

## الباب التاسع

عناصر المجموعة 17 (الهالوجينات) ، فلور (Fluorine(F) ،  
كلور (Chlorine(Cl) ، بروم (Bromine (Br ،  
يود (Iodine(I) وأستاتين (Astatine(At)

### الأهداف:

بنهاية هذا الباب تكون قد استوعبت:

- السمات المميزة (حجم صغير، سالبية كهربية عالية) للفلور.
- النقصان في السالبية الكهربية والزيادة في الخاصية الفلزية نزولاً أسفل المجموعة.
- استخدام الجهود الرديسية في توضيح وتعليل تفاعلات أنيونات الأوكسي للهالوجينات والكيانات ذوات العلاقة.
- الهالوجينات الكاذبة "Pseudo halogens"

16	17	18
O	F	He
S	Cl	Ne
Se	Br	Ar
Te	I	Kr
Po	At	Xe
		Rn

### 9.1 مقدمة ومسح لحالة الأكسدة:

الهالوجينات، مثلها مثل بقية عناصر كتلة p- تأخذ مدى من النشاط الكيميائي. تمتد هذه من أقصاها كهروسالبية وأكثرها نشاطاً كيميائياً في الجدول الدوري (الفلور)، إلى بعضها أدناها نشاطاً اليود وأستاتين.

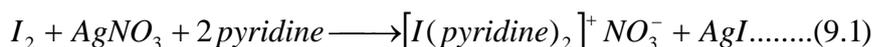
نجد حالة الأكسدة (-1) في أنيونات الهالوجينات (مثل  $Cl^-$ ). تصبح هذه الحالة بازدياد اختزالية نزولاً أسفل المجموعة، فالبيوديد  $I^-$  عامل مختزل معتدل، بينما  $Cl^-$  يظهر القليل من الخواص الاختزالية إلا في حالة أن يتفاعل معه عوامل مختزلة قوية جداً في هذا الخصوص، فبالنسبة للاستقرار فالميول لدى مركبات هاليدات المجموعة الرئيسية فإنها تعكس ذلك بصورة واضحة، فمثلاً في المجموعة 14 يلاحظ ألا وجود للهاليد  $PbI_4$  نسبة للاتحاد في هذا المركب لفلز في حالة أكسدة عالية (IV)  $Pb$  فهو مؤكسد وأنيون  $I^-$  فهو مختزل. لكن بالمقارنة يكون كل من  $PbCl_4$  و  $PbF_4$  أكثر استقراراً.

حالات الأكسدة بالزائد: +1 و +3 و +5 و +7 معروفة لـ Cl و Br و I أساساً في أوكسي أنيوناتهم ومركباتهم الهالوجينية المتداخلة "Interhalogen compounds". على وجه العموم تحتوي المركبات بأعلى حالة أكسدة

تحتوي على العنصرين الكهروسالبين: O و F كما في  $IF_7^-$  و  $IO_4^-$ .

الفلور لديه حجم صغير وسالبيية كهربية عالية علاوة على ضعف الرابطة F-F. يعني ذلك مقدرته لعمل استقرار أقصى حالات الأكسدة لدى العناصر التي تتحد معه مثلاً  $AuF_5$  ،  $NiF_4$  و  $PtF_6$ .

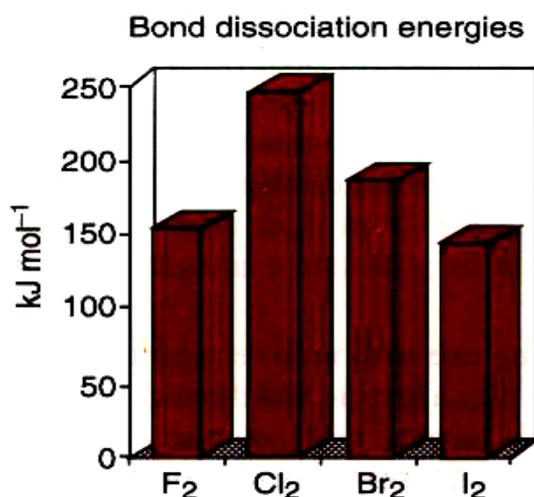
يُكون اليود (وأيضاً لأقل درجة البروم) كاتيونات مذبوبة "Solvated" (مع اليود في حالة الأكسدة +1) مثل  $[I(Pyridine)_2]^+$  ذلك بتفاعل اليود وبيردين (المذيب) ونترات الفضة [في مذيب غير الماء] (المعادلة 9.1).



تركيب كاتيون  $[I(pyridine)_2]^+$

## 9.2 العناصر:

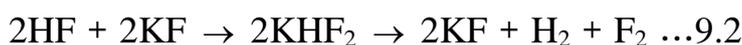
جميع العناصر متوفرة بكميات (معقولة) لكن دائماً في هيئة المركبات (ليست حرة). يكون تواجدها في الهيئة الحرة كعناصر في هيئة ثنائي الجزيء  $X_2$ . عند درجة حرارة الحجرة كل من  $F_2$  و  $Cl_2$  غاز (أصفر وأخضر باهت على التوالي)، والبروم سائل أحمر غامض بينما يكون  $I_2$  صلباً فلزيّ المظهر أرجواني اللون مما يدل على الزيادة في القوى (فاندرفال Vander Vaals) بين الجزيئات كما متوقع لهذا الهالوجين الأثقل. إذا اعتبرنا طاقة تفكك الرابطة نجدتها تتناقص نزولاً عبر أسفل المجموعة (الشكل 9.1) بسبب التطابق الأضعف بين الأوربتالات المنتشرة "diffuse" للذرات المتزايدة الأحجام. للفلور طاقة تفكك شاذة من ناحية انخفاضها الشديد، ويعزى ذلك للطرد المتزايد بين الأزواج الإلكترونية الوحيدة على ذرتي الفلور ويكمن السبب لتقارب الذرتين في  $F_2$  مقارنة مع  $Cl_2$  (أنظر أيضاً المسألة المحلولة 7.4).



الشكل (9.1): طاقات تفكك الرابطة للهالوجينات  $X_2$ .

## 9.2.1 الفلور Fluorine

يوجد الفلور في المعدن فلورسبار "Fluorspar" فلوريد الكالسيوم  $\text{CaF}_2$ ، وأيضاً معدن فلوراً باتايت "Furorapatite"  $3\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ . يحصل على عنصر الفلور ( $\text{F}_2$ ) بالتحليل الكهربائي لفلوريد البوتاسيوم ذائباً في فلوريد الهيدروجين الجاف (المعادلة 9.2).



## 9.2.2 الكلور Chlorine

يوجد الكلور ككلوريد الصوديوم في رسوبيات كبيرة من الملح تحت الأرض (تكونت بتبخر بحار قديماً) ومنها يمكن الحصول عليه تجارياً؛ بدلاً عن ذلك تحتوي مياه البحار تركيزاً هائلاً نسبياً من الكلوريد (15,000ppm). يحصل على عنصر الكلور (الحر) بالتحليل الكهربائي لمحاليل الملح الذي ينتج في نفس الوقت هيدروكسيد الصوديوم كنتاج جانبي (byproduct). لمركبات الكلور تطبيقات كثيرة صناعياً وفي المنزل.

## 9.2.3 البروم Bromine

توجد أيونات البروميد في ماء البحر (30ppm)، ومنها يحصل على البروم بالإزاحة بواسطة الكلور (المعادلة 9.3).



## 9.2.4 اليود Iodine

يوجد طبيعياً كيودات الصوديوم ( $\text{NaIO}_3$ ) الذي يحصل منه على عنصر اليود بالاختزال. توجد أيونات اليوديد في بعض الأملاح، وبالإمكان الحصول على  $\text{I}_2$  بالتأكسد بواسطة الكلور (قارن المعادلة 9.3). يبدأ اليود في إظهاره لبعض الخواص التي تُدكَر بالفلزات مثل مظهره البراق شبه الفلزي (وأيضاً له توصيلية كهربية عالية وهو مضغوط).

## 9.2.5 الأستاتين Astatine

جميع نظائر الأستاتين مشعة، وتوجد كميات إثرية منه في خامات اليورانيوم، وفي كثير من الأحيان تصنع نظائر الأستاتين بتشعيع البرموت. بجسيمات  $\alpha$ - التي يحصل منها على عنصر الأستاتين (احتمالاً في هيئة  $\text{At}_2$ ) بالنظائر  $^{209}\text{At}$  و  $^{210}\text{At}$  و  $^{211}\text{At}$ .

يستخدم الفلور في صناعة البوليمرات غير اللازقة  
non-stick polymers poly مثل  
(tetrafluoroethene) وأيضاً في تصنيع  
المبردات فلوروكربونات Fluorocarbon  
refrigerants

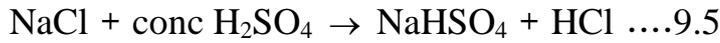
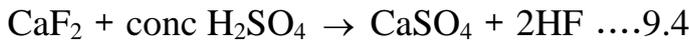
أكثر معمر من نظائره  $^{210}\text{At}$  له  
فترة نصف حياة 8.3h (ساعة).

### 9.3 كيمياء العناصر:

جميع عناصر الهالوجينات عوامل مؤكسدة، بنقصان نشاطيتها نزولاً أسفل المجموعة، يعتبر عنصر الفلور أكثرها نشاطاً بل أكثر نشاط مقارنة بجميع العناصر، ويُكون ذاتياً مركبات كيميائية مع جميع العناصر ما عدا الغازات النبيلة الأخف: الهليوم والنيون والأرجون. من هذا المنطلق فإن التفاعلات مع  $F_2$  يجب إجراؤها في حاويات، مثل PTFE، أو مصنوعة من فلزات معينة مثل النيكل الذي يعمل مع الفلور طبقة محببة للتفاعل أن يستمر هي من فلوريد الفلز أو في حاويات جافة جداً من الزجاج. مقارنة بالفلور يعتبر كل من الكلور والبروم أقل بكثير في النشاط الكيميائي إلا أنهما أيضاً يتفاعلان مع كثير من العناصر مباشرة، بينما اليود أداها نشاطاً وغالباً يحتاج إلى تسخين لتمكين التفاعل.

### 9.4 هاليدات الهيدروجين، HX والأملاح الهاليد $X^-$

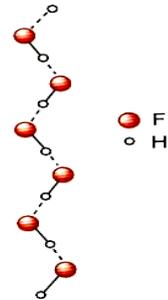
المربع 9.1 والتحضيرات المعملية للغازات HX



جميع هاليدات الهيدروجين HX معروفة ويتناقص استقرارها نزولاً أسفل المجموعة نسبة لعدم انسجام في حجم الذرتين. HI نوعاً من غير مستقر الغليان والانصهار لهاليدات الهيدروجين تتناقص إلى أسفل المجموعة ما عدا الشاذ HF له درجة غليان عالية نسبة للربط الهيدروجيني (قارن الشكل 2.4). يحدث هذا الربط الهيدروجيني حتى في طور الغاز حيث يوجد HF في هيئة سداسي الجزيء "Hexamer"  $(HF)_6$  ذلك إلى درجة الحرارة  $60^\circ C$ . أما في الحالة الصلبة فنجد من تركيب بوليمري بسلسلة متعرجة "Zigzag chain"  $(HF)_n$  بروابط هيدروجينية.  $F \dots H-F$  قوية (الشكل 9.2). تركيب الوحدة  $F \dots H-F$  دائماً خطي حول ذرة H لهيدروجين وأيضاً يوجد ما يعرف بأملاح فلوريد الهيدروجين "Hydrogen Fluoride salts" مثل  $K^+ HF_2^-$ .

تذوب هاليدات الهيدروجين في الماء لتعطي محاليل حمضية (المعادلة

(9.7)



شكل (9.2): تركيب HF في الحالة الصلبة



جميع HCl و HBr و HI أحماض قوية وتقريباً مفككة كلياً في المحلول المخفف؛ إلا أن HF حامض أكثر ضعفاً. محاليل HF المائية تحتوي على HF غير مفكك بمعوية أجزاء أخرى من  $(\text{HF})_n$  البوليمرية ذات السلسلة مثل  $\text{H}_2\text{F}_3^-$  و  $\text{H}_3\text{F}_4^-$  متماسكة مع بعضها بالربط الهيدروجيني القوي الذي يعتبر مهماً في هذه المنظومة.

### المربع 9.2 Pseudohalogens الهالوجينات الكاذبة:

هناك عدد من الأنيونات الأحادية التي تسلك سلوكاً مشابهاً للهاليدات، وتكوّن مركبات مشابهة، تعرف هذه الأنيونات  $(\text{X}^-)$  بالهاليدات الكاذبة "Pseudohalides". الثنائيات "Dimers" المحايدة  $(\text{X}_2)$  هي هالوجينات كاذبة، ذلك بالرغم من أن ليس كل الهاليدات الكاذبة تعمل هالوجينات كاذبة  $(\text{X}_2)$  مثلاً أزيد  $\text{N}_3^-$  هاليد معروف جداً لكن ليس له الثنائي  $(\text{N}_3)_2$ . جدير بالذكر أن الهالوجين الكاذب المتداخل "Interpseudohalogen" أزيد اليود  $\text{I}-\text{N}_3$  مادة متفجرة.

بعض الهالوجينات الكاذبة:

$\text{N}_3^-$	Azide	أزيد
$\text{CN}^-$	Cyanide	سيانيد
$\text{NCO}^-$	Cyanate	سيانات
$\text{CNS}^-$	Thiocyanate	ثيوسيانات

### مسألة محلولة (9.1)

السؤال: هل تتوقع أن تذوب كل من  $\text{Ag}^+\text{N}_3^-$  و  $\text{Pb}^{3+}(\text{N}_3)_2^{2-}$  في الماء؟  
الإجابة: أيون أزيد هاليد كاذب وبما أن هاليدات الفضة والرصاص (II) لاتذوب في الماء البارد فالمركبان  $\text{AgN}_3$  و  $\text{Pb}(\text{N}_3)_2$  من المتوقع ألا يذوبا.

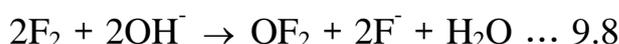
كل من  $\text{AgN}_3$  و  $\text{Pb}(\text{N}_3)_2$  مثلها مثل أملاح أزيدات الفلزات الثقيلة الأخرى فهي مواد شديدة الانفجار.

### 9.5 أكاسيد الهالوجين Halogen Oxides

جميع الهالوجينات تكون أكاسيد وتعتبر أكاسيد اليود أقصاها استقراراً بينما أكاسيد البروم يميل لعدم الاستقرار؛ والجميع عوامل مؤكسدة.

9.5.1 أحادي الأوكسيد ثنائي الهالوجين "Dihalogen Monoxides,  $\text{E}_2\text{O}$ "

يكون الفلور والكلور والبروم مركبات من النوع  $\text{E}_2\text{O}$  حيث يأتي  $\text{OF}_2$  أقصاها استقراراً ويحضر بتفاعل عنصر الفلور مع محلول هيدروكسيد الصوديوم المائي المخفف (المعادلة 9.8).

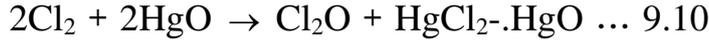


لكن  $OF_2$  عامل مؤكسد قوي ويؤكسد الماء إلى  $O_2$  (المعادلة 9.9).



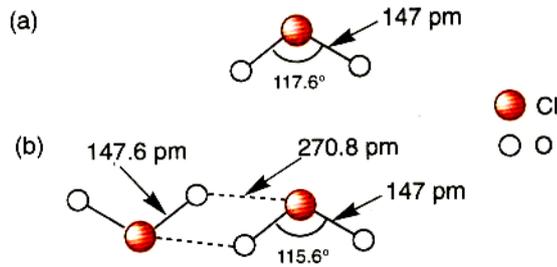
ينفجر عند خلطه بالهالوجينات ولا بد من وجود شرارة لإشعال الخليط إذا كان مكوناً من  $OF_2$  و  $H_2$  أو  $CO$ .

يحضر كل من  $Cl_2O$  و  $Br_2O$  بتفاعل  $Cl_2$  أو  $Br_2$  مع أكسيد الزئبق (II) (المعادلة 9.10).



### 9.5.2 ثاني أكسيد الكلور $ClO_2$ chlorine

ثاني أكسيد الكلور ( $ClO_2$ ) يحضر كغاز أصفر (يكون متفجراً عندما يوجد بتراكيز عالية) باختزال كلورات البوتاسيوم ( $KClO_3$ ) في محلول حمضي. تركيب الجزيء منثني وهو بارامغناطيسي (الشكل 9.3a)؛ له ميل ولو ضعيف ليصبح ثنائي الجزيئية (dimer) لأن الإلكترون غير المتزاوج عديم التمركز يغطي جميع الجزيء، لكن في الحالة الصلبة يكون ثنائي الجزيئات، حيث الربط بين الجزيئين ضعيف بمسافة  $Cl \cdots O$  270.8 pm مقارنة برابطة  $Cl-O$  بطول حوالي 147 pm (الشكل 9.3b) (المرجع 1).



الشكل (9.3): تركيب  $ClO_2$  في (a) طور الغاز، و (b) طور الصلب.

### 9.5.3 أكاسيد أخرى للكلور والبروم

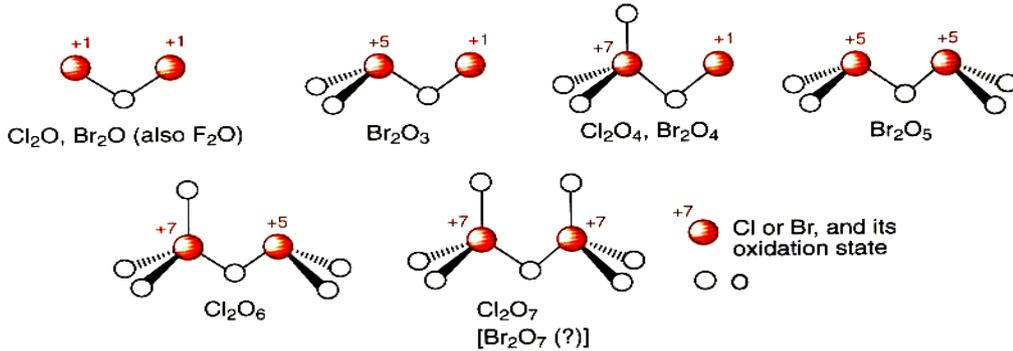
أكاسيد الكلور (ولدرجة ما أقل للبروم) تظهر تشابهات بأن الكثير منها يحتوي على روابط halogen-oxygen-halogen، بحيث تكون ذرات الهالوجين بمختلف حالات الأكسدة +1، +3، +5، و +7.

ملحوظة: بما أن السالبية الكهربائية تتناقص حسب  $F > Cl > Br > I$  فتكون كتابة الصيغتين  $Cl_2O$ ,  $OF_2$  بدءاً بالأقل سالبية كهربائية.

$ClO_2$  مهم تجارياً كمزيل للألوان ومادة معقمة.

في الشكل (9.4) مبيّن أكاسيد منتقاة للكلور والبروم من هذا النوع أكثرها استقراراً  $Cl_2O_7$  وهو بمثابة الأنهيدريد لحامض كلوريك (VII)  $HClO_4$  "Chloric (VII) acid" الأوكسيد  $Cl_2O_6$  يتأين إلى  $ClO_2^+ClO_4^-$  في الصلب. الجزيء الأحادي (monomer)  $ClO_3$  يحصل عليه بالتحليل الحراري "Pyrolysis" لكلورات (VII) الكلور "Chlorinechlorate (VII)":  $ClOClO_3$  [Cl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>] في الشكل (9.4) (المرجع 2).

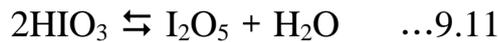
الشكل (9.4): أكاسيد الكلور والبروم المحتوية على ذرتي هالوجين.



أكاسيد البروم أقل استقراراً من مثيلاتها للكلور وتتكون من مركباتها المستقرة من وحدات  $-O-BrO_2$ ,  $-O-Br$ ؛ وقد نجد فيها أيسومرات مثلاً في المواد ذات الكيمياء التناسبية  $BrO_2$  قد يكون بتركيبها  $[Bromine bromate (VII)]$ ,  $Br-O-BrO_3$ ,  $OBr-O-BrO_2$ ,  $O_2Br-BrO_2$ ؛ أحد الأيسومرات هو المبيّن في الشكل (9.4)  $Br_2O_4$  (المرجع 3).

#### 9.5.4 أكاسيد اليود:

من بين جميع أكاسيد الهالوجينات نجد أن أكاسيد اليود وخاصة في حالات الأكسدة الأعلى نجدها الأكثر استقراراً. خذ مثلاً أكسيد اليود  $I_2O_5$  Iodine(V)oxide (V) الذي لا يتخلل إلا بعد  $300^\circ C$  ويحصل عليه بتسخين حمضه  $[I_2O_5]$  أنهيدريد الحامض  $HIO_3$  أي حامض اليوديك (V)  $HIO_3$  (المعادلة 9.11). غير أنه ليس كمثّل أكاسيد الكلور والبروم نجد لأكاسيد اليود تراكيب بوليمرية.

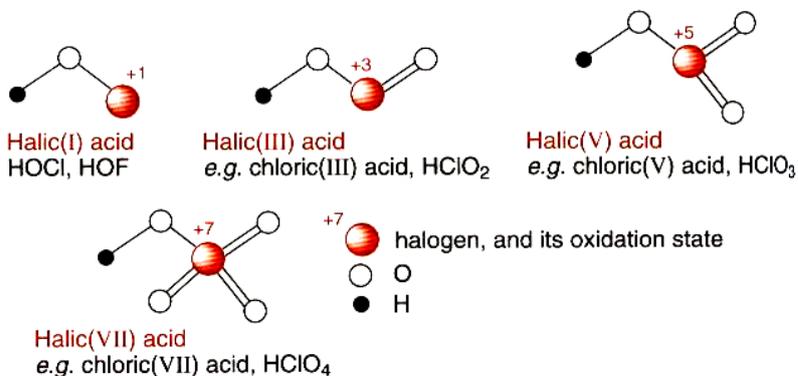


#### 9.6 أحماض الأوكسي وأنيونات الأوكسي للهالوجينات:

هناك سلسلة معروفة جداً من أحماض الأوكسي وأنيونات الأوكسي المصاحبة لكل هالوجين، لكن ليس بوسع كل الهالوجينات أن تعمل جميع أنواع

الحامض	ثابت تفكك الحامض $K_a$
$HOCI$	$2.8 \times 10^{-8}$
$HClO_2$	$1.0 \times 10^{-2}$
$HClO_3$	$10^3$
$HClO_4$	$10^7$

الكيانات الكيميائية. في الشكل (9.5) تُوضَّح تراكيب الأنواع المختلفة للأحماض. بالنسبة لعنصر معين تزداد قوة الحامض مع ازدياد حالة الأكسدة.



الشكل(9.5): حالات الأكسدة وتسمية أحماض الأوكسي "Nomenclature of oxy acids".

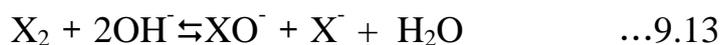
### 9.6.1 أحماض هاليك (I) (HOX) وأملاح هالات (I) (OX<sup>-</sup>)

#### Halic (I) Acids (HOX) & Halate(I) Salts (OX<sup>-</sup>)

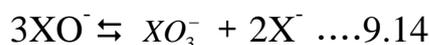
الوحيد المعروف أوكسي للفلور هو حامض فلوريك (I) HOF (I) Fluoric(I) "acid" الذي يحضر بفلورة "fluorination" الثلج عند درجات حرارة منخفضة (المعادلة 9.12).



تظهر بقية الهالوجينات نفس السلوك العام، غير أن استقرار HOX المتكون يتناقص بوضوح مروراً من F إلى Cl إلى Br إلى I. يمكن الحصول على أنيونات هاليك (I) بتفاعل الهالوجين مع محاليل هيدروكسيد، وبالنسبة للكلور فإن حالة الإتزان تقع كثيراً إلى ناحية اليمين (المعادلة 9.13):



غير أن أنيونات هاليك (I) تميل أن تتفاعل تجزيئياً (أنظر الجزء 6.5.2) لتعطي أنيونات الهاليد والهالات (V) (XO<sub>3</sub><sup>-</sup>)؛ المعادلة (9.14):



بما أن حالة الاتزان في كل من المعادلتين (9.13) و (9.14) تميل إلى اليمين فإن النواتج الحقيقية المتكونة تعتمد على المعدلات النسبية للتفاعلات.

عند إذابة الكلور في محلول هيدروكسيد، يتكون ClO<sup>-</sup>، إلا أن معدل التفاعل التجزيئي عند درجة حرارة الحجرة إلى ClO<sub>3</sub><sup>-</sup> و Cl<sup>-</sup> (المعادلة 9.14) يكون بطيئاً جداً (يمكن الحصول على ClO<sub>3</sub><sup>-</sup> بإمرار Cl<sub>2</sub> داخل محلول OH<sup>-</sup>)

ثوابت الإتزان للمعادلة 9.13

K	X
7×10 <sup>15</sup>	Cl
2×10 <sup>8</sup>	Br
30	I

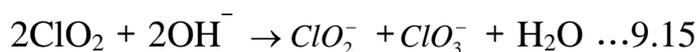
ثوابت الإتزان للمعادلة 9.14

K	X
10 <sup>27</sup>	Cl
10 <sup>15</sup>	Br
10 <sup>20</sup>	I

ساخن). بالنسبة للبروم كلا التفاعلين (9.13) و (9.14) سريعين، وعليه يحصل على خليط من  $BrO^-$  و  $BrO_3^-$  و  $Br^-$  (بنسب معتمدة على درجة الحرارة، بينما لليود: التفاعل 9.14 سريع ولذلك تكون النواتج تقريباً  $I^-$  و  $IO_3^-$  فقط).

### 9.6.2 أحماض هاليك (III) ( $HXO_2$ ) و أملاح هالات (II) ( $XO_2^-$ )

حمض كلوريك (III) ( $HClO_2$ ) هو الحامض الحر الوحيد المؤكد وجوده، (ذلك بالرغم من أن الحامض  $HBrO_2$  قد يكون موجوداً)، لكنه غير مستقر. مقارنة بذلك الأملاح كلورات (III) ( $ClO_2^-$ ) وبرومات (III) ( $BrO_2^-$ ) مشهورة. (المرجع 4). يتكون  $HClO_2$  بتحميض الأنيون كلورات (III) الذي بدوره يحضر بتفاعل  $ClO_2$  مع هيدروكسيد (المعادلة 9.15).



(لاحظ أن هذا الملح بعد تحضيره يحمض ليعطي الحامض  $HClO_2$ ).

