصر التالي Al فهو فلز لكن لديه العديد من صفات اللافلزات في تكوينه لمركبات تساهمية كثيرة العدد . ويقع Si في المجموعة 14 وهو شبه فلز وهذا العنصر شبه الموصل Semiconductor وله مركبات بخواص تابعة لمركبات الفلزات كما له مركبات بخواص تابعة لمركبات اللافلزات. (عند بلوغنا للفسفور في المجموعة 15 فنحن الآن في عرين اللافلزات). و P يوجد في عدة هيئات بنفس العنصر - جميعها تحتوي على روابط $P-P$ التساهمية . أما في المجموعتين 16 (S) و 17 (Cl) فالعناصر لافلزات تماماً فالكبريت S يوجد في هيئة حلقات S_8 تساهمية الربط بين $S-S$ (وله

يمكن تصنيف عناصر المجموعة الرئيسية بالتقريب إلى فلزات بسالبة كهربائية < 2 ولافلزات بسالبة كهربائية > 2 .

الشكل (1.3): التغيير في الخاصيتين إزداد بالخاصية الفلزنية والافلزنية في الجدول الدوري.

إزداد الخاصية الفلزنية

صور أخرى) ، وال Cl يكون جزيئات ثنائية الذرة " Diatomic " بربط تساهمي Cl-Cl . أما الأرجون (Ar) فيوجد كغاز أحادي الذرة (Monoatomic) ذلك في الظروف المعتدلة ، ولا يشارك في الربط الكيميائي (حامل) نسبة لقشرة (غلاف) التكافؤ " Valence Shell " الممتلئة بالإلكترونات وأيضاً نسبة لجهد التأين العالي . إنه في العبور إلى أسفل أي مجموعة من العناصر تصبح العناصر أكثر فلزية في خاصيتها موازياً ذلك الانخفاض في السالبية الكهربية .

1.3.2 هايدريدات عناصر المجموعة الرئيسية:

تتراوح خواص هايدريدات عناصر المجموعة بين الأيونية ذلك بالنسبة لفلزات كتلة s^- ماعدا ال Be- إلى بولمرية (AlH_3) إلى جزيئية تساهمية لعناصر المجموعات 14 إلى 17 .

(يتم تناول كيمياء الهايدريدات في الجزء 2.4)

يلاحظ أن فلزات المجموعتين 1 و 2 لها سالبية كهربية أقل من ال H (حسب مقياس باولنج 0.9 Na ، 2.1 H) ، عليه الربط في هذه الفلزات يغلب أن يكون أيونياً كما M^+H^- : تتفاعل هذه الهايدريدات بعنف مع الماء ، مطلقه غاز H_2 . أما B و Be ففرق السالبية الكهربية بين الفلز و H يكون فرقاً صغيراً . BeH_2 تساهمي وهايدريدات بورون عناقيد تساهمية "Covalent clusters" . أما هايدريدات المجموعة 14 فجميعها كيانات جزيئية تساهمية ، ممثلة بـ CH_4 . بالاستمرار في الجدول الدوري إلى المجموعات 15، 16 و 17 نجد أن جميع هايدريداتها جزيئية تساهمية ، وتكون مع الماء وسطاً حمضياً وتزداد الحموضة كلما اتجهنا ناحية اليمين لأنه بذلك يزداد الفرق بين السالبيتين للفلز و H وتصبح الرابطة H-X أكثر قطبية : $H^{\delta+} X^{\delta-}$ وذلك له تأثير واضح في الخواص الفيزيائية (مثلاً درجات الغليان) لهايدريدات العناصر الكهروسالبية كما موصوف فيما بعد في الجزء 2.6.1.

مسألة محلولة: 1.2

السؤال : تتبأ بخواص الهايدريدات المتكونة بواسطة العناصر التي لها سالبية كهربية (a) 0.9 و (b) 3.5 . الإجابة : (a) العنصر بسالبية كهربية 0.9 يكون فلزاً ومن المحتمل أن يعمل هايدريد أيوني الذي بدوره يتفاعل مع الماء مطلقاً H_2 ومحلول قاعدي

هو لهيدروكسيد الفلز (b) العنصر لافلز ويكون الهايدريد تساهمياً برابطة قطبية ويزوب في الماء ومن المحتمل أن يعطي محلولاً محايداً إلى حمضياً .

1.3.3 كلوريدات عناصر المجموعة الرئيسية:

كما في الهاليدات تتبع الكلوريدات بالتقريب نفس النهج ، فتكون كلوريدات الفلزات أيونية وكلوريدات اللافلزات جزيئية تساهمية وعليه كلوريدات فلزات المجموعتين 1 و 2 (ما عدا Be) أيونية صلبة مكونة مع الماء محاليل محايدة ، أما كلوريدات أيونات الفلزات صغيرة الحجم ذات مقدرة الأسقطاب العالية مثل Be^{++} و Al^{3+} و Ga^{3+} وأيضاً لبعض العناصر الأخرى تكون بولمرية في الحالة الصلبة معظم الكلوريدات عناصر المجموعة 14 وعناصر المجموعة 15 و BCl_3 كيانات جزيئية تساهمية.

كلوريدات عناصر كتلة p- وكلوريد Be تعطى مع الماء محاليل حمضية على وجه العموم لأنها تتفاعل معه وليس فقط تذوب فيه . تجدر الإشارة أن CCl_4 ليس مثل $SiCl_4$ فلا تتفاعل مع الماء ليعطي المحلول الحمضي ، إن هذا مجرد تأثير حركي (Kinetic effect) وسنتناوله في الجزء 6.5.1.

1.3.4 أكاسيد عناصر المجموعة الرئيسية :

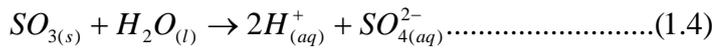
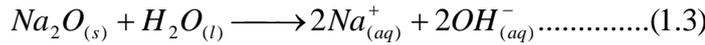
يوجد ميل شبيه بميل الكلوريدات بالنسبة لأكاسيد المجموعة الرئيسية يمتد من أكاسيد أيونية للعناصر جهة الشمال الأسفل إلى أكاسيد بولمرية عند المنتصف (الكثير منها أمفوتوري أي متردد "amphoteric") إلى أكاسيد جزيئية تساهمية للعناصر التي لها سالبية كهربية أعلى جهة الجانب اليمين في كتلة p-.

الأكسيد الأمفوتوري يذوب في كل من المحلول الحمضي والمحلول القاعدي .

الأوكسجين هو العنصر الثاني ذو أكبر سالبية كهربية وعليه عندما يتحد مع (ذوي السالبية الكهربية المنخفضة) عناصر المجموعتين 1 و 2 الواقعة جهة اليسار من الجدول الدوري ، تكون الأكاسيد الناتجة أيونية وأمثلة ذلك Na_2O و CaO . مثل هذه الأكاسيد قاعدية معطية محاليل قلوية في الماء (المعادلة 1.3) . عبوراً إلى جهة اليمين إلى المجموعة 13 نجد أن الأكاسيد مثل B_2O_3 و Al_2O_3 بولمرية و Al_2O_3 أمفوتوري بالنسبة لأكاسيد المجموعة 14 نجد أن أكسيدي أخف عنصر فيها وهو الكربون - أكسيدي CO و CO_2 هما جزيئيان وبالعكس تماماً فإن

SiO₂ فهو أكسيد بوليمري CO₂. أكسيد حمضي لأنه عندما يذوب في الماء يعطي محلولاً حمضياً (أنظر الجزء 6.7.1) .

أما بخصوص أكاسيد عناصر المجموعتين 15 و 16 فنجد أن أكاسيد النيتروجين جميعها جزيئية تساهمية والكثير منها حمضي بينما أكسيدي الكبريت (SO₂ ، SO₃) كلاهما حمضيان (المعادلة 1.4) بالمثل في المجموعة 17 وأيضاً لزنون Xenon في المجموعة 18 الأكاسيد جزيئية.



1.4 نظرية طرد الزوج الإلكتروني لغللاف التكافؤ : (Valance Shell Electron Pair Repulsion)

1.4.1 مقدمة : إذا أجرينا مسحاً نتبين فيه تركيب المركبات المتكونة بواسطة عناصر كتلة p- في الأبواب المتتالية يتضح لنا أن الكثير من التراكيب معروفة. حتى إذا اعتبرنا عدداً معيناً ثابتاً من المجموعات حول ذرة مركزية ، نجد غالباً أساليب هندسية مختلفة لترتيب هذه المجموعات : مثلاً كيان (مركب) يتناسق خماسي (خمس ذرات حول ذرة المركز) قد يكون ثنائي الهرم المثلاثي (Trigonal bipyramidal) أو هرمي مربع القاعدة (Square pyramidal) (

الطريقة الأبسط والأكثر استخداماً للتنبؤ بالشكل هي طرد الزوج الإلكتروني لغللاف التكافؤ Valance Shell Electron Pair Repulsion (VSEPR) التي طورت في الأصل في الستينات من القرن العشرين وأعاد تطويرها العالم جيلسبي Gillespie إننا نحتاج لمعرفة (أو التنبؤ) الأشكال الجزيئية ، للتنبؤ بالخواص التي تعتمد على الشكل الجزيئي - مثلاً درجات الغليان. معرفة قطبية الرابطة المعتمدة على استخدام مفهوم السالبية الكهربائية أيضاً مهمة.

يوصف شكل الجزيء حسب ترتيب الذرات دون اعتبار لمواقع الأزواج الإلكترونية الوحيدة (غالباً يطلق عليها الأزواج غير الرابطة) مثلاً شكل NH₃ هرمي بالرغم من أن لذرة N أربعة أزواج إلكترونية في غلافها التكافؤ ترتيبها رباعي الأوجه تقريباً)

1.4.2 المبادئ الأساسية لـ VSEPR

المبدأ الأساسي الذي تقوم عليه VSEPR هو : أزواج الإلكترونات في غلاف التكافؤ للذرة المركزية في الجزيء تطرد بعضها البعض وتأخذ مواقع متباعدة من بعضها بأكثر ما يمكن من التباعد . (أما إلكترونات اللب التي يصعب استقطابها فلا يلتفت إليها) بذلك نخلص إلى شكل الجزيء بأنه

نموذج هندسي بسيط من "نقاط على كرة" وأن الأشكال الأساسية التي تأخذها الجزيئات ما بين 2 إلى 6 أزواج إلكترونية على الذرة المركزية موضحة بالجدول (1.1). كي نتنبأ بالشكل الأساسي لجزئ أو أيون ما باستخدام VSEPR علينا إتباع الطريقة الموضحة في المربع (1.1) . من المهم أن نلاحظ أن شكل الجزئ أو الأيون يمكن التنبؤ به دون أن نعرف أي شيء عن الربط في ذلك الجزئ (أنظر 1.5).

الجدول (1.1)
أشكال بعض الجزيئات والأيونات

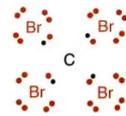
المثال	الشكل	أزواج غير رابطة Nonbonding Pairs	أزواج رابطة Bonding Pairs	عدد الأزواج الإلكترونية حول الذرة المركزية
BeCl ₂	خطي Linear	0	2	2
BF ₃	مثلثي Triangular	0	3	3
SnCl ₂	منثنني Bent	1	2	3
CCl ₄	رباعي الأوجه Tetrahedral	0	4	4
NH ₃	هرمي Pyramidal	1	3	4
H ₂ O	منثنني Bent	2	2	4
PF ₅	ثنائي الهرم المثلثي Trigonal bipyramidal (tbp)	0	5	5
SF ₄ BrF ₄ ⁺	ثنائي الهرم المثلثي الكاذب Pseudo-tbp	1	4	5
BrF ₃	شكل حرف T T-shaped	2	3	5
XeF ₂	خطي Linear	3	2	5
SF ₆ , PF ₆ ⁻	ثماني الأوجه Octahedral	0	6	6
IF ₅	هرم مربع القاعدة Square pyramidal	1	5	6
XeF ₄ IF ₄ ⁻	مربع مستوي Square planar	2	4	6

المربع (1.1): التنبؤ بأشكال الجزيئات والأيونات باستخدام VSEPR

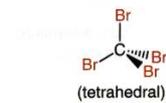
1. ارسم التركيب المبسط للويس للجزيء " Lewis Structure " مع ملاحظة وجود أي روابط ثنائية، ثلاثية، أو تساهمية مشاركة . يجب التعرف على وجود أي شحنة على الذرة المركزية أم لا، في حالة أن توجد شحنة في غير الذرة المركزية يمكن إهمالها.
2. أحسب عدد الإلكترونات على الذرة المركزية معتبراً إياها كذرة محايدة . إذا كانت الذرة في المجموعة 14 فلها 4 إلكترونات تكافؤ وإن كانت في المجموعة 15 فلها 5 إلكترونات تكافؤ وهكذا.
3. أضف إلكترونات واحداً لكل ذرة مرتبطة رابطة سيجما σ مع الذرة المركزية ، و إلكترونين حين الارتباط التساهمي المشترك مع ذرات أخرى .
4. أطرِح إلكترون في حالة وجود كل رابطة باي π مع الذرة المركزية .
5. في حالة امتلاك الذرة المركزية لشحنة موجبة ، أطرِح عدد الإلكترونات المناسب، أو أضف العدد المناسب إذا كانت لها شحنة سالبة.
6. بذلك حصلنا على عدد الأزواج الإلكترونية على الذرة المركزية (في غلافها التكافؤي) - عليه بالرجوع إلى الجدول (1.1)

تكون الزوايا الربط في
رباعي الأوجه
المنتظم 109.5°

تركيب لويس



Shape:



مسألة محلولة (1.3):

السؤال : تتبأ بشكل رابع بروميد الكربون CBr_4 .

الإجابة: الكربون في المجموعة 14 وله 4 إلكترونات تكافؤية ، به 4 روابط σ مع ذرات Br الأربع يكون بذلك أسهامها بـ 4 إلكترونات ، وليس للذرة المركزية شحنة ، عليه لديها الآن 8 إلكترونات أي 4 أزواج . توجد 4 أزواج رابطة و 4 ذرات Br للربط مع الذرة المركزية وبالتالي يكون الشكل رباعي الأوجه المنتظم "Regular tetrahedron "

المربع (1.2): التهجين "Hybridization"

مفهوم التهجين يستخدم لعمل إتحاد أوربتالات ذرية في ذرة لإنشاء أوربتالات مناسبة يكون لها توجه (اتجاهات معينة) فراغي معين . تهجين أوربتال 2s لذرة C مع 3 أوربتالات 2p لنفس الذرة ينشئ 4 أوربتالات هجين "Hybrid orbitals" متكافئة نوع sp^3 يكون توجهها الفراغي ناحية أركان رباعي الأوجه المنتظم " Regular tetrahedron " وعليه ذرة C في CCl_4 تعتبر مهجنة تهجين نوع sp^3 (hybridized) ، وبالمثل بالنسبة لزوايا الربط 120° أو 180° تستخدم لديهما نوع التهجين sp^2 أو sp بينما في حالة ثنائي الهرم المثلي (tpb) يكون نوع التهجين المستخدم sp^3d ، أما ثماني الأوجه Octahedron فتهجين الأوربتالات الست فيه نوع sp^3d^2 ، وبالتالي باستطاعته تسكين الأزواج الإلكترونية التي تحققنا منها في تناولنا لـ VSEPR . يجب أن يوضع الدور الذي يقوم به التهجين في مفهومه الصحيح : فهو وسيلة رياضية لإنشاء أوربتالات ذات توجه فراغي محدد .

1.4.3 الجزيئات المحتوية على أزواج إلكترونية غير رابطة :

الزوج الإلكتروني الرابط Bonding pair يُشَارَك بواسطة ذرتين بينما الزوج الوحيد (Lone pair) يخص ذرة بمفردها . إذن هذا الزوج المنفرد يحتل فراغاً أكبر في الغلاف التكافؤي للذرة التي ينتمي إليها، وله تأثير طردي أكبر على الأزواج الإلكترونية الأخرى لتلك الذرة وعليه وعلى وجه العموم :

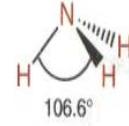
Lone pair – lone pair repulsion > lone pair – bonding pair repulsion > bonding pair – bonding pair repulsion.

لتوضيح هذا الأمر نأخذ المثالين NH_3 و H_2O في المسألة المحلولة (1.4):

مسألة محلولة 1.4 :

السؤال : تتبأ بشكل جزئ الأمونيا.

الإجابة : لـ 5 إلكترونات تكافؤ بـ 3 روابط σ مع الهيدروجين تسهم بـ 3 إلكترونات وعليه يكون مجموع الإلكترونات 8 أي 4 أزواج ، وعليه تتوزع هذه الأزواج على أركان رباعي الأوجه بـ 3 H مرتبطات فيبقى زوج وحيد (غير رابط) وبالتالي يوصف شكل جزئ NH_3 بأنه هرم مثلثي " Trigonal pyramidal . يحتل الزوج الوحيد حجماً (حيزاً) أكبر في غلاف التكافؤ لـ N ولذلك تتضمن الروابط الثلاث نحو بعضها قليلاً منقصة الزاوية H-N-H مما عليه في رباعي الأوجه المنتظم



شكل الأمونيا الذي عُرف عملياً

مسألة محلولة 1.5:

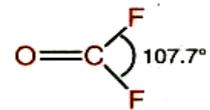
السؤال : تتبأ بشكل الماء.

الإجابة : أيضاً أوكسجين الماء له 4 أزواج إلكترونية في غلاف التكافؤ. شكل جزئ الماء يوصف بأنه منثني ، وبما أن في غلاف الأوكسجين زوجين وحيدتين، فيطردان بعضهما طرداً أكبر قليلاً وبذلك تتضمن الهيدروجينتين ناحية بعضهما قليلاً مما يتسبب عنه نقصان الزاوية H-O-H مما عليه في رباعي الأوجه المنتظم .

شكل جزئ الماء الذي عُرف عملياً

1.4.4 جزيئات بربط متعدد: " Molecules with Multiple Bonds"

تحتوي الرابطة المزدوجة كل من رابطة σ ورابطة π . بالنسبة لـ VSEPR، كلاهما معتبر في نفي الاتجاه ويمكننا أن نعامل كل من الربط المزدوج والربط الثلاثي كـ " زوج إلكتروني سيوبر " واحد تأثيره شبيه بتأثير الزوج الوحيد- كمثال نأخذ الجزئ COF_2 ، سيكون الجزئ مثلثي " Trigonal " غير أن الحيز الأكبر المحتل بالرابطة المزدوجة يجعل ذرتي الفلور تتضمنان وبذلك تنقص الزاوية F-C-F .

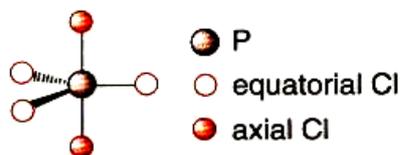


1.4.5 جزيئات بخمس أزواج إلكترونية :

تكون الأركان في رباعي الأوجه أو ثماني الأوجه متشابهه - غير أن هذا الأمر يختلف في حالة ثنائي الهرم المثلي (t.b.p) حيث يكون فيه نوعان من الأركان : قطبي "Axial" و استوائي "Equatorial" - خير

الرابطة القطبية P-Cl طولها 214pm في PCl_5 وهي أطول قليلاً من الرابطة الاستوائية P-Cl 202pm ($1\text{pm}=10^{-12}\text{m}$)

مثال لهذا PCl_5 في طور الغاز كما موضح في الشكل (1.4) والجزء ثنائي الهرم المثلي.



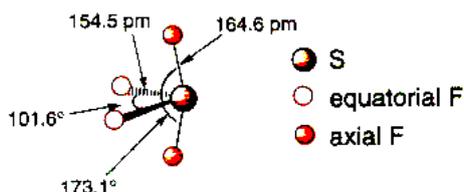
الشكل (1.4): شكل جزيء PCl_5 في طور الغاز موضحاً ذرتي Cl القطبيتين وذرات Cl الثلاث الاستوائية

يترتب على هذا أن الجزيئات المحتوية على 5 أزواج إلكترونات من ضمنها واحد أو أكثر زوج وحيد يترتب عليه الاعتبار بين : إما أن يوضع الزوج الوحيد (أو الأزواج الوحيدة) في المواقع القطبية أو المواقع الاستوائية - غير أنه ، عند اعتبار الطرد المختلف في مثل هذه الكيانات يمكن الوصول إلى النتيجة الآتية : دائماً تتبنى الأزواج الوحيدة أو الروابط المتعددة المواقع الاستوائية في الشكل ثنائي الهرم المثلي نسبة للحيز الأكبر المحتل في غلاف التكافؤ للذرة المركزية . يمكن توضيح ذلك بجزء من : XeF_2 , ClF_3 , BrF^+ , SF_4

مسألة محلولة 1.6 :

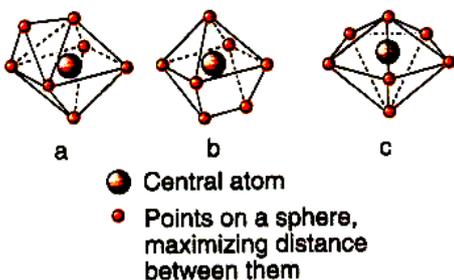
السؤال : تتبأ بشكل SF_4

الإجابة : لـ S 6 إلكترونات تكافؤ وتسهم الأربع F بـ 4 إلكترونات فيصير العدد 10 إلكترونات أي 5 أزواج إلكترونات. حسب المعروف عملياً أن شكل SF_4 شكل " المرجيحة " "See-saw" أحياناً يسمى ثنائي الهرم المثلي الكاذب - Pseudotrigonal bipyramid (الشكل 1.5). تأثير الزوج الوحيد على ذرة الـ S يظهر في ضم ذرات الفلور ناحية بعضها البعض . للجزء SOF_4 شكل شبيه ، حيث ذرة الـ O (بالرابط المزدوج) يحل محل الزوج الإلكتروني الوحيد عند S.



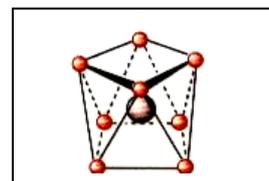
الشكل (1.5): شكل SF_4 في طور الغاز موضحاً ذرات الـ F في المواقع القطبية والاستوائية. تأثير الطرد القوي للزوج الوحيد لدى الموقع الاستوائي واضح.

1.4.6 جزيئات وأيونات بسبع أو أكثر أزواج إلكتروناتية :
 عندما توجد 7 أزواج إلكتروناتية في الغلاف التكافؤي للذرة المركزية يكون
 من الصعب التنبؤ بالشكل . غالباً يتوفر عدد من الترتيبات المختلفة لها نفس
 الطاقات. الأشكال الأكثر أهمية الثلاث المنتظمة هي (a) ثماني الأوجه ذو
 الغطاء " Monocapped Octahedron " (b) المنشور المثلاثي ذو الغطاء
 "Monocapped trigonal prism" و (c) ثنائي الهرم الخماسي
 "Pentagonal bipyramid" كما موضح بالشكل (1.6)



الشكل (1.6) الأشكال المعتادة
 لكيان بسبع أزواج إلكتروناتية (a)
 و (b) و (c) حسب المذكور
 أعلاه

في بعض الحالات لعناصر ثقيلة كتلة p- مثل Se و Te و Br و Bi
 يحتل الزوج الوحيد أوربتال s الأمر الذي لا يؤثر في شكل الكيان - كمثال
 $TeCl_6^{2-}$ لها زوج إلكتروناتية وحيد واحد و 6 ذرات كلور لكنها بالشكل ثماني
 الأوجه المنتظم - أيضاً لنفس السبب كل من BrF_6^- , $SeCl_6^{2-}$.
 نجد أيضاً أن كل من BrF_6^- , $SeCl_6^{2-}$ بشكل ثماني الأوجه المنتظم لنفس
 السبب.



الشكل (1.7) ترتيب
 معكوس المنشور المربعي
 لـ 8 F حول ذرة Xe
 المركزية في الأيون
 XeF_8^{2-} (يمكن عمل
 معكوس المنشور المربعي
 من مكعب بدوران أحد
 أوجهه المربعة 45° .

كمثال لكيان له 8 أزواج إلكتروناتية XeF_8^{2-} وشكله معكوس المنشور
 المربعي " Square Antiprism " كما موضح بالشكل (1.7)

1.4.7 الرنين " Resonance " :

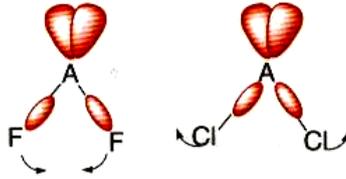
عندما توجد هيتان رنينيتان لجزئ ما أو أيون ، يجب التنبه لذلك قبل
 التنبؤ بزوايا الربط . يمكن توضيح ذلك بأيون كربونات CO_3^{2-} ، لها 6
 إلكترونات (أي 3 أزواج إلكتروناتية) حول ذرة C ولذا فهي مثلثية
 . Trigonal

1.4.9 السالبية الكهربية للذرة: "Atom Electronegativity"

لنعتبر الرابطة A-X بين ذرتي A و X ، كلما تكون X بسالبية كهربية أزيد، يأخذ الزوج الإلكتروني الرابط في إحتلال حيز أقل في غلاف التكافؤ للذرة A . عملياً هذا يعني إذا أخذنا سلسلة ذات علاقة ببعضها من المركبات ، تكون زوايا الربط نوع مثلاً F-A-F أصغر بوضوح من Cl-A-Cl أو Br-A-Br كما مبين بالشكل (1.8) .

(راجع الجزء 1.2)

لا ننسى أيضاً أن الحجم الأكبر لذرة Cl مقارنة بذرة F يسهم في توسيع الزاوية . Cl-A-Cl



الشكل(1.8): تأثير السالبية الكهربية على زاوية الربط

مسألة محلولة (1.8):

السؤال : وضح لماذا تزداد زوايا الربط X-P-X لدى جزيئات السلسلة ذات العلاقة POX₃ من X= Br (104.1°) إلى X=Cl (103.3°) إلى X=F (101.3°) .

الإجابة :

الفلور له أقصى سالبية كهربية في الهالوجينات (أيضاً في الجدول الدوري ككل) ، عليه يجذب إليه الكثافة الإلكترونية في الرابطة P-F بعيداً عن ذرة P ، الطرد الذي يحدث بين أزواج الربط P-F يكون أقل من الطرد لدى الأزواج P-Cl و P-Br وعليه تكون الزاوية F-P-F هي أصغرهم .

مسألة محلولة (1.9):

السؤال : أيهما H₂O أم F₂O تكون فيه زاوية الربط XOX الأكبر؟
الإجابة : F أكبر سالبية كهربية من H وعليه الحيز المحتل بالزوج الرابط O-H في غلاف التكافؤ ل O أكبر وبالتالي زاوية الربط لدى H₂O هي الأكبر .
لكل من CH₄ و CF₄ شكل رباعي الأوجه المنتظم _ إلا أن CF₂H₂ شكله رباعي الأوجه المشوه (Distorted tetrahedron) بزاوية F-C-F أقل

الزاويتان H-O-H و F-O-F في H₂O و F₂O هما 104.5° و 103.1° على التوالي.

مما عليه في H-C-H . بإتباع نفس المنطق في حل المسألتين (1.8) و (1.9) - يكون السبب أن الفلور الأكثر سالبية كهربية يجذب إليه إلكتروني الربط C-F وبذلك يقل الحيز المحتل بواسطتهما في غلاف التكافؤ لذرة الـ C وبالتالي تنقص الزاوية F-C-F .

المربع 1.3 قاعدة بنت Bent's Rule

تنص قاعدة بنت على الآتي : " المبادلات ذوات السالبية الكهربائية الأعلى "تفضل" الأوربتالات التي لديها أقل خاصية s- "s-character" والمبادلات ذوات الكهروموجبية الأكبر "تفضل" الأوربتالات التي لديها أكثر خاصية s-".

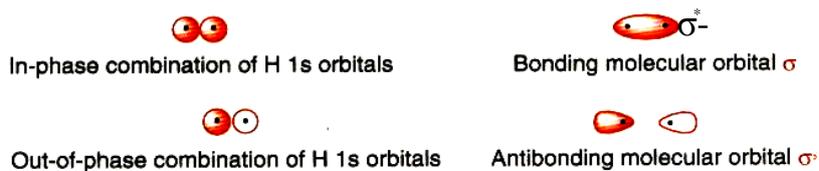
يمكن تفسير زوايا الربط في CH_4 ، CF_4 ، CH_2F_2 باستخدام قاعدة بنت. بينما تستخدم ذرة C في CH_4 أو CF_4 4 أوربتالات نفس نوع التجهين sp^3 في الربط، نجد أنه في CH_2F_2 لا تكون الأربع أوربتالات بنفس القدر من التجهين (غير متشابهة). الرابطين C-F أتيتا من أوربتالين هجينين sp^{3+x} بزيادة بسيطة من الخاصية p- ونقصان بسيط من الخاصية s مقارنة بالهجين sp^3 ، وترتبط ذرتا الـ H بواسطة الهجينين sp^{3-x} بنقصان قليل من الخاصية p- وزيادة بسيطة من الخاصية s- . الزيادة في كمية الخاصية p- في الرابطين C-F تتسبب في نقصان زاوية الربط F-C-F، لأنه من أجل الربط بواسطة أوربتالات p- النقية تنقص زاوية الربط لتصبح 90° .

مع ملاحظة أن أوربتالات p_x ، p_y ، p_z تقع على المحاور x ، y ، z بزاوية 90° بين كل اثنين.

5-1- نظرية الأوربتال الجزيئي: "Molecular Orbital Theory"

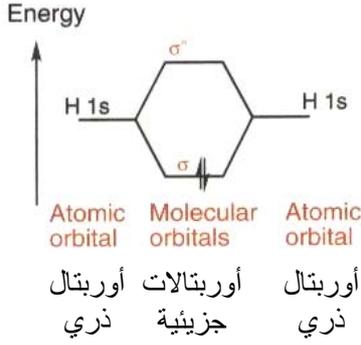
في نظرية الأوربتال الجزيئي، بدلاً عن حصولنا على أوربتالات متمركزة "localized orbitals" لعمل الروابط بين الأزواج الذرية، فإننا ننشئ أوربتالات جزيئية تغطي جميع الذرات المكونة للجزئ - هنا ضيق المساحة لا يسمح إلا بإعطاء ملخص قصير لمعالجة للرابط باستخدام الأوربتالات الجزيئية، وفي هذا الجزء الغرض توضيح تطبيق نظرية الأوربتال الجزيئي لجزيئات المجموعة الرئيسية. ستكون المناقشة موضحة بالشرح لخواص كيانات متنوعة لـ O_2 (مثل O_2^+ ، O_2 ، O_2^- و O_2^{2-}).

ولنبدأ بالنظر إلى جزئ بسيط جداً: ثنائي الهيدروجين H_2 ، لدى كل ذرة H أوربتال 1s ذري "Atomic orbital" (A.O) متوفر من أجل الربط. ويمكنهما أن يدخلوا في تأثير متبادل بينهما عن طريقين، تداخل بناءً في الطور "In phase" يؤدي إلى أوربتال جزيئي رابط نوع σ ، بينما التداخل السلبي خارج الطور "Out-of-phase" يؤدي إلى أوربتال جزيئي مضاد الربط (Antibonding molecular orbital) نوع σ^* كما موضح في الشكل (1.9)، أما الأوربتال الجزيئي الرابط فيكون متعادل حول مركز الجزئ وتوجد زيادة في الكثافة الإلكترونية في المنطقة بين النواتين مقارنة بأوربتالي 1s للهيدروجينتين: إذن هذا الأوربتال الجزيئي الرابط نوع σ له طاقة أدنى من طاقة أوربتال 1s لذرة الهيدروجين. بعكس ذلك الأوربتال الجزيئي نوع مضاد الربط منقص في الكثافة الإلكترونية في المنطقة ما بين النواتين (حين يحتل بالإلكترونات)، ويقع أعلى في الطاقة مقارنة بأوربتالي 1s الذريين.



الشكل (1.9): الأوربتالان الجزيئيان لـ H_2 . النقاط لموقع الأنوية، تهمل في الرسومات القادمة.

والشكل (1.10) يوضح مخطط مستوى الطاقة "Energy level diagram" لجزئ H_2 . الإلكترونان (واحد من كل ذرة H) يحتلان الأوربتال الجزيئي الرابط نوع σ ، ويقابل ذلك الحصول على رابطة منفردة H-H. عندما يضاف إلكترونان آخران إلى H_2 ، يصير الأوربتال الجزيئي مضاد الربط ممتلئاً، وفي هذه الحالة لدينا عدد متساوي من الإلكترونات في الأوربتال الجزيئي الرابط، وفي الأوربتال الجزيئي مضاد الربط وتكون المحصلة عدم الربط. وعليه H_2^{2-} غير مفضلة (غير مستقرة) بالنسبة لنواتجها المفكوك أي أنيوني هيدريد $2H^-$.

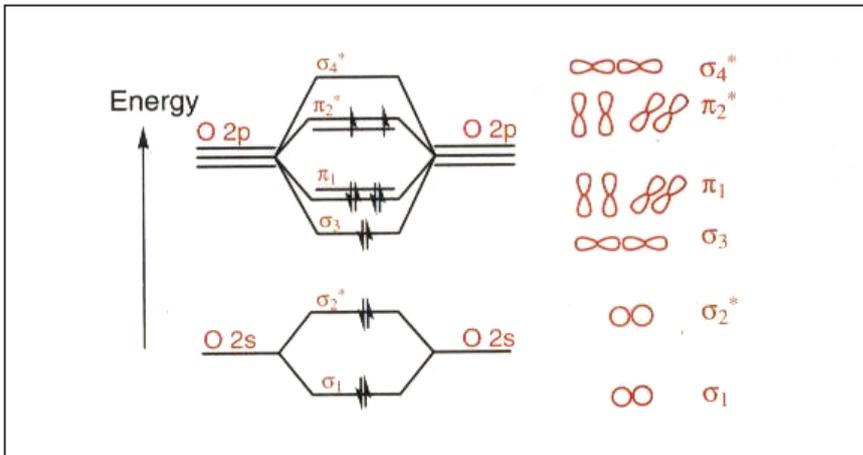


الشكل (1.10): مخطط مستوى الطاقة لـ H_2 .

يعطى الأوربتال الجزيئي مضاد الربط الرمز*

في الجزيء O_2 يكون الأمر أعقد قليلاً بخصوص خطة الأوربتال الجزيئي لأن كل ذرة O لها أوربتالات ذرية $2s$ و $2p$ متوفرة لعمل الربط. مخطط الطاقة للأوربتالات الجزيئية موضح بالشكل (1.11) شبيهاً بـ H_2 ، يتداخل أوربتالا $2s$ الذريين لذرتي الأوكسجين لعمل أوربتالي σ الربط و σ^* مضاد الربط الجزيئيين، أما أوربتالا p_z فيشيران ناحية بعضهما (مع ملاحظة أن محور الجزيء مُعرّف بالمحور Z) ويتداخلان لعمل الأوربتال الجزيئي (σ) الربط (σ) والأوربتال الجزيئي مضاد الربط σ^* . يتداخل أوربتالا p_x لكل ذرة O بطريقة جنب جنب لعمل الأوربتال الربط نوع (π) والأوربتال الجزيئي مضاد الربط نوع (π^*) على التوالي. بنفس الطريقة يتداخل أوربتالا p_y الذريين لعمل الأوربتالين الجزيئيين الربط نوع (π) والمضاد الربط (π^*) وهما مُنحلان (أي بنفس الطاقة) مع الأوربتالين الجزيئيين المشتقين من p_x . يمكن استخدام مخطط الأوربتال الجزيئي في الشكل (1.11) لوصف الربط لكل من O_2^+ ، O_2 ، و O_2^- . كما هو الحال عليه في تعبئة الأوربتالات الذرية نجد نفس النمط بأن تُحْتَل الإلكترونات بدءاً بالأوربتالات الجزيئية بمستويات الطاقة الأدنى وأنه في حالة وجود أوربتالات جزيئية منحلة تتبع قاعدة هوند في التعبئة للحصول على أكبر قدر من البرم المتوازي (إلكترونات منفردة)

الأوربتالات المنحلة هي التي لها نفس الطاقة.



الشكل (1.11): مخطط مستويات الطاقة لجزيء ثنائي الأوكسجين O_2

تعرف رتبة الرابطة بأنها $\frac{1}{2}$ (عدد الإلكترونات في الأوربتالات الجزيئية الرابطة ناقصاً عدد الإلكترونات في الأوربتالات الجزيئية مضادة الربط)

من الواضح أن الأوربتال الجزيئي مضاد الربط (π) يحتوي على O_2^* بالنسبة لـ O_2 وعليه يتوقع أن يكون جزئ "Unpaired electrons" إلكترونين منفردين بارامغناطيسياً، حيث يجذب داخل المجال المغناطيسي، وهذا يتناسب تماماً مع الفيزيائية التي عرفت عملياً بأنها بارامغناطيسية. من المهم أن O_2 خواص نلاحظ أن نظرية الربط التكافؤي ليس بإمكانها تفسير هذه الخاصية بالرغم من $(O=O)$ أنها توصلت إلى الرابطة المزدوجة.

يعتبر هذا إنجازاً رئيسياً لنظرية الأوربتال الجزيئي. من الواضح أنه في حالتها نظرية الأوربتال الجزيئي والربط التكافؤي تتحقق الرابطة المزدوجة (رتبة الرابطة = 2).

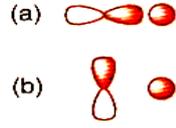
ينقص الكاتيون أو كسجينائيل "Oxygenyl" O_2^+ إلكترونات واحداً عما عليه في ثنائي الأوكسجين O_2 ، ذلك في الأوربتال الجزيئي مضاد الربط π وعليه تكون رتبة الرابطة 2.5. بالمثل، لـ O_2^- و O_2^{2-} إلكترونات واحداً وإلكترونات أكثر على التوالي في الأوربتال الجزيئي مضاد الربط π ولذلك تكون رتبة الرابطة لـ O_2^- و O_2^{2-} 1.5 و 1 على التوالي. يتفق تماماً هذا التنبؤ بخصوص رتبة الرابطة بما وجد عملياً من قياس طول الرابطة فيهما، حيث الرتبة الأكبر متماشية مع الرابطة الأقصر كما موضح بالجدول (1.2). بالمثل كل من O_2^+ ، O_2^- و O_2^{2-} تحتوي على إلكترون منفرد وإلكترونين منفردين وإلكترون منفرد على التوالي وجميعها بارامغناطيسية، بينما O_2^{2-} ديامغناطيسية لعدم وجود إلكترونات منفردة بها.

الجدول (1.2)
أطوال الروابط لكيانات ثنائي الأوكسجين
(راجع الباب الثامن لكيمياء هذه الكيانات).

الكيان	الاسم	رتبة الرابطة	طول الرابطة (pm)
O_2^+	أوكسجينائيل	2.5	112.3
O_2	ثنائي الأوكسجين	2.0	120.7
O_2^-	سيوبر أوكسيد	1.2	128
O_2^{2-}	بيروكسيد	1.0	149

مسألة محلولة (1.10):

السؤال: تحقق من التداخلات الآتية من حيث الربط (bonding)، غير الربط (Non-bonding) أو مضادة الربط: (Anti-bonding).



الإجابة:

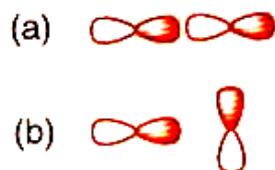
- (a) هذا التداخل نوع داخل الطور "In-phase" (أي بالطرف "End-on") هو تطابق أوربتال s- مع أوربتال p- ولذلك فهو ربط.
- (b) هذا التداخل غير ربطى لأنه بالرغم من وجود تداخل ربطى، في نفس الوقت يُغى بالتداخل مضاد الربط المساوي له (ومعكس له).

ملخص النقاط الرئيسية:

- 1- مجمل كيمياء عناصر المجموعة الرئيسية يمكن تصنيفها باستخدام مبادئ جهد التأين والسالبية الكهربية. العناصر الواقعة لدى اليسار أسفل المجموعة الرئيسية لها خواص فلزية قوية مكونة أكاسيد قاعدية وهايديريدات وهاليدات محايدة. أما اللافلزات في اليمين الأعلى من كتلة p- فلها جهود تأين عالية وألفات إلكترونية عالية أيضاً مكونة أكاسيد حمضية وهايديريدات وهاليدات.
- 2- نظرية VSEPR طريقة بسيطة قوية للتنبؤ بأشكال الجزيئات لكيانات المجموعة الرئيسية. بينما تُستخدَم هذه النظرية للتنبؤ بالأشكال، إلا أنها لا تصف الربط في مركبات المجموعة الرئيسية.
- 3- يمكن استخدام نظرية الأوربتال الجزيئي للتنبؤ بالربط وخواص الكثير من الكيانات، وقد تركز النقاش حول كيانات ثنائي الأوكسجين كمثال.

مسائل:

- 1.1 أي هذه الكيانات يمتلك جهد التأين الأعلى (a) Li أم Be ، (b) N أم O ، (c) C أم N ، (d) Se أم Se^+ ، (e) K أم Rb؟
- 1.2 تتبأ بأشكال الجزيئات والأيونات التالية: (a) SF_6 (b) SeF_2 (c) HCO_3^- (d) $XeOF_4$ (e) PF_3Cl_2 (f) SF_2Cl^+ (g) $[S_2O_4]^{2-}$.
- 1.3 أي من الجزيئات التالية لها زاوية برابط أكبر من 109.5° : (a) SF_2 (b) CF_4 (c) BF_3 (d) PF_3 (e) H_2S ؟
- 1.4 باستخدام مخطط الأوربتال الجزيئي في الشكل (1.9) تتبأ برتبة الرابطة للكيان O_2^{2+} مع أي من جزئ متعارف (معتاد) هو شبيهه إلكترونياً "Isoelectronic".
- 1.5 صنف التداخلات الأوربتالية التالية من حيث: الربط، غير الربط، أومضادة الربط:



(للمراجع والإطلاع المعاون أنظر آخر الكتاب)

الباب الثاني كيمياء الهيدروجين The Chemistry of Hydrogen

الأهداف:

بنهاية هذا الباب ينبغي لك أن تستوعب:

- الوضع المميز للهيدروجين في الجدول الدوري.
- تكوين مختلف أنواع الهيدريدات.
- الربط الهيدروجيني.

