

الباب الثامن
المجموعة السابعة

obeikandi.com

الباب الثامن

" المجموعة السابعة "

عناصر المجموعة السابعة (الهالوجينات)

| الإستاتين | اليود | البروم | الكلور | الفلور | |
|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-----------------------|
| At | I | Br | Cl | F | الرمز |
| $6s^2.6p^5$ | $5s^2.5p^5$ | $4s^2.4p^5$ | $3s^2.3p^5$ | $2s^2.2p^5$ | المدار الخارجي |
| - | -1 | -1 | -1 | -1 | حالة التأكسد |
| - | 0.133 | 0.144 | 0.099 | 0.072 | نصف قطر الذرة (nm) |
| - | 0.216 | 0.195 | 0.181 | 0.136 | نصف قطر الأيون (nm) |
| - | +1010 | +1140 | +1260 | +1680 | طاقة التأين الأول |
| - | 114 | -7.3 | -102 | -223 | درجة الانصهار |
| - | 184 | 59 | -34.6 | -188 | درجة الغليان |
| - | 2.5 | 2.8 | 3.0 | 4.0 | السالبية الكهربية |

الخواص العامة :

الهالوجينات جميعاً شديدة الفاعلية بحيث لا يمكن وجودها في الطبيعة بصورة حرة بهيئة عنصرية. ودرجات انصهار وجليان هذه العناصر تزداد نزولاً في المجموعة ، وهذا عامل واضح من حالتها الفيزيائية، حيث أن الفلور والكلور غازان ، والبروم سائل ، واليود مادة صلبة .

والهالوجينات جميعها تكون جزيئات ملونة ثنائية الذرة ، وتتسأ الألوان من الانتقالات الالكترونية الناتجة عن امتصاص ترددات مختلفة من الطيف المرئي فمثلاً، نجد أن الفلور يمتص الضوء البنفسجي حيث طاقة عالية ، لأن الالكترونات في هذه الذرة الصغيرة ممسوكة بشدة ، ويظهر بلون أصفر، بينما يمتص البروم الضوء الأزرق - الأخضر حيث طاقة أقل ، لأن الالكترونات ممسوكة بشدة أقل مما هي عليه في الفلور ، ويظهر بلون أحمر - بني .

وكيمياء أثقل العناصر في هذه المجموعة، وهو الاستاتين هي ذات أهمية قليلة عند هذا المستوى. وهو مادة صلبة متطايرة وله حوالي عشرين نظيراً ذات عمر قصير، مثل ^{210}At وعمر نصفه هو 8.3 ساعة، والنظير ^{211}At وعمر نصفه هو 7.5 ساعة .

أ- التركيب الالكتروني وحالات التأكسد :-

للهاالوجينات التركيب الخارجي ns^2np^5 . وجميعها تكتسب بسهولة إلكترونات خارجياً إضافياً، وهي بصورة عامة تظهر حالة التأكسد العامة -1 .

فجد الفلور هو العنصر الأكبر كهروسالبية في الجدول الدوري وهو مقصور على حالة التأكسد المنفردة هذه، بينما العناصر الأخرى تظهر مدى من حالات التأكسد الموجبة تمتد إلى +7 لليود في المركب الهالوجيني البيني، IF_7 ، وللكلور في الأوكسيد، Cl_2O_7 . وجميع حالات التأكسد الأعلى تتضمن إنفراد الالكترونات p وتتحية بعضها إلى المستوى d . ورغم وجود حالات تأكسد موجبة، فللهالوجينات ميل صغير لتكوين أيونات موجبة ، كما يبدو ذلك من القيم العالية لطاقات التأين الأول .

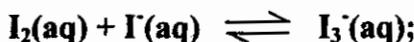
ب- حجم الذرات والأيونات :-

وجد أنه بسبب قوة التجاذب الشديدة بين البروتونات النووية وبقية الالكترونات، فإن ذرات الهالوجينات هي الأصغر في دوراتها الخاصة. لكن اكتساب إلكترون إضافي لتكوين أيون سالب ، يؤدي إلى تحول هائل في الحجم مسبباً للأيون X^- حجمًا يساوي ضعف حجم الذرة الأصل تقريبًا .

ج- أيونات ثلاثي هاليد :

رغم أن الأيونات I_3^- و Br_3^- و Cl_3^- معروفة جميعها، إلا أن أهمها عند هذا المستوى هو الأيون I_3^- ، أما الأيونان Br_3^- و Cl_3^- فإنهما أقل استقراراً بكثير ونادر الحصول عليهما .

ولقد وجد أن قابلية ذوبان اليود في الماء تزداد كثيرًا بوجود أيونات الأيوديد التي تسهل تكوين أيون ثلاثي أيوديد القابل للذوبان كما يلي :



ولهذا الأيون المعقد تركيب خطي ويكون أملاحًا أيونية مستقرة مثل ثلاثي أيوريد البوتاسوم ، KI_3 مع الأيونات الموجبة الكبيرة الحجم .

وعند المعايرة مع عامل يختزل، مثل ثايوكبريتات الصوديوم ، يتفاعل اليود الحر مع العامل المختزل مزيحًا الاتزان نحو جهة اليسار إلى أن ينتهي كل أيون ثلاثي أيوريد. ويتحرر اليود بسرعة بحيث أن المحلول يسلك كما لو كان اليود المذاب جميعه يودًا حرًا .

د- الكهروسالبية :

تبين الهالوجينات العناصر الأكبر كهروسالبية في دوراتها الخاصة، وتتناقص قيم كهروسالبيتها بازدياد حجم الذرة .