### 9.6.3 أحماض هاليك (V) ( $HXO_3$ ) والأملاح الهالات (V) ( $XO_3^-$ )

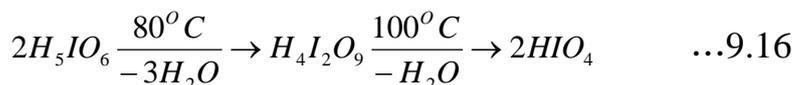
يمكن عزل الأحماض هاليك (V) بالنسبة لـ Cl، Br، و I علماً بأن حامض اليوديك (V) ( $HIO_3$ ) أقصاها استقراراً والوحيد الذي يمكن الحصول عليه صلباً. أحماض هاليك (V) عوامل مؤكسدة ضعيفة وهي أحماض أقوى من أحماض هاليك (III) المقابلة (راجع المرجع 9.3 وقيم  $E^\circ$ ).

### 9.6.4 أحماض هاليك (VII) ( $HXO_4$ ) والأملاح هالات (VII) ( $XO_4^-$ )

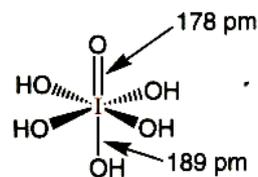
أحماض هاليك (VII) لـ Cl و Br و I، معروفة، أما حامض كلوريك (VII)  $HClO_4$  فهو عامل مؤكسد قوي ولكنه في هذه الناحية يعتبر في المرتبة الأولى للأحماض المؤكسدة القوية لجميع أحماض الأوكسي للكلور - من المعروف أن أنيول كلورات (VII) مستخدم عندما يراد الفصل بالتبلور (صلب متبلور أو راسب). لكاتيونات كبيرة - مع الاعتبار لما عرف عنه كثيراً من الحوادث والتحذيرات بالنسبة للطبيعة التفجيرية للأملاح الكلورات (VII) الكاتيونات القابلة للأكسدة (Oxidizable). حامض يوديك (VII) ( $HIO_4$ ) وأملاحه اليودات (VII) التي تحتوي الأنيون رباعي الأوجه  $IO_4^-$  موجودة،

يطلق على الأملاح  
الكلورات (VII) بيركلورات  
"Perchlorates"

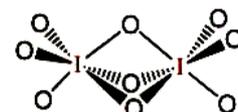
ومن المعلوم أن كيمياء أحماض يوديك(VII) الأوكسي وأنيوناته يغلب فيها المركبات حيث اليود بتناسق أعلى. يحدث ذلك بإضافة الماء عبر رابطتين I=O لإعطاء مجموعتي I-OH وتكوين جسور I-O-I لذلك يظهر اليود تشابهات مع عناصر أخرى ثقيلة في كتلة p- هي Te (أنظر الجزء 8.7.2) و Bi (أنظر الجزء 7.4.3) في هذه الناحية من كيمياء اليود. لذلك نجد أن المحاليل الحمضية المائية لليودات (VII) تحتوي على مختلف الكيانات بما فيها  $H_5IO_6$  وصنوف من الهيئات اللابروتونية (أي المبعد عنها البروتون) لهذا الحامض. في حالة المحلول الحمضي القوي (strongly acidic) بالإمكان إضافة بروتون زيادة على الموجود في  $H_5IO_6$  لإعطاء  $I(OH)_6^+$ . لـ  $H_5IO_6$  اثنان من البروتونات الخمس قابلان للتبادل بسهولة. عند تسخين  $H_5IO_6$  يفقد ماء على مرحلتين (المعادلة 9.16).



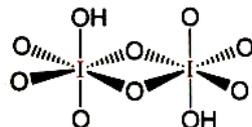
تعرف أيضاً الأملاح المحتوية  $[I_2O_9]^{4-}$  وفيها تركيب باثنتين من ثماني الأوجه  $IO_6$  متشاركين بالوجه، بينما الأيون المتعلق به:  $[H_2I_2O_{10}]^{4-}$  به اثنان من ثماني الأوجه  $IO_6$  متشاركين بالحد.



Structure of  $H_5IO_6 = I(O)(OH)_5$



Structure of the  $I_2O_9^{4-}$  anion



Structure of the  $H_2I_2O_{10}^{4-}$  anion

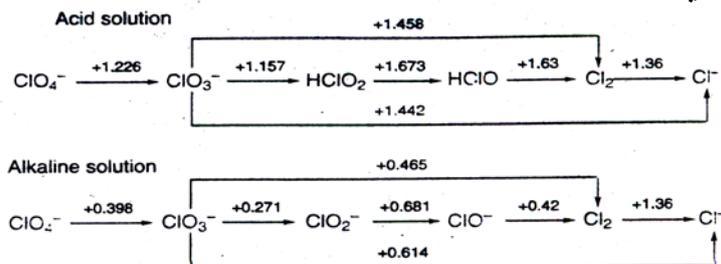
نقيضاً للكورات (VII) واليودات (VII) التي عرفت منذ زمن طويل، فقد تعسر تحضير حامض بروميك (VII) لغاية العام 1968. هذه الحالة الشاذة للعنصر الوسط في المجموعة تبرز في كثير من الأحيان في كيمياء As، Sb و Br لأن هذه العناصر (التي تأتي بعد ملء الغلاف 3d ضعيف الحجب) من الأكثر صعوبة أكسدتها عما هو متوقع. يحصل على البرومات (VII) بأكسدة برومات (V) في محلول قلوي بواسطة  $F_2$  (المعادلة 9.17). وعلى حامض بروميك (VII) من البرومات (VII) بالبرتقة (Protonation). توجد الأملاح أساساً بتركيب أيون  $BrO_4^-$  رباعي الأوجه، ولا يوجد ما يدل على وجود مركبات إضافة (adducts) بعدد تناسق أعلى كما هو الحال لحامض يوديك (VII). أيونات برومات NILE  $BrO_4^-$  عامل مؤكسد قوى.



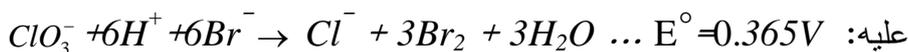
### المربع 9.3 استخدام الجهود الروكسية لتوضيح وتعليل كيمياء الهالوجينات

تكون الهالوجينات مدى متنوع من كيانات أوكسي حيث الجهود الرديسية القياسية ( $E^\circ$ ) المفيدة في تفسير نشاطيتها. في الشكل (9.6) رصدت قيم  $E^\circ$  لكيانات تابعة للكلور في محلول حمضي ومحلول قلوي.

**الشكل (9.6):** قيم  $E^\circ$  (V) لكيانات محتوية على الكلور في محلول حمضي ومحلول قلوي.



- لا بد أن يتفاعل كل من أنيون  $ClO_4^-$  و الحامض  $HClO_4$  [بالكلور في حالة أكسدة (VII)] كعاملين مؤكسدين.
- الكيانات بأخفض حالات أكسدة (ماعدًا  $Cl^-$ ) بإمكانها التفاعل كعوامل مختزلة، لكنها على وجه العموم تتفاعل كعوامل مؤكسدة، مثلاً: يستطيع  $ClO_3^-$  أكسدة أيونات  $Br^-$ :

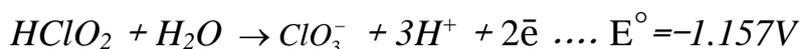


قيمة  $E^\circ$  بالزائد ولذلك يحدث التفاعل تحت الظروف القياسية.

- أنيونات الأوكسي أكثر قوة كعوامل مؤكسدة (كما مبين بقيم  $E^\circ$  الأكبر وبالموجب) ذلك في الحلول الحمضي عنها في المحلول القلوي.

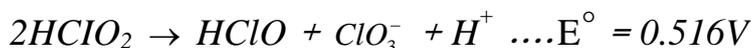
لكن الشاذ هنا ل:  $Cl_2 \rightarrow 2Cl^-$  بسبب عدم ورود  $H^+$  و  $OH^-$  في المعادلتين النصفيتين (half - equations) (لاحظ تساوي  $E^\circ$  فيهما).

- الكثير من الكيانات لها قابلية أن تتفاعل تفاعلاً تجزيئياً مثل  $HClO_2$ :



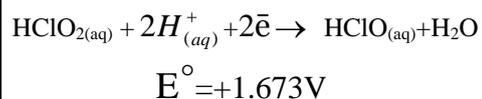
(العلامة معكوسة).

وعليه: بعد جمع المعادلتين:



بما أن  $E^\circ$  بالموجب، يكون  $HClO_2$  غير مستقر في المحلول.

في المحلول الحمضي اعتبر الخط الموصل بين  $HClO_2$  و  $HClO_4$ :



## 9.7 مركبات الهالوجينات المتداخلة (المختلطة) "Interhalogen Compounds"

### 9.7.1 المركبات المحايدة:

هناك مدى واسع من مركبات الهالوجينات المتداخلة (أي محتوية على اثنين أو أكثر هالوجين مختلف)، بالكثير منها المحاييد والكاتيوني والأنينيوني. أبسطها ثنائية الجزيء من ذرتين مختلفتين X-Y، وجميعها معروف. تتكون هذه المركبات بخلط المكونين الهالوجينيين، مثلاً ل IBr (المعادلة 9.18).



وعليه IF هو أقصاها استقراراً حين نعتبر الأصل I<sub>2</sub> و F<sub>2</sub> ذلك بسبب مساهمة ثنائي القطب I<sup>δ+</sup>-F<sup>δ-</sup> في الربط.

ثنائي الجزيئات غير المتجانسة X-Y وإنتالبي التكوين

X-Y	ΔH°KJ/mol
IF	-94.5
BrF	-58.5
ClF	-53.6
ICl	-35.3
IBr	-10.5
BrCl	-14.6

يكتب الهالوجين الأكثر موجب كهريياً في الأول.

### مسألة محلولة 9.2

السؤال: وضح أن التفاعل التجزيئي للكلور ليصبح كلوريد وكلورات (I) يكون مفضلاً في المحلول القاعدي.

الإجابة: المعادلتين النصفيتين هما:



بالجمع:



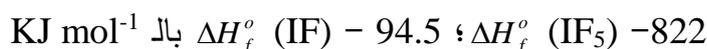
اقسم على 2:



وبما أن E<sup>o</sup> بعلامة زائد فيحدث التفاعل تحت الظروف القياسية.

### مسألة محلولة 9.3:

السؤال: المركب IF يتفاعل تفاعلاً تجزيئياً بسهولة إلى I<sub>2</sub> و IF<sub>5</sub>. أكتب معادلة موازنة للتفاعل، ومستخدماً قيمتي ΔH<sub>f</sub><sup>o</sup>؛ وضح أن التفاعل مفضل حصوله من ناحية الديناميكا الحرارية:





$\Delta H_f^\circ = 2\Delta H_f^\circ (\text{IF}_5) - 10\Delta H_f^\circ (\text{IF})$  لهذا التفاعل:  $\Delta H_f^\circ = 2(-822) - 10(94.5) = -699\text{KJmol}^{-1}$ .

إذن حصول التفاعل مفضل.

من الهالوجينات المحايدة الأخرى تضم نوع  $\text{EF}_3$  و  $\text{EF}_5$  (معروفة حيث Cl, E, Br و I بالرغم من أن بعضها غير مستقر) وكذلك لليود نوع  $\text{IF}_7$ ؛ وبالالاتحاد المباشر بين الهالوجينين تتأتى طريقة عامة لتحضير الكثير من مثل هذه المركبات.

المشتقات العضوية مثل  $\text{MeIF}_2$  و  $\text{PhICl}_2$  معروفة جيداً. الأخير صلب متبلور - يستخدم أحياناً كعامل مؤكسد ميسور تحضيره والتعامل به، إذ يتم تحضيره بتمرير فائض كلور خلال محلول ثلاثي كلوروميثان كمنظف فيه يوديديو بنزين "Trichloromethane solution of iodobenzene" (المعادلة 9.20).

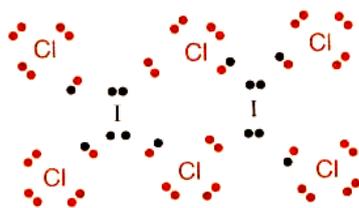


في الواقع جميع الهالوجينات المتداخلة عوامل مؤكسدة قوية وأكثرها نشاطاً  $\text{ClF}_3$  الذي له قوة عنصر الفلور كمؤكسد. تجدر الإشارة إلى أن أشكال هذه الجزيئات من الهالوجينات المتداخلة يمكن التنبؤ بها باستخدام VSEPR (أنظر الجزء 1.4). بعض الأمثلة المنتقاة موضحة وتمت تغطيتها في الأمثلة والمسائل المحلولة.

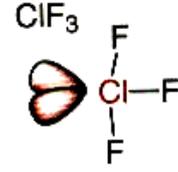
#### مسألة محلولة 9.4

السؤال: المعروف الوحيد من الهالوجينات الكلوريدية الأعلى هو  $\text{ICl}_3$ ، الذي يتبلور كجزيئات  $(\text{I}_2\text{Cl}_6)$ ؛ تتبأ بشكل بشكل  $\text{I}_2\text{Cl}_6$  مستخدماً VSEPR.

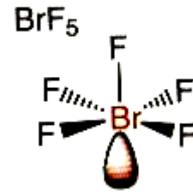
رسم لويس لـ  $\text{I}_2\text{Cl}_6$



Lewis dot diagram for  $\text{I}_2\text{Cl}_6$



T-shaped



هرم مربعي

الإجابة: حسب تركيب لويس:

لليود 7 إلكترونات تكافؤ زائداً 3 إلكترونات من ذرات Cl، فالمحصلة 10 إلكترونات أي 5 أزواج إلكترونية. الرابطة المشاركة  $Cl \rightarrow I$  تساهم بإلكترونين أي زوج آخر إلكتروني، فتكون المحصلة 6 أزواج إلكترونية حول كل ذرة I في ترتيب ثماني الأوجه- لكل ذرة I هناك زوجان إلكترونيان في وضع التعاكس- trans ولذلك يكون شكل الجزيء مستوى "planar" (الشكل 9.7).

الشكل (9.7): تركيب الجزيء  $I_2Cl_6$

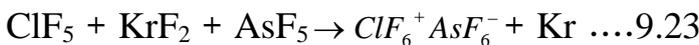
### 9.7.2 كاتيونات وأنيونات الهالوجينات المتداخلة:

يعرف الكثير من كاتيونات وأنيونات الهالوجينات المتداخلة ننتقي منها ما مبين في الجدول (9.1)

تتكون مركبات الفلوريد بوجه عام بإضافة أو إبعاد  $F^-$  من مركب أصل محايد (مثلاً  $ClF_3$ ) في المعادلتين (9.21) و (9.22) بمثل تكوين مركبات الغاز النبيل الشبيهة (أنظر الباب العاشر)، حيث تشترك معها الهالوجينات المتداخلة في الكثير من الكيمياء، مثلاً:



بدلاً عن ذلك بالإمكان استخدام الأكسدة العنيفة (باستعمال  $F_2$ ) أنظر الجزء 10.3 بمركب بحالة أكسدة أقل المعادلة (9.23).



عملية الأكسدة وأبعاد الفلوريد متكافئة مع إضافة  $F^+$  حيث  $F^+$  لا تكون مستقرة بذاتها.

الجدول (9.1): بعض كاتيونات وأنيونات الهالوجينات المتداخلة

حالة الأكسدة	+1	+3	+5	+7
كاتيونات	$ClF_2^+$	$ClF_4^+$	$ClF_6^+$	
	$ICl_2^+$	$BrF_4^+$	$BrF_6^+$	
		$IF_4^+$	$IF_6^+$	
أنيونات	$BrCl_2^-$	$ClF_4^-$	$BrF_6^-$	
	$ICl_2^-$	$BrF_4^+$	$IF_6^-$	$IF_8^-$
	$IBr_2^-$	$ICl_4^-$		
	$I_3^-$			

في هذه الحالة المركب  $ClF_7$  ليس له وجود (لا يتلاءم الوضع بسبعة ذرات فلور حول ذرة Cl). لكن عند تكوين الكاتيون  $ClF_6^+$  بهذا يحدث استقرار للكور بحالة الأكسدة (VII).

هناك مركبات ذات صلة بمركبات الهالوجينات المتداخلة هي كيانات خليط أوكسيد/ هاليد نوع  $IOF_5$  و  $[IOF_6]^-$  ... إلخ. الكثير من هذه الكيانات لها مركبات زينون مثيلة.

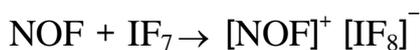
مسألة محلولة 9.5:

السؤال: كيف يمكنك تحضير المركبين التاليين:



بدءاً من مركب فلوريد مع عنصر واحد آخر فقط "briary fluoride" زائداً أي كواشف أخرى مناسبة تختارها.

الإجابة: (a) بإضافة  $F^-$  إلى  $IF_7$  يتكون  $(IF_8)^-$  وعليه مصدر الفلوريد لا بد أن يكون من  $NOF$  (أنظر الجزء 7.4.1):



(b) بالإمكان تكوين  $[ClF_2]^+$  بإبعاد  $F^-$  من  $ClF_3$  والكاشف الساحب المناسب

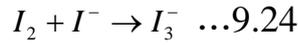


## مسألة محلولة 9.6

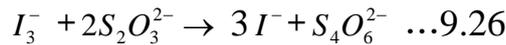
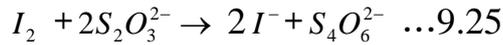
**السؤال:** ناقش الملاحظة أن  $ClF_6^+$  و  $ClF_6^-$  لكل منهما شكل ثماني الأوجه. **الإجابة:**  $ClF_6^+$  كيان بـ 6 أزواج إلكترونية (في غلاف التكافؤ لذرة Cl) ولذلك عن طريق VSEPR (أنظر الجزء 1.4) يتوقع أن يكون شكلها ثماني الأوجه. أما  $ClF_6^-$  لها 7 أزواج إلكترونية ولذلك لابد أن يكون لديها زوج إلكتروني وحيد غير نشط من الناحية الفراغية محتل لأوربتال s-.

## 9.7.3 أنيونات عديد يوديد "Polyiodide Anions"

تعتبر أنيونات عديد يوديد نوع من أنواع كيانات الهالوجينات المتداخلة التي عادة نصادفها في المعمل؛ وتحضر من مخاليط من اليود وملح يوديد مناسبة بنسب مناسبة. أنيون ثلاثي يوديد ( $I_3^-$ ) Tri-iodide أكثرها شهرة (المعادلة 9.24).



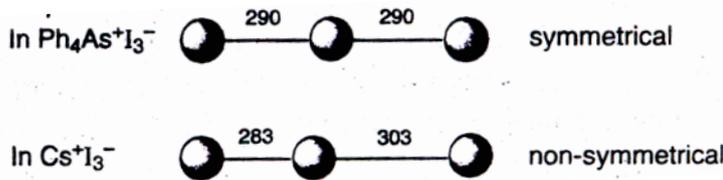
أكثر ما نصادف أنيون ( $I_3^-$ ) حين المعايرات الرديسية المتضمنة اليود حين يضاف فائض من أيونات يوديد لتحويل أي يود متكون (لأن اليود صعب الذوبان في الماء) إلى الأيون  $I_3^-$  الذي يذوب في الماء. في حقيقة الأمر المعادلة (9.25) التي تستخدم بكثرة في الكيمياء العامة الأصح أن تمثل بالمعادلة (9.26).



تعتمد ذوبانية الملح  $M^+I_3^-$  على حجم الكاتيون  $M^+$ ، وكما يرسب الأنيون  $I_3^-$  من المحلول الذي فيه تستخدم كاتيونات كبيرة مثل  $Me_{(4)}N^+$  أو  $Ph_4As^+$  أيضاً للكاتيون تأثير واضح في تركيب الأنيون. كما مبين بالشكل (9.8) فإن الكاتيون  $Cs^+$  الصغير يشوه شكل أيون  $I_3^-$  بينما الكاتيون الكبير الحجم  $Ph_4As^+$  لا يُحدث مثل هذا التشوه.

تذكر من الجزء 3.5 أن الكاتيون الكبير يجعل الأنيون الكبير مستقرًا

**الشكل (9.8):** تركيباً  $I_3^-$  في ملحين مختلفين بإعطاء أطوال الروابط لوحدة (pm).



تُعرف أيضاً أنيونات عديد اليوديد أطول من  $I_3^-$  مثل  $I_5^-$  و  $I_7^-$  و  $I_9^-$  في الحالة الصلبة، ويمكن تكوينها بإضافة اليوديد إلى 2 و 3 و 4 جزيئات  $I_2$  على التوالي.

### مسألة محلولة 9.7

السؤال: ما هي المركبات وبأي نسب جزيئية يمكن تفاعلها لتحضير المركب  $[Ph_4As][I_7]$ .

الإجابة: مصدر الكاتيون  $Ph_4As^+$  هو  $I [Ph_4As]$ . لعمل الأنيون  $I_7^-$  يطلب  $3I_2$  (بـ 6 ذرات I) ولذا تكون النسبة بين  $I [Ph_4As]$  و  $I_2$  هي 3 : 1 نسبة مولات.

### 9.8 كيمياء الأستاتين: Astatine

نسبة لطبيعته الإشعاعية ولندرته يمكن دراسة خواصه الكيميائية باستخدام كميات أثرية منه ويمكن متابعة الكيمياء بإضافة كميات أثرية من أستاتين إلى اليود ثم متابعة ما يحدث من سلوك الأستاتين حسب رصد سلوكه الإشعاعي. شبيهاً باليود يكون مركبات يُعرف لها على الأقل أربعة حالات أكسدة (-1، 0، +1، +5، وربما أيضاً +3)، لكنه على عكس اليود لا يبدو أنه يعمل مركبات بحالة أكسدة +7. يعمل الأنيون At بحالة أكسدة -1 وبحالات أعلى يبدو أن الكيانات  $AtO^-$  (الحالة +1) و  $AtO_2^-$  (الحالة +3) و  $AtO_3^-$  (الحالة +5) لها وجود. العنصر الحر ربما يكون  $At_2$  (بالرغم من أن ذلك لم يبرهن) متطاير، يذوب في مذيبات عضوية غير قطبية (مثل  $CCl_4$ ) ويختزل إلى  $At^-$  باستخدام عوامل مختزلة مثل  $S_2O$ .

خواص At هي المتوقعة من عنصر موقعه أسفل المجموعة حسب الميول المتعارفة في الجدول الدوري.

### مسألة محلولة 9.8

السؤال: إن كنت تتحرى في كيمياء استاتين بواسطة دراسات مقتفيات الأثر "Tracer studies" (باليود) ومستعملاً عنصر At نفسه كبدائية، أي الكواشف يمكنك استخدامها لتعمل وتؤكد وجود الأنيون  $AtO_3^-$ ؟

الإجابة: يخفف عنصر At باليود  $I_2$  ويؤكسد بعامل مؤكسد قوي (مثل كلورات (VII) الصوديوم  $NaClO_3$  المحمضة). تحت نفس الظروف - يعطي اليود

اليودات  $IO_3^-$  و بما أن يودات الباريوم لا تذوب في الماء، يضاف ملح للباريوم يذوب في الماء (مثلاً نترات الباريوم) إلى محلول اليودات فيترسب  $Ba(IO_3)_2$ . بافتراض أن At يسلك مثل اليود نجد في حالة الأستاتين إشعاع في الراسب المتوقع  $Ba(AtO_3)_2$  دليل على وجود At.

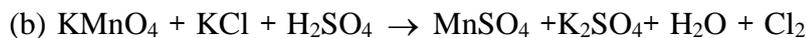
### ملخص النقاط الرئيسية:

- 1/ السمات الطاغية في كيمياء الهالوجينات تكوين الأنيونات  $X^-$  أو مركبات تساهمية بروابط M-X قوية.
- 2/ يعرف الكثير من كيانات الهالوجينات المتداخلة (أو المختلطة)، فيها المحايد والكاتيوني والأنيوني، وأكثرها استقراراً عندما تكون الذرة المركزية يوداً متحداً مع الفلور.
- 3/ الفلور عنصر فائق النشاطية الكيميائية وبإمكانه تأهيل الاستقرار لحالات الأكسدة القصوى في مركبات مع عناصر أخرى.
- 4/ تتكون أعداد كبيرة من أحماض الأوكسي وأنيونات الأوكسي ما عدا للفلور، وجميع هذه المركبات عوامل مؤكسدة قوية.

### مسائل:

- 9.1 ما هي حالات الأكسدة لعناصر المجموعة 17 الآتية سواءً في مركباتها أو أيوناتها:  
(a)  $HClO_4$  ؛ (b)  $ClF_4$  ؛ (c)  $Cl_2O$  ؛ (d)  $HClO_3$  ؛ (e) أنيون هيبوكلوريت "Hypochlorite anion".
- 9.2 ما هو العنصر X فيما يأتي:  
(a) أقوى رابطة X-X في عناصر المجموعة.  
(b) يكون X أنيونات  $XO_n^-$  حيث n: 1 ، 2 ، 3 أو 4، وأيضاً يعمل فلوريدات  $XF_n$  حيث n 1 ، 3 ، 5 أو 7.  
(c) X له أقصى كهروسالبية من بين جميع العناصر.  
(d) يكون X عدداً أقل وفي نفس الوقت أقل استقراراً من الأكاسيد مقارنة بالعناصر أعلى منه والأدنى منه.
- 9.3 ماذا يحدث لقيم الخواص التالية لعناصر المجموعة 17 حسب الترتيب:  
Cl ف Br ف I ؟ أعط الأسباب: (a) إنثالين التبخر؛ (b) طاقة الرابطة لجزيء  $X_2$ ؛ (c) جهد التأييد الأول؛ (d) نصف القطر الذري.

9.4 أوزن المعالنتين الآتيتين:



9.5 كل من سائل  $\text{BrF}_5$  وسائل  $\text{AsF}_5$  موصلين ضعيفين للكهرباء إلا أن

السائل الخليط منهما يصبح موصلاً أكثر جودة للكهرباء - علل.

9.6 أي من الهاليدات الآتية يتمياً بسرعة:



9.7 كيف يمكنك تحضير المركبين الآتيين:



9.8  $\text{Cl}_2\text{O}_6$  يتأين إلى  $\text{Cl}_2^+\text{ClO}_4^-$  في الحالة الصلبة. أوجد (من أبواب أخرى

من هذا الكتاب) أمثلة أخرى لكيانات جزيئية في طور الغاز يمكنها أن

تتبلور كأيونات في الحالة الصلبة.