مقدمة:

الهيدروجين أبسط عنصر في الجدول الدوري، إلا أن له كيمياء متنوعة جداً. لا ينتمي بالتأكيد لأي مجموعة بمفردها في الجدول الدوري لكن له بنية إلكترونية (s^1) شبيهة بتلك لفلزات الألقاء، ولذلك أحياناً يعرض أعلى مجموعة الألقاء. بابتس تعبير، للهيدروجين ثلاث طرق مختلفة لعمل المركبات

الكيميائية:

- يمكنه فقدان إلكترونه الوحيد ليعمل البروتون H^+ ، الذي ليس له وجود كيميائي بمفرده، لكنه دائماً مُتَدَوَّب "Solvated" ، نسبة لما يمتلك من كثافة شحنة "Charge density".
- يمكنه أن يشارك بالإلكترون خلال عمل الروابط التساهمية مع الكثير من العناصر الأخرى.
- يمكنه أن يكتسب إلكترونات مكوناً أيون الهيدريد H^- الذي له بنية إلكترونية شبيهة إلكترونياً بالغاز النبيل الهيليوم.

1	2	18
H		He
Li	Be	
Na	Mg	
K	Ca	
Rb	Sr	
Cs	Ba	
Fr	Ra	

الأيون ذو كثافة الشحنة العالية هو الذي يتصف بنسبة شحنة إلى نصف قطر عالية (أي حجم صغير أو شحنة عالية).

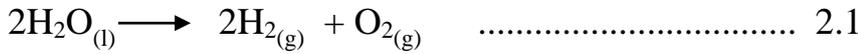
يستخدم لفظ هايدريد بالرجوع لمركبات الهيدروجين التساهمية والبينية وأنيون H^-

2.2 العنصر:

2.2.1 الوجود والتحضير الصناعي:

الهيدروجين أكثر عنصر موجود في العالم انتشاراً، يليه الهيليوم، غير أن ثنائي الهيدروجين الحر (H_2) نشط جداً، ومعظم العنصر يوجد متحداً كيميائياً مع عناصر أخرى خاصة الماء في المحيطات ومعادن هايدراتية "Hydrated" ومركبات عضوية. بالإمكان تحضير H_2 بعدة طرق:

- التحليل الكهربائي إما للماء نفسه (المعادلة 2.1)، أو التحليل الكهربائي لمحلول الملح "Brine" (باستخدام قطب زئبق) فينتقل الكلور كناتج أساسي حيث يحصل على الهيدروجين كناتج جانبي (حسب المعادلة 2.2).



ثم:



- تكرير الهايدروكربونات: "Reforming of hydrocarbons" تتفاعل الهايدروكربونات مع البخار على حفاز نيكل عند حوالي $800^\circ C$ ، مثلاً المعادلة 2.3 في تكرير الميثان. هذه هي الطريقة الصناعية الرئيسية لتحضير الهيدروجين صناعياً.



- التكسير الحراري للهايدروكربونات "Cracking of Hydrocarbons": يتكون الهيدروجين كناتج جانبي عندما تتكسر حرارياً هايدروكربونات كبيرة (الكانات) إلى الكينات أصغر.
- تميؤ "Hydrolysis" هليديد أيوني مثل NaH أو CaH_2

(المعادلة 2.4)



عادة يعرف الخليط H_2 و CO بالغاز المنتج "Synthesis gas" لأنه يستخدم لإنتاج مركبات أخرى مثل الميثان.

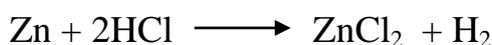
مسألة محلولة 2.1

السؤال: طريقة بديلة لإنتاج الهيدروجين في المعمل هي تفاعل فلزات كهروموجبة مع الأحماض (وأيضاً الماء) أعط مثالين لفلزات تتفاعل بهذه الطريقة، وأكتب المعادلتين للتفاعلين.

الإجابة: فلزات الألقاء (المجموعة 1) والألقاء الأرضية (المجموعة 2) مثل Ba, Sr, Ca تتفاعل مع الماء، مثل:

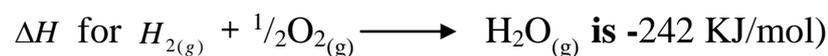


أما الفلزات الأقل نشاطاً مثل Mg و Zn و Sn فإنها تذوب في الأحماض مثل HCl محدثة التفاعل:



مسألة محلولة 2.2

السؤال: كم كمية الطاقة المنتجة عند احتراق 4g من H_2 ؟ (علماً بأن



ما هي الحسنات لاستخدام H_2 كوقود؟

الإجابة: الأربعة جم $\text{H}_2 = 2 \text{ moles}$ ، إذن المنتج من الطاقة $2 \times 242 = 484 \text{ kJ}$ الهيدروجين وقود ثري الطاقة ونتاج الاحتراق ماء فقط، لذلك الهيدروجين وقود جذاب ويجري استخدامه بكثرة في نظم المواصلات عالمياً.

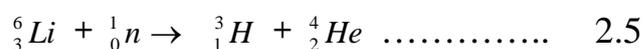
2.2.2 نظائر الهيدروجين (Hydrogen isotopes)

للهدروجين ثلاث نظائر مرصودة في الجدول (2.1)، الغالب هو النظير H غير أن الهيدروجين الطبيعي يحتوي أيضاً حوالي 0.02% ديوتيريوم "Deuterium". النظائر الثلاث شبيهة كيميائياً ما عدا أنها تتفاعل بمعدلات مختلفة، وهذا الاختلاف في المعدل يستغل في إنتاج الديوتيريوم (D_2)، وكمثال التحليل الكهربائي للماء (حسب المعادلة 2.1) حيث غاز الهيدروجين الصاعد غني بـ ^1H وأن الماء المتبقي من التحليل الكهربائي غني بالنظير الأثقل وذي التفاعل الأبطأ وهو D.

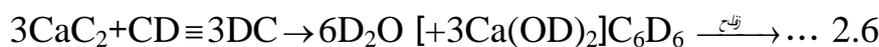
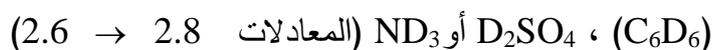
الجدول 2.1 : نظائر الهيدروجين

النظير	الاسم والرمز	عدد البروتونات	عدد النيوترونات	الاستقرار
^1H	بروتيوم أو هيدروجين H	1	0	مستقر
^2H	ديوتيريوم D	1	1	مستقر
^3H	تريتيوم T	1	2	نشط (فترة نصف الحياه 12.26 عاماً)

يتكون التريتيوم بواسطة مهاجمة الأشعة الكونية على النظير ^{14}N في الغلاف الجوي الأعلى، أو في مفاعل نووي، حيث تُهَاجَم Li بالنيوترونات (n) (المعادلة 2.5):

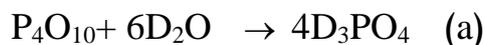


المصادر التجارية المعتادة لكل من D و T هي D_2O و T_2O تنتج المركبات المحتوية على D و T "Deuterated and tritiated compounds" باستخدام تفاعلات مباشرة، مثل تحضير deuterobenzene

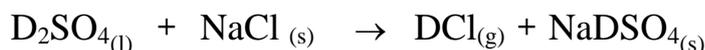


مسألة محلولة 2.3:

السؤال: كيف يمكنك تحضير (a) D_3PO_4 و (b) $\text{DCl}_{(g)}$ بدءاً بـ D_2O ؟
الإجابة:

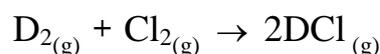


(b) أولاً يحضر D_2SO_4 كما في المعادلة 2.7، ثم



بدلاً عن ذلك - التحليل الكهربائي لـ D_2O يعطى $\text{D}_{2(g)}$ الذي يتفاعل

مع $\text{Cl}_{2(g)}$:



2.3 كيمياء الهيدروجين:

طاقة تفكك الرابطة في H_2 عالية $+436\text{KJ/mol}$ ، ولذلك فهو نسبياً غير نشط عند درجة حرارة الحجرة - غير أنه بوجود حفاز أو عند درجات حرارة عليا (مرتفعة) يكون الهيدروجين نشط جداً مع معظم العناصر. الهيدروجين الذري (المنتج بواسطة التفريغ الكهربائي خلال ضغط منخفض للهيدروجين) يكون نشطاً جداً لأنه قد تمت مقاومة شدة الرابطة H-H بواسطة طريقة غير كيميائية.

الرابطة	بعض طاقات التفكك للمقارنة KJ/mol
C-Cl	242
C-H	414
N-H	391

يتحد الهيدروجين مع النتروجين، والأوكسجين والهالوجينات مباشرة لإعطاء هايدريدات تساهمية (الجزء 2.4.2): غالباً تحتاج هذه التفاعلات إلى مبادرة أي استنفار. الهيدروجين العنصر عامل مختزل جيد ويختزل الكثير من أكاسيد الفلزات إلى الفلز (+ ماء)، ويعمل على هدرجة الكثير من المركبات العضوية غير المشبعة المحتوية على الروابط: $C=C$ و $C\equiv C$ و $C=O$ ليجعلها مشبعة (هايدروكربونات والكحولات).

من التطبيقات الشهيرة الهدرجة الجزئية للزيت النباتي لإعطاء السمن باستخدام النيكل كحفاز.

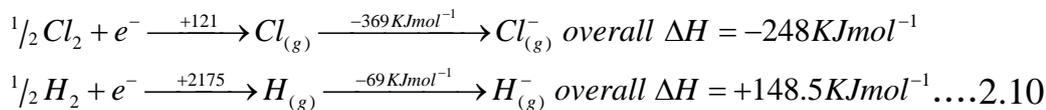
2.4 الهايدريدات Hydrides

الاتحاد الكيميائي لعنصر ما مع الهيدروجين يُكوّن مركبات تعرف بالهايدريدات. على وجه العموم عناصر كتلة p- تعمل هايدريدات تساهمية "Covalent hydrides" أما فلزات كتلة s- (ماعداء Be و Mg) تنتج هايدريدات أيونية "Ionic hydrides" بينما الفلزات الانتقالية واللاتثنيدات تُكوّن هايدريدات فلزية "Metallic hydrides" التي لها مظهر الفلزات ولها توصيلية كهربية، لكن (ليس مثل الفلزات) تكون هشّة. بالعبور خلال الدورة يلاحظ انتقال من الأيونية (مثل NaH) إلى البولمرية التساهمية (مثل AlH_3) إلى الهايدريدات الجزيئية التساهمية (مثل H_2S ، PH_3). مختلف أنواع الهايدريدات ستناقش كل على حدة.

2.4.1 الهايدريدات الأيونية "Ionic Hydrides"

التفاعل لفلزات المجموعتين 1 و 2 مع غاز الهيدروجين يكون هايدريدات لا لون لها محتوية على أيون الهايدريد H^- وله بنية إلكترونية s^2 . عندما تكون السالبة الكهربائية للفلز أقل من حوالي 1.2 بالتالي الهايدريد يكون أيوني. في تكوين الهايدريدات الأيونية يتغمص الهيدروجين كيمياء الهالوجينات التي بدورها تكون ناقصة إلكترون بالنسبة لبنية الغاز النبيل. تكوين الكلوريد Cl

(المعادلة 2.9) مفضل أكثر من تكوين الهيدريد H^- (المعادلة 2.10) نسبة
للألفة الإلكترونية العالية لـ Cl (-369kJ/mol) مقابل H^- (-69kJ/mol)
والرابطة الأضعف Cl-Cl مقارنة بـ H-H.



ليس كمثّل أيونات الهاليد التي تكون مستقرة في الماء نجد أن أيونات الهيدريد
تتمياً بيسر (المعادلة 2.11).

المعادلة (2.11) يمكن
اعتبارها :
 $H_2 \rightarrow H^+ + H^-$



هايدريدات فلزات الألقاء (الجزء 3.7) وأيضاً هايدريدات كل من Ba,
Sr, Ca (من المجموعة 2) (الجزء 2-6-5) و Mg و Be (الجزء 4.6) مواد
بولمرية صلبة. (كيمياء $Li[AlH_4]$ و $Na[BH_4]$ يأتي وصفها في الجزء 5.6).

كيمياء $Na[BH_4]$
و $Li[AlH_4]$ موصوفة
في الجزء 5.6.

2.4.2 الهيدريدات التساهمية "Covalent Hydrides"

يستطيع الهيدروجين عمل روابط تساهمية مع ذرات أخرى بمشاركة
إلكترونه 1s. العناصر ذوات السالبية الكهربية الأقل من 1.5 تعمل هايدريدات
لها أساساً الخاصية التساهمية.

السالبية الكهربية لـ:

$$2.2 = P$$

$$2.5 = S$$

كلاهما يعمل هايدريد

تساهمي.

MgH_2 وسط بين تساهمي

وأبوني.

ZnH_2 و CuH

وسط بين تساهمي وفلزي

يوجد مدى مكتمل لقطبيات الرابطة "Bond polarities" بدءاً حيث
الهيدروجين مستقطب (أي بقطبية) δ^+ مثل (H-S) إلى قطبية δ^- (مثل B-
H أو Ga-H). أهم الهيدريدات التساهمية التي تكونها عناصر كتلة p-
ملخصة في الجدول 2.2. العناصر في المجموعات من 14 إلى 17 تعمل
هايدريدات لها روابط تساهمية (عادية).

الجدول 2.2 الهيدريدات التساهمية المهمة لعناصر كتلة p-

المجموعة	13	14	15	16	17
	B_2H_6	$C_nH_{2n+2}^a$	NH_3	H_2O	HF
		C_nH_{2n}	N_2H_4	H_2O_2	
		C_nH_{2n-2} etc			
	$(AlH_3)_n$	Si_nH_{2n+2} $8 \leq n$	PH_3	H_2S	HCl
			P_2H_4	H_2S_n	
		Ge_nH_{2n+2} $9 \leq n$	AsH_3	H_2Se	HBr
		SnH_4	SbH_3	H_2Te	HI

= الكانات C_nH_{2n+2}
= الكينات C_nH_{2n}
= الكاينات C_nH_{2n-2}

(a) لا يوجد حد لطول السلاسل المتكونة من ذرات الكربون.

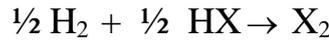
مسألة محلولة 2.4:

السؤال: مستخدماً السالبيات الكهربية (Pb 2.33, Bi و 2.02 و Ga 1.81) تحقق عما إذا كانت الهيدريدات Ga_2H_6 ، BiH_3 و PbH_4 متوقع أن تكون تساهمية.

الإجابة: بالرغم من أن Ga و Bi و Pb فلزات إلا أن السالبيات الكهربية لها أكبر من 1.5، لذلك هايدريداتها بالتأكيد تكون تساهمية. هناك قسم آخر رئيسي من الهيدريدات وهو الهيدريدات مفنقرة الإلكترونات (Electron deficient hydrides) ممثلة بـ B_2H_6 (وهيدريدات أعلى للبورون).

مسألة محلولة 2.5:

السؤال: علل لماذا تصبح انثالبيات التكوين ΔH_f° (KJ/mol) لهاليدات الهيدروجين أكثر موجبة حسب الترتيب:
 $\text{HF} (-273) > \text{HCl} (-92) > \text{HBr} (-36) > \text{HI} (+26.5)$
 الإجابة : انثالي التكوين تختص بالتفاعل:



بالنسبة لـ HF فإن كسر الرابطة القوية H-H (وفي نفس الوقت كسر الرابطة الضعيفة F-F) يُعوَّض بتكوين رابطة قوية جداً H-F، وأنه نزولاً إلى اليود تصير X-X أضعف إلا أن تكوين الرابطة H-X المتزايدة في الضعف (يسبب التطابق الضعيف لأوربتال H، Is صغير الحجم مع أوربتال منتشر كبير الحجم للهالوجين) لا يُمكن تعويض الطاقة الهائلة المطلوبة لفك H-H التي يجب كسرها - لذلك تصبح قيمة ΔH_f° أكثر موجبة عبوراً أسفل المجموعة 17.

تحضير "Synthesis"

يمكن تحضير الهيدريدات التساهمية بعدة طرق:

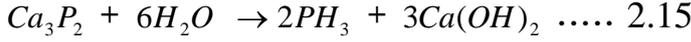
- الاتحاد المباشر بين العنصرين (المعادلة 2.12 و 2.13).



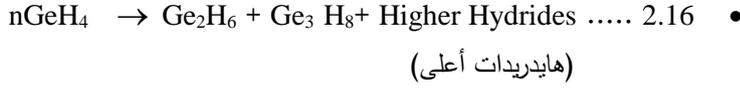
- اختزال هاليد أو أوكسيد (المعادلة 2.14)؛ هذه الطريقة عموماً من أكثر الطرق المطبقة.



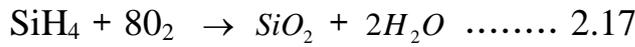
- تميؤ فوسفيد فلز أو كبريد أو سليسيد "Silicide" أو بوريد "boride"، إلخ (مثلاً المعادلة 2.15)



• التحويل من هيدريد فلز إلى هيدريد آخر لنفس الفلز
"Interconversion" مثلاً باستخدام تفرغ كهربي (مثلاً
المعادلة 2.16).



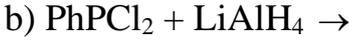
عموماً هيدريدات عناصر كتلة p- عوامل مختزلة؛ بعضها (مثل SiH_4) يحترق ذاتياً في الهواء (مثلاً المعادلة 2017)، بينما أخريات مثل CH_4 تحتاج إلى شرارة لتبدأ التفاعل (المعادلة 218).



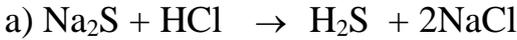
العامل المختزل يسهل أكسدته وهذه هي العملية التي تحدث في المعادلتين 2.17 و 2.18.

مسألة محلولة 2.6:

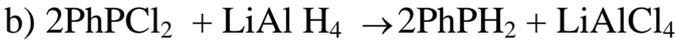
السؤال: أوزن التفاعلين الآتيين المكونين لهيدريدات:



الإجابة:



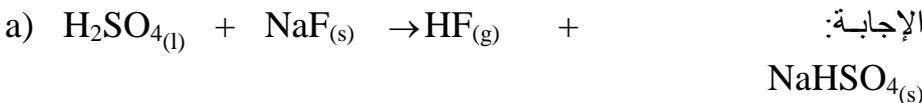
(مع ملاحظة أن H_2S حامض أضعف من حامض HCl)



($PhPCl_2$ مشتق عضوي من PCl_3)

مسألة محلولة 2.7

السؤال: كيف يمكنك تحضير الهيدريدين الآتيين: (a) HF و (b) SeH_2 ؟



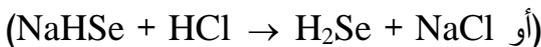
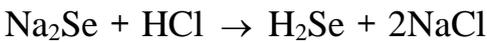
الإجابة:

بدلاً عن ذلك يمكن استخدام التفاعل (المتفجر) بين H_2 و F_2 .

(b) لا يتفاعل H_2 مع العنصر Se لذلك يجب استخدام طريقة غير مباشرة:



(أو: $Se + NaBH_4 \rightarrow NaHSe$) ثم:



كل من Na و $NaBH_4$ عامل مختزل

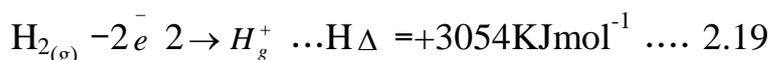
2.4.3 الهيدريدات الفلزية (البيئية)

"Metallic (Interstitial) Hydrides"

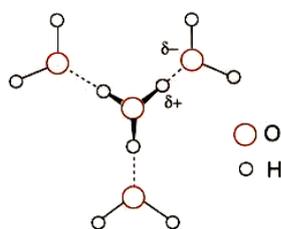
هناك عدد من الفلزات الانتقالية واللانثيدات واللاكتيدات التي باستطاعتها امتصاص الهيدروجين بدرجات متفاوتة لتعطي هايدريدات فلزية لها الكثير من خواص الفلزات مثل القساوة والتوصيل والبريق أو اللعان، والمعروف أن هذه الهايدريدات غير تناسبية (Nonstoichiometric) بتكوين مثل $PdH_{0.6}$ و $VH_{1.6}$ بوجود الهيدروجين في مواقع رباعي الأوجه (بينية "Interstices") حيث نوع الشبكة البلورية نوع الشبكة "Close – packed metal lattice" للفلز منضمة الحزم (أي التستيف). بإمكان هايدريدات اللانثيدات أيضاً امتصاص ذرات الهيدروجين في مواقع ثماني الأوجه معطية بذلك أطوار MH_3 أيونية "Ionic MH_3 phases".

2.5 مركبات محتوية على هيدروجين شكلياً ك H^+ :

بإمكان الهيدروجين عمل مركبات عن طريق فقدانه لإلكترونه الوحيد معطياً الأيون H^+ . تحويل H_2 إلى بروتونات في طور الغاز يحتاج إلى طاقة هائلة (المعادلة 2.19).



عندما يتولد بروتون في محلول مائي، يتمذوب بالماء فيعمل أيون هايدروكسونيوم H_3O^+ أيون Hydroxonium أحياناً ينطق هايدرونيوم وأكسونيوم. يحمل هذا الأيون شحنة جزئية موجبة ولذلك يصير متذوب أكثر بجزيئات الماء من خضم المذيب. يمكن الكتابة بالتقريب للصيغة الكيميائية للبروتون المذاب في الماء بأنها $[H_3O_4(H_2O)_3]^+$ أو $[H_9O_4]^+$ بالتركيب الموضح في الشكل (2.1) حيث كل ذرة H في H_3O^+ تكون مرتبطة هيدروجينياً (الجزء 2.6) بذرة O لجزئ ماء.



الشكل (2.1): تركيب $H_9O_4^+$

2.6 الرابطة الهيدروجينية "The Hydrogen Bond"

2.6.1 الصفات العامة:

عندما يرتبط الهيدروجين بالعناصر ذوات السالبية الكهربية العالية، Cl, F, O أو N يحدث تأثير متبادل ثانوي - رابطة هيدروجينية - بين ذرة الهيدروجين ذات الشحنة الموجبة الجزئية لجزئ ما والذرة ذات الشحنة السالبة الجزئية.

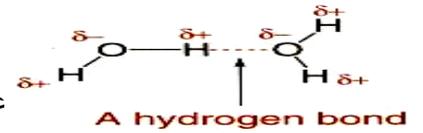
هذا التأثير للربط الهيدروجيني يختص به الهيدروجين (وليس لعناصر أخرى كهروموجبة) بسبب صغر حجم الهيدروجين وعدم وجود أغلفة إلكترونية داخلية بإمكانها حجب النواة.

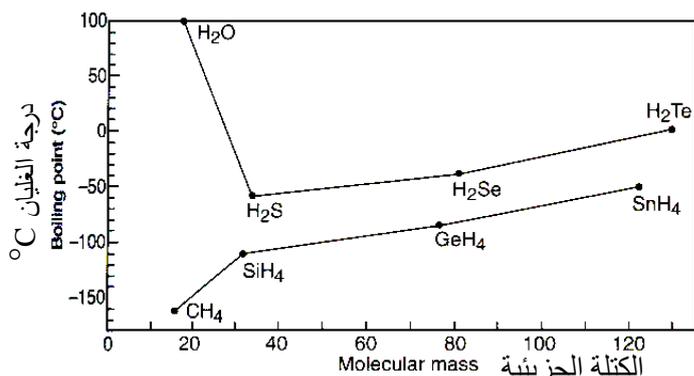
يتضح جلياً الربط الهيدروجيني عند مقارنة درجات الغليان لهيدريدات عناصر المجموعة 16 (EH₂) مع هايدريدات عناصر المجموعة 14 (EH₄) الموضحة في الشكل (2.2). يلاحظ بالنسبة لمركبات (EH₄) ازدياد درجة الغليان مع ازدياد الكتلة المولارية النسبية "Relative molar mass" (ذلك بسبب ازدياد قوى فاندرفال Van der Waals forces). ويلاحظ نفس الميل بالنسبة لـ H₂S ، H₂Ce و H₂Te - غير أن درجة غليان الماء تعتبر شاذة من ناحية علوها، وذلك بسبب الربط الهيدروجيني الممتد (الجزء 2.6.2)، أما في H₂S فلا يحدث الربط الهيدروجيني بأي قدر مهم وكذلك الأمر بالنسبة للهايدريدات الأثقل.

نجد نفس الميل بالنسبة لثنائي هايدريدات المجموعة 16 ويتضح ذلك عند فحص الآتي:

- درجات الغليان لهيدريدات المجموعة 15 (NH₃ و SbH₃) وهايدريدات المجموعة 17 (HF إلى HI).
- خواص أخرى تتأثر بالربط ما بين الجزيئات (Intermolecular bonding) في حالتها السائل والصلب مثل الحرارة الكامنة للتبخير والحرارة الكامنة للانصهار ودرجات الانصهار.

رابطة هيدروجينية بين جزيئي الماء





الشكل (2.2): درجات الغليان لبعض الهيدريدات التساهمية لكثافة p.

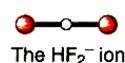
2.6.2 بعض الأمثلة لكيانات مرتبطة برابطة هيدروجينية:

الماء مثال مهم لمادة لها حقاً ربط هيدروجيني في هيئتي السيولة والصلابة؛ بافتراض عدم الربط الهيدروجيني تقدر درجة غليان الماء بحوالي -75°C وعليه لا تقوم للحياة كما نعرفها قائمة. في حالة الثلج، تنهمك ذرات الهيدروجين والأكسجين في عمل ربط هيدروجيني مكثف وموجه حيث ترتبط كل ذرة O بأربع ذرات H مما ينتج عنه تركيب مفتوح (أنظر الشكل 10.1). أما الماء فله شبكة من الربط الهيدروجيني أقل كثافة لكن أكثر تعقيداً وديناميكية مقارنة بالثلج، حيث تنتقل البروتونات بسرعة بين جزيئات الماء المرجع (2).

يحدث في المركبات المحتوية على روابط H-F ربط هيدروجيني مكثف. لفوريد الهيدروجين (HF) سلسلة متعرجة "zig-zag chain" بوليمرية وسنتناول هذا التركيب بتفصيل في الجزء 9.4. يوجد في الأنيون HF_2^- المتكون بإضافة فلوريد إلى HF (المعادلة 2.20) يوجد فيه روابط هيدروجينية متماثلة



لفلوريد الأمونيوم تركيب مخالف لبقية هاليدات الأمونيوم وله تركيب مفتوح جداً في الصلب، بسبب التوجيه الفراغي الحادث من ربط هيدروجيني (H...F) (الشكل 2.3).



الشكل (2.3): تأثيرات

متبادلة للربط الهيدروجيني الحادث بين F^- و NH_4^+ في NH_4F الصلب.

مسألة محلولة 2.8:

السؤال: يتفاعل KF مع HF اللامائي ليكون مادة تكوينها $KF \cdot 2HF$ ، ناقش التركيب المحتمل لهذا المركب.

الإجابة: يكون الرابطة الهيدروجيني قوياً جداً في المنظومة H-F. إضافة أيون فلوريد إلى جزيئين HF يعطي الأيون $H_2F_3^-$ الذي له التركيب $[F \cdots H \cdots F \cdots H \cdots F]$.

2.6.3 مقدار وأهمية الرابطة الهيدروجيني:

بصفة عامة تقع إنتالبيات الرابطة الهيدروجيني في المدى بين 4 + إلى 40 KJ/mol، ولذلك فهي نسبياً ضعيفة مقارنة بالرابطة التساهمية العادية (مثل انتالبي الرابطة H-Cl +431 KJ/mol). بالرغم من ذلك إذا قورنت بقوى فاندرقال الضعيفة الحادثة بين جميع الجزيئات، نجد أن الروابط الهيدروجينية قوية نسبياً؛ وعليه فهي مهمة للغاية في تحديد التركيب في الكثير من المواد، ومن الأمثلة الأصلية التراكييب المعقدة القائم عليها الثلج، وأيضاً التأثيرات المتبادلة للرابطة الهيدروجيني المسئول عن تركيب الحلزون المزدوج (Double helix structure) لـDNA، والتراكييب والنشاطية لبروتينات وإنزيمات مهمة حيوياً.

مسألة محلولة 2.9:

السؤال: المعروف أن جوانين (guanine) وسائتوزين (cytosine) الموجودان في تركيب DNA قاعدتان مكملتان (Complementary bases) ويكونان روابط هيدروجينية قوية جداً كل منهما - ارسم الروابط الهيدروجينية التكميلية المتكونة بين جوانين وسائتوزين.

ملخص النقاط الرئيسية:

1- يحتل الهيدروجين موقعاً مميزاً في الجدول الدوري، مكوناً مركبات مع معظم العناصر.

2- يتفاعل الهيدروجين مع العناصر ذوات جهد التأين المنخفض وأيضاً السالبة الكهربية المنخفضة (الفلزات) ليعطي الهيدريدات الأيونية، ومع العناصر ذوات السالبة الكهربية الأعلى (معظم العناصر الأخرى) معطياً هيدريدات تساهمية.

3- تحتوي الهيدريدات الحمضية (HX) والأكاسيد المحايدة (H_2O و H_2O_2) على روابط قطبية $H\delta^+X\delta^-$ ، وصفة مميزة تختص بها كيمياء مركبات الهيدروجين هي عمل الروابط الهيدروجينية حين ارتباطه بالعناصر الأكثر كهروسالبية (F، O، Cl و N).

مسائل:

2.1 ما هي حالات الأكسدة للهيدروجين في المركبات؟ أعط أمثلة.

2.2 تعرف على العنصر X في كل من الآتي:

(a) يعمل X هايدريد HX يكون غير مستقر تجاه الحرارة (أي عند التسخين).

(b) يعمل X هايدريد XH_4 ، X_2H_4 ، X_2H_2 تحترق في الهواء لتعطي أوكسيد (غاز) (وماء).

(c) يعمل X هايدريد معقد $[XH_4]Li$ يكون مستقراً استقراراً شديداً في الماء.

(d) يعمل X هايدريد XH_2 غير سام وهو سائل عند درجة حرارة الحجرة.

2.3 وضح عما إذا كانت الهيدريدات الآتية أيونية أم تساهمية:

(a) CsH، (b) PH_3 ، (c) B_2H_6 ، (d) $NaBH_4$ ، (e) HCl علماً

بأن السالبيات الكهربية:

Cs (0.79)، P (2.2)، B (2.0)، Cl (3.16).

2.4 هل تتوقع أن يكون لـ H_2S_2 درجة غليان أعلى أم أقل من H_2O_2 ؟

(للمراجع والإطلاع المعاون أنظر آخر الكتاب)

الباب الثالث

عناصر المجموعة 1 (فلزات الأقلء أو الفلزات القلوية):

Fr, Cs, Rb, K, Na, Li
Francium Caesium Rubidium Potassium Sodium Lithium.

الأهداف:

بنهاية هذا الباب تكون قد استوعبت:

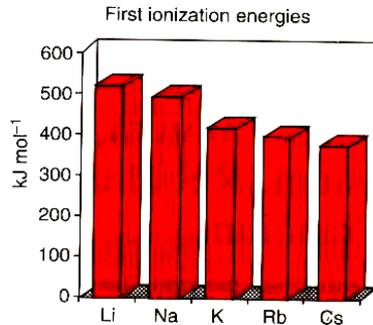
تطغى الكاتيونات M^+ في مجمل كيمياء هذه المجموعة.

- النشاطية العالية (الخواص الاختزالية) لهذه الفلزات.
- تكوين الأكاسيد والهيدروكسيدات القاعدية.
- التشابهات في كيمياء ليثيوم وماغنسيوم.

1	2
H	
Li	Be
Na	Mg
K	Ca
Rb	Sr
Cs	Ba
Fr	Ra

3.1 مقدمة ومسح لحالة الأكسدة:

يطغى في كيمياء فلزات الأقلء الميل لفقد الإلكترون الوحيد في أوربتال s وبذلك تصل البنية الإلكترونية بنية الغاز النبيل. لها جهود التأين الأولى منخفضة أما جهود التأين الثانية عالية جداً ولذلك السمة الطاغية في كيميائها تكوين الكاتيونات M^+ . النزول أسفل المجموعة يصطحب بنقصان جهد التأين الأول نسبة لأن الإلكترون ns يصير بعيداً عن النواة (الشكل 3.1). تكون قيمتا جهدي التأين لكل من Rb و Cs أكبر مما هو متوقع لهما لأن بهما غلاف (أو أغلفة) d-داخلية وممتلئة فتسبب حجاً ضعيفاً نسبياً يقع على الإلكترون ns الخارجي. هناك ما يدل أن باستطاعة السيزيوم أن يأخذ حالة أكسدة أعلى (+3) (حسب المرجع 1) بالرغم من عدم حصول مركبات ثبت فصلها بالفعل.



الشكل (3.1): جهود التأين الأولى لفلزات المجموعة 1.

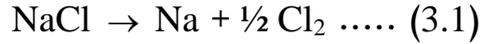
نجد في عناصر المجموعة 1 اختلافاً قليلاً في كيميائها هو الأقل مقارنة بما نجده من اختلاف في كيمياء عناصر أي من المجموعات الرئيسية الأخرى،

ذلك بالرغم مما لديها من الميول الواضحة في درجة التمدد (Solvation) وتكوين المعقدات (الأمر الأهم بالنسبة لأيون Li^+ الصغير) وأيضاً في استقرار مركبات معينة، مثل الكربونات والنترات (الجزء 3.4).

3.2 العناصر:

الصوديوم أكثر فلزات الأقلية انتشاراً، فنجد في هيئة رسوبيات شائعة تحت الأرض كمركب كلوريد الصوديوم. يحتوي ماء البحر على تركيز عالي (10,800pp) من أيون Na^+ و 390ppm من أيون K^+ . جميع نظائر فرانسيوم ومشعة، ويتكون طبيعياً بكميات إثرية بواسطة النفث الإشعاعي للأكتينيوم (Ac).

تعتبر الكلوريدات MCl المركبات التجارية المعتادة، وتصنع أيضاً كربونات الليثيوم بكميات كبيرة. فلزا ليثيوم وصوديوم يحصل عليهما بالتحليل الكهربائي لمصهري $LiCl$ و $NaCl$ (المعادلة 3.1).



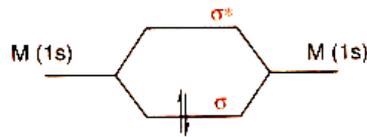
أما البوتاسيوم فيمكن الحصول عليه باختزال KCl بالصوديوم البخار عند $850^\circ C$ (المعادلة 3.2).



تتبلور فلزات الأقلية بشبكات مكعبية مركزية الجسم (Body centered cubic lattices).

مسألة محلولة 3.1:

السؤال: تكون فلزات الأقلية في طور الغاز الثنائيات (M_2 Dimers). ارسم مخططاً بسيطاً للأوربتالات الجزيئية لـ M_2 جزيء ثنائي الذرة. الإجابة: للفلزات الأقلية بمثل الهيدروجين أوربتال ns يحتوي على إلكترون واحد. تطابق هذين الأوربتالين يعطي أوربتالين جزيئيين نوع σ^- (سيجما) أحدهما σ^- رابط والآخر σ^+ مضاد الربط.



مخطط أوربتالات جزيئية لـ M_2

الشكل (3.2): الشبكة البلورية مركزية الجسم لفلزات الأقلية.

وكل ذرة M توفر إلكترونًا فيحتل الزوج الإلكتروني الأوربتال الجزيئي الرابط σ -
(فارغ). محصلة الرابطة واحد.
(أنظر الجزء 1.5 عن نظرية الأوربتال الجزيئي)

أنظر الجزء 1.5 عن
نظرية الأوربتال
الجزيئي.

3.3 كيمياء فلزات الألقلاء:

جميع فلزات الألقلاء نشطة جداً كيميائياً، فتتخذ بيسر مع معظم
العناصر الأخرى وغالباً يصطبب التفاعل بانفجار. معظم إن لم يكن كل
المشتقات أيونية إلا بعض مركبات ليثيوم (خاصة مركبات ليثيوم العضوية) لها
خاصية تساهمية معتبرة. الفلزات نفسها عوامل مختزلة قوية. لعنصر ليثيوم أكبر
جهد ردكسي (راجع الجدول 3.1) ويعزي ذلك لما له من طاقة إمارة
(Hydration energy) عالية جداً (المربع 3.1) من ضمن كاتيونات فلزات
المجموعة 1. غير أنه بالحديث عن النشاطية المطلقة نجد أن الفلزات تزداد في
نشاطيتها نزولاً إلى أسفل في المجموعة.

يسود كيمياء المجموعة 1 عمل
الكاتيونات أحادية التكافؤ.

الجدول 3.1: الجهود الردكسية القياسية لفلزات الألقلاء

"Standard redox potentials"

قيمة E° (V)	المعادلة
- 3.05	$\text{Li}^+ + e^- \rightleftharpoons \text{Li}$
- 2.71	$\text{Na}^+ + e^- \rightleftharpoons \text{Na}$
- 2.94	$\text{K}^+ + e^- \rightleftharpoons \text{K}$
- 2.94	$\text{Rb}^+ + e^- \rightleftharpoons \text{Rb}$
- 3.02	$\text{Cs}^+ + e^- \rightleftharpoons \text{Cs}$

3.4 الأملاح البسيطة لفلزات الألقلاء:

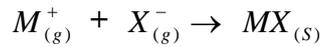
تميل أملاح فلزات الألقلاء للذوبان الشديد في الماء وخاصة أملاح ليثيوم
وصوديوم ذلك مع وجود أملاح قليلة للبيوتاسيوم والروبيديوم والسيزيوم غير
الذائبة، ويصعب إذابة LiF و Li_2CO_3 في الماء. تعتمد ذوبانية ملح ما على
طاقتين مضادتين ونمطياً عاليتين (أي هما مثال للطاقة العالية) هما: طاقة
الشبكة البلورية "Lattice energy" (هي التي تمسك الصلب مضموماً)
وطاقة الإمارة "Hydration energy" للأيونات (هي التي تجعل الصلب

يميل للإذابة). فيما يلي بعض أملاح K و Rb و Cs غير الذائبة: الكلورات
(VII) (أي بيركلورات (Perchlorate):

M [ClO₄] chlorate (VII) (perchlorate)
M₂ [PtCl₆] hexachloroplatinate (IV)
M₂[SiF₆] hexafluorosilicate
M [BPh₄] tetraphenylborate

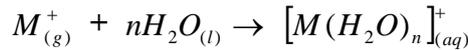
المربع 3.1 طاقة الشبكة البلورية وطاقة الإماهة:

طاقة الشبكة البلورية (U) لمخ ما MX تخص العملية:



وتتناسب مع $Z^{+}Z^{-}/r$ ، حيث Z^{+} و Z^{-} هما الشحنتان على الكاتيون والآنيون على التوالي، و r مجموع نصفي قطري الكاتيون والآنيون (أي المسافة بين الأيونين) كلما كانت طاقة الشبكة البلورية عالية لصلب أيوني كلما كانت درجة انصهاره عالية.

أما طاقة الإماهة فتختص بالعملية:



عموماً تبلغ طاقتا الشبكة البلورية والإماهة أقصاها حين يكون الكاتيون والآنيون معاً صغيرين، نجد أن LiF في الحد الأدنى من الذوبانية بالنسبة لفلوريدات الألقلاء لأن له طاقة شبكة بلورية عالية جداً. بالنسبة للقلّة من أملاح فلزات الألقلاء الأثقل غير الذائبة، تعتبر طاقة الشبكة البلورية أعلى مقارنة بطاقة الإماهة المنخفضة نسبياً لهذه للكاتيونات الأكبر (M^{+}) مما يتسبب في مذوبية أضعف لها.

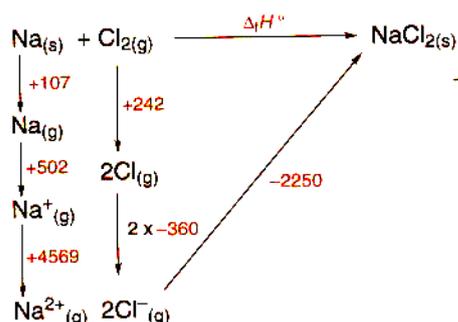
مسألة محلولة 3.2

السؤال: باستخدامك للبيانات الكيميائية الحرارية أدناه، أحسب انثالي التكوين القياسية (ΔH_f°) لـ NaCl₂ ، وعلق عن العوامل التي تجعل منه مركباً غير مستقر.

$\Delta H_f^\circ (KJmol^{-1})$	العملية:
+107	$Na_{(s)} \rightarrow Na_{(g)}$
+502	$Na_{(g)} \rightarrow Na_{(g)} + e^-$
+4569	$Na_{(g)} \rightarrow Na_{(g)} + e^-$
+242	$Cl_{2(g)} \rightarrow 2Cl_{(g)}$
-360	$Cl_{(g)} + e^- \rightarrow Cl_{(g)}^-$

طاقنا الشبكة البلورية المحسوبة لكل من $NaCl$ و $NaCl_2$ $-760kJmol^{-1}$ و -
 $2250KJmol^{-1}$ على التوالي.

الإجابة: أنشاء دورة بورن/ هابر (Born – Haber cycle) الديناميكية
الحرارية بحيث يبقى المجهول الوحيد هو ΔH_f°



وبناءً على ذلك:

$$\Delta H_f^\circ = 107 + 502 + 4569 - 242 - 720 - 2250 = + 2450 \text{ KJ mol}^{-1}$$

بهذه الكمية العالية من الطاقة ΔH_f° بالموجب يكون من الواضح أن المركب
غير مستقر.

إن العامل الأساسي في ألابد من تكوين الأيونات M^+ لفلزات الأفلء
هو جهد التآني فائق العلو (هو للصوديوم 4569 KJmol^{-1}) الأمر الذي لا

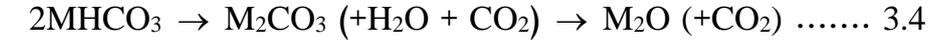
يمكن تعويضه بطاقة الشبكة البلورية مثلاً $NaCl_2$ مقارنة بـ $NaCl$

تتفاعل الفلزات مع الماء، الليثيوم نسبياً بطيء، لكن إلى أسفل المجموعة
يزداد التفاعل عنفاً معطياً الهيدروكسيد والهيدروجين (المعادلة 3.3).



الهيدروكسيدات مفيدة ويبدأ بها في تحضير أملاح أخرى عن طريق
محايدة "neutralization" للأحماض المناسبة. والهيدروكسيدات تمتص

CO₂ مكونة كربونات فلز الأفلء M₂CO₃ أو (جميعها ما عدا الليثيوم) البيكربونات MHCO₃، وتتحلل البيكربونات بفعل الحرارة لتعطي الكربونات التي بدورها تتحلل بزيادة الحرارة [تسخين أشد لتعطي الأوكسيد CO₂ (المعادلة 3.4)].



