

الباب التاسع المجموعة الثامنة

الباب التاسع

" المجموعة الثامنة "

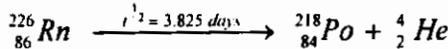
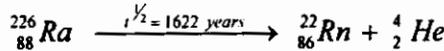
عناصر المجموعة الثامنة (الغازات الخاملة)

الرادون	الزينون	الكريبتون	الأرجون	النيون	الهيليوم	
Rn	Xe	Kr	Ar	Ne	He	الرمز
$6s^2.6p^6$	$6s^2.6p^6$	$5s^2.5p^6$	$4s^2.4p^6$	$3s^2.3p^6$	$1s^2$	المدار الخارجي
6×10^{18}	9×10^{-6}	1.1×10^{-4}	0.93	1.8×10^{-3}	5.2×10^{-4}	النسبة المئوية بالجو
-	0.22	0.20	0.19	0.16	0.12	نصف قطر الذرة
+1040	+1170	+1350	+1520	+2080	+2370	طاقة التأين الأول
-	5.897	3.749	1.784	0.900	0.179	الكثافة
-71	-112	-157	-189	-249	-	درجة الانصهار
-62	108	-152	-186	-246	-269	درجة الغليان

مقدمة :-

نجد أن جميع عناصر الغازات النبيلة توجد في الجو، وأكثرها وجودًا هو الأرجون الذي يوجد بكميات ضئيلة ويوجد الهيليوم عادةً مصاحبًا للمواد الباعثة لجسيمات α مثل حجر بجلند **Pitchblende** (الذي يحتوي على اليورانيوم) ، إذ أن جسيمات α تكتسب الإلكترونات من الغازات الجوية لتكوين غاز الهيليوم .

والرادون هو ناتج التحول الإشعاعي للراديوم وله ثلاثة نظائر هي ^{219}Rn و ^{220}Rn و ^{222}Rn والتي هي نفسها نشطة إشعاعياً، حيث تتحلل إلى عنصر البولونيوم . وأكثر النظائر استقراراً للرادون هو ^{222}Rn ذو عمر النصف الذي يساوي 3.825 يوماً . كما يلي :



الخواص العامة :

باستثناء الهيليوم ، الذي لديه إلكترونان فقط يملآن المستوى الكمي الرئيسي الأول ، أي $1s^2$ فإن للغازات النبيلة تركيباً إلكترونياً خارجياً مستقرًا وهو ns^2np^6 . وإنه بسبب هذه المستويات الخارجية الممتلئة

بالإلكترونات ، يكون للغازات النبيلة ميل قليل لتكوين روابط كيميائية ، ويكون لها أيضا طاقات تأين عالية للغاية .

كما إن الصفات الفيزيائية لهذه العناصر تبين بصورة عامة ترابطاً منتظماً ينجسم مع ازدياد الكتلة الذرية النسبية . وهذه العناصر أحادية الذرة وتكون ذرات تميل لأن تكون الأكبر (بمقارنة أنصاف الأقطار التساهمية) وذلك في دوراتها الخاصة .

وإن التأثير المتبادل بين ذرات هذه الغازات هو في حدة الأدنى ، كما أن إسالتها صعبة ، وهذه صفات تنعكس من خلال مدى درجة الحرارة القصير لحالتها السائلة وكذلك تنعكس من حقيقة أن لها درجات غليان أقل بكثير من درجات غليان مركبات ذات كتل جزيئية مقارنة .

وفي الواقع ، إن القوى المتبادلة بين الذرات هي من الصفر بحيث لا يمكن جعل الهيليوم بحالة صلبة عند الضغط الجوي العادي . وهو يسال عند درجة حرارة 268.97 - درجة مئوية (4.18 درجة مطلقة) ويملك كمائل عادي عند تبريده إلى درجة حرارة 270.97 - درجة مئوية (2.18 درجة مطلقة) وعند هذه الدرجة الحرارية يتحول إلى سائل يملك الغاز (سائل خارق) يسمى بالهيليوم II .

ولهذا السائل الفريد صفات فريدة وهو ذو أهمية في أعمال البحث التي تجري في درجات حرارية منخفضة. وله توصيل حراري تعادل $600-800$ مرة من توصيل النحاس ، و ذو لزوجة تعادل $1/1000$ من لزوجة غاز الهيدروجين ، و ذو قابلية غريبة في الجريان نحو الجهة العليا من جدران الإناء الذي يحتويه. وفي

الحالة الصلبة تتبني غازات النيون والأركون والكربتون والزينون تتبني تركيب الشكل المكعبي ذي الرص المحكم .