9.9 أي الكواشف تستخدم لعمل (بدءاً بالعنصر أستاتين) وتؤكد وجود أنيون  $\text{At}^-$  ؟

9.10 باستخدام VSEPR (أنظر الباب الأول) وضح أن الأنيون  $\text{I}_3^-$  يتوقع أن

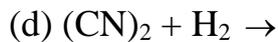
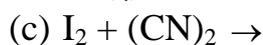
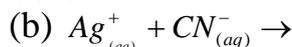
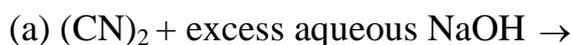
يكون شكله خطياً.

9.11 أيون السيانيد ( $\text{CN}^-$ ) هالوجين كاذب (أنظر المرجع 9.2) وله الكثير

من الخواص المشتركة مع الهاليدات (مثل  $\text{Cl}^-$ )؛ مثلاً يستطيع تكوين

$(\text{CN})_2$  وهو مثيل لـ  $\text{Cl}_2$ . من هذا الافتراض، تنبأ بما يحدث من نتائج

للتفاعلات الآتية:



(عامل مختزل)

9.12 مستخدماً قيم  $E^\circ$  (الشكل 9.6) وضح أن  $\text{Cl}_2$  قابل أن يتفاعل تجزئياً

في المحلول القاعدي، لكن ليس في المحلول الحمضي تحت الظروف

القياسية.

[للمراجع والقراءة المعاونة أنظر آخر الكتاب].

## الباب العاشر عناصر المجموعة 18 (الغازات النبيلة "Noble (Gases"

هيليوم "Helium" He ، نيون "Neon" Ne ، أرجون "Argon" Ar ،  
كربتون "Krypton" Kr ، زينون "Xenon" Xe و رادون "Radon" Rn

### الأهداف:

بنهاية هذا الباب تكون قد استوعبت:

- النشاطية الأكثر للزينون مقارنة بالآخرات.
- استقرار مركبات الزينون التي تحتوي على العناصر الكهروسالبة (F,O)
- نشاط فلوريدات الغازات النبيلة كمانحات أيون فلوريد ومتقبلات له أيضاً.

### 10.1 مقدمة ومسح لحالة الأكسدة:

تتميز الغازات النبيلة بأن لها جهود تأين فائقة العلو (الجدول 10.1) ولزمان طويل كان المعتقد أن ليس بالإمكان تكوين مركبات لهذه العناصر. إن أول مركبات للزينون قد حضرت عام 1962م ومنذ ذلك الحين توسعت كيمياء الزينون، وقد عرف أيضاً القليل من مركبات الكربتون- يمكن الرجوع إلى ملخصات التطورات التاريخية لكيمياء عناصر الغازات النبيلة (المرجع 1).

للكثير من مركبات الغازات النبيلة مثيلاتها في كيمياء العناصر الأثقل في المجموعة 17 وخاصة اليود. تستغل VSEPR (أنظر الجزء 1.4) ككيفية قوية للتعليل والتنبؤ بأشكال الكثير من مركبات الغازات النبيلة التي تمتلك نسبياً أعداد كبيرة من المزدوجات الإلكترونية في الغلاف التكافؤي للذرة المركزية.

أغلفة ذرات الغازات النبيلة مليئة بالإلكترونات ملءاً كاملاً ولذلك كي تكون مركبات لابد أن ترقى الإلكترونات إلى الغلاف التالي. اعتماداً على عدد الإلكترونات المطلوب أن ترقى فقد تم تحضير مركبات الغازات النبيلة بحالات الأكسدة +2 ، +4 ، +6 ، و +8. إنه بازدياد الحجم الذري يسهل إبعاد الإلكترونات الخارجية ولذلك يلاحظ نقصان في جهد التأين الأول وبالتالي نجد عدداً كبيراً من مركبات زينون وقليل للكربتون ولا شيء للأرجون.

**الجدول (10.1):** الكتل الذرية وجهد التأين الأول ودرجة الغليان ونصف قطر فان درفال للغازات النبيلة.

17	18
F	He
Cl	Ne
Br	Ar
I	Kr
At	Xe
	Rn

تسمى الغازات النبيلة أيضاً الغازات النادرة "Rare gases" و الغازات الخاملة "Inert gases" - ولا أحد منها مناسب : فإن الزينون بمركباته الكثيرة ما عاد خاملاً والأرجون في وجوده 30 مرة قدر CO<sub>2</sub> في الهواء فتتفي صفة أنه نادر.

الغاز النبيل	الكتلة الذرية $g\ mol^{-1}$	جهد التأين الأول $KJ\ mol^{-1}$	درجة الغليان (K)	نصف قطر فان درفال (a) pm
He	4.0	2379	4.2	-
Ne	20.2	2087	271	157.8
Ar	30.9	1527	87.3	187.4
Kr	83.8	1357	121.3	199.6
Xe	131.3	1177	166.1	216.7
Rn	222.0	1043	208.2	-

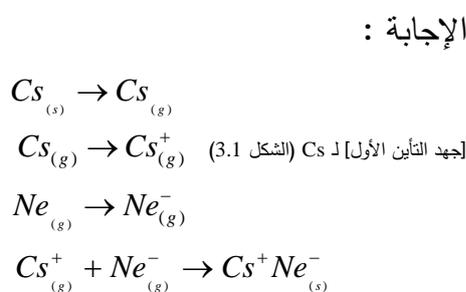
(a) أخذت البيانات في الحالة الصلبة من المرجع: S.S. Batsanov, J. Chem.. Soc., Dalton Trans., 1998, 1541

تميل جميع مركباتها للتفاعل كعوامل مؤكسدة قوية، علاوة على ذلك تستخدم الفلوريدات كعوامل فلورة قوية Fluorinating agents. من الأمور المحتملة تكوين أنيونات غازات نبيلة (مثل نيونيد السيزيوم  $Cs^+Ne^-$  مع فلزات كهروموجبة إلا أن ذلك لم يتم بعد (المرجع 2).

### مسألة محلولة (10.1)

السؤال: مستخدماً دورة بورن/هابر وبيانات الديناميكا الحرارية الآتية أحسب أنثالي التكوين ( $\Delta H_f^\circ$ ) لنيونيد السيزيوم  $Cs^+Ne^-$  ومن ثم علق عن استقراره.

$\Delta H(KJmol^{-1})$	
+79	انتالي التسامي (sublimation)
+379	جهد التأين الأول
+31	الألفة الإلكترونية
-567	انتالي الشبكة البلورية المحسوبة (الجزء 3.4)



قارن المسألة المحلولة  
3.2 والمسألة  
المحلولة 4.1

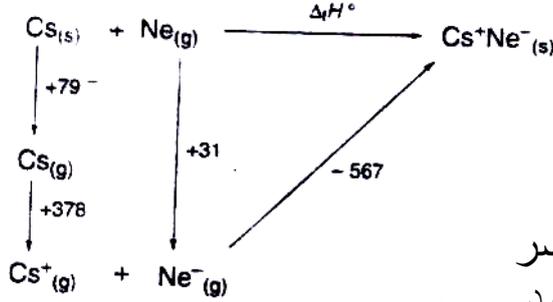
جهد التأين الأول ل Cs:  
راجع الشكل (3.1).

الإجابة: أنشيء دورة بورن/هابر، حيث المجهول  $\Delta H_f^\circ$  يُكمل الدورة.

وعليه:

$$\Delta H_f^\circ = 79 + 378 + 31 - 567 = -79 \text{ KJ mol}^{-1}$$

وهي بالعلامة سالبة إذن بالرغم من قلتها فقد يكون المركب مستقرًا.



## 10.2 العناصر

### 10.2.1 الوجود

توجد جميعها كغازات أحادية الذرة "Monatomic" خاملة خملاً شديداً بدرجات غليان منخفضة جداً (الجدول 10.1). أكثرها وجوداً الأرجون الذي يشكل 0.93% من الغلاف الجوي (أنظر الشكل 7.2)؛ الهيليوم والنيون والأرجون والزينون وإثريات في الهواء وما عدا الهيليوم يحصل عليها بالتقطير التجزيئي للهواء السائل وجميع نظائر الرادون مشعة وتتكون طبيعياً من التفتت الإشعاعي لنظائر مشعة مثل نظائر الراديوم واليورانيوم (المرجع 3).

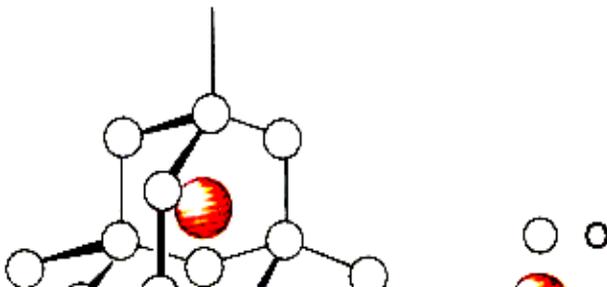
نظائر اليورانيوم تفتت إشعاعياً لتعطي جسيمات ألفا وبيتا مثل:  
 $^{238}\text{U} \rightarrow \rightarrow \rightarrow ^{206}\text{Pb} + 8\alpha + 6\beta$

تستخدم الغازات الخاملة كمبردات تحت درجات منخفضة ولتوفر جواً خاملاً في بعض التفاعلات وقد وجد سائل زينون استخدامات كمذيب فائق الخمول.

### 10.2.2 كلاترات الغازات النبيلة "Noble Gas clathrates"

في الأعوام العشرينات والثلاثينات من القرن العشرين كان هناك اهتمام مكثف بالمواد المتكونة بين غازات نبيلة (خاصة Ar و Kr و Xe) والمركبات ذوات الربط الهيدروجيني القوي مثل الماء وعديد الفنولات "Polyphenols". لقد برهن أن هذه المواد ليست مركبات كيميائية للغازات الخاملة، لكنها مركبات كلاترات "Clathrate compounds" (أيضاً سميت بالمركبات الدخيلة "Inclusion compounds") حيث تحتل ذرات الغاز النبيل فراغات في الشبكة البلورية ذات الربط الهيدروجيني للمركب المضيف حين يتبلور هذا المضيف بوجود جو من الغاز النبيل.

يكون الزينون كلاً ثرات مع الماء بتكوين تقريباً  $\text{Xe}(\text{H}_2\text{O})_n$  (حيث 5  $n = 6$  أو 6) وله درجة انصهار  $24^\circ\text{C}$ . يبين الشكل (10.1) مخطط للتلج (عادة يتبلور بتركيب شبيه الماس) بذرة غاز نبيل محشورة في التركيب- حينما تنصهر مثل هذه المواد، يهرب الغاز النبيل.



الشكل (10.1): رسم تخطيطي للتلج محتوى ذرة الغاز النبيل محشورة في فراغ في الشبكة البلورية (تركت ذرات H التي على

### 10.3 هاليدات الغازات النبيلة Noble Gas Halides

تعتبر هذه أكثر المركبات أهمية بالنسبة للغازات النبيلة؛ بما أن الفلور (الفلوريدات من أهم المركبات) أقصى كهروسالب فبإمكانه أن يحدث الاستقرار في مركبات الغازات النبيلة عالية الأكسدة. الأكثرية الكبرى من المركبات هي لفلوريدات الزينون (ولمى أقل بكثير للكريتون) ذلك بالرغم من أن بعض الكيمياء معروفة للرادون نسبة للإشعاع وأيضاً لوجوده الإثري.

#### 10.3.1 ثاني فلوريد الكريتون "Krypton Difluoride"

بالنسبة للكريتون الهاليد الوحيد المعروف هو  $KrF_2$  الذي يحضر بالتفريغ الكهربى خلال خليط فلور/كريتون. المركب  $KrF_2$  كاشف فلورة، وهو أكثر فعالية (نشاطاً) من  $XeF_2$ . يمكنه أكسدة Xe إلى  $XeF_6$  وأكسدة فلز الذهب إلى  $AuF_6^-$  (المعادلتان 10.1 و 10.2).



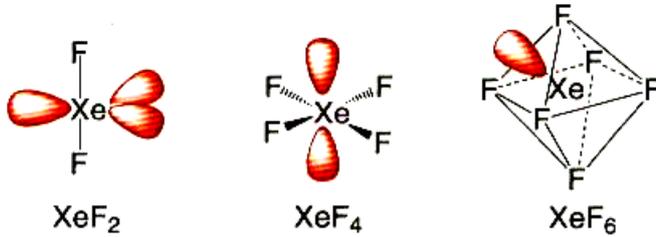
#### 10.3.2 فلوريدات الزينون "Xenon Fluorides"

فلوريد الزينون " $XePtF_6$ " هو أول مركب غاز نبيل تم تحضيره بتفاعل Xe مع عامل مؤكسد قوى  $PtF_6$  وفيما بعد وضح أنه يحتمل أن يكون خليط من  $[XeF]^+[PtF_6]^-$  و  $[XeF]^+[PtF_{11}]^-$ ، (المرجع 4). هذا التحضير استنفر التحريات المكثفة خلال الكيمياء الغازات النبيلة الأمر الذي قد استمر إلى يومنا هذا.

يكون Xe ثلاث فلوريدات محايدة هم :  $XeF_2$  و  $XeF_4$  و  $XeF_6$  يتفاعل الفلور والزينون تحت ظروف مختلفة. التحضير البسيط لـ  $XeF_2$  هو أن يعرض خليط من فلور/ زينون (في إنتفاخ زجاجي مطلق الجفاف) إلى ضوء الشمس، تترسب على الجدار الزجاجي بلورات لا لون لها من  $XeF_2$ . يتسبب ضوء الشمس في فك الرابطة الضعيفة F-F لتتكون ذرات F التي بدورها تتفاعل مع Xe. في حالة استخدام نسب مولية أكبر من F إلى Xe ودرجات حرارة أعلى وضغط أعلى بالإمكان تحضير  $XeF_4$  وأيضاً  $XeF_6$ .

من ناحية الشكل فبالإمكان استغلال VSEPR للتنبؤ بشكلي  $XeF_4$  و  $XeF_2$  (الجزء 1.4) وهما موضحان في الشكل (10.2).

$XeF_6$  جزيء بـ 7 أزواج إلكترونات في الغلاف التكافؤي لـ Xe ونظرياً يأخذ شكل ثماني الأوجه، (حيث الزوج الوحيد يسكن في أوربتال s- الكروي غير النشط) أو ثماني الأوجه المشوه، (حيث الزوج الإلكتروني الوحيد يكون نشطاً). حقيقة الأمر  $XeF_6$  في طور الغاز "Fluxional" متذبذب - يتبادل التركيبين حيث الزوج الإلكتروني في اتجاه مركز مثلث من BF (وجه واحد) لثماني الأوجه المشوه لجزيء  $XeF_6$  (الشكل 10.2).



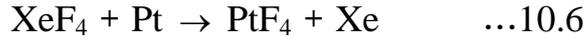
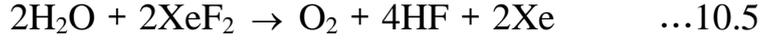
إنه العالم بارتلت "Bartlett" (المرجع 5) هو الذي تحقق عن تفاعل Xe و  $PtF_6$  ذلك بتوحيه الحقيقة : أن  $PtF_6$  تؤكسد  $O_2$  إلى كاتيون أوكسجينيل  $O_2^+$  وأن جهد التأين الأول لـ  $O_2$  مشابه (  $914KJ \text{ mol}^{-1}$  ) ( جهد التأين الأول لـ  $Xe$   $1177KJ/mol$  ) وبذلك تمكن من تحضير المركب  $Xe^+PtF_6^-$  مثل ما حُضِر من قبل  $O_2^+PtF_6^-$ .  
ظروف تحضير  $XeF_2$  و  $XeF_4$   
 $Xe+5F_2, 400^\circ C : XeF_4$   
و 5 ضغط جوي.  
 $Xe+20F_2, 300^\circ C : XeF_6$   
و 50 ضغط جوي.

الشكل (10.2): أشكال فلوريدات الزينون مع توضيح مواقع الأزواج الإلكترونية الوحيدة.

جميع فلوريدات الزينون كواشف فلورة قوية باستطاعتها أكسدة مدى واسع من المركبات. في كثير من الأحيان يكون  $XeF_2$  عامل مؤكسد شديد الانتقائية (Very selective oxidant) يستطيع أكسدة الذرة المركزية غير الشبيهة لمركب من مركبات المجموعة الرئيسية (مثل P ، As ، إلخ) بشرط ألتوجد به مبدلات عضوية (organic substituents) (مثل - Me ، Ph) مرتبطة به (أي بالذرة المركزية) كما هو موضح بالمعادلتين 10.3 و 10.4.



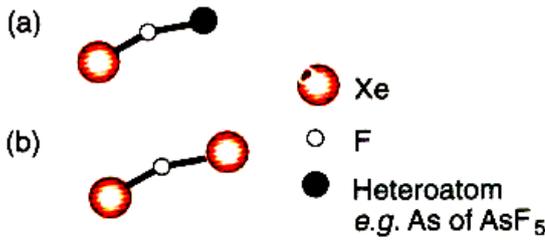
يؤكسد  $XeF_2$  أيضاً الماء إلى أوكسجين (المعادلة 10.5) بينما يستطيع  $XeF_4$  أكسدة فلز البلاتين إلى  $PtF_4$  (المعادلة 10.6).



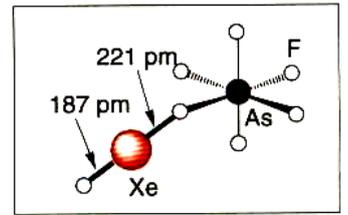
10.4 تفاعلات فلوريدات الغازات النبيلة مع أيون فلوريد كمتقبلات وكمانحات:

تتوفر كيمياء مكثفة لفلوريدات الغازات النبيلة في تفاعلها مع متقبلات قوية لأيون الفلوريد مثل خماسي الفلوريد  $\text{MF}_5$  لـ As و Sb و Bi و Ta و Ru و Pt. يأتي  $\text{XeF}_2$  في المرتبة الأولى في كثرة العدد للمركبات المتكونة. يمثل هذا النوع من التفاعلات يليها،  $\text{XeF}_6$  ثم  $\text{XeF}_4$ . كذلك يكون  $\text{KrF}_2$  الكثير من مثل هذه المركبات التي يكونها  $\text{XeF}_2$ . وفي بعض الأحيان ينقل أيون الفلوريد كلياً إلى حامض لويس  $\text{MF}_5$  تاركاً كيانات Xe الكاتيوتية (مثلاً يعطي  $\text{XeF}_2$  الكاتيون  $\text{XeF}^+$  الذي يتمذوب مثلاً بمذيب نايترايل RCN (انظر الجزء 6-9).

لكن في أغلب الأحيان ينتقل الفلوريد فقط جزئياً، منتجاً مركبات بجسور فلوريدية Xe-F-M (الشكل 10-3a). باستطاعه الكاتيون  $\text{XeF}^+$  أيضاً أن يفقد فلوريدته بالتفاعل مع عوامل مختزلة، أو مع خليط مكون من  $\text{HF}$  و  $\text{SbF}_5$  بوجود جو من Xe ليعطي الكاتيون الأخضر اللون  $[\text{Xe}_2]^+$  (المرجع 6).



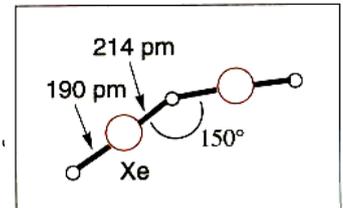
الشكل (10.3): أنواع جسور



الشكل (10.4): تركيب

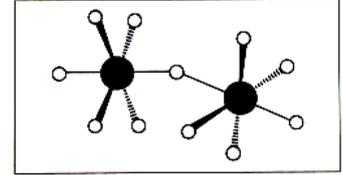


من الممكن الحصول على مختلف الكانيونات والأنيونات حسب الصيغة البسيطة (التناسب الكيميائي) لفلوريد الغاز النبيل لـ  $(\text{MF}_3)$ . كمثال لمركب مكون من النسبة 1:1، يتفاعل الصلب  $\text{XeF}_2$  مع  $\text{AsF}_3$  السائل (المعادلة 10.7) فيعطي ملح بفلوريد جسري بين كاتيون  $[\text{XeF}]^+$  وأنيون  $[\text{AsF}_6]^-$  كما موضح في الشكل (10.4).



عندما تكون النسبة 2:1 من مركب الغاز النبيل إلى  $MF_5$  نجد أن لمركبات الإضافة ميل لاحتواء كاتيونات بجسور Xe-F-Xe. بدلاً عن ذلك يمكن تصور كاتيون  $[Xe_2F_3]^+$  (الشكل 10.5) بأنه كاتيون  $XeF^+$  ممذوب بـ  $XeF_2$ . أما في المركبات المحتوية نسبة موليه 1:2 لفلوريد الغاز النبيل إلى  $MF_5$ ، نجد أن لها ميل لاحتواء الأنيونات  $[M_2F_{11}]^-$  (مثلاً  $Sb_2F_{11}$  كما في الشكل 10.6) التي تتصل بكاتيون الغاز النبيل). (مثلاً  $KeF_6^+$ ) بواسطة جسر فلوريدي. تستطيع فلوريدات الغاز النبيل نفسها أن تكون متقبلات فلوريد، وتضيف فلوريدة واحدة أو اثنين. من الأمثلة إضافة F إلى  $XeF_4$  لتعطي الخماسي المستوى  $[XeF_5]^-$  أو عيد الإضافة إلى  $XeF_6$ . لتعطي  $[XeF_7]^-$  أو  $[XeF_8]^{2-}$  حسب كمية الفلوريد المضاف.

الشكل (10.5): تركيب  $[Xe_2F_3]^+$



الشكل (10.6): تركيب الأنيون  $[Sb_2F_{11}]^-$

## مسألة محلولة 10.2

السؤال:

- (a) كيف يمكن تحضير المركب  $[AsF_6] [XeF_3]$  ؟  
 (b) ما هي طبيعة المركب ذي الكيمياء التناسبية (أصغر صيغة كيميائية)  $2SbF_5 \cdot KrF_2$  ؟

الإجابة:

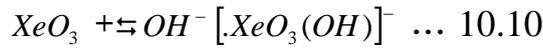
- (a) لتحضير المركب: نعتبر انتقال فلوريد من  $XeF_4$  إلى  $AsF_5$ ، إذن التفاعل يتم بين هذين الكاشفين.  
 (b) هنا قد انتقل الفلوريد من  $KrF_2$  إلى  $SbF_5$ . يشترك جزيئان  $SbF_5$  في أنيون  $F^-$  ليكون الناتج  $Sb_2F_{11}^-$ ، لذلك من المحتمل أن يكون المركب هو  $[KrF]^+ [Sb_2F_{11}]^-$

## 10.5 مركبات زينون / أوكسجين "Xenon-Oxygen Compounds"

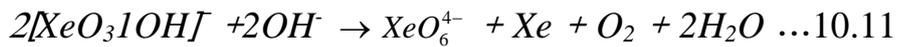
تتأتي هذه المركبات من تفاعل التميؤ لـ  $XeF_4$  و  $XeF_6$ . وكما في المعادلة (10.5) فإن تميؤ  $XeF_2$  يؤدي إلى أكسدة الماء مكوناً أوكسجين وغاز  $-Xe$  غير أنه عندما يتمياً  $XeF_4$  يتصاعد بعض من غاز  $Xe$  ويعفى  $XeF_4$  يتحول إلى ثالث أوكسيد الزينون ( $XeO_3$ ) الذي يبقى في المحلول. في هذا التفاعل يكون الزينون (IV) (في  $XeF_4$ ) متفاعلاً تفاعلاً تجزيئياً إلى  $Xe(0)$  (وهذا هو الغاز الصاعد) و  $Xe(VI)$  (في  $XeO_3$ ) [المعادلة (10.8)].



الأوكسيد  $XeO_3$  صلب أبيض اللون شديد الانفجار ويزوب في الماء حيث لا يظهر تأين له- غير أنه في حالة وجوده في محلول قلوي قوي يسلك سلوك الحامض الضعيف فيعطي أنيون زينات (VI) Xenate  $[XeO_3(OH)]^-$  ذلك بإضافة  $OH^-$  (المعادلة 10.10).

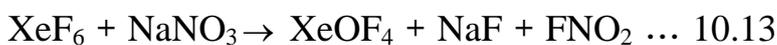


أنيون زينات (VI) غير مستقرة في المحلول المائي، إذ تتفاعل تفاعلات تجزيئياً معطية غاز  $Xe$  وأنيون زينات (VIII)  $[XeO_6]^{4-}$  (المعادلة 10.11).



بتحميض محاليل زينات (VIII) يتكون رابع أوكسيد الزينون  $XeO_4$ ، ومرة أخرى تكون حالة الأوكسدة للزينون في هذا المركب (VIII). هذا الأوكسيد عديم الاستقرار بدرجة كبيرة ويتحلل إلى غاز الزينون و  $O_2$  بسرعة وغالباً يصطحب التفاعل بانفجار.

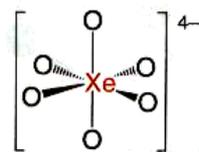
من الكيانات المعروفة جداً. أيضاً فلوريدات الأوكسي. مثلاً بالإمكان تحضير  $XeOF_4$  بالتميؤ جزئياً لـ  $XeF_2$  (المعادلة 10.12) إلا أن هذا الطريق أقل تفضيلاً والأحسن منه تفاعل  $XeF_6$  و نترات الصوديوم (المعادلة 10.13) أو التفاعل بين  $XeF_6$  أو  $POF_3$  (المعادلة 10.14) لأنه في الحالتين الأخيرتين لا يتولد  $XeO_3$  المتفجر.



Shape of  $XeO_3$



Shape of  $XeO_6^{4-}$

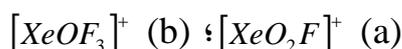




تفاعل  $\text{XeF}_2$  مع  $\text{NaXeO}_6$  يعطي الأوكسيفلوريدات :  
 $\text{XeOF}_4$  و  $\text{XeO}_3\text{F}_2$ . أيضاً المركب  $\text{XeO}_2\text{F}_2$  معروف.