هـ- انثالي الرابطة والجزئيات العنصرية :

بازدياد العدد الذري للهالوجين ، تنخفض درجة التشابك في المدارات المترابطة ، معطية روابط أضعف وأقل استقرارًا. والنقصان المنتظم في انثالي الرابطة ابتداء من الكلور إلى اليود يقيم الدليل على ذلك. ومع ذلك ، فإن انثالي الرابطة للفلور منخفض بدرجة شاذة بالنسبة للموقع الذي يشغله في الجدول الدوري .

ووجد أنه هذه صفة تعزي بصورة عامة إلى قوى التناثر بين الالكترونات غير المترابطة في الجزئيات، والتي تكون ذات أهمية في عدد من الجزئيات التي تتألف من ذرات صغيرة. وفي الواقع، فإن هذه العوامل، وعامل الكهروسالبية العالية للفلور، تفسر الفعالية الشديدة لجزئية الفلور. أي إن نصف القطر التساهمي

الصغير للفلور، وانخفاض انثالي الرابطة، مكناته من توسيع تكافؤ عناصر أخرى إلى حد أقصى، مثل SF_6 و IF_7 و BrF_5 .

تفاعلات المجموعة السابعة :-

أ- مع الفلزات واللافلزات :

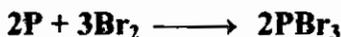
نجد أنه بسبب الفعالية الكبيرة للهالوجينات ، تتحد جميعها مباشرة مع أغلب الفلزات وكذلك مع عدد كبير من اللافلزات. مثل ما يلي :



ولقد تبين أن الفلور هو العنصر الأكثر فعالية في المجموعة، أما فعالية العناصر الأخرى فتتناقص تدريجيًا عند النزول في المجموعة، ولكن، حتى اليود، عند التسخين سيتحد مباشرة مع عدد كبير من العناصر. وبسبب قواها التأكسدية العالية فإن كلاً من الفلور والكلور يميلان لإعطاء العناصر الأخرى حالات تأكسد أعلى، كما يلي :



بينما لا يكون ضروريًا مع البروم واليود. كما يلي :



ب- مع القلويات :

تعتمد تفاعلات الهالوجينات مع القلويات على الشروط المستعملة. فالكلور يتفاعل مع مزيد من محلول مائي قلوي على البارد ليكون محاليل نقية من أيوني الكلوريد والكلورات (I) (الهيوكلوريت) ، ClO^- كما يلي :



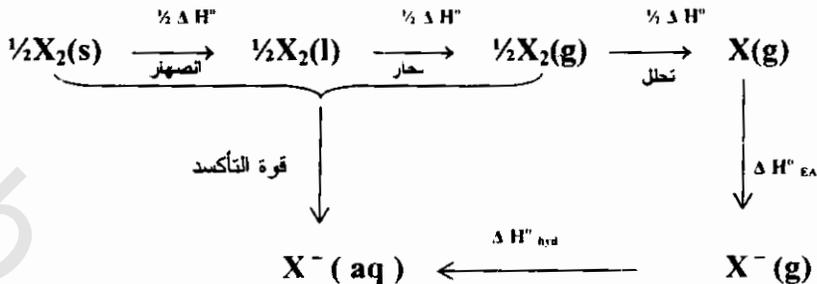
وفي المحلول الحار حيث درجة الحرارة تساوي 75 درجة مئوية تقريباً ، تتكون أيونات الكلورات ClO_3^- ومزيداً من أيونات الكلوريد تتكون ، كما يلي :



وثبت أن التجزؤ اللانسي لأيون الهيوبروميت ، BrO^- يحدث بصورة سريعة جداً، وحتى عند درجة حرارة الغرفة، ولهذا يمكن الاحتفاظ بهذا الأيون فقط عندما يحضر ويحفظ عند درجة الصفر المئوي. وأيون الهيوايوديت، IO^- يتجزأ لا نسبياً عند جميع درجات الحرارة وهو غير معروف في المحلول .

القابلية التأكسدية :

من واقع سهولة اكتساب هذه العناصر لإلكترون إضافي بغية تكوين أيونات أحادية الشحنة السالبة، تعتبر الهالوجينات عوامل مؤكسدة قوية جداً. وتتناقص القوة النسبية لهذه العناصر كعوامل مؤكسدة عند النزول في المجموعة، كما تعتمد هذه القوة على المجموع الجبري لعدة حدود من حدود الطاقة. ويمكن تمثيل هذه بواسطة دورة بورن - هابر: كما يلي :



وللفلور والكلور في حالتها الغازية، يحذف الحدان الأولين ، وللبروم الذي هو سائل ، فإن انثالي الانصهار ليس بذِي صنة في الموضوع .

كما أن القوى التأكسدية النسبية المشار إليها بواسطة دورة بورن - هابر مسندة بواسطة جهود التأكسد - الاختزال النسبية للعناصر. وهذه تعتمد على انثالي التحلل ، والألفة الالكترونية ، وطاقة التميؤ للأيون السالب .

وتبين مقارنة الألفة الالكترونية للهالوجينات والألفة الالكترونية هي عملية تعزي كلياً الي تبدل الطاقة الجزئية كما يلي :



والمقارنة تبين حداً أقصى عند الكلور ومع هذا فالكلور عامل مؤكسد أفضل في المحلول المائي بسبب انخفاض انثالي رابطته ، وارتفاع انثالي تميؤه ، وأن الفلور وحتى عندما يكون جافاً يزيج الكلور من مركباته . ورغم حقيقة أن لكلا البروم واليود انثالي رابطة أقل مما للكلور فهما عوامل مؤكسدة أضعف وذلك بسبب القيمتين الأقل لألفتهم الالكترونية وطاقتي تميؤهما .