كذلك تتحلل النترات MNO₃ (حيث Na=M ، K ، Rb ، Cs) إلى النتريت عند التسخين (المعادلة 3.5)، بينما نقيضاً لذلك تتحلل نترات ليثيوم إلى Li₂O

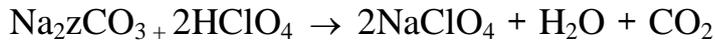


مسألة محلولة 3.3

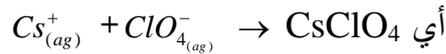
السؤال: كيف تحضر المركبين الآتيين: (a) NaClO₄ بدءاً بـ Na₂CO₃، (b) CsClO₄؟

الإجابة:

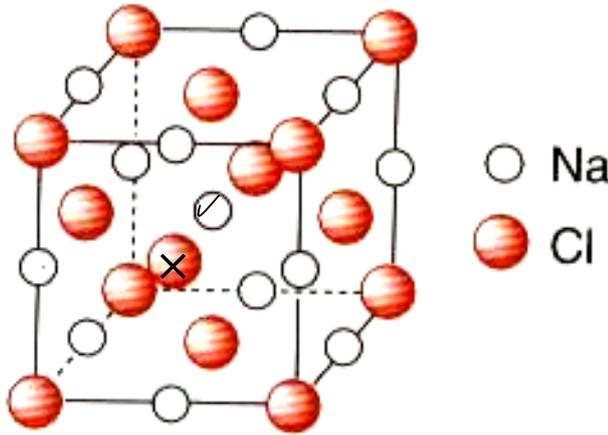
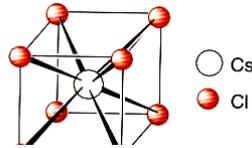
(a) يفاعل Na₂CO₃ مع حامض كلوريك [V11] "Chloric(V11) acid" HClO₄.



(b) المعروف أن Cs ClO₄ صعب الذوبان في الماء، ولذلك فإن إضافة أي ملح كلورات (VII) ["Chlorate (V11) salt"] (مثلاً NaClO₄) إلى أي ملح سيزيوم ذائب (مثلاً CsCl) يرسب CsClO₄:



هاليدات فلزات الأقلء من المركبات الشهيرة. تتبلور الهاليدات: CsCl و CsBr و CsI بنفس التركيب (أي نوع كلوريد السيزيوم) (الشكل 3.3) بينما بقية الهاليدات تتبلور بتركيب كلوريد الصوديوم (الشكل 3.4).
 في تركيب CsCl كل من الكاتيون والآنيون يتناسق 8 بينما في تركيب NaCl هما يتناسق 6. كل من نوعي التركيبين لـ CsCl و NaCl مهم، والكثير من المركبات الأيونية تتبنى هذين النوعين بنسبة 1:1 كاتيون إلى أنيون.



في تركيب CsCl كل Cl^- نصيبتها من حجم وحدة الخلية $\frac{1}{8}$ Unit cell (وحدة الخلية مبنية في الشكل 3.3 وعليه يوجد كاتيون واحد بواقع كل أنيون).

الشكل (3.3): تركيب CsCl كل Cl^- أيون تحاط بمكعب من أيونات Cs^+ من قبل وحدات الخلايا المجاورة.

الشكل (3.4): تركيب NaCl، التركيب مشتق من المكعب مركزي الوجه "Face-centered cube" لأنيونات Cl^- بكاتيونات Na^+ في جميع الثقوب ثمانية الأوجه (octahedral holes). (لاحظ Na^+ بالعلامة ✓ موجودة في مركز المكعب و Cl^- بالعلامة × موجودة في مركز الوجه الأمامي للمكعب).

المربع 3.2:

التنبؤ بالتركيب باستخدام قواعد النسبة النصف القطرية "Radius ratio rules" التركيب الذي يتبناه ملح ما M^+X^- يمكن التنبؤ به باعتبار الحجمين نسبياً للكاتيون (نق r_+) والآنيون (نق r_-) فيما يسمى قواعد النسبة النصف القطرية:

نوع التركيب

$$\frac{r_+}{r_-}$$

من 0.225 إلى 0.414 ZnS (سفالرايت Sphalerite)؛ الجزء 11.5 والشكل (11.1)

من 0.414 إلى 0.732 NaCl (الشكل 3.4).

> 0.732 CsCl (الشكل 3.3).

توفر قواعد النسبة النصف القطرية وسيلة (بصفة عامة ومعقولة) لتقدير التركيب المحتمل تبنيه للصلب الأيوني، لكنها تعطي تنبؤاً خطأً عندما:

- يوجد ربط تساهمي معتبر.
- تكون النسبة النصف القطرية قريبة من الحد.

- لا يعرف نصف القطر بدقة؛ تختلف قيم أنصاف الأقطار حسب عدد التناسق (أي كم عدد أقرب جيران من الأيونات) للأيون.

مسألة محلولة 3.4

السؤال: اعتبر أنصاف الأقطار الأيونية الآتية (pm) $[Li^+74 ; Cs^+ 167]$ ، $[F^-133 ; I^-220]$ تنبأ بنوع التركيب الذي يتبناه كل من ملحي الأقلء: LiF (b) ، CsI (a)

الإجابة: CsI (a): له نسبة نصف قطرية $\frac{176}{220} = 0.76$ وعليه له تركيب CsCl . CsI (b): له نسبة نصف قطرية $\frac{74}{133} = \frac{r+}{r-}$ وعليه له تركيب NaCl.

3.5 المركبات مع الأوكسجين ومع الكبريت:

النواتج المتكونة لفلزات الأقلء عند احتراقها في الهواء وألأوكسجين تختلف حسب الفلز: تتكون ثلاث أنيونات محتوية على الأوكسجين مختلفة وبالإمكان التمييز بينها بمعرفة النواتج المتكونة بالتميو (تفاعلها مع الماء) (الجدول 3.2).

الجدول 3.2 نواتج احتراق فلزات الأقلء في الهواء والنواتج بعد تميؤ الأكاسيد المتكونة

الفلز	الأوكسيد	الأنيون	نواتج التميؤ للأوكسيد
Li	Li_2O	O^{2-} (oxide)	OH^-
Na	$Na_2O_2 + Na_2O$	(peroxide) O_2^{2-}	OH^- , H_2O_2
K, Rb, Cs	MO_2	(superoxide) O_2^-	OH^- , H_2O_2, O_2

لا يُكوّن الليثيوم سيوبر أوكسيد ويمكنه عمل البيروكسيد (Li_2O_2) يتكون بتفاعل LiOH مع H_2O_2) لكن البيروكسيد غير مستقر يتحلل إلى Li_2O وأوكسجين. نزولاً أسفل المجموعة نجد أن السيوبر أوكسيدات والبيروكسيدات تصيح مستقرة أكثر - هذا مثال آخر للاستقرار المسبب بأيون كبير بواسطة كاتيون كبير (قارن النترات والكربونات، الجزء 3.4). الأكاسيد الأحادية (Monoxides) (M_2O) للصدويوم إلى السيزيوم يمكن تكوينها من الأوكسجين وفائض الفلز (ذلك لمنع تكوين السيوبر أوكسيد و/ألأبيروكسيد). ثم

أكاسيد فلزات الأقلء قاعدية لأنها تتفاعل مع الماء لتعطي الهيدروكسيد: $[Na_2O + 2NaOH \rightarrow H_2O]$

يوصف الربط في أنيوني سيوبرأوكسيد وبيروكسيد في الباب الأول، ويناقش الباب الثامن البيروكسيدات بتفصيل أكثر.

يعد الزائد من الفلز بالتبخير. وهناك طريقة تحضير أحسن، ذلك باختزال نترتيد الفلز بالفلز (المعادلة 3.6).



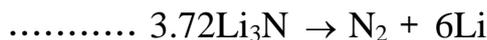
تفاعل فلزات الأقلء مع الأوزون (O₃) يعطي أملاح الأوزونيد MO₃، وهي بارامغناطيسية. تتفاعل فلزات الأقلء مع الكبريت لتكون الكبريتيدات وعديد الكبريتيدات بالصيغة M₂S_x، نتاولها بمفردها في الجزء 8.3.5.

أوزون
أنظر الجزء
8.2.1

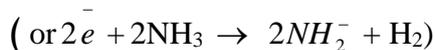
3-6 – المركبات مع النتروجين:

الليثيوم هو فلز الأقلء الوحيد الذي يتحد مع غاز النتروجين ليعطي نترتيد الليثيوم (المعادلة 37) يعتبر الملح مستقراً بسبب طاقة الشبكة البلورية العالية جداً حسب صغر أيون Li⁺ وأيضاً أنيون النترتيد N³⁻ ذو الشحنة العالية ذلك بالرغم من وجوب كسر الرابطة القوية N-N. تميؤ Li₃N يعطي غاز الأمونيا (المعادلة 3.8)

أيون نترتيد N³⁻
شبيهه إلكترونياً
بـ C⁴⁻ و O²⁻ و F⁻



عند إذابة فلزات الأقلء في سائل الأمونيا (جاف) تتكون محاليل زرقاء غامقة، موصلة كهربياً. تحتوي هذه المحاليل كاتيونات فلزات أقلء ممذوبة (Solvated) بالأحرى (مونشدره - من نشادر "Ammoniated") مع إلكترونات مونشدره أيضاً، وهي عوامل مختزلة قوية. إضافة كمية حفزية من مركب فلز انتقالي (مثل: Iron (III) nitrate) ينتج عنه تفاعل يؤدي إلى تكوين أمايد فلز الأقلء المعين (MNH₂) ويتصاعد غاز الهيدروجين (المعادلة 3.9).



يستخدم سائل الأمونيا كمذيب غير مائي وهناك الكثير من المقارنات مع الماء والمركبات ذات العلاقة، فإنه يمثل ما أن هيدروكسيد الصوديوم قاعدة في الماء نجد أمايد الصوديوم قاعدة في سائل الأمونيا لأنه باستطاعته إبعاد البروتون من الجزيئات الحمضية R-H (المعادلة 3.10).

أنظر أيضاً المسألة
المحلولة 7.1.

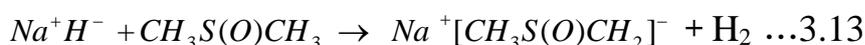


3.7 الهاليدرات:

تتحد فلزات الألقلاء مع الهيدروجين عند التسخين لتعطي هايدريدات (شبيهة الملح) أيونية، محتوية على الأنيون عديم اللون الهايدريد H^- (المعادلة 3.11).



للهيدريدات تركيب NaCl (الشكل 3.4) وتتمياً ببسر عند التفاعل مع الماء (المعادلة 3.12). أنيون الهايدريد H^- قاعدة قوية، وبالإمكان استخدامه لإبعاد البروتون من جزيئات عضوية محتوية على مجموعات C-H حمضية، مثل المعادلة 3.13.

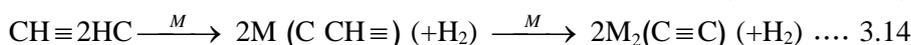


تفاصيل أكثر معطاه في الجزء 2.4.1.

مواد أخرى هايدريدات عامة تحتوي فلزات الألقلاء بوروهايدريد الصوديوم $NaBH_4$ وهايدريد أللمنيوم الليثيوم $LiAlH_4$ (الباب الخامس).

3.8 المركبات مع الكربون:

تتفاعل فلزات الألقلاء ببسر مع إثنان ethyne (أستالين $CH \equiv HC$) (Acetylene) فتكوّن إثنائيد الفلز (acetylides) حيث يتم إبعاد بروتون أو بروتونين من إثنان (المعادلة 3.14).



في هذا التفاعل يسلك الإثنان مسلك الحامض.

هناك كيمياء عضوفلزية مكثفة للفلزات الألقلاء خاصة لليثيوم. تتفاعل الليثيوم مع كلوريدات الكايل أو كلوريدات آرايل (وكذا البروميديات) في مذيب هيدروكربون جاف أو إيثر لتعطي مركبات (Organolithium compounds) (المعادلة 3.15) تغلب فيها التساهمية.



عادة مركبات ليثيوم للعضوفلزية تتجمع مع بعضها بكثافة في حالتها الصلبة، وفي المحلول، مثلاً ميثيل ليثيوم يوجد في هيئة رباعية "Tetramer" بالشكل الموضح في الشكل 3.5.

تتشابه مركبات العضوفلزية لليثيوم مع مركبات الماغنسيوم العضوفلزية $RMgX$ و R_2Mg (حيث R الكايل أو آرايل).

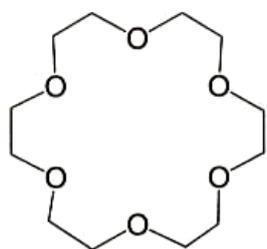
المركب العضوفلزي هو الذي شكلياً يحتوي على رابطة فلز - كربون ما عدا مع السيانيد.

الشكل (3.5): التركيب الرباعي لميثيل الليثيوم $(CH_3Li)_4$

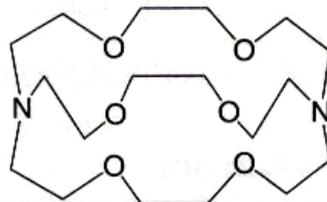
3.9 معقدات فلزات الألقلاء:

نسبة لما لهم من كثافة شحنة متدنية (Charge density) فإن فلزات الألقلاء تكون القليل نسبياً من المعقدات مع الليجندات المحايدة - هذا بالرغم من أن Li بما له من أكبر كثافة شحنة فيعمل معقدات بأقصى الاستقرار. أملاح الليثيوم غالباً ما تكون أكثر ذوبانية مقارنة بما يقابلها من أملاح الصوديوم في مذيبات مثل الكحولات وإثيرات ذلك بسبب تناسق ذرات أوكسجين المذيب مع الليثيوم. على وجه العموم لأيونات الليثيوم التناسق 4 بينما تناسق Na و K 6. من أكثر المعقدات استقراراً المتكونة بواسطة الليجندات عديدة السن (Multidentate) التي باستطاعتها أن "تلغف" أيون الفلز، وبذلك تُكوّن عدداً كبيراً من الروابط فلز-ليجند "Metal-ligand bonds"، تشمل الأمثلة: الإيثرات التاجية "Crown ethers" وكريبتانات "Cryptands"، وفي الشكل 3.6 مثال لكل من صنف الليجندين.

عندما يتغير حجم الفجوة في الليجند (ذلك بتغيير عدد مجموعات (-OCH₂CH₂-) فبالإمكان اختيار الكاتيون الألقلاء حسب نصف قطره.



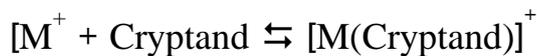
A crown ether:
18-crown-6



A cryptand [2,2,2]

مسألة محلولة: 3.5

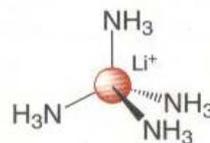
السؤال: يوضح الشكل 3.7 ثوابت الإتزال (ثوابت الاستقرار) للتفاعل:



حيث Cryptand [2,2,2] = Cryptand [2,2,2].

[Li(NH₃)₄]⁺ مثال لمعقد

تناسقي بسيط



يوجد في "18-crown-6" 18 ذرة في الحلقة، حيث 6 منها أوكسجينات. أما في "Cryptand [2,2,2]" فتوجد ذرتا أوكسجين في كل من الفرع أو الثلاث أفرع الموصلة بذرتي النتروجين.

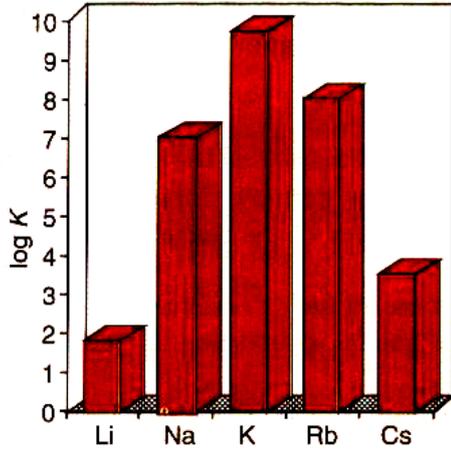
الشكل (3.6): مثالان

لليجندات متعددة السن تستطيع

عمل معقدات مع فلزات

الألقلاء المستقرة .

علق على هيئة الرسم البياني.



الشكل (3.7): رصد القيمة
logK (k ثابت الاستقرار)
لمعقدات cryptand [2,2,2]
مع كاتيونات فلزات الألقاء.

الإجابة: أيون K^+ يناسب حجم الفجوة في [2 و 2 و 2] Cryptand تماماً، ولذلك يكون المعقد مستقراً وله ثابت استقرار عالي، أما الأيونان Li^+ و Na^+ حجمهما من الصغر بحيث لا يمكنهما عمل تلامس للربط الحسن مع ذرات الليجند ولذلك الكاتيون "يرتج" داخل الفجوة، وبذا يصبح المعقدان أقل استقراراً مقارنة بالبوتاسيوم. وبخصوص أيوني Rb و Cs فهما أكبر حجماً من K^+ ولذلك يتحتم على ليجند Cyptand أن يتشوه ليعمل المعقدين معهما، ومرة أخرى يكون المعقدان أقل استقراراً (بأقل قيمتي log K) مقارنة بالبوتاسيوم.

3.10 أوجه الشبه في كيمياء الليثيوم والماغنسيوم:

بالإمكان تحليل بعض خواص عناصر المجموعة الرئيسية جزئياً بالعلاقة نصف القطرية (Diagonal relationship) - حيث عنصر ما له تشابه للعنصر الأسفل منه وعن يمينه في الجدول الدوري. بناءً عليه يُظهر الليثيوم الكثير من التشابهات للماغنسيوم بدلاً عن فلزات الألقاء الأثقل Na و K. إن الشحنة العالية للأيون Mg^{2+} لا يجاريها جزئياً حجمه الأكبر وبالتالي يشبه كاتيون Mg^{2+} كاتيون Li^+ في كثافة الشحنة. فيما يلي بعض التشابهات بين الليثيوم والماغنسيوم:

- التكوين المباشر للنتريد والكربيد.
- الاشتعال في الهواء فيتكون أوكسيدهما Li_2O و MgO (أما الصوديوم فيعمل بالأكثر البيروكسيد Na_2O_2).
- استقرار الأملاح الأوكسي (Oxysalts) مثلاً كل من Li_2CO_3 و $MgCO_3$ يعطي Li_2O و MgO عند التسخين، كربونات الصوديوم Na_2CO_3 تكون مستقرة بالتسخين المعتدل.

- يعمل كل من Li^+ و Mg^{2+} مع الأمونيا (وليجنادات مانحة أخرى بصفة عامة) مقارنة بـ Na^+ و Ca^{2+} . كلاهما يكونان مركبات عضوفلزية.

ملخص النقاط الرئيسية:

- 1/ في هذه المجموعة من الجدول الدوري توجد أقل الاختلافات بين خواص العناصر وخواص مركباتها.
- 2/ جميع فلزات الأفلء ذوات نشاط كيميائي عالي، وتكون أكاسيد قاعدية وتعمل هاليدات قابلة الذوبان في الماء محتوية على الكايتونات M^+ .
- 3/ نظغي المركبات الأيونية في كيمياء المجموعة بالرغم من أن ليثيوم، بحجمه الصغير يظهر خاصية تساهمية جزئية في الكثير من مركباته وله بعض التشابه بالماغنسيوم.

مسائل:

3.1 ما هي حالات التأكسد لفلزات الأفلء في المواد التالية:

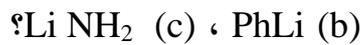
- (a) فلز Na ، (b) $NaPF_6$ ، (c) RbO_2 ، (d) $Na_2(18-crown-6)$.

3.2 تعرف على X في الآتي:

- (a) حين يتفاعل X مع الماء يكون التفاعل بطيئاً.
 (b) X فلز نشط ويكون 3 أكاسيد أيونية بالتكوين X_2O ، XO_2 ، X_2O_2 ، وله بيركلورات $XCIO_4$ لا تذوب في الماء.
 (c) X أكثر عنصر في المجموعة 1 واسع الانتشار.

3.3 وضح لماذا عندما نعبر من Li إلى Cs:

- (a) يتناقص جهد التأين الأول للفلز.
 (b) تتناقص انتالبي (طاقة) الإماهة للكاتيون M^+ .
 3.4 كيف يمكنك تحضير المركبات التالية بدءاً بفلز ليثيوم:



3.5 أي من النصوص التالية ، هو الخطأ:

- (a) جميع هاليدات فلزات المجموعة 1 تغطي فيها الأيونية.

(b) RbO_2 مستقر لأن الكاتيون الكبير Rb^+ يعمل على استقرار الأنيون.

(c) جميع أكاسيد المجموعة 1 قاعدية.

(d) حالة الأكسدة في $\text{K}_2\text{O}_2 + 2$ ؟

3.6 علل لماذا تتناقص درجات الانصهار لبروميديات فلزات الأفلء حسب

الترتيب: NaBr (747°C) أكبر من KBr (734°C) أكبر من (693°C)

RbBr أكبر من (636°C) CsBr ؟

3.7 تميل أملاح الأوكسي أنيونات لليثيوم أن تكون أقل استقراراً مما عليه

للسوديوم أو البوتاسيوم - أعط ثلاث أمثلة لأملاح ليثيوم تتحلل ببسر

أكثر.

3.8 اعتباراً لأنصاف الأقطار الأيونية (pm) الآتية: Li^+74 ، Na^+102 ؛

Rb^+149 ؛ I^-220 ، $[\text{BF}_4]^-218$ وباستخدامك لقواعد النسبة النصف

القطرية (المربع 3.2) تنبأ أي تركيب للحالة يتبناه كل من : RbI (a) ،

(b) NaI ، (c) $[\text{LiBF}_4]$.

(للمراجع والإطلاع المعاون أنظر آخر الكتاب).

الباب الرابع عناصر المجموعة 2:

بريليوم، ماغنسيوم، كالسيوم، سترونشيوم، باريوم
وراديوم

Radium Barium Strontium Calcium Magnesium Beryllium.

الأهداف:

بنهاية هذا الباب تكون قد استوعبت:

- الفروقات بين بريليوم وأعضاء المجموعة الآخرين والفروقات بين أعضاء المجموعة 1 وأعضاء المجموعة 2.
- طغيان حالة الأكسدة 2+ في هذه المجموعة.
- تكوين المعقدات التناسقية.

4.1 مقدمة ومسح لحالة الأكسدة:

فلزات المجموعة 2 تشبه كيميائياً فلزات المجموعة 1 في عدد من الجوانب، فجميعها فلزات حقيقية لكن توجد بعض الاختلافات بين المجموعتين بل حتى داخل فلزات المجموعة 2 نفسها. جميع فلزات المجموعة 2 تُكوّن الكاتيونات M^{2+} إلا أن كثافة الشحنة العالية للكاتيون Be^{2+} تجعل عدم إمكانية وجود كأيون حر وتكون جميع مركباته إما تساهمية أو تحتوي أيونات متمذوبة مثل $[Be(H_2O)_4]^{2+}$. إذن يظهر البريليوم خواص واضحة الاختلاف من العناصر الأخرى في المجموعة 2.

كثافة الشحنة الأعلى للأيونات بالشحنة $2+$ لفلزات المجموعة عند مقارنتها بفلزات المجموعة 1 بالشحنة $1+$ ، تجعل من الأيونات M^{2+} أصغر حجماً بوضوح ولذلك نجدها (مماهة) بشدة وتكون معقدات أكثر من فلزات الأقلاء.

بالإضافة إلى ذلك وبسبب طاقات الشبكة البلورية الأعلى (أنظر المربع 3.1) للمركبات المتعلقة بالأيونات بالشحنة $2+$ نجد مثلاً أن معظم الأملاح أقل ذوبانية مقارنة بمثيلاتها أملاح فلزات المجموعة 1. كمثال، كبريتات البوتاسيوم يذوب بسهولة في الماء، إلا أن كبريتات الكالسيوم والسترونشيوم لا يذوبان بسهولة.

1	2	3
H	Be	
Li	Mg	
Na	Ca	Sc
K	Sr	Y
Rb	Ba	La
Cs	Ra	Ac
Fr		

العناصر كالسيوم
وسترونشيوم وبريليوم
غالباً ما توصف بفلزات
الأقلاء الأرضية.

ينطبق ما يعرف بالعلاقة القطرية "Diagonal relationship" في الجدول الدوري بقدر وافي على عناصر المجموعة الرئيسية هذه، وقد ذكرت في الجزء 3.1.1 التشابهات بين Li و Mg. أما التشابهات بين Be و Al يتم تناولها في الجزء 4.10.

4.2 العناصر:

البريليوم عنصر نادر الوجود نسبياً، لكنه حين يوجد يكون في هيئة معدن بيرل "Beryl" $Be_3 Al_2 Si_6 O_{18}$ (أنظر الجزء 12.3) الذي عندما يسخن مع $Na_2[SiF_6]$ يعطي $Na_2[BeF_4]$. ثم يضاف هيدروكسيد الصوديوم فينتكون هيدروكسيد بريليوم (المعادلة 4.1) وهذا بدوره يتفاعل مع $NH_4[HF_2]$ يعطي $(NH_4)_2[BF_4]$ ومن ثم وبعد التسخين يتكون BeF_2 . (المعادلة 4.2). لتحضير الفلز Be يختزل BeF_2 بالماغنسيوم (المعادلة 4.3).



الماغنسيوم واسع الانتشار في القشرة الأرضية، إلا أن المصادر التجارية له هي ماء البحر والمعادن: ماغنسايت "Magnesite" أي كربونات الماغنسيوم $MgCO_3$ والدولميت "Dolomite" وهو $MgCO_3 \cdot CaCO_3$ [أحياناً يكتب $(Ca,Mg)CO_3$]. أما الكالسيوم بالمثل يوجد بكثرة كحجر الجير "Limestone" وهو $CaCO_3$.

يوجد كل من سترونشيوم وباريوم طبيعياً في العديد من المعادن بما فيها سلستاين "Celestine" وهو $SrSO_4$ وبارايت $BaSO_4$. الراديوم مشع في جميع نظائره ويوجد طبيعياً كنتاج تفتت اليورانيوم؛ وبما له من فترة نصف حياة كبيرة فهو موجود وبالإمكان الحصول عليه نقياً.

4.3 المركبات البسيطة والأملاح:

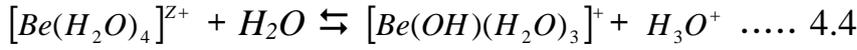
المركبات البسيطة الجافة (اللامائية Anhydrous) للبريليوم تميل أن تكون الربط فيها تساهمياً ذلك بالرغم من أنه عند تبلورها من المحلول المائي يكون هذه الأملاح محتوية على الأيون $[Be(H_2O)_4]^{2+}$ المائي (الهايدراتي). يشبه الأيون $[Be(H_2O)_4]^{2+}$ أيون الألمونيوم $[Al(H_2O)_6]^{3+}$ في أنه

إمرالد "Emerald" هيئة من بيرل، وهو الحجر النفيس الأخضر.

عنصر Re ومركباته شديدة السمية يأتي في المرتبة الثانية من السمية بعد بلوتونيوم ومركباته وعليه يفضل الكيميائيون الجانب النظري فيه دون العملي.

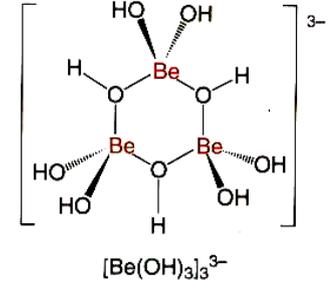
كل من Zn و Be لهما بعض الخواص الكيميائية المشتركة أنظر الجزء 11.1 .

حمضي بسبب القدرة الاستقطابية الهائلة للكابتون الصغير Be^{2+} الناتج في عملية التميؤ (المعادلة 4.4).



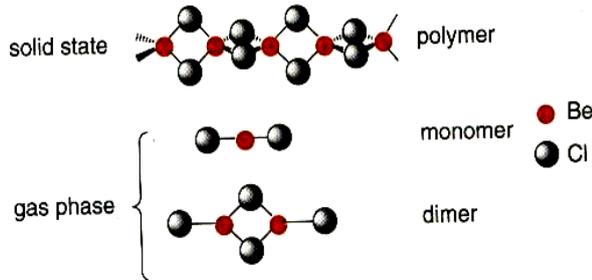
بقية كاتيونات المجموعة 2 الهيدراتية ليست حمضية بسبب كثافة الشحنة الأقل لديها. إذن الكاتيون $[Be(H_2O)_4]^{2+}$ يوجد فقط في محاليل حمضية قوية. عند ازدياد الأس الهيدروجيني pH تتكون أيونات بجسور هيدروكسيد (محتوية مجموعات Be-OH-Be) مثل $[Be(OH)_3]^{3-}$ ذلك قبل أن يحدث ترسيب لـ $Be(OH)_2$ ، وفي حالة وجود فائض من الهيدروكسيد، يذوب $Be(OH)_2$ ، وفي حالة وجود فائض من الهيدروكسيد، يذوب كل من BeO و $Be(OH)_2$ ليعطيا أنيون بريليت "Beryllate" وهو $[Be(OH)_4]^{2-}$ ومن هذا تتضح الطبيعة الأمفوتورية (الترددية) "Amphoteric nature" للبريليوم.

في حالة الصلابة نجد أن $BeCl_2$ (بوليمر) ننساهمي محتوياً على جسور Be-Cl-Be (الشكل 4.1) لكن في طور البخار يتكسر البوليمر ليعطي خليطاً من أحادي الجزيئية "Monomer" $BeCl_2$ وثنائي الجزيئية Dimer (Be_2Cl_4) في حالة إتران (الشكل 4.1).



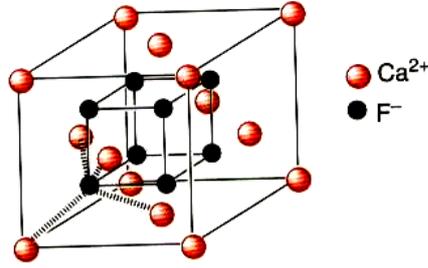
الأوكسيد الأمفوتوري هو الذي يتفاعل مع الأحماض والقواعد مثال آخر Al_2O_3

الشكل (4.1): تركيب $BeCl_2$ في الحالة الصلبة وفي طور الغاز



جميع كلوريدات وبروميديات ويوديدات Ba , Sr , Ca , Mg أيونية نمطية وهي أملاح تذوب في الماء لكن الفلوريدات صعبة الذوبان في الماء نسبة لطاقت الشبكة البلورية العالية [المربع 3.1] للكاتيونات ثنائية الشحنة ولأن أيون الفلوريد F^- صغير الحجم. تركيب فلورايت "Fluorite" CaF_2 (الشكل 4.2) يتبناه الكثير من المركبات الصلبة الأيونية MX_2 ، وهذا التركيب أساسه الشبكة البلورية نوع المكعب مركزي الوجه "Face-centered cubic lattice" لأيونات Ca^{2+} حيث تحتل أيونات F^- جميع الثقوب رباعية الوجه (تقبان اثنان بفلوريدين لكل Ca^{2+}).

الشكل (4.2): تركيب CaF_2 : التناسق رباعي الأوجه حول F^- موضح بالخط المتقطع.

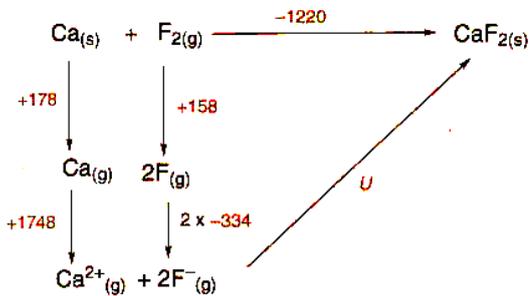


مسألة محلولة 4.1:

السؤال: أحسب طاقة الشبكة البلورية (U) لـ CaF_2 مستخدماً البيانات الكيميائية الحرارية أدناه وقارن قيمة طاقة الشبكة البلورية لـ SrF_2 (-2496 kJmol^{-1})

العملية	$\Delta H^\circ (\text{KJmol}^{-1})$
$\text{Ca}_{(s)} \rightarrow \text{Ca}_{(g)}$	+178
$\text{Ca}_{(g)} \rightarrow \text{Ca}_{(g)}^{2+}$	+1748
$\text{F}_{2(g)} \rightarrow 2\text{F}_{(g)}$	+158
$\text{F}_{(g)} + e^- \rightarrow \text{F}_{(g)}^-$	-334
$\text{Ca}_{(s)} + \text{F}_{2(g)} \rightarrow \text{CaF}_{2(s)}$	-1220

الإجابة: أنشئ دورة بورن - هابر (Born - Haber cycle) للديناميكا الحرارية حيث المجهول طاقة الشبكة البلورية:



$$\text{Hence, } -1220 = 178 + 1748 + 158 - 668 + U$$

بناءً عليه: $-1220 = U + 668 - 158 + 1748 + 178$

$$\text{إذن: } -2636 \text{ KJmol}^{-1} = U$$

قارن بالمسألة المحلولة 3.2

وهذه القيمة أكبر من طاقة الشبكة البلورية لـ SrF_2 لأن أيون Ca^{2+} أصغر حجماً من أيون Sr^{2+} (أنظر المربع 3.1)

جميع الكبريتات لهذه العناصر معروفة وتتناقص ذوبانيتها عبوراً من $BeSO_4$ سهل الذوبان إلى $BaSO_4$ شحيح (صعب) الذوبان. عند التسخين الشديد جميع كبريتات فلزات المجموعة 2 تفقد ثالث أكسيد الكبريت SO_3 (المعادلة 4.5) مكونة الأوكسيد.



صعوبة ذوبان $BaSO_4$ تستغل في الكشف النوعي لشق الكبريتات أو للكشف عن أيون Ba^{2+} ، كما أن تأثيره مع الأشعة السينية (امتصاص لها) يجعله مستخدماً كعامل للتصوير بالأشعة السينية فهو غير سام لتشخيص الوسط المعدي المعوي مثل القرعات.

مسألة محلولة 4.2

السؤال: وضح لماذا تكون درجة حرارة تحلل $BeSO_4$ نسبياً أقل ($580^\circ C$) مقارنة بدرجة تحلل $SrSO_4$ ($1374^\circ C$).

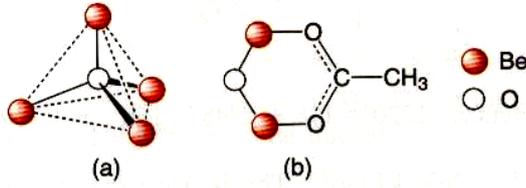
الإجابة: لأيون Be^{2+} كثافة شحنة عالية وله مقدرة استقطاب قوية، والنتيجة من عملية تحلل أي الأوكسيد BeO له طاقة شبكة بلورية عالية لأنه يحتوي على كاتيون صغير ذو شحنتين (أنظر المربع 3.1)، نقيضاً لذلك أيون Sr^{2+} كبير الحجم ومقدرته للاستقطاب أقل بكثير وفي نفس الوقت ناتج التحلل SrO له طاقة شبكة بلورية أقل مما لدى BaO .

تميل أملاح البريليوم للتحلل بقدر أسهل مقارنة بمثيلاته لفلزات المجموعة 2 الأخريات. أيضاً ينعكس ذلك في تحلل الكربونات MCO_3 التي يزداد استقرارها نزولاً أسفل المجموعة. نجد أن كربونات البريليوم (أقلها استقراراً) لا وجود لها إلا عندما تُحضَّر متبلورة بوجود CO_2 ، بينما كربونات Mg و Ca و Sr تعطي الأوكسيد إلا عند تسخينها (المعادلة 4.6)، أما كربونات الباريوم تعطي الأوكسيد إلا بعد التسخين (المعادلة 4.6)، وكربونات الباريوم مستقرة حتى بالتسخين.



أملاح كاربوكسيلات "Carboxylates" للفلزات Mg إلى Ba نوع $M(O_2CR)_2$ هي أملاح عادية "Normal salts"، إلا أن هيدروكسيد البريليوم $Be(OH)_2$ مع الأحماض الكاربوكسيلية يعطي الكاربوكسيلات القاعدية $Be_4O(O_2CR)_6$ ، لها تركيب جزيئي يحتوي على ذرة أوكسجين مركزية محاطة بأربع ذرات Be لدى أركان رباعي الأوجه، حيث كل حد من

رباعي الأوجه Be_4 جسري بواسطة ليجند كربوكسيلات (الشكل 4.3) يظهر الخارصين (الجزء 11.1) سلوكاً مشابهاً.



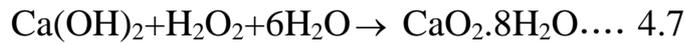
الشكل (4.3): تركيب $[Be_2O(O_2CCH_3)_6]$

(a) الترتيب رباعي الأوجه لأربع ذرات مع Be حول ذرة O المركزية.

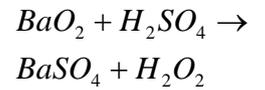
(b) جسر من مجموعة كربوكسيلية CH_3CO_2 رابط لوحد من وحدات Be-O-Be.

4.4 المركبات مع الأوكسجين والكبريت:

حرق فلزات المجموعة 2 في الأوكسجين يعطي الأكاسيد الأحادية "Monoxides" MO. يمتص كل من SrO و BaO الأوكسجين تحت الضغط مكونة البيروكسيدات MO_2 مع ملاحظة أن البيروكسيدات (والسيوبر أوكسيدات) لا تتكون بالاختراق فهي تميل إلى عدم الاستقرار، نسبة لصغر أيون M^{2+} وبالتالي مقدرته على الاستقطاب العالية مما يتسبب أن يتحلل البيروكسيد إلى الأوكسيد الأحادي MO حيث يمتلك طاقة شبكة بلورية عالية. (أنظر الجزء 3.4) هذا الأمر يوضح بالنظر في درجات الانصهار للأكاسيد MO حيث تزداد درجات الانصهار مع ازدياد طاقة الشبكة البلورية (الجدول 4.1). يمكن بطريقة أخرى تحضير بيروكسيدات كل من Mg ، Ca ، Sr و Ba بتفاعل هيدروكسيد الفلز مع بيروكسيد الهيدروجين (المعادلة 4.7):



يعتبر بيروكسيد الباريوم مصدر لبيروكسيد الهيدروجين. أنظر الجزء 8.3.4 والمربع 8.1

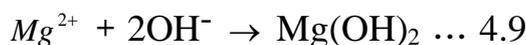


الجدول (4.1): درجات الانصهار وطاقات الشبكة البلورية لأكاسيد فلزات المجموعة 2

الأوكسيد	طاقة الشبكة البلورية ($KJmol^{-1}$)	(درجة الانصهار $^{\circ}C$)
BeO	-4298	2507
MgO	-3800	2800
CaO	-3419	1728
SrO	-3222	1635
BaO	-3034	1475

الأكاسيد الأحادية قاعدية (الجزء 3.5) وتتفاعل مع الماء لتعطي الهيدروكسيدات

$M(OH)_2$ (المعادلة 4.8) ويمكن تكوينها أيضاً بإضافة أيونات OH^- إلى محاليل أيونات M^{2+} (المعادلة 4.9).

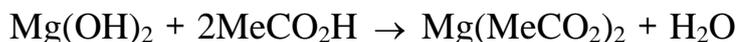


هيدروكسيد الباريوم $B(OH)_2$ أكثرها استقراراً وأكثرها ذوبانية.

مسألة محلولة 4.3

السؤال: كيف يمكنك تحضير: (a) $Mg(MeCO_2)_2$ و (b) $SrSO_4$ ؟

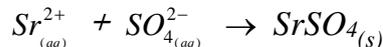
الإجابة: (a) فاعل ملح ماغنيسيوم قاعدي (مثل $MgCO_3$ أو $Mg(OH)_2$) مع حامض إثنويك (أي حامض الخليك):



(b) أضف محلول أيّاً من الكبريتات الذائبة (مثل Na_2SO_4) إلى أيّاً من

أملاح Sr^{2+} الذائبة [مثلاً $[Sr(NO_3)_2]$ يتكون $SrSO_4$ شحيح الذوبان

فيترسب.



4.5 المركبات مع النتروجين:

جميع فلزات المجموعة 2 تُكوّن النتريد (M_3N_2) عند تسخين الفلز مع النتروجين، يتفاعل النتريد الناتج مع الماء فيصعد غاز النشادر كما في المعادلتين 4.10 و 4.11:



تذوب فلزات المجموعة 2 في سائل الأمونيا لتُكون محاليل زرقاء محتوية على إلكترونات ممذوبة "Solvated electrons" بالأحرى موشدرة اشتقاقاً من نشادر "ammoniated electron" هذا مشابه لسلوك (خواص) فلزات الألقاء - الجزء (3.6)، غير أن ذوبانية فلزات المجموعة 2 أقل بكثير.

المعروف أن محاليل $Ca(OH)_2$

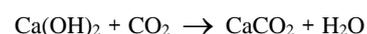
المشبعة (أي ماء الجير Lime

water) المحتوية على mol^{-3}

1.5×10^{-4} مستخدمة للكشف عن

CO_2 حيث يتكون رسباً أبيض

(تعكير ماء الجير) هو $CaCO_3$:



تذكر من الباب الثالث

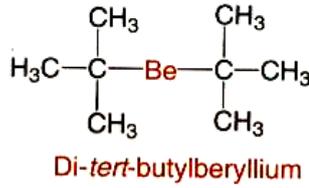
أن ليثيوم هو الوحيد

من فلزات الألقاء الذي

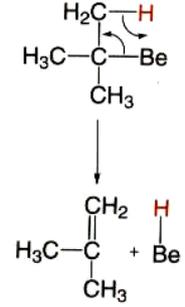
يُكوّن نتريد Li_3N

4.6 الهيدريدات "Hydrides"

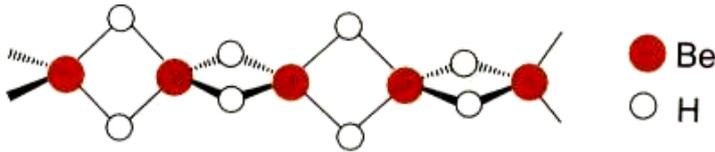
جميع هايدريدات فلزات المجموعة 2 ما عدا بريليوم تعمل ثنائي هايدريد أيوني "Ionic dihydride" MH_2 عند تسخين الفلز في الهيدروجين. BeH_2 الذي يكون مستقراً يجب تحضيره بطريقة غير مباشرة، ذلك بالتحلل الحراري لثنائي - ثالثي - بيوتيل بريليوم (Bu'_2Be) Di-tertiary butyl beryllium هو نفسه يحضر من $BeCl_2$ وكاشف جرنارد "Grignard beryllium" $(Bu (Bu'_uMgCl) reagent)$ (المعادلة 4.12).