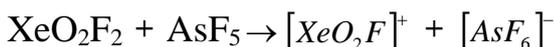
### مسألة محلولة 10.3

**السؤال:** شبيهاً بفلوريدات الزينون (الجزء 10.4)، بإمكان الأوكسيفلوريدات أن تعمل ككاتيونات أو كسيفلورو وأيضاً أنيونات، ذلك بتفاعلها مع أيونات فلوريد متقبلة ومانحة على التوالي. اقترح طرق لتحضير الأيونات التالية وتنبأ بأشكالها مستخدماً VSEPR:

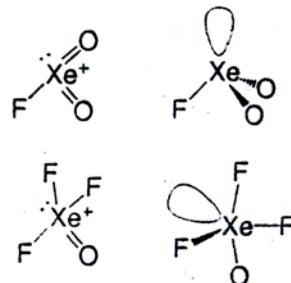


الإجابة:

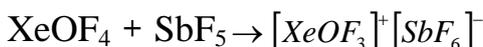
(a) الكاتيون  $[\text{XeO}_2\text{F}]^+$  يمكن تكوينه من  $\text{XeO}_2\text{F}_2$  بأبعاد  $\text{F}^-$  باستخدام المتقبل المناسب مثل  $\text{AsF}_5$ :



ذرة Xe 8 إلكترونات في غلافها التكافؤي زائداً 3 إلكترونات من روابط  $\sigma$ -O و F ، ناقصاً إلكترونين لاثنتين  $X = O$  رابطتي  $\pi$  ، ناقصاً إلكترون للشحنة الموجبة، فالمحصلة 8 إلكترونات أي 4 أزواج إلكترونية. تتبنى هذه الأزواج الأربع ترتيب رباعي الأوجه ويمتلك الجزيء شكل الهرم المثلثي بزوج إلكتروني وحيد.



(b) بالإمكان تحضير الكاتيون  $[\text{XeOF}_3]^+$  من  $\text{XeOF}_4$  بأبعاد فلوريد منه:



ذرة Xe لها 8 إلكترونات تكافؤ زائداً 4 من روابط  $\sigma$ -O و F ، ناقصاً إلكترونين لرابطة  $\pi$  في  $\text{Xe}=\text{O}$  ناقصاً إلكترون للشحنة، فتكون المحصلة 10 إلكترونات (5 أزواج)؛ عليه ترتيب الأزواج الإلكترونية ثنائي الهرم المثلثي t.b.p بزوج إلكتروني وحيد ورابطة مزدوجة  $\text{Xe}=\text{O}$ ، كلاهما يحتلان موقعين استوائيين، وتكون الزاوية  $\text{F}-\text{Xe}-\text{F}$  أقل من  $180^\circ$  (ارجع إلى الجزء 1.4.5 للأشكال لكيانات ثنائي الهرم المثلي).

بالإمكان تكوين مركبات أخرى زينون/أوكسجين من  $\text{XeF}_2$  و  $\text{XeF}_4$  و  $\text{XeF}_6$  بإبدال واحدة أو أكثر من F بتفاعل أحماض أوكسي قوية نوع  $\text{XOH}$  مثل

بإبعاد HF (المعادلة 10.15).  
 $TeF_5OH$  أو  $FSO_3H$ ،  $CF_3COOH$ ،  $MeSO_3H$ ،  $CF_3SO_3H$  ذلك



بدلاً عن ذلك تؤدي مبادلة الفلوريد إلى نواتج مثيلة؛ مثلاً المعادلة (10.16).



للمركبات أشكال متشابهة للفلوريدات، مثلاً  $XO-Xe-OX$  و  $XeF_2$  كلاهما خطي.

## 10.6 ... مركبات الزينون والكربتون بروابط لعناصر غير F, O

بينما أظهرت الدراسات الابتدائية لكيمياء الزينون وجود مركبات بذرات صغيرة وجاذبة بشدة للإلكترونات (بالأخص F, O) مرتبطة بالزينون، إلا أنه حديثاً تكثف النشاط البحثي في تحضير مركبات بروابط بين الزينون وعناصر ذوات سلبية كهربية أقل. حتى يتهيأ لمثل هذه المركبات استقراراً (كي يوجدوها أو يحضروها) لآبد من استخدام مجموعات مثالية ساحبة للإلكترونات، متصاحبة مع إبدال الفلور. من هنا التجأوا للساحب الشديد للإلكترونات: الإيميد "Amide" وهو  $[(FSO_2)_2N]^-$  باستخدام  $[(FSO_2)_2N]^-$  بالإمكان تكوين مركب الزينون  $FXeN(SO_2F)_2$  الذي يمتلك المجموعة الخطية  $FXe-N$  في تركيبه. كذلك تم تحضير الكاتيونين  $KrF^+$ ،  $XeF^+$  ككياتين مذبوبين بمذبيات نايترايلات Nitriles مثل  $[(C_2F_5CN)XeF]^+$  و  $[(HCN)KrF]^+$  (المرجع 7).



كاتيون خامس فلوروفنايل زينون



الكاتيون في النايترايل

أستونايترايل MeCN لإعطاء:



به N-C-Xe خطياً

تشمل المركبات بربط زينون - كربون تشمل كياتينات خامس فلوروفنايل "Pentafluorophenyl" مثل  $[C_6F_5Xe]^+$ ، الذي يحصل عليه بانتقال مجموعات خامس فلوروفنايل من البورون إلى الزينون (المعادلة 10.17).



لقد تم أيضاً عمل كياتينات الكاينيل Alkynyl نوع  $[R-C \equiv C-Xe]^+$  حيث R تأخذ مدى من المجموعات غير المحتوية على الفلور مثل الميثيل أو ثلاثي ميثيل سايليل (SiMe<sub>3</sub>) trimethylsilyl. بناء على ما تقدم هناك كيمياء عضوية مكثفة للزينون تنتظر من يسعى لاكتشافها.

نقيضاً لذلك تقل عدد المركبات المحتوية على روابط من الزينون إلى عناصر أخرى. مثلاً تفاعلات الكاتيون  $[C_6F_5Xe]^+$  مع  $Cl^-$  تعطي  $C_6F_5XeCl$  ومع  $Me_3SiCl$  تعطي  $[C_6F_5Xe)_2CL]^+$ ، (المرجع 8).

### ملخص النقاط الهامة الرئيسية:

1/ الزينون هو الوحيد الذي يحتوي كيميائياً مكثفة بدءاً بالمركبات الثنائية (binary) مثل الفلوريدات  $XeF_2$ ،  $XeF_4$  و  $XeF_6$  ويمكن تصنيف كيميائياً الزينون كالتالي:

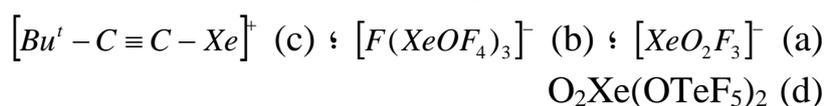
- تفاعلات كعامل فلورة "Fluorinating agent".
- تفاعلات تميؤ Hydrolysis.
- تفاعلات مُبادلة للفلوريد بأنيون آخر "Exchange reaction".
- تفاعلات بمانحات فلوريد ومستقبلات فلوريد.

2/ مركبات محتوية على روابط من Xe إلى F، O، C، N و Cl جميعها عرفت صفاتها.

3/ القليل من مركبات Rn أو Kr معروفة جميعها في حالة الأكسدة +2 ومركبات كربتون أكثر نشاطاً كيميائياً من مثيلاتها للزينون.

### مسائل:

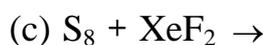
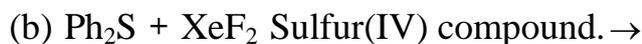
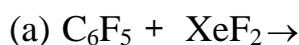
10.1 أوجد حالة الأكسدة للزينون في الكيانات الآتية:



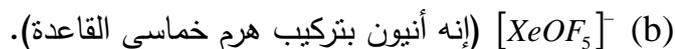
10.2 تعرف على عنصر المجموعة 18 (X) في كل من الآتي:

- (a) X غاز خامل يستخدم في الإضاءة الملونة.  
(b) X أكثر عناصر الغازات النبيلة وجوداً.  
(c) X يكون مركبات فقط في حالة الأكسدة +2.  
(d) X غاز مشع.

10.3 تتبأ بنواتج التفاعلات الآتية، حيث وجود  $XeF_2$  ككاشف فلورة فائض، وأكتب المعادلة الموزونة:



10.4 جرى حديثاً تحضير المركبات التالية. اقترح طريقة ممكنة للتحضير:



10.5 اتضح أن هناك طريقة محسنة لتحضير  $XeF_2$  من Xe تستعمل العامل

المؤكسد القوي  $O_2F_2$ . أكتب المعادلة الموزونة للتفاعل بافتراض أن

الناتج الجانبي هو ثنائي أوكسجين "dioxgen".

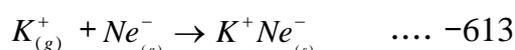
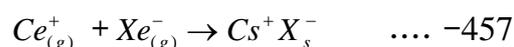
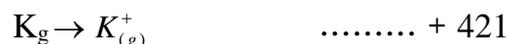
10.6 باستخدام البيانات المعطاة مع البيانات في المسألة (10.1) أحسب

أنثالبيات التكوين القياسية ( $\Delta H_f^\circ$ ) زينونيد السيزيوم Caesium

potassium neonide ونيونيد البوتاسيوم ( $Cs^+Xe^-$ ) xenonidc

وعلق على القيم التي وجدتها.

$\Delta H(KJmol^{-1})$



10.7 باستخدام VSEPR (أنظر الجزء 1.4) اشرح لماذا: (a) أيون  $[XeF_5]^-$

مستوى؛ (b) للأيون  $[(C_6F_5Xe)_2Cl]^+$  (الجزء 10.6) له تركيب Xe-

Cl-Xe منتهي.

[للمراجع والإطلاع المعاون راجع آخر الكتاب]

## الباب الحادي عشر

# عناصر المجموعة 12: الخارصين (Zn) والكاديوم (Cd) والزنبق (Hg) والكاميوم (Hg)

### الأهداف:

بنهاية هذا الباب تكون قد استوعبت:

- التشابهات والاختلافات بين هذه العناصر وعناصر المجموعة الرئيسية التقليدية.
- الحالة للأكسدة +2 التي تغطي في كيمياء هذه العناصر.
- الألفة القوية في الزنبق لليجندات الكبريت.

11	12	13
Cu	Zn	B
Ag	Cd	Al
Au	Hg	Ga
		In
		Tl

### 11.1 مقدمة:

جهد التأين الأول والثاني

( $KJ mol^{-1}$ )

العنصر	الأول	الثاني
Zn	+913	+1740
Cd	+874	+1638
Hg	+1013	+1816
Be	+906	+1763

بينما يعد الخارصين والكاديوم والزنبق من الناحية الإجرائية أنهم جزء من سلاسل كتلة-d لكن لهم خواص في كثير من الأحيان متفقة مع عناصر المجموعة الرئيسية ولذلك في غالب الأحيان يتم تناولهم مع كتلة d- العناصر الثلاث التوزيع الإلكتروني  $d^{10}s^2$  وحالة الأكسدة للمجموعة +2 تنتج بفقدان إلكتروني s، ذلك بالرغم من الاعتقاد بإمكانية الحصول على Hg(IV) في المركب  $HgF_4$  (المرجع 1). في كثير من الحالات، تتشابه مركبات الخارصين والكاديوم بمثيلاتها من مركبات الماغنسيوم وغالباً يكون التشابه في التراكيب لمركبات الزنبق بدرجة أكبر في الخاصية التساهمية، حيث أعداد التناسق المنخفضة، كما تعرف للزنبق حالة الأكسدة +1 التي تكون في الخارصين غير مستقرة وهي أيضاً غير مستقرة للكاديوم.

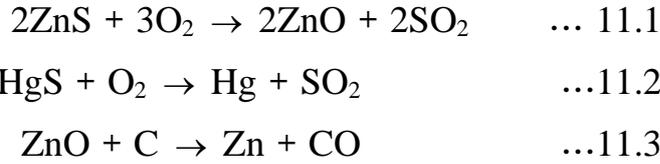
يظهر الخارصين العديد من التشابهات بالبريليوم: كلاهما فلز ولهما تقريباً نفس جهدا التأين الأول والثاني ذلك بالرغم من أن أيون  $Zn^{2+}$  أكبر حجماً من أيون  $Be^{2+}$  مما يؤدي في أغلب الأحيان إلى اختلاف في أعداد التناسق في المعقدات (بينما يكون للخارصين عدد تناسق 4 أو 5 أو 6، نجد للبريليوم أقصى عدد تناسق 4). بناءً عليه - مثلاً - الفلزان يتفاعلان مع الأحماض ومع القواعد وكل منهما يعمل مركب إثنوات Ethanoate (خلات) قاعدي من النوع:

(M<sub>4</sub> O(O<sub>2</sub>CMe)<sub>6</sub>) (انظر الجزء 4.3).

## 11.2 العناصر:

توصف العناصر: الخارصين والكاديوم والزنبق بأنها شالكوفيلية "chalcophilic" أي أنها محبة شديدة لمجموعة الشالكوجينات: الكبريت والسلينيوم والتلوريوم. وجودهم الطبيعي في هيئة معادن الكبريتيد (بتركيز يساعد في استخلاصهم منها). الخام الرئيس للخارصين هو بلند الخارصين Zinc blende (Sphalerite ZnS) الذي غالباً ما يحتوي الكاديوم. أما الزنبق فيوجد في هيئة المعدن Cinnabar (HgS). تحرق خامات الكبريتيد في الهواء حيث يتحول كل من الخارصين والكاديوم إلى الأوكسيد (المعادلة 11.1). HgS غير مستقر عند أعلى من 400°C ويتحلل إلى الفلز (المعادلة 11.2) أو أكسيد الخارصين (وكذلك أكسيد الكاديوم) يختزل إلى الفلز باستخدام الكربون كعامل مختزل (المعادلة 11.3).

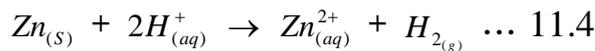
بسبب مسك إلكتروني ns مسكاً قوياً في Zn و Cd و Hg نجدهم غير متوفرين للربط الفلزي ولذلك فالفلزات متطايرة "Volatile" بدرجات إنصهار منخفضة وجليان منخفضة، وقلز الزنبق متميز فهو سائل عند درجة حرارة الحجرة ويكون غاز أحادي الذرة .



الفلز	Mp(°C)	Bp(°C)
Zn	420	907
Cd	320	767
Hg	-39	357

## 11.3 كيمياء العناصر:

تتناقص نشاطية العناصر نزولاً في المجموعة ذلك بالرغم من أن كل من Zn و Cd لهما جهد تأين أول عالي ولهما جهداً قطب (جهد ردكسي) عاليان جداً وبالسالب (الجدول 11.1) بسبب طاقة التمدوب العالية التي تحبذ حدوث التفاعل ولذلك يذوبان بسهولة في الأحماض غير المؤكسدة (المعادلة 11.4). نقيضاً لذلك لا يذوب الزنبق إلا في أحماض مؤكسدة مثل حامض النتريك.



الجدول (11.1) الجهود الردكسية القياسية للخارصين والكادميوم والزئبق (25°C)

التفاعل	°E (V)
$Zn^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Zn$	-0.76
$Cd^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Cd$	-0.40
$Hg^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Hg$	+0.85

#### 11.4 الهاليدات:

جميع الاتحادات بين هاليد والفلز معروفة للمجموعة، وتكون الفلوريدات أيونية ذوات درجات انصهار عالية. التبلور  $ZnF_2$  بتركيب روتيل "Rutile structure" (أنظر الشكل 6.9). بينما يأخذ كل من  $CdF_2$  و  $HgF_2$  تركيب فلورايت "Fluorite" (أنظر الشكل 4.2). كل من  $ZnF_2$  و  $CdF_2$  يشبه  $MgF_2$  من حيث ضَعْف الذوبان في الماء. معظم الربط في الكلوريدات والبروميديات والبرويدات للخارصين والكادميوم أيوني، لكن تزداد الخاصية التساهمية في مركبات الكارميوم مع الهاليدات الأثقل. نقيضاً لذلك، هاليدات الزئبق (II)  $HgX_2$  تساهمية صلبة وتذوب قليلاً في الماء وتكون متفككة فقط قليلاً إلى  $Hg^{2+}$  و  $X^-$ .

#### 11.5 الشالكوجينيدات والمركبات المتعلقة بها:

##### "Chalcogenides and Related Compounds"

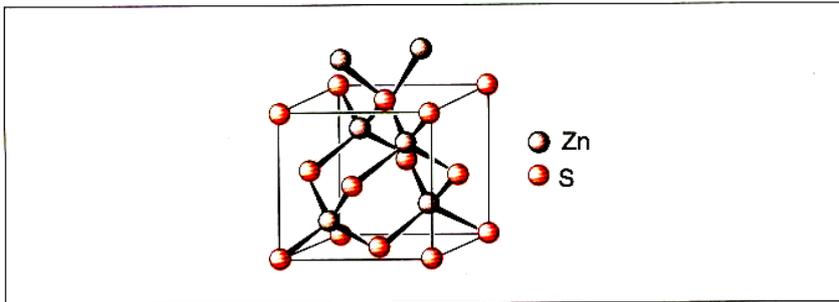
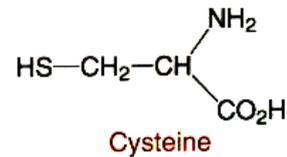
مروراً من الخارصين إلى الكادميوم إلى الزئبق هناك ميل متزايد لعمل مركبات مستقرة مع الشالكوجينات S ، Se و Te. يمكن تكوين الشالكونيدات بالاتحاد المباشر مثلاً كما في المعادلة (11.5) أو تفاعل أيونات  $M^{2+}$  المائية (محلول مائي) مع  $H_2S$ ،  $H_2Se$  أو  $H_2Te$  (أو ملح كبريتيد مثل  $Na_2S$ ) (المعادلة 11.6).



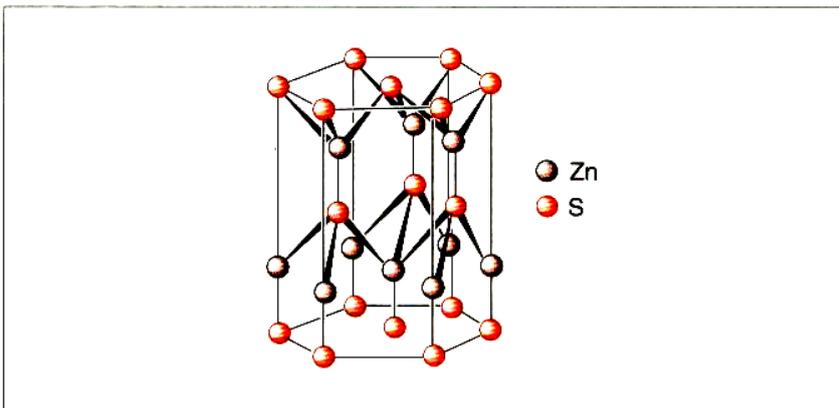
بتبلور كبريتيد الخارصين  $ZnS$  في هيتينين: في درجات حرارة منخفضة تكون هيئة بلند الخارصين Zinc blende (هو المعدن سفالارايت sphalerite)

$ZnS$  فوسفور Phosphor مهم ومستعمل في شاشات التلفاز

وفي درجات الحرارة الأعلى تكون الهيئة فورتزيت "wurtzite" . أما الهيئة سفالارايت (الشكل 11.1) تنتسب إلى تركيب الماس (الشكل 6.3) بشبكة بلورية بتراص منضم مكعبي لذرات الكبريت (Close-packed lattice of S atoms)، وتكون ذرات الخارصين موجودة في نصف الثقوب رباعية الأوجه (يوجد ثقبان بواقع كل ذرة منضمة التراص). تركيب الفورتزيت (الشكل 11.2) مبني على الشبكة ذات التراص المنضم السداسي لذرات الكبريت (Hexagonal close packed lattice) ومرة أخرى بذرات الخارصين في نصف الثقوب رباعية الأوجه. للزئبق (ولدرجة أقل لكل من Cd و Zn) ألفة عالية لليجندات نيولات (Thiolate legands)  $RS^-$ ؛ وقد سميت الكحوليات الكبريت "ثيولات" "Thiols"  $RSH$  في الماضي بـ"ميركبثانات" "Mercaptans" لهذا السبب. من المركبات المهمة في النظم الحياتية معقدات الثيولات للخارصين والكادميوم والزنبق؛ مثلاً في الإنزيمات نجد في كثير من الأحيان الخارصين مرتبطاً بذرة S للحامض الأميني سستائين.



الشكل (11.1): تركيب هيئة سفالارايت  
ZnS لـ



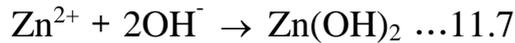
الشكل (11.2): تركيب هيئة  
فورتزيت لـ ZnS

## 11.6 مركبات الأوكسجين:

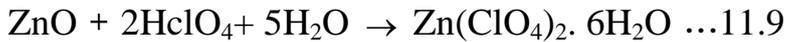
تتفاعل العناصر مباشرة مع الأوكسجين مع التسخين، غير أنه في درجة حرارة أكثر من 400°C يتحلل HgO عائداً إلى الفلز و O<sub>2</sub>. يتبنى ZnO تركيب الفورتزاييت (الشكل 11.2)، حيث رباعي الأوجه لأيونات الخارصين، بينما في حالة أيون Cd<sup>2+</sup> الأكبر حجماً يأخذ CdO تركيب NaCl (الشكل 3.4) بالتناسق السداسي لأيونات Cd<sup>2+</sup>.

للخارصين ألفة عالية للأوكسجين على عكس الزئبق.

أوكسيد الخارصين أمفوتوري فيذوب في الأحماض وكذلك في القواعد. حينما يكون هناك فائض من القاعدة تتكون أنيونات خارصينات الهيدراتية "hydrated zincate anions"  $[Zn(OH)_x (H_2O)_y]^{(x-2)-}$  مع إمكانية تبلور مثل أملاح Na [Zn(OH)<sub>3</sub>] و Na<sub>2</sub> [Zn(OH)<sub>4</sub>] بالمقارنة، CdO غير أمفوتوري، إلا أن أنيونات كادمات "Cadmate" مثيلة بالإمكان تكوينها بكميات قليلة لأن Cd (OH)<sub>2</sub> يذوب في محلول ساخن ومركز جداً لـ KOH بالرغم من أن أملاح كادمات "Cadmte salts" لا يمكن عزلها. عندما يضاف هيدروكسيد لمحاليل أيونات M<sup>2+</sup> يمكن ترسيب Zn(OH)<sub>2</sub> و Cd(OH)<sub>2</sub>، إلا أنه لا يوجد Hg(OH)<sub>2</sub> فيتكون بدلاً عنه HgO أصفر اللون (المعالتان 11.7 و 11.8) هيدروكسيديا الخارصين والكارميوم يذوبان في محاليل الأمونيا لأنهما يكونان المعقد  $[4M(NH_3)_4(H_2O)_2]^{2+}$  الذائب (حيث Zn M أو Cd).



يعرف الكثير من أحماض الأوكسي للعناصر الثلاثة بما فيها النترات، والكبريتات والكلورات (VII)، إلخ. الكثير منها يمكن تحضيره بتفاعل الأوكسيد مع الحامض، يتبعه التبلور؛ كما في المعادلة (11.9):



كربونات الخارصين والكادميوم غير مستقرة نوعاً ما عند التسخين ذلك نتيجة للتأثير الاستقطابي من جراء صغر أيون Zn<sup>2+</sup> و Cd<sup>2+</sup> مما يجعلهما يتحللان إلى الأوكسيد (المعادلة 11.10) - وفي هذا السلوك يشبهان كربونات الماغنسيوم.



### مسألة محلولة (11.1)

السؤال: كيف يمكنك أن تفرق بين  $Zn(NO_3)_2$  و  $MgSO_4$ ؟

الإجابة: إضافة محلول هيدروكسيد الصوديوم يؤدي إلى تكوين راسبين من:  $Mg(OH)_2$  أو  $Zn(OH)_2$ ، إلا أن  $Zn(OH)_2$  سوف يذوب في فائض من الهيدروكسيد فيتكون محلول صافي لا لون له. بدلاً عن ذلك عند إضافة محلول مائي من  $Ba(NO_3)_2$  يتكون راسب (أبيض) مع  $MgSO_4$  (الراسب هو  $BaSO_4$ ).

### 11.7 تكوين المعقدات:

إن تكوين المعقدات بواسطة عناصر مجموعة الخارصين شأن مرتبط أكثر بالفلزات الانتقالية من عناصر المجموعة الرئيسية مما يدل على الخاصية الوسطية للمجموعة. يسرى تركيب رباعي الأوجه بعدد التناسق 4 في هذه المعقدات التي تتكون من مدى واسع من الليجندات المانحة. من الأمثلة للمعقدات الكاتيونية  $[Zn(NH_3)_4]^{2+}$ ، والمحايدة مثل  $HgCl_2(PPh_3)_2$  و  $Zn(pyridine)_2Cl_2$  و الأنيونية  $[Zn(CN)_4]^{2-}$  و  $[CdI_4]^{2-}$ ؛ على أن معقدات الكادميوم تكون غالباً أكثر استقراراً بعدد التناسق 6. الكثير من الأملاح الهيدراتية للأحماض القوية: [مثل  $Zn(ClO_4)_2$ ,  $Cd(BF_4)_2$ ] تحتوي على الأيونات  $[Zn(H_2O)_6]^{2+}$  أو  $[Cd(H_2O)_6]^{2+}$ .

للزئبق ميل قوي لتبني أعداد تناسق أقل مقارنة بالكادميوم والخارصين، وفي الغالب يظهر التناسق 2 الخطي كما في المشتقات الفلزوعضوية  $R_2Hg$  و  $RHgX$  (حيث X هاليد)، إضافة إلى التناسق 4 المعتاد جداً؛ مثلاً:  $[HgI_4]$  الذي يتكون عندما يضاف محلول KI إلى  $HgI_2$  الراسب الأحمر اللون فيذوب هذا الراسب الأحمر (المعادلة 11.11).

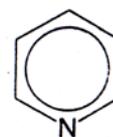


### مسألة محلولة 11.2

السؤال: هل بالإمكان استخدام VSEPR (أنظر الجزء 1.4) للتنبؤ بأشكال معقدات الكاتيونات ثنائية الشحنة الموجبة في معقدات مجموعة الخارصين؟  
الإجابة: لدى كاتيونات مجموعة الخارصين  $M^{2+}$  غلاف d ممتلئ (بعد فقدان إلكترونات s) عليه VSEPR بإمكانها أن تستخدم للتنبؤ بالأشكال. مثلاً المعقد  $[Zn(NH_3)_4]^{2+}$ ، لا توجد إلكترونات في غلاف الخارصين التكافؤي وله 4

أنظر أيضاً الجزء 11.6

حلقة البيردين



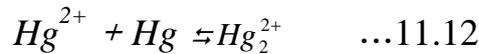
Pyridine

روابط تساهمية مشاركة من  $NH_3$  4 ليجندات مساهمة بـ 4 أزواج إلكترونية تترتب في أركان رباعي الأوجه. بالمثل في المعقد  $PhHgCl$ ، يوجد زوجان إلكترونيان في غلاف التكافؤ للزئبق ولذلك شكل الجزيء خطي.

