

الباب التاسع

عناصر المجموعة السابعة

الباب التاسع

" عناصر المجموعة السابعة "

الصفات العامة للمجموعة :-

أن عناصر المجموعة السابعة المعروفة بالهالوجينات لها الترتيب الإلكتروني (ns^2, np^5) حيث يقل الكترونأ واحداً عن الترتيب الإلكتروني لأقرب غاز فيه لذا فأنها تميل إلى اكتساب هذا الاكترون وتكوين الأيونات السالبة X^- أو روابط تساهمية منفردة .

أن كيمياء العناصر الهالوجينية ذات طبيعة لا فلزية بحتة على الرغم من أن الاستاتين عنصر صلب نجد إن كيمياء هذه العناصر تتغير بازدياد العدد الذرى والوزن الذرى وأن القيم العالية لللفة الكيماوية والسلبية لهذه العناصر يوضح الميل لتكوين أيونات X^- كما أن زيادة حرارة للتكوين يفسر تكوين الروابط القوية فى الجزيئات ثنائية الفرة .

وعلى الرغم من قوة طاقات الروابط فإن هناك قوى تجاذب ضعيفة بين الجزيئات ، ويعود ذلك إلى قوى فاندرفال عالية كما هو متوقع بسبب زيادة عدد الإلكترونات لذا نجد أن درجات غليان هذه العناصر تزداد ابتداءً من الفلور إلى اليود وكذلك نجد أن كلاً من الفلور والكلور غازات أما البروم سائل واليود والامثانين عناصر صلبة كما فى الجدول التالى :

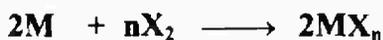
صفات الهالوجينات

اليود	البروم	الكلور	الفلور	الخاصية
53	35	17	9	العدد الذري
5s2Sp5	4s ² 4p ⁵	3s ² 3p ⁵	2s ² 2p ⁵	التوزيع الخارجي للإلكترونات
I ₂	Br ₂	Cl ₂	F ₂	القاتون الجزيئي
126.92	79.916	35.457	19.00	الوزن الجزيئي
127	79.81	35.37	19	عدداكتلة للنظائر الثابتة
4.93	3.4	1-9	1.3	كثافة الصلب g/cc
25.74	23.51	18.66	14.62	الحجم الجزيئي للصلب
114	-7.3	-102	-223	درجة الانصهار C
183	58.78	-34.6	-187	درجة الغليان
553	311	144	-121	الحرارة الحرجة
....	102	76.1	55	الضغط الحرج atomr
3.650	2.580	1.615	الحرارة الكامنة للانصهار
10.388	7.418	4.420	1.640	الحرارة البخارية
4.0	3.2	2.0	الثابت الداى الكترىك للصلب
0.00133(s)	0.210 (I)	0.010 (g)	قابلية الذوبان فى الماء .مول/لتر فى درجة 20 م
35.4	45.2	56.9	37.7	حرارة التفكك (التجزا)
10 ⁻¹	8 × 10 ⁻³	10 ⁻⁸	ثابت التجزا فى 1000
1.334	1.142	0.994	0.72	نصف قطر الرابطة التساهمية A
10.44	11.84	13.01	17.42	جهد التأين ev
3.2	3.53	3.75	4.13	العوز الالكترونى ev
2.5	2.8	3.0	4.0	الكهربائية السالبة
85.8	92.2	96.9	128	حرارة التميؤ لـ X ⁻

ووجد ان طاقات التأين عالية وبالطبع فإن جهد التأين يقل بزيادة العدد الذرى حيث تميل الالكترونات للافلات بسهولة كلما كبر حجم الذرة وإن الميل لتكوين أيونات موجبة ضعيف ومن جهة أخرى إن امكانية مشاركة الالكترونات وتكوين ذرات ذات استقطابية موجبة يعتمد على العناصر ذات السالبية العالية .

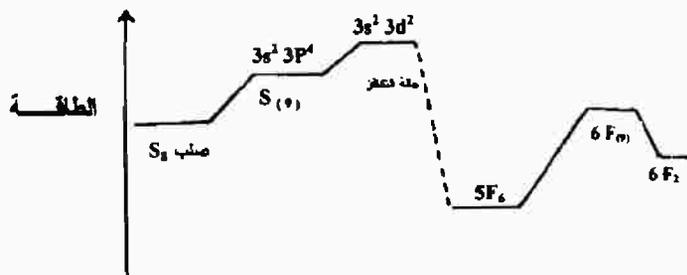
وكذلك فإن حالة التأكسد العالية فى الهالوجينات هى (-1) ولكن الهالوجينات فيما عدا الفلور تميل لتكوين حالات تأكسد +5,+3,+1,+7 . وذلك لكون الفلور هو أكثر العناصر سالبة وإن وجود حالة تأكسد موجبة يبدو غير ممكن .

وإن عنصر الفلور هو أكثر عناصر المجموعة فعالية ويعود ذلك إلى صغر حجم الفلور وزيادة السالبية وكذلك قلة طاقة تفكك الرابطة نظراً لقصر طول الرابطة F-F حيث إن فعالية الهالوجينات تظهر فى كون أكثر الفلزات تتحد مباشرة معها وخاصة مع الفلور وكذلك تتفاعل مع بعض اللافلزات .



وبطبيعة الحال إن فعالية الهالوجينات تقل بزيادة العدد الذرى ومعروف أن الفلور والكلور غالباً يؤكسدان الفلزات وبعض اللافلزات إلى حالات تأكسد عالية أكثر مما هو الحال فى البروم واليود . وكما يتضح فى المعادلات أعلاه أن الفلور والكلور يؤكسدان الفوسفور والزرنيخ وكذلك يؤكسدان النواتج إلى حالات تأكسد عالية عند تكوين AsF_6 ، PCl_5 ويتحول الكبريت عند اتحاده مع الفلور إلى SF_6 وإلى SCl_2 مع الكلور وإلى S_2Br_2 مع البروم .