إن القوى التأكسدية النسبية للهالوجينات موضحة بصورة جيدة من خلال تفاعلاتها مع الماء ، حيث توجد فيه كثير من الفضائل الجزئية والتي تتجزأ لا نسبياً بصورة سريعة لتعطي أيونات. كما يلي :



والفلور هو من القوة الخارقة كعامل مؤكسد بحيث أنه يحرق الأوكسجين بسهولة (جنباً إلى جنب مع حوالي 14% من ثلاثي أوكسجين) من الماء مع انبعاث كمية كبيرة من الحرارة .

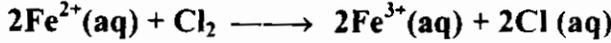
أما اليود من الناحية الأخرى، فيتفاعل مع الماء بعملية ماصة للحرارة، مما يدل على أن أيونات الأيوديد تتأكسد في الواقع بواسطة الماء لتكون اليود. الكلور والبروم لا يحترقان الأوكسجين من الماء، ولكن يكونان محلولاً من هاليد الهيدروجين وحامض الهيبوهالوز . كما يلي :



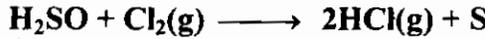
وتبين إن التفاعلات التي تتضمن الهالوجينات كعوامل مؤكسدة شائعة جداً. فالكلور واليود هما الهالوجينان اللذان نتعامل معهما كثيراً في المعمل، فمثلاً، يقوم الكلور بأكسدة أيوني البروميد والأيوديد إلى البروم واليود على التوالي. ويشار إلى مثل هذه التفاعلات أحياناً بتفاعلات الإزاحة. كما يلي :



والكلور كذلك يؤكسد أيون الحديد الثاني في المحلول إلى أيون الحديد الثلاثي ، كما يلي :



ويؤكسد كبريتيد الهيدروجين إلى الكبريت ، كما يلي :



ويؤكسد الأمونيا (عند وجوده بزيادة) إلى النيتروجين كما ويمكن استعمال اليود في أكسدة حامض الكبريتوز إلى حامض الكبريتيك، وفي أكسدة أيون القصدير +2 في المحلول إلى أيون القصدير +4 كما يلي :



لكنه يستعمل في الغالب في التحليل الحجمي ، حيث يستعمل كمياً لأكسدة أيونات الثايوكبريتات إلى أيون رباعي ثايونات ، $\text{S}_4\text{O}_6^{-2}$.

اليود والنشأ :-

يتحد اليود مع النشأ $(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5)_n$ ، ليعطي لوناً أزرق كثيفاً يعزي إلى تكون مركب قفصي معقد Clathrate . (المركب القفصي هو المركب الذي تصطاد فيه جزيئات ضمن فجوات الشبكية البلورية المعقدة أو ضمن التركيب الجزيئي) . حيث تصطاد فيه جزيئات اليود

ضمن التركيب اللولبي لجزئية النشا. وعند تسخينه يزال اللون الأزرق. وسلوك اليود هذا مع النشا هو كشف حساس مفيد لعنصر اليود .

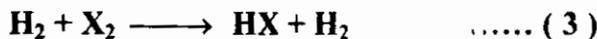
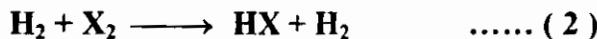
هاليدات الهيدروجين :-

المركبات HCl و HBr و HI جميعها غازات عديمة اللون، وهي تساهمية بدرجة أساسية. وبسبب الكهروسالية العالية للفلور ، فإن جزيئات HF تتجمع من خلال روابط هيدروجينية ضمنية، ويوجد كسائل (درجة الغليان 19 درجة مئوية) دون درجة حرارة الغرفة بالضبط .

والرابطة $F - H$ عالية القطبية ، تمتلك حوالي 55% من الصفة الأيونية. وهناك طريقة واحدة عامة لتحضير هاليدات الهيدروجين وهي بالاتحاد المباشر للعناصر المكونة كما يلي :



وتحدث هذه التفاعلات في الحالة الغازية وتسرى من خلال تفاعل متسلسل لجذور حرة، يستهل بكسر متجانس لرابطة جزيئة الهالوجين. واستهلاك التفاعل يحتاج إلى عامل مساعد كيموضوي **Photochemical**. وفي ضوء الشمس المباشر قد يحصل التفاعل بحدوث انفجار، لكن يصبح بطيئاً في الضوء المنتشر، ويحصل لمدى مهمل في الظلام كما بالتفاعلات التالية :



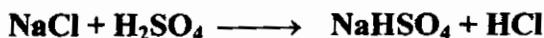
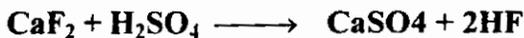
وفي خطوة إنهاء السلسلة (4 ، 5) يحصل اتحاد الجذور الحرة بانبعثات كمية كبيرة من الطاقة. وفي حالة إبقاء الجذور الحرة دونما أي تغيير بعد التصادم ، فإن على الطاقة أن تنتشنت إلى جسم ثالث، S ، والذي يمكن أن يكون أيًا من الجزيئات الموجودة في النظام مثل HX و X₂ و..... الخ . ومن الممكن أن يكون جدران إناء التفاعل نفسه .

وبينما يكون تفاعل الفلور مع الهيدروجين عنيفاً أكثر من عنف تفاعل الكلور، فإن البروم واليود يتفاعلان بسهولة أقل. البروم لا يتحد مع الهيدروجين حتى عند ضوء الشمس الساطع ويلزم لتفاعله استعمال البلاطين كعامل مساعد ودرجة حرارة تقدر بحوالي 200 درجة مئوية. والتفاعل بين اليود والهيدروجين عكسي ولا يذهب نحو التمام حتى بوجود البلاطين كعامل مساعد .