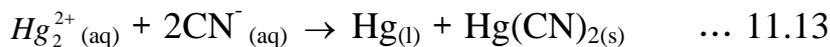
### 11.8 المركبات بتكافؤ منخفض:

بالرغم من أنهما غير مستقرين، إلا أن الكيانين  $Zn^{2+}$  و  $Cd^{2+}$  معروفان، ويتكونان فقط في ظروف جافة وبسهولة يحدث لهما تفاعل تجزيئي في الماء لإعطاء الفلز و  $Zn^{2+}$  أو  $Cd^{2+}$ ؛ على عكس ذلك أيون  $Hg^{2+}$  هو الأكثر استقراراً، وأحسن مثال معروف لكيان أحادي التكافؤ "Monovalent" في المجموعة. والأيون  $Hg_2^{2+}$  ديامغناطيس (أي ليس به إلكترونات منفردة)؛ في حالة كاتيون  $M^+$  لهذه المجموعة لا بد أن تكون بارامغناطيسية بالإلكترون منفرد واحد (أي إلكترون غير متزوج)، ولذلك يحدث تكثف لاثنتين (dimerization) خلال ارتباطهما برابطة فلز - فلز  $Hg-Hg$  معطياً أيون  $Hg_2^{2+}$ . توجد حالة اتزان بين  $Hg_2^{2+}$  و  $Hg^{2+}$  (المعادلة 11.12) بثابت اتزان  $[Hg_2^{2+}]/[Hg^{2+}]$  حوالي 170.

أنظر الجزء 1.5 للبارامغناطيسية والديامغناطيسية.



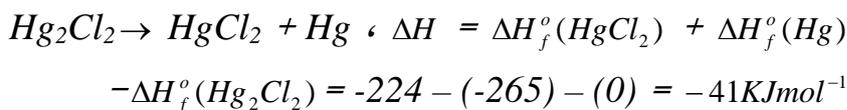
وعليه في محلول مائي لملح للزئبق (I) سيكون  $> 0.5\%$  من  $Hg^{2+}$  موجود في المحلول. في حالة إبعاد أيونات  $Hg^{2+}$  بعمل معقد مع ليجندات تكون معقدات مستقرة أو مركبات غير ذائبة (مثلاً سيانيد المعادلة 11.3)، هنا يسري التفاعل التجزيئي إلى النهاية (طبق قاعدة لوشاتليه).



### مسألة محلولة 11.3

السؤال: مستخدماً البيانات المتعلقة بالديناميكا الحرارية وضح أن  $Hg_2Cl_2$  غير مستقر من ناحية التفاعل التجزيئي إلى  $Hg$  و  $HgCl_2$ .

الإجابة: بالنسبة للمعادلة:



وعليه تفاعل التجزيئي مفضل.

### مسألة محلولة 11.4

السؤال: أي الخواص التالية للعناصر الانتقالية يظهرها الخارصين:  
 (a) تعدد حالات الأكسدة، (b) تكوين الأيونات الملونة، (c) تكوين المعقدات الأيونية، (d) تكون أيوناته بارامغناطيسية؟  
 الإجابة: الشبه الوحيد في القائمة بين الخارصين والعناصر الانتقالية هو تكوين المعقدات الأيونية (الجزء 11.8) - فيما عدا ذلك يعمل الخارصين أيونات  $Zn^{2+}$  غير ملونة ولها غلاف d ممتلئ وهي ديامغناطيسية.

### ملخص النقاط الرئيسية:

1- هناك الكثير من التشابهات بين مجموعة الخارصين وفلزات المجموعة الرئيسية، وعلى الأخص الفلزات الأثقل لكتلة p. يظهر الخارصين بعض التشابهات مع البريليوم.

2- الزئبق عنصر متميز فيه عدد من الجوانب: الحالة السائلة للعنصر، وميله لعمل تناسق منخفض والفتة الشديدة لمركبات الكبريت.

### المسائل:

11.1 ما هي حالة الأكسدة للزئبق في المركبات أو الأيونات التالية:

(a) HgSe؛ (b) HgI<sub>4</sub>؛ (c) Hg<sub>2</sub><sup>2+</sup>؛ (d) HgCl<sub>2</sub>(pph<sub>3</sub>)<sub>2</sub>؟

11.2 تعرف على العنصر (X) في كل من الآتي:

(a) أكسيد XO يتحلل بالتسخين.

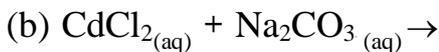
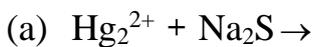
(b) مركب الفلز وعضوي Me<sub>2</sub>X مستقر في الماء.

(c) يذوب أكسيد XO في محلول NaOH القوي.

11.3 يظهر الخارصين سلوك شبيه بالأمفوتيرية ويزوب في كل من الأحماض والقلويات معطياً غاز H<sub>2</sub>، وفي القلوي يعطي أيون  $[Zn(OH)_4]^{2-}$ .  
 سلوك الخارصين مع الأحماض والقواعد في سائل الأمونيا (أنظر الجزء 7.3.1) مثيل للسلوك في الماء. أكتب معادلات موزونة لتفاعلات فلز الخارصين مع: (a) HCl في الماء، (b) فائض من محلول NaOH المائي، (c) NH<sub>4</sub>Cl في سائل الأمونيا، (d) فائض من NaNH<sub>2</sub> في سائل الأمونيا.

11.4 للخارصين والكاديوم والزرنيق ألفة قوية تجاه الكبريت والسلينيوم. أي عناصر كتلة p- الأخرى الموجودة طبيعياً تجدها أيضاً في هيئة كبريتيدات؟

11.5 تتبأ بما ينتج عن التفاعلين:



[للمراجع والقراءة المعاونة أنظر آخر الكتاب].

## الباب الثاني عشر مركبات بوليمرية منتقاة للمجموعة الرئيسية

### "Selected Polymeric Main Group Compounds"

#### الأهداف:

بنهاية هذا الباب تكون قد استوعبت:

- التنوع في البوليمرات المتكونة من عناصر المجموعة الرئيسية.
- السمات التركيبية للسليكات وعديد فوسفات.
- تحضير بعض البوليمرات المهمة المصنعة للمجموعة الرئيسية.

#### 12.1 مقدمة:

يستغل المجتمع الحديث أنواعاً كثيرة من البوليمرات؛ توجد هذه البوليمرات في كثير من الهياكل المصنعة والطبيعية، بمختلف الخواص. من الناحية التاريخية تركزت البوليمرات المصنعة على الجانب العضوي- أما البوليمرات غير العضوية فقد تخلفت كثيراً. بينما بعض البوليمرات غير العضوية مثل السليكات موجودة منذ ملايين السنين، لكن حديثاً فقط قد دب نشاط لتصنيع بوليمرات غير عضوية جديدة لها خواص مهمة، البعض منها مكماً لخواص البوليمرات العضوية.

من النظم البوليمرية الأخرى  
الكبريت ( الباب 8)، الكربون  
(6.2.1) نتريد البورون  
(الجزء 5.8.2)، البورات  
(الجزء 5.7.1)، مركبات مفتقرة  
الإلكترونات (الأجزاء 4.3 و 4.7  
و 5.6.2).

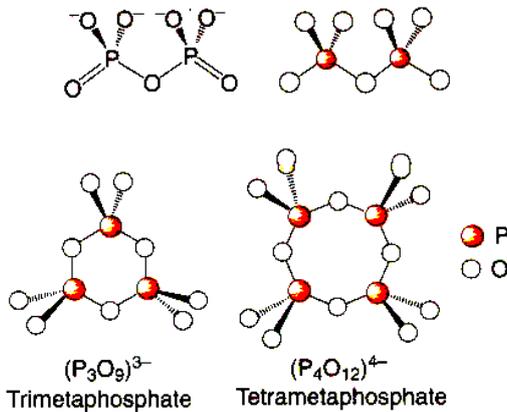
الهدف من هذا الباب تناول بعض أنواع البوليمرات وكذلك إعطاء وصف لكل من السليكات الطبيعية وبوليمرات مصنعة منتقاة. هنا نعتبر البوليمر مادة مبنية من روابط تساهمية على وجه التقريب، ولذلك نستبعد المواد الأيونية والفلزات، لكن تدخل هنا السليكات وعديد الفوسفات "Polyphosphates".

#### 12.2 عديد الفوسفات "Polyphosphates".

حين تُعَرَّضُ الفوسفات مثل  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  أو  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ ، المحتوية على المجموعة P-OH على الحرارة، يحدث تفاعل تكثف "Condensation reaction" (باستبعاد ماء) ويتكون ريبط P-O-P كما موضح تخطيطياً بالمعادلة (12.1).

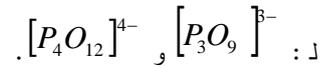


في هذه الهيئة شديدة التبسيط، عند تسخين أحادي هيدروجين فوسفات ثنائي الصوديوم "Disodium hydrogen phosphate" ( $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ ) يتكون أنيون بايروفوسفات  $[\text{P}_2\text{O}_7]^{4-}$  (الشكل 12.1). من الجانب الآخر عند تسخين ثنائي هيدروجين فوسفات الصوديوم "Sodium dihydrogen phosphate" ( $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ ) تسمى أيضاً متافوسفات (مع ملاحظة أن لـ P مجموعتا P-OH) بالإمكان في هذه الحالة عمل فوسفات حلقية "Cyclic Phosphates"  $[(\text{PO}_3)^n]^-$  حيث n عادة تكون 3 أو 4 لكنها قد تصل 10. تراكيب أنيونات ثلاثي متافوسفات "Trimetaphosphates"  $[(\text{P}_3\text{O}_9)]^{3-}$  ورباعي متافوسفات "Tetrametaphosphates"  $[(\text{P}_4\text{O}_{12})_n]^{4-}$  مبينة في الشكل (12.2).



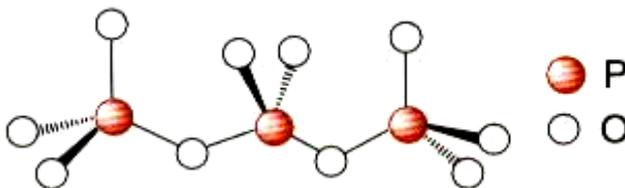
الشكل (12.1): أنيون البيروفوسفات (Pyrophosphate anion).

الشكل (12.2): تركيب الفوسفات الحلقية هنا



بالإمكان أيضاً تكوين عديد فوسفات، محتوية على سلاسل طويلة لمجموعات  $[(\text{PO}_3)^n]^-$  تنتهي بمجموعتي  $-\text{O}-\text{PO}_3^{2-}$  ذلك عند تسخين خليط من  $\text{H}_2\text{PO}_4^{2-}$  و  $\text{HPO}_4^{2-}$ . عندما يعالج ثلاثي فتافوسفات  $[(\text{P}_3\text{O}_9)]^{3-}$  مع أيونات هيدروكسيد  $\text{OH}^-$  إحدى مجموعات P-O-P تنمياً لتعطي أيون ثلاثي فوسفات "Triphosphate"  $[(\text{P}_3\text{O}_{10})]^{5-}$  (الشكل 12.3)؛ يستخدم ثلاثي فوسفات الصوديوم في المنظفات "Detergents".

تأتي أهمية عديد الفوسفات في النظم الحياتية.

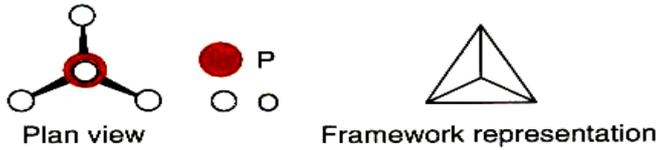


الشكل (12.3): تركيب أنيون ثلاثي فوسفات  $[(\text{P}_3\text{O}_{10})]^{5-}$

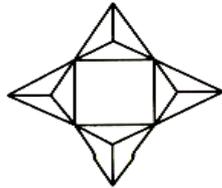
مسألة محلولة (12.1)

السؤال: كي تكون أيون خماسي فوسفات  $[P_5O_{16}]^{7-}$ ، ما هي النسبة المولية المناسبة للخليط  $Na_2HPO_4$  و  $NaH_2PO_4$  المطلوبة للتسخين؟  
الإجابة: يحتوي الأيون خماسي فوسفات مجموعتين طرفيتين  $PO_3^{2-}$ ، كل واحدة مصدرها واحد  $Na_2HPO_4$ ؛ أما الذرات الثلاث من P في مركز السلسلة يشاركن ذرتين O لكل واحدة منهما مما يتطلب 3 مكافئ من  $NaH_2PO_4$ ، إذن النسبة المناسبة من الخليط ستكون: 3 مولات من  $NaH_2PO_4$  إلى 2 مول  $Na_2HPO_4$ .

هناك طريقة بديلة لتمثيل مجموعات فوسفات في عديد الفوسفات هي وحدة إطار رباعي الأوجه (الشكل 12.4). إذن يمكن تمثيل أيون رباعي متافوسفات  $[P_4O_{12}]^{4-}$  كما في الشكل (12.5). هذا النوع الأتري من التمثيل يستخدم بكثرة لمواد السليكات (الجزء 12.3).



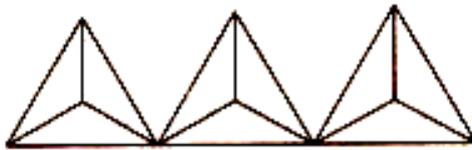
الشكل (12.4): رباعي الأوجه .PO4



الشكل (12.5): تمثيل أتري لرباعي متافوسفات أيون  $[P_4O_{12}]^{4-}$

## مسألة محلولة 12.2

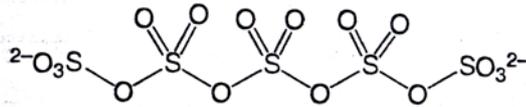
السؤال: ارسم التمثيل الأتري لأنيون ثلاثي فوسفات  $[P_3O_{10}]^{5-}$   
الإجابة: هذا الأنيون سلسلة مستقيمة مكونة من ثلاث رباعيات الأوجه  $PO_4$ .



### مسألة محلولة (12.3)

السؤال: وضح لماذا يوجد الكثير من البوليمرات المشتقة من حامض الفوسفوريك، لكن لا شيء من حامض كلوريك (VII) وقليل من حامض الكبريتيك.

الإجابة: بالإمكان تصور أن تكوين البوليمر يتأتى من أبعاد  $H_2O$  من مجموعتي E-OH، مكونة بذلك ربط E-O-E (قارن المعادلة 12.1). بالنسبة لحامض كلوريك (VII) ( $HClO_4$ )، ففقدان الماء من جزيئين  $HClO_4$  يؤدي إلى ربط Cl-O-Cl إلا أن الجزيء الناتج  $Cl_2O_7$  سابع أكسيد ثنائي الكلور "Dichlorine heptoxide" (أنظر الجزء 9.5.3) لا يمكنه مواصلة البلمرة. أما بالنسبة لحامض الكبريتيك ( $H_2SO_4$ ) فله مجموعتا OH بواقع الجزيء وعليه، نظرياً يمكن أن يتكثف ليعمل ربط سلاسل -S-O-S-O- بنهاية مجموعتي OH؛ غير أنه في حالة تكثف ثلاث جزيئات  $H_2SO_4$  لعمل حلقة سداسية فهذا يُكون ببساطة هيئة من ثالث أكسيد الكبريت (أنظر الشكل 8.7). المعروف عملياً لا وجود إلا لسلاسل عديد كبريتات محتوية على 5 ذرات S.



The longest polysulfate chain known

أطول سلسلة معروفة لعديد كبريتات معروفة

حامض الفوسفوريك ( $H_3PO_4$ ) لديه ثلاث مجموعات OH؛ حين تتكثف اثنان منهما بالإمكان تكوين عديد الفوسفات الخطى والحلقى، حيث تبقى مجموعة P-OH (أو مجموعة P-O في الملح) مما يعطي لكل بوليمر ذاتيته المستقلة.

عندما تكثف جميع الثلاث OH لحامض فسفوريك تتكون مواد تسمى "فوق الفوسفات" "Ultraposphate"

## 12.3 السليكات Silicates

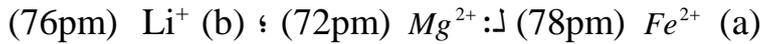
### 12.3.1 تقديم:

تتنوع الكيمياء التركيبية للسليكات، ولهذه المواد أهمية واضحة لأنها تشكل المعادن الرئيسية لتكوين الصخور. بالتقريب جميع السليكات قائمة على أساس  $SiO_4$  الرباعي الأوجه الذي في الغالب يُمتل كما تمثل الفوسفات بطريقة الرسم الأطري. توجد أمثلة نادرة من المعادن مثل السليكا هيئة ستشوفاييت "Stichovite" التي تتكون تحت ظروف صعبة من الحرارة والضغط حيث يكون السليكون في تركيب ثماني الأوجه بالتناسق 6. كما في حالة عديد الفوسفات، بالإمكان ربط رباعيات الأوجه من  $SiO_4$  عادة بمشاركة واحد إلى 4 أركان لتكوين أنيونات عديد سليكات كبيرة. كل ذرة O طرفية تحمل شحنة سالبة لكن كل ذرة أوكسجين جسمية تكون محايدة. أما الشحنة السالبة لأنيون السليكات فتُخايد بواسطة كاتيونات بحيث، في المعادن الطبيعية، تكون خليطاً من الكاتيونات بأحجام متشابهة مثل  $Mg^{2+}$  و  $Fe^{2+}$  يمكن أن تقسم السليكات إلى مختلف الأنواع حسب كيفية الربط بين رباعيات الأوجه وهذه الأنواع متناولة في الأجزاء 12.3.2 إلى 12.3.5.

تشمل السليكات حوالي 74% من القشرة الأرضية

### مسألة محلولة 12.4

من أجل أن يبدل أيون بأيون آخر في معدن سليكات، يجب مثالياً أن يكون لهما نفس الشحنة وألا يختلف نصف قطريهما بـ  $>10\%$ . هل نتوقع أن يحدث إبدال فيما يأتي:



الإجابة:

(a) للأيونين نفس الشحنة ونصف قطريهما متقاربين جداً وعليه من المتوقع التبادل.

(b) بالرغم من أن لديهما نفس الشحنة لكن الفرق بين نصف قطريهما أكبر من 10%  $Na^+$  أكبر من  $Li^+$  ؛ وعليه لا يتوقع التبادل.

12.3.2 السليكات البسيطة: أورثوسليكات ( $SiO_4^{4-}$ ) "Orthosilicates" وبايروسليكات ( $Si_2O_7^{6-}$ ) "Pyrosilicates" أنيون أورثوسليكات رباعي الأوجه البسيط (الشكل 12.7) يحتوي معدن الأولفين Olivine mineral (يعتقد أنه المكون الرئيسي للقشرة mantle الأرضية)  $Mg_2SiO_4$ ؛ يحتوي رباعيات الأوجه ( $SiO_4$ ) معزولة عن بعضها، والحجر الكريم جارنت "Garnet" بالتكوين  $(SiO_4^{4-})_3(M^{2+})_3(M^{3+})_2$ ، أيضاً يحتوي على رباعيات  $SiO_4$  معزولة عن بعضها.

الشكل (12.6): أورثو – سليكات وبايرو – سليكات.

شبيهاً بـ بايروفوسفات نجد أن بايروسليكات Pyrosilicate, يحتوي على اثنين من رباعي الأوجه مشتركين بالأوكسجين (الشكل 12.6) وهذا نادر جداً.

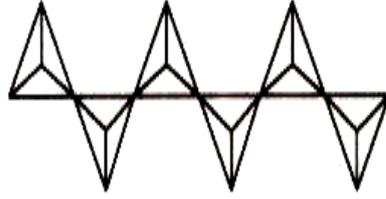
### 12.3.3 سليكات حلقة وسلسلية:

عندما تشارك رباعيات الأوجه  $SiO_4$  بركنين مع بعضهما، تتكون إما حلقات أو سلاسل بتكوين عام  $[SiO_3^{2-}]$ . السليكات الحلقية مثيلة للفوسفات الحلقية (الجزء 12.2) وعموماً للحلقات إما ثلاث، أربع أو ست رباعيات أوجه  $SiO_4$  كل منها يتشارك بركنين مثلاً أنيون سداسي متاسليكات "Hexametasilicate anion"  $(Si_6O_{18})^{12-}$  (الشكل 12.7).

تاريخياً هذا النوع من السليكات قد سمي متاسليكات "Metasilicate"

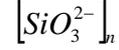
الشكل (12.7): أنيون متاسليكات السداسي  $(Si_6O_{18})^{12-}$  الذي يوجد في معدن بريل "Beryl"  $Be_3Al_2Si_6O_{18}$ . الهيئة إمرالد "Emerald" هي الحجر النفيس (الكريم).

سلاسل السليكات مثل المبينة في الشكل (12.8) موجودة في مجموعة المعادن المعروفة بـ Pyroxene؛ توجد طرق كثيرة مختلفة تترتب بها رباعيات الأوجه  $SiO_4$  في الصلب مؤدية إلى معادن مختلفة، مثلاً المعدن دايبوسايد  $CaMg(SiO_3)_2$  diopside.



الشكل (12.8):

سلسلة في معادن بايروكسين

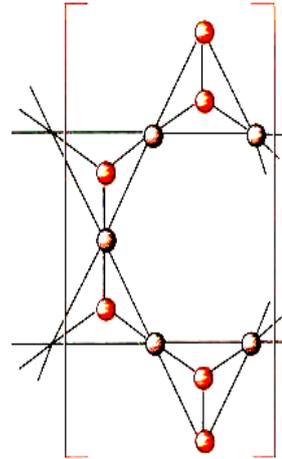
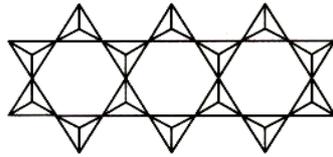


توجد سلسلة أخرى من السليكات لها سلسلتين بايروكسين موصلتين [رباعيات الأوجه  $SiO_4$  بمشاركة اثنين أو ثلاث من الأركان، الشكل (12.9)]، معطية معادن أمفيبول "Amphibole minerals" المحتوية على السلاسل المزدوجة من  $[Si_4O_{11}]_n^{6-}$ . هناك أيضاً مدى من المعادن للأسبستوس "Asbestos" وهي أيضاً أمثلة للأمفيبولات، مثلاً "Tremolite"

دون شبه للبايروكسينات فإن الإمفيولات تميل أن تكون معادن هايدراتية بمجموعات هيدروكسيل.

الشكل (12.9): سلسلة مزدوجة في  $Ca_2Mg_5(Si_4O_{11})_2(OH)_2$

معادن أمفيبول  $[Si_4O_{11}]_n^{6-}$ .



## مسألة محلولة 12.5

السؤال: وضح أن الصيغة البسيطة لإطار السليكات في الأمفيولات هي



الإجابة: في تركيب الأمفيبول يوجد نوعان من رباعيات الأوجه: تلك التي تشارك بركنين، والأخرى التي تشارك بثلاث أركان. بما أنها سلسلة مزدوجة، فإن الوحدة المكررة يجب أن تحتوي على اثنين من كل نوع من رباعيات الأوجه بـ 4 ذرات سليكون و 11 ذرة أوكسجين:  $Si_4O_{11}$ ، ست أوكسجينات طرفية، والبقية جسرية، وعليه الشحنة (-6)، وإذن الصيغة  $[Si_4O_{11}]_n^{6-}$  صواب.

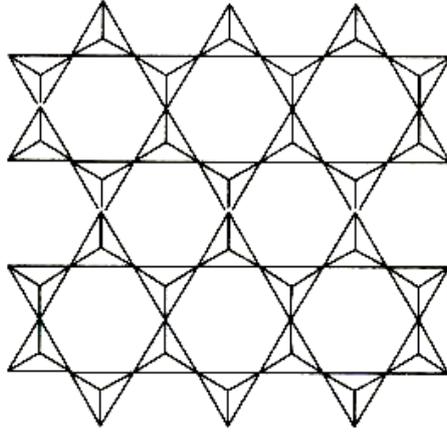
وحدة مكررة من  $[Si_4O_{11}]_n^{6-}$

- Bridging oxygen ( Si-O-Si )
- أوكسجين جسري: لا يساهم في الشحنة
- Terminal oxygen (Si-O-)
- أوكسجين طرفي يساهم لشحنة (-)

## 12.3.4 السليكات الصحائف

عندما تشترك رباعيات الأوجه  $SiO_4$  بثلاث أركان مع جيرانها تنتج السليكات الصحائف (الشكل 12.10) بالصيغة  $[Si_4O_{10}]_n^{4-}$ ، والربط من خلال هذه الصحائف يكون قوياً جداً لكن بينهم يكون ضعيفاً، ولذلك تميل المركبات للفتك في هيئة صحائف رقيقة. التالك عبارة عن  $Mg_3(OH)_2Si_4O_{10}$ ، وفيه فقط تقبع الكاتيونات بين الصحائف المتبادلة كما مبين تخطيطياً في الشكل

(12.11). في هذا التركيب توجد "ساندوتشات" لصحيفتين  $(Si_4O_{10})^{4-}$  بأيونات  $Mg^{2+}$  و  $OH^-$ , هذه الساندوتشات "من سليكات - فلز - سليكات تتراص فوق بعضها. الربط بين الساندوتشات" عبارة عن قوى فان درفال الضعيفة ولذلك نجد التالك معدناً ليناً جيداً.

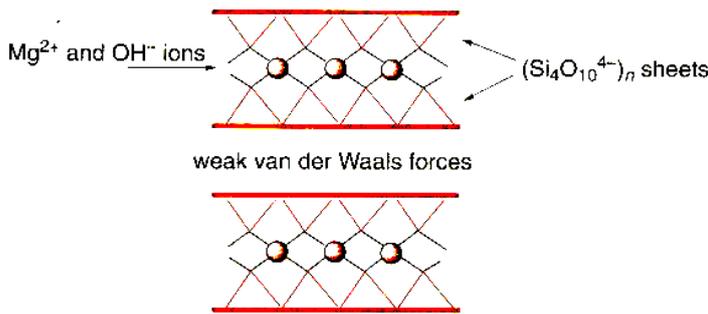


الشكل (12.10): صحيفة

سليكات في التالك والمايكا

ومعاون الطين

"Clay minerals"  $[Si_4O_{10}^{4-}]_n$ .



الشكل (12.11): تركيب السليكات

الصحيفي للتالك.

هناك أيضاً سلسلة ذات صلة بالمعادن السليكات ذات التركيب الصحيفي المهمة، حيث نجد فيها واحدة من كل 4 ذرات سليكون في صحيفتها  $Si_4O_{10}$  مبدلة بذرة ألومنيوم. كي يحفظ توازن الشحنة يكون المطلوب زيادة كابتون بشحنة +1. هذه المعادن تسمى المايكا "Micas" مثل فلوجوبايت

تسمى المواد حيث بعض الذرات Si تبديل بـ Al تسمى سليكات ألومينية Aluminosilicates.