استعمالات الغازات الخاملة :-

تستعمل الغازات الأخف في هذه المجموعة بصورة واسعة في أنابيب التفريغ حيث أن ألوانها المميزة تجعلها مهمة بصورة خاصة في الإشارات الملونة. كما تستعمل بطريقة مشابهة في الأنابيب الضوئية المتوهجة المستعملة في إضاءة الطرق والشوارع، وفي حالة النيون الذي له صفات اختراق الضباب ويستعمل كثيراً في أعمال الطيران .

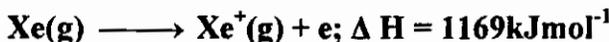
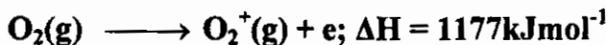
ويجد الهيليوم استعمالاً في المفاعلات النووية التي تبرد بواسطة الغازات حيث يعمل كجسم خامل، وكذلك لا يصبح نشطاً إشعاعياً. يستعمل مزيج الأوكسجين والهيليوم من قبل الغواصين، حيث أن للهيليوم صفة تميزه عن النايتروجين بكونه لا يمتص بسهولة في التيار الدموي. والاستعمال الرئيسي للأركون هو في تكوينه جواً خاملاً في أعمال اللحام التي تتطلب منع حصول التأكسد كما في لحام الألمنيوم مثلاً .

تحضير مركبات الغازات النبيلة :-

إن المركبات الوحيدة المعروفة للغازات النبيلة، حتى السنوات القليلة الماضية، كانت مركبات قفسية فمثلاً، أمكن تكوين مركبات مائية للغازات النبيلة الأثقل مثل $Xe.6H_2O$ (الصيغة الوضعية التقريبية) ، أمكن تكوينها عند تصلب الماء في جو من الغاز النبيل ، وفي حالة الغازات الأخف يحدث تكوين مثل هذه المركبات فقط تحت ظروف من الضغط الكبير. وينشأ موقف مشابه عند تسليط

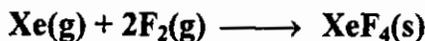
ضغط (10 إلى 40 ضغط جوي) على محلول مائي للكويترول (-1.4-benzene diol) في جو من الارجون، أو الكربتون، أو الزينون، حيث تتكون بلورات قفصية مستقرة تتفق مع الصيغة الوضعية 3quinol:1noble gas (3 جزئيات من الكونيول إلى جزئية واحدة من الغاز النبيل) .

وبدأ إنتاج مركبات غازات نبيلة موثوقة منذ الاكتشاف الذي قام به من بارتلت N.Bartlett، الذي استفاد من ملاحظة كون المركب PtF_6 عاملاً مؤكسداً قوياً يستطيع أن يحول الأوكسجين الجزيئي إلى المركب الأيوني $O_2^+[PtF_6]^-$ ، وذكر أنه بسبب تشابه طاقة التأين الأولى للأوكسجين والزينون كما يلي :



ولقد سلك الزينون طريقاً مشابهاً. في عام 1962 ، قام بارتلت بتفاعل بخار المادة PtF_6 ذي اللون الأحمر الغامق مع الزينون عديم اللون وحصل على مسحوق أصفر اعتقد بأنه $Xe^+[PtF_6]^-$ ، ولكن فيما بعد وجد بأنه يحتوي على مزيج من الفلوريدات المعقدة للزينون .

ومنذ هذا الاكتشاف الأول ، فقد حصل على ثلاثة فلوريدات للزينون وهي XeF_2 و XeF_4 و XeF_6 وذلك بواسطة التخليق المباشر للعناصر، عند 400 م° لمدة ساعة في إناء من النيكل ثم تبرد بسرعة على أن نأخذ حجم واحد من الزينون مع خمسة كما يلي :



وتبين أن طاقة التأين الأقل للرادون مقارنة بطاقة تأين الزينون، يجب، على أساس هذا المعيار، أن تجعل مركبات الرادون أسهل تحضيراً، ولكن بسبب قصر عمر نصف الرادون النشط إشعاعياً، لم يتحقق تحضير مركباته تجريبياً، باستثناء مركب فلوريد واحد فقط لم يعرف تركيبه .

وبسبب طاقات التأين الأعلى للغازات الأخف، فإن تكوين مركبات تتضمن هذه العناصر يكون صعباً جداً، والمركبان الوحيدان اللذان لهما أهمية هما KrF_2 و KrF_4 .

ولهذا فإن كيمياء الغازات النبيلة هي كيمياء الزينون لدرجة كبيرة، وقد أمكن في الوقت الحاضر فصل عدد كبير من مركباته تشير إلى حالات تأكسد ما بين 2 إلى 8 .

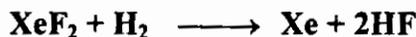
وفي جميع مركباته المعروفة جيداً، وجد أن الزينون يرتبط دائماً إما بواحد أو بكلا العنصرين نوا الكهروسالبية الأكبر، وهما الفلور والأكسجين .