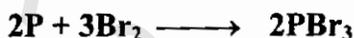
وإن الهبوط الملحوظ في الألف الاكترونية للهالوجينات نحو الهيدروجين نزولاً في المجموعة، ابتداءً من الفلور إلى اليود، مؤيداً بواسطة انثالبي هاليدات الهيدروجين .

ويمكن تحضير HF و HCl في المعمل بواسطة تأثير حامض الكبريتيك

المركز على الملح المناسب . كما يلي :



وتبين إن تأكسد هاليد الهيدروجين إلى الهالوجين يمنع استعمال هذا النوع من التفاعل لتحضير HBr و HI ، رغم أن HBr يولد في بعض الأوقات كمادة كاشفة خلال مجرى التفاعل من بروميد الصوديوم وحامض الكبريتيك. ولهذا يفضل أن يحضر هذان الغازان بواسطة التحلل المائي لهاليد تساهمي. وبالنسبة لبروميد الهيدروجين يجرى ذلك بواسطة إضافة البروم إلى الفوسفور الأحمر والماء .



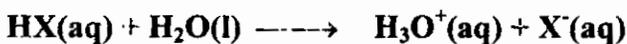
ويتم الحصول على يوديد الهيدروجين بطريقة متشابهة ، والأُن بواسطة تأثير الماء على مزيج من اليود والفوسفور الأحمر .

واستقرار هاليدات الهيدروجين ، كما هو موضح بواسطة القوى النسبية وانثالبي الرابطة $\text{H} - \text{X}$ ، تتناقص مع نقصان قطبية الرابطة، أي ، أن الاستقرار يتناقص حسب النظام التالي :



قوة الحامض :

إن المحاليل المائية لهاليدات الهيدروجين تسلك كحوامض أحادية القاعدية قوية كما يلي :



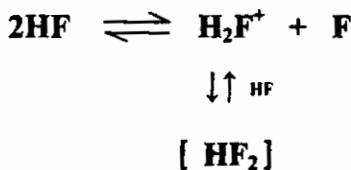
ولكن HF في المحلول المخفف يتحلل جزئياً فقط إلى أيونية ويظهر صفات حامضية ضعيفة فقط .



وهذا يتضارب كثيراً مع الصفات الحامضية القوية لمحاليل هاليدات الهيدروجين الأخرى. ومع ذلك، فعند زيادة التركيز، يتبنى HF صفات الحامض الأقوى وذلك بسبب إزالة الأيونات F^- من التوازن بواسطة HF وتكوين الأيون المعقد المستقر $[\text{HF}_2]^-$ ، (جنباً إلى جنب مع بعض الفصائل $[\text{H}_2\text{F}_3]^-$ و $[\text{H}_3\text{F}_4]^-$ وبهذا يؤدي إلى تحلل الحامض .



إن تكوين هذه الفصائل المعقدة هو الذي يفسر في الواقع، الصفات الحامضية القوية لسائل HF اللامائي النقي .



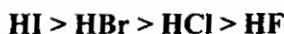
والقوة الحامضية الكبيرة لحامض HF اللامائي موضحة بواسطة حقيقة أن حامضاً قوياً مثل حامض النتريك يسلك كواهب للالكترونات (أي كقاعدة) عند إذابته في حامض HF كما يلي :



إن القوى النسبية للأحماض ، مبنية على مجمل العملية .



وتتناقص قوة الحامض حسب النظام التالي :

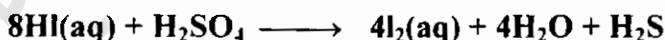
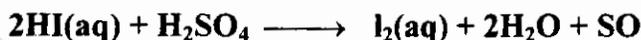


والصفات الحامضية الضعيفة التي يظهرها HF في المحلول المائي المخفف ترجع بدرجة رئيسية إلى انثالي الرابطة HF العالي ، وإلى الألفة الالكترونية غير المنتظمة للفلور ، وإلى الترابط الهيدروجيني الضمني بين جزيئات HF في المحلول .

وتظهر المحاليل المائية لهاليدات الهيدروجين شذوذاً سالباً عن قانون (راؤولت) وجميعها تكون أمزجة أوتروبية Azeotropic mixtures ذات درجات غليان قصوى كما بالجدول التالي .

| HF | HCl | HBr | HI | |
|-----|-------|------|-----|--------------------------|
| 37 | 20.24 | 47.5 | 57 | النسبة المئوية HX |
| 120 | 110 | 126 | 127 | درجة غليان المزيج (C°) |

حيث المحلول المائي لحمض HI يسلك أيضًا كعامل مختزل قوى، يختزل حامض الكبريتيك المركز حيث الكبريت بحالة الأكسدة +6 إلى ثنائي أكسيد الكبريت حيث الكبريت بحالة الأكسدة +4 ، وكبريتيد الهيدروجين حيث الكبريت بحالة الأكسدة -2 ، وذلك كما بالتفاعلات التالية :

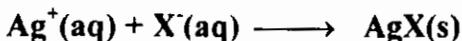


والمحلول المائي للحامض HBr هو أضعف في هذا المجال حيث ، يختزل حامض الكبريتيك فقط إلى مرحلة ثنائي أكسيد الكبريت كما يلي :



وحامض الهيدروكلوريك، من الناحية الأخرى، ليس له ميل لاختزال حامض الكبريتيك . كما أن لهاليدات الهيدروجين عدد من التفاعلات المشتركة، في الهيئة الغازية وعندما تعمل كحوامض قوية (باستثناء Hf) في المحلول المائي .