ويمكن توضيح تكوين المركب SF_6 كما في الشكل التالي في ضوء التغيرات في الطاقة وإن الطاقة المتحررة عند تكوين SF_6 تكون عالية حيث الفلور يكون روابط أقوى مما هو في بقية الهالوجينات وطاقة تفكك الفلور هي أقل مما هو في بقية الهالوجينات وكذلك فإن هناك طاقة قصيرة في غلاف التكافؤ للكبريت .



تكوين SF_6 من الكبريت والفلور

ووجد إن الفلور أكثر صعوبة للتفكك من الكلور إلي ذرات وتكوين روابط ولذا فإنه يكون روابط ضعيفة مع الكبريت وإن الطاقة الموجودة هي غير كافية لتكوين جزيئة SCl_6 وعليه فإن مثل هذا المركب غير معروف كما إن الهالوجينات ذات الاعداد الذرية القليلة تؤكسد أيونات الهالوجينات الأخرى ذات الاعداد الذرية القليلة تؤكسد أيونات الهالوجينات الأخرى ذات الاعداد الذرية الأعلى.



وتتفاعل الهالوجينات مع الماء وإن سير التفاعل يوضح علاقة قوة الأكسدة بين الهالوجينات وزيادة العدد الذرى فيها .



وحيث E° لنصف التفاعل $F_2/2F^- = 2.87 \text{ V}$ فإن جهد التفاعل
الاختزال - اكسدة هو $+2.06$



وإن مقدار الجهد هذا مساوياً للطاقة المتحررة $\Delta G = -798$ Free Energy ونجد إن اتجاه التفاعل نحو اليمين وبذلك فإن الفلور يحرق الأوكسجين بينما فى حالة تفاعل اليود فإن التفاعل يسير بالاتجاه المعاكس وإن الأوكسجين المتحرر يؤكسد أيون اليوديد إلى اليود إن قيمة E° لنصف التفاعل I_2/I^- هى $+0.53$ وإن جهد تفاعل الأكسدة - اختزال للتفاعل



ونجد إن مقدار الطاقة الحرة المكافئة لهذا التغير $\Delta G = +105$ وهذا يوضح اتجاه سير التفاعل نحو اليسار . وإن العدد التناسقى للهالوجينات فى حالة التأكسد (1 -) هو واحد وفى بعض المركبات الفلزية التى تسلك كذرات جسمية حيث يكون العدد التناسقى (2) وفى بعض المركبات العنقودية **Cluster Compounds** لبعض ذرات الفلزات يكون أيون الهاليد جسور ثلاثية حيث العدد التناسقى للهالوجين يكون (3) .

وفى الفلوريدات الهاليدية مثل IF_7 , ClF_3 , ClF_5 , B_6F_5 وكذلك فى اوكسيدات الهاليدات مثل Cl_2O_7 , I_2O_5 حيث تكون حالات التأكسد الموجبة عالية الأعداد التناسقية تتراوح من 3 - 7 . إن قطبية الرابطة فى المركبات الهالوجينية توضح أهمية الشكل مثل ICl_2^+ فى ICl أو ICN^+ فى ICN وعموماً عندما ترتبط ذرة الهالوجين بذرة أكثر سالبية منها فإن الشحنة الموجبة جزئياً تظهر على ذرة الهالوجين .

ولا يوجد اياً من العناصر الهالوجينية فى الطبيعة بصورة حرة بسبب فعالية هذه العناصر . وإن جميع هذه العناصر توجد بحالة الجزيئة الثنائية المتجانسة من دون اى استقطابية كهربائية دائمة وفى حالة تكاتف هذه العناصر تظهر بين الجزيئات قوى فاندرفال الضعيفة . وكما يوجد أن درجات انصهار وغيان الهالوجينات تسولزى مسا يحصل فى الغازات النبيلة حيث تؤثر قوى فاندرفال التى تزداد بزيادة حجم الذرات وإن زيادة لون العناصر وكذلك زيادة تساهمة المركبات بزيادة الحجم يعود إلى التغير فى خطوط الامتصاص الالكترونى **Electron absorptim bards** إلى موجات طويلة فى طيف الامتصاص .

ويوجد عنصر الفلور بصورة واسعة فى الطبيعة وعلى شكل فلوريد الكالسيوم المعروف بالفلورسبار **Fluorspar** والكربولايت Na_3AlF_6 والفلورابتايت **thuorapatite** $\text{Ca} (\text{f}_1\text{a})_2 \cdot 3\text{Ca}_3 [\text{PO}_4]_2$. وإن عنصر الفلور على نلك اكثر انتشارا من الكلور فى الطبيعة ويحضر غاز الفلور ذو اللون المحضر من التحلل الكهربائى لأملاحه .

طرق تحضير عناصر المجموعة :-

يمكن باستخدام مزيج من فلوريد الهيدروجين **HF** غير الموصل للكهربائية وفلوريد البوتاسيوم اللامائى مما يعطى محاليل موصلة للكهربائية يمكن تحليلها كهربائياً والحصول على غاز الفلور فى درجة حرارة انصهار المزيج التى تتراوح بين - 70 $^{\circ}\text{C}$ و 100 $^{\circ}\text{C}$

تعليد كهربائى



ولقد وجد إن غاز الكلور يوجد فى الطبيعة على شكل كلوريد الصوديوم فى مياه البحار أو الممالح التى تكونت من تبخر مياه البحيرات الملحية . ويحضر الكلور فى الصناعة من التحلل الكهربائى لمحلول ملح الطعام .



ومن مساوية هذه الطريقة هو الحصول على هيدروكسيد الصوديوم مباشرة كما إن استعمال قطب زئبقى يؤدي إلى التلوث عند فقدان الزئبق ويمكن الحصول على غاز الكلور من اكسدة كلوريد الهيدروجين.



ولكى يتم التفاعل نحو اليمين ويصبح أكثر اقتصادياً تستعمل أكاسيد النيتروجين كعوامل مساعدة ويمكن كذلك بإزالة الماء الناتج بواسطة حامض الكبريتيك وفي تفاعل مماثل يمكن تحويل سير التفاعل نحو اليمين بإزالة الكلور وتحويله إلى ثنائي كلوريد الاثيلين.