كيمياء مركبات الزينون :

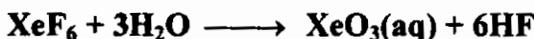
الفلوريدات XeF_2 و XeF_4 و XeF_6 :

هذه الفلوريدات الثلاثة هي الأفضل تشخيصاً وتمييزاً لمركبات الزينون. وجميعها توجد بشكل مواد صلبة بيضاء أو عديمة اللون عند الدرجات الحرارية العادية ولكن فوق درجة حرارة 42 مئوية فإن XeF_6 ذو لسان أصفر شاحب، سنصهر عند درجة حرارة 46 مئوية ليكون سائلاً أصفر وبخاراً .

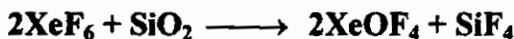
وجميع الفلوريدات الثلاثة تختزل بواسطة الهيدروجين، معطية الغاز النبيل وفلوريد الهيدروجين، مثل ما يلي :



ويحدث لها مع الماء تحلل مائي سريع، ولكن بينما ثنائي الفلوريد يعطي الأوكسجين والزينون وأيونات الفلوريد ، فإن XeF_4 و XeF_6 يكونان XeO_3 بعد التبخر، مثل ما يلي :



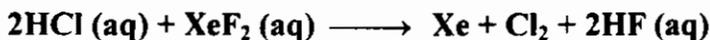
ومن بين الفلوريدات الثلاثة ، يعتبر XeF_6 هو الأكثر فعالية إلى حد بعيد. وهو يكون مع أوكسيد السليكون (IV) المركب زينون أوكسي رباعي فلوريد، XeOF_4 ، وهو سائل متطاير عديم اللون. كما يلي :



ثلاثي أوكسيد الزينون:

إن ثلاثي أوكسيد الزينون هو مركب صلب غير متطاير وعديم اللون وهو مادة حساسة ومتفجرة خطيرة. لكن ، محلولاً مائياً منها هو ذو استقرار مقبول ويسلك كحامض أحادي قاعدية ضعيف، مثل محاليل بقية مركبات الزينون ، وكعامل مؤكسد ، يحرر الكلور من الكلوريدات ، والبروم من البروميديات ، ...الخ، جنباً إلى جنب مع عنصر الزينون. وإذا جعل المحلول قاعدياً قوياً، تتكون الأيونات $[\text{HxeO}_4]^-$ غير مستقر ويتجزأ لا نسبياً ببطء :

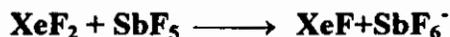
ومركبات XeF_6 , XeF_4 , XeF_2 عديمة اللون متبلرة ولكنها نشطة جدًا وصلبة وهي من أقوى العوامل المؤكسدة المعروفة حتى الآن في كلاً من الوسط الحمضي أو القاعدي وفي كلا الحالتين XeF_2 اختزال إلى Xe مثل ما يلي :



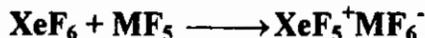
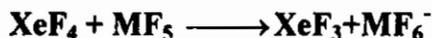
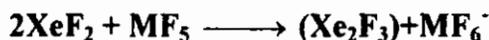
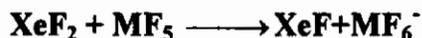
والفلوريدات تتفاعل مع الهيدروجين وتتحلل لتعطي غاز الزينون وحامض فلوريد الهيدروجين كما يلي :



بينما تتفاعل فلوريدات الزينون مع أحماض لويس لتكون فلوريدات الزينون الكاتيونية كما يلي :



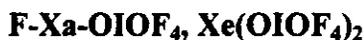
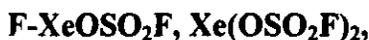
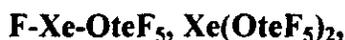
ويمكن القول أن فلوريدات الزينون هي مركبات مانحة للفور وتعطي مترابكات أيونية تساهمية في نفس الوقت بنسب مختلفة. كما يتضح من المعادلات التالية :



حيث أن $M = \text{As, Sb, Ir, I}$ وفي كل الحالات كاتيون فلوريد الزينون يكون مصاحب بقنطرة F^- مع الأنيون .