في هذا التفاعل يأتي الهيدروجين من أحد مجموعات CH_3 من البيوتيل الثالثي الذي يصبح 2-ميثيل بروبين 2-methylpropene



BeH_2 صلب بوليمري (الشكل 4.4) محتوي على جسور Be-H-Be نوع إلكترونيين لروابط بثلاث مراكز شبيهة جداً بالنوع الموجود في ثنائي بوران (Diborane وهو B_2H_6) وبورانات أخريات (أنظر الجزء 5.6).
الشكل 4.4: تركيب BeH_2 الصلب موضحاً الجسور ثلاثية المركز بالكترونين $Be \cdots H \cdots Be$.



4.7 المركبات مع الكربون:

تكوّن فلزات المجموعة 2 عدة أنواع مختلفة من الكريدات "Carbides". كل من Mg و Ca و Sr و Ba يعمل إيثاينيد "ethynide" أي استيلايد "acetylide" نوع MC_2 ، وكمثال لذلك إيثاينيد كالسيوم CaC_2 ذي التركيب الموضح في الشكل 6.6. هذه الإيثاينيدات تحتوي على الأنيون C_2^{2-} . أيضاً كل من البريليوم والماغنسيوم يعمل نوعين آخرين من الكريدات - أما البريليوم فيكون BeC_2 بالاتحاد المباشر للفلز مع الكربون، ويكون الناتج الرئيسي للتميؤ غاز الميثان CH_4 مما يوحي بأنه يحتوي على ذرات كربون منفصلة.

الكريدات تصنف حسب نوع الهيدروكربون الناتج عند التميؤ (التفاعل مع الماء) أنظر الجزء 6.6.

مسألة محلولة 4.4:

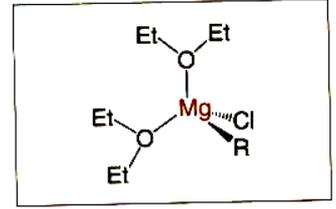
السؤال: تفاعل كربيد الماغنسيوم مع الماء أعطي بروبايين Propyne (MeC≡CH) اقترح صيغة الكربيد وأعط مثلاً لجزئ معتاد يتشابه معه الكربيد إلكترونياً "Isoelectronic".

الإجابة: سوف لا يحتوي الكربيد المتكون أيضاً من ذرات الهيدروجين، وعليه بأبعاد كل الهيدروجينات يحصل على الأيون C_3^{4-} (شكلياً)، وبالتالي يكون تكوين كربيد الفلز Mg_2C_3 ؛ وباعتبار الشبه الإلكتروني كل وحدة C^{2-} ، تكون شبيهة إلكترونياً بذرة أكسجين (لاحظ O في المجموعة 16 و C في المجموعة 14). بناءً عليه (أيون C_3^{4-}) يكون شبيهاً إلكترونياً بثاني أكسيد الكربون CO_2 .

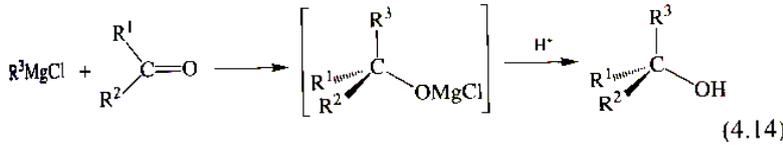
أهم المركبات العضوفلزية لفلزات المجموعة 2 هي كواشف جرنارد "Grignard reagents" ، $RMgX$ حيث X هاليد المرجع⁽¹⁾. وهي شبيهة بشدة لمركبات ليثيوم العضوفلزية "Organolithiums" وتتكون من الهاليد RX مع فلز ماغنسيوم في مذيب مثل ثنائي إيثيل إيثر (المعادلة 4.13)



تتمذوب كواشف جرنارد بالإيثر، معطية التناسق الرباعي حول Mg (الشكل 4.5) المرجع (1). كواشف جرنارد واسعة الاستخدام في عمل روابط C-C من خلال إضافة مجموعات كاربونيل، مثلاً المعادلة 4.14، وأيضاً من أجل انتقال مجموعة R إلى ذرات غير متجانسة أخريات عن طريق إزاحة هاليد، مثل المعادلة 4.15.

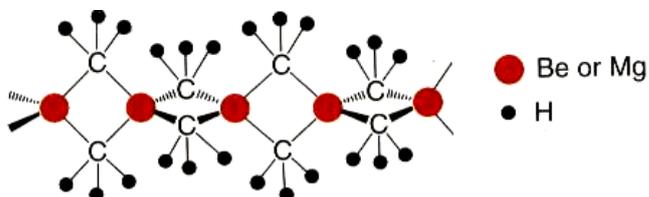


الشكل 4.5 كاشف جرنارد $RMgCl$ ممذوب بإيثر



المركبات العضوية فلزية للماغنسيوم "Organomagnesium" R_2Mg معروفة لكن حظيت بدراسة أقل مقارنة بكواشف جرنارد. ثنائي ميثيل البريليوم (وأيضاً ثنائي ميثيل الماغنسيوم لهما تركيبان بوليمريان كما مبين في الشكل (4.6) كما لمثيلهما هايدريد البريليوم الصلب (الشكل 4.4) وكلوريد البريليوم (الشكل 4.1) تشكل مجموعة الميثيل ذات التهجين sp^3 جسوراً مكونة

"Three-centre, بذلك روابط مفترقة الإلكترون نوع ثلاث مراكز بالإلكترونين
two-electron deficient bonds" مع ذرات الفلز المهجنة تهجين sp^3
(الشكل 4.7).



الشكل (4.6): تركيب كل من $Be(OH_3)_2$ و $Mg(CH_3)_2$ في الحالة الصلبة.

الشكل (4.7): الروابط ثلاثية المركز بالإلكترونين لـ $Be(CH_3)_2$ الصلب.

مسألة محلولة 4.5

السؤال: مستخدماً كاشف جرنارد كيف يمكنك تحويل:

(a) بروموبنزين إلى حامض بنزويك؟

(b) بروموبنزين إلى ثلاثي فينيل الفوسفين؟

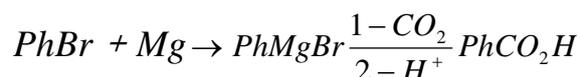
(أنظر المربع 7.2)

(c) برومو إثنان إلى إثنان؟

الإجابة:

(a) هنا لدينا رابطة C-C مولودة، تنشأ بالتفاعل لكاشف جرنارد مع مركب

كاربونايل (C=O) (في هذه الحالة هو CO_2):



(b) حول $PhBr$ إلى $PhMgBr$ كما في الإجابة (a) ثم فاعل مع PCl_3 :



(c) حول $EtBr$ إلى كاشف جرنارد $EtMgBr$ بالتفاعل مع Mg ثم فاعل

مع الماء.



مع ملاحظة أن الماء حامض أقوى من إثنان

4.8 معقدات فلزات المجموعة 2

بسبب ملكيتهم لكثافة إلكترونية أعلى من فلزات الألقاء، نجد أن

لأيونات فلزات المجموعة 2 معقدات أكثر بكثير - ذلك مع الاعتبار أنه نزولاً

أسفل المجموعة تتناقص هذه النزعة بسبب الحجم الأيوني الأكبر والتناقص في شدة التأثيرات المتبادلة أيون - ثنائي القطب "Ion-dipole interactions". جميع الكاتيونات M^{2+} تُكون معقدات مع الليجندات المانحة بالأوكسجين والنتروجين "Oxygen and nitrogen donor ligands" ومع الهاليدات الأخرى تفضيلاً.

يُحدد تناسق Be بأربع أقصاه بسبب صغر حجمه، أما كل من Mg و Ca فعادة تناسقهما 6، إلا أن Ba و Sr يستطيعان الوصول إلى أكثر من ذلك.

4.9 أوجه الشبه في كيمياء البريليوم والألمنيوم:

نجد أن العلاقة القطرية "Diagonal relationship" أيضاً واضحة لهذين العنصرين، اللذان يشتركان في كثير من الكيمياء العامة. أيون Al^{3+} أكبر من أيون Be^{2+} ، ولذلك لهما كثافة شحنة متشابهة (أي المحصلة) وليس للكاتيونين الحرين وجود. بدلاً عن ذلك يعمل كلاهما مركبات تساهمية أو كاتيونات ممذوبة بشدة تكون حمضية وسهلة التميؤ "Hydrolysis". يذوبان في الأحماض غير المؤكسدة (مثل HCl) أو القلويات مع تحرير (إطلاق) الهيدروجين وكلاهما يكونان الهايدريدات والكلوريدات والأكاليدات البوليمرية.

مسألة محلولة 4.6

السؤال: كل من Be و Al يُكون كاتيونات مماهة "Hydrated" ما هو الفرق الرئيسي بين هذه الكاتيونات المماهة؟

الإجابة: الفرق الرئيسي بين بريليوم وألومنيوم سببه الحجم: حجم الألومنيوم أكبر ولذلك يتناسق سداسياً "six-coordinate" $[Al(H_2O)_6]^{3+}$ بينما البريليوم يتناسق رباعياً "Four-coordinate" $[Be(H_2O)_4]^{2+}$
ملخص النقاط الرئيسية:

- 1/ تكوين الكاتيونات بشحنة $2+$ يطغى في كيمياء فلزات المجموعة 2، جميعها بجهود تأين أول وثاني منخفض وأيضاً سالبية كهربية منخفضة.
- 2/ صغر حجم كاتيون بريليوم $2+$ (وأيضاً بقدر ما أقل أيوت Mg^{2+}) يعني أن تكون مركباته إما أن يغلب فيها الربط التساهمي أو أن تحتوي على أيونات ممذوبة. تُكوّن فلزات المجموعة 2 أكثر بكثير من المعقدات التناسقية مقارنة بفلزات المجموعة 1.

3/ جميع أكاسيد فلزات المجموعة 2 قاعدية إلا أن صفة البريليوم المميزة له (أي التي ينفرد بها) (نسبة لصغر حجمه) تعني أن BeO أمفوتوري.

المسائل:

4.1 (a) ما هي حالة الأكسدة لعنصر المجموعة 2 في المواد الآتية:

(b) فلز و Mg (b) CaC₂ ، (c) $[Be(H_2O)_4]^{2+}$ ؟

4.2 تعرف على عنصر المجموعة 2 في كل من الآتي:

(a) كبريتاته XSO₄ صعبة الذوبان في الماء و X يُكون أكثر

هيدروكسيد ذوبانية X(OH)₂.

(b) كيمياء X تختلف اختلافاً مقارنة بالعناصر الأخرى في نفس مجموعته.

(c) يكون X مركبات عضوفلزية RX Br كثيرة الاستخدام.

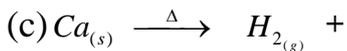
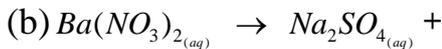
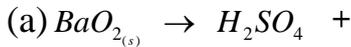
4.3 اشرح لماذا كل من BeCO₃ و BeSO₄ غير مستقرين عند التسخين بينما

BaCO₃ و BaSO₄ مستقران.

4.4 وضح لماذا جميع فلزات المجموعة 2 تكون النتريد M₃N₂ بينما في حالة

فلزات المجموعة 1 الليثيوم فقط هو الذي يكون النتريد Li₃N ؟

4.5 تتبأ بما يحدث في التفاعلات الآتية وأكتب المعادلات الموزونة:



4.6 مستخدماً كاشف جرنارد المناسب كيف يمكنك تحضير:



(للمراجع والقراءة الأخرى المعاونة راجع آخر الكتاب).

الباب الخامس

عناصر المجموعة 13 : بورون B، ألومنيوم Al،

جاليوم Ga إنديوم In وثاليوم Tl

Born, Aluminium, Galium, Indium and Thalium

الأهداف

بنهاية هذا الباب تكون قد استوعبت:

- التنوع الواسع للخواص الكيميائية والفيزيائية في هذه المجموعة.
- الميل لدى العناصر الأخف لتكوين مركبات مفكّرة الإلكترونات، وميل البورون لعمل عناقيد عديدة الأوجه "Polyhedral clusters".
- استخدام قواعد واد "Wade's rules" لتعليل تراكيب عناقيد المجموعة الرئيسية.
- تأثير الزوج الخامل "Inert pair effect".

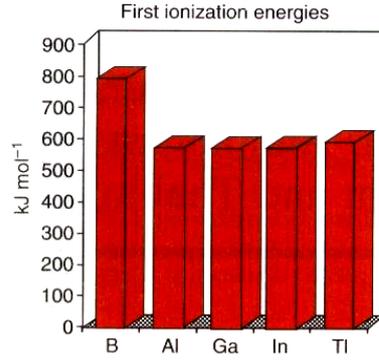
12	13	14
	B	C
	Al	Si
Zn	Ga	Ge
Cd	In	Sn
Hg	Tl	Pb

5.1 مقدمة ومسح لحالة الأكسدة:

من ضمن أفراد المجموعة 13 يعتبر البورون حقاً عنصراً لافلز، بالرغم من أنه يمتلك بعض الخواص الفلزية. جميع بقية العناصر فلزات - هنا الأمر توضحه جهود التأين العالية (الواضحة العلو) الأول والثاني والثالث لعنصر البورون مقارنة مع بقية العناصر (الشكل 5.1). توجد الكثير من التشابهات لكن أيضاً الكثير من الاختلافات في كيمياء البورون والعناصر الأخرى. للألمنيوم الكثير من أوجه الشبه مع البريليوم (أنظر الجزء 4.9).

حالة الأكسدة +3 هي المستقرة لعناصر المجموعة 13، غير أننا نجد حالة أكسدة مستقرة أخرى أقل هي (+1) لأثقل عنصر في المجموعة أي ثاليوم الذي عندما يكون في حالة الأكسدة +3 يعمل كعامل مؤكسد. هذا الميل (تأثير الزوج الخامل) يصبح أكثر وضوحاً عندما نتحرك لعناصر المجموعات 14 و 15 و 16.

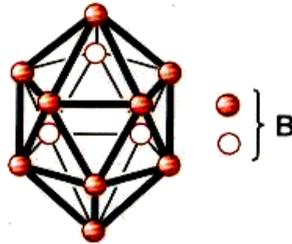
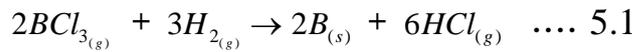
في موضوع تأثير الزوج الإلكتروني الخامل "Inert Pair effect": يحتل زوج إلكتروني مستوى طاقة منخفض أوربتال s- حيث يصعب إبعاد الإلكترونين للحصول على الأيون حتى يصل هذا القدر من النزح، وفي نفس الوقت ليس بإمكان طاقات الربط المعنية لأنها أضعف ليس بإمكانها تعويض الطاقة المطلوبة لترقية هذين الإلكترونين هذا التأثير تقع أهميته لدى عناصر المجموعات (Te, Bi, Sb, Pb, Sn, 16 إلى 13 من Tl) أنظر أيضاً الجزء (6.1).



الشكل (5.1): جهود التأين الأولى
KJmol⁻¹ لعناصر المجموعة 13.

5.2 العناصر:

يوجد البورون طبيعياً في هيئة - البوراكس، $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ و $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$. عندما يُحْمَض يعطي حامض البوريك $\text{B}(\text{OH})_3$ (أيضاً يكتب H_3BO_3)، وبعد التسخين لأبعاد الماء منه يصير أكسيد بوريك، B_2O_3 [الجزء (5.7.1)]. بعد ذلك يمكن الحصول على البورون غير متبلور "Amorphous" باختزال B_2O_3 بواسطة Na أو Mg. أما البورون المتبلور "Crystalline" فيمكن تحضيره باختزال خليط من ثالث هاليد البورون (مثلاً BCl_3) وهيدروجين على سلك ساخن من تانتالوم Tantalum (المعادلة 5.1) يتبلور البورون في مختلف الهيئات - جميعها تحتوي على وحدة Icosahedral B_{12} (الشكل 5.2). إن استعداد البورون لتكوين مثل هذه العناقيد عديدة الأوجه يعتبر سلوكاً كيميائياً معتاداً لهذا العنصر في مركباته عند حالة الأكسدة المنخفضة خاصة عند الهاليدات (الجزء 5.6) وبعض الهاليدات (الجزء 5.5.2).



الشكل (5.2): وحدة B_{12} Icosahedral الموجودة في البورون المتبلور (وبعض البوريدات الفلزية).

يعتبر الألومنيوم أكثر العناصر شيوعاً في القشرة الأرضية بعد الأوكسجين والسليكون (8.1%) حيث يبدل السليكون في معادن السليكات مكوناً سليكات ألومينية "Aluminosilicates" (أنظر الجزء 12.3) أهم خام للألومنيوم هو البوكسائيت "Bauxite" هو $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ، الذي يمكن تنقيته بإذابته في

محلول NaOH قوى، وبعد إبعاد شوائب الحديد غير الذائبة، يعاد ترسيب الألومنيوم في الهيئة $Al_2O_3 \cdot 3H_2O$ (ألومينا بماء تبلور أي هايدراتية "Hydrated alumina"). يحصل على الفلز بالتحليل الكهربائي للألومينا الجافة في مصهور Na_3AlF_6 .

العناصر الأخرى: جاليوم وإنديوم وثاليوم قليلة الوجود حيث نجدها كمكونات بكميات صغيرة في عدد من المعادن مثل سفالاريت "Sphalerite" (هو ZnS) (أنظر الجزء 11.5).

5.3 كيمياء العناصر:

يتحد عنصر البورون مع الأوكسجين والهالوجينات والكبريت والنتروجين، وأيضاً مع الكثير من الفلزات. يقاوم الأحماض ويتفاعل فقط مع مصهور NaOH عند أعلى من $500^\circ C$.

بينما يكون الألومنيوم نشطاً جداً، عادة يصير خاملاً (Passive) بتكوين طبقة خفيفة عليه من أوكسيد ألومنيوم. يذوب الألومنيوم في HCl ليعطي أيون $[Al(OH)_6]^{3+}$ زائداً هيدروجين، وفي حالة محاليل هيدروكسيد قوية يعطي ألومينات وهيدروجين (المعادلة 5.2).



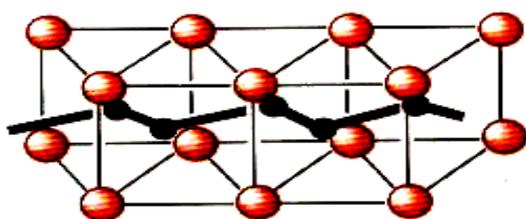
لكل من Ga و In و Tl نشاط عادي وتذوب بسهولة في الأحماض لتعطي الكاتيونات ثلاثية التكافؤ بالنسبة لكل من Ga و In لكن الثاليوم يعطي الكاتيون Tl^+ مما يعني الاستقرار الأكثر لحالة الأكسدة +1 لهذا العنصر.



5.4 البوريدات "Borides"

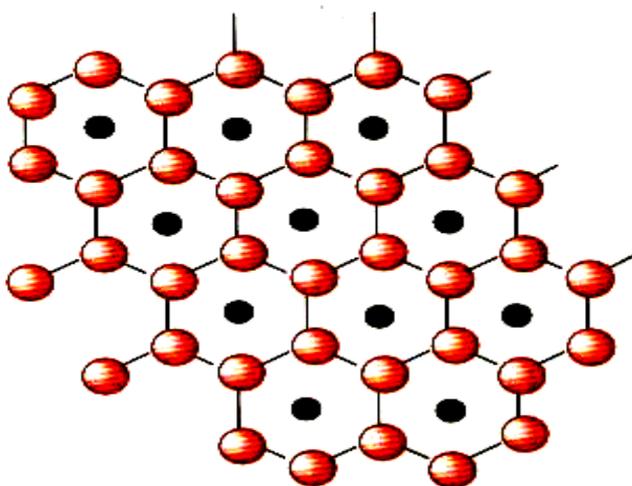
عند تسخين البورون مع معظم الفلزات تتكون بوريدات الفلزات، في هذا الجانب من كيمياء هذا العنصر يُظهر تشابهاته مع الكربون والسليكون، التي تكون كبريدات وسلسايدات (أو تنطق سليكايدات) "Carbides & Silicides" على التوالي. تراكيب هذه البوريدات تعتمد على نسبة الفلز إلى البورون، وتحتوي على ذرات من البورون إما مفردة أو أزواج أو سلاسل وسلاسل مزدوجة أو عناقيد - مثلاً هناك مركبات بتكوين M_2B (مثل Fe_2B) لها ذرة واحدة، بينما المركبات بالنسبة 1:1 (مثل FeB) لها سلاسل مفردة من ذرات البورون

تتخلل الشبكة البلورية للفلز (الشكل 5.3) ونجد في المواد ذوات التكوين MB_2 (مثل MgB_2 و TiB_2 أنها تحتوي على تركيب صحيفي "Sheet structure" (الشكل 5.3)، بينما في النوع MB_6 (مثل MgB_6) توجد عناقيد بست ذرات بورون بداخل مكعب ذرات الفلز بتركيب نوع بلورة $CsCl$ (الشكل 3.3). وأخيراً في مركباته بالتكوين MB_{12} (مثل AlB_{12}) يُشكل البورون شبكة متصلة من عناقيد Icosahedral B_{12} (الشكل 5.2) الموجودة في البورون المتبلور نفسه.

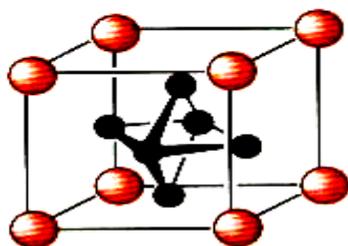


chain in MB

الشكل (5.3): التراكيب التي تأخذها بعض بوريدات الفلزات.



sheet in MB_2



cluster in MB_6

● Metal, M
● Boron

5.5 الهاليدات:

5.5.1 ثلاثي الهاليد ، MX_3

تحدث جميع الاتحادات من M و X في ثلاثي الهاليدات MX_3 ، فيما عدا اليويديد (Thalium (III) iodide).

مركبات ثلاثي الهاليد BX_3 للبورون جزيئات مستوية تحتوي على أوربتال P- فارغ متعامد مع المستوى الجزيئي. في BF_3 (أيضاً في BCl_3 لكن بقدر أقل بكثير) يمكن أن يحدث منح π - الردي (π -back donation) من أوربتالات p- الممتلئة عند الهالوجين إلى أوربتال p- الفارغ لدى البورون (الشكل 5.4) المنح الردي مؤثر أكثر بالنسبة للفلور لما له من أوربتالات p- الصغيرة مما يجعلها أحسن تطابقاً مع أوربتال p- الفارغ عند البورون (مناسب له حجماً) وبالتالي نجد في روابط B-F لابد من بعض خاصية رابطة π - المتعددة الجزيئية "Partial multiple π - bond character" (علاوة على الرابطة التساهمية) بالنسبة لـ BCl_3 يكون التطابق مع أوربتالات p- الكبيرة الحجم في الكلور أضعف (الشكل 5.4) ولذلك نجد البورون أكثر افتقاراً إلكترونياً، وبالتالي أشد قدرة في كونه "حامض لويس" "Lewis acid" مقارنة بـ BF_3 .

حامض لويس هو المتقبل
لزوج إلكتروني وقاعدة لويس
هي المانحة لزوج إلكتروني.

الشكل (5.4): المنح الردي من أوربتالات p- الممتلئة لدى الهالوجين إلى أوربتال p- الفارغ لدى B في BX_3 .

مسألة محلولة 5.1

السؤال: صنف الكيانات التالية من حيث كونها أحماض أم قواعد لويس:

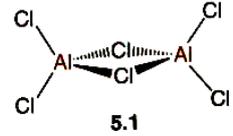
(a) H^+ ، (b) ثنائي إيثيل إيثر ، (c) Ph_3Si^+

الإجابة: (a) H^+ بروتون ليس به إلكترونات، بالتالي لا بد أن يكون سلوكه سلوك حامض لويس.

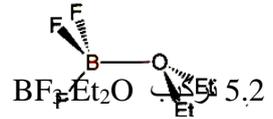
(b) ثنائي إيثيل إيثر، Et_2O ذرة أكسجين بها زوجان إلكترونيان وحيدان وبالتالي فهو قاعدة لويس.

(c) كاتيون Ph_3Si^+ فيه ذرة السليكون بتناسق ثلاثي وهي مفتقرة للإلكترونات وبالتالي تسلك سلوك حامض لويس.

بينما تكون جميع ثلاثي هاليدات البورون أحادية الجزئ Monomers ، نجد أن تراكيب المركبات AlX_3 للألومنيوم تعتمد على الهاليد X ، مثلاً الفلوريد AlF_3 صلب متبلر عالي درجة الانصهار يُبنى من ثمانية الأوجه AlF_6 بجسور فلوريد بينها؛ وتركيب AlCl_3 الصلب بالمثل لـ AlI التناسق السداسي بجسور كلوريدية غير أنه في حالتي السيولة والغازية يتكون ثنائي الجزئ Al_2Cl_6 (5.1) حيث تعمل إحدى الكلوريدات رابطة تساهمية مشاركة مع ذرة الألومنيوم الأخرى وبذلك تكتمل ثمانيتها، أما AlBr_3 و AlI_3 فهما ثنائي الجزئية "Dimeric" في جميع الأطوار (الحالات).



جميع ثلاثي الهاليدات MX_3 أحماض لويس قوية تُكون مركبات إضافة "Adducts" نوع MX_3L . في حقيقة الأمر يستخدم BF_3 في أغلب الأحيان مثل ذلك كمركب إضافة (5.2) تكوين الأنيونات MX_4^- من MX_3 بإضافة هاليد يمكن النظر إليه كمعقد حامض لويس/قاعدة لويس، مثل تكوين BF_4^- من BF_3 و F^- بالنسبة لـ Al والأعضاء الأثقل الآخرين بالإمكان إضافة أكثر من ليجند حتى يحصل على عدد التناسق الأقصى عندها 6.



أمثله لمعقدات هاليد:

AlF_6^{3-} : ثماني الأوجه.

InCl_5^{2-} : هينتان: ثنائي الهرم المتلثي

وهرمي مربع القاعدة.

GaBr_4^- : رباعي الأوجه.

مسألة محلولة (5.2)

السؤال: ثلاث كلوريد البورون سائل طيار "Volatile" (درجة غليانه 12.5°C) اقترح طريقة يمكن بها تناوله بارتياح أكثر. الإجابة: مركبات الإضافة التي يكونها تكون أقل بكثير من تطايره بمفرده، وعليه مركب الإضافة مع ثنائي ميثيل كبريتيد $\text{Me}_2\text{S} \cdot \text{BCl}_3$ هو صلب متبلور من السهل تناوله وفي نفس الوقت أقل قابلية للتميؤ من BCl_3 .

مسألة محلولة 5.3

السؤال: تتبأ بنواتج التفاعلين الآتيين:



الإجابة: بما أن BCl_3 حامض لويس أقوى من BF_3 نجد أنه في التفاعل

(a) يزيج BF_3 ويكون $\text{BCl}_3 \cdot \text{NMe}_3$ أما في (b) فلن يحدث التفاعل.

5.5.2 الهاليدات بحالة أكسدة أقل:

جميع عناصر المجموعة 13 تُكون الهاليدات ثنائية الذرة، "Diatomic" MX ذلك بالرغم أن جميعها ما عدا الثاليوم تكون غير مستقرة باعتبار التفاعل التجريئي "Disproportionation" لإعطاء الفلز وثلاثي الهاليد (لكن TlCl في الحالة الغازية يكون غير مستقر باعتبار التفاعل التجريئي).

التفاعل التجريئي حيث تتأكسد بعض الذرات لنفس العنصر والأخريات يختزلن في نفس التفاعل

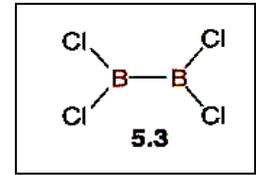
كمثال AlCl و GaCl يمكن تكوينهما بتفاعل فلزي Al أو Ga مع غاز HCl عند درجة حرارة عالية وضغط منخفض ليعطيا باللون الأحمر AlCl أو GaCl ويكونا في حالة تكثف عند درجة حرارة منخفضة (77K). وعند التدفئة - يحدث التفاعل التجريئي (المعادلة 5.5).



يلاحظ للبورون حالة أكسدة منخفضة في هاليدات محتوية روابط B-؛ مثل B₂Cl₄ (5.3) الذي يمكن تكوينه بالتفريغ الكهربائي خلال BCl₃ باستخدام قطبين من الزئبق (المعادلة 5.6)، أو بتكثف ذرات نحاس مع BCl₃ (المعادلة 5.7). كل من B₂F₄ و B₂Br₄ و B₂I₄ لهم وجود (فهم مستقرون).

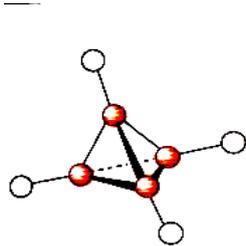


يعمل البورون عدد من الهاليدات تحتوي عناقيد من ذرات البورون لكل ذرة بورون حاملة ذرة هالوجين. المركب B₄Cl₄ ناتج جانبي للتفاعل (5.6) بينما B₈Cl₈ و B₉Cl₉ (وأيضاً العناقيد الأكبر: B₁₀Cl₁₀ و B₁₁Cl₁₁ و B₁₂Cl₁₂) تتكون تدريجياً بتحلل B₂Cl₄ عند درجة حرارة الحجر. تركيب B₄Cl₄ و B₉Cl₉ موضحان بالشكل (5.5).

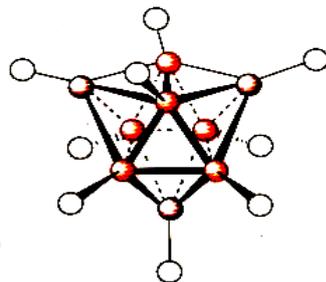


يوجد الجاليوم بحالة الأكسدة (+2) في الكيان Ga₂X₆²⁻ (حيث X = Cl، Br أو I) الذي يتكون بالتحليل الكهربائي لفلز جاليوم في حامض قوي. تحتوي هذه على رابطة Ga-Ga (و بذلك تفسر حالة الأكسدة +2). إلا أنها تؤكسد بسهولة مثلاً بواسطة الهالوجينات X₂ إلى GaX₄²⁻

الشكل (5.5): تركيب B₄Cl₄ و B₉Cl₉ (كعناقيد).



○ Cl
● B
B₄Cl₄
Tetrahedron
رباعي الأوجه



○ Cl
● B in trigonal prism
● capping B
B₉Cl₉
Tricapped trigonal prism
منشور مثلثي ثلاثي الخوذة

5.6 الهيدريدات والمركبات العضوفلزية:

الجدول 5.1: بعض

هيدريدات البورون:

B_nH_{n+6}	B_nH_{nt4}
B_4H_{10}	B_2H_6
B_5H_{11}	B_5H_9
B_6H_{12}	B_6H_{10}
B_8H_{14}	B_8H_{12}
	$B_{10}H_{14}$

5.6.1 هيدريدات البورون:

يُكون البورون أكثر الهيدريدات المعروفة لكل عناصر المجموعة 13، توجد سلسلة مكثفة لمركبات الهيدريدات مفتقرة الإلكترون "Electron deficient"، حيث المعروف عادة أن الرابطة التساهمية بين مركزيين تكون بواقع إلكترونين (مثلاً في PH_3 و H_2S كهيدريدين معروفين) إلا أنه هنا في حالة B نجد ريباً تساهمياً بالإلكترونين بواقع ثلاث مراكز. بعض البورونات "Boranes" المعروفة جيداً مرصودة في الجدول 5.1؛ تقع هذه المركبات ضمن نوعين يتكوّن $B_n H_{n+6}$ و $B_n H_{n+2}$.

أبسط بوران متوقع هو BH_3 لكن هذا المركب لم يتم فصله أبداً. بدلاً عن ذلك أصغر بوران هو ثنائي الجزيء B_2H_6 "Diborane" ثنائي بوران، يُكوّن باختزال ثلاثي هاليد البورون مع $Li[AlH_4]$ (المعادلة 5.8).

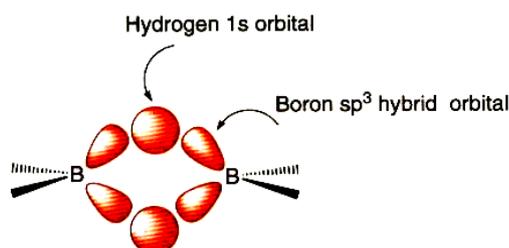


للمركب B_2H_6 التركيب الموضح في الشكل (5.6) بأربع روابط B-H طرفية (Terminal) (كل واحدة بالإلكترونين كالعادة في الرابطة التساهمية) وربطتين نوع ثلاثية المركز بالإلكترونين $B \cdot H \cdot B$ كل ذرة بورون مهجنة تهجين sp^3 حيث اثنان من الأربع أوربتالات المهجنة يقومان بالربط التساهمي العادي مع ذرتي الهيدروجين الطرفيتين بينما الإثنان الآخران يعملان رابطتين نوع ثلاثية المركز بالإلكترونين مع كل من ذرتي الهيدروجين بأوربتال $1s$ لكل واحدة كما موضح بالشكل (5.7).

الربط مفتقر الإلكترونات في B_2H_6 مشابه لمافي $BeMe_2$ الصلب (الباب الرابع) وأيضاً $AlMe_3$ و $(AlH_3)_4$ (الجزء 5.6.2).

الشكل (5.6): تركيب ثنائي بوران

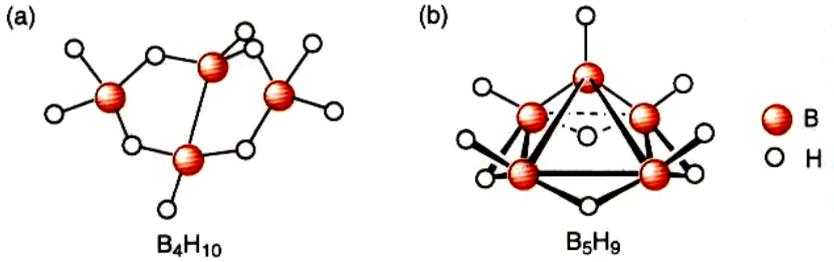
"Diborane"



الشكل (5.7): رابطتان نوع ثلاثية

المركز بالإلكترونين في B_2H_6 .

تحتوي البورونات الأعلى على نفس السمات مثل B_2H_6 بوحدة أو أكثر من روابط B-B ملحقة. للجزيئات تركيب عنقودي (مفتوح) عديد الأوجه، تركيباً رباعي بوران "tetraborane" (B_4H_{10}) وخماسي بوران "Pentaborane" (B_5H_9) موضحان بالشكل (5.8). هذه هايدريدات البورون الأعلى بالإمكان تكوينها بتسخين B_2H_6 ، وحسب ظروف التفاعل تتكون هايدريدات بورون مختلفة، مثلاً المعادلتان 5.9 و 5.10:



التسمية : Pentaborane-9
خماسي بوران- 9 تعني بوران
بخمسة ذرات بورون و 9
ذرات. H ، B_5H_9 .

الشكل (5.8): تركيباً: (a) B_4H_{10}
و (b) B_5H_9

مسألة محلولة 5.4:

السؤال : بوران يحتوي 84.2% بورون و 15.7% هيدروجين حسب تحليل العناصر وله كتلة جزيئية نسبية 76.7. ما هي صيغته الجزيئية؟
الإجابة: أقسم النسبتين المئوية على الكتلتين الذريتين للبورون والهيدروجين للحصول على النسب المولية:

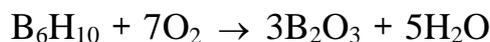
إذن $H = 15.7/1.0079 = 15.58$ ، $B = 84.2/10.811 = 7.788$
النسبة $H/B = 2.001$ وبناءً عليه المركب هو B_6H_{12} ، وهو الذي له الكتلة الجزيئية الصحيحة (وهو البوران المعروف جيداً).

مسألة محلولة 5.5

السؤال: هايدريدات عناصر المجموعة 13 صالحة للاستخدام وقوداً للصواريخ لأنها منتجة لكمية هائلة من الطاقة عند إشعالها. كم من الطاقة يمكن توفيرها عند إشعال مول واحد من B_6H_{10} ، إنثالين التكوين:

$$\Delta H_f^\circ = -286 \text{ KJmol}^{-1} , \Delta H_{f_{B_6O_3}}^\circ = -1273 \text{ KJmol}^{-1} \text{ و } \Delta H_{f_{B_6H_{10}}}^\circ = +56 \text{ KJmol}^{-1}$$

الإجابة: إنثالين التفاعل ΔH_f° عبارة عن مجموع قيم إنثالي التكوين للنواتج ناقصاً مجموع قيم التكوين للمتفاعلات - مع ملاحظة أن ΔH_f° لأي عنصر في الحالة القياسية يساوي صفر. أولاً أكتب معادلة الإشتعال الموزونة:

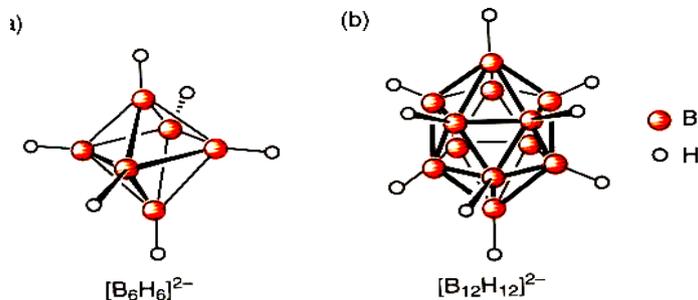


∴ ΔH_f° للتفاعل:

$$\Delta H_f^\circ = 3\Delta H_f^\circ(B_2O_3) + 5\Delta H_f^\circ(H_2O) - \Delta H_f^\circ(B_6H_{10}) - \Delta H_f^\circ(O_2)$$

$$= 3(-1273) + 5(-286) - (56) - (0) = -5305 \text{ KJmol}^{-1}$$

كما في البورانات المحايدة توجد سلاسل مكثفة من أنيونات هايدريد البورون لها أطر مغلقة عديدة الأوجه "Closed polyhedral skeletons" مثلاً الأنيون $[B_6H_6]^{2-}$ والأنيون $[B_{12}H_{12}]^{2-}$ تركيبهما قفص ثماني الأوجه B_6 (ست ذرات B) وأقفاص B_{12} "Icosahedra" (12 ذرة B) على التوالي وروابط B-H طرفية كما موضح في الشكل (5.9). عند إبدال إحدى أو أكثر من وحدات B-H بذرات C يحصل على مركبات كاربورانات "Carboranes".



الشكل (5.9): تركيباً أنيوني

: "Closo boron hydride"

$B_{12}H_{12}^{2-}$ (b) و $[B_6H_6]^{2-}$ (a)

باستخدام قواعد واد "Wade's Rules" يمكن تفسير مختلف أنواع عناقيد بوران "Borane clusters" وتأخذ هذه القواعد في الاعتبار مجموع عدد الأزواج الإلكترونية الهيكلية "Skeletal electron pairs" (SEP) التي تتوفر للربط العنقودي.

بالإمكان تطبيق قواعد واد على مدى واسع من الكيانات العنقودية لفلزات المجموعة الرئيسية وأيضاً الإنتقالية.

المربع 5.1 قواعد واد Wade's Rules

بالإمكان بناء عنقود البوران من وحدات BH (بهيدروجينات - أي غير حسرية- طرفية). أما الهيدروجينات الأخرى يمكنها الربط في العنقود بطرق أخرى. يحسب العدد SEP كما يلي:

1- أوجد مجموع عدد إلكترونات التكافؤ (كل ثلاث بواقع ذرة B) بإضافة أو طرح إلكترونات لأي شحنة مكتملة (ذرة C في كاربوران تساهم بأربع إلكترونات).

2- أطرح إلكترونين لكل وحدة BH (أو CH).

3- عند قسمة عدد الإلكترونات على 2 يحصل على SEP، الذي بموجبه يوجد نوع العنقود.

4- العنقود ذو الأركان n محتمل بعدد n ذرة من B يحتاج إلى $SEP = n + 1$ للربط. مثل هذه العناقيد يطلق عليها Closo، والأمثلة لذلك ثمانية الأوجه "Octahedral" و "Icosahedral" (الشكل 5.10)، ب7 و 13 SEP على التوالي.

5- في حالة وجود $SEP = n + 1$ و $n - 1$ من ذرات B، يمكن اشتقاق (أي الحصول على) العنقود من عنقود Closo لكن بإنقاص ركن واحد: في هذه الحالة يسمى العنقود نايدو "nido cluster".

6- إذا وجد $SEP = n + 1$ وعدد ذرات B $n - 2$ ، فالعنقود لا يوجد فيه ركنان وهنا يسمى عنقود "Arachno" أراكنو، إلا أن القواعد لا تحدد بشكل قاطع أي من الأركان تكون الغائبة.

7- في حالة وجود عدد من ذرات B أكثر من n بوجود $SEP = n + 1$ ، فإن الذرات الزائدة من B تحتل مواقع خوذات (طاقيات) "Capping positions" من أعلى الوجوه المثلثية.

مسألة محلولة 5.6:

السؤال: أكد على أن الشكل المتنبأ به لـ 9-pentaborane هو الموضح في الشكل 5.8 فعلاً.

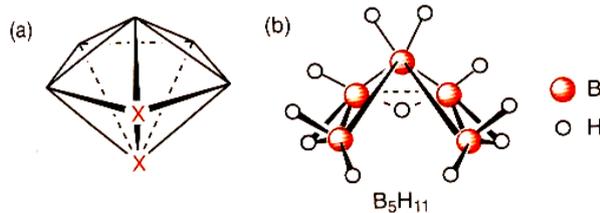
الإجابة: باستخدام القواعد في المربع 5.1، أحسب أولاً عدد إلكترونات التكافؤ: 5 ذرات B توفر 15 إلكترونًا و 9 ذرات هيدروجين توفر 9 إلكترونًا، المجموع 24 إلكترونًا هنا لدينا 5 وحدات BH في المركب، عليه يطرح إلكترونين لكل BH ($10=2 \times 5$) تبقى 14 إلكترونًا أي 7SEP. ثماني الأوجه (بست أركان) يحتاج إلى $[6+1]$ أي $7SEP$. وعليه شكل B_5H_9 مشتق من ثماني الأوجه، غير أنه لدينا 5 ذرات بورون فقط، إذن التركيب شكل عنقود نايدو nido: هو ثماني الأوجه بركن واحد فارغ (أي هرم مربعي القاعدي "Square pyramid" وهو نفس الموضح لـ B_5H_9 في الشكل (5.8)).

مسألة محلولة 5.7:

السؤال: مستخدمًا قواعد واد تنبأ بالتركيب B_5H_{11} .