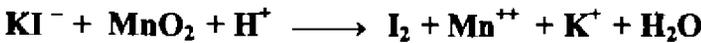
وتبين أن للكلور غاز اصفر مخضر يذوب باعتدال في الماء ويتفاعل معه وتتكون منه بلورات ريشيه هي هيدرات الكلور $\text{Cl}_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ عند امرار غاز في محاليل مخففة لكلوريد الكالسيوم عند درجة الصفر . كما إن عنصر البروم يوجد على شكل أملاح البروميدات للعناصر القلوية الترابية ويمكن الحصول على البروم من مياه البحار بطريقة الكلورة **Chlorination** حيث يتم اكسدة البروميد إلى البروم .



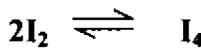
ويدفع البروم بواسطة تيار هواء إلى الخارج والبروم سائل كثيف أحمر غامق في درجة حرارة الغرفة ويذوب في الماء باعتدال ويمتزج مع المنقيات غير المستعطية مثل CS_2 ، CCl_4 وهو مثل الكلور يعطى الهيدريدات المتبلورة. ويوجد عنصر اليود في مياه البحار وعلى شكل يوديدات الكالسيوم والصوديوم كما وإن غالبية الاحياء البحرية تحتوي على نسبة عالية من اليود ويمكن الحصول على اليودتبقى طريقة تحضير البروم وذلك بطريقة اكسدة اليوديد .



ويحضر اليود فى المعمل كما هو الحال فى تحضير الكلور والبروم باستعمال عامل مؤكسد للأملاح الهالوجينية فى محيط حامضى .



والیود مادة صلبة ذات لمعان ولون أسود. يتسامى ليعطى غازاً بنفسجياً ويزوب بقلة فى الماء وكذلك يذوب فى المذيبات غير المستقطبة ليعطى محاليل بنفسجية حيث يتبلر اليود فى هذه المحاليل



وتكون محاليل اليود فى الهيدروكربونات غير المشبعة بنية اللون وكذلك فى سائل SO_2 والكحولات والكيوتونات وتكون بنية ذات لون وردى فى البنزين والعنصر الاخير هو الاستاتين وهو غير ثابت وعلى هذا الاساس جاءت تسميته من الكلمة الاغريقية **Astatme** أى غير ثابت . وقد تم معرفة نظيراً له تتكون من التحلل الاشعاعى لليورانيوم والثوريوم . إن اطول هذه النظائر عمراً هو ^{210}At 8.3 ساعة) إن النظير ^{211}At (عمر النصف 7.2 ساعة) يتكون من قصف البزموت المبرد ^{209}Bi بواسطة دقائق الفا .

ولقد تم معرفة بعض مركبات هذا العنصر من دراسات الماسبيكتروسكوبى. ومن هذه الفصائل HA^+ ، CH_3A^+ ورغم صعوبة الحصول على مركبات العنصر نظراً لقصر عمر النصف فإن أربع حالات تأكسد للاستاتين معروفة . وقد استخلص الاستاتين فى المذيبات العضوية حيث يمكن ترسيب بواسطة يوديد الفضة فى حالة التأكسد الخماسية وكذلك ظهرت حالات تأكسد ما بين



مركبات العناصر الهالوجينية :

المركبات الهيدروجينية للهالوجينات :-

تشمل مركبات الهيدروجين للهاليدات HX على فلوريد وكلوريد وبرومييد ويوريد الهيدروجين وهي غازات عديمة اللون في درجة حرارة الغرفة ويمكن تكثيف هذه الغازات لتعطي سوائل أو مواد صلبة في درجات الحرارة المنخفضة ومن أهم الصفات الفيزيائية لمركبات الهيدروجين الهالوجينية موضحة في الجدول التالي .

HI	HBr	HCl	HF	الصفة
-50.7	-86.9	114.8	83.1	درجة الانصهار °C
-35.4	-66.8	84.9	19.54	درجة الغليان °C
0.666	0.573	0.505	1.094	حرارة الانصهار في درجة الانصهار كيلو سعر / مول
2.7	2.1	1.18	0.991	الكثافة في درجة الغليان جم / مل
57	49	42	35	النوبان في الماء جم / 100 جم
95	93	92.6	10	التفكك الظاهري

إن جميع هاليدات الهيدروجين لها رائحة مهبجة وعلى الخصوص فإن فلوريد الهيدروجين سام ومثقل للجلد . وإن جميع هاليدات الهيدروجين تذوب في الماء لتعطي أحماض قوية فيما عدا فلوريد الهيدروجين فإن محلوله المائي حامضي ضعيف وبذلك فإن قوة الحامض تتغير كالاتي :-



إن قوة الرابطة الهيدروجين - هالوجين H - X تتغير كما يلي



ويمكن الحصول على هاليدات الهيدروجين من الاتحاد المباشر بين الهالوجين والهيدروجين :

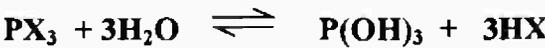


ولقد وجد أن التفاعل يختلف في كل حالة حسب نوع الهالوجين . حيث إن الفلور يتفاعل بشدة حتى عند عدم وجود الضوء بينما في حالة اليود فإن التفاعل يحتاج إلى عامل مساعد كالبلاتين وإن هذا التغير يعكس تدرج فعالية الهالوجينات وتغير العدد الذرى .

وتبين إن الطريقة الثانية التى يمكن الحصول على هاليدات الهيدروجين هو التفاعل مع بعض المركبات الهيدروجين لعناصر أقل فعالية من الهالوجينات مثل كبريتيد الهيدروجين الذى يعطى يوديد الهيدروجين عند معاملته مع اليود.