ويمكن الاستدلال على الكلوريدات والبروميدات والأيوديدات القابلة للذوبان بواسطة قابليتهما على تكوين هاليد الفضة الاحادية غير القابل للذوبان، وذلك في محلول يجعل حامضًا بواسطة إضافة حامض النتريك المخفف، مع محلول مائي لنترات الفضة الاحادية . (فلوريد الفضة قابل للذوبان) .



وراسب كلوريد الفضة الاحادية أبيض اللون ، أما بروميد الفضة فهو حليبي، وأيوديد الفضة ذو لون أصفر شاحب .

ولكي يتم التأكد من الترسيب نقوم بفحص قابلية ذوبان راسب هاليد الفضة في محلول الأمونيا. فالكلوريد قابل للذوبان، والبروميد قليل الذوبان فقط، أما الأيوديد فغير قابل للذوبان في الواقع. وكطريقة بديلة، يضاف رباعي كلوروميثان (رباعي كلوريد الكربون) متبوعاً ببضع قطرات من ماء الكلور، تضاف إلى نموذج حمض من محلول الهاليد.

ولقد وجد أن رباعي كلوريد الكربون الذي لا يمتزج مع الطبقة المائية، يذيب الهالوجين الحر تفضيلاً، وإن اللون الذي يظهر يشير إلى نوع الهالوجين الموجود ، وإن بقيت طبقة رباعي كلوريد الكربون عديمة اللون فذلك دليل وجود الكلور، أما اللون البني أو البنفسجي فدليل وجود البروم أو اليود على التوالي .

أوكسيدات الهالوجينات :-

تعرف بضعة أوكسيدات للهالوجينات كما بالجدول ، رغم أن عدداً منها بدرجة عالية من عدم الاستقرار ، حتى أن بعضها قابل للانفجار، ويكون الكلور العدد الأكبر من هذه المركبات .

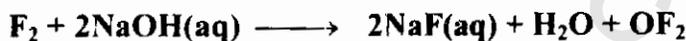
ويسبب الفرق الصغير في الكهروسالبية ، بالمقارنة بين الهالوجينات والأوكسجين، فإن المركبات الأوكسجينية للهالوجينات هي ذات صفات تساهمية أساسية. وبما أن الفلور هو العنصر الأكبر كهروسالبية ، فإن مركباته مع الأوكسجين هي فلوريدات الأوكسجين وليس أوكسيدات الفلور .

| أوكسيدات اليود | أوكسيدات البروم | أوكسيدات الكلور | فلوريدات الأوكسجين |
|----------------|-----------------|-----------------|--------------------|
| - | - | - | O_2F_2 |
| - | Br_2O_2 | Cl_2O | OF_2 |
| I_2O_4 | BrO_2 | ClO_2 | - |
| I_4O_9 | - | - | - |
| I_2O_5 | - | - | - |
| | BrO_3 | Cl_2O_6 | - |
| I_2O_7 | - | Cl_2O_7 | - |

وباستثناء أوكسيد اليود (V)، فإن جميع هذه المركبات غير مستقرة حرارياً والمركب I_2O_5 يتجزأ فوق درجة حرارة 300 مئوية فقط .

أحادي أوكسيدات OF_2 و Cl_2O و Br_2O :

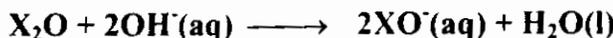
نجد أن المركب OF_2 غاز عديم اللون، يذوب في الماء ليعطي محلولاً متعادلاً. وهو يحضر من الفلور خلال محلول مخفف جداً (تقريباً 2%) من هيدروكسيد الصوديوم كما يلي :



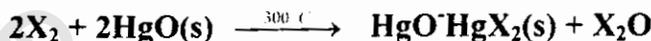
بينما الأوكسيد Cl_2O (غاز أصفر) والأوكسيد Br_2O (سائل بني) وكلا هذين الأوكسيدين حامضي ، يذوب في الماء ليكون حامض الهاليك (I) (حامض الهيبوهالوز) كما يلي :



وفي المحلول القلوي المائي ليكون الهيبوهاليت كما يلي :



بينما كلا الأوكسيدين Br_2O و Cl_2O يمكن أن يحضر بإمرار الهالوجين فوق أوكسيد الزئبق (II) المحضر حديثاً عند درجة حرارة 300 مئوية. كما يلي :



ثنائي أوكسيدات ClO_2 و BrO_2 و I_2O_4 :-

وأهمها هو ClO_2 ، الذي يستعمل كثيراً في تنقية المياه وكمادة قاصرة. وهوة يوجد كغاز برتقالي اللون فوق درجة حرارة 11 مئوية ، وهو بارامغناطيسي يحتوي على عدد فردي من الالكترونات. والأوكسيد BrO_2 مادة صلبة صفراء وهو مستقر فقط تحت درجة حرارة 40- مئوية . بينما كلا الأوكسيدين ClO_2 و BrO_2 عامل مؤكسد قوى جدًا وقابل للانفجار، وخاصة بوجود عوامل مختزلة. وهما اندريدان ممتزجان ، يذوبان في الماء وفي المحلول القلوي المائي ليكونا أيونات الهالات (III) والهالات (V) كما يلي :



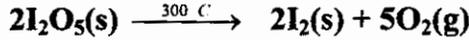
غير أن أيون البرومات (III) يتجزأ لانسبياً بسرعة إلى أيوني البروميد والبرومات (V) . كما يلي :



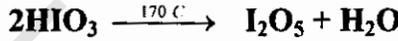
والمركب I_2O_4 مادة صلبة صفراء، وربما تتألف من السلسلتين $(IO)_n$ و $(IO_3)_n$.