الإجابة: حساب مجموع الإلكترونات التكافؤية $= 11 \times 1 + 5 \times 3 = 26$ إلكترونًا، يطرح منها 2×5 لوحات BH الخمس أي 10 إلكترونات، الباقي 16 إلكترونًا أي 8SEP. إن التركيب مبني على أساس صلب ذو 7 أركان (ثنائي هرم بقاعدة خماسية مشتركة) [Pentagonal bipyramidal] لكن بما أن عدد الذرات في المركب 5B، هناك ركنان غائبان ونوع العنقود: عنقود أراكنو؛ غير أن قواعد واد لا توضح أي الأركان هو الغائب.

الشكل (5.10) يبين التركيب لـ B_5H_{11}



الشكل (5.10) (A) ثنائي الهرم السباعي موضحاً موقعي الركنين (X)

الغائبين في B_5H_{11} (b) تركيب B_5H_{11}

5.6.2 هيدريدات العناصر الأخرى في المجموعة 13

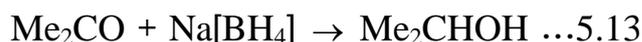
على عكس ما في البورن يعرف القليل من الهيدريدات لبقية العناصر. بالنسبة لـ Al، الهيدريد الوحيد المستقر هو الهيدريد البوليمري الآن "Alane" $(AlH_3)_x$ وبالنسبة لـ Ga يحصل على جالان "Gallane" $[GaH_3]_n$ يتفاعل الثنائي $[H_2GaCl]_2$ مع $Li[GaH_4]$ ، و $[GaH_3]_n$ غير مستقر حرارياً في الهيئة التي يتواجد عليها وهي الثنائية في الحالة الغازية Ga_2H_6 شبيهة ثنائي بوران B_2H_6 ؛ المركب جالان يشبه في بعض الجوانب البوران أكثر مما يشبه آلان "alane"، ذلك لأن السالبية الكهربية للجاليوم (1.8) أكبر مما لـ Al (1.5) وأقرب لـ B (2.5).

5.6.3 مركبات الإضافة للهيدريدات:

تكوّن هيدريدات عناصر المجموعة 13 مع بعض المانحات مركبات إضافة مستقرة أحادية الجزئ MH_3D (حيث D المانح) كما هو موضح بتكوين مركبات الإضافة لـ BH_3 ، (المعادلة 5.11)



الأملاح المحتوية أيونات رباعية الأوجه MH_4^- يحصل عليها بتفاعلات مختلفة بما فيها، حيث المانح D، كما في المعادلة (5.14) أيون هايدريد H^- . المركب رباعي هايدروبورات الصوديوم "Sodium tetrahydroborate(III)" $Na[BH_4]$. أحياناً يسمى بوروهايدريد الصوديوم (Sodium borohydride) ويمكن عمله من بورات ثلاثي ميثيل "Trimethyl borate" (أنظر الجزء 5.7.1) وهايدريد الصوديوم (المعادلة 5.12) ويستخدم استخداماً واسعاً كعامل مختزل لمجموعات الكربونائل، مثل ما في المعادلة (5.13).

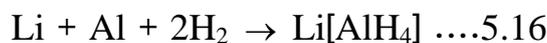


بوروهايدريد الصوديوم على الأخص مفيد كعامل مختزل معتدل "Mild" لأنه يذوب ويكون مستقر نسبياً في الماء. نقيضاً لذلك $Na[AlH_4]$ و $Li[AlH_4]$ [Lithium tetrahydridoaluminate(III)] ويدعى أيضاً Lithium aluminium hydride، يتفاعل بعنف شديد مع الماء (المعادلة 5.14).



من المانحات الشهيرة (D) أمين مثل Me_3N كما في مركب الإضافة : $Me_3N.GaH_3$

يُحصل على $\text{Li}[\text{AlH}_4]$ بتفاعل ملح AlCl_3 الجاف مع هايدريد ليثيوم (المعادلة 5.15) أو مباشرة بتفاعل فلزي Li و Al مع الهايدروجين عند درجة حرارة عالية (المعادلة 5.16).

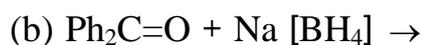
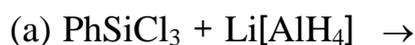


$\text{Li}[\text{AlH}_4]$ عامل مختزل قوي، واسع الاستخدام في المعمل مثلاً تحويل كلوروفوسفينات "chlorophosphines" إلى فوسفينات أولية أو ثانوية "Primary or secondary phosphines". (ذلك بتحويل روابط P-Cl إلى روابط P-H) (المعادلة 5.17).

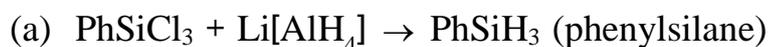


مسألة محلولة 5.8

السؤال: تتبأ بما يحدث في كل من التفاعلات الآتية:



الإجابة:



5.7 الأكاسيد والهيدروكسيدات وأنيونات الأوكسي "Oxyanions"

جميع الأكاسيد M_2O_3 يمكن عملها بتسخين العنصر في الأوكسجين وملخصة في الجدول (5.2). التفاعل بين المحاليل المائية لثلاثي الفلز والهيدروكسيد يعطي الأكسيد بماء التبلور مرتبطة به "Hydrated" نزولاً أسفل المجموعة يحدث انتقال من أكاسيد حمضية "acidic oxides" إلى أمفوتورية (ترددية) "amphoteric oxides" إلى قاعدية "basic" نسبة للخاصية الفلزية المتزايدة للعنصر المختص.

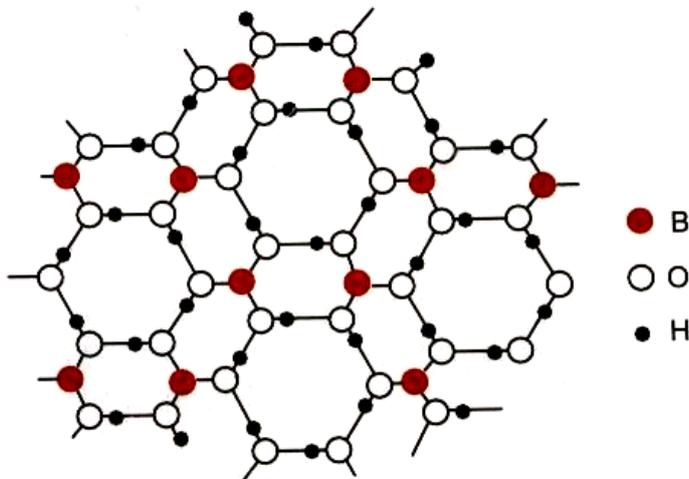
نفس الميل من حيث الحمضية/القاعدية يلاحظ لدى أكاسيد المجموعات 14 إلى 16.

الجدول (5.2): أكاسيد عناصر المجموعة 13:

الأوكسيد	الخواص
B ₂ O ₃	حمضي ضعيف
Al ₂ O ₃	أمفوتوري
Ga ₂ O ₃	أمفوتوري
In ₂ O ₃	قاعدي ضعيف
Tl ₂ O ₃	قاعدي، مؤكسد

5.7.1 البورون:

أوكسيد البوريك Boric oxide أو أكسيد حمضي ويماء بسهولة ليُكون حامض البوريك "Boric acid" B(OH)₃ وهو حامض ضعيف له تركيب طبقي بربط هيدروجين "Hydrogen – bonded layer structure" (الشكل 5.11) وطبيعته الحمضية تعزي كما توضحه معادلة التفاعل (5.18).



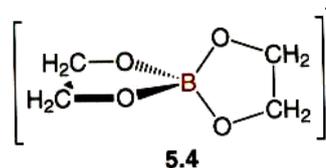
يتفاعل حامض البوريك مع الكحولات مكوناً البورات Borates مثلاً:

بورات ثلاثي ميثيل "Trimethyl borate" (المعادلة 5.19).



يحدث هذا التفاعل على وجه الخصوص بسهولة مع 1، 2-ثنائي الكحولات "1.2.. dialcohols"

(مثل HOCH₂-CH₂OH ethane-1.2-diol)، لأنه عند ذلك تتكون حلقات خماسية الأعضاء (الذرات) "Five-membered rings" (أنظر التركيب 5.4). توجد كيمياء مكثفة جداً لأنيونات بورات تقوم على تركيب مجموعات



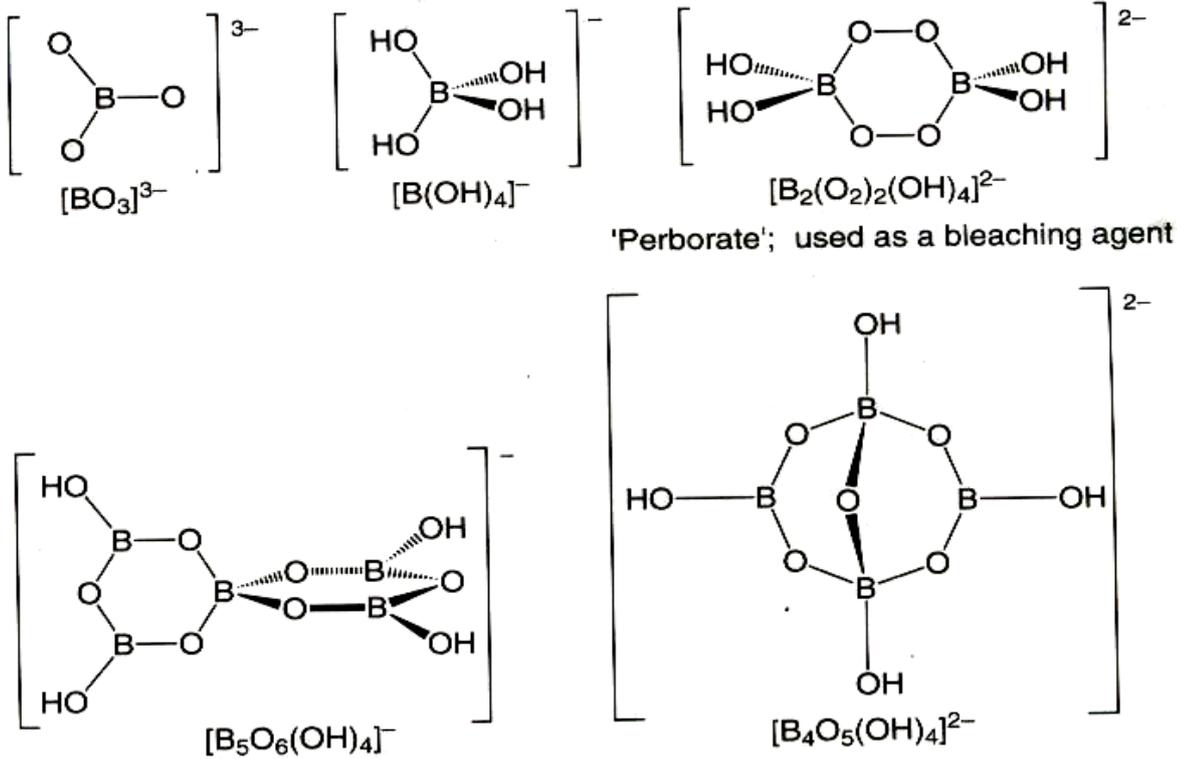
الآنيون البسيط BO₃³⁻ شبيهه إلكترونياً مع كل من NO₃⁻، CO₃²⁻.

BO_3 المستوية أو مجموعات BO_4 رباعية الأوجه (أو كلاهما)، ويعرف الكثير جداً من مثل هذه المركبات. بعض التراكيب المختارة لأنيونات بورات متعارفة مبينة في الشكل (5.12) وهناك من حالات التوازن المعقدة التي تخدم التبادل لمختلف الأنيونات.

5.7.2 ألمنيوم:

توجد هيتان من Al_2O_3 : الهيئة α - عالية درجة الحرارة وهذه موجودة كالمعدن القاسي كوراندوم "Corundum" لها التركيب المكعبي بتراص منضم لأيونات O^{2-} مع أيونات Al^{3+} منتظمة الترتيب في الثقوب تعانیه الأوجه، بينما الهيئة γ - بدرجة الحرارة الأدنى لها تركيب معقد أكثر لكنه مفتوح.

بعض الأحجار الكريمة يوجد فيها
 ، White sapphire : Al_2O_3
 ، يحتوي على كمية أثرية
 Blue sapphire Cr^{3+} : يحتوي
 على كمية أثرية من : Fe^{2+} ، Fe^{3+} و
 الشكل (5.12): تراكيب بعض
 أنيونات بورات.



يعمل الألمنيوم أو أكسيدين بماء "Hydrated" هما $MO(OH)$ و $M(OH)_3$. وأكسيد الألمنيوم أمفورتوري (أنظر الجزء 4.3) ويذوب في محلول هيدروكسيد مركز لإعطاء محاليل ألومينات محتوية على الأنيون $[Al(OH)_4]^-$.

5.8 المركبات مع عناصر المجموعتين 15 و 16:

5.8.1 المركبات مع P، As، S، Se و Te

عند تسخين عناصر المجموعة 13 (M) مع الكبريت، السليونيوم Se أو

التلوريوم Tellurium (Te) (فرضا لهم E) يحصل على M_2E_3 .

التي تحتوي إما 4 أو 6 ذرات M يتناسق رباعي أو سداسي على التوالي. وهناك مواد مثل InP و GaAs مهمة لأنها شبه موصلات "Semiconductors" (يطلق عليها Vsemiconductors - III).

5.8.2 المركبات مع N: بورازينات "Borazines"

ونتريد البورون "Boron Nitride"

كما ذكر في الجزء (5.6.3) يكون BH_3 مركبات بالإضافة مع مدى

واسع من الليجندات (الموانح) مثل $Me_3N \cdot BH_3$ ، وعندما يكون المانح نفسه

هايدريد أيضاً قد يحدث فقدان هيدروجين - مثلاً: B_2H_6 ، NH_3 يُكوّنان في

البداية مركب بالإضافة المتوقع $H_3N \cdot BH_3$ الذي يعطي بالتالي البورازين

$B_3N_3H_6$ (5.5) عند التدفئة على درجة حرارة الحجرة. والبورازين شبيه

"Isoelectronic" إلكترونياً بالبنزين (5.6) وفي تركيبه عدم تمركز

الالكتروني بأطوال الرابطة B-N متساوية (144pm) غير أنه في بورازين

($B_3N_3H_6$) تكون ذرات N الكهروسالبة ذات قطبية δ^- وذرات B الكهروموجبة

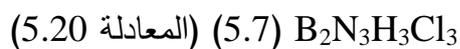
ذات قطبية δ^+ ، ولذلك نجد تفاعلية (نشاطية) البورازين نوعاً ما مختلفة عما

عليها في البنزين وأحياناً يطلق عليه "البنزين غير العضوي Inorganic

"benzene بالرغم من أن هذا الاسم ليس وصفاً جيداً للبورازين.

يوجد الكثير من المشتقات الأخرى لهذا النوع متضمنة مبدلات مختلفة على B

و/ أو N. تفاعل NH_4Cl مع BCl_3 يعطي B, B, B-trichloroborazine



كما أن البورازين شبيه إلكترونياً مع البنزين نجد أن المادة نتريد البورون (BN)

شبيهة إلكترونياً مع C. كل من C و BN لهما تركيباً الماس "Diamond" و

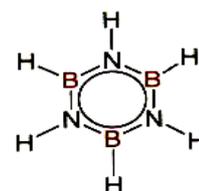
شبيه الجرافيت "Graphite-like" لـ BN (الشكل 5.13) طبقات مكونة من

حلقات سداسية مستوية من B_3N_3 (والمسافات B-N شبيهة بما في البورازين).

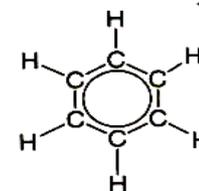
بتراص هذه الطبقات على بعضها البعض بحيث تقع ذرات $B^{\delta+}$ و $N^{\delta-}$ تحت

بعضها البعض، وهذا ما يناقض الترتيب المخسوف (Staggered) الموجود في

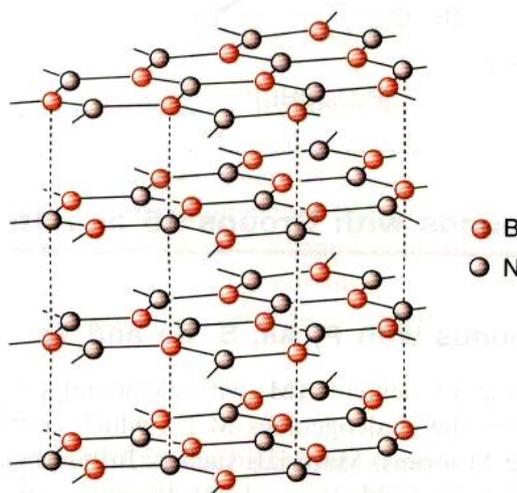
الجرافيت (أنظر الشكل 6.1) وأيضاً البورازين نفسه.



5.5 Borazine



5.6 Benzene



الشكل (5.13): تركيب الهيئة الطبقة
لنتريد البورون (BN). التستيف في
الطبقات المتبادلة يكون حسب
 $B \cdots N \cdots B \cdots N$

مسألة محلولة 5.9

السؤال: يتفاعل البورازين مع ما يعادل 3 مولات HCl ليعطي مادة تكوينها الكيميائي $B_3N_3H_9Cl_3$. (a) ما هو تركيب هذا الناتج؟ (b) كيف يتفاعل الـ HCl مع الشبيه إلكترونياً له أي البنزين؟

الإجابة: (a) الروابط في البورازين B-N قطبية $B^{\delta+}-N^{\delta-}$. يتكون الناتج من إضافة 3 مولات من HCl إلى البورازين ومن المحتمل أن يكون موقع إضافة البروتون عند النتروجين بسبب قطبيته السالبة الجزئية. الناتج المتكون (5.8) يحتوي على منظومة حلقة مشبعة.

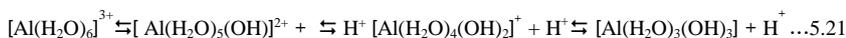
(b) لا يتفاعل البنزين مع HCl وهذا دليل على فروقات واضحة بين جزيئين شبيهين إلكترونياً.

5.9 الكاتيونات المرتبطة مع الماء والمعقدات الكاتيونية المعقدة المنتسبة لها

"Aquated and Related Complex Cations"

نسبة لمقدرة الاستقطاب الفائقة لأيون B^{3+} فلا يعرف هذا الأيون بمفرده غير أن الأملاح المحتوية على $[Al(H_2O)_6]^{3+}$ معروفة: مثلاً $KAl(SO_4)_2 \cdot 12(H_2O)$ هي شبه البوتاسا. في المحلول يميل الكاتيون Al^{3+} $[Al(H_2O)_6]$ للتميؤ بفقدان بروتونات من جزيئات الماء المرتبطة تناسقياً مع Al (المعادلة 5.21).

قارن $[Be(H_2O)]^{2+}$
(الجزء 4.3)



سلوك أيونات الجاليوم والأنديموم $[M(H_2O)_6]^{3+}$ يشبه حالة الألمنيوم، لكن هناك ميل أكبر لعمل أيونات معقدة في حالة وجود ليجند مناسب مثلاً هاليد كما في المعادلة (5.22)

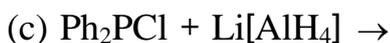
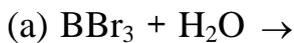


ملخص النقاط الرئيسية:

- 1- التغيير في الخواص: للعناصر Al إلى Tl كهرساليات منخفضة وهي فلزات بينما البورون لافلز لكن بميول شبه فلزية "Metalloidal tendencies" توجد تغييرات في خواص المركبات نزولاً إلى أسفل المجموعة كما يمثل بالأكاسيد: B_2O_3 حمضي، Al_2O_3 و Ga_2O_3 أمفوتوريان بينما In_2O_3 قاعدي.
- 2- تطغي حالة الأكسدة +3 في كيمياء المجموعة إلا أن تأثير الزوج الإلكتروني الخامل يظهر لأول مرة، لعلاقته بثبات حالة الأكسدة +1 (بالأخص ل Tl).
- 3- تتكون الكيانات العنقودية لدى البورون نتيجة لافتقاره الإلكتروني، (أشكال هذه العناقيد يمكن توضيحها (التحقق عنها) بطريقة بسيطة العدد الإلكتروني بما يعرف بقواعد واد (Wade's rules).

مسائل:

- 5.1 أعط أمثلة تحتوي على البورون والألومنيوم والثاليوم في حالة أكسدة +1.
- 5.2 تعرف على العنصر X في كل من الآتي: (a) يكون الكلوريد XCl_3 تركيب مثلث مستوي. (b) أكسيد العنصر X أمفوتوري. (c) إضافة F^- إلى XF_3 يعطي فقط XF_4^- . (d) الهيدريد X_2H_6 حُضِر مؤخراً وأن X نفسه له درجة انصهار منخفضة. (e) الكلوريد XCl_3 عامل مؤكسد إلا أن XCl مستقر ولا يذوب في الماء.
- 5.3... إشرح المقصود من: (a) تأثير الزوج الخامل. (b) أكسيد أمفوتوري (أي متردد).
- 5.4 تنبأ بما ينتج من التفاعلات الآتية، وأكتب المعادلات الموزونة لها:



5.5 وضح لماذا بينما نجد فلوريد الألومنيوم صلب له درجة انصهار عالية تكون درجة الانصهار لبروميد الألومنيوم منخفضة (97°C) ويذوب بسهولة في البينزين.

5.6 أعط مثال لـ: (a) جزئ معقد للإلكترونات، (b) معقد من مانح - متقبل . (Donor-acceptor complex)

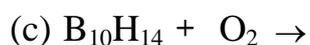
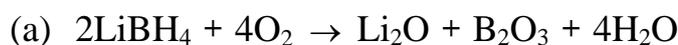
5.7 مستخدماً قواعد واد تنبأ بتراكيب عناقيد البورانات الآتية:



5.8 لماذا يكون المحلول المائي لنترات الألومنيوم (III) حمضي، بينما المحلول المائي لنترات الثاليوم (I) ليس كذلك؟.

5.9 يحصل على البورون اللابلوري "Amorphous" باختزال B_2O_3 باستخدام فلز Mg (الجزء 5.2) أكتب المعادلة الموزونة للتفاعل.

5.10 أوزن المعادلتين (b) و (c) ثم قارن الطاقة المتوفرة عند الاحتراق الكامل لـ $LiBH_4$ و B_4H_{10} و $B_{10}H_{14}$ (مع فائض من الأوكسجين) بالوحدة KJg^{-1} لمركب المجموعة 13:



معطياً قيم ΔH_f° ($kJmol^{-1}$):

$B_{10}H_{14}$ (+32) ، B_4H_{10} (+66) ، H_2O (-286) ، Li_2O (-598) ، B_2O_3 (-1273) ، $LiBH_4$ (-189)

(للمراجع والإطلاع المعاون أنظر آخر الكتاب)

الباب السادس

عناصر المجموعة 14: كربون Carbon، سليكون Silicon، جيرمانيوم Germanium، قصدير Tin و رصاص Lead

الأهداف:

بنهاية هذا الباب تستوعب ما يأتي:

- التغييرات الدورية بين كيمياء هذه العناصر، والاختلافات مع عناصر المجموعات المجاورة.
- استقرار وكثرة المركبات المحتوية على روابط C-C.
- أهمية رطب π - (باي) في مركبات الكربون.

12	13	14
B	C	N
Al	Si	P
Ga	Ge	As
In	Sn	Sb
Tl	Pb	Bi

6.1 مقدمة ومسح عام لحالة الأكسدة:

تقع عناصر المجموعة 14 في مركز (منتصف) عناصر المجموعة الرئيسية (باعتبار عناصر المجموعتين 1 و 2 من الضمن)، ويظهرون فروقات رئيسية اعتباراً من أخف عنصر - الكربون (لافلز نمطي - أي كخير مثال) إلى أثقلها الرصاص (فلز مثالي في المجموعة الرئيسية). حالة الأكسدة للمجموعة $+4$ ، و C و Si تعتبر حالة الأكسدة المهمة والمستقرة. لدى الهيدروكربونات حالة الأكسدة لـ C -4 ، هذه المركبات غير مستقرة من الناحية الديناميكية الحرارية "Thermodynamically" لكنها صنف مهم للغاية من المركبات تتبنى عليها الكيمياء العضوية. بالنسبة لـ Ge توجد بعض المركبات المستقرة لحالة الأكسدة $+2$ مثل GeI_2 ، ولو أن الحالة $+4$ هي الطاغية. يعمل القصدير مركبات بحالة الأكسدة $+4$ و $+2$ كلاهما مستقر بالرغم من أن القصدير في حالة الأكسدة $+2$ مختزل، بينما بالنسبة للرصاص تكون حالة الأكسدة $+4$ مؤكسدة بوجه عام وحالة الأكسدة $+2$ ثابتة (مستقرة). بعض مركبات الرصاص مثل PbO_2 عوامل مؤكسدة قوية.

لعناصر المجموعة 14 التوزيع الإلكتروني ns^2np^2 ولذلك يتوقع من جميع هذه العناصر أن تكون مركبات ثنائية التكافؤ "Divalent" مكونة رابطتين مستخدمة إلكترونات p-. إن ترقية إلكترونات من ns^2 إلى أوربتال np الفارغ يحتاج إلى طاقة. لكن الذرة الآن تستطيع عمل 4 روابط. في حالة

اللزعة (باعتبار تأثير الزوج الخامل) بخصوص استقرار حالات الأكسدة تكون متوازنة مع عناصر المجموعة 13 (لحالي الأكسدة +1 و +3) وعناصر المجموعة 15 (للحالتين +3 و +5)

الكربون تنتج طاقة أكثر من خلال عمل الربط، لكن ذلك يكون بقدر أقل في حالة السليكون (الذي يُكوّن روابط تساهمية قصيرة وبالتالي قوية) عمل الروابط الأربعة يعوض عن الطاقة المطلوبة لرفع إلكترون ns. الحالة التكافؤية الرباعية "tetravalent state" لهذين العنصرين مستقرة جداً. بالنسبة للعناصر الثقيلة (Pb, Sn, Ge) تقل قوة الرابطة وعليه تكوين الأربعة روابط لا يمكن أن يوفر الطاقة الكافية لتجعل من حالة الأكسدة +4 مستقرة وبالتالي بالنسبة للرصاص (وبقدر أقل القصدير) تكون حالة الأكسدة +2 هي الأكثر استقراراً.

من السمات المهمة التي تتصف بها كيمياء عناصر المجموعة 14 هي التسلسل (الكتينة Catenation) فإن عدداً هائلاً من مركبات الكربون المحتوية على روابط C-C معروف، والتسلسل تقل أهميته نزولاً أسفل المجموعة 14 بسبب طاقات الربط المتناقصة والاستقرار لحالة الأكسدة +2.

التسلسل عمل سلاسل وحلقات بذرات من نفس العنصر. S تلي C في عمل التسلسل في المركبات.

مسألة محلولة 6.1:

السؤال: ما هي العوامل التي تسهم في استقرار روابط C-C القوي.

الإجابة: للكربون سالبية كهربية (2.5)، لذلك فيكون راجعاً بشدة للمشاركة في عمل ربط في ذاته، ذلك بمشاركة الإلكترونات. [العناصر بسالبيات كهربية متدنية جداً (الفلزات) تميل لعمل الكاتيونات والعناصر بسالبيات كهربية عالية جداً (Cl, O, F) تميل لعمل الأنيونات. بما أن ذرة C صغيرة الحجم، يكون تطابق الأوربتالات في الرابطة التساهمية فعالاً جداً، لذلك روابط C-C التساهمية قوية جداً.

متوسط طاقات الربط

C-C +346 KJmol⁻¹

N-N +158 Si-Si +226

S-S+266

6.2 العناصر:

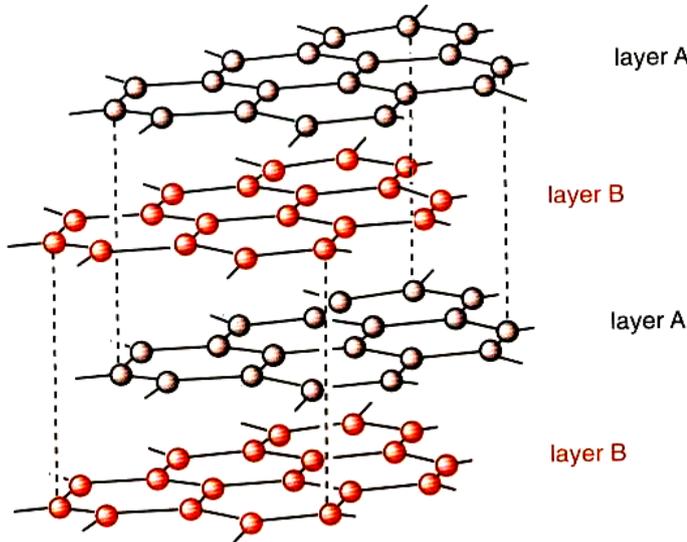
6.2.1 الكربون:

المصادر المهمة للكربون هي الزيت الخام، ويوجد من الغاز الطبيعي ومعظمه CH₄ (مئان) كميات هائلة في باطن الأرض. يوجد الكربون في عدة صور متأصلة "Allotrope" لها تراكيب مختلفة جداً وخواص مختلفة. حتى قريباً، عرف للكربون هيتان بلوريتان - هي الماس "diamond" والجرافيت "graphite" [إلا أن الكثير من الهياكل غير البلورية "Amorphous أو Noncrystalline" معروفة مثل الهباب ، Soot].

صور الكربون المتأصلة (Allotropes) هي هياكل تركيبية من نفس العنصر يكون فيها الربط مختلف . مثال آخر O₃ أوزون و O₂ هما من نفس العنصر.

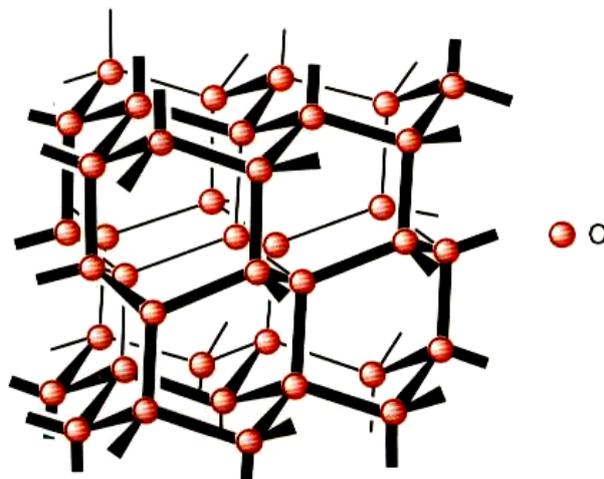
في الجرافيت تكون ذرات الكربون صفائح مستوية "Planar sheets" من حلقات مدمجة في بعضها (الشكل 6.1) كل ذرة C تستغل في أوربتالات مهجنة تهجين sp^2 لترتبط مع ذرات C أخريات خلال الصفيحة. وأوربتال p_z المتبقي يعمل منظومة π - "π-System" عديمة التمرکز مكثفة على الصفيحة. الجذب الحارث بين صفيحتين متجاورتين يكون ضعيفاً، وبذلك تنزلق طبقات الجرافيت من على بعضها البعض بسهولة.

تركيب الجرافيت مُميّز للكربون من بين أعضاء المجموعة 14 بسبب أن أوربتالات p_z صغيرة الحجم على ذرة الكربون باستطاعتها التناطبق الفعال لعمل منظومة π - عديمة التمرکز "Delocalized π- system".



عديد الشكل Polymorphs هيئات بلورية مختلفة من نفس العنصر (أو مركب) مثلاً S المعيني و monoclinic S ، وهي S₈ (الجزء 8.2.2).

الشكل (6.1): تركيب الجرافيت موضعاً تراص الطبقات المتبادلة فوق بعضها البعض



الشكل (6.2): التركيب ثلاثي الأبعاد الشبكي للماس

نقيضاً لتركيب الجرافيت، في تركيب الماس شبكةً تبعد ثلاثي مبنية من رباعيات الأوجه من ذرات الكربون بروابط تساهمية قوية فيما بينهما (الشكل 6.2) ولذلك فالماس أحد أقوى المواد المعروفة.

حديثاً ظهرت كمية هائلة من البحوث خاصة بصور متآصلة جزيئية جديدة للكربون سميت فُلرِينَات "Fullerenes" وخير مثال لها أول مركب اكتشف، C_{60} ، مبين في الشكل (6.3) (راجع المرجع رقم 1 لهذا الباب). يوجد عدد مكثف من السلاسل لمثل هذه المواد، أيضاً تُعرف بِكَمِنِسْتَرَفُلرِينَات "Buckminster fullerines" أو كرات بكي "Buckyballs" تكريماً لمكتشفها R.Buckminster Fuller المصمم لـ قباب "Geodesic domes". هناك أيضاً ما يعرف بنانوتيوبوات "Nanotubes"، أنابيب بكي (Buckytubes) التي تتكون من أنبوب شبيه الجرافيت، مغطى على طرفية بنصفي كرة فلرين.

الفلرينات وأنابيب نانو "nanotubes" تصنع بإمرار شرارة كهربية بين عمودي كربون بوجود He

الشكل (6.3): تركيب بكمينسترفلرين C_{60} . تركيب الجزئ مبني من خماسيات وستاسيات ذرات C، وهو شبيه بكره القدم

مسألة محلولة 6.2

السؤال: درجتا الانصهار لكل من الماس والجرافيت أكبر من $3550^{\circ}C$ لكن C_{60} يتسامى بين $450^{\circ}C$ و $500^{\circ}C$ علل لهذه الملاحظة.
الإجابة: C_{60} مادة جزيئية وعليه لتحويلها من مادة صلبة إلى مادة في الحالة الغازية فإن القوى الضعيفة ما بين الجزيئات "Intermolecular" يجب كسرها (إن الروابط خلال C_{60} قوية). على عكس ذلك للماس والجرافيت تركيبات بوليمريان مبنيان من روابط C-C القوية. لصهر الماس والجرافيت، يجب كسر بعض هذه الروابط C-C الأمر الذي يحتاج إلى طاقة هائلة.

6.2.2 السليكون والجيرمانيوم:

السليكون هو في المرتبة الثانية في الوجود في القشرة الأرضية من حيث الانتشار (أولها الأوكسجين)، حيث وجوده كـ SiO_2 ومعادن سليكات "Silicate Minerals" أما الجيرمانيوم فهو الأندر في المجموعة 14 حيث يوجد في بعض خامات الخارصين والفضة، وأيضاً في دخان ورماد بعض أنواع الفحم الحجري.

يتبنى السليكون والجيرمانيوم تركيب شبيه الماس.

6.2.3 القصدير والرصاص:

يوجد القصدير طبيعياً أساساً في معدن كاسترايت "Cassiterite" هو الأوكسيد SnO_2 الذي يحصل منه الفلز بالاختزال.

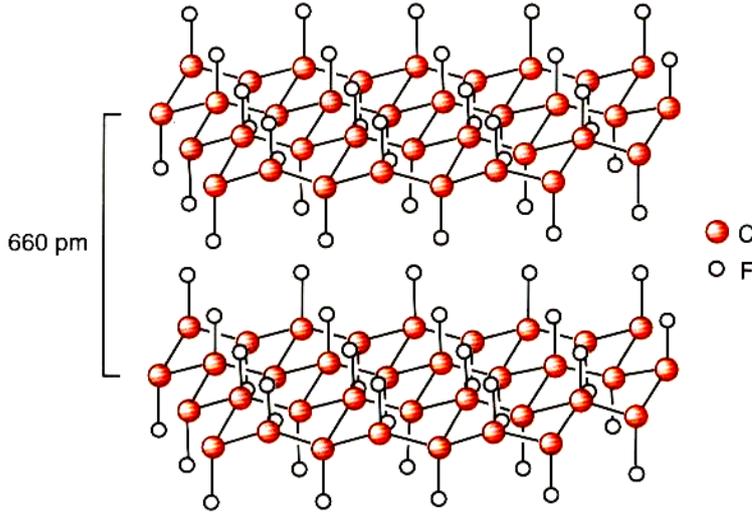
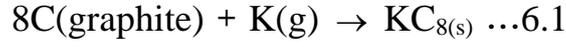
خام الرصاص الأساسي هو المعدن "galena" الجالينا أي كبريتيد الرصاص PbS الذي يحرق في الهواء فيتحول إلى الأوكسيد الذي بدوره يختزل بواسطة أول أوكسيد الكربون في فرن نفاخ "Blast furnace" إلى فلز الرصاص. يعتبر الرصاص فلز نمطي (مثالي).

6.3 كيمياء العناصر:

تعتبر جميع عناصر المجموعة 14 ذوات نشاطية ضعيفة. بينما يذوب كل من القصدير والرصاص في عدد من الأحماض المؤكسدة وغير المؤكسدة، نجد كلاً من السليكون والجيرمانيوم خاملين نوعاً ما ويهاجمها HF فقط. جميع عناصر المجموعة 14 تتفاعل مع الهالوجينات.

بينما الماس على وجه الخصوص خامل، إلا أن الهيئات الأخرى من الكربون تكون أكثر تفاعلية؛ للجرافيت كيمياء مكثفة ويمكن عمل نوعين من النواتج بتراكيب أما "مطفوفة" أو صحائف مستوية Planar sheets اعتماداً على منظومة π -غير المتمركزة "Delocalized π -system" قد شوهدت أم لم تشوه. بناءً عليه فإن تفاعل الجرافيت مع F_2 عند 400°C يعطي فلوريد الجرافيت $(\text{CF}_x)_n$ - لا لون له حين x تساوي واحد. أحد التراكيب المحتملة لـ $(\text{CF})_n$ المبينة في الشكل (6.4) تتكون من حلقات هكسان الحلقي المندمجة وبكل ذرة C تحمل ذرة F، ذلك دون ذرات الكربون على حدود الصحائف التي تحمل ذرتي F كمجموعة CF_2 . نتيجة للفلورة هذه تتباعد صحائف الجرافيت وبالتالي يصبح غير موصل بسبب غياب عدم التمركز الإلكتروني.

هناك مركبات جرافيت أخرى لها تركيب الصحائف المستوية تعرف بالمركبات المُوَطَّنة Inclusion compounds تتكون عندما يُفاعل الجرافيت مع عامل مختزل أجود ما يكون هذا العامل المختزل فلز أفلاء مثلاً مركب KC_8 كما في المعادلة 6.1 (راجع المرجع رقم 2).



الشكل (6.4): التركيب المقترح لـ فلوريد الجرافيت $(CF)_n$

في هذا المركب (والمواد ذوات العلاقة) تزداد المسافة ما بين الطبقات لتوطين (لتسكين) ذرة الأفلاء التي تكون "ساندوتش" C_6 - فلز C_6 . توجد في KC_8 طبقات متبادلة "Alternating layers" لـ C و K (الشكل 6.5)، وفي حالة المواد بـ K أقل (مثل KC_{24}) تحشر طبقات K داخل طبقات الكربون المتبادلة.

الشكل (6.5): التكوين والتركيب الطبقي لـ KC_8 بصحائف الجرافيت المستوية.

التسمية :

ميثان CH₄

Silane سايلان SiH₄

Germane جيرمان GeH₄

Stannane ستانان SnH₄

Plumbane بلمبان PbH₄

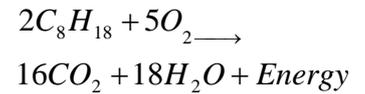
6.4 الهيدريدات والمركبات العضو فلزية للمجموعة 14

الميثان، CH₄ هو أبسط هايدريد للكربون، لبقية عناصر المجموعة 14 هايدريدات MH₄ لكنها أقل استقراراً لعدم تلاؤم حجم ذرة المجموعة 14 وذرة H الصغيرة جداً في الحجم. الجميع: سايلان وجيرمان وستانان معروفة لكن بلمبان غير مستقر وليس له كيمياء محددة المعالم. الطريقة العامة المتبعة لتحضير الهيدريدات بما فيها المشتقات العضوية التي تكون بوجه عام أكثر استقراراً من الهيدريدات البسيطة، تستخدم هايدريدات مثل Li[ALH₄], كما موضح في المعادلات 6.2 إلى 6.4.



يغطي فرع الكيمياء العضوية كيمياء هايدريدات الكربون الأطول في السلسلة وكذلك مشتقاتها. هنا لا ندخل في تفصيلها غير أن نذكر بالمركبات الكثيرة جداً ذوات التسلسل لذرات الكربون ما عرفناه سابقاً "Catenation" بروابط قوية C-C بين ذرتين أو أكثر الأمر الذي يوفر تنوعاً واستقراراً في المركبات العضوية. أن الاستقرار للمركبات طويلة السلسلة يقل عددها بوضوح نزولاً أسفل المجموعة 14 مثلاً عرف للسليكون التسلسل للمركب Si₁₀H₂₂ وبالنسبة لـ GeSi مثلاً Ge₉H₂₀ لكن لـ Sn₂H₆ فقط هو المعروف. كما هو الحال بالنسبة للهايدروكربونات يعرف أيضاً أيسومرات بمختلف السلاسل المتفرعة للسايلانات والجيرمانات.

تكون الهايدروكربونات غير مستقرة من ناحية الديناميكا الحرارية في الهواء : أي تنشيط مناسب (مثلاً شرارة) تسبب بسهولة اشتعال الهايدروكربونات مخلوطاً في الهواء مثلاً الأوكتان وهو مستخدم كوقود



مسألة محلولة 6.3

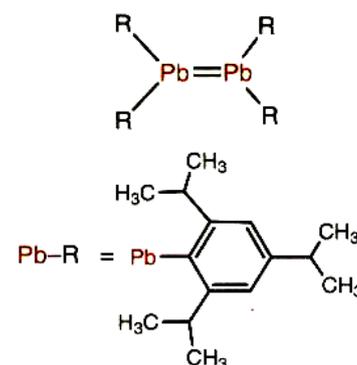
السؤال: كم من الأيسومرات ممكنة للمركب Ge₅H₁₂؟

الإجابة: من الممكن الحصول على سلسلة مستقيمة وسلسلة متفرعة

ذرات الهايدروجين غير مبينة

هناك مدى واسع من مركبات الكايل وآرايل لكل من Si، Ge، Sn و Pb التي تم تحضيرها مثل Et_4Pb ، Me_3SnCl والأخير قد استخدم كإضافة للبترول ضد "الرجّة". "Anti-knock" للماكينة.

المركبات المحتوية على روابط مزدوجة للكربون $C=C$ أو ثلاثية $C\equiv C$ أو مع ذرات أخرى $C=N$ ($C=O$) (الخ) أو ثلاثية مع ذرات أخرى ($C\equiv P$ ، $C\equiv N$) معروفة جيداً. إلا أن هذا الأمر بالنسبة للمركبات بالعناصر الأثقل نادر ويحتاج إلى مجموعات عضوية ضخمة على الرابطة المتعددة من أجل استقرار مثل هذه المركبات، أما المركبات المحتوية روابط $Pb=Pb$ ، $Ge=Ge$ ، $Si=Si$ جميعها معروفة، (راجع المرجع 3) وبالنسبة للرصاص فقد تم التعرف عليها مؤخراً (راجع المرجع 4). سبب عدم الاستقرار للربط المتعدد في عناصر كتلة p الثقيلة أغلبه نسبة للتطابق الأوربتالي الضعيف.