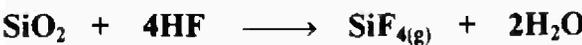
وإن تحلل هاليدات اللافلزات يعطى هاليدات الهيدروجين :



ويحضر فلوريد الهيدروجين HF من تفاعل الفلورسبار CaF_2 مع حامض الكبريتيك المركز :



ونظر لشدة الحامض وتفاعله مع الزجاج والسليكا :



فإنه يحفظ فى اوانى بلاستيكية

ويحضر كلوريد الهيدروجين تجارياً من مفاعلة كلوريد الصوديوم مع حامض الكبريتيك المركز ويمكن أن يعجل التفاعل بعوامل مساعدة :



كما إن قوة البروم واليود الاختزالية لا يمكن أن تستخدم نفس الطريقة السابقة للحصول على بروميد ويوديد الهيدروجين النقيين إذ إن حامض الكبريتيك يؤكسد الناتج إلى الهالوجين الحر :



ويمكن الحصول على يوديد أو بروميد الهيدروجين تفاعل الهاليدات مع حامض الاورثوفوسفوريك كما يلي :



ومن ملاحظة الجدول السابق يبدو إن فلوريد الهيدروجين يختلف عن بقية هاليدات الهيدروجين في نواحي عديدة منها ارتفاع درجات الغليان والانصهار عن بقية المركبات . ونرى أن قطبية الرابطة $\text{H} - \text{X}$ تترج كالاتى :-



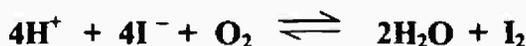
كما إن فلوريد الهيدروجين وحتى في الحالة الغازية يميل إلى التجمع في جزيئات كبيرة مثل H_6F_6 الاختلاف القطبية وهو في الحالة الصلبة يظهر المسلسلة نتيجة لتكون روابط هيدروجينية ويكون الحال في كلوريد الهيدروجين أيضاً كما يلي:



ولقد وجد أن القوة الاختزالية في هاليدات الهيدروجين كالاتي :



ويبدو إن فلوريد الهيدروجين أضعف هاليدات الهيدروجين بينما يكون يوديد الهيدروجين أقوى هاليدات الهيدروجين من حيث قوة الاختزال لذا فهو يتأكسد حتى في الحماض المخففة محمراً اليود .



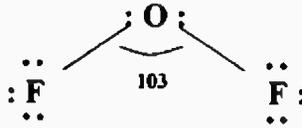
اكاسيد الهالوجينات :-

إن الجدول التالي يوضح أهم اكاسيد الهالوجينات حيث أن مركبات الفلور تعتبر فلوريدات للأوكسجين وذلك لأن الفلور أكثر سالبية من الأوكسجين . وبصورة عامة يمكن اعتبار اكاسيد الهالوجينات كلامانيات **Anhydrides** للحماض الأوكسجين ذات العلاقة .

المركب	درجة الانصهار	درجة الغليان	الشكل	X Pm O	زاوية الرابطة
OF ₂	49.4	127.9	منحني	140.5	103
O ₂ F ₂	119	216	-	-	-
O ₄ F ₂	82	-	-	-	-
Cl ₂ O	153	275	منحني	170	110
ClO ₂	214	283	منحني	149	118
Cl ₂ O ₄	156	317	-	-	-
Cl ₂ O ₆	277	476	-	-	-
Cl ₂ O ₄	182	354	-	-	-
Br ₂ O	255	-	-	-	-
BrO ₂	يتجزأ	-	-	-	-
BrO ₃	-	-	-	-	-
I ₂ OS	-	-	-	-	-

ونجد إن فلوريد الأوكسجين OF_2 غاز عديم اللون له شكل زاوى يشبه

جزئية الماء .



ويمكن الحصول على هذا المركب من تفاعل الفلور مع 2% محلول

هيدروكسيد الصوديوم كما يلي :



وإن طبيعة الترابط تساهمي وأن حالة التكافؤ للأوكسجين هي رباعي Sp^3

حيث إن كون الزاوية لـ $F - O - F$ أقل من زاوية الرباعي الاعتيادية يعود إلى

التنافر بين الأزواج الالكترونية المترابطة أقل مما هو فى الرباعي و إن المركب

O_2F_2 مادة صلبة حمراء برتقالية اللون يتكون من امرار شرارة كهربائية فى مزيج من

الأوكسجين والفلور . و أول اوكسيد الكلور Cl_2O البرتقالى اللون يحضر من امرار

للكلور فوق راسب لأوكسيد الفضة :

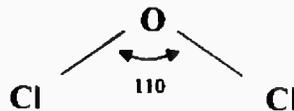


فنجذ إن جزئية Cl_2O لها تركيب زاوى يشبه تركيب F_2O V- shape .

أن زاوية $Cl - O - Cl$ أكبر مما هو فى F_2O وهو يعود إلى قوة التنافر بين

الأزواج الالكترونية المترابطة . حيث ينقطر Cl_2O فى درجة غليانه 2 لا مائى

لحامض الهايبو كلوروز $HOCl$:



ويتجزأ اوكسيد الكلور Cl_2O كيمو ضوئياً في تفاعل متسلسل حيث يعطى

جذر الكلور الحر :



كما يحضر ثنائي اوكسيد الكلور ClO_2 من معاملة كلورات الفضة مع غاز

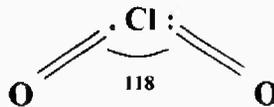
الكلور الجاف وبعد ذلك يتكثف ثاني الأوكسيد :



وتبين إن شكل الجزيئة زاوى $V - \text{shape}$ ولا تميل إلى التلمر وبذلك يكون

المركب بارامغناطيسى وتكون طول الرابطة $\text{Cl} - \text{O}$ أقصر مما هو فى Cl_2O حيث

تكون الرابطة ثنائية كما يلى :



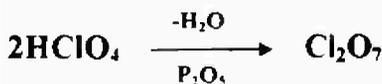
وهذه الجزيئة ذات الالكترن المنفرد تكون ذات فعالية عالية وتعتبر عامل

مؤكسد قوى :

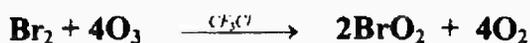


ومن أكاسيد الكلور المعروفة سباعى اوكسيد الكلور Cl_2O_7 ويمكن الحصول

عليه من إزالة الماء من حامض البركلوريك بواسطة خماسى اوكسيد الفوسفور :