"Phlogopite"  $[KMg_3(OH)_2(Si_3AlO_{10})]$ . في المايكا تقع الكابتون المضافة (مثلاً  $K^+$  في حالة فلوجوبايت "Phlogopite"، أو  $Li^+$  في حالة خام الليثيوم "tipidolite" تقع بين صحائف السليكات ولذلك تكون مربوطة رباطاً قوياً بواسطة التأثيرات المتبادلة الأيونية (مقارنة بقوى فان درفال الضعيفة)؛ ويظل التفكك أو الانفلاق في المايكا إلى صحائف رقيقة. معادن الطين "Clay minerals" هي الأخرى بالتركيب السليكات الصحيفية.

### 12.3.5 مواد سليكات متشابكة "Network Silicate Materials"

عندما تشترك رباعيات الأوجه  $\text{SiO}_4$  بجميع الأركان مع

بعضها، تنتج تركيباً مشبكاً "Network structure" ذا أبعاد ثلاثة.

تفسر إدخال الشحنة السالبة في المشبك ذلك بإبدال بعض ذرات

السليكون بواسطة ذرات ألومنيوم (أنظر الجزء 12.3.4) تعتبر معادن زيولايت

"Zeolites" صنف مهم تجارياً لمثل هذه السليكات الألومينية

"Aluminosilicate"؛ ويعرف مدى واسع من الزيولايت سواء كان الطبيعي

أو المصنوع. هناك أحد الوحدات الأساسية في بناء العديد من الزيولايتات هو

قفص سودالايت "Sodalite cage" (الشكل 12.12) وهنا قد رُسمَ خصيصاً

ليبين مواقع ذرات كل من Al و Si (بدلاً عن المشبك ذي رباعيات الأوجه

المتصلة ببعضها والتي كالعادة تستخدم للسليكات الأخرى).

إنه بتوصيل أقفاس سودالايت إما بأوجهها المربعة أو أوجهها السداسية تتولد

أقفاس وقنوات كبيرة ومنتظمة في تركيب شبكي ثلاثي الأبعاد. مثلاً الزيولايت

الموصوف بالحرف A "Zeolite A" يتكون بتوصيل أقفاس سودالايت

بالأوجه المربعة (الشكل 12.13).

حسب طبيعة هذا التركيب تستطيع الجزيئات الصغيرة أن تتسرب إلى داخل

الفجوات لكن الجزيئات الأكبر ممنوعة. توصف الزيولايتات بالغرابل بالغرابل

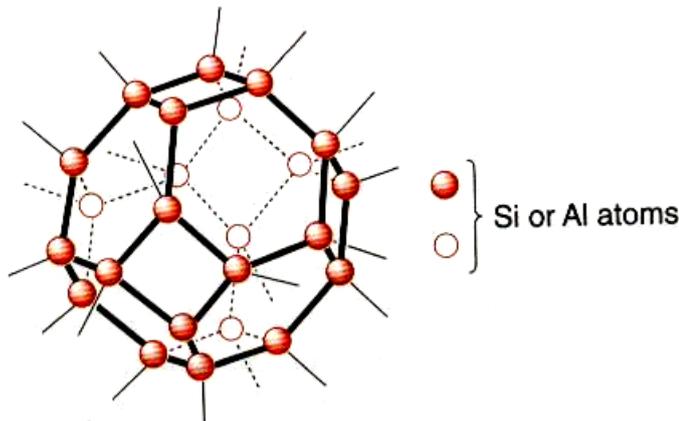
الجزيئية "Molecular Sieves" لهذا السبب وبسبب الشحنة السالبة في هذا

البناء الشبكي (أساساً بسبب إبدال Si لـ Al) يسهل دخول الكاتيونات في

الشبكة. بناءً عليه بالإمكان استخدام الزيولايتات كمواد تبادل أيوني، "Ion-

exchange materials"؛ مثلاً؛ عادة تضاف للمنظفات لإبعاد أيونات  $\text{Ca}^{2+}$

(و  $\text{Mg}^{2+}$ ) [المعادلة 12.2] المسئولة من تكوين عسر الماء.



الشكل (12.12): قفص سودالايت

أحد الوحدات البنائية الأساسية في

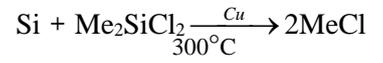
عدد من الزيولايتات.

الشكل (12.13): تركيب زيولايت  
A مكون من أقفاص سودالاييت  
المتشابهة.

## 12.4 بوليمرات سليكون "Silicone Polymers"

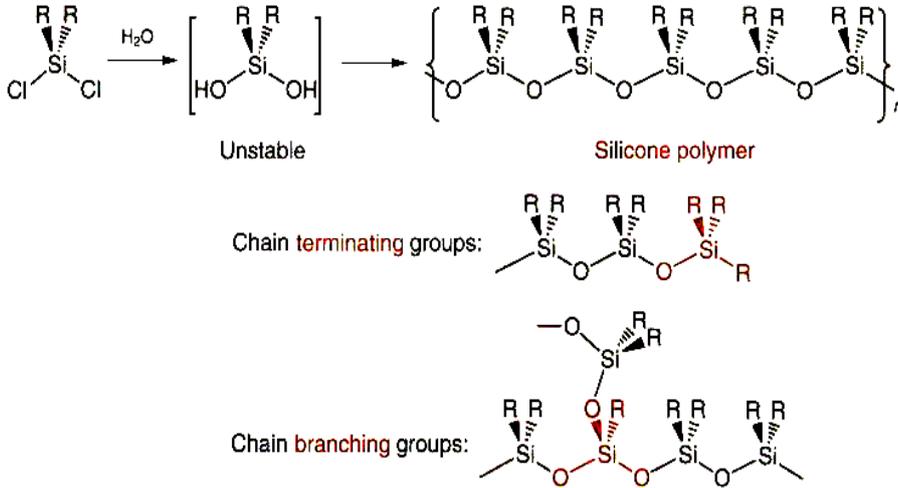
تعتبر المركبات العضوفلزية السليكونات بالتكوين  $(R_2SiO)_n$  من أهم البوليمرات المصنعة بهيكل غير عضوي بحت. يمكن تحضيرها بتميو ثنائي كلوريد ثنائي الكابل سليكون؛ مثال  $Me_2SiCl_2$  (المخطط 12.1).  
جدير بالذكر أن الوحدة أحادية الجزيء،  $Me_2Si=O$  ذات نشاطية عالية، نقيضاً لمثيلتها من الكربون [أي الأستون (تسميته الأخرى إثنون)  $Me_2C=O$ ]، لذلك للسليكونات تراكيب بوليمرية بروابط منفردة  $Si-O$ .

يصنع  $Me_2SiCl_2$  بالتفاعل:

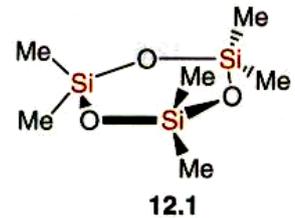


المخطط (12.1): تحضير

بوليمرات سليكون.



اعتماداً على الظروف المستخدمة يمكن أن تتكون أيضاً سايلوكساتان حلقية "Cyclic siloxanes"  $(Me_2SiO)_n$  (12.1). بالإمكان تغيير (تلطيف) طول السلسلة بإضافة بعض  $R_3SiCl$  لخليط التميؤ؛ الأمر الذي يتسبب في تكوين مجموعات طرفية  $(terminal) Si-O-SiR_3$  [المخطط (12.1)] مما يترتب عليه نقصان في اللزوجة. بالمثل بالإمكان ولوج (إدخال)



فروع في سلاسل سليكون ذلك بإدخال بعض  $RSiCl_3$ ، الأمر الذي يزيد من اللزوجة وينقص من الذوبانية. بهذه الطريقة بالإمكان التحكم في الخواص الفيزيائية لبوليمر السليكون.

مواد السليكون متينة (متماسكة) ومقاومة لدرجات الحرارة العالية والتميو، وفوائدها ممتدة بما فيها المشححات "Lubricants" واللزقات "Sealants" والزيوت الهيدروليكية وأدوات التجميل ولماعات السيارات والأثاث والغرز الطبية والعدسات اللازقة.

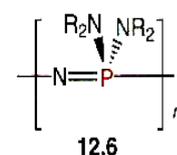
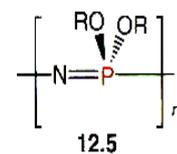
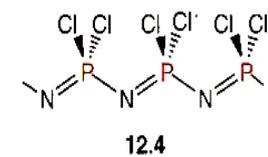
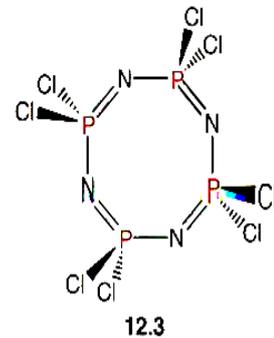
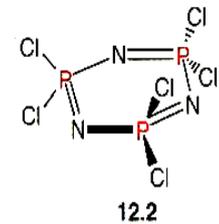
## 12.5 عديد فوسفازين "Polyphosphazenes"

عند تسخين  $PCl_5$  و  $NH_4Cl$  معاً في مذيب هيدروكربوني مكلور "Chlorinated Hydrocarbons" لدى حوالي  $130^\circ C$  يتكون خليط من الفوسفازينات: "phosphazenes"  $(Cl_2PN)_n$  (حيث  $n$  3 أو 4) واعتماداً على ظروف التفاعل تتكون أيضاً مركبات سلسلية من النوع  $Cl_4P-(N=PCl_2)_n-N=PCl_3$ . للثلاثي (الحلقي (Cyclic trimer) من هذه المركبات تركيب حلقة سداسية مستوية (12.2)، إلا أن الرباعي (12.3) له تركيب حلقة ثمانية (مطفئة).

في كل من الثلاثي الحلقي والرباعي الحلقي نجد أن روابط P-N كلها متساوية، مما يدل على أن الربط عديم التمركز ( $\pi$ ) يوجد بين أوربتالات p- الممتلئة للذرة N والأوربتالات المستقبلية الفارغة (التي ربما تكون أوربتالات d-) على ذرة P.

عند تسخين الثلاثي 12.2 بشدة أكثر يأخذ في التبلر فيكون  $(Cl_2P=N)_n$  (12.4) وهومادة مطاطية. تجدر الإشارة إلى أن للروابط P-Cl قابلية للتميو، لكن بالإمكان إبدالها بأليفات النواة "Nucleophiles" مثل الكوكسيدات ( $OR^-$ ) "Alkoxides" لتعطي (12.5)، أو أمايدات ( $NR_2^-$ ) "Amides" لتعطي (12.6) أو من مدى واسع من المجموعات الوظيفية الأخرى لتعطي بوليمرات مستقرة بمدى واسع من الخواص.

المعروف أن المجموعة  $P=N$  مثيلة إلكترونياً بالمجموعة Si-O ولذلك تكون الفوسفازينات مواد شبيهة إلكترونياً مع الساييلوكسانات الموصوفة في الجزء (12.4). هكذا يكون الثلاثي  $(Cl_2P=N)_3$  (12.2) شبيه إلكترونياً بـ  $(Me_2SiO)_3$  (12.1) بمثل ساييلوكساناتها المقابلة، أيضاً تحتوي بوليمرات



عديد فوسفازيت تحتوي على روابط P-N و Si-O مرنة فهي تغطي هذه المرونة والخواص المطاطية حتى عند درجات حرارة منخفضة.

## مسألة محلولة 12.6

السؤال: أعط اتحاداً (جمع من) لعناصر من المجموعة الرئيسية من شأنه تكوين بوليمرات شبيهة إلكترونياً بـ (a)  $\text{SiO}_2$ ؛ (b) Ge.  
الإجابة: لـ Al إلكترون واحد ينقص من Si و لـ P إلكترون واحد - يزيد عن Si، إذن مرتان من  $\text{SiO}_2$  (يعني  $\text{Si}_2\text{O}_4$ ) شبيه إلكترونياً بـ  $\text{AlPO}_4$ ، مثل هذه المواد (فوسفات أيومينية "Aluminophosphates" مشهورة وهي مثل السليكات لها تراكيب معقدة.

(b) لـ Ga إلكترون واحد ينقص من Ge و لـ As إلكترون واحد يزيد عنها وعليه GaAs (هو آرسنيد جاليوم) شبيه إلكترونياً بـ  $2\text{Ge}$ .

## ملخص النقاط الرئيسية:

- 1/ الكثير من المواد البوليمرية مبنية على عناصر المجموعة الرئيسية معروفة والأمثلة ترد من المصدرين الطبيعية منها (مثل السليكات) والمصنعة، (مثل عديد فوسفازين، سليكون). يعزى استقرار المواد: سليكات، سليكون وفوسفازين إلى شدة الرابطتين Si-O و P=N على التوالي.
- 2/ ويعتبر رباعي الأوجه  $\text{SiO}_4$  الوحدة البنائية الرئيسية للسليكات، بالإمكان أن تتصل هذه المجموعات ببعضها بمشاركة ذرات أوكسجين بطرق كثيرة. إبدال بعض السليكون بذرات Al يؤدي إلى تكوين سليكات ألومينية لها خواص مختلفة بالنسبة للسليكات نفسها.
- 3/ هناك الكثير من التطبيقات للكثير من البوليمرات القائمة على أساس غير عضوي وما يزال البحث جارياً لإيجاد مواد بخواص مفيدة ومهمة.

## مسائل:

12.1 إشرح ماذا يعني بـ : تفاعل تكثف "Condensation reaction" في تحضير عديد فوسفات.

12.2 ارسم مخططاً توضيحياً لأيون رباعي سليكات "tetrametasilicate .anion"

12.3 إشرح مبتدئاً من المبادئ الأولية أن الصيغة البسيطة لهيكل سليكات في بايروكسين هي  $(SiO_3^{2-})_n$ .

12.4 هل تتوقع أن تحدث التبادلات الآتية بسهولة في معادن السليكات:

(a) أيون  $Rb^+$  (نصف القطر = 152pm) بدلاً عن  $K^+$  (نصف القطر = 138pm)؟

(b) أيون  $Ba^{2+}$  (نصف القطر = 135pm) بدلاً عن  $Ca^{2+}$  (نصف القطر = 100pm)؟

12.5 ما هو الفرق الرئيسي التركيبي بين تراكيب السليكات الصحيفية للماكا والتالك وكيف ينعكس ذلك في خواصهما الفيزيائية؟

12.6 ارسم تركيبي الهيئتين البوليميريتين لـ  $(SeO_2, SO_3)$ .

12.7 ارسم تركيب البوليميرين المتكونين من:

(a) تميؤ  $Me(Et)SiCl_2$  المحتوي على بعض  $Et_3SiCl$ .

(b) التسخين الشديد  $[N = PMeCl]_3$

(للقراءة المعاونة راجع آخر الكتاب)

## إجابات المسائل

### الباب الأول

1.1 (a) Be ؛ (b) N (أنظر الجزء 1.5)، (c) N (أنظر الجزء 1.5)؛

(d)  $Se^+$  (من الأصعب إبعاد إلكترون من أيون بشحنة موجبة مقارنة بأبعاده من نفس الذرة المحايدة)؛ (e) K (تتناقص طاقات التأمين إلى أسفل المجموعة).

1.2 (a) 6 SJ إلكترونات تكافؤ زائداً 6 من روابط  $\sigma^-$  مع F فيكون المجموع

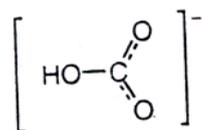
12 إلكترونات أي 6 أزواج إلكترونية، وبناءً عليه يكون الشكل ثماني الأوجه المنتظم.

(b) 6 S إلكترونات تكافؤ، زائداً 2 من رابطتي  $\sigma^-$  مع F فيكون

المجموع 8 إلكترونات أي 4 أزواج إلكترونية؛ يترتب عليه أن يكون الشكل زاوياً نسبة للرابطين والزوجين الإلكترونيين الوحيديين. المتوقع أن تقل الزاوية F-Se-F عما عليه في رباعي الأوجه المنتظم  $< 109.5^\circ$  نسبة للزوجين الوحيديين على ذرة Se.

(c) الذرة المركزية C؛ والتركيب:

لذرة C 4 إلكترونات تكافؤ زائداً 3 من روابط  $\sigma^-$  مع ثلاث ذرات O. الشحنة السالبة على O وعليه تهمل، لكن نطرح إلكترون واحد لرابطة  $\pi^-$  في C=O. المحصلة 6 إلكترونات أي ثلاث أزواج إلكترونية؛ إذن التركيب مثلثي. اعتبر الهجين الرنيني "Resonance hybrid":



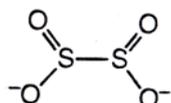
وعليه تصير الزاوية O-C-O أقل قليلاً من  $120^\circ$  والزاويتين HO-C-O أكبر قليلاً.

(d) 8 Xe إلكترونات تكافؤ، ومساهمة من ريب  $\sigma^-$  مع O وأربع

روابط مع F بخمس إلكترونات، ونطرح إلكترون لربط  $\pi^-$  في Xe=O، فيكون المجموع 12 إلكترونات، أي 6 أزواج إلكترونية؛

والتركيب يبني على أساس ثماني الأوجه مع زوج إلكتروني وحيد. الزوج الإلكتروني الوحيد والرابطة المزدوجة يحتلان حيزاً أكبر في غلاف التكافؤ مقارنة بذرات الفلور ولذلك المتوقع أن تكون هذه المجموعات متعكسة بزوايا الربط F-Xe-F و O-Xe-F تقريباً  $90^\circ$ .  
 (e) ذرة P هي المركزية بـ 5 إلكترونات تكافؤ، وتساهم كل من ذرات Cl, F بمجموع 5 إلكترونات وبذلك يكون المجموع 10 إلكترونات أي 5 أزواج إلكترونية؛ ويبني التركيب على أساس ثنائي الهرم المثلي tbp. من المتوقع أن تفضل ذرتا الكلور الموقع الاستوائي وذرتان من الفلور في الموقعين القطبي وبذلك يكون التركيب:

(f) S لـ 6 إلكترونات في غلاف التكافؤ ويساهم كل من الروابط  $\sigma$ - مع F و Cl بـ 3 إلكترونات، لكن يطرح إلكترون واحد نسبة للشحنة الموجبة فيصبح المجموع 8 إلكترونات أي 4 أزواج وعليه يبني التركيب على أساس رباعي الأوجه. الشكل ثنائي الهرم المثلي tbp بالزوج الإلكتروني الوحيد على S.  
 (g) التركيب هو:



اعتبر كل واحدة من ذرتي الـ S كمركزية. لـ S 6 إلكترونات تكافؤ وتساهم رابطتا  $\sigma$ - لذرتي O ورابطة واحدة  $\sigma$ - لـ S بـ 3 إلكترونات وهناك شحنة سالبة على O فتهمل لكن نطرح إلكترون لرابطة  $\pi^-$  في S=O فيصير المجموع 8 إلكترونات أي 4 أزواج إلكترونية وعليه الشكل لدى الكبريت هرم مثلي "Trigonal pyramid" مع زوج إلكتروني وحيد. جميع ذرات O لا فرق بينها نسبة للرينين، وأيضاً نتوقع خاصية رابطة مزدوجة جزئية في ربط S-O و أن تكون الزاوية O-S-O أكبر من  $109.5^\circ$ .

1.3 المركب  $BF_3$  لديه 3 أزواج وهو مثلي مستوي بزوايا ربط F-B-F  $120^\circ$ . كل الجزيئات الأخرى لها 4 أزواج إلكترونية في غلاف التكافؤ للذرة

- المركزية وتكون أما رباعية الأوجه المنتظم ( $CF_4$ )، أولها زوايا ربط أقل من  $109.5^\circ$  ( $H_2S$ ,  $PF_3$ ,  $SF_2$ ) بسبب الطرد بين الزوج الإلكتروني الوحيد - الزوج الإلكتروني الرابط.
- 1.4 في  $O^{2+}$  يكون الأوربتال الجزيئي مضاد الربط نوع  $\pi$  هو  $2\pi$  فارغاً، لذلك تكون رتبة الرابطة 3، والكيان شبيه إلكترونياً بـ  $N_2$ .
- 1.5 (a) مضاد الربط Antibonding.  
(b) غير رابط "Non-bonding".

## الباب الثاني

- 2.1 للهيدروجين المتحد مع عناصر كهروسالبة حالة أكسدة +1 مثلاً:  $NH_3$ ,  $H_2O$ ,  $HCl$ . أما في حالة الاتحاد مع عناصر كهروموجبة فله حالة الأكسدة -1 مثلاً:  $CaH_2$ ,  $NaH$ .
- 2.2 (a) I، (b) C، (c) B، (d) O.
- 2.3 تذكر من الجزئين 2.4.1 و 2.4.2 أنه لدى المركبات المحتوية على روابط E-H، إذا كانت السالبة الكهربائية للفلز أقل من 1.2 تكون هذه المركبات أيونية، وإذا كانت بين 1.5 إلى 4.0 تكون المركبات تساهمية.
- (a) يتكون  $CsH$  من عنصر  $Cs$  وهو شديد الكهروموجبية وعليه يكون المركب أيونياً  $Cs^+H^-$ .
- (b) الفسفور لافلز (بسالبية كهربية 2.2)، إذن مركب تساهمي.
- (c) العنصر B أيضاً لا فلز (بسالبية كهربية 2.0)؛ عليه  $B_2H_6$  مركب تساهمي.
- (d) مركب  $NaBH_4$  صلب أيوني،  $Na^+[BH_4]^-$ ، لكن الروابط B-H روابط تساهمية.
- (e) الكلور عنصر لافلز كهروسالب (بسالبية كهربية 3.16) وعليه المركب  $HCl$  يكون تساهمياً إلا أن الرابطة H-Cl تكون مستقطبة  $H^{\delta+} - Cl^{\delta-}$  (polarized).
- 2.4 بالرغم من أن لـ  $H_2S_2$  كتلة جزيئية أكبر من  $H_2O_2$  إلا أنه في الأخير ربط هيدروجيني مكثف  $H \cdots O \cdots H$ ، وهذه القوى ما بين الجزيئات "intermolecular forces" يجب مقاومتها كي يغلي السائل، وعليه

يمتلك  $H_2O_2$  درجة غليان أكبر من درجة غليان  $M_2S_2$ . ينطبق نفس التعليل بالنسبة للماء  $H_2O$  ( $b.p. 100^\circ C$ ) و  $H_2S$  ( $b.p. - 60^\circ C$ ).

### الباب الثالث

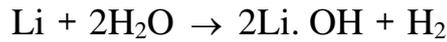
3.1 (a) صفر (بحكم التعريف)؛ (b) +1 (تحتوي على الأنيون  $PF_6^-$ )؛  
 (c) +1 (يحتوي على أنيون  $O_2^-$ )؛ (d) هذا المركب ملح، "عبارة عن:  
 $[Na (18\text{-crown-6})]^+ Na^-$ ، وعليه حالته الأكسدة هما +1 و -1 على التوالي.

3.2 (a) Li؛ (b) K، Rb، أو Cs؛ (c) Na؛ (d) Li.

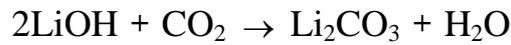
3.3 (a) نزولاً أسفل المجموعة يزداد حجم الذرة لأن الإلكترونات تحتل أغلفة متتالية (أي مستويات طاقة). بالنسبة لـ Cs، إلكترون التكافؤ في أوربتال 6s يكون بعيداً من النواة، وأيضاً محجوباً "Shielded" بواسطة أغلفة ممتلئة امتلاءً كاملاً، فهو أكثر سهولة للتأين.

(b) بنفس التعليل، أيون  $Cs^+$  أكبر بكثير من أيون  $Li^+$  وتكون لديه كثافة الشحنة "Charge density" أقل بكثير، فتضعف بشدة فيه التأثيرات المتبادلة نوع أيون - ثنائي القطب ion-dipole مع الماء. بناءً على ذلك أيون  $Cs^+$  له إنثاليبي (أي طاقة) أمارة أقل من أيون  $Li^+$ .

3.4 (a) أذب فلز Li في الماء فينتكون LiOH:



ثم أتمرر  $CO_2$  في محلول LiOH:

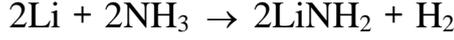


مركب  $Li_2CO_3$  صعب الذوبان في الماء (1.3g تذوب  $100cm^3$  ماء)، ولذلك يترسب.

(b) فاعل يرموينزين (PhBr) مع فلز Li في مذيب ثنائي إيثيل إيثر الجاف:



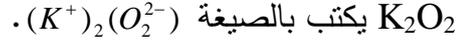
(c) أذب فلز Li في سائل  $NH_3$  الجاف فينتكون  $(Li^+e^-(solv))$  الذي يتحول إلى  $LiNH_2$  عند إضافة مركب لفلز انتقالي كعامل حفاز (catalyst) أي:



بدلاً عن ذلك أمرر غاز  $\text{NH}_3$  الجاف خلال محلول  $\text{PhLi}$  ( $\text{NH}_3$ )



3.5 الجملة (d) غير صحيحة: البوتاسيوم له أقصى حالة تأكسد +1 و



3.6 بما أن جميع الأملاح من النوع  $\text{M}^+\text{Br}^-$ ، فإن طاقة الشبكة البلورية

تتناقص بازدياد أنصاف الأقطار الأيونية (المربع 3.1)، وعليه المركب

$\text{CsBr}$  متوقع أن يكون له أدنى طاقة شبكة بلورية وبالتالي أدنى درجة

انصهار.



$$3.8 \text{ (a) } \frac{r^+}{r^-} = \frac{149}{220} = 0.68 \text{ مما يجعل التنبؤ بتركيب NaCl.}$$

$$\text{(b) } \frac{r^+}{r^-} = \frac{102}{220} = 0.46 \text{ مما يجعل التنبؤ بتركيب NaCl.}$$

$$\text{(c) } \frac{r^+}{r^-} = \frac{74}{218} = 0.34 \text{ مما يجعل التنبؤ بتركيب سفالرايت (ZnS).}$$

## الباب الرابع

4.1 (a) صفر بحكم التعريف؛ (b) +2 (يحتوي على  $\text{C}_2^{2-}$ ، أيون إيثاينايد

"Ethyne anion" ؛ (c) +2 (ليجندات  $\text{H}_2\text{O}$  محايدة).

4.2 (a) Ba ؛ (b) Be ؛ (c) Mg.