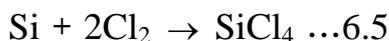
The first example of a compound with a Pb-Pb double bond

أول مركب برابطة مزدوجة
 $Pb=Pb$

6.5 هاليدات المجموعة.

6.5.1 رباعي الهاليد EX_4 .

جميع رباعيات الهاليد للمجموعة 14 موجودة ما عدا PbI_4 حيث المركز الرصاص (IV) يكون بقدر من الأكسدة القوية لا يستطيع معها التعايش (الوجود) مع اليوديد المختزل (لاحظ $2I^-$ يصبح I_2 بفقد إلكترونين) يكتسبهما $Pb(IV)$ فيصبح $Pb(II)$: أما $PbBr_4$ فيكون حرارياً غير مستقر لحد كبير لنفس الأسباب. يمكن تكوين رباعي الهاليد بالاتحاد المباشر للعناصر، وأحياناً من خلال ثنائي الهاليد (المعالتان 6.5 و 6.6) أو معالجة الأوكسيد ب HX (المعادلة 6.7).



معظم المركبات جزيئية EX_4 ورباعية الأوجه وهي مواد طيارة، غير أن الفلوريدات لكل من Sn و Pb (PbF_4 ، SnF_4) مواد صلبة بتركيب بوليمري مكون من ثمانية الأوجه HF_6 بجسور من الفلوريد، بنصيب أيوني في الربط. هذه النزعة تتسجم مع مجموعات كتلة p- أخرى، مثل المجموعة 13 (حيث BF_3 جزيئي أما AlF_3 بوليمري) والمجموعة 15 (حيث NF_3 و PF_3 جزيئان لكن BiF_3 أيوني). بتكوين مثل هذه المركبات البوليمرية تستطيع العناصر

تكوين مركبات الإضافة بإضافة X^-
 SnX_4

الأكبر حجماً للمجموعة 14 زيادة تناسقها. تُكوّن كل من Si و Ge و Sn و Pb رباعي الهاليد (EX_4) معقدات مع مناحات إلكترونية ($EX_4.D$ (D) لها الشكل ثنائي الهرم المثلي (t.b.p.) وأيضاً باستطاعتها تكوين $EX_4.2D$ (بشكل ثماني الأوجه). ربما تكون المناحات ليجندات محايدة مثل الإيثرات أو ليجندات أنيونات مثل الهاليدات. عليه إضافة Cl^- إلى $SnCl_4$ يعطي $SnCl_6^{2-}$ و $link.SnCl$.

تتمياً رباعيات الهاليد لكل من Si ، Ge ، Sn ، و Pb (معدا SiF_4)
تتمياً بسرعة لتعطي ثاني الأوكسيد الهيدراتي (المعادلة 6.8).



رباعيات هاليد الكربون مستقرة حركياً تجاه التميؤ لأن الكربون (لايشبه العناصر الأثقل في المجموعة) لا يستطيع زيادة تناسقه مقارنة بـ Si والعناصر الأثقل فإن جزئ الماء الداخل يضاف بسهولة إلى SiX_4 ليعمل وسيطاً *intermediate* بتناسق خماسي ثم بعدها يفقد جزئ HCl .

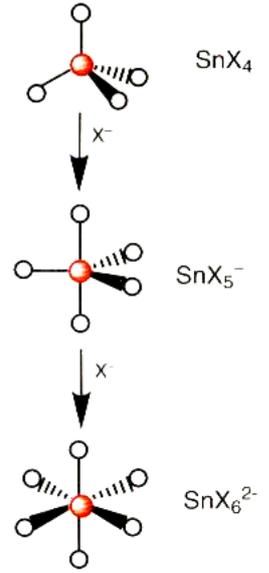
6.5.2 ثنائي الهاليدات EX_2

تعتبر حالة الأكسدة +2 الحالة المستقرة المهمة للخصائص وهي أيضاً مستقرة حقاً للقصدير الذي يُكوّن الهاليدات الأربع جميعها بتفاعل الفلز مع HX الجاف (المعادلة 6.9).



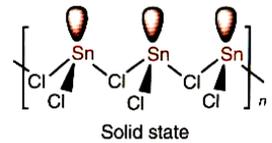
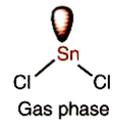
لـ $SnCl_2$ في الحالة الغازية تركيب منثنى (بما أنه جزئ له ثلاث أزواج إلكترونية برابطتين $Sn-Cl$ وزوج إلكتروني وحيد على Sn). في الحالة الصلبة يعمل بوليمر سلسلي "chain polymer" من خلال تكوين الكلوريدات الجسرية.

هاليدات الجيرمانيوم (II) معروفة لجميع الهاليدات، وتتكون باختزال GeX_4 مع فلز Ge (المعادلة 6.10) وذلك مثال لتفاعل التجميع "Comproportionation". يتفاعل GeI_2 تفاعلاً تجزيئياً إلى Ge و GeI_4 عند التسخين.



المركب SF_6 أيضاً مستقر من ناحية. أنظر الجزء 8.4.2.

الرابطية $Cl-Cl$ نفسها لا تظهر استقراراً خاصاً؛ كلوريد إثنانويل (أي كلوريد أستايل CH_3COCl يتمياً بسهولة شديدة إلى حامض أثنانويك أي حامض الخليك CH_3COOH) لأن الماء يهاجم بسهولة ذرة الكربون ثلاثية التناوب.



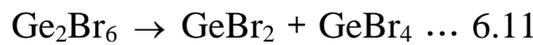
الحالة الصلبة. التجميع
Comproportionation عكس
التجزيئي Disproportionation

6.5.3 هاليدات برابطة E-E: هاليدات تسلسلية (Catenated Halides)

بالنسبة للكربون: بنفس القدر الذي يعرف فيه مدى متنوع من الهيدروكربونات يوجد أيضاً مدى مكثف من الهالوكربونات Halocarbons: ربما أحسن مثال لذلك عديد رباعي فلوروايثين

(Polytetrafluoroethene) يختصر PTFE. وهو بوليمر فائق الاستقرار وله استخدامات كثيرة (أنظر الجزء 9.2.1) بالنسبة للسليكون يعرف له عدد هائل من الهاليدات الأعلى تحتوي على سلاسل من ذرات Si مثيلة بعديد سايلانات "Polysilanes" الموصوفة في الجزء 6.4.

أما Ge و Se و Sn و Pb فتكوّن قليلاً من مثيلات مركبات السليكون ذلك بسبب الاستقرار الأقل للرابطة E-E عبوراً أسفل المجموعة والاستقرار المتزايد لثنائي الهاليد (المعادلة 6.11).



إذا عكسنا هذا التفاعل فإنه يهيئ طريقة تحضير مريحة للمركبات مثل Ge_2Cl_6 و Ge_2Br_6 .

6.6 الكريبيدات والسليكيديات (أو السليسيديات) "Carbides and Silicides" عند تسخين الكربون أو السليكون مع كثير من العناصر (خاصة الفلزات) تكون الكريبيدات والسليكيديات. هناك الكثير من الأنواع المختلفة للكريبيدات التي تصنف حسب تفاعلها (أو عدمه) مع الماء والنواتج المتكونة من ذلك التفاعل.

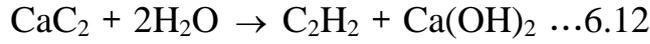
تكوّن العناصر الانتقالية مركبات الكريد البيني "Interstitial carbide compounds" التي تحتل فيها ذرات الكربون الفرادي الثقوب الموجودة في شبكات بلورية فلزية منضمة التراص "Close-packed metallic lattices" تتميز هذه المواد أيضاً بقساوتها الشديدة جداً. بعض هذه الكريبيدات البينية تتمياً فتعطي الهيدروجين والهيدروكربون لكن البعض الآخر مثل كريد التنجستن (WC) مواد قاسية جداً وخاملة.

تميل كريدات الفلزات النشطة أن تكون أيونية في طبيعتها، بعض الكريبيدات (مثل Na_4C و Be_2C) تحتوي شكلياً (أي ليس واقعياً) الأيونات C^{4-} وتعطي غاز الميثان (CH_4) عند التميؤ، بينما البعض الآخر يحتوي أيون استايدلايد (C_2^{2-}) وتعطي إيثاين (أستايلين) (المعادلة 6.12) أحسن مثال

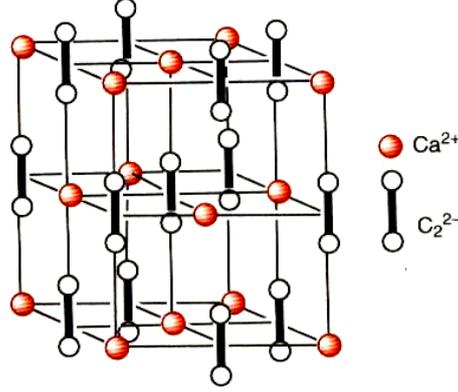
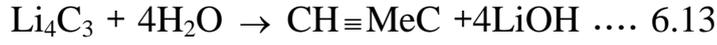
التفاعل التجزيئي يحدث حينما تتأكسد بعض ذرات نفس العنصر وتختزل أخريات في نفس الوقت.

قارن تكوين الهيدريدات البينية
الجزء 2.4.3

معروف لهذا النوع كربيد الكالسيوم CaC_2 الذي يمتلك تركيب $NaCl$ (الشكل 3.4) بأيونات (C_2^{2-}) مرتبة بشكل متوازي (الشكل 6.6).



وهناك كربيدات أخرى تعطي هايدروكربونات بسلسلة أطول عند التميؤ؛ Li_4C_3 يعطي بروباين "Propyne" (المعادلة 6.13)



الشكل (6.6): تركيب كربيد الكالسيوم CaC_2

6.7 الأكاسيد:

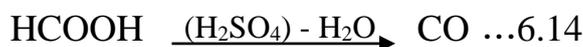
أكاسيد الكربون - وهي غازية - تختلف اختلافاً واضحاً من أكاسيد عناصر المجموعة 14 الأخرى، ويرجع السبب في اختلاف التركيب بوجود ربط $p\pi-p\pi$ القوي بين الكربون والأكسجين، وتوجد أكاسيد الكربون (وأيونات مثل الكربونات CO_3^{2-}) ككيانات محددة (ليست بوليمرية وقائمة بذاتها)، بالمقارنة نجد للسليكون الرابطة المزدوجة $Si=O$ غير مستقرة بمقارنة اثنين من رابطتين $Si-O$ غير مستقرة بمقارنة اثنين من رابطتي $Si-O$ منفردتين ولذلك أكاسيد السليكون والكثير من أيونات الأوكسي لها تراكيب شبكية تساهمية غير محدودة بروابط $Si-O$ (الباب 12).

توجد بعض التشابهات في التحضيرات (ناهيك عن التراكيب الأكاسيد المجموعة 14، فعند تسخين الفلز في الأوكسجين يتكون ثاني الأوكسيد EO_2 .

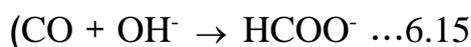
ثاني الأكسيد للمجموعة 14
 CO_2 : جزئ خطي، حامض
 SiO_2 : بوليمر تساهمي
 حامض ضعيف
 GeO_2 : أمفوتوري
 SnO_2 : أمفوتوري
 PbO_2 : حامل في الأحماض
 والقواعد، مؤكسد

6.7.1 الأوكسيد:

يعمل الكربون ثلاث أكاسيد أساسية : CO و CO₂ و C₃O₂. أول أوكسيد الكربون O≡C يحصل عليه بتجفيف (أبعاد H₂O) حامض مثنويك (حامض الفورميك) باستخدام حامض H₂SO₄ المركز (المعادلة 6.14).



لذلك يمكن أن ينظر إلى CO بأنه حامض مثنويك الجاف "Anhydride of methanoic acid" إلا أنه ليس حقيقة أنه يدرج لأنه ضعيف الذوبان في الماء ولا يتفاعل معها- لكنه يتفاعل مع محاليل مركزة من الهيدروكسيد عند التسخين مكوناً مثنوات "Methanoate" (أي فورمات) (المعادلة 6.15).



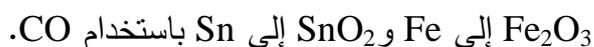
أول أوكسيد الكربون CO شبيه إلكترونياً مع (N₂) وله خواص فيزيائية شبيهة- غير أن CO السام جداً يكون نشطاً أكثر بكثير مقارنة بـ N₂ (مع ملاحظة أنهما يعتبران على وجه العموم خاملين لكن هنا تعقد مقارنة بينهما) يتحد CO مع الهالوجينات (معدداً I₂) مباشرة، مثلاً مع Cl₂ ليعطي الفوسجين (COCl₂) (المعادلة 6.16) Phosgene

	N ₂	CO ₂
M.p.	-210°C	-205°C
B.p.	-196°C	-190°C

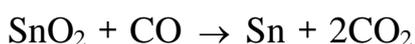
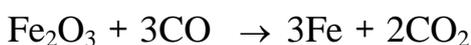


مسألة محلولة 6.4

السؤال: CO عامل مختزل قوي وباستطاعته اختزال معظم الفلزات من أكاسيدها إلى الفلز نفسه. أكتب المعادلتين الموزونتين لتفاعلي التأكسد/الاختزال الآتيتين:

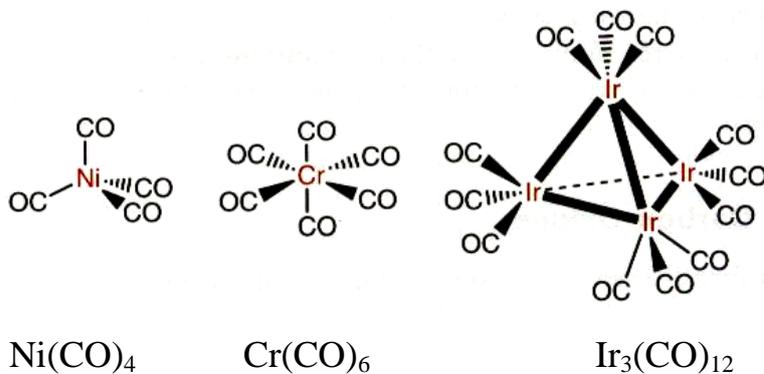


الإجابة: الناتج CO₂:



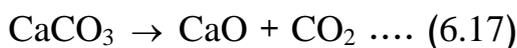
يوجد تفصيل شامل لمركبات
كاربونايل : كيمياء المركبات
وتركيبتها والربط فيها في كتاب هذه
السلسلة من الكتب التدريسية
Tutorial Chemistry Texts
Book Organotransition
Metal Chemistry

لأول أكسيد الكربون عدد هائل من المعقدات مع الفلزات وهي في حالتها أكسدة متدنية ومتوسطة (راجع المرجع رقم (5) حيث يرتبط بذرة الكربون. بعض هذه المعقدات موضحة بالشكل (6.7).

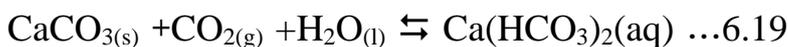


الشكل (6.7): بعض كاربونيلات الفلزات

ثاني أكسيد الكربون (CO_2) أكثر أكاسيد الكربون استقراراً ينتج بكميات هائلة صناعياً باحتراق الفحم الحجري والزيوت والغاز الطبيعي. بدلاً عن ذلك يمكن الحصول عليه بالتحلل الحراري لحجر الجير ($CaCO_3$) (Limestone) المعادلة (6.17).



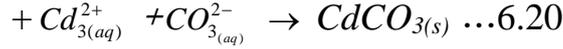
يذوب في الماء، معظمه كجزيئات CO_2 ذائبة، لكن كمية بسيطة من CO_2 تتحد مع الماء لتعطي حامض الكربونيك H_2CO_3 وإنه حامض ضعيف يتفكك جزئياً إلى أيونات بكاربونات "Hydrogen carbonate" HCO_3^- أو كاربونات (CO_3^{2-}) يمكن الحصول على أيون الكاربونات بإمرار CO_2 خلال محلول مثل هيدروكسيد (NaOH) (المعادلة 6.18). إمرار مزيد من CO_2 يعطي أيون بكاربونات. عند معالجة كاربونات فلزات المجموعتين 1 و 2 بـ CO_2 (مع الماء) تتكون البكاربونات (المعادلة 6.19).



معظم كاربونات الفلزات لا تذوب في الماء ما عدا كاربونات الأمونيوم و كاربونات فلزات الأفلاء ولذلك يمكن تحضيرها بإضافة محلول كاربونات صوديوم إلى أيون الفلز في المحلول المائي - مثلاً (المعادلة 6.20)، غير أن ذلك لا يصلح لـ $Al_2(CO_3)_3$ نسبة لأن أيون Al^{3+} في الماء حمضي شديد وبكل بساطة يتحلل أيون الكاربونات إلى غاز CO_2 .

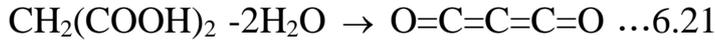
ليس كمثال بكاربونات الصوديوم لا يمكن الحصول على بكاربونات المجموعة 2 في الطور الصلب.

حالة الإتزان مهمة جداً في الجيوكيمياء ، مثلاً ترسيب وإعادة تذويب صخر حجر الجير (هو أساساً $CaCO_3$) أثناء التجوية.



أيون CO_3^{2-} مستوى بأطوال روابط C-O متساوية.

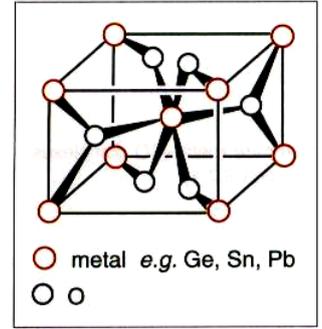
تحت أكسيد الكربون "Carbon suboxide" (C_3O_2) هو الأوكسيد الثالث للكربون. يحصل عليه بتجفيف (إبعاد H_2O) حامض بروبانديوك Propanedioic acid (هو حامض مالونيك) بـ P_4O_{10} (المعادلة 6.2.1):



الجزء C_3O_2 خطي بربط $p\pi - p\pi$ شبيه بما في CO_2 .

6.7.2 أكاسيد Pb, Sn, Ge, Si

التركيب الكيميائي لـ SiO_2 فائق التعقيد، الهيئة المستقرة لـ SiO_2 تحت الظروف المعتدلة هو الكوارتز "Quartz" وتعرف له هيئات أخرى لدى درجة حرارة عالية (تردمائيت tridymite وكرستوباليت Crystobalite). أنواع SiO_2 تختلف في الطريقة التي تشترك بها رباعيات الأوجه SiO_4 بعضها مع بعض.



الشكل (6.8): تركيب الروتايل (TiO_2) الذي يتبناه الأوكسيد MO_2 (حيث $Pb, Sn, Ge = M$)

يوجد عدد كبير من السليكات البوليميرية طبيعياً: (يعطي ملخص للسّمات التركيبية في الباب 12).

ثاني الأوكسيد GeO_2 و SnO_2 و PbO_2 يمتلك خاصية أيونية معتبرة ويتبنى تركيب الروتايل (TiO_2) (الشكل 6.8) بتناسق سداسي حول ذرة الفلز وثلاثي حول ذرة الأوكسجين. أول أوكسيد القصدير (SnO) وأول أوكسيد الرصاص (لثارج Litharge PbO) معروفان جيداً. إضافة على هيدروكسيد مائي إلى Ge^{2+} (بغيباب الهواء) أو إلى Sn^{2+} أو إلى Pb^{2+} يرسب الأوكسيد الهيدراتية "Hydrated oxides" (المعادلة 6.22).



هذه الأوكسيد أمفوتورية (تذوب في الأحماض وتذوب في القواعد). الأيونان Pb^{2+} و Sn^{2+} يعانيان في الماء من تميؤ شديد.

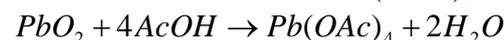
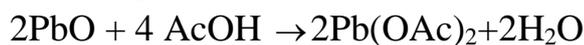
مسألة 6.5 محلولة:

السؤال: يعمل Pb حالة أكسدة مختلطة Pb_3O_4 (يدعى الرصاص الأحمر "Red Lead") أحسب الحصاد (الناتج) النظري لـ إثنائيت الرصاص (IV)، $Pb(OAc)_4$ عندما يتفاعل 1gm لـ Pb_3O_4 مع فائض من حامض إثنانويك

النقي (AcOH) [يوضع معه بعض Ac₂O لغرض تجفيفه] [لاحظ أن PbO وPbO₂ يتفاعلا مع AcOH مكونين Pb(OAc)₂ و Pb(OAc)₄ على التوالي].

الإجابة:

تكوين Pb₃O₄ هو (PbO)₂ (PbO₂) وعليه يكون التفاعل مع AcOH:



وعليه 1gm من Pb₃O₄ (يعادل 0.0015 مول) يعطي 0.0015 مول (أي 0.66gm) من Pb(OAc)₄.

لاحظ أن الماء الناتج في

التفاعل يباعد حسب:



مسألة محلولة 6.6:

السؤال: لماذا يتمياً أيون Sn²⁺ بسهولة شديدة أكثر مما لـ Pb²⁺ في المحلول المائي؟

الإجابة: لأيون Sn²⁺ كثافة شحته أعلى من أيون Pb²⁺ نسبة لصغر حجمه (أن نصف قطره أصغر 93pm Sn²⁺ بينما نصف قطر Pb²⁺ 119pm) ولذلك Sn²⁺ يستقطب جزيئات الماء بشدة أكبر من Pb²⁺ وبذلك تفقد أيونات H⁺ وبالتالي تتكون معقدات بارتباط تناسقي مع أيونات هيدروكسيد.

6.8 كبريتيدات و سلفيدات وتلوريدات

"Sulfides, Selenides" & Tellurides"

ثاني كبريتيد الكربون (Carbon disulfide, CS₂) مادة جزيئية مثيلة لـ CO₂. الكيان CS (مثل الكبريت لأول أكسيد الكربون) غير مستقر كجزيء حر لكن من الممكن أن نجعله مستقراً بتناسقه بفلز - هناك العديد من معقدات فلز-SC معروفة، مثل [PPh₃] (RhCl(CS) ME₂ و ME₂ (حيث E إما S أو Se أو Te) معروفة (Pb, Sn, Ge).

قارن بينها وبين معقدات فلز

CO- الجزء 6.7.1

6.9 أنيونات عديدة الذرات لعناصر المجموعة 14

عندما تذاب سبائك العناصر الثقيلة (Pb, Sn, Ge) للمجموعة 14 وأيضاً عناصر الأقلية في سائل الأمونيا أو إثنان - 1-2 ثنائي أمين (Ethanediamine, H₂NCH₂CH₂NH₂) هو) تتكون أنيونات متعددة الذرات، بالإمكان تبلورها بإضافة ليجند مانح مثل الإيثر

التاجي (Crown ether) (أنظر الجزء 3.9). إلى المحلول حتى يتعقد (يرتبط تناسقياً) كاتيون فلز الأقلء، هناك تنوع شاسع لمثل هذه الأنيونات متعددة الذرات تم تحضيرها مثلاً لـ Sn_4^{2-} و Ge_4^{2-} (كلاهما رباعي الأوجه)، Sn_5^{2-} و Pb_5^{2-} (ثنائي الهرم المثلي) و Sn_9^{4-} [معكوس المنشور المربعي ذو الخوذة (Capped square antiprism) الشكل 6.9].

يمكن استخدام قواعد واد (الجزء 5.6.1 والمربع 5.1) للتحقق من تراكيب الكثير من هذه العناقيد، بخطوة إضافية واحدة. كل ذرة (غير حاملة لهيدروجين) بوجه عام تحتفظ بزوج إلكترون واحد، يجب طرح هذه من مجموع عدد الإلكترونات المحسوب ذلك حين يراد إيجاد عدد الأزواج الإلكترونية الهيكلية (SEP).

الشكل (6.9) تركيباً
 Sn_9^{4-}, Sn_5^{2-} يمثلان أنيونات
متعددة الذرات

مسألة محلولة 6.7

السؤال: مستخدماً قواعد واد، تأكد أن لـ Sn_5^{2-} شكل ثنائي الهرم المثلي.
الإجابة: بالرجوع للمربع 5.1 لكل ذرة Sn 4 إلكترونات تكافؤ لكن محتفظة باثنين في زوج إلكترون واحد - عليه حساب مجموع الإلكترونات هو. (5×2) ؛ زائداً للشحنتين السالبتين يساوي 12 إلكترونات، أي 6 أزواج. بناءً عليه 6 SEP تعطي عديد الأوجه "Polyhedron" بخمس أركان، أي ثنائي هرم مثلي tbp. توجد 5 أركان و 5 ذرات Sn، إذن نوع العنقود نوع closو.

ملخص النقاط الرئيسية:

- 1/ يعتبر الوجود الشاسع والاستقرار للمركبات المحتوية على روابط C-C وحالة الأكسدة +2 المتزايدة الاستقرار للعناصر الأثقل هما العاملان اللذان يطغيان في كيمياء عناصر المجموعة 14.
- 2/ ربط π - مهم جداً بالنسبة للكربون.
- 3/ بالنسبة للسليكون - الرابطة المنفردة Si-O قوية جداً، مما ينتج عنه مدى واسع من الأكاسيد البوليمرية.

مسائل:

6.1: أوجد حالة الأكسدة لعنصر المجموعة 14 في المركبات التالية أو الأيونات:



6.2: تعرف على العنصر X في كل من الآتي:

(a) الأوكسيد XO_2 بدرجة انصهار عالية وموجود بكثرة طبيعياً.

(b) يعمل X ثلاث أكاسيد: XO و XO_2 و X_3O_2 .

(c) يُكوّن X مركبات أساساً في حالة الأكسدة +2 إلا أن له بعض

المركبات المستقرة في حالة الأكسدة (IV).

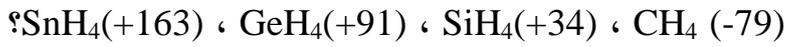
(d) يوجد X في عدة صور متأصلة بما فيها إحداها جزيئية.

6.3: تظهر مركبات الكربون - نمطياً - خواص كيميائية وفيزيائية مختلفة عن

تلك للسليكون لخص بعض الفروقات.

6.4: لماذا تصبح إنتالبيات التكوين ($KJ mol^{-1}$) لهايدريدات المجموعة 14

EH_4 نزولاً بعد الكربون أكثر بالموجب حسب الترتيب:



6.5: وضح ماذا يعني:

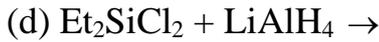
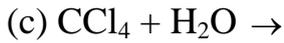
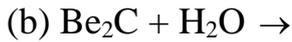
(a) التسلسل الكتينية catenation.؟

(b) المتأصلات "Allotropes" أي الصور المتأصلة.

(c) معقد فُلرين endohedral.؟

(d) التفاعل التجزيئي "Disproportionation reaction"؟

6.6: تتبأ بنواتج التفاعلات التالية وأعط المعادلات الموزونة:



6.7: ارسم الأيسومرات المختلفة المحتملة للسايلان Si_6H_{14} .

(للمراجع والإطلاع المعاون راجع آخر الكتاب).

الباب السابع عناصر المجموعة 15 (عناصر نكتوجين

:Pnictegen

نتروجين (N) Nitrogen، فسفور (P) Phosphorus،
أرسينيك (As) Arsenic، أنتمون (Sb) Antimony وبزموت (Bi) Bismuth

الأهداف:

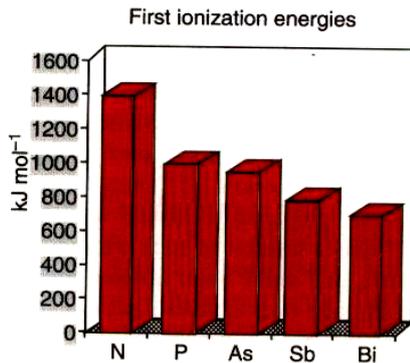
بنهاية هذا الباب تكون قد استوعبت:

- التنوع لأكاسيد، كبريتيدات، هاليدات وهايديريدات عناصر المجموعة 15.
- الفرق في الخواص الفيزيائية والكيميائية لهذه العناصر.

7.1 مقدمة ومسح لحالة الأكسدة:

لعناصر المجموعة 15 الواقعة في مركز (منتصف) كتلة p-، مدى واسع من الخواص الكيميائية والفيزيائية للعناصر نفسها ولمركباتها. بينما أخف عنصر (النتروجين) لافلز نمطي (مثالي) فإن أثقلها (البزموت) له الخواص المميزة لفلز المجموعة الرئيسية، يوجد نقصان متدرج في جهد التأين الأول (أيضاً الثاني والثالث). تقداً من النتروجين إلى البزموت (الشكل 7.1)، تمتلك جميع العناصر حالتها الأكسدة +3 و +5، إلا أن +3 هي الأكثر ثباتاً لـ Bi نتيجة لتأثير الزوج الإلكتروني الخامل (أنظر الجزء 5.1). حالة الأكسدة +5 شديدة الاستقرار في P، لكنها تعتبر مؤكسدة في N و As و Sb. بملاحظة أن As يوجد في صف اللافلزات حيث يقع بعد عناصر سلسلة 3d (بغلاف 3d الممتلئ وضعيف الحجب نسبياً) فهو أكثر صعوبة لأكسدته من الحالة +3 إلى حالة الأكسدة +5 مقارنة بما يتوقع لأن إلكترونات s- ممسوكين بشدة ولذلك ليس من المحتمل إشتراكهما في الربط. نجد حالة الأكسدة -3 في الهاليدرات مثل NH_3 والأيونات مثل P_3^- (في Na_3P).

14	15	16
C	N	O
Si	P	S
Ge	As	Se
Sn	Sb	Te
Pb	Bi	Po

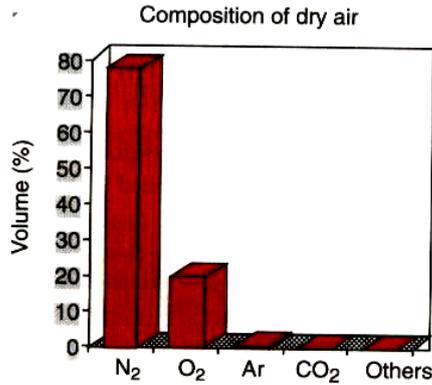


الشكل (7.1): جهود التأين الأولى

لعناصر المجموعة 15.

7.2 العناصر:

النيتروجين أوسع الغازات انتشاراً في الغلاف الجوي، مكوناً 78.1% بالحجم (الشكل 7.2). يوجد عنصر النيتروجين كلياً كثنائي النيتروجين الجزيء N_2 المرتبط بالرابطة الثلاثية ($N \equiv N$) وبوجه عام يعتبر شديد الخمول.

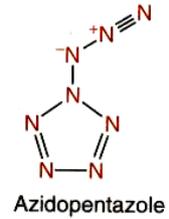
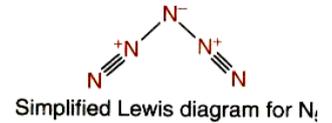
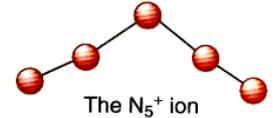


الشكل (7.2): تكوين الهواء الجاف.

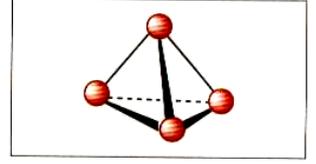
هناك صور أخرى متأصلة للنيتروجين ذوات طاقة عالية (المربع 7-1)

المربع 7.1 كيانات بطاقة عالية للنيتروجين:

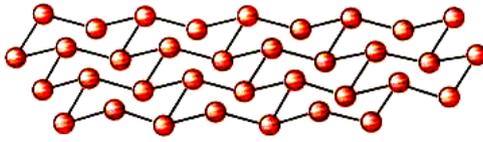
نسبة لأن N_2 على وجه الخصوص جزيء مستقر من الناحيتين الديناميكية الحرارية والحركية (Kinetically and thermodynamically) يندر وجود كيانات أخرى مكونة أساساً من ذرات نيتروجين - على أنه حديثاً تم عزل الأيون N_5^+ (المرجع 1) مما يدعو إلى الاعتقاد باحتمالية فصل صورة متأصلة أيونية (بطاقة عالية) هي $N_5^+ N_3^-$ (محتوية على أنيون أزيد N_3^- ، (الجزء 7.3.2). ومن المتوقع أن تكون هناك صورة متأصلة أخرى N_8 بطاقة منخفضة نسبياً هي Azidopentazole. هناك اهتمام بمثل هذه الكيانات كمواد ذوات طاقة وكثافة عاليتين، وبالإمكان البحث في الكثر من كيانات النيتروجين بنفس ذرات النيتروجين (ذلك بالرغم من أن تحضيرها لم يتم بعد)، أما بالنسبة للأرايدات التساهمية "covalent azides" فإن المجموعة N_3 تسلك سلوك الهالوجين الكاذب "pseudohalogen" (انظر المربع 9.2) بحيث أن الجزيئين $(N_3)_2$ و $(N_3)_3$ يكونان بمثابة الصور المتأصلة للنيتروجين مثيلتين لـ Cl_2 و NCl_3 على التوالي.



يعتبر صخر الفوسفات المصدر الرئيسي للفسفور وتكوين الصخر تقريباً فوسفات كالسسيوم. اختزال صخر الفوسفات يعطي الفسفور الأبيض ذا التركيب رباعي الأوجه (الشكل 7.3) الذي يمكن أن يتواجد في الأطوار الثلاث صلب، سائل، غاز. عند تسخين بخار P_4 أعلى من $800^\circ C$ يتكون الجزيء P_2 بالرابعة الثلاثية بكميات معتبرة. في حالة التسخين المتواصل للفسفور الأبيض في إناء مغلق "Sealed" يتكون الفسفور الأحمر، هو خامل نسبياً وتركيبه معقد وليس واضحاً (المرجع 2). أما الفسفور الأسود فهو الصورة المتأصلة الأكثر استقراراً ويحصل عليه بتسخين الفسفور لدى ضغط عالي، وله تركيب عدة منها معيني الوجه "Rhombohedral" ذو التركيب الطبقي المبين بالشكل (7.4).



الشكل (7.3): تركيب الفسفور الأبيض P_4



الشكل (7.4): تركيب الفسفور الأسود

وجود As و Sb و Bi أغليبتها في هيئة الكبريتيدات والعناصر الثلاث تبين التركيب الطبقي المتعلق بالفسفور الأسود.

مسألة محلولة 7.1

السؤال: معطاة في الجدول (7.1) طاقات الروابط الفردية والمزدوجة والثلاثية لكل من N-N (و P-P). وضح أن هذه متفقة مع النتروجين أساساً كجزيء ثنائي الذرة برابطة ثلاثية.

الإجابة: الرابطة الثلاثية $N \equiv N$ بطاقة أكثر من ثلاث أضعاف الرابطة المفردة N-N فلذلك الصور المتأصلة N-N برابطة مفردة غير مستقرة بالمقارنة لـ N_2 ؛ أيضاً طاقة الربط في $N \equiv N$ أكبر من مجموع الطاقين $N=N$ المزدوجة و N-N المفردة (في الهيئة $-N=N-N=N-$)؛ وعليه هذا الوضع غير مفضل مقارنة بالرابطة الثلاثية $N \equiv N$.

الجدول (7.1): طاقات الروابط

الرابطة	الطاقة ($KJ mol^{-1}$)
N-N	+160
P-P	+200
N=N	+419
P=P	+310
$N \equiv N$	+945
$P \equiv P$	+490

7.3 الهيدريدات

7.3.1 الهيدريدات نوع EH_3

جميع عناصر المجموعة 15 (E) تعمل هيدريدات نوع EH_3 مع وجود ميل منتظم وواضح في خواصها الفيزيائية والكيميائية - عليه تزداد درجات الغليان إلى أسفل المجموعة، ذلك مع ملاحظة الشاذ جداً منها بدرجة غليان عالية ألا وهو NH_3 بسبب الربط الهيدروجيني $\text{H} \cdots \text{N}-\text{H}$ (قارن الجزء (2.6.1) الزوايا $\text{H}-\text{E}-\text{H}$ تتناقص إلى أسفل المجموعة؛ أنظر المسألة المحلولة 7.2. بسبب تناقص قوة الرابطة $\text{E}-\text{H}$ (الجدول 7.2)، نجد أن الاستقرار الحراري يتناقص إلى أسفل المجموعة. أيضاً إنتالبيات التكوين (الجدول 7.2) توازي طاقات الرابطة $\text{E}-\text{H}$ لهذه المركبات.

الجدول (7.2) إنتالبيات (أي طاقات) التكوين ΔH_f° ومتوسط طاقة الرابطة $\text{E}-\text{H}$ لهيدريدات المجموعة 15 (EH_3).

EH_3	$\Delta H_f^\circ (\text{KJmol}^{-1})$	طاقة الرابطة $(\text{E}-\text{H}) (\text{KJmol}^{-1})$
NH_3	-46.2	+391
PH_3	+9.3	+322
AsH_3	+172.2	+247
SbH_3	+142.8	+255

مسألة محلولة 7.2

السؤال: علل للميل الذي يلاحظ في زوايا الربط $\text{H}-\text{E}-\text{H}$ في سلسلة الهيدريدات:

الزوايا $\text{H}-\text{E}-\text{H}$ ($^\circ$)	الجزء EH_3
107	NH_3
93.5	PH_3
92	AsH_3
91.5	SbH_3

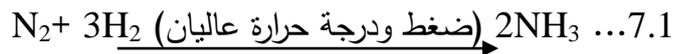
الإجابة : جميع الكيانات لها أربع أزواج إلكترونات تكافؤ في الذرة المركزية E مقابلة للتركيب رباعي الأوجه. من المتوقع أن تكون الزوايا أقل من 109.5° (زاوية رباعي الأوجه المنتظم) بسبب تأثير الزوج الوحيد. يحصل على الشكل رباعي الأوجه المشوه على اعتبار التوزيع الإلكتروني في روابط $\text{E}-\text{H}$. بالنسبة للرابطة $\text{N}-\text{H}$ فهي قصيرة (101.5pm) والنتروجين أكثر كهروسالبية من

التسمية المتعارفة	التسمية
NH_3	ammonia
PH_3	phosphine
AsH_3	arsine
SbH_3	stibine
BiH_3	bismuthine

IUPAC	التسمية
azane	
phosphane	
arsane	
stibane	
bismuthane	

الهيدروجين، وعليه الزوج الإلكتروني يقبع أكثر قريباً جوار ذرة النتروجين المركزية، محتلاً حيزاً أكبر في غلاق تكافؤه. هذه الأزواج الإلكترونية الرابطة تطرد بعضها البعض بقدر أكبر مما يسبب توسيع زاوية الربط.

يحصل على الأمونيا بكميات هائلة بواسطة الصناعة الكيميائية ويتم ذلك باستخدام التفاعل بين نتروجين وهيدروجين بوجود عامل حفز (المعادلة 7.1).

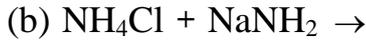
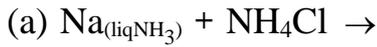


تقارن الأمونيا السائلة (درجة غليانها $-33^\circ C$) كمذيب بالماء، حيث H_3O^+ و OH^- هما على التوالي حامض (مانح بروتون) وقاعدة (متقبل بروتون) في الماء، بينما في الأمونيا، الحامض هو NH_4^+ والقاعدة هي NH_2^- .

يسمى التحضير (المعادلة 7.1):
طريقة هابر Haber Process

مسألة محلولة 7.3

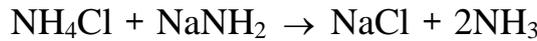
السؤال: تتبأ بما ينتج للتفاعلين التاليين في سائل الأمونيا:



الإجابة: (a) NH_4^+ حامض في أمونيا السائلة، وعليه فهذا تفاعل بين فلز وحامض، فيطلق H_2 ومكوناً الملح:



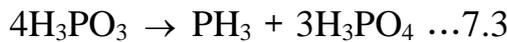
(b) NH_2^- قاعدة في سائل الأمونيا، وعليه التفاعل بين حامض وقاعدة فيتكون الملح زائد أمونيا:



الفوسفين PH_3 يحصل عليه بتفاعل P_4 مع الماء (المعادلة 7.2):



حين يراد PH_3 في منتهى النقاء كما في صناعة الإلكترونيات فيصنع عن طريق التجزيء الحراري لحامض الفسفور H_3PO_3 Phosphorou acid (المعادلة 7.3).



أما الهايدريدات الأخرى؛ AsH_3 و SbH_3 ، BiH_3 بالإمكان تحضيرها باختزال الهاليد المقابل مع مصدر للهايدريد مثل $Li[AlH_4]$ لنا (أنظر الجزء 5.6.3) إلا أن الناتج من BiH_3 يكون ضعيفاً. تميؤ الفوسفيدات والآرسنيدات

الصوديوم في سائل الأمونيا
(أنظر الجزء 3.6).

الفوسفين غاز سام جداً

حامض الفسفور: الجزء 7.6.2

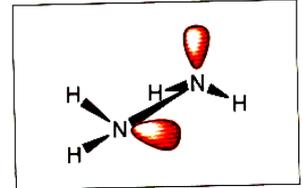
والأنتيمونيدات للفلزات النشطة مثل الكالسيوم والألمونيوم بإمكانها توليد PH_3 ،
 AsH_3 أو SbH_3 (أنظر أيضاً الجزء 2.4.2).

7.3.2 هايدريدات أخرى:

من ضمن الهايدريدات الأخرى الهايدرازين "Hydrazine" وهو من أكثرها شهرة، ويحصل عليه بتأكسد الأمونيا بكلورات (I) (يعني هيپوركلورايت "Hypochlorite". (المعادلتان 7.4 و 7.5)



تركيب الهايدرازين يتكون من مجموعتي NH_2 متصلتين برابطة N-N ويتبنى الجزيء الهيئة *gauche conformation* في طور الغاز (الشكل 7.5).