كما أن أكاسيد البروم أقل ثباتاً مما هو في الكلور والفلور إتجاه الحرارة . حيث إن أول أكسيد البروم Br_2O سائل بني غامق يتجزأ في درجات الحرارة المنخفضة -50 وهو يعتبر لا مائي لحامض الهايوبيردوموز HOBr أما ثاني أكسيد البروم BrO_2 فهو مادة صلبة صفراء اللون في درجة - 40° وغير ثابت عند ارتفاع درجة الحرارة ويمكن الحصول عليه من اتحاد الاوزون مع البروم في محلول الفلور وكاربون كما يلي :



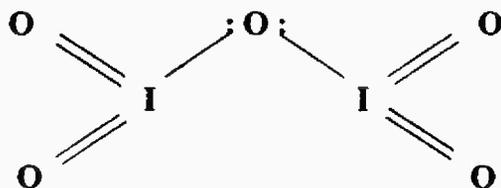
ويتجزأ ثنائي أكسيد البروم BrO_2 في ضغط منخفض محرراً أول أكسيد البروم Br_2O ومادة صلبة بيضاء من سباعى أكسيد البروم Br_2O_7 كما يلي :



وهناك أحد أكاسيد اليود التى تم تحضيرها هو خماسى أكسيد اليود I_2O_5 ويحضر من إزالة الماء من حامض اليوديك HIO_3 كما يلي



وهذا المركب ثابت في درجة 300° يحتوى على وحدات O_2IOIO_2 حيث يكون على شكل هرمين يشتركان في ذرة اوكسجين كما يلي :



وتبين إن خماسى أكسيد اليود مادة مؤكسدة قوية يتحد مع كثير من المواد مثل HCl و CO و H_2S ويحرر اليود كما يلي :



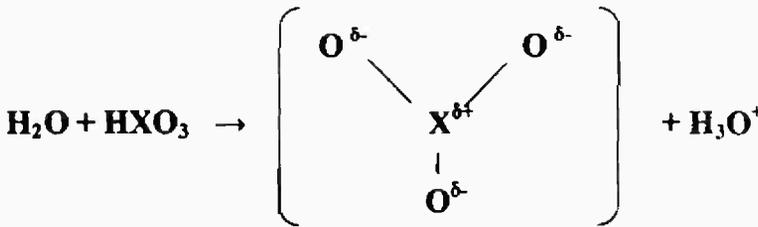
وتعتمد طريقة اكسدته لاول الكربون لتعيين كميات CO فى مزيج من الغازات .

الأحماض الاوكسجينية Oxyacids :-

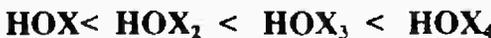
إن أهم الأحماض الاوكسى هالوجينية المعروفة فى الجدول التالى وهى مصنفة إلى أربعة أنواع والحوامض الهيوهالوزية HOX والحوامض الهالوزية HOX₂ والحوامض البرهالوكية :

HOF	HOCl	HOBr	HOI
-	HClO ₂	HBrO ₂	HIO ₂
-	HClO ₃	HBrO ₃	HIO ₃
-	HClO ₄	HBrO ₄	HIO ₄
-	-	-	H ₇ I ₃ O ₁₄
-	-	-	H ₅ IO ₆

والفلور أكثر سالبية من الاوكسجين ورغم ذلك فقد تم معرفة واحد من هذه الأحماض وهو حامض الهايبو فلوروز وفى مركبات الكلور والبروم واليود تكون حالة التأكسد للهالوجين موجبة جزئياً δ^+ .



كما أن زيادة الشحنة فوق ذرة الهالوجين يرافقه زيادة فى الثبات الحرارى للحامض وكذلك زيادة فى قوة الحامض كما يلى:



1- الأحماض الهالوهالوزية HOX :-

إن تفاعل الهالوجينات مع الماء عدا الفلور يعطى حامض هالوجيني قوى وحامض الهالوهالوز الضعيف كما فى التفاعل الآتى :



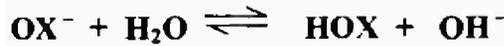
ووجد أن الأحماض الهالوهالوزية غير ثابتة وتندرج حسب ثباتها كالاتى :



ولقد تم تحضير حامض الهالوفلوروز مؤخراً وإن عمر النصف له فى درجة 25° أقل من ساعة واحدة ويمكن الحصول عليه من امرار الفلور فى السليج وجمع الغاز فى وعاء ويمكن الحصول على بقية الأحماض الهالوهالوزية برج راسب HgO فى الماء مع الهالوجين كما يلى :



وبما أن الأحماض الهالوهالوزية أحماض ضعيفة فإن أملاحها والمعروفة بالهالوهاليتات Hypohalite تتحلل مائياً كما يلى :



وعلى ذلك فإن الهالوهاليتات ثابتة بوجود تراكيز من أيون الهيدروكسيل وعند إضافة حامض إلى محاليلها فإن بعض الهالوجين الحر يتحرر كما فى المعادلة :

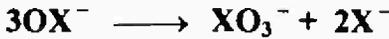


ونجد إن أملاح الهالوهاليتات Hypohalite تعتبر عوامل مؤكسدة قوية حيث تختزل إلى الهاليدات كما يتضح اعلاه وإن قوة الأكسدة تكون على

النحو الآتى :



ولذا فهي تستعمل كمواد منظفة وقاصرة ومن المحاليل المستعملة بصورة واسعة هو هابيو كلوريت الصوديوم كمادة معقمة وقاصرة حيث أن أيونات الهابيوهاليتات غير ثابتة وتتفكك منحلولة كالاتى :



2- الأحماض الهالوزية HOX_2 Halous acids

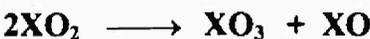
من الأحماض المعروفة لهذا النوع هو حامض الكلوروز HClO_2 ولا يوجد إلا فى المحاليل وهو أقوى حامضية من حامض الهابيوكلوروز . وإن أملاح هذه الحوامض تعرف بالهاليتات ويحضر كلوريت الصوديوم NaClO_2 من تفاعل ثانى اوكسيد الكلور مع بيروكسيد الصوديوم كما يلى :