4.3 تحلل ملح ما يؤدي لتكوين مركب جديد بطاقة شبكة بلورية عالية بالنسبة

للملحين  $\text{BeCO}_3$  و  $\text{BeSO}_4$  المركب الجديد الناتج من التحلل هو

$\text{BeO}$  وفيه أيونان بشحنتين لكل منهما؛ علاوة على حجمها الصغير،

مما يجعل له طاقة شبكة بلورية عالية جداً الأمر الذي يسبب دفع

التفاعل إلى التحلل (في نفس الوقت يحد اتجاه التفاعل في اتجاه

التحلل بسبب الزيادة في الإنتروبي "entropy" بما أن هناك ناتج في

طور الغاز قد تكوّن).

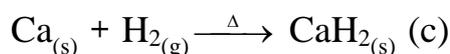
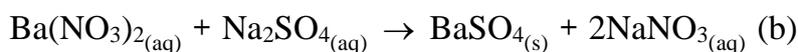
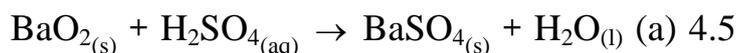
4.4 عند تكوين النتريد من الفلز وعنصر نيتروجين ( $\text{N}_2$ )، يجب أنت يؤخذ في

الاعتبار عاملين ديناميكيين حراريين هما: الرابطة القوية  $\text{N}\equiv\text{N}$  التي

يجب كسرها وطاقة الشبكة البلورية لملاح النتريد المتكون. بالنسبة لطاقة

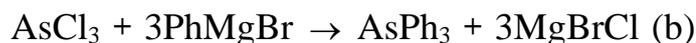
الشبكة البلورية (المربع 3.1) تكون عند أقصاها لدى الأيونات الصغيرة

وبشحنة عالية. جميع نتريدات فلزات المجموعة 2 موجودة لأن طاقات الشبكة البلورية للمركبات  $M_3N_2$  كبيرة جداً. بالنسبة لليثيوم فإن الحجم الصغير لأيون  $Li^+$  يثبت (أي يجعله مستقراً). المركب  $Li_3N$ ، لكن بالنسبة لكاتيونات أخرى أكبر حجماً في المجموعة 1 تكون طاقة الشبكة البلورية أقل ولذلك تكون المركبات  $M_3N$  أقل استقراراً. في حقيقة الأمر اتضح من الحسابات التي أجريت أن المركب  $Na_3N$  من المفروض أن يكون مستقراً بالرغم من عدم الاستطاعة على حصوله.



4.6 (a) أضف كاشف جرنارد إلى الرابطة  $C=O$ ، ثم حمض. هناك عدة

احتمالات، مثال:



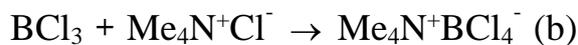
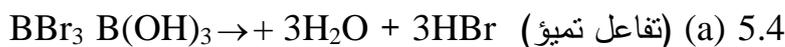
## الباب الخامس

5.1  $TiCl_4$  ؛  $AlCl_3$  ؛  $B_4Cl_4$

5.2 (a) B ؛ (b) Al ؛ (c) B (لا يمكن أن يتكون  $BF_5^{2-}$ ) ؛

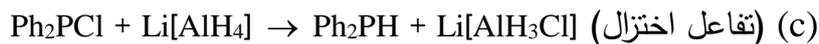
(d) Ga ؛ (e) Tl.

5.3 (a) أنظر إلى الجزء 5.1 ؛ (b) أنظر إلى الجزء 4.3.



(تكوين مركب إضافة "Adduct"، حامض لويس هو  $BCl_3$ ، وقاعدة

لويس  $Cl^-$ )



5.5 تميل فلوريدات الكثير من العناصر ليكون لها درجات انصهار عالية لأن

لها قدر كبير من الخاصية الأيونية مقارنة بالهاليدات الأخرى لنفس

العنصر. المركب  $AlF_3$  صلب بوليمري مبني من ثمانية الأوجه

$AlF_6$  محتوية على جسور  $Al-F-Al$ . نقيضاً لذلك بروميد الألمنيوم

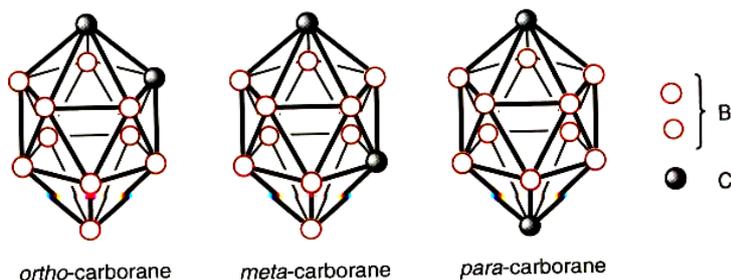
مادة جزيئية هي  $Al_2Br_6$ . القوة الجاذبة بين جزيئاته نسبياً ضعيفة

ولذلك تكون درجة انصهاره منخفضة ويذوب في مذيب البنزين ذي القطبية المنخفضة.

5.6 (a) كل من  $B_2H_6$  و  $BCl_3$  يعتبر شكلياً مركباً مفتقراً للإلكترونات (لديه أقل من ثمانية إلكترونات). ؛ (b)  $BF_3 \rightarrow H_3N$ .

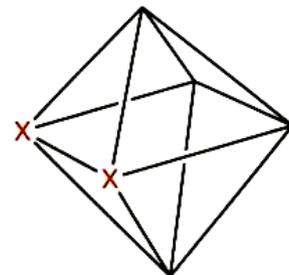
5.7 (a)  $[B_6H_6]^{2-}$ . مجموع عدد الإلكترونات =  $2 + 1 \times 6 \times 3 \times 6 = 26$  (الشحنة) ؛ يطرح منها  $2 \times 6$  إلكترونات لوحدة BH فتكون النتيجة 14 إلكترونات أي 7 SEP؛ التركيب مبني على أساس ثماني الأوجه؛ بما أن هناك 6 ذرات B فيكون التركيب closo؛ (أنظر الشكل 5.11).

(b)  $B_{10}C_2H_{12}$ . مجموع عدد الإلكترونات =  $(3 \times 10) + (B) (4 \times 2) + (C) + (H) (1 \times 12) = 50$  إلكترونات؛ يطرح منها  $(2 \times 12)$  إلكترونات  $4BH$  و  $2CH = 26$  إلكترونات أي 13 SEP؛ فالتركيب يقوم على أساس عديد الأوجه بـ 12 ركناً هو Icosahedron (الشكل 5.2). بما أن هناك 12 من ذرات B و C  $(2+10)$  فيكون التركيب نوع closo. يحتمل أن يكون للنواتج ثلاث أيسومرات؛ هيئة para بذرتي كربون متباعدتين بقدر المستطاع هي في الواقع الأكثر استقراراً:



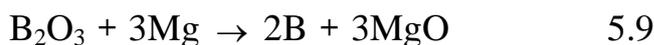
الأيسومرات: أورثو ومتا وبارا  
للكاربوران  $B_{10}C_2H_{12}$  دون  
إظهار ذرات H ذلك من أجل  
التوضيح.

(c)  $B_4H_{10}$ . مجموع عدد الإلكترونات =  $(1 \times 10) + (3 \times 4) = 22$ ،  
يطرح  $(2 \times 4)$  إلكترونات لوحدة BH فيكون الناتج 14 إلكترونات، أي 7  
SEP؛ إذن التركيب مشتق من ثماني الأوجه هناك 4 ذرات B، عليه  
غياب ركنين وبالتالي التركيب نوع عنقود أراكنو *arachno* cluster ؛  
إلا أن قواعد واد لا تدل على أي من الأركان يتعرف على غيابها، لكن  
الواقع يقول أن التركيب هو بغياب ركنين متجاورين.



ثماني الأوجه موضحاً موقعي  
الركنين الغائبين (X) في  
 $B_4H_{10}$

5.8 يتمدوب أيون  $Al^{3+}$  في المحلول مكوناً المعقد  $[Al(H_2O)_6]^{3+}$ . نسبة  
لكثافة الشحنة العالية للأيون يحدث تميؤ لخفض الشحنة ذلك بتحويل  
ليجند  $H_2O$  المتناسق مع الألومنيوم إلى أنيون  $OH^-$  ليتناسق مع  
الألمنيوم وينطلق بروتون  $H^+$  (الذي يجعل المحلول حمضياً). لأيون  
 $Tl^+$  كثافة شحنة أقل بكثير فهو إذن أقل شدة في عملية التمذوب  
وليس هناك قوة دافعة تدفع تفاعل التميؤ.



5.10 قارن المسألة المحلولة (5.5).

$$+ (-1273) + 4(-286) - 2(-189) = -2637 KJmol^{-1} \quad (a)$$

$$H_{\Delta} = (-598)$$

مولان من  $LiBH_4$  بكتلة 43.6g، وعليه الطاقة المتوفرة

$$-60.5 KJg^{-1}$$



$$H_{\Delta} = 4(-1273) + 10(-286) - 2(+66) = -7828 KJmol^{-1}$$

مولان من  $B_4H_4$  بكتلة 53.2g، وعليه الطاقة المتوفرة  $-147 KJg^{-1}$ .



$$H_{\Delta} = 5(-1273) + 7(-286) - (+32) = -8335 KJmol^{-1}$$

بناءً عليه حرق واحد جرام من  $B_4H_{10}$  ينتج الطاقة الأكثر. مقارنة بالهيدروجين (إنثالين التكوين  $\Delta H_f^\circ$  للماء  $-286KJmol^{-1}$  هذا لاحتراق مول واحد هيدروجين أي جرامين من  $H_2$ ) مقارنة بالهيدروجين الذي ينتج  $-143KJg^{-1}$ ، نجد أن  $B_4H_{10}$  مصدر مفيد جداً للطاقة.

## الباب السادس

6.1 (a) +4 ؛ (b) +2 ؛ (c) +2 ؛ (d) +3 (الرابطة Pb - Pb لا تساهم في حالة الأكسدة).

6.2 (a) Si ؛ (b) C ؛ (c) Pb ؛ (d) C.

6.3 أكاسيد الكربون غازية بـ  $C=O$  ربط  $p\pi - p\pi$ ، أكاسيد السليكون

وأنيونات الأوكسي تغطي فيهم البوليمرية، بروابط منفردة قوية  $Si-O$ .

هاليدات الكربون مستقرة تجاه التميؤ؛ هاليدات السليكون تنمياً بسرعة

وتسلك بمثابة أحماض لويس، مكونة مركبات إضافة مع قواعد لويس،

بعدد تناسق 5 أو 6 (الكربون بتناسق محدد رباعي). مركبات الكربون

ذوات السلسلة الطويلة عادية من حيث العدد ومستقرة (المركبات

العضوية)، وغالباً بربط مزدوج  $C=C$  وربط ثلاثي  $C \equiv C$  ؛ أما

مركبات السليكون بالسلاسل الطويلة أقل عدداً ومن النادر أن نجد

مركبات بربط مزدوج  $Si=Si$  وربط ثلاثي  $Si=Si$ .

6.4 نزولاً أسفل المجموعة يتزايد حجم الذرة E ولذلك تصير الرابطة E-H

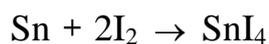
تدريجياً أضعف وبالتالي تصبح المركبات أقل استقراراً باعتبار التحلل

إلى عناصرها.

6.5 (a) أنظر إلى الجزء 6.1 ؛ (b) الجزء 6.2.1 ؛ (c) الجزء 6.2.1 ؛ (d)

الجزء 6.5.2.

6.6 (a) يؤكسد اليود  $I_2$  القصدير إلى حالة الأكسدة IV معطياً  $SnI_4$



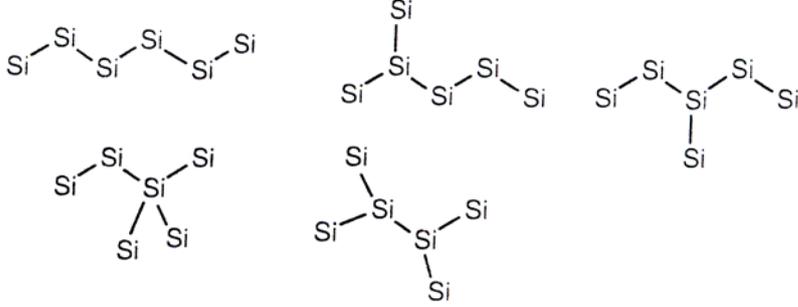
(b) (تفاعل تميؤ)  $B_2C + 4H_2O \rightarrow CH_4 + 2Be(OH)_2$

(c) لا تفاعل  $CCl_4 + H_2O \rightarrow$

روابط C-Cl في  $CCl_4$  مستقرة من الناحية الحركية.

(d)  $Et_2SiCl_2 + Li[AlH_4] \rightarrow Et_2SiH_2 + Li[AlH_2Cl_2]$

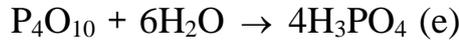
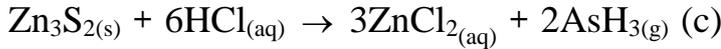
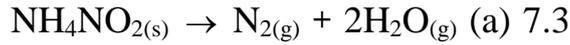
6.7 كما في حالة جيرمان "Germane" في المسألة المحلوة (6.3) حدوث مختلف الأيسومرات بالسلسلة المتفرعة محتمل.



### الباب السابع

7.1 (a) -2؛ (b) +5؛ (c) +5؛ (d) +1؛ (e) خامس أكسيد الفسفور (P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) هو في الحقيقة P<sub>4</sub>O<sub>10</sub> إذن حالة الأكسدة +5.

7.2 (a) N؛ (b) P؛ (c) N؛ (d) Bi.



7.4 درجة غليان NH<sub>3</sub> أكبر مما عليه من المتوقع في حالة تمديد (مجاراة وتمشياً مع درجات الغليان لهايدريدات أخرى) بسبب الربط الهيدروجيني القوي N-H...N.

7.5 باستخدام VSEPR يكون للجزيئات 3 أزواج إلكترونية على ذرة N المركزية، ورابطة مزدوجة (مع O)، وزوج إلكتروني وحيد وزوج إلكتروني رابط مع X. نسبة الكثافة الإلكترونية الأكبر للرابطة المزدوجة وقرب الزوج الإلكتروني لنواة النتروجين يكون الطرد بينهما أكبر، ولذلك لابد أن تنقص الزاوية X-N-O من الزاوية المنتظمة 120° المتوقعة بين ثلاث أزواج رابطة، إلا أن الفلور كهروسالب بشدة وعليه ينقص الحيز المحتل بالقرب من N من قبل الزوج الرابط N-F ولذلك تنقص بقدر أكثر الزاوية F-N-O.

7.6 بالنسبة للرابط الثلاثية P=P كي تكون مستقرة مقارنة بثلاث روابط منفردة P-P، لا بد أن تكون طاقة الربط لـ P≡P على الأقل ثلاث أضعاف الرابطة الأحادية P≡P إلا أن الأمر ليس كذلك؛ بالمثل الرابطة المزدوجة P=P أقل طاقة من رابطتين أحاديتين P-P ولذلك الرابط P=P والرابط P≡P غير مستقرتين مقارنة بالروابط الأحادية P-P.

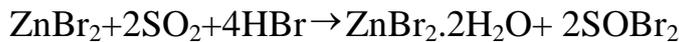
## الباب الثامن

8.1 (a) -2 ؛ (b) +2 ؛ (c) +6 ؛ (d) +5 ؛ (e) -1.

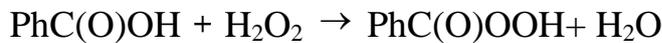
8.2 (a) O ؛ (b) Te ؛ (c) Se ؛ (d) O ؛ (e) Po.

8.3 العنصر نفسه (الجزء 8.2.2)، عديد الكبريتيدات  $S_n^{2-}$  (الجزء 8.3.5)، الأحماض عديدة ثيونك "Potythionic acids"  $[O_3S-S_n-SO_3]^{4-}$  (الجزء 8.7.1).

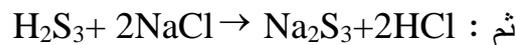
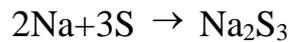
8.4 (a) سخن الملح الهايدراتي  $ZnBr_2$  في فائض ثنائي بروميد أو أكسيد الكبريت (بروميد ثيونايل)  $SOBr_2$ .



(b) فاعل حامض بنزويك مع بيروكسيد الهيدروجين

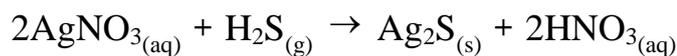


(c) فاعل الكبريت مع فلز صوديوم، يحضر ذلك بأحسن طريقة أن يذاب الصوديوم في سائل الأمونيا (أنظر الجزء 3.6)؛ ثم تضاف الكمية التتاسبية الكيميائية من الكبريت:

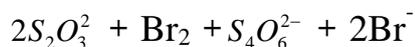


8.5  $AlS_2$  ؛ (a) بما أن هذا سيكون مركباً لألمنيوم (IV) (مع أيوني  $S^{2-}$ ) أو ألومنيوم (II) (مع أيوني واحد  $S^{2-}$ ). ألمنيوم (III) هي حالة الأكسدة الوحيدة المستقرة. كل من  $CaS$  و  $BaS$  يحتوي على أيون  $S^{2-}$ .  $CS_2$  هي المادة الجزيئية المستقرة (مثيلة لـ  $CO_2$ ) وأما  $K_2S_2$  فتحتوي على أيون  $S_2^{2-}$  (الذي يوجد أيضاً في المعادن مثل البايريت "Pyrite". أما المركب  $FeS_2$ ، الذي يعرف تاريخياً بـ "Fool's gold" [أي ذهب المغفلين] نسبة لمظهره الفلزي الذي يعتقده الغافل ذهباً.

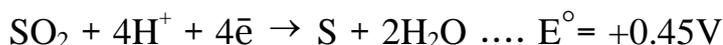
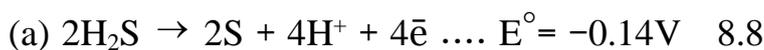
8.6 (a) يتكون راسباً أسود من المركب  $Ag_2S$ .



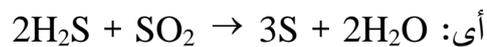
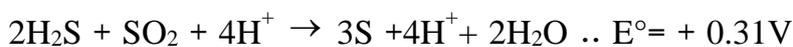
(b) يحدث تفاعل أكسدة/ اختزال.



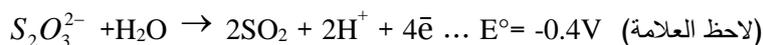
وعليه يختلف لون اليروم البرتقالي المحمر.



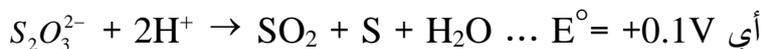
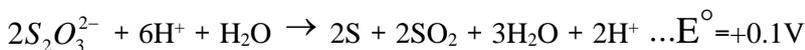
بالجمع نحصل:



وقيمة  $E^\circ$  بالعلامة + إذا سيستمر التفاعل.



بالجمع:



مادام قيمة  $E^\circ$  بالعلامة + سيحدث التفاعل تحت الظروف القياسية مع

الأخذ في الاعتبار أن التغيير في التركيز يؤثر في قيم  $E^\circ$  الثيوكبريتات

غير مستقرة في المحلول الحمضي.

## الباب التاسع

9.1 (a) +7، (b) +3؛ Cl؛ -1؛ F؛ (c) +1؛ (d) +5؛ (e) +1.

9.2 (a) Cl؛ (b) I؛ (c) F؛ (d) Br.

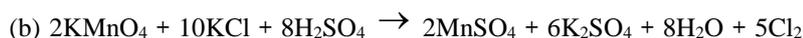
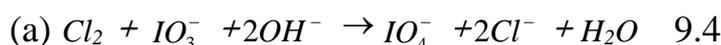
9.3 نزولاً أسفل المجموعة من Cl إلى Br إلى I :

(a) تزداد إنتالبي التبخر لأن الجزيئات الأثقل تمتلك مزيد من القوى فيما

بينها.

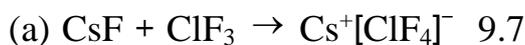
(b) تنقص طاقة الربط في الجزيء  $X_2$  نسبة للتطابق الأضعف بين أوربتالات p- الكبيرة المنتشرة فراغياً في اليود مقارنة بالكلور نزولاً من Cl إلى Br إلى I: (a) تزداد.

(c) يتناقص جهد التأين الأول نزولاً أسفل المجموعة لأن إلكترون التكافؤ المطلوب تأينه يكون أكثر بعداً من النواه: نصف القطر الذري.  
(d) يزداد نصف القطر الذري.



9.5 يستطيع  $BrF_5$  أن يمنح أنيون فلوريد  $F^-$  إلى  $AsF_5$  (هو متقبل قوي للفلوريد)، معطياً بذلك أيوني  $AsF_6^-$  و  $BrF_4^+$  الذين يوصلان الكهرباء.

9.6  $BiCl_3$  و  $SiCl_4$  و  $PCl_5$  جميعهم يتميأون بسرعة لأن هناك مسار طاقة منخفضة تجاه التميؤ يتضمن تناسق الماء مع الذرة المركزية، بينما  $CCl_4$  و  $SF_6$  مستقران تجاه التميؤ لأن ذرتي C و S محجوبتان في مهاجمة جزئ الماء الداخل. في نفس الوقت ذرة C ليس لديها أوربتالات حتى تدخل في تأثير متبادل مع جزيء الماء.



9.8 أمثلة أخرى لمركبات جزيئية تتأين في الحالة الصلبة:



9.9 بالإمكان اختزال عنصر At إلى أنيون  $At^-$  باستخدام عامل مختزل ومخلوط بأنيون  $I^-$ . وعند إضافة أيون  $Ag^+$  يترسب  $AgI$  الذي لا يذوب في محلول أمونيا المائي المركز. وبافتراض نفس السلوك للأستاتين كاليود سيحتوي الراسب  $AgI$  على At المشع.

9.10 رسم لويس عن طريق النقاط لـ  $I_3^-$ :

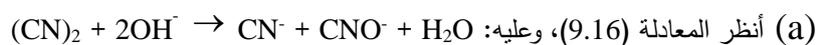


Lewis dot diagram for  $I_3^-$

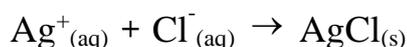
I: اعتبر الذرة المركزية بـ 7 إلكترونات تكافؤ. أضف إلكترونين. I: لرابطتي بي زائد إلكترون للشحنة السالبة، يكون I: العدد 10 إلكترونات أي 5 أزواج إلكترونية. بناءً عليه I: يشق الشكل من ثنائي الهرم المثلي tbp بوجود أزواج إلكترونية وحيدة استوائية. توجد ذرتان I مرتبطتين مع الذرة المركزية في الموقعين القطبيين وبالتالي يكون الأيون الأيون خطياً (الشكل 9.8).

تذكر من الجزء 1.4.5 أن الأزواج الإلكترونية الوحيدة في ثنائي الهرم المثلي تفضل الموقعين القطبيين.

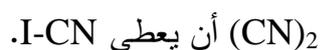
9.11 قارن بكميا الكيانات متعلقة بالكلور تحت نفس الظروف:



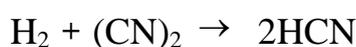
(b) المتكون هو المركب الراسب صعب الذوبان AgCN مثيلاً للتفاعل:



(c) خليط من  $I_2$  و  $Cl_2$  يعطي الهالوجين المتداخل (أو الهالوجين المختلط) ICl (الجزء 9.7.1)، وعليه المتوقع التفاعل بين  $I_2$  و

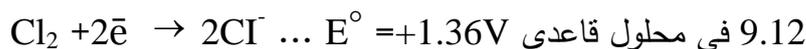


(d) بما أن التفاعل بين  $Cl_2$  و  $H_2$  يعطي HCl فالمتوقع أن يعطي



(e)  $Cl_2$  مؤكسد قوي مكوناً لأنيونات  $Cl^-$ ؛ عليه يتوقع من  $(CN)_2$  أن

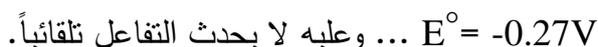
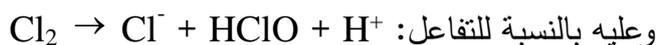
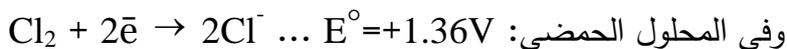
يسلك شبيهاً لذلك معطياً أيونات  $CN^-$ .



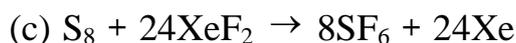
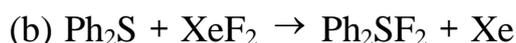
(لاحظ العلامة)



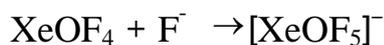
إذن التفاعل يحدث تلقائياً في المحلول القاعدي في الظروف القياسية.



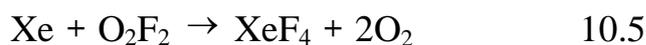
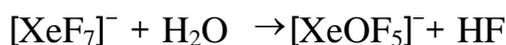
### الباب العاشر



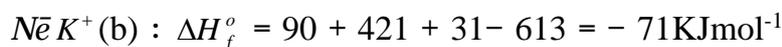
(b) في حالة إضافة  $\text{F}^-$  إلى  $\text{XeOF}_4$  :



أو عند التميؤ لـ  $[\text{XeF}_7]^-$  :



10.6 مستقيماً من الطريقة في المسألة المحلولة (10.1)



وعليه نيونيد البوتاسيوم قد يكون مستقراً، إلا أن زينونيد السيزيوم

(إنثالي التكوين موجبة) من المحتمل أن يكون غير مستقر.



زائداً إلكترون (من الشحنة السالبة) مما يعطي مجموع 14 إلكترونات

أي 7 أزواج إلكترونية. هنا بالإمكان تبني 7 تراكيب أي أشكال

(أنظر الشكل 1.6). الأنيون  $[\text{XeF}_5]^-$  يتبنى شكل ثنائي الهرم

بالنسبة لـ 10.4 (a) أرجع إلى:

J.C.P. Sanders and G.J.

Schrobilgen, J.Chem Soc.,  
Chem Commun. 1989, 1576.

أما بالنسبة لـ 10.4 (b) قارن التميؤ لـ

A. Eliern الجزء 10.5 أنظر  
and K. Seppelt, Angew. Chem.  
Int. Ed. Engl., 1995, 34, 1586.

راجع المرجع

O. Christe, E, C, Curtis D. A.

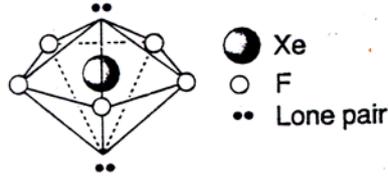
Dixon. H. P. Mercier. J. C. P.