أوكسيد اليود (V) ، I₂O₅ :-

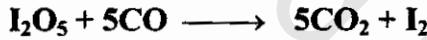
الأوكسيد I₂O₅ هو مسحوق أبيض وهو الأوكسيد الأكثر استقراراً للهالوجينات، يتجزأ فقط عند تسخينه فوق درجة 300 مئوية . كما يلي :



وهو أندريد حامض الأيوديك (V) ويمكن تحضيره بسحب ماء الحامض عند درجة حرارة 170 مئوية كما يلي :



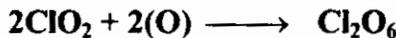
أو بأكسدة اليود بواسطة حامض النتريك الداخن عند درجة حرارة 70 مئوية . ولكونه مادة مؤكسدة قوية جداً، فهو يستعمل تحليلياً للاستدلال على أول أوكسيد الكربون، حيث يتأكسد الأخير كمياً إلى ثاني أوكسيد الكربون مع تحرر اليود كما يلي :



ويمكن تقدير اليود بواسطة المعايرة مع ثايوكبريتات الصوديوم. وبخلاف الأوكسيدين I₂O₄ و I₄O₉ ، هو تساهمي بدرجة أساسية .

ثلاثي أوكسيدات Cl₂O₆ و BrO₃ :

نجد أن ثنائي كلوريد سداسي أوكسيد، Cl₂O₆ هو سائل ذو لون أحمر حيث درجة التجمد هي 3.5 درجة مئوية ، ويحضر بمزج ClO₂ مع الأوكسجين الممزوج بالأوزون عند درجة الصفر المئوي كما يلي :



وهو عامل مؤكسد قوي جدًا، كما هو أوكسيد حامضي، يتفاعل مع المحلول القلوي المائي ليكون أيوني الكلورات (V) والكلورات (VII) (البروكلورت) ، ClO_4^- كما يلي :

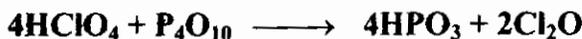


وهذا المركب الدايمري **Dimer** لا يحتوي على الكترولونات منفردة وهو ديامغناطيسي . لكنه في المحلول المائي، يظهر صفات بارامغناطيسية ضعيفة ، مما يدل على حصول بعض التحلل إلى ClO_3 .

والأوكسيد BrO_3 مادة صلبة بيضاء، وهو مستقر فقط دون درجة حرارة -70 مئوية. يحضر بتأثير تفريغ كهربائي صامت على مزيج من عناصره المكونة له. وهو أوكسيد حامضي، يذوب في المحلول القلوي المائي ليكون أيونات البرومات (V) والبرومات (III) (الهيبوبروميت) والبروميد . ولقد حضرت حديثاً البرومات (VII) وهي عوامل مؤكسدة خارقة.

سباعي أوكسيد الكلور، Cl_2O_7 :

وهذا سائل زيتي عديم اللون ويحضر بسحب الماء من حامض الكلوريك (VII) ، حيث يعتبر هذا الأوكسيد اندريداً لهذا الحامض، وذلك بواسطة أوكسيد الفوسفور (V) عند درجة حرارة -10 مئوية كما يلي :



وهو عامل مؤكسد أضعف من بقية أوكسيدات الكلور، ويتفجر عند تسخينه أو ضربه .

الأحماض الأوكسجينية للهالوجينات :

وتتكون هذه من قبل الهالوجينات باستثناء الفلور مثل ما يلي :

أحماض الهاليك (I) (الهيبوهالوز)، HOX :-

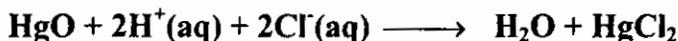
إن أحماض الهاليك (I) جميعها ضعيفة ومعروفة فقط في المحلول المائي . وجميعها غير مستقرة ولا يمكن الحصول عليها نقية . تتناقص استقراريتها حسب النظام التالي :



وبما أن كلا من البروم واليود أكبر كهروموجبية من مجموعة الهيدروكسيل، فإن حامض الهيبوبروموز وحامض الهيبوايودوز يمكن تمثيلهما بالصيغتين BrOH و IOH ، والأخير ذو صفات امفوتيرة كافية بحيث يمكن اعتباره هيدروكسيذا لليود. وأكثر هذه الأحماض شيوعاً هو حامض الهيبوكلوروز، HOCl . وهو ذو لون أصفر شاحب جداً ويتكون بسرعة عند تفاعل الكلور في الماء كما يلي :



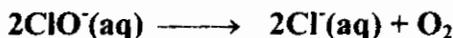
ولكن ، يمكن الحصول على نتيجة أفضل بواسطة إضافة أوكسيد الزئبق (II) الذي يزيل حامض الهيدروكلوريك بمجرد تكونه ، مما يزيد من سرعة تكون حامض الهيبوكلوروز كما يلي :



يتجزأ حامض الهيبوكلوروز بسرعة ، وخاصة عند تعرضه إلى ضوء الشمس .