وتتأثر الكلوريتات بالحرارة لتعطى الكلورات كما يلى :



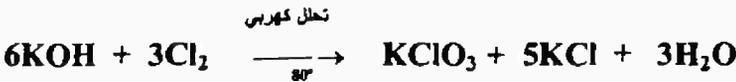
ويتبين إن كلوريت الصوديوم كعامل مؤكسد اضعف من الهابيوكلوريت وبذا يؤكسد المواد الورقية أو النسيجية ويقصرها من دون تلف الالياف كما يحصل فى حالة الهابيوكلوريت وتتفكك الهاليتات فى وسط قاعدى على النحو التالى :



3- الأحماض الهالوكية HOX_3 Halic acids :-

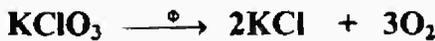
من الأحماض الهالوكية المعروفة بصورة حرة هو حامض اليوديك فقط ويمكن الحصول على حامض اليوديك HIO_3 على شكل بلورات بيضاء عند أكسدة اليود بواسطة حامض النتريك الداخن ويمكن إزالة الماء من الحامض حيث يعطى خامس اوكسيد اليود I_2O_5 أما حامض الكلوريك HClO_3 أو حامض البروميك HBrO_3 .

ولا يمكن الحصول عليها إلا فى المحاليل ويمكن تحضيرها من تفاعل الهالات (كلورات أو برومات الباربيوم) مع حامض الكبريتك . وهذه الأحماض تعتبر عوامل مؤكسدة قوية وتعتبر أحماض قوية نسبياً ($2 \sim \text{Pka}$) . ونجد إن كلورات الفلزات القلوية تحضر من التحليل الكهربائى لمحاليل الكلوريدات الحارة . إن المحلول المائى لكلوريد البوتاسيوم 25% إلى أن يتشبع بالكلورات ويبرد بعد ذلك نحصل على كلورات البوتاسيوم :

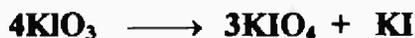


كما أن بلورات الكلورات تحتوى على أيونات ClO_3^- الهرمية وعادة يكون عدد الشحنة للكلور $5X$ وتتكون روابط σ كما هو الحال فى النيتروجين ويمتزج كل مزيج الكترولنى لذرات الأوكسجين مع مدارات $3d$ للكلور مكوناً روابط π وبذلك تعود الشحنة إلى الكلور .

ووجد أن هالات الفلزات تتجزأ لتعطى الهاليد مع الأوكسجين أى أن برومات الفلزات الثقيلة تتجزأ



لتعطى خليط من اوكسيد الفلز والبروميدي والأوكسجين أما يوديدات الفلزات القلوية فتعطى البريودات واليوديد كما يلى :



والكلورات والهالات بصورة عامة تستخدم كمواد مؤكسدة كما هو الحال فى الهايوبهالينات والهالينات .

4- الأحماض البرهاليكية Perhali acids :-

يتضح مما سبق أنه عند التحلل الحرارى فأنها تعطى أملاح البرهالات والهاليد . وإن حامض البركلوريك HClO_4 على عكس الأحماض الأوكسجينية للكلور يكون ثابت ويمكن الحصول عليه بصورة حرة ويمكن الحصول عليه من مفاعلة حامض الكبريتيك للمركز مع البركلورات ويقطر تحت ضغط مخلخل وكثيراً ما يحضر من تفاعل حامض النتريك أو الهيدروكلوريك مع بركلورات الامونيوم .

وإن حامض البركلوريك النقى ثابت لمدة تتراوح ما بين 4 - 3 أيام ويتجزأ ليعطى $\text{HClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ مع Cl_2O_7 كما أن حامض البركلوريك حامض قوى ومؤكسد وهو يؤكسد المركبات العضوية بشدة وفى بعض الاحيان يتفجر الحامض أى تجنب إضافة الحامض إلى الكحول حتى فى درجات الحرارة المنخفضة .

وأملح البركلورات هى أكثر ثباتاً من الكلورات والكلورينات والهايوكلورينات أن البربرومات لم يحضر إلا مؤخراً وإن كميات قليلة من البربرومات أو حامض البروميك يمكن الحصول عليها من أكيدة BrO_3^- أو يتأثر XeF_2 وإن أحسن الطرق هى الاكسدة بواسطة الفلور فى محيط قاعدى كما يلى :



إن محاليل HBrO_4 يمكن نحصل عنها بتركيز لغاية 6M (55%) وتكون ثابتة ومحاليل أكثر تركيزاً تكون غير ثابتة بروبرومات البوتاسيوم تكون ثابتة فى درجة 275° وتتجزأ بعد ذلك إلى البرومات يوجد حامض البيرايوديك HIO_4 فى المحاليل وعلى شكل أيونات البيرايودات IO_4^-

كما أن أنواع حامض البيرايوديك يمكن اعتبارها مائيات مختلفة لمابع اوكسيد اليود وإن أول الأنواع المعروفة هو مابع اوكسيد اليود مع خمس جزئيات I $2O_7 \cdot 5H_2O$ إن هذه المادة بلورية عديمة اللون تتصهر في درجة 140° لتعطي حامض اليوديك HIO_3 والماء والأوكسجين وبعض الاوزون وأن هذا المركب هو حامض البارابيريوديك $Paraperiodic H_5IO_6$ وإن فقدان جزئيات الماء يعطي الأنواع الأخرى لحامض البيرايوديك وفيما يلي من لخص لكل الأنواع وأملاحها

HIO_4	تكون حامض الميتابيريوديك Meta periodie acid	KIO_4
---------	---	---------

$H_4I_2O_9$	تكون حامض داميذ وبيرايوديك Dimeroperiodie acid	$Na_4I_2O_9$
-------------	--	--------------

H_3IO_5	تكون حامض الميزوبيرايوديك Meso periodie acid	$Pb_3(IO_5)_2$
-----------	--	----------------

H_5IO_6	تكون حامض البارابيريوديك Paraperiodic acid	Ag_5IO_6
-----------	--	------------

ونجد إن المركبات $I_2O_7 \cdot 3H_2O$ هو الحامض المفترض والمعروف بالميزوبيرايوديك H_3IO_5 بينما المركب $I_2O_7 \cdot 2H_2O$ هو حامض الداى فيروبيرايوديك $H_4I_2O_9$ وأن المركب $H_2O I_2O_7$ فهو حامض الميتابيريوديك HIO_4 ويمكن الحصول على هذه الأنواع من تسخين $I_2O_7 \cdot 5H_2O$ تحت ضغط مخلخل وفي درجات متفاوتة . أن حامض البيرايوديك وأملاحه هي عوامل مؤكسدة قوية يمكن أن تحول Mn^{+2} إلى MnO_4^- واليود إلى اليود .