2- مع الأكسجين :

غالبًا ما تكون المجموعات التي تكون روابط زينون - أكسجين أحادية التكافؤ مثل ($-\text{OSO}_2\text{F}$, $-\text{OteF}_5$, $-\text{OIOF}_4$) ولها كهروسالبية عالية جدًا وتقترب من كهروسالبية الفلور بالإضافة أنها ناتجة من أحماض مثل (HOSO_2F , HOTeF_5 , HOIOF_4) ويمكن الحصول على هذه المركبات يتفاعل XeF_2 مع الحامض المناسب بنسبة 1:1 أو 1:2 وهي كما يلي :



أما أكسيد الزينون XeO_3 (كادة متفجرة ، لونها أبيض) فيمكن الحصول عليها من التحلل المائي لكلاً من XeF_4 أو XeF_6 حيث يتحلا بعنف مكونان XeO_3 كما يلي :



وتبين أن مركب ثالث أكسيد الزينون XeO_3 خطر للغاية حيث أنه يسبب انفجار شديد وممكنه في الوسط القاعدي مثل NaOH يعطي زينات الصوديوم .

حيث أن زينيات الصوديوم التي رقم تأكسد الزينون بها سداسي Xe(VI) يتحلل ببطء ليعطي بيرزينات الصوديوم التي رقم تأكسد الزينون بها ثماني Xe(VIII) كما يلي :



بيرزينات الصوديوم :



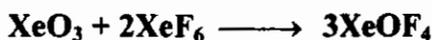
ومركب أكسي فلوريد الزينون XeOF_4 يمكن الحصول عليه بتفاعل كمية ضئيلة من الماء مع XeF_6 . كما يلي :



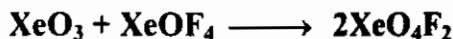
ويتكون هذا المركب أيضًا عندما يتفاعل XeF_6 مع الزجاج SiO_2 كما يلي :



وأيضًا يتفاعل XeF_6 مع XeO_3 كما يلي :

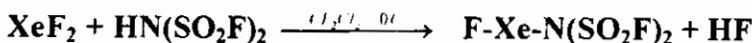


بينما مركب رباعي أكسي فلوريد الزينون XeO_4F_2 فيمكن الحصول عليه بتفاعل XeOF_4 مع XeO_3 كما يلي :



3- مع النيتروجين :

المركبات التي تحتوي على روابط الزينون - نيتروجين حضرت حديثًا ومنها $\text{F-Xe-N}(\text{SO}_2\text{F})_2$ وذلك بتفاعل XeF_2 مع $\text{HN}(\text{SO}_2\text{F})_2$ كما يلي :



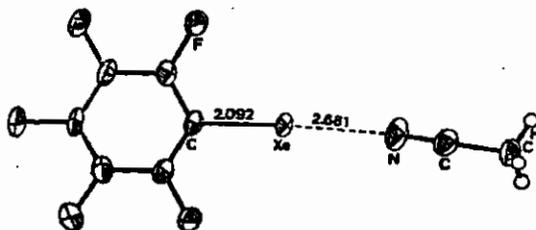
وهذا المركب صلب وقد تم إثبات المركب بصورة قاطعة عن طريق X-ray .

ويمكن تفاعل HCN مع $\text{XeF}^+\text{AsF}_6^-$ في حمض HF ليعطي مركب $\text{HCN-XeF}^+\text{AsF}_6^-$ حيث أن HCN يعتبر قاعدة لويس و XeF^+ يعتبر حامض لويس كما يلي :



4- مع الكربون :

محاولات عديدة تمت للحصول على مركبات تحتوي على روابط الزينون - كربون ولكنها باتت بالفشل وكانت محاولة الحصول على هذه المركبات هامة لأنه إذا اثبتنا وجود هذه الروابط فسوف يفتح مجالاً جديداً وهو مركبات الغازات النبيلة مع المركبات العضوية وقد تم حديثاً جداً الحصول على أول مركب يحتوي على رابطة الزينون - كربون وهو أيون $[\text{C}_6\text{F}_5\text{Xe}^+]$ وذلك بتفاعل XeF_2 مع $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ في وجود CH_3CN كمذيب .



" الأسئلة "

1- تكلم عن أفراد مجموعة الغازات الحاملة (النبيلة) من حيث:

- أ- المدار الأخير
ب- الكثافة
ج- درجة الانصهار
د- درجة الغليان

2- اشرح بالتفصيل الخواص العامة للغازات النبيلة .

3- وضح أهم إستعمالات الغازات الحاملة .

4- بين بالمعادلات أهم طرق تحضير مركبات الغازات النبيلة .

5- بين بالشرح والمعادلات فلوريدات الزينون .

6- أذكر أهم التفاعلات الخاصة لغاز الزينون مع الفلور .

7- وضح بالمعادلات كيف يمكن أن تتفاعل فلوريدات الزينون مع الهيدروجين .

8- اشرح بالمعادلات تفاعلات الأكسجين مع الزينون وما هي أهم المركبات الناتجة

9- هناك بعض المركبات التي تحتوي على روابط الزيتون - نيتروجين .

10- وضح بالرسم شكل المركب الذي يحتوي على رابطة الزينون - كربون .