وسمة سطوح معينة تعجل من هذا التجزؤ مثل سطح الإناء الزجاجي

كما يلي :

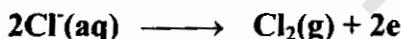


وحامض الهيبوايودوز أقل استقرارًا بكثير ويتجزأ لا نسبيًا بسرعة إلى

أيوني الأيودات (V) والأيود . أي :



أحماض الهيبوهالوز جميعها عوامل مؤكسدة جيدة ، وخاصة في المحلول الحامضي . والأملاح الوحيدة لهذه الأحماض التي يمكن فصلها في الحالة الصلبة هي أملاح الهيبوكلوريتات ، ومن أهمها $\text{NaOCl} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ الذي يستعمل تجاريًا في المحلول كمادة قاصرة . ومن الناحية الكمية ، فهو يحضر بالتحلل الكهربائي للمياه المالحة . ويجري رج الالكتروليت باستمرار لضمان تحرير الكلور عند القطب الموجب كما يلي :

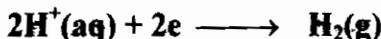


ويتفاعل مع أيونات OH^- في المحلول كما يلي :



ويزداد تركيز أيونات الهيدروكسيل مع تحرير الهيدروجين عند القطب

السالب كما يلي :



ومركبات الهيبوبروميت مثل $\text{NaOBr} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ يمكن الحصول عليها بواسطة إضافة البروم إلى محلول هيدروكسيد الصوديوم تحت درجة حرارة الصفر المئوي، غير أن هذه الأملاح أقل استقرارًا من مركبات الهيبوكلوريت، وهي مثل الحامض، تتجزأ لانسبياً إلى أيوني البرومات (V) والبروميدي. ولا يمكن فصل مركبات الهيبوأويديت .

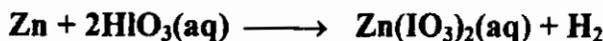
أحماض الهاليك (III) (أحماض الهالوجن) ، HXO_2 :-

حامض الأيوديك (V) ، HIO_3 ، هو الأكثر استقرارًا ويوجد كمادة صلبة. أما حامضًا HClO_3 و HBrO_3 فيوجدان فقط في المحلول، ولهذا فهما يستخدمان بهيئة أملاح الصوديوم أو البوتاسيوم الأكثر استقرارًا .

نحصل على كلورات الصوديوم (V) بواسطة التحلل الكهربائي لمحلول مركز ساخن من كلوريد الصوديوم. كما يلي :



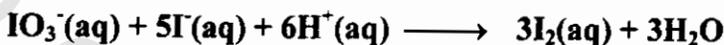
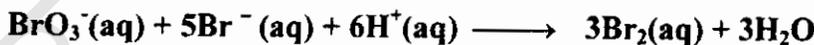
وبعد تركيز المحلول بواسطة تبخيره جزئيًا، يزال كلوريد الصوديوم المترسب بواسطة الترشيح ، ثم تجري بعد ذلك بلورة الكلورات (V). والأحماض نفسها قوية وقادرة على إذابة فلزات معينة كما يلي :



وهي كذلك عوامل مؤكسدة قوية جدًا كما يلي :

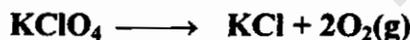


تتفاعل أيونات البرومات (V) والأبيدات (V) بهيئة أملاح البوتاسيوم ،
تتفاعل مع أيون الهاليد المتفق في المحلول الحامضي لتعطي حصيلة كمية
من الهالوجين كما يلي :



ويستخدم كلا هذين التفاعلين في التحليل الحجمي. وهذا حقيقي بصورة
خاصة لأيون الأبيدات (V) والتي هي مستقرة في المحلول المائي ويمكن الحصول
عليها بدرجة عالية من النقاوة، تمكنها من أن تستعمل كمحلول قياسي أولي .

وإن تأثير الحرارة على كلورات البوتاسيوم (V) إلى ما دون درجة حرارة
400 مئوية بالضبط يؤدي إلى تكوين الكلورات (VII) ، KClO_4 وعند درجات
حرارية أعلى تتجزأ هذه إلى أيون الكلوريد وتبعث الأوكسجين .



ويمكن تحفيز هذا التفاعل بواسطة أوكسيد المنجنيز (IV) مثلاً أو
أوكسيد النحاس (II) .

أحماض الهاليك (VII) (أحماض البرهاليك) :

وهذه الأحماض هي : HClO_4 و HBrO_4 و HIO_4 جميعها معروفة.
ويمكن الحصول على حامض البركلوريك بواسطة التقطير الفراغي لمزيج من

كلورات البوتاسيوم (VII) (بروكلورات البوتاسيوم) وحامض الكبريتيك المركز. وهو سائل زيتي غير مستقر يتجزأ عند درجة غليانه التي تساوي 90 درجة مئوية. وفي المحلول المائي البارد يسلك حامض البركلوريك كحامض قوي وعامل مؤكسد ضعيف .

بينما نجد أن في المحلول المركز الساخن، فهو عامل مؤكسد قوي جداً. أما مركبات البرومات (VII) (البربرومات) فقد حضرت لأول مرة في السنوات الحديثة بواسطة أكسدة أيونات البرومات (V). ويمكن أن يجري ذلك بواسطة الفلور، الـ XeF_2 أو بواسطة التحلل الكهربائي. وحامض البربروميك مستقر في المحلول المائي وهو حامض قوي . وهو كعامل مؤكسد أقوى من ClO_4^- .

ولقد أمكن الحصول على بضعة من حوامض البرايوديك. وهذه حوامض أضعف من بقية حوامض الهاليك (VII) ، لكنها عوامل مؤكسدة قوية. تستعمل برأيودات البوتاسيوم في الكيمياء العضوية لشطر الكحولات الثنائية – 2,1 .

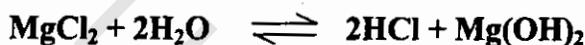
الهاليدات (غير هاليدات الهيدروجين) :

تتكون الهاليدات بواسطة الهالوجينات الأربعة . وللفائدة ، سنتصور الطبيعة العامة وصفات الكلوريدات .