Sanders and G. J. Schrobilgen.

J. Am. Chem. Soc.

1991, 113, 3351.

الخماسي "Pentagonal bipyramidal" وبهذا يسمح لزوجين إلكترونيين وحيدتين أن يحتلا موقعين بأبعد ما يمكن من بعضهما:



Structure of  $[XeF_5]^-$   
تركيب  $[XeF_5]^-$ .

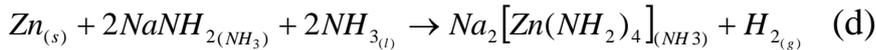
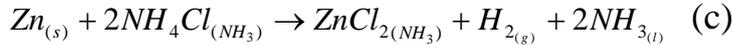
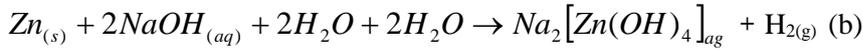
7 إلكترونات تكافؤ، زائداً 2 لرابطيني  $\sigma$ -Cl ل (b)

مع Xe ناقصاً إلكترون بسبب الشحنة الموجبة معطياً 8 إلكترونات، أي 4 أزواج إلكترونية. لـ Cl زوجين إلكترونين رابطين ولذلك فلتركيب مثلي "Bent" وقد ثبت عملياً أن زاوية الربط Xe-Cl-Xe حوالي  $117^\circ$ .

## الباب الحادي عشر

11.1 (a) +2 ؛ (b) +2 ؛ (c) +1 ؛ (d) +2.

11.2 (a) Hg ؛ (b) Hg ؛ (c) Zn.



11.4 العناصر الفلزية عند أسفل الجانب اليميني من كتلة p- :

As و Sb و Bi و Sn و Pb.

11.5 (a) الاستقرار الشديد لـ HgS وفي نفس الوقت كونه صلب صعب

الذوبان يقود أيون  $Hg_2^{2+}$  ليتفاعل تفاعلاً تجزئياً:



(b) بما أن كربونات أيونات الفلزات بالشحنة +2 غير ذائبة فيترسب



## الباب الثاني عشر

12.1 العبارة: تفاعل تكثف "Condensation reaction" تعني أبعاد جزيء

صغير ( $H_2O$ ،  $HCl$ ، إلخ) من كيانين هو بمثابة المولود منهما ويوصف كل منهما بالأصل "Precursor". في تكوين عديد الفوسفات يسخن حامض فوسفوريك أو أنيونات هيدروجين فوسفات ( $H_2PO_4^-$  أو  $HPO_4^{2-}$ ) فتنتج رابطة P-O-P.

12.2 أنيون رباعي متاسليكات يحتوي على 4 ذرات Si (tetra) وهو حلقي؛ تمثله بطريقة الإطار هو نفس تمثيل أنيون رباعي متافوسفات "tetrametaphosphate anion"  $[P_4O_{12}]^{4-}$  (الشكل 12.2)

12.3 في تركيب بايروكسين الوحدة المتكررة مبنية على أساس مجموعة  $-SiO_3$  لهذه أوكسجينتين طرفيتين (كل واحدة منهما تحمل شحنة سالبة) وذرة واحدة أوكسجين جسرية (ليس لها شحنة)، وعليه الصيغة الصحيحة  $(SiO_3^{2-})_n$ .

الوحدة المتكررة  $(SiO_3^{2-})_n$

12.4 (a) هذه الأيونات تقع عند الحد 10%. في الفرق بين نصفي القطر الأيونيين ولذلك من المتوقع أن يتبادلا.  
(b) لا ،  $Ba^{2+}$  بدرجة من الكبر حجماً حيث لا يتمكن بكفاءة أن يبدل أيون  $Ca^{2+}$ .

12.5 في التالك "talc" تتكون الصحائف فقط من Si و O ويوجد "ساندوتشين" من مثل هذه الصحائف مع كاتيونات  $Mg^{2+}$ ؛ ويكون الربط بين الساندوتشات ضعيف، ولذلك التالك معدن لين. في المايكا بعض ذرات Si تبدل بذرات Al زائداً كاتيونات بتكافؤ أحادي. الإحلال

الحادث (بين  $M^+ + Al^{3+}$ ) مع  $Si^{4+}$  يعني أن طبقات سليكات ألومينية "Aluminosilicate" تأخذ شحنة سالبة، وتقع كاتيونات  $M^+$  بين الساندوتشات. المسئول من ربط هذه الساندوتشات مع بعضها رطباً أشد هو التأثيرات الأيونية المتداخلة، وعليه نجد أن معدن المايكا أفسى من معدن التالك، إلا أن تفككه مايزال في هيئة صحائف (رقائق) رقيقة.

12.6 راجع الجزئين 8.5.1 و 8.5.2.

12.7 (a) يعطي هذا عويد (سايلوكسان) مبني على الوحدة المتكررة  $[Me(Et)Si-O-]$ . المركب  $Et_3SiCl$  يُكوّن المجموعة الطرفية للسلسله "Chain-terminating group"، ويكون تركيب البوليمر كالاتي:

(b) هذا يعطي عديد فوسفازين الذي يحتوي على الوحدة المتكررة:

## المراجع والإطلاع الإضافي

لاحظ أن المراجع مرقمة وأعطى الإطلاع الإضافي دون ترقيم، وقد تم تضمين كل ذلك لمن يرغب في الإطلاع باللغة الإنجليزية.

### الباب الأول

1. R. J. Gillespie. Chem. Soc. Rev. 1992, 21, 59.
2. H. A. Bent. J. Chem. Educ., 1960, 37, 616; Chem. Rev., 1961, 61, 275;  
J. E. Huheey. E. A. Keiter and R. L. Keiter. Inorganic Chemistry. 4<sup>th</sup> edn., HarperCollins. New York, 1993.

M. J. Winter, Chemical Bonding, Oxford University Press, Oxford. 1994. Electron domains and the VSEPR model of molecular geometry. R. J. Gillespie and E. A. Robinson. Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 1996, 35, 495.

Multiple bonds and the VSEPR model, R. J. Gillespie, J. Chem., Educ., 1992, 69, 116.

Lewis structures, formal charge and oxidation numbers, J. E. Packer and S.

D. Woodgate, J. Chem Educ. 1991, 68, 456.

Teaching a model for writing Lewis structures. J. Q. Pardo. J. Chem. Educ. 1989, 66, 456.

### الباب الثاني

1. Z. Xie R. Bau and C. A. Reed, Inorg. Chem 1995, 34, 5403.
2. M. C. R. Symons, Chem, Br., 1989, 491.

Very Strong Hydrogen Bonds, "J. Emsley, Chem. Soc., 1980, 9, 91.

### الباب الثالث

1. K. Moock and K. Spelt, Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 1989, 28, 1676.

Alkali and Alkaline Earth Metal Cryptates, "D. Parker, in Adv. Inorg. Chem. Radio chem, 1983, 27, 1.

Electrides, negatively charged metal ions and related phenomena, J. L. Dye Prog. Inorg. Chem., 1984, 32, 327.

#### الباب الرابع

1. F. Bickelhaupt, J. Organomet. Chem., 1994, 475, 1.

Strontium- a neglected element, J. W. Nicholson and L.R. Pierce, Educ. Chem., 1995, May, 74.

To be or not to Be-the story of beryllium toxicity, D. N. Skilleter, Chem. Br., 1990, 26.

Beryllium Coordination Chemistry., C.Y. Yong and J. D. Woollins, Coord. Chem. Rev., 1994, 130, 243.

#### الباب الخامس

1. C.R Pulham, A. J. Downs. M.J. Goode, D. W. H. Rankin and H. E. Robertson, J. Am. Chem. Soc., 1991, 113, 5149.

Boranes and Metalloboranes: Structure, Bonding and Reactivity. C. E. Housecroft., Ellis Horwood, Chichester, 1990.

Chemistry of Aluminum, Gallium, Indium and Thallium, ed. A. J. Downs, Blackie, London. 1993.

Advances in Thallium Aqueous Solution Chemistry, J. Glaser, Adv. Inorg Chem., 1995, 43. 1.

Organoelement Compounds with Al-Al, Ga-Ga and In-In Bonds. W.Uhi Angew. Chem., Int. Ed Engl. 1993,32, 1386.

Chemistry of the polyhedral boron halides and the diboron tetrahalides, J. A. Morrison, Chem. Rev. 1991, 91.35.

Taking stock: the astonishing development of boron hydride cluster chemistry, N. N. Greenwood, Chem. Soc. Rev., 1992. 21. 49.

The Hydrides of Aluminium, Gallium, Indium and thallium a re-evaluation, A. J. Downs and C. R. Pulham. Chem, Soc. Rev., 1994. 23. 175.

The Hunting of the gallium hydrides. A. J. Downs and C. R. Pulham, Adv. Inorg. Chem. 1994, 41. 171.

The Metallic Face of Boron. T. P. Fehlner. Adv. Inorg. Chem. 1990. 35 199.

#### الباب السادس

1. H. W. Kroto. Chem. Br., September 1996, 32; H. W. Kroto, Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 1992, 31, 111.
2. R. Csuk, B. I. Glanzer and A. Furstner, Adv. Organomet. Chem., 1988, 28, 85.
3. T. Tsumuraya, S. A. Batcheller and S. Masamune, Anew. Chem., Int. Ed. Engl., 1991, 30, 902
4. M. Sturmann, W. Saak, H. Marsmann and M. Weidenbruch, Anew. Chem., Int. Ed. Engl., 1999, 38, 187.
5. E. W. Abel, Educ. Chem., 1992, 46.

Buckminsterfullerenes, ed. W. E. Billups. And M. A. Ciufolini, VCH Weinheim, 1993.

#### الباب السابع

1. K. O. Christe, W. W. Wilson, J. A. Sheehy and J. A. Boatz. Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 1999, 38, 2004.
2. H. Hartl, Angew. Chem., Int. Ed. Engl., 1995. 34. 2637.
3. A. R. Butler, Chem. Br., 1990, 419; A. R. Butler and D. L. H. Williams, Chem. Soc. Rev., 1993. 22. 233; R. J. P. Williams. Chem. Soc. Rev., 1996. 25, 77.
4. J. Clade, F. Frick and M. Jansen, Adv. Inorg. Chem., 1994. 41. 327.
5. I. Tornieporth-Oetting and T. Klapötke, Angew. Chem., Int. Ed. Engl., 1990, 29. 677.

The Structures of the Group 15 element(III) Halides and Halogenoanions, G. A. Fisher and N. C. Norman, Adv. Inorg. Chem., 1994, 41, 233.

Recent Developments in the Chemistry of Covalent Azides, T. M. Klapötke, Chem. Ber. IRecueil, 1997, 130, 443.

The Chemistry of Diphosphenes and their Heavy Congeners: Synthesis, Structure and Reactivity, L. Weber, Chem. Rev., 1992, 92. 1839.

The nitrogen Fluorides and Some related Compounds, H. J. Emeléus, J. M. Shreeve and R. D. Verma. *Adv. Inorg. Chem.*, 1989, 33, 139.

Covalent inorganic Azides. 1. C. Tornieporth-Oetting and T. M. Klapötke, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 1995, 34, 511.

Nitric Oxide - Some Old and New Perspectives, E. W. Ainscough and A. M. Brodie, *J. Chem. Educ.*, 1995, 686.

#### الباب الثامن

1. K. I. Gobbato, M. F. Klapdor, D. Mootz, W. Poll, S. E. Ulic, H. Willner and H. Oberhammer, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 1995, 34, 2244.
2. M. Laing, *Educ. Chem.*, 1993, 140.

Stratospheric Ozone Depletion by Chlorofluorocarbons. (Nobel lecture), F. S. Rowland, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 1996, 35, 1786; Polar Ozone Depletion (Nobel lecture), M. J. Molina, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 1996, 35, 1778.  
The True Allotropes of Sulfur, G. Rayner-Canham and J. Kettle, *Educ. Chem.*, March 1991, 49.  
Thiosulfate, S. W. Dhawale, *J Chem. Educ.*, 1993, 70, 12. Developments in Chalcogen-halide Chemistry, B. Krebs and F. P. Ahlers, *Adv. Inorg. Chem.*, 1990, 35, 235.

#### الباب التاسع

1. A. Rehr and M. Jansen, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 1991, 30, 1510; A. Rehr and M. Jansen, *Inorg. Chem.*, 1992, 31, 4740.
2. H. Grothe and H. Willner, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 1994, 33, 1482.
3. T. R. Gilson, W. Levason, J. S. Ogden, M. D. Spicer and N. A. Young, *J. Am. Chem. Soc.*, 1992, 114, 5469; D. Leopold and K. Seppelt, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 1994, 33, 975.
4. W. Levason, J. S. Ogden, M. D. Spicer, M. Webster and N. A. Young, *J. Am. Chem. Soc.*, 1989, 111, 6210.

Bromine oxides. K. Seppelt, *Acc. Chem. Res.*, 1997, 30, 111.

## الباب العاشر

1. J. H. Holloway, Chem. Br., 1987, 658: P. Laszlo and G. J. Schrobilgen, Angew. Chem., Int. Ed., 1988, 27, 479.
2. G. H. Purser. J. Chem. Educ., 1988, 65, 119.
3. J. D. Lee and T. E. Edmonds, Educ. Chem., 1991, 152.
4. F.O. Sladky, P. A. Bulliner and N. Bartlett, J. Chem. Soc (A), 1969, 2179.
5. N. Bartlett. Proc. Chem. Soc., 1962, 218.
6. T. Drews and K. Seppelt, Angew. Chem., Int. Ed. Engl, 1997, 36, 273.
- 7 W. Koch, J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1989, 215.
8. H. J. Frohn, T. Schroer and G. Henkel. Angew. Chem, Int. Ed. Engl, 1999, 38, 2554.

Recent Advances in Noble Gas Chemistry, J. H. Holloway and E. G. Hope. Adv. Inorg. Chem., 1999, 46, 51.

Twenty-five years of Noble gas Chemistry. J. H. Holloway, Chern. Br. 1987, 658.

A Noble cause, G. M. R. Grant, Chem. Br., 1994, 388.

## الباب الحادي عشر

1. M. Kaupp. M. Dolg, H. Stoll and H. G. von Schnering. Inorg. Chem. 1994, 33, 2122

## الباب الثاني عشر

Polymers and the Periodic Table: Recent Developments in Inorganic Polymer Science, 1. Manners Angew Chem, Int. Ed. Engl. 1996, 35 1602.

Main-group- based rings and polymers, D. P. Gates and I. Manners, J, Chem.. Soc., Dalton Tans., 1997, 2525.

Inorganic polymers, N. H. Ray, Academic Press, New York 1978.

Zeolite Molecular Sieves, B. M. lowe, Educ. Chem. 1992, January, 15.

# Further Reading

## General Inorganic Chemistry

- F. A. Cotton, G. Wilkinson, C. A. Murillo and M. Bochmann, *Advanced Inorganic chemistry*, 6th edn., Wiley-Interscience, New York, 1999.
- K. M. Mackay, R. A. Mackay and W. Henderson, *Introduction to Modern Inorganic Chemistry*, 5th edn., Blackie, London, 1996.
- D. F. Shriver and P. W. Atkins, *Inorganic Chemistry*, 3rd edn., Oxford University Press. Oxford. 1999.
- J. E. Huheey, E. A. Keiter and R. L. Keiter, *Inorganic Chemistry*. 4th edn.. Harper Collins,. New York. 1993.
- C. E. Housecroft and E. C. Constable, *Chemistry - An Integrated Approach*. Longman. Harlow. UK, 1997,
- J. D. Lee. *Concise Inorganic Chemistry*. 5th edn.. Chapman & Hall, London, 1997.
- N .N. Greenwood and A. Earnshaw. *Chemistry of the Elements*, 2<sup>nd</sup> edn. Butterworth-Heinemann. Oxford. 1997.
- D. M. P. Mingos. *Essentials of Inorganic Chemistry*. Oxford University Press, Oxford, 1995.
- D. W. Smith. *Inorganic Substances*, Cambridge University Press, Cambridge. 1990.

## Multi-volume Reference Series

- Encyclopedia of Inorganic Chemistry*. ed. R. B. King. Wiley, New York, 1994.
- Comprehensive Inorganic Chemistry*. ed. J. C. Bailar. H. J. Emeléus. R. S. Nyholm and A. F. Trotman-Dickenson, Pergamon Press. Oxford, 1974.
- Comprehensive Coordination Chemistry*. ed. G. Wilkinson, R. D. Gillard and J. A. McCleverty. Pergamon Press. Oxford. 1987.

## مراجع متنوعة

- G. Aylward and T. Findlay. SI Chemical Data. 4th edn., Wiley, Brisbane. 1998.
- J. Ernsley, The Elements. Clarendon Press. Oxford. 1989.
- J. D. Woollins, Inorganic Experiments, VCH. Weinheim, 1995.

### **Main Group Chemistry**

- A. G. Massey, Main Group Chemistry, Ellis Horwood, Chichester, 1990.
- C. E. Housecroft, Cluster Molecules of the p-Block Elements, Oxford University Press, Oxford. 1994.
- J. D. Woollins, Non-metal Rings, Cages and Clusters, Wiley, Chichester, 1988.

### **Solid-state Chemistry (includes silicate materials)**

- U. Muller, Inorganic Structural Chemistry, Wiley. Chichester, 1993. A. F. Wells, Structural Inorganic Chemistry, 5th edn., Oxford University Press, Oxford, 1984.
- D. M. Adams, Inorganic Solids, Wiley, New York. 1974.
- M. T. Weller, Inorganic Materials Chemistry. Oxford University Press, Oxford, 1994.

### **Organometallic Chemistry**

- C. Elschenbroich and A. Salzer, Organometallics. VCH, Weinheim, 1989.
- Comprehensive Organometallic Chemistry, ed. G. Wilkinson, F. G. A. Stone and E. W. Abel, Pergamon, Oxford, 1982; Comprehensive Organometallic Chemistry II, ed. G. Wilkinson, F. G. A. Stone and E. W. Abel, Elsevier, Oxford, 1995.

### **Periodicity and the Periodic Table**

D. M. P. Mingos, *Essential Trends in Inorganic Chemistry*,  
Oxford University Press, Oxford, 1998.

N. C. Norman, *Periodicity: and the s- and p-Block Elements*,  
Oxford University Press, Oxford, 1997.

### **Industrial Chemistry**

T. W. Swaddle, *Inorganic chemistry: An Industrial and  
Environmental Perspective*, Academic Press, San Diego,  
1997.

W. Buchner, R. Schiebs, G. Winter and K. H. Büchel,  
*Industrial Inorganic Chemistry*, VCH Weinheim 1989.

## الدليل "Index"

(أ)		
Acids		أحماض
sulfur		الكبريت
Oxy-		أوكسي
Group <u>15</u> (Nitrogen)		المجموعة <u>15</u> (للنتروجين)
Group <u>15</u> (Phosphorous)		المجموعة <u>15</u> (للفسفور)
Group <u>16</u>		المجموعة <u>16</u>
Group <u>17</u> (Halagens)		المجموعة <u>17</u> (الهالوجينات)
Argon		أرجون
Astatine		أستاتين
Acetylides		أستايلايدات
Oxides		أكاسيد
Amphitricha		أمفوتورية
Silicon		سليكون
Phosphorus		فسفور
Group <u>1</u>		المجموعة <u>1</u>
Group <u>2</u>		المجموعة <u>2</u>
Group <u>13</u>		المجموعة <u>13</u>
Group <u>14</u>		المجموعة <u>14</u>
Group <u>15</u>		المجموعة <u>15</u>
Group <u>16</u>		المجموعة <u>16</u>
Group <u>17</u>		المجموعة <u>17</u>
Group <u>18</u>		المجموعة <u>18</u>
Electron affinity		ألفة إلكترونية
Aluminum		ألومنيوم
Ammonia		أمونيا
Shape / bonding to		الشكل / الربط بـ
So went properties		خواص كيميائية

synthesis		تخليق
Antimony		انتمون
Indium		أنديوم
Oxy anion		أنيونات أوكسي
Chalcogenide		شالكوجينيد
Carbonate		كربونات
nitrogen		النتروجينية
Molecular orbital		أوربتال جزيئي
NO/NO <sup>+</sup>		NO/NO <sup>+</sup>
dioxygen species		كيان O <sub>2</sub>
Orbital theory		نظرية
Ozone		أوزون
Oxygen		أوكسجين
Carbon monoxide complexes		معقدات أول أوكسيد الكربون
Sulfur halides		هاليدات الكبريت
(ب)		
Barium		باريوم
Bromine		بروم
Proton		بروتون
Beryllium		بريليوم
similarity with aluminum		التشابه مع الألمنيوم
Chloride		كلوريد
Bismuth		بزموت
Potassium		بوتاسيوم
Boron		بورون
occurance		وجوده
Borates		بورات
Brazines		بورازينات
Boranes		بورانات

Borides		برويدات
Polonium		بولونيوم
Peroxides		بيروكسيدات
hydrogen		الهيدروجين
(ت)		
Inert pair effect		تأثير الزوج الإلكتروني الخامل
Talc		تالك
Retile structure		تركيب الورتايل
Tritium		تريتيوم
Disproportionation reaction		تفاعل تجزيئي
Tellurium		تلوريوم
Hybridization, . atomic orbitals		تهجين أوربتالات ذرية
(ث)		
Thalium		ثاليوم
Thiosulfate		ثيركبريتات
(ج)		
Galium		جاليوم
Graphite		جرافيت
Ionization energy		جهد التأين
Redox potentials		جهود ردكسية
alkali metals		لفلزات الأقلء
halogen acids/anions		أحماض هالوجينية / أنيونات
Germanium		جيرمانيوم
(ح)		
Lewis acid / base		حامض / قاعدة لويس
Sulfuric acid		حامض الكبريتيك
Nitric acid		حامض النتريك
(خ)		
Zinc		خارصين

(د)		
Born – Haber cycle		دورة بورن - هابر
Deuterium		ديوتيريوم
(ر)		
Radon		رادون
Tetrathionate		رباعي تيونات
Hydrogen bonding		ربط هيدروجيني
fluoride		فلوريد الهيدروجين
Lead		رصاص
Rubidium		روبيديوم
(ز)		
Mercury		زئبق
Arsenic		زرنيخ
Xenon		زينون
oxygen compounds		مركبات أوكسجين
(س)		
Electronegativity		سالبيه الكهربية
effect on bond angles		التأثير على زوايا الروابط
Strontium		سنترونشيوم
Sphalerite structure		سفالارايت، التركيب
Silicates		سليكات
Silicides		سليكايدات
Silicon		سليكون
Silicones		سليكونات
Caesium		سيزيوم
structure		تركيب
(ش)		
Sgalcogens		شالكوجينات
anions		أنيونات

cautions		كاتيونات
Body centered cubic lattice		شبكة بلورية مركزية الجسم
(ص)		
Allotropes		صور متآصلة
carbon		للكربون
Sodium		صوديوم
(ط)		
Hydration energy/ion		طاقة الإماهة / أيون
Lattice energy		طاقة الشبكة البلورية
(ع)		
Polymorphs		عديد الأشكال
Polyphosphates		عديد فوسفات
Polyphosphazines		عديد فوسفازينات
Polyiodides		عديد يوديدان
Diagonal relationship		علاقة القطرية
Beryllium and aluminum		بريليوم وألمنيوم
Lithium and magnesium		ليثيوم وماغنسيوم
(غ)		
Noble gases		غازات نبيلة
VSEPR		فيسبر
Phosphorus		فسفور
Buckminster fullerenes		فلرينات بكمنستر
Alkali metals		فلزات الألقاء
Fluorine		فلور
chemistry		كيمياء
Fluorite, structure		فلورايت - تركيب
Hydrogen fluoride		فلوريد الهيدروجين
Oxygen fluorides		فلوريدات الأوكسجين
Fullerenes		فلورينات

Xenon fluorides		فلوريدات زينون
Phosphides		فوسفيدات
Wurtzite structure		فيرسايت، تركيب
(ق)		
Bent's rule		قاعدة بنت
Radius ratio rule		قاعدة نسبة نصف القطر
Tin		قصدير
Wade's rules		قواعد واد
(ك)		
Cadmium		كادميوم
Calcium		كالسيوم
Sulfides		كبريتيدات
group <u>15</u>		المجموعة <u>15</u>
nitrogen		نتروجين
Catenation		كتينة
Group <u>16</u> compounds		مركبات المجموعة <u>16</u>
Group <u>14</u>		هاليدات المجموعة <u>14</u>
Krypton		كريتون
Carbides		كربيدات
calcium – structure		كالسيوم
Cathrates		كلاثرات
Chlorine		كلور
Sodium chloride structure		كلوريد الصوديوم، التركيب
Grignard reagents		كواشف جرنارد
(ل)		
Lithium		ليثيوم
Crown ether ligands		ليجندات للإيثر التاجي
Cryptand ligands		ليجندات كريبتاند

(م)		
Water		ماء
hydrogen bonding in		الربط الهيدروجيني في
shape		شكل
Diamond		ماس
Magnesium		ماغنيسيوم
Organometallic compounds		مركبات عضوفلزية
Complexes		معقدات
alkali metals		فلزات الألقلاء
Group <u>2</u> metals		فلزات المجموعة <u>2</u>
Group <u>13</u> metals		فلزات المجموعة <u>13</u>
zinc, cadmium and mercury		خارصين، كادميوم وزئبق
Trends in properties – chlorides		ميلول في الخواص – كلوريدات
(ن)		
Nitrogen		نتروجين
high energy species		كيان بطاقة عالية
Nitrides		نتريدات
Neon		نيون
(هـ)		
Halogens		هالوجينات
pseudohalogens		كاذبة
interhalogens		مختلطة
Halides		هاليدات
hydrogen		الهيدروجين
aluminum		ألومنيوم
boron		بورون
alkali metals		فلزات ألقلاء
Group <u>2</u> metals		مجموعة <u>2</u>
Group <u>13</u> metals		مجموعة <u>13</u>

Group <u>14</u> metals		مجموعة <u>14</u>
Silicon		سليكون
Group <u>15</u> metals		مجموعة <u>15</u>
Phosphorus		فسفور
Group <u>16</u>		مجموعة <u>16</u>
sulfur		الكبريت
Hydroxonium		هايدركسونيوم
Hydrides		هايدريدات
alkali metal		فلز ألقاء
aluminum		ألومنيوم
boron		بورون
galium		جاليوم
covalent		تساهمي
Group <u>2</u> metal		فلز مجموعة <u>2</u>
Group <u>15</u> elements		عناصر المجموعة <u>14</u>
Group <u>16</u> elements		عناصر المجموعة <u>16</u>
ionic		أيونية
metallic		فلزية
trends in properties		مبول في الخواص
helium		هيليوم
(ي)		
Iodine		يود