الشكل (7.4): تركيب الهايدرازين

مسألة محلولة 7.4:

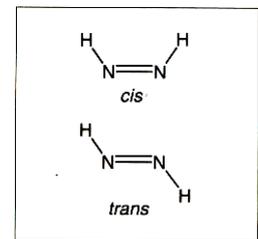
السؤال: وضح لماذا تكون طاقة الرابطة لـ P-P المفردة ($+200\text{KJmol}^{-1}$) أكبر من طاقتي الرابطة N-N المنفردة وهي ($+160\text{KJ mol}^{-1}$) وأيضاً أكبر من طاقة للرابطة As-As المنفردة (وهي $+175\text{KJmo}^{-1}$)؟

الإجابة: الميل العام في الجدول الدوري عند النزول إلى أسفل المجموعة أن طاقات الربط E-E تتناقص بسبب ضعف التناظر بين الأوربتالات الأكثر انتشاراً (حجوم أكبر) على ذرات متزايدة الحجم. هذا ما يظهر في الرابطة المنخفضة القوة As-As (175KJ mol^{-1}) ولذلك فمن المتوقع أن رابطة N-N هي الأقوى - غير أن وجود الزوجين الوحيديين على ذرتي النتروجين يطردان بعضهما البعض (نسبة للقرب لصغر حجم ذرة النتروجين) وبالتالي تضعف الرابطة N-N

المركبات ديازينات Diazenes نوع $\text{RN}=\text{NR}$ (حيث $\text{R}=\text{H}$ or F) المحتوية على رابطة N-N مزدوجة معروفة إلا أن N_2H_2 وجودها إنتقالي "transient" وبالإمكان أن يكون لها أيسومران: مقرون *cis-* ومفروق *trans-* (الشكل 7.6) ، أما بقية العناصر فميلها متناقص لتكوين مركبات يمثل هذا الربط المزدوج متناقص ذلك بسبب النقصان في شدة الرابطة E-E نزولاً في المجموعة (أنظر الجدول 7.1 لـ P, N) - ذلك بالرغم أنه حديثاً قد حضر عدد من المركبات بـ P=P و As=As.

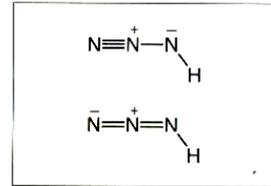
المركبات E_2H_4 معروفة لـ N و P و As.

إنه بنفس السبب الذي جعل الرابطة المفردة N-N أن تكون رابطة ضعيفة) بنفس السبب يعزى ضعف الروابط نسبياً في جزيئات ذات الصلة مثل O-O و F-F أنظر إلى الجزء 9.2.



الشكل (7.6): هيئتا N_2H_2 diazine المقرون *cis-* و المفروق *trans-*.

مركب آخر هو حامض هايدرازويك " (H₃N) Hydrazoic acid" يمكن أن ينظر إليه شكلياً بأنه هايدريد نتروجين بالتركيب الموضح في الشكل (7.7). بالإمكان عمل أيون آزيد N₃⁻ بالتفاعل التجزيئي لـ HN₃ والأنيون متماثل وله نفس الطول للرابطين N-N أي 116pm ويعتبر أيون آزيد هالوجين كاذب Pseudohalogen (أنظر المربع 9.2).



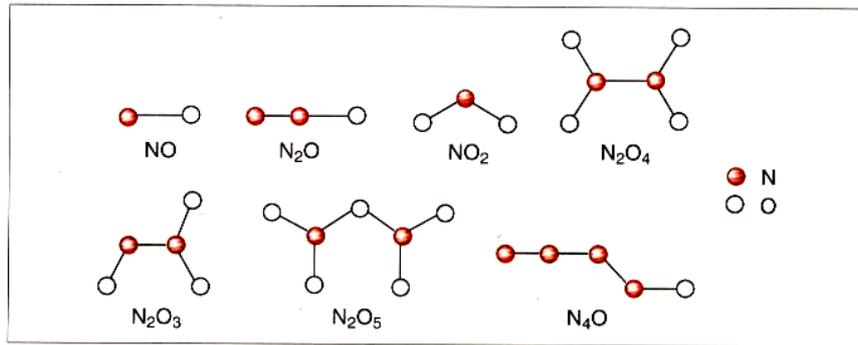
الشكل (7.7): N=N⁺-N⁻: هيتان لحامض هايدروزويك (HN₃) Hydrazoic acid.

7.4 الأكاسيد

جميع عناصر المجموعة 15 تُكوّن مدى واسع من الأكاسيد وخاصة للنتروجين والفسفور.

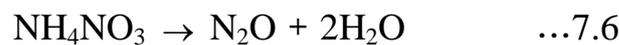
7.4.1 أكاسيد النتروجين:

تغطي أكاسيد النتروجين مدى من حالات الأكسدة من +1 إلى +5 وفي جميع المركبات يوجد ريب Pπ-Pπ معتبر في الرابطة N-O. أشكال الأكاسيد للنتروجين مبينة بالشكل (7.8).



الشكل (7.8): أشكال أكاسيد النيتروجين.

أكسيد ثنائي النتروجين "Dinitrogen oxide" (هو أكسيد النتروز N₂O) يحصل عليه بتسخين نترات الأمونيوم (المعادلة 7.6) ويأخذ التركيب الخطي "Linear"



هذا الجزيء هو ثنائي الذرة غير متجانس "Heteronuclear diatomic molecule" (بافتراض عدم خلط أوربتالات s- و p-) يعتبر شبيه جداً بـ O₂ (أنظر الجزء 1.5) لكن ببعض التشابه نسبة لاختلاف طاقات الأوربتالات الذرية المساهمة من N و O في NO يوجد إلكترون وحيد في الأوربتال الجزيئي مضاد الربط معطياً محصلة رتبة رابطة مقدارها 2.5. أما في NO⁺ فإن هذا الإلكترون قد استبعد وبذلك تصبح رتبة الرابطة 3 (NO⁺) شبيهه الكترونياً بـ N₂) وعليه في NO⁺ رتبة الرابطة أعلى من NO وبالتالي طول الرابطة أقصر من NO.

أكاسيد النتروجين الأخرى مبينة في الشكل (7.8) وهي N₂O₃، N₂O₄، N₂O₅ و N₄O. الأوكسيد N₂O₃ يتكون عند درجات حرارة منخفضة من NO و NO₂ ويكون في طوري الصلب والسائل أزرق اللون لكنه يتفكك عكسياً إلى NO و NO₂ في طور الغاز. أما N₂O₄ فهو ديا مغناطيسي ولا لون له عندما يكون نقياً لكنه يتفكك بسهولة عند تدفئته ليعطي الغاز الأسمر NO₂ البارامغناطيسي (المعادلة 7.9). الأوكسيد N₂O₅ يحتوي على جزيئات تساهمية في طور الغاز لكنه عندما يتبلور يصبح نترات النايتروسونيوم NO₂⁺NO₃⁻، وعادة يحصل عليه بتجفيف حامض النتريك (المعادلة 7.8) والذي يمكن تحوله إليه مرة أخرى بالتفاعل مع الماء.



مسألة محلولة 7.7

السؤال: تتبأ بموقع حالة الاتزان في المعادلة 7.9 لـ:

(a) زيادة الضغط و (b) زيادة درجة الحرارة.

الإجابة:



حسب قاعدة لوشاتيليه "Le Chatelier's Principle" زيادة الضغط تتسبب في إزاحة حالة الاتزان إلى اليسار فيفضل تكوين N₂O₄، ذلك لأنه على جهة اليمين يوجد جزيئان وجزئ واحد على جهة اليسار. بما أن التفاعل ماص

يعتبر NO جزيئاً حيويماً مهماً - مثلاً في التحكم في ضغط الدم (المرجع 3).

تكوين N₂O₃ و N₂O₄ يحدث بإزدواج إلكتروني NO و NO₂ لـ N₂O₃ وازدواج إلكتروني NO₂ + NO₂ لعمل N₂O₄. جميع N₂O₃ و NO₂ و N₂O₄ و N₂O₅ أكاسيد حمضية.

قاعدة لوشاتيليه : في حالة الإتزان فإن أي تأثير خارجي عليه (أي اضطراب) يتسبب في إزاحة موقع الإتزان بحيث تحدث المحاولة لإزالة التأثير.

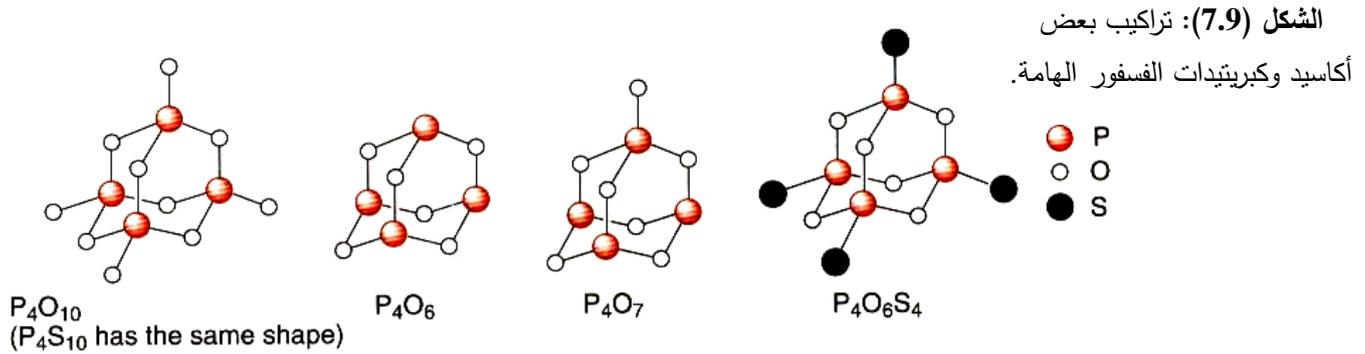
للحرارة "Endothermic" فإن زيادة درجة الحرارة تؤدي إلى تفضيل التفاعل الأمامي لإنتاج NO₂ أكثر.

7.4.2 أكاسيد الفسفور:

يعرف مدى واسع لأكاسيد الفسفور (المرجع 4) وأهمها خامس أكسيد الفسفور P₂O₅ [أي P₄O₁₀ هو Phosphorus (v) oxide] الذي يتكون بحرق الفسفور في فائض من الأوكسجين (المعادلة 7.10).



يتفاعل بعنف مع الماء وفي نهاية المطاف يتكون حامض أورثوفسفوريك عند الغليان (الجزء 7.6.2). أما حرق P₄ في كمية محدودة من الأوكسجين فإنه يعطي أكسيد الفسفور (III) "Phosphorus (III) oxide" وهو P₄O₆. وهناك أكاسيد فسفور لها صلة تشتق من نفس الهيكل الأساسي P₄O₆ وتحتوي أعداد مختلفة من المجموعات P=O الطرفية (terminal P=O group) ≡ (terminal P=O group). تراكيب كل من P₄O₁₀, P₄O₇, P₄O₆ مبينة في الشكل (7.9).



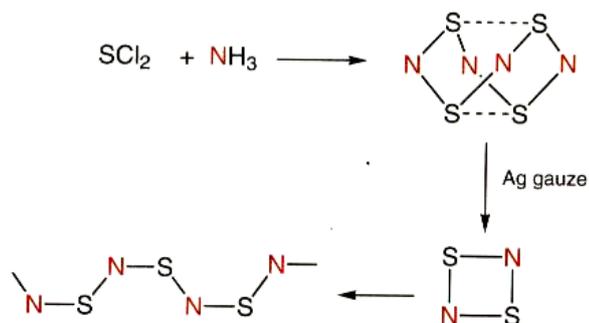
7.4.3 أكاسيد أرسنك، أنتمون واليزموت:

تتكون أيضاً أكاسيد بالتكوين M₂O₅ لكل من As و Sb و Bi غير أن Bi₂O₅ لا يحصل عليه نقياً. تركيب As₂O₅ مبني على أساس رباعيات الأوجه AsO₄ متصلة ببعضها، بينما في حالة Sb₂O₅ يعتقد أنه مركب من ثمانية الأوجه MO₆ المتصلة ببعضها. أما أكسيد As, Sb بالتكوين E₂O₃ فهما موجودان في هيئة بوليمرية بتركيب فيه المشاركة بالحدود "edge-sharing" إهرامات EO₃ وأيضاً في هيئة كيانات جزيئية E₄O₆ مثلية لتركيب جزئ P₄O₆ للفسفور (الشكل 7.9) أما Bi₂O₃ فهو بوليمري يتناسق خماسي لـ Bi.

العناصر الأثقل للمجموعة 15
تميل لعمل تناسق أكبر

7.5 الكبريتيدات "Sulphides"

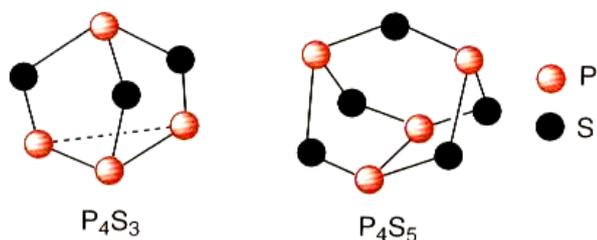
يعرف القليل من الكبريتيدات الجزيئية المتوفرة بكثرة. أكثر مركب كبريت -نتروجين) معروف جيداً هو المتفجر S_4N_4 الذي يحضر بتفاعل SCl_2 مع الأمونيا وتركيب هذا الجزيء مبين بالشكل 7.10 ، ويحتوي على ريب π - عديم التمرکز.



الشكل (7.10):
بعض كيانات S-N

تفاعل S_4N_4 مع الفضة يعطي أولاً S_2N_2 ثم مادة بوليميرية $(SN)_x$ (الشكل 7.10) لها توصيل كهربائي عالي.

أهم كبريتيد للفسفور هو P_4S_{10} بتركيب مثل للأوكسيد P_4O_{10} (الشكل 7.9). وهناك أيضاً مركبات خليط أوكسيد - كبريتيد مثلاً $P_4O_6S_4$ لها مجموعات طرفية P-S وأوكسجينات جسرية (الشكل 7.9). توجد أيضاً أنواع كثيرة من كبريتيدات الفسفور بحالة أكسدة أقل؛ وكما هو شأن الأكاسيد، يمكن من ناحية المفهوم اعتبارها مشتقة من الجزيء P_4 رباعي الأوجه بإضافة مجموعات P=S الطرفية وإدخال S خلال روابط P-P؛ بعض المركبات تحتفظ بروابط P-P وهي مبينة في الشكل (7.11).



الشكل (7.11): بعض المركبات بحالة أكسدة أقل لكبريتيدات فسفور بروابط P-P

يكون الأرسنك عديد من الكبريتيدات. الكبريتيد As_2S_3 يوجد ك: As_4S_6 بنفس تركيب P_4O_6 (الشكل 7.9). أيضاً As_4S_3 معروف (يوجد طبيعياً فهو المعدن "Realgar" "ريلغار") وكذلك As_4S_5 و As_4S_{10} . أما المركب As_4S_4 فله عدد من الهيئات إحداها شبيهة لـ S_4N_4 (الشكل 7.10).

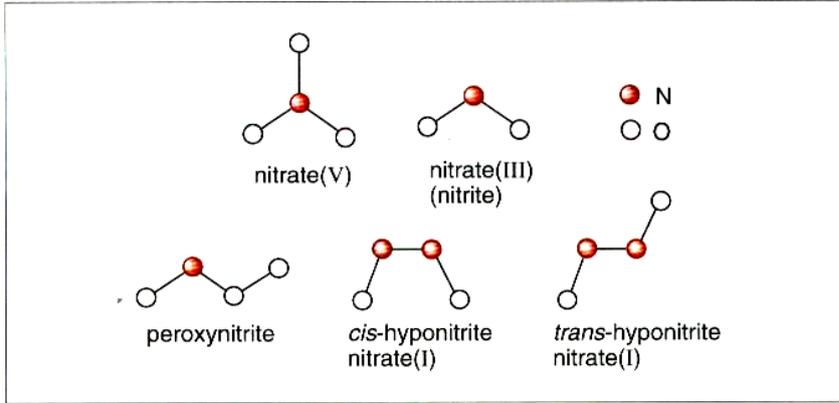
7.6 أنيونات أوكسي وأحماض أوكسي "Oxyanions & Oxyacids"

تلعب أنيونات الأوكسي دوراً فائق الأهمية في كيمياء عناصر المجموعة 15 خاصة بالنسبة للأوكسجين والفسفور ولحد ما أقل بالنسبة لآرسنك. نزولاً أسفل المجموعة إلى الأنتمون والبيزموث يقل هذا الدور في كيمياء هذه العناصر حيث تبدأ في إظهار أكثر للجانب الكاتيوني.

7.6.1 أحماض الأوكسي للنتروجين:

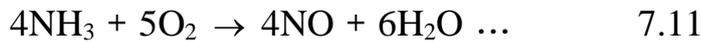
في جميع أحماض الأوكسي يكون تناسق ذرة النتروجين إما 2 أو 3 (الأمر الذي يناقض الفسفور والآرسنيك فتناسقهما 4 دون غيره)، وجميعها تحتوي ريب N-O وتحتوي أحياناً ريب $p\pi - p\pi$ وهو المفضل نسبة للذرة الأصغر حجماً.

الأنيونات المشتقة من الأحماض الأوكسي الرئيسية موضحة بالشكل (7.12).



الشكل (7.12): أشكال أحماض الأوكسي الرئيسية للنتروجين.

يعتبر حامض النتريك (V) أهمها تجارياً ويصنع بكميات كبيرة بأكسدة الأمونيا إلى NO باستخدام حفاز بلاتين (المعادلة 7.11).



بعدها يؤكسد أول أوكسيد النتروجين إلى NO_2 الذي يفاعل مع الماء (المعادلتان 7.12 و 7.13).

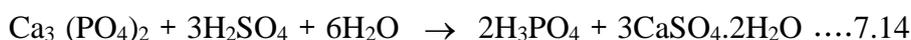


تكون الأحماض بحالة أكسدة أخفض مثالية في عدم الاستقرار بالرغم من أنيوناتها المصاحبة conjugate anions غالباً مستقرة. تضم هذه حامض النتريك (III) (أي حامض النتروز HNO_2) الذي يحصل عليه بإضافة حامض لمحلول ملح نترت (NO_2^-)، وبيروكسيد حامض النتريك (III) (يسمى أيضاً حامض بيرنتروز "Pernitrous acid" $HOONO$) الذي يمكن الحصول عليه بتفاعل حامض النتروز وبيروكسيد الهيدروجين. الحامض الرابع هو حامض نتريك (I) (حامض هيونتروز $H_2N_2O_2$) الذي ينتج بتفاعل نترات الفضة مع HCl الجاف وهو سهل التحلل حالاً إلى N_2O لكن يمكن جعله مستقراً في الهيئة البلورية بالربط الهيدروجيني. أنيون نترات (I) نفسها تكون عندما يختزل $NaNO_2$ بمهلم الصوديوم Na/Hg وله الشكل المفروق *trans-* نقيضاً لذلك نترات (I) التي تنتج بتفاعل بديل أي Na_2O_2 مع أوكسيد النتروز Nitrous oxide N_2O لها الشكل المقرون *cis-* فيه (الشكل 7.12).

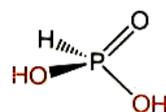
7.6.2 أحماض الأوكسي للفسفور:

يوجد مدى واسع من أحماض الفسفور حيث الفسفور في حالات الأكسدة +1 ، +3 و +5. أما في حالات الأكسدة الأخفض فتحتوي إما روابط P-P أو (غير حمضية) روابط P-H. حامض فسفوريك (V) H_3PO_4 تسميته الشائعة حامض الأورثوفسفوريك وهو المشهور أكثر وهو ثلاثي القاعدية أي بإمكانه إعطاء 3 بروتونات، ثلاثتهم بالإمكان إبدالهم (إزاحتهم) بالفلزات لإعطاء إما ثلاثي هيدروجين فوسفات "Dihydrogenphosphate" ($H_2PO_4^-$) أو أحادي هيدروجين فوسفات "Monohydrogenphosphate" HPO_4^{2-} أو أملاح فوسفات PO_4^{3-} . وهناك الكثير من الفوسفات المتكثفة المحتوية على روابط P-O-P (أنظر الجزء 12.2).

يصنع حامض الفسفوريك بإذابة P_4O_{10} (الجزء 7.42) في حامض فسفوريك مخفف وهو يغلي (أنظر المسألة المحلولة 2.3)، وهناك طريقة منتشرة لاستخدام وبأقل طاقة مبذولة هي تفاعل إزاحة الحامض بحامض الكبريتيك لمعادلة (7.14).



عادة يستخدم HNO_2 في الكيمياء العضوية حيث يتفاعل مع مشتقات فنانيل أمين NO_2^- phenylamine لإعطاء أملاح diazonium RN_2^+ المستخدمة في صناعة مركبات الأزو azo , $RN=NR$ compounds أكثرها أصباغ. محاليل HNO_2 تتحلل بالتدفئة لتعطي حامض نيتريك و NO و ماء.



Phosphonic acid
(Phosphorous acid) حامض
 $HP(O)(OH)_2$ (فسفوروز)

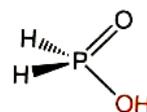
ثنائي القاعدية Dibasic

حامض فسفونك "Phosphonic acid" (H_3PO_3) يحتوي على ذرة واحدة هيدروجين غير مزاحة وينتج صناعياً بتميو PCl_3 (المعادلة 7.12).



ما حامض فسفك "Phosphinic acid" H_3PO_2 فيحتوي على هيدروجينتين غير مزاحتين ويعمل صناعياً بتفاعل الفسفور الأبيض مع هيدروكسيد الصوديوم لإعطاء الأنيون $H_2PO_2^-$ ، ويعقب ذلك عملية تميض (المعادلتان 7.16 و 7.17). كل من H_3PO_3 و H_3PO_2 عامل مختزل قوي لاحتوائهما على

الفسفور في حالتي الأكسدة +3 و +1 على التوالي.

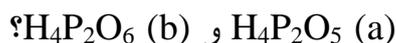


Phosphinic acid
(Hypophosphorous acid)
 $H_2P(O)OH$

أحادي القاعدية Monobasic

مسألة محلولة 7.8

السؤال: ما هي حالة الأكسدة للفسفور في حمضي الفسفور:



الإجابة: (a) $H_4P_2O_5$ يعتبر أنهيدريد بالنسبة لجزيئين من حامض فسفوريك ($2H_3PO_3$) تكثفاً (بنزع جزيء ماء) فأصبحا متصلين عن طريق P-O-P. حالة الأكسدة هي نفسها في H_3PO_3 وهي +3.

(b) للحامض $H_4P_2O_6$ الرابطة P-P التي لا تساهم في حالة الأكسدة، إذن



حالة الأكسدة +4.

7.6.3 أحماض الأوكسي لآرسنيك وأنتمون وبزموت:

آرسنك H_3AsO_4 ، مثيل لحامض أورثوفسفوريك يحصل عليه بإذابة عنصر آرسنك في حامض نتريك، هو أيضاً حامض ثلاثي القاعدية أي بثلاث بروتونات قابلة للإزاحة "Tribasic" أو "Triprotic" لكن له قدرة تعتبر وسط كمؤكسد في الوسط الحمضي.

الآرسنايات "Arsenites" (بحالة أكسدة +3 ل As) معروفة جداً مثل

H_3AsO_3 لكن نقيضاً لرابطة P-H في فسفايات "Phosphites" لا تحتوي الرابطة As-H.

بالنسبة للأعضاء الأثقل في المجموعة 15 يكون التشابه قليلاً في الكيمياء مقارنة بالفسفور والآرسنك، وبالمقارنة نجد أن الأنتمونات

"Antimonates" والبسموثات Bismuthates مركبات أقل تحديداً (أي أقل وضوحاً) مقارنة بمركبات الفوسفات والآرسنات.

7.7 الهاليدات "Halides"

7.7.1 المركبات خماسية التكافؤ "Pentavalent Compounds"
جميع خماسيات التكافؤ MF_5 معروفة جداً ومستقرة ما عدا NF_5 (الذي لا وجود له) نسبة لأن للنيتروجين 4 أوربتالات تكافؤ فقط متوفرة. ليجندات فلوريد (F^-) باستطاعتها أن تجعل من حالة الأكسدة +5 لعناصر المجموعة 15 تجعلها مستقرة. هذه الهاليدات MF_5 قوية التقبل للفلوريد (ماعدا BiF_5) معطية بذلك الأنيون المستقر MF_6^- ، وتستخدم هذه الخاصية بكثرة، مثلاً في دراسات كيمياء الغازات الخاملة (أنظر الباب العاشر).

باستطاعة الأنتمون تكوين الأيون الثنائي $Sb_2F_{11}^-$ "Dimeric" الذي يمتلك ثماني الأوجه متصلين بجسر F^- (أنظر الشكل 10.6). أما الكلوريدات الخماسية $PbCl_5$, $SbCl_5$ ، نقيضاً لذلك فهما معروفان جيداً، إلا أن $AsCl_5$ فهو مادة غير مستقرة نوعاً ما. بينما PBr_5 معروف أيضاً، غير أن كيانات أخرى خاصة متضمنة الأعضاء الأثقل في المجموعة 15 مع الهاليدات الأثقل نجدها غير مستقرة نسبة لعدم تلاؤم اتحاد عنصر من المجموعة 15 وهو في حالة تأكسد عالية وهاليد هو نفسه مختزل.

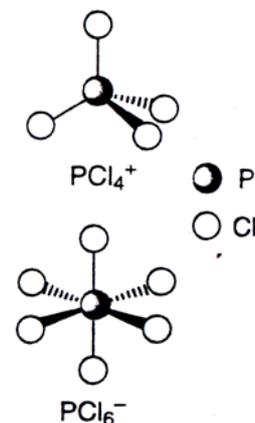
في طور الغاز تتبنى خماسيات الهاليد الشكل ثنائي الهرم المثلاثي. tbp . كما هو متوقع حسب VSEPR (أنظر الجزء 1.4) في حالة الصلابة، يكون الوضع أكثر تعقيداً كما يُظهِر PCl_5 في عدة أطواره التي تم التعرف عليها حيث لم يعرف في أحد منها احتواؤه على PCl_5 في هيئة الجزيء. يتبلور PCl_5 كصلب أيوني $PCl_4^+PCl_6^-$ ذلك بالرغم من التعرف على هيئة شبه مستقرة $metstable$ لها التكوين $(PCl_4^+)(PCl_6^-)Cl^-$ ؛ ونقيض لذلك يحتوي PBr_5 على أيون PBr_4^+ وأيون Br^- . أيضاً يُعرّف عدد من الكيانات الهاليدية المختلطة بما فيها المدى الكامل من الكيانات EF_nCl_{5-n} لـ P و As مثل PF_3Cl_2 . توجد هذه هذا المركبات EF_3Cl_2 في هيئة جزيئات بالتركيب tbp ذلك في طور الغاز، لكن في طور الصلب نجدها متآينة بالتكوين $ECl_4^+EF_6^-$ بحيث أن الهالوجين بالسالبية الكهربائية الأقل ينضم إلى الكيان الكاتيوني ليُقَلَّ من عدم الاستقرار.

مسألة محلولة 7.9

السؤال: يتبلور PCl_5 ك: $PCl_4^+ PCl_6^-$ ، تتبأ بشكلي الأيونين فيه.

الإجابة: الفسفور في المجموعة 15 بخمس إلكترونات تكافؤ:

PCl_6^-	PCl_4^+	
5 إلكترونات	5 إلكترونات	الذرة المركزية
6 إلكترونات	4 إلكترونات	الروابط مع ذرات Cl
أضف إلكترون	إطرح إلكترون واحد	الشحنة
12 إلكترون تكافؤ	8 إلكترونات تكافؤ	المجموع
6 أزواج	4 أزواج	عدد الأزواج حول P
ثمانية الأوجه المنتظم	رباعي الأوجه المنتظم	الشكل



7.7.2 المركبات ثلاثية التكافؤ "Trivalent Compounds"

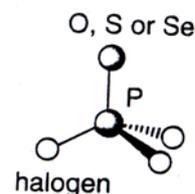
جميع الاتحادات لعناصر المجموعة 15 E مع الهاليدات (EX_3) معروفة- نقيضاً للكينانات EX_5 التي تكون مؤكسدة أكثر نزولاً أسفل المجموعة. يلاحظ التدرج في الخواص نزولاً أسفل المجموعة حين يؤخذ في الاعتبار هاليد معين. توجد الهاليدات NF_3 و PF_3 ، AsF_3 كجزئيات (Molecular) بينما SbF_3 بوليمري بفلوريد جسري (مما يعكس ميل العناصر الأثقل لتوسيع تناسقها - أي زيادة عند التناسق) وأن BiF_3 أيوني. المركب الوحيد المستقر للنتروجين في حالة الأكسدة (III) هو الهاليد NF_3 ؛ والمعروف أن NCl_3 ، NI_3 مادتان متفجرتان بشدة (المرجع 5).

يعتبر PF_3 أكثر ثلاثي الهاليد في المجموعة 15 أكثرها دراسة نسبة لتشابهه لـ CO في معقدات الفلزات الانتقالية (أنظر الجزء 6.7.1). كلاهما ليجندان مانحان نوع σ "σ-donors" وفي نفس الوقت متقبلات π - (π -acceptors) ويعرف لهما مدى واسع من المركبات المثيلة مثل $Ni(CO)_4$ ، $Ni(PF_3)_4$.

PF_3 مانح نوع- σ ضعيف "σ-donor" لأن الثلاث F لهم تأثير جذبي واضح، إلا أنه متقبل π قوي "π-acceptor".

7.7.3 الأوكسي هاليدات "Oxyhalides"

بينما تعرف أكسي هاليدات للنتروجين مثل NOCl (الجزء 7.4.1) إلا أن المركبات نوات الصلة لكل من الفسفور والارسنك محدودة لحالة الأكسدة +5، فنجد لهما الكثير من الأوكسي هاليدات نوع MOX_3 ، بتركيب تقريباً

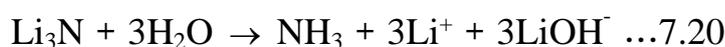


رباعي الأوجه، يُصنَّع POCl_3 بكميات هائلة، أما بتفاعل P_4O_{10} مع PCl_5 (المعادلة 7.18) أو غالباً بأكسدة PCl_3 (المعادلة 7.19).



7.8 النتريدات والفسفيدات "Nitrides and Phosphides"

فلزات نشطة معينة مثل Li وفلزات المجموعة 2 تُكوّن النتريدات التي يبدو لديها أيون النتريد N^{3-} لأنه عند تميؤها تطلق NH_3 . مثلاً كما في المعادلة (7.20).



مقارنة بذلك نجد مركبات أخرى لعناصر شبه فلزية مثل بورون ينظر إليها بأنها مركبات بربط تساهمي.

بالمثل يكون كل من الفسفور والآرسنك فسفيدات وأرسنيدات تعطي PH_3 و AsH_3 عند التميؤ؛ وهذه تعتبر إحدى الطرق لتحضير PH_3 ، وطرق أخرى موصوفة في الجزء 7.3.1 والجزء 2.4.2.

ملخص النقاط الرئيسية:

- 1/ الخواص: نزولاً أسفل المجموعة يلاحظ تدرج من الخاصية اللافلزية إلى الخاصية الفلزية كما هو الحال في المجموعة 14.
- 2/ حالة الأكسدة +5 تشمل جميع عناصر المجموعة 15 وبسبب تأثير الزوج الإلكتروني الخامل فإن كلاً من العنصرين الأثقل Sb و Bi بإمكانهما تكوين مركبات بحالة الأكسدة +3 لهما.
- 3/ يكون النتروجين كثير من الأكاسيد الجزيئية التي يشهد لها بالثبات (مستقرة) بسبب الربط $p\pi - p\pi$.

في ذرة N في N^{3-} توجد الثمانية الكاملة للإلكترونات (octet) والأيون N^{3-} شبيه إلكترونياً بأيون F^- و O^{2-} لكنه نشط جداً نسبة لامتلاكه الشحنات الثلاثة السالبة.

نتريد البورون BN قد نوقش في الجزء 5.8.2.

مسائل:

7.1 ما هي حالة الأكسدة لعناصر المجموعة 15 في المركبات أو الأيونات التالية:

(d) AsF_6^- (c) NO_3^- (b) N_2H_4 (a)
(e) H_3PO_2 خامس أكسيد الفسفور "Phosphorus pentoxide".

7.2 تعرف على العنصر X في كل من الآتي:-

(a) يُكوّن الأكثر من الأكاسيد الموصوفة مقارنة بعناصر المجموعة الأخرى ويوجد في صورة متأصلة واحدة فقط.
(b) يعمل أحماض H_3XO_n حيث $n : 2$ أو 3 أو 4 .
(c) الهاليدات الأثقل لـ X متفجرة وثلاثية التكافؤ لـ X ولا توجد لديه الهاليدات خماسية التكافؤ.

(d) هايدريده XH_3 عديم الاستقرار بقدر شديد، علماً بأن X ليس مشعاً.

7.3 أوزن المعادلات التالية:

a) $NH_4NO_{2(s)} \rightarrow N_{2(g)} + H_2O_{(g)}$
b) $NH_4NO_{3(g)} \xrightarrow{\Delta}$
c) $Zn_3As_{2(s)} + HCl_{(aq)} \rightarrow ZnCl_{2(aq)} + AsH_{3(g)}$
d) $As_2O_3 + Zn \rightarrow AsH_3$ (في محلول حامض)
e) $P_4O_{10} + H_2O \rightarrow$

7.4 ارسم رسماً بيانياً لدرجة الغليان مقابل الكتلة الجزيئية لهاليدات عناصر المجموعة 15، وعلق على شكل المنحنى. درجات الغليان ($^{\circ}C$):

$SbH_3(-17)$ $AsH_3(-55)$ ؛ $PH_3(-88)$ ؛ $NH_3(-33)$

7.5 اشرح لماذا زوايا الربط X-N-O لهاليدات نيتروسايل "Nitrosyl ONX halides" تختلف في السلسلة:

$Br(^{\circ}117)$ و $Cl(^{\circ}116)$ و $F(^{\circ}110)$

7.6 شدة الروابط: المنفردة، والمزدوجة والثلاثية P-P معطاة في الجدول (7.1). وضح أنها متفقة مع وجود الفسفور في الهيئات برابطة P-P منفردة.

(للمراجع والإطلاع المعاون أنظر آخر الكتاب).

الباب الثامن

عناصر المجموعة 16 الشالكوجينات (Chalcogens) أوكسجين (O) كبريت (S) Sulfur (S) سلينيوم (Se) تلوريوم Tellurium (Te) وبولونيوم Polonium (Po)

الأهداف:

بنهاية هذا الباب تكون قد استوعبت ما يأتي:

- الفروقات الواضحة بين كيمياء الأوكسجين والكبريت، والتنوع في كيمياء هذه المجموعة.
- الميل الشديد للكبريت لعمل سلاسل عديد الكبريت "Polysulfur chains" في العنصر نفسه وفي بعض مركباته.

8.1 مقدمة ومسح لحالة الأكسدة:

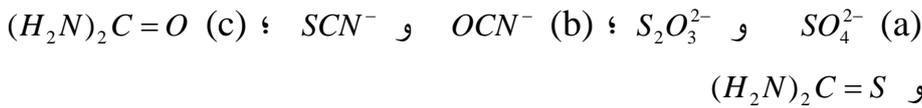
هذه المجموعة 16 من العناصر هي آخر مجموعة تحتوي فلز حقيقي - بولونيوم - غير أن نفس النزعات (الميول) الدورية الملاحظة في المجموعتين السابقتين يمر عليها هنا أيضاً - بخواص العناصر ممتدة من لافلزات حقيقية (أوكسجين وكبريت) خلال أشباه الموصلات "Semiconductors" (سلينيوم وتلوريوم) إلى الفلز بولونيوم - تكوين الحلقات والسلاسل لعنصر (أي التسلسل "الكتينية") هو جانب مهم في كيمياء الكبريت خاصة، وكما يحدث أيضاً في بعض مركبات سلينيوم - لكن هذا الأمر لا يلاحظ بتاتاً تقريباً لدى مركبات الأوكسجين. حالة الأكسدة هي +6 لدى المجموعة وبينما تكون هي المستقرة في حالة الكبريت لانجدها للأوكسجين (الذي كحد أقصى له حالة الأكسدة +2 في المركب OF_2) وتصبح حالة الأكسدة +6 أكثر قوة في كونها مؤكسدة عبوراً من Se إلى Te إلى Po. يلاحظ عادة ثبات (استقرار) حالات الأكسدة الأخفض كلما نزلنا أسفل المجموعة (بالنسبة لعناصر كتلة p).

15	16	17
N	O	F
P	S	Cl
As	Se	Br
Sb	Te	I
Bi	Po	At

عن التسلسل
في الكربون
أنظر الجزء
6.1

مسألة محلولة 8.1:

السؤال: في كثير من الحالات تكون مركبات الكبريت المثيلة لمركبات الأوكسجين معروفة (أي مستقرة) وغالباً يستدل عليها بكتابة السابقة "thio-" في التسمية. أعط الاسم لكل زوج من كيانات الكبريت ذوات العلاقة بالأوكسجين:



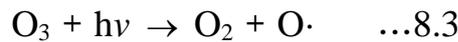
الإجابة:

(a) sulfate و thiosulfate ، (b) cyanate و thiocyanate ، (c) urea , thiourea

8.2 العناصر

8.2.1 الأوكسجين

هو ثاني غاز أوسع انتشاراً في الغلاف الجوي (أنظر الشكل 7.2) ويحضر صناعياً من الهواء المسيل بالتقطير التجزيئي. أهم صورة متأصلة للأوكسجين O_2 ، وهو أزرق في حالتي السيولة والصلابة. يستخدم الأوكسجين مباشرة في عمليات الاحتراق أو يفاعل مع الكينات "alkenes" ليعطي إبيوكسيدات "Epoxides" التي تستخدم في صناعة محفزات البلل "Surfactants". مركباته غالباً تستغل في الكواشف المعقمة ومزيلات الألوان. حينما يعرض الأوكسجين إلى تفريغ كهربائي يتحول إلى أوزون O_3 وهو ديامغناطيسي لكنه فائق النشاطية الكيميائية، وهو صورة متأصلة للأوكسجين بتركيب لاخطي. يشكل الأوزون جزئاً فائق الأهمية في الغلاف الجوي حيث ينتج بتفاعل ذرات أوكسجين (تتكون بتفكك جزيئات O_2 (المعادلة 8.1) مع O_2 (المعادلة 8.2)).

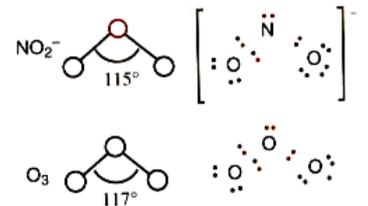


الأوزون نفسه يتفكك ضوئياً (photolysis) بفعل إشعاع uv (المعادلة 8.3) عند أطوال موجبة لا يستطيع الـ O_2 امتصاصها، وعليه يعطى وقاية من الآثار المؤذية من جراء إشعاع uv ذي الموجه القصيرة.

الربط في جزئ O_2 نوقش في الجزء (1.5) .

الصور المتأصلة والتعدد الشكلي أنظر الجزء (6.2.1) .

جزئ O_3 شبيهه إلكترونياً بأنيون نترت NO_2^- نسبة لـ N^- لها نفس عدد الإلكترونات مثل ذرة O.



8.2.2 الكبريت

يوجد طبيعياً في عدة هيئات: كعنصر، وفي معادن الكبريتات مثل الجبص "gypsum" (وهو $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) وفي معادن الكبريتيد "Sulfide minerals" (مثل يابريت FeS_2) الكبريت كعنصر يوجد في رسوبيات في باطن الأرض ويستخلص بطريقة فراش "Frasch process"؛ كذلك يحصل عليه بكميات كبيرة نسبياً بمعالجة الزيت الخام (البتترول) يوجد الكبريت في كثير من الصور المتأصلة "allotropes" أحياناً بتراكيب سلاسل وأحياناً حلقات، وفي حقيقة الأمر من المحتمل أن يكون للكبريت أكثر عدد من الصور المتأصلة ومتعددات الأشكال "Polymorphs" أكثر من أي عنصر آخر. أكثر الهيئات شيوعاً الكبريت المعيني "Rhombic sulfur" بحلقات S_8 (الشكل 8.1). يوجد أيضاً أحادي الميل متعدد الشكل "Monoclinic polymorphs" بحلقات S_8 وله تراص مختلف في البلورة. يحتوي الكبريت المصهور الكثير جداً من هيئات السلاسل والحلقات بأحجام مختلفة اعتماداً على الظروف. عند درجة الانصهار (تقريباً 115°C) يكون الكبريت أصفر اللون، سائل بدرجة منخفضة من اللزوجة محتوي أساساً على حلقات ثمانية S_8 بمعية كميات إثرية من حلقات أخرى تتراوح في حجم الهيئة من S_6 (الشكل 8.1) إلى S_{30} وأكثر. بزيادة التسخين تبدأ اللزوجة في الانخفاض لكنها بعد ذلك تزداد عند تقريباً 159°C ، فتصل الحد الأقصى عند 170°C بسبب تكوين حلقات وسلاسل بكتل جزيئية (أوزان جزيئية) عالية Molecular "masses" وعند درجة الغليان (444°C) يتكون بخار الكبريت أساساً من S_7 (40%) و S_6 (30%) و S_8 وكميات أصغر من كل من S_4 , S_5 , S_2 .

في عملية فراش يمرر ماء فائق السخونة إلى أسفل خلال ماسورة، فيصهر الكبريت ويجعله جاهزاً للذخ إلى أعلى بواسطة الهواء المضغوط .



الشكل (8.1): بعض حلقات الكبريت: S_8 هو الأكثر شيوعاً تحت الظروف العادية.

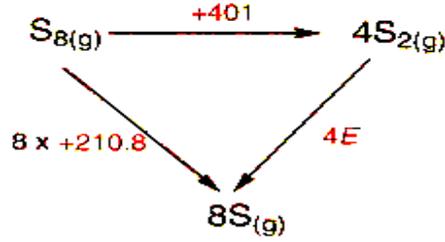
مسألة محلولة 8.2:

السؤال: انتالبي التغيير لتحويل $\text{S}_{8(g)}$ إلى $4\text{S}_{2(g)}$ $+401\text{KJ}$ ومتوسط طاقة الرابطة في جزيء S_8 $+210.8\text{KJmol}^{-1}$ أحسب طاقة الرابطة (E) لجزيء S_2 . هل هذه القيمة تتفق مع الوصف أن S_8 هو الصورة المتأصلة المستقرة عند درجة حرارة الحجرة؟

S_2 مثيل لثنائي أوكسجين O_2 وبالإمكان تكثفه ليكون صلباً أرجواني اللون وبارامغناطيسياً.

الإجابة: اصنع دورة ديناميكا حرارية:

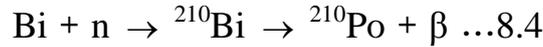
$$E = +321 \text{KJmol}^{-1} \quad 4E + 401 = (8 \times 201.8)$$



هذه القيمة أقل من ضعف تلك لرابطة S-S في S₈ ولذلك تكون الرابطة الواحدة المزدوجة S=S أقل استقراراً مقارنة برابطتين S-S منفردتين وإذن S₈ هي الصورة المتأصلة الأكثر استقراراً

8.2.3 سلنيوم، تلوريوم وبولونيوم.