مركبات الهالوجين البنية ومتعدد الهاليدات :-

Inter halogen compounds and polyhalides :-

إن ثبات جزيئات الهالوجين الثنائية لتكوين روابط تساهمية من لزواج الإلكترونات ويمكن أن يكون ذلك سبباً لتكوين جزيئات بين ذرات الهالوجينات المختلفة إن اتحاد الهالوجينات وتحت ظروف مختلفة يؤدي إلى تكوين مركبات ذات الصيغة العامة XX_n^- تعرف بالمركبات الهالوجينية البينية **Interhalogen compounds** حيث X^- هالوجين أخف من X أو أقل من حيث العدد الذري وهناك أمثلة عديدة من هذا النوع من المركبات حيث إن قيمة n تتراوح بين 3 - 5 - 7 - كما بالجدول التالي :

المركبات الهالوجينية البينية

XX^-	XX_3^-	XX_5^-	XX_7^-
ClF	ClF ₃	-	-
BrF	BrF ₃	BrF ₅	-
BrCl	-	-	-
ICl	ICl ₃	IF ₅	IF ₇
IBr	-	-	-

ووجد أن الهالوجينات البنية تكون ديامغناطيسية وعموماً تكون الخواص الكيميائية والفيزيائية للهالوجين البنى مشابه لخواص الهالوجينات التي تكونت منها وتنتج الهالوجينات البنية من الاتحاد المباشر بين هالوجين أو تفاعل مركبات هالوجينية بنية مع هالوجين أعلى في المجموعة . وإن سرعة وحدة التفاعل تعتمد على الاختلاف في السالبية بين الهالوجينات التي يتم التفاعل الهالوجينية البنية الحاوية على ثلاث أو خمس أو سبع ذرات لهالوجين معين تكون ذات طبيعة تساهمية حيث تكون ذرة الهالوجين المركزية محاطة بعدد من ذرات هالوجين آخر .

وفى هذه المركبات يكون أحد الهالوجين الأصغر باعداد اكثر بينما يكون الهالوجين الأكبر نرة مركزية وكلمما ازداد حجم الهالوجين المركزي فإن قابليته تزداد لاحتواء أو الاتحاد بعدد من الهالوجينات الأخرى ومثال IF_7 , BrF_5 , ClF_3 ذلك وعموماً فإن الهالوجينات البنية فعالة جداً وهى مواد مؤكسدة وتتحلل مائياً وفى بعض الحالات على النحو الآتى :



كما أن الهالوجينات البنية ثنائية النرة ICl , ClF , BrF , $BrCl$, IBr تتشابه فى صفاتها الكيميائية والفيزيائية وجميعها تكون مستقطبة وهى ذات لون أحمر أو احمرينى ويحضر ClF من الاتحاد المباشر بين Cl_2 , F_2 فى درجة حرارة 250 - 220 ويقطر انيا لتخليصه من ClF_3 المتكون . كما أن كلوريد اليود ICl احمرينى يحضر من معاملة سائل الكلور مع اليود الصلب إن كلوريد البروم غير ثابت كما يلى :



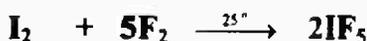
أما ثالث كلوريد اليود ICl_3 فيحضر بنفس طريقة تحضير ICl مع كمية قليلة من اليود وتبخير سائل الكلور الزائد وهو مسحوق يرتقى غير ثابت فى درجة حرارة الغرفة ووجد أن أكثر الهالوجينات البنية أهمية والمعروفة هى فلوريدات الهالوجينات . والجدول التالى يوضح الصفات الفيزيائية وأشكال هذه المركبات .

الشكل	درجة الغليان C	درجة الانصهار C	المركب
-	100	-156.6	ClF
شكل T	11.75	-76.3	ClF ₃
هرم رباعي	-14	-103	OF ₂
-	20	-33	BrF
شكل T	126	9	BrF ₃
هرم رباعي	41	-60	BrF ₅
-	-	-	IF
هرم رباعي	101	10	IF ₅
هرمين منطوي	-	6.45	IF
القاعدة الخماسية			

كما أن ثالث فلوريد الكلور ClF₃ يحضر من الاتحاد المباشر للهالوجينات في درجة حرارة 200 - 300° وهو ينتج على نطاق تجاري ويتم تنقية المركب بتحويله إلى KCIF₄ بتأثير XF ثم يتجزأ الملح في درجة حرارة 150 - 130 ° . وكذلك خامس فلوريد الكلور ClF₅ غاز عديم اللون وهو أقل ثباتاً من ClF₃ حيث يتجزأ في درجة 165° :



كما فلوريدات الهاليدات الأخرى يمكن الحصول عليها كما هو في التفاعلات الآتية :



وإن فلوريدات الهالوجينات مواد فعالة جداً وتتفاعل بشدة وأحياناً تحدث انفجاراً عند تقاطعها مع المركبات العضوية وتستعمل كعوامل للفلورة في المركبات العضوية . ووجد أن فعالية هذه المركبات تتدرج على النحو الآتى :



وتكون المركبات الهالوجينية البنية مثل الهالوجينات ذات طبيعة تساهمية ولكن بعض هذه المركبات يتأين ذاتياً على النحو الآتى فى الحالة السائلة .