يكون للسلنيوم والتلوريوم في الهيئة المتبلورة اللون الرمادي ويحتويان على جزيئات طويلة حلزونية بتأثير متبادل فلزي بين السلاسل المتجاورة ضعيف، وتتفكك إلى حلقات وسلاسل أصغر عند الانصهار. يوجد البولونيوم طبيعياً كمكون لخامات اليورانيوم بكميات إثرية لكنه يصنع بنشعير "Irradiation" النظير Bi-209 بالنيوترونات (المعادلة 8.4).



8.3 الهيدريدات والكيانات المتعلقة بها:

8.3.1 المركبات نوع H₂E

هذه المركبات معروفة لكل عناصر المجموعة 16، لكنها تصير غير مستقرة نزولاً أسفل المجموعة، كما موضح بإنثالبيات التكوين (الجدول 8.1). يلاحظ نفس الميل في عدم الاستقرار في المركبات مثل السلسلة EH₃ من N إلى Bi (أنظر الجزء 7.3.1) والسلسلة HE' (حيث E' من F إلى I؛ (أنظر الجزء 9.4).

تسمية IUPAC : H₂O أوكسان

Oxane وH₂S : سلفان Sulfane.

التحضير المعلمي:



مثل : (M₂E = Na₂S, Na₂Se)

الجدول (8.1): إنتالبي التكوين للهايديريدات H₂E

$\Delta H_f^0 (KJmol^{-1})$	H ₂ E
-241.8	H ₂ O
-20.1	H ₂ S
+85.8	H ₂ Se
+154.4	H ₂ Te

تُظهر درجات الغليان للمركبات H₂E أن درجة الغليان الشاذة كونها عالية للماء بسبب الربط الهيدروجيني المتمكن في جزئيات الماء (الربط للهيدروجيني يوصف بأنه قوى في الماء بالمقارنة لكن أساساً الرابطة الهيدروجينية ضعيفة) (أنظر الشكل 2.4 والجزء 2.6.2) بالطبع الماء معروف بدرجة فائقة بتراكيب معقدة تتضمن ربط هيدروجيني مكثف سواءً في الحالة الصلبة أم السائلة، ونقيضاً واضحاً للماء الثلاث: H₂S و H₂Se و H₂Te توجد في حالة الغاز وعالية السمية وبراءحة كريهة .

يتأين الماء ذاتياً (المعالة 8.5) بثابت إتران 10^{-14} عند 25°C.

الإحماض هي المواد التي تزيد من تركيز الكايتون H₃O⁺ (أنظر الجزء 8.3.3) بينما القواعد هي المواد التي تزيد من تركيز الأنيون OH⁻.

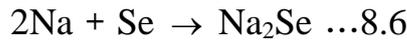


مسألة محلولة 8.3:

السؤال : ما هو تعليقك عند مقارنة درجات الغليان للمشتقات العضوية Me₂E (حيث (E=S, Se or Te) مع ما يقابلها من هايديريدات H₂E؟
الإجابة: في حالة مشتقات الميثيل وخاصة Me₂O، لا يوجد ربط هيدروجيني لعدم وجود H متصل مع O. لذلك ونسبياً يحدث تزايد معتدل في درجات الغليان حسب المتوقع بازدياد الكتلة الجزيئية، هذا الأمر يقارن بما يحدث بالنسبة للهايديريدات (أنظر الشكل 2.4) حيث الماء يمتلك درجة الغليان العالية الشاذة العلو بسبب الربط الهيدروجيني.

8.3.2: أنيونات شالكوجينيد "Chalcogenide anions":

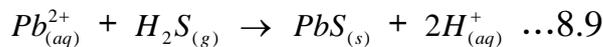
جميع الشالكوجينات تكون أنيونات شالكوجينيدات E^{2-} (أي أكاسيد، وكبريتيدات وسليتيديات وتلوريدات)؛ وهذه يحصل عليها بإيعاد بروتونين (H_2E)؛ على أن هناك أيضاً سلسلة مقابلة من الأنيونات EH^- ، أحسن مثال لذلك الكيان المعروف جداً OH^- في-مثلاً: $NaOH$ ؛ من الناحية العلمية الأملاح الشالكوجينيدات عادة تتكون بالاتحاد المباشر للعناصر (أحياناً باستخدام مذيب غير الماء مثل سائل الأمونيا) مثلاً المعادلة (8.6).



بتكوين هذه الأنيونات يصل الشالكوجينيد إلى التوزيع الإلكتروني للغاز النبيل، وهذه الأنيونات E^{2-} شبيهة إلكترونياً بما يقابلها من أنيونات الهاليدات (أيضاً بأيون النتريد N^{3-} والفسفيد P^{3-}) تصير أنيونات الشالكوجينيدات غير مستقرة بإطراد نزولاً أسفل المجموعة ذلك سببه ازدياد الحجم وبالتالي المسك الأقل للإلكترونات وبذلك يسهل التأكسد (فك الإلكترونات). نجد أن الكثير من المركبات المحتوية على الأنيونان E^{2-} نجدها حساسة نحو الماء وخاصة المرتبطة بفلزات المجموعة 1 أو 2 وتكون درجة التميؤ أكثر في حالتي Te , Se (المعادلتان 8.7 و 8.8).



كبريتيدات وسليتيديات الفلزات الثقيلة اللينة التي لها قابلية استقطاب (مثل Cd و Pb و Hg) غالباً توجد طبيعياً فهي مستقرة نحو الرطوبة وسهلة الترسيب بإمرار H_2S أو H_2Se في محاليل الكاتيون المائية (المعادلة 8.9).

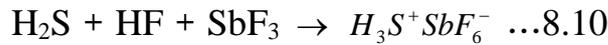


تعرف كيمياء متسعة في الحالة الصلبة لأكاسيد وكبريتيدات وسليتيديات الفلزات. كيمياء واسعة.

8.3.3 الكاتيونات أونيوم (أي أيونات "Cationic" (H_3E^+) "onium"

أيون أوكسونيوم "Oxonium" H_3O^+ ، معروف جداً - أنظر الجزء 2.5 . بالإمكان أيضاً عمل سلفونيوم H_3S^+ وسلينيوم H_3Se^+ (ذلك بالرغم من القاعدية الأقل لـ H_2S وأيضاً H_2Se مقارنة بالماء، الأمر الذي يجعل البرتنة

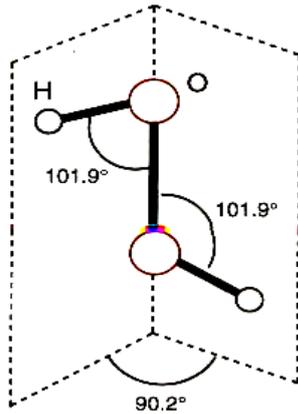
"Protonation" أكثر صعوبة) ذلك باستخدام حامض قوى جداً $H^+SbF_6^-$.
(ينتج من HF مع SbF_5) (المعادلة 8.10).



المشتقات العضوية لهذه الأملاح السلفونيم معروفة بكثرة؛ وأملاح الكاتيون Me_3O^+ نشطة وتستهمل بكثرة ككواشف لتحويل (نقل) المجموعة ميشيل Me^+ .

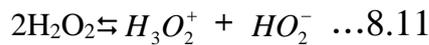
8.3.4 بيروكسيد الهيدروجين (أي فوق أوكسيد الهيدروجين) والبيروكسيدات ("Hydrogen Peroxide & Peroxides").

أكثرها استخداماً بيروكسيد الهيدروجين H_2O_2 والجزء يتبنى التركيب gauche في طوري الغاز والصلب (الشكل 8.2) ذلك بسبب الطرد الحادث بين الأزواج الإلكترونية الوحيدة على ذرتي الأوكسجين، أيضاً H_2O_2 يتأين ذاتياً "Self ionization" بمثل ما يحدث للماء (المعادلة 8.5). بل هنا أكثر قليلاً (المعادلة 8.11).



الشكل (8.2): تركيب
بيروكسيد الهيدروجين H_2O_2

الأيون $H_3O_2^+$ يمكن تكوينه
ببرتنة H_2O_2 كما يبرتن
 H_2O لعمل H_3O^+ .



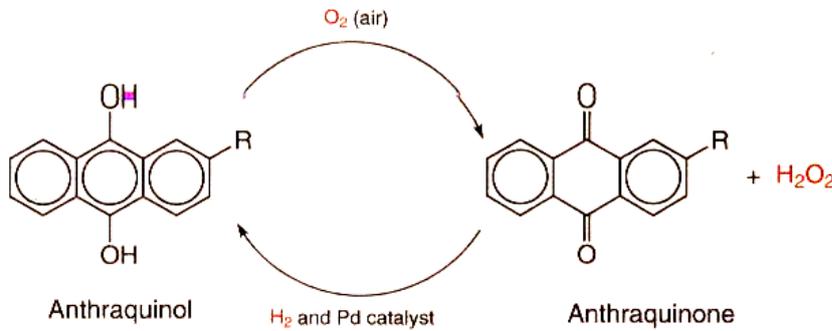
ثابت الإتزان 1.5×10^{-12} بينما في الماء 10^{-14} :

يكون بيروكسيد الهيدروجين مستقراً باعتبار التحلل إلى هيدروجين وأوكسجين كما توضحه إنتالبي التكوين الكبيرة بالسالب ($\Delta H_f^\circ = -187.8 \text{ KJmol}^{-1}$)
لكنه غير مستقر بالنسبة للتحلل إلى الماء وأوكسجين (المعادلة 8.12).



المربع 8.1 تحضير وفوائد بيروكسيد الهيدروجين:

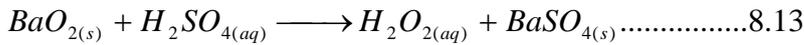
معظم بيروكسيد الهيدروجين يحضر صناعياً بعملية الأكسدة الذاتية "Autoxidation process" لمركب أنثراكوينون "Anthraquinone"، حيث يُؤكسد مركب أنثراكوينول "Anthraquinol" المذاب في مذيب عضوي (بأوكسجين الهواء) إلى المركب المقابل وهو أنثراكوينون وبيروكسيد الهيدروجين (الشكل 8.3)، يحصل على بيروكسيد الهيدروجين باستخلاصه بالماء من المحلول العضوي - ثم يسترجع أنثراكوينول باختزال أنثراكوينون بالهيدروجين بوجود عامل مساعد (حفاز) هو البلاديوم - تكرر هذه العملية عدة مرات معطية دورة حفزية.



من استخدامات H_2O_2 المختلفة: في إزالة الألوان وكواشف التعقيم.

الشكل (8.3): Anthraquinol - anthraquinone لصناعة H_2O_2 .

أما في المعمل يحضر بيروكسيد الهيدروجين بتفاعل بيروكسيد الباريوم (BaO_2) مع حامض الكبريتيك (المخفف) ثم إبعاد كبريتات الباريوم غير الذائبة (المعادلة 8.13)



أملاح البيروكسيد المحتوية على أنيون البيروكسيد O_2^{2-} برابطة أحادية O-O معروفة لفلزات المجموعتين 1 و 2 وكمثال بيروكسيد الباريوم (BaO_2)، المربع 8.1) وبيروكسيد الصوديوم (Na_2O_2) كذلك بإمكان فلزات المجموعة 1 عمل هيدروبيروكسيدات التي تحتوي على أنيون OOH^- مثلاً $NaOOH$.

بيروكسيدات فلزات الأقلء الجزء 3.5 .

جميع المركبات المحتوية على مجموعة بيروكسو "Peroxo group" عوامل مؤكسدة وهذه هي السمة الرئيسية في كيميائهم. لا توجد مركبات لها أكثر من ذرتي أوكسجين في سلسلة تنتهي بهيدروجينات (مثل HO_3OH)، لكن

المركبات المتعلقة بالفلور مثل FOOF و CF₃OOOCF₃ معروفة (المرجع 1).

مسألة محلولة 4-8

السؤال: أي من المركبات التالية يحتوي أيون البيروكسيد:

(a) بيروكسيد باريوم BaO₂.

(b) بيروكسيد الهيدروجين، H₂O₂.

(c) بيروكسيد البوتاسيوم، K₂O₂.

(d) أوكسيد الرصاص (IV) PbO₂؟

الإجابة: BaO₂ و K₂O₂ كلاهما به أيون O₂²⁻. بيروكسيد الهيدروجين، H₂O₂، مادة تساهمية، أما PbO₂ ليس بيروكسيديا لكنه ثاني أوكسيد الرصاص (IV).

8.3.5 هايدريدات الكبريت، السليوم والتلوريوم وأنيونات برابطة شالكوجين-شالكوجين:

هناك عدد من الهايدريدات التي تحتوي رابطة أو أكثر من روابط S-S- أو Se-Se- أو Te-Te- وأطول السلاسل موجودة للكبريت في مركبات بالتكوين H₂S_n وهي مستقرة حتى إذا احتوت على 8 ذرات كبريت بل يحتمل أكثر من ذلك، وهذا الأمر متوقع لأن الكبريت العنصر نفسه له ميل قوي لعمل السلاسل الطويلة (Catenation) (أنظر الجزء 8.2.2). بالإمكان تحضير خليط من عديد سلفانات "Polysulfanes" بإضافة حامض إلى محلول عديد كبريتيد (المعادلة 8.14).

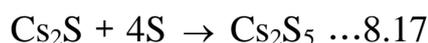


المركبات نوع H₂E (حيث E: S أو Se أو Te تميل لتكون غير مستقرة، معطية العنصر و H₂E) (المعادلة 8.15).



عموماً تحضر الأنيونات الأطول لعديد شالكوجنيد لكل من S و Se و Te بتفاعل فلز ألقاء (M) مع العنصر (باستعمال مذيب غير الماء مثل سائل الأمونيا)، أو من الملح M₂E بالتفاعل مع الشالكوجين (E)؛ مثل المعادلتين 8.16 و 8.17.

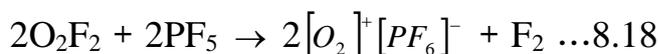




8.4 الهاليدات:

8.4.1 هاليدات الأوكسجين "Oxygen Halides"

يعمل الأوكسجين 6 فلوريدات بسلاسل من ذرة أوكسجين إلى 6 ذرات أوكسجين في نهاية كل سلسلة ذرات فلور. بما أن الفلور دائماً بحالة أكسدة سالبة (لأنه يمتلك له أقصى سالبية كهربية) تعتبر هذه المركبات كأمتلة نادرة يكون فيها الأوكسجين بحالات أكسدة بالزائد أقصاها استقراراً OF_2 الذي يتكون بتفاعل الفلور مع محلول مخفف لهيدروكسيد الصوديوم (أنظر الجزء 9.5.1) أما بقية هذه الفلوريدات فتحضر بالتفريغ الكهربي لخليط من O_2 و F_2 عند درجات حرارة منخفضة (تقريباً -185°C). تفاعل O_2F_2 مع أيون فلوريدي مانح مثل BF_3 أو PF_5 ، يعطي أملاح محتوية كاتيون ثنائي أوكسجينيل "Dioxygenyl cation" (O_2^+) (المعادلة 8.18). وطريقة أخرى لتحضير هذا الكاتيون هي الأكسدة المباشرة لـ O_2 باستخدام سداسي فلوريد البلاتين (PtF_6) (المعادلة 8.19) الأمر الذي قاد لاكتشاف أول مركب لغاز نبييل بواسطة العالم بارلتل Bartlett (أنظر الجزء 10.3.2).



يوجد الكثير من مركبات الكلور والبروم واليود مع الأوكسجين مثلاً: Cl_2O ، Cl_2O_7 ، I_2O_5 ، إلخ نجدها موصوفة في الباب التاسع.

8.4.2 هاليدات الكبريت "Sulfur Halides"

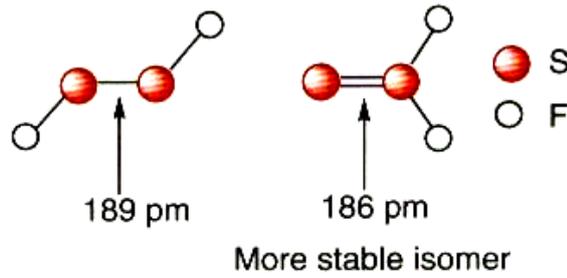
يكون الكبريت مدى شاسع من الهاليدات خاصة مع الفلور، في حالات أكسدة ممتدة من المنخفضة بالكسر بالزائد [مثلاً في "halosulfanes" من النوع $[\text{X}-(\text{S})_n-\text{X}]$ مروراً بحالة الأكسدة +6 الحالة الأصلية للمجموعة (كما في SF_6). ما يسمى بـ "أحادي الهاليدات" "Monohalides" S_2X_2 تأخذ التركيب الشبيه بـ بيروكسيد الهيدروجين (الشكل 8.2) إلا أن S_2F_2 له هيتان إحداها كما لبيروكسيد الهيدروجين والأخرى حيث الكبريت بحالتي أكسدة (الشكل 8.4).

الفلوريدات الست المعروفة :

OF_2
 O_2F_2
 O_3F_2
 O_4F_2
 O_5F_2
 O_6F_2

أمثلة لهاليدات الكبريت

الهاليد	حالة الأكسدة
S_nCl_2 (من 3-8)	<+1
S_nBr_2 (من 3-8)	<+1
$\text{S}_2\text{I}_2, \text{S}_2\text{Br}_2, \text{S}_2\text{Cl}_2, \text{S}_2\text{F}_2$	+1
$\text{SCl}_2, \text{SF}_2$	+2
$\text{SCl}_4, \text{SF}_4$	+4
S_2F_{10}	+5
SF_6	+6

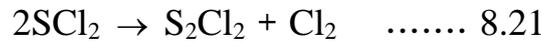


الشكل (8.4): ايسومرا S_2F_2

يعتبر المركبان S_2Cl_2 و S_2Br_2 أصغر الأعضاء في سلسلة الكلورو والبروموسلفانات "Chloro & bromosulfanes" من النوع S_nX_2 التي تمتلك روابط S-S حتى 8 ذرات كبريت. هذه المركبات مثيلة لعدد سلفانات "Polysulfanes" $H(S)_nH$ (الجزء 8.3.5) لكن بنهايات ذرات هالوجين بدلاً عن ذرات الهيدروجين. هذه المركبات يمثل ما عليه السلفانات والعنصر نفسه، تظهر الميل الشديد لـ (S) لعمل الكيانات السلسلية "Catenation". S_2Cl_2 و S_2Br_2 يحضران بالاتحاد المباشر بين العنصرين (المعادلة 8.20).



المركب الوحيد المستقر ثنائي هاليد كبريت هو SCl_2 بالتركيب المنتهي، الذي يتفاعل تجزئياً "Disproportionate" ليعطي Cl_2 و S_2Cl_2 (المعادلة 8.21).



أما SF_2 فهو أقل استقراراً.

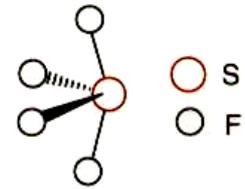
هاليدات الكبريت (IV) محدودة لـ SF_4 و SCl_4 أقل استقراراً وموجود فقط في الحالة الصلبة، حيث يعتقد وجوده في الهيئة الأيونية: $(SCl_3^+ Cl^-)$ للمركب SF_4 التركيب المشتق من ثنائي الهرم المثلي tbp ؛ أنظر المسألة المحلولة 1.6. بالرغم من أنه حساس للرطوبة بدرجة عالية (المعادلة 8.22) إلا أنه مستخدم ككاشف فلورة "fluorinating agent" في الكيمياء العضوية.



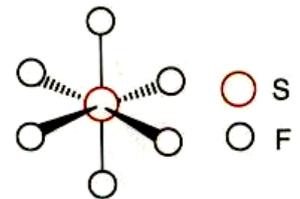
مقارنة بالنشاط الكيميائي العالي لـ SF_2 و SF_4 نجد أن سداسي فلوريد الكبريت SF_6 غير نشط. تميؤ SF_6 مفضل جداً من ناحية الديناميكية الحرارية كما يستدل بذلك من قيمة ΔG° العالية بالسالب ($-301KJmol^{-1}$) التي حسبت لتفاعل التميؤ في المعادلة 8.23.



Structure of SF_2 :



Structure of SF_6 :



غير أن التميؤ (وتفاعلات أخرى SF₆) لا يحدث لأسباب حركية "Kinetic"، لأن ذرة الكبريت تكون محجوبة بذرات الفلور الست مما يمنع الهجوم بواسطة أليف النواة (nucleophile).

8.4.3 هاليدات سينيوم وتلوريوم:

هاليدات السينيوم والتلوريوم شبيهة بتلك للكبريت لكن هناك اختلافات

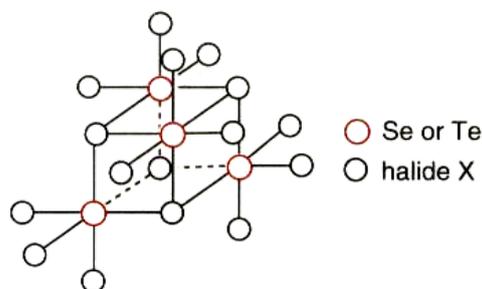
ملحوظة:

- الميل لعمل السلاسل (مركبات سلسلية) ضعيف بدرجة واضحة لـ Se و Te.

- هاليدات سينيوم وعلى وجه الخصوص هاليدات تلوريوم في حالة الأكسدة +4. قد تكون بوليمرية. المركب TeF₄ بوليمري لكن بالنسبة لكل من: SeCl₄ و SeBr₄ و TeCl₄ نجد لها في هيئة الرباعيات : "Tetramers" (MX₄)₄ (الشكل 8.5). لكل من هاليدات Te و Se ميل أكثر لعمل معقدات أنيونية بعد إضافة أنيونات هاليد لها، وعليه بعد إضافة أيون أو يوني كلوريد إلى SeCl₄ يحصل على SeCl₅⁻ أو SeCl₆²⁻ على التوالي.

هاليدات معروفة لـ Se و Te

حالة الأكسدة	المثال
+1	Se ₂ Pr ₂ , Se ₂ Cl ₂
+2	TeCl ₂ SeBr ₂ SeCl ₂
+4	TeI ₂ , TePr ₂ (SeX ₄) ، SeF ₄ (حيث X Cl أو Br) (TeX ₄) ₄ ؛ (TeF ₄) ₄ (حيث X Cl ، Br ، I)
+5	Te ₂ F ₁₀
+6	SeF ₆ , TeF ₆



الشكل (8.5): وحدة الرباعي في

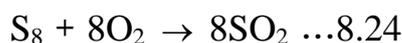
المركبات (MX₄)₄ (حيث M

Se أو T و X هاليد).

8.5.1 ثاني الأوكسيد EO₂ Dioxides

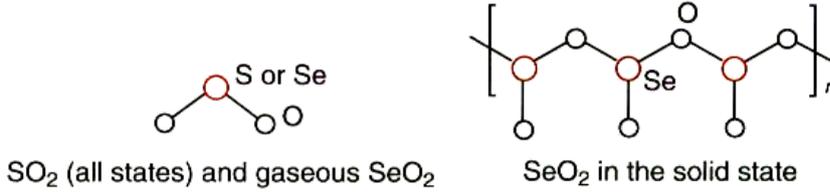
ثاني الأوكسيدات EO₂ معروفة لكل من S, Se, Te, Po وتتكون

بتسخين العناصر في الهواء - مثلاً الكبريت (المعادلة 8.24).



لها تراكيب مختلفة جداً. SO₂ تساهمي جزيئي، و SeO₂ له تركيب سلسلي تساهمي لا نهائي في الحالة الصلبة (لكن تركيب جزيئي نوع SO₂ في طور الغاز) الشكل 8.6، بينما TeO₂ و PoO₂، أيونياً. هذه التراكيب المختلفة تعكس الخاصية الفلزية المتزايدة للعناصر نزولاً أسفل المجموعة والميل فقط للعناصر الخفيفة (Se وعلى وجه الخصوص S) لدخولها في ربط π - E

O. بالنسبة لثنائي أكسيد السليسيوم يضحى ببعض ربط π - من أجل زيادة من ربط σ ، لنفس الأسباب تعزي التركيب المختلفة لـ CO_2 الجزيئي و SiO_2 البوليمري في المجموعة 14.



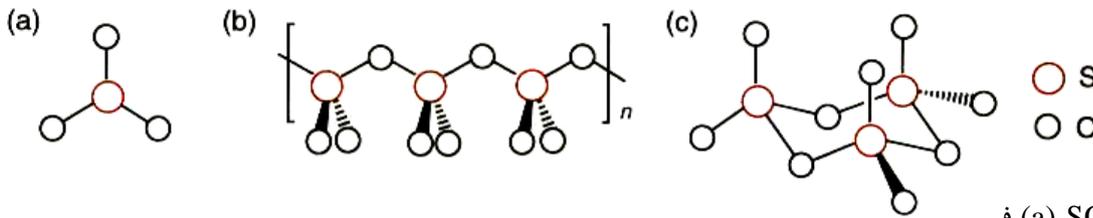
الشكل (8.6): تركيبا SO_2 و SeO_2

* ثاني أكسيد الكبريت (في جميع الحالات) وثنائي أكسيد سينيوم في الحالة الغازية. ثاني أكسيد السليسيوم في الحالة الصلبة

8.5.2 ثالث الأوكسيد EO_3 " Trioxides EO_3 "

ثالث الأوكسيد معروف لكل من Te , Se , S . تركيب SO_3 في طور الغاز جزئ مثلثي مستوى لكنه في طور الصلب له تركيب عدة مختلفة (الشكل 8.7) حيث يُضَحَّى ببعض الربط π - لـ $\text{S}=\text{O}$ لصالح الزيادة في ربط σ . SeO_3 أشد في قوته كمؤكسد من SO_3 .

يصنع SO_3 بكميات كبيرة بأكسدة SO_2 المحفزة بـ V_2O_5 ومعظمها تحول إلى H_2SO_4 (أنظر الجزء 8.7.2).



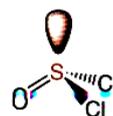
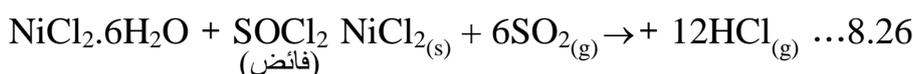
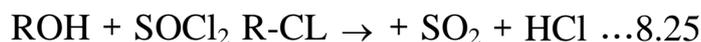
الشكل (8.7): تركيب SO_3 (a) في طور الغاز، (b) و (c) في طور الصلب.

8.6 أوكسي هاليدات Te, Se, S "Oxyhalides of S, Se & Te"

أهم المركبات سداسية التكافؤ هي نوع EO_2X_2 ورباعية التكافؤ EOX_2 . هاليدات سلفيورائل "Sulfuryl halides" (أو للدقة ثنائي الهاليد ثنائي الأوكسيد "Sulfur dihalide dioxides" SO_2X_2 (هي معروفة حيث $\text{Cl}=\text{X}$ أو F) وأيضاً فلوريد سلفورائل "Selenyl fluoride" SeO_2F_2 معروفة.

هاليدات ثيونائل "thionyl halides" (أيضاً تسمى Sulfur dihalide "oxides" من نوع SOX_2 معروفة للفلور والكلور والبروم ومثيلاتها للسليسيوم

SeXO₂ أيضاً معروفة. جميع هاليدات ثيونايل وسلفيورليل ومثيلاتها للسلينيوم مستخدمة ككواشف قوية للهلجنة "Halogenating agents" في كل من الكيمياء غير العضوية والكيمياء العضوية. الأمثلة تحتوي تحضير كلوريدات من الكحولات (المعادلة 8.25) وتحضير هاليدات فلزات جافة "Anhydrous metal halides" (المعادلة 8.26).



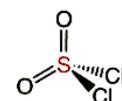
Sulfur dichloride oxide
(Thionyl chloride)
SOCl₂
Trigonal pyramidal

مسألة محلولة 8.5

السؤال: تتبأ بشكل الجزيئين SO₂Cl₂, SOCl₂

الإجابة: نطبق نظرية VSEPR (الجزء 1.4)، لـ S 6 إلكترونات تكافؤ.

وفي SOCl₂، لـ S 6 إلكترونات تكافؤ زائداً 3 إلكترونات (روابط σ - Cl و O) ناقصاً إلكترون واحد (من أجل S=O رطب π-) فالنتيجة 8 إلكترونات أي 4 أزواج في الغلاف التكافؤي لـ S، وعليه لـ SOCl₂ شكل هرمي مثلثي "Trigonal pyramid". أما لـ SO₂Cl₂ لـ S أربعة أزواج إلكترونات؛ وبما أن تناسق S رباعي فيكون الشكل رباعي الأوجه. في كل من SO₂Cl₂ الزاوية Cl-S-Cl تنقص من زاوية رباعي الأوجه المنتظم (109.5°) بسبب تأثير الزوج الإلكتروني الوحيد والربط المزدوج.



Sulfur dichloride dioxide
(Sulfuryl chloride)
SO₂Cl₂
Tetrahedral

8.7 أحماض الأوكسي لـ Te, Se, S

يعرف مدى واسع من أحماض الأوكسي و/ أو أنيوناتها لعناصر المجموعة 16 وأغلبها للكبريت. كل من Se, S يمكنه أن يصل التناسق 4 إلا أن Te يمكنه الوصول إلى التناسق 6. المركبات بربط S-S أيضاً معروفة.

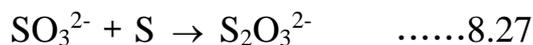
8.7.1 الأحماض: الكبريتوز، السليوز والتلوروز H₂EO₃

Sulfurous, Selenous & Tellurous acids- H₂EO₃

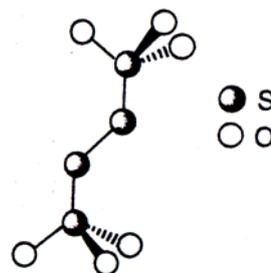
يذوب SO₂ بسهولة جداً في الماء (وأغلبه يذوب دون أن يتفاعل) مكوناً محلولاً حمضياً عادة يسمى "حامض الكبريتوز Sulfurous acid (H₂SO₃). لم يفلح قط في عزل الحامض الحر H₂SO₃ فإنه إما غير موجود أو موجود بكميات إثرية فقط في المحاليل المائية لـ SO₂ (المرجع 2). ثاني أوكسيد السلينيوم وثاني أوكسيد التلوريوم يسلكان نفس سلوك SO₂ إلا أن

محاليلهما أقل حمضية من H_2SO_3 . محلول SO_2 أو SeO_2 أو TeO_2 في محلول مائي لهيدروكسيد يعطي أنيونات EO_3^{2-} أو أنيونات HEO_3^- . الكبريتيت sulfite يتفاعل مع S عند التسخين ليعطي الأنيون المشهور ثيوكبريتات $^{2-}$

8.27(المعادلة) Thiosulfate S_2O_3



المعروف أن الشيوكبريتات مستخدم بكثرة في المعايرات الرديسية "Redox titrations" المتضمنة اليود (أنظر المعادلة 9.28). في هذا التفاعل يتكون أنيون رابع ثيونات $S_4O_6^{2-}$ "tetathionate" الذي يحتوي على سلسلة من 4 ذرات كبريت. هذا الأنيون هو أحد الأعضاء من سلسلة من المركبات (غير مستقرة) هي عديد ثيونات بجسور من ذرات S "polythionates" لها التكوين $O_3^-S-S_n-SO_3^-$ حيث n قيمتها من 0 إلى 22.



tetrathionate $S_4O_6^{2-}$

8.7.2 أحماض كبريتيك، سلينيك وتلوريك "Sulfuric, Selenic & Telluric Acids"

حامض الكبريتيك مشهور جداً وتحضيره يتم بأكسدة ثاني أوكسيد الكبريت إلى ثالث أوكسيد الكبريت (الجزء 8.5.2)، ويتبع ذلك التميؤ لـ SO_3 في حامض كبريتيك ليعطي حامض الكبريتيك "pyrosulfuric acid" (عادة يسمى "Oleum") الذي بدوره يُميأ (المعادلات 8.28 إلى 8.30).



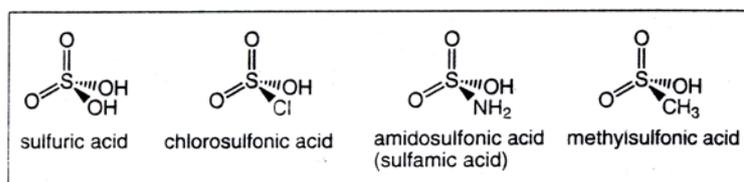
من الصعب اختزال حامض الكبريتيك وأنيون الكبريتات (SO_4^{2-}) (ويعتبر الحامض حامضاً قوياً جداً ($pK_a < 0$)).

حامض سلينيك H_2SO_4 ، شبيه بحامض الكبريتيك، إلا أن الحامض المقابل لـ Te (VI) هو الحامض ذو البروتونين سداسي هيدروكسي "diprotic hexahydroxy acid". $Te(OH)_6$ شكلياً يوجد هذا الحامض بإضافة الماء إلى مجموعات $Te=O$ وبذلك يظهر التلوريوم الزيادة المميزة له في عدد تناسقة الأمر الملاحظ بالنسبة لعناصر أخرى ثقيلة كتلة p- مثل اليود (الجزء 9.6.4).

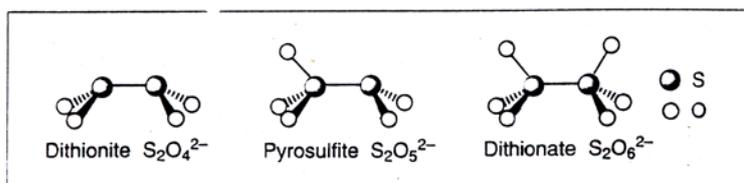
الغرض من إذابة SO_3 في H_2SO_4 لتلطيف التفاعل العنيف بين SO_3 والماء مباشرة.

8.7.3 أحماض أخرى لـ S وأنيوناتهم:

الكثير من أحماض الكبريت يمكن اشتقاقها شكلياً (إجرائياً) بتفاعلات الإحلال لأحماض كبريت أخرى كما موضح، بالشكل (8.8)، عليه إذا بدأنا بحامض الكبريتيك بالإمكان إحلال أحد مجموعات (OH) بواسطة مجموعة هايدروبيروكسي (OOH) لإعطاء أحادي بيروكسو حامض الكبريتيك "monoperoxo sulfuric acid" (الجزء 8.3.4). بالإمكان أيضاً إبدال مجموعة (OH) بهالوجين أو مجموعة (NH₂) (أو إبدال مجموعة عضوية (RNH) أو مجموعة عضوية مثل Me. تركيب أنيون ثيوكبريتات S₂O₃²⁻ هو نفسه للكبريتات (SO₄²⁻) لكن بإبدال إحدى ذرات O بـ S.



الشكل (8.8): بعض مشتقات حامض الكبريتيك.



الشكل (8.9): العلاقة بين بعض أوكسي أنيونات الكبريت.

هناك أيضاً أوكسي أنيونات أخرى لـ S مبينة في الشكل (8.9) وهي: أيون ثنائي ثيونايت (S₂O₄²⁻) "dithionite" وأيون بايروكبريتيت (S₂O₅²⁻) "pyrosulfite anion"؛ العضو التالي في هذه السلسلة فهو أيون ثنائي ثيونات (S₂O₆²⁻).

مسألة محلولة 8.6

السؤال: ما هي حالة (أو حالات) الأكسدة لـ S في الأيونات التالية:

(a) dithionite، (b) peroxodisulfate، (c) thiosulfate ؟

الإجابة: (a) dithionite (S₂O₄²⁻) توجد رابطة S-S التي لا تسهم في حالة الأكسدة، وعليه حالة الأكسدة لـ S = +3

(b) دون اعتبار لتركيب الأنيون، حساب حالة الأكسدة يعطي الحالة +7 الأمر الذي يفوق حالة الأكسدة القصوى للمجموعة +6 إلا أنه في peroxodisulfate توجد مجموعة بيروكسو S-O-O-S، وفي هذه

للأوكسجين تكون حالة الأكسدة -1 أما حالة أكسدة S في
peroxodisulfate = +6.

(c) في thiosulfate $S_2O_3^{2-}$ متوسط حالة الأكسدة +2، غير أنه في
thiosulfate نوعان من S، يمكن اعتبار ذرة S المركزية بـ +6 (ثيوكبريتات
هو مثل لكبريتات نفسها) والنوع الثاني لـ S هو الطرفي Terminal بحالة
أكسدة -2 والمتوسط لهما +2.

8.8 كاتيونات عديد شالكوجينات "Polychalcogen Cations":

يوجد الكثير من الأمثلة لكاتيونات الشالكوجينات. أما الأوكسجين بما له
من محدودية لعمل التسلسل "Catenation" نجده يعمل فقط O_2^+ ، لكن
عناصر المجموعة 16 الأخرى وخاصة S و Se تُكوّن مدى واسع من هذه
الكينات - البعض منها رصد في الجدول (8.10). تحضر هذه بأكسدة
العناصر باستخدام عوامل مؤكسدة قوية، في مذيبات غير الماء- مثال ذلك كما
في المعادلتين (8.31) و (8.32).



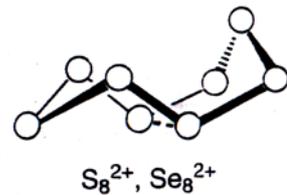
في المعادلة (8.31) يسلك
 AsF_5 كعامل مؤكسد (لأكسدة
الكبريت) ومصدر لإضافة F^-
لـ AsF_5 ليصبح الأنيون
 $[AsF_6]^-$

الجدول (8.2): كاتيونات عديد الشالكوجينات المهمة.

العنصر	الكاتيونات المهمة
أوكسجين	O_2^+
كبريت	$S_{19}^{2+}, S_8^{2+}, S_4^{2+}$
سلنيوم	$Se_{10}^{2+}, Se_8^{2+}, Se_4^{2+}$
تلوريوم	Te_6^{4+}, Te_4^{2+}

تماشياً مع ازدياد الخاصية الفلزية نزولاً أسفل المجموعة 16 نجد التلوريوم ويُكوّن
الكاتيونات Te_6^{4+} أقصاها علواً في الأكسدة، بينما الكبريت يكون معاً أكبر وأقل
أكسدة عناقيد مثل S_{19}^{2+} .

كما هو الحال بالنسبة للأيونات العنقودية لمجموعات رئيسية أخرى
يمكن استخدام قواعد واد "Wade's rules" (أنظر الجزء 5.6.1 والجزء 6.1)
لتعليل وتوضيح التراكيب.



الشكل (8.10):
تراكيب بعض كاتيونات
الشالكوجينات

مسألة محلولة 8.7:

السؤال: تتبأ بشكل الكاتيون Se_4^{2+} .

الإجابة: Se في المجموعة 16 وله 6 إلكترونات تكافؤ. كل ذرة Se تحتفظ بالإلكترونين في زوج وحيد (الجزء 6.9)؛ إذن للعدد الكلي $(4 \times 4) - 2$ (العدد 2 للشحنة) يساوي 14 إلكترونًا، أي 7SEP. لكن ثمانية الأوجه بست أركان يحتاج إلى 7SEP وهناك فقط 4 ذرات Se، مما يعني ركنين غائبين، فإذا أبعدها ركنين متعاكسين يبقى لدينا المربع وعليه فالتركيب لـ Se_4^{2+} هو المربع.

ملخص النقاط الرئيسية:

1/ التغيير في الخواص هو مثل التغيير في عناصر المجموعة 15. تغطي عناصر المجموعة 16 مدى من الخواص من الأوكسجين اللافلزي إلى بولونيوم الفلزي.

2/ حالات الأكسدة: الأوكسجين محصور بأقصى حالة أكسدة +2 (كما في OF_2)، بقية العناصر لها حالات أكسدة متفاوتة إلى حد +6 وهي حالة الأكسدة القصوى للمجموعة (مثل SO_3 و SF_6) أما حالة الأكسدة -2 (التي من شأنها توفير الثمانية) فموجودة لكل العناصر.

3/ التسلسل "Catenation" في مقدرة العنصر لعمل سلاسل سلوك هام يحدث في كيمياء الكبريت وتأتي في المرتبة الثانية بعد الكربون في هذا الخصوص.

4/ يحدث ربط $p\pi$ قوى بين أوكسجين وذرات عناصر كثيرة أخرى. أكاسيد العناصر اللافلزية حمضية (مثل SO_3 ، P_4O_{10})، بينما أكاسيد الفلزات تكون مثلاً للقاعدية (مثل Na_2O).

مسائل:

8.1 ما هي حالة الأكسدة لعنصر المجموعة 16 في المركبات التالية:

(a) H_2S .

(b) OF_2 ؛ (c) $H_2S_2O_7$ (pyrosulfuric acid).

(d) S_2F_{10} ، (e) بيروكسيد للهيدروجين.

8.2 تعرف على عنصر المجموعة 16 (X) في كل من الآتي:

(a) X له أقصى حالة أكسدة +2، (b) لأنيونات الأوكسي والأحماض
لX تناسق سداسي عند X.

(c) كلا أوكسيدي X: XO₂ ؛ و XO₃ لهما تركيب بوليمري عند درجة
حرارة الحجرة.

(d) يكون X الكاتيون X₂⁺ ؛ (e) جميع نظائر X مشعة.

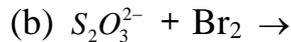
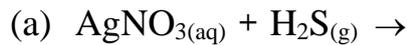
8.3 لخص الأنواع الرئيسية المتكونة بواسطة الكبريت وتحتوي على روابط
.S-S

8.4 صف كيف يمكن تحضير المركبات التالية:

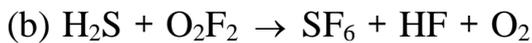
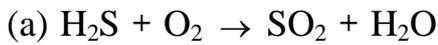
(a) ZnBr₂ الجاف بدءاً من ZnBr₂.2H₂O ؛ (b) PhC(O)OOH ؛
(c) H₂S₃ بدءاً من عنصر S.

8.5 أي من المواد الآتية غير مستقر: (a) AlS₂ ؛ (b) CaS ؛ (c)
BaS ، (d) K₂S₂ ؛ (e) CS₂ ؟

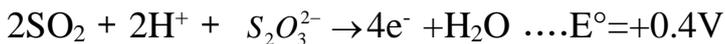
5.6 تتبأ بناتج التفاعلين الآتيين:



8.7 أوزن المعادلات لآتي:



8.8 مستخدماً قيم E^o قرر في إمكانية حدوث التفاعلات الآتية:



(للمراجع والإطلاع المعاون أنظر آخر الكتاب)