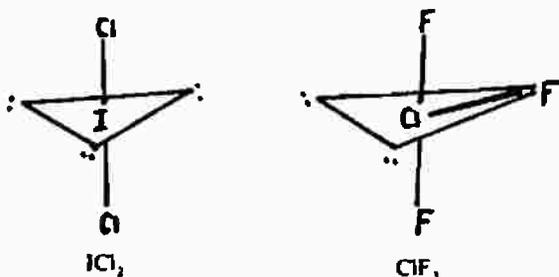
كما أن أيونات متعدد الهاليد **Polyhalides** يمكن الحصول عليها فى بعض سوائل الهالوجينات البينة من التأين الذاتى الذى مر ذكره وهناك العديد من متعددات الهاليدات هذه توجد مرتبطة بكاتيونات كبيرة فى أملاح متبلورة ومن أمثلة ذلك $\text{Cs}^+\text{ICl}_4^-$, Rb^+I_9^- , $(\text{C}_2\text{H}_5)_4 \text{N}^+\text{I}_7^-$.

ويمكن الحصول عليها من تبلور أملاح الهاليد مع زيادة من الهالوجين أو الهالوجينات البينة ذات العلاقة . ومن الامثلة المعروفة هو نوبان اليود فى الماء بإضافة زيادة من أيون اليوديد هو السبب فى تكوين أيون متعدد الهاليد المعروف (I_3^-) (أن أهم أيونات متعدد الهاليد موضحة فى الجول التالى :

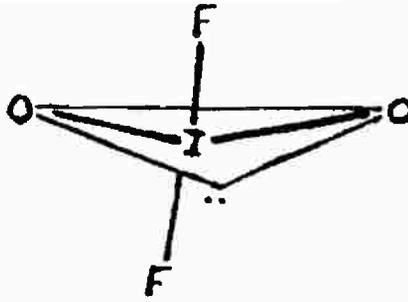
Xn^-	XYn^-	$XYZn^-$
Br_3^-	IBr_2^-	$IBrF^-$
I_3^-	ICl_2^-	$IFCl_3^-$
I_5^-	$BrCl_2^-$	$IClBr^-$
I_7^-	ICl_4^-	-
I_9^-	ClF_4^-	-
-	IF_4^-	-

أن الهالوجينات البينة ومتعددات الهاليدات لها أشكال فراغية حيث يظهر أن الهالوجينات تترايط فيما عدا الفلور من خلال مدارات d وإن الأشكال الفراغية تعتمد على أنواع الهجانن لذرات الهالوجين المركزية وكذلك عدد ذرات الهالوجين الاخف المحيطة بالذرة المركزية إن الأشكال التالية هي بعض الأمثلة على ذلك .

(1) 10 إلكترونات في غلاف التكافؤ تعطى هجانن sp_3d وهو هجانن هرمين متحدى القاعدة الثلاثية أن أشكال الجزيئات ستحدد حسب عدد الذرات المحيطة :

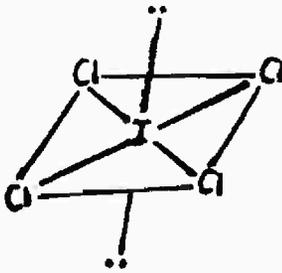


جزيئة على شكل حرف T جزيئة خطية

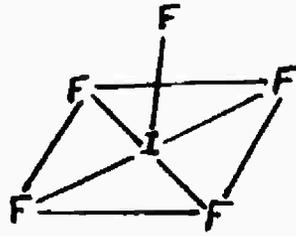


جزينة على شكل رباعي مضغوط

(2) 12 إلكترونات في غلاف التكافؤ تؤدي إلي هجائن الثماني sp_3d_2 لن الاشكال
تحدد بالأمثلة التالية :

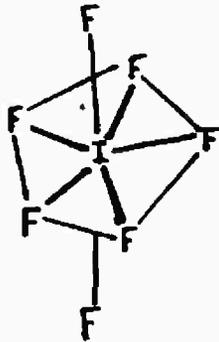


رباعي مسوي



هرم رباعي

(3) 14 إلكترون في غلاف التكافؤ هجائن هرمين متحدي القاعدة الخماسية Sp_3d_3



أشياء الهالوجينات والهاليدات :-

هناك العديد من المجاميع الأيونية الأحادية اظهرت تشابهاً مع أيونات الهاليدات في مركباتها ومن أشباه الهالوجينات المعروفة هي السيانوجين $(CN)_2$ والثاوسيانوجين $(SCN)_2$ والسلينو سيانوجين $(SeCN)_2$ وازيدو ثنائي كبريتيد الكاربون $(SCSN_3)_2$ بالإضافة إلى هذه الفضائل توجد أيونات أشباه الهاليدات ولكن ليس لها شبيهه من الهالوجينات كالأزيد N_3^- وأيون الأيزوسيانات وأهم الفضائل الشبيهة بأيون الهاليدات والهالوجينات موضحة في الجدول التالي :

أشياء الهاليد	الأيون	أشياء الهالوجين
السيانيد	CN^-	$(CN)_2$ (السيانوجين)
السيانات	OCN^-	-
الأيزوسيانات	ONC^-	-
الأزيسد	N_3^-	-
الثاوسيانات	SCN^-	$(SCN)_2$ (الثاوسيانوجين)
	$SeCN^-$	$(SeCN)_2$ (السليوسيانوجين)
أزيد ثايوكربونات	$SCSN_3^-$	$(SC_3N_3)_2$ أزيد ثنائي كبريتيد الكاربون

ولقد تبين أن أشباه الهالوجينات مواد متطايرة تتكون من ارتباط جذرين $X - X$ وإن السيانوجين $(CN)_2$ يحضر من تسخين $AgCN$ لوحده أو من $Hg(CN)_2$ مع كلوريد الزئبقك كما يلي :



بينما يحضر الثاوسيانوجين $(SCN)_2$ من تفاعل ثاوسابات الفضة مع البروم في الاثير كما يلي :



وإن الثايوسيانوجين مادة صلبة صفراء تتبلر في درجة حرارة الغرفة لتعطي مادة حمراء غامقة ويكون السليونسيانوجين أصفر اللون مثل الثايوسيانوجين ويمكن الحصول عليه كما في التفاعل التالي :