فالكلوريدات التي تتكون بواسطة الفلزات ذات الكهروموجبية الكبيرة ، وكنموذج، من بينها، كلوريدات العناصر القلوية، توجد في لحالة الصلبة، كبلورات أيونية بدرجة رئيسية، وهي تذوب في الماء لتعطي أيون الكلوريد Cl^- المنمئى المستقر. لكن الفلزات الأقل كهروموجبية تكون كلوريدات ذات صفات تساهمية أساسية .

وأمثلة على هذه تشمل HgCl_2 ذات التركيب الخطي المحدد، و CuCl_2 و PbCl_2 ذوا التركيب السلسلي ، و CdCl_2 و FeCl_3 و AlCl_3 ذوات التركيب القشري في الحالة البلورية، و SbCl_3 ذي التركيب الهرمي .

ونجد أن كلوريدات العناصر ذات الكهروموجبية الأقل تعاني في الغالب تحللاً مائياً بواسطة الماء حيث يزاح فيه الكلور بواسطة مجموعة الهيدروكسيل . مثل ما يلي :



وإذا كان العنصر، من ناحية أخرى، ذا كهروسالبية كبيرة، فعندها قد يتحلل كلوريده مائياً إلى حامض الهاليك (I) كما يلي :



وعندما توجد درجة عالية من التكافؤ، قد يصبح الهاليد خاملاً نحو الماء، مثل SF_6 و CCl_4 حتى وإن كانت مثل هذه التفاعلات ممكنة من الناحية الترموديناميكية .

ويوجد أيون الهاليد في أحيان كثيرة كليجانند في أيونات معقدة مثل $[\text{FeCl}_4]^-$ و $[\text{HgI}_4]^{2-}$ و $[\text{CO}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]^+$. وتطبيق هذه التعميمات أيضاً مع بقية الهاليدات الأخرى. والفرق الرئيسي هو أن فلوريدات الفلز تميل لأن تكون أكبر أيونية في صفاتها من الكلوريدات المتفقة، بينما تميل البروميدات والأيوديدات لأن تكون أكبر تساهمية . وهذا موضح بواسطة الهاليدات البلورية للألمنيوم ، حيث

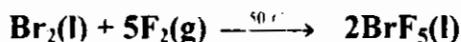
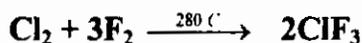
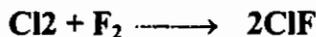
يكون فلوريده أيونياً بصفة سائدة، أما لكلوريده فصفة تساهمية جيدة وله أيضاً شبكية قشرية ، وبروميده وأيوديده تساهميان وهما ثنائياً الجزيئة (dimers) .

مركبات الهالوجينات البينية :-

تكون الهالوجينات أربعة أنواع من مركبات هالوجينات بينية ثنائية العنصر مستقرة، وهذه المركبات تتفق مع الصيغ العامة XX' و XX_3' و XX_5' و XX_7' .

| XX' | XX_3' | XX_5' | XX_7' |
|----------------|---------------------------|---------------------------|--------------------------|
| BrF(g) | ClF₃(g) | — | — |
| BrF(l) | BrF₃(l) | BrF₅(l) | — |
| BrCl(g) | — | — | — |
| — | — | IF₅(l) | IF₇(g) |
| Icl(s) | ICl₃(s) | — | — |
| IBr(s) | — | — | — |

إن سلوكاً كهذا بين عناصر مجموعة واحدة هو سلوك فريد. ويمكن تكوين هذه المركبات بواسطة الاتحاد المباشر في أنبوب من النيكل، والنتائج يعتمد على الظروف المستعملة. مثل ما يأتي :

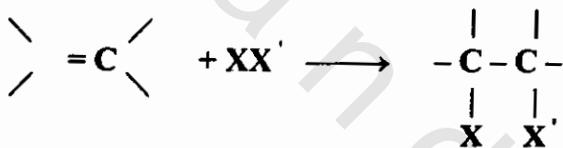


ولكل نوع منها تزداد درجات الغليان بازدياد الفرق في الكهروسالبية
العنصرين المتحدنين .

وباستثناء الفلور، فإن انتالبي الرابطة $X - X'$ هو أقل من انتالبي الرابطة
 $X - X$ ، مما يجعل المركبات الهالوجينية البينية أكثر فعالية من الهالوجينات
أنفسها . وجميعها تسلك كعوامل مؤكسدة وتعاني تحللاً مائياً بواسطة
الماء كما يلي :



ومع الاكينات تكون مركبات إضافة .



ومن بين المركبات XX_3' ، يعتبر المركبان BrF_3 و ClF_3 أكثر استعمالاً
من غيرهما ، وهما مفيدان بصورة خاصة كمواد مفلورة .

"الأسئلة"

- 1- أكتب مذكرات مختصرة عن عناصر الهالوجينات من حيث:
 - أ- المدار الأخير
 - ب- حالة التأكسد
 - ج- الكهروسالبية
- 2- تكلم عن أهم الخواص العاملة للهالوجينات ؟
- 3- وضح التركيب الإلكتروني وحالات التأكسد وأيضاً حجم الذرات والأيونات بالنسبة للهالوجينات ؟
- 4- بين بالمعادلات تفاعلات الهالوجينات ؟
- 5- بين بالرسم شكل دورة يورن هابر في قابلية التأكسدية للهالوجينات .
- 6- تكلم بالتفصيل عن هاليدات الهيدروجين للمجموعة السابعة ؟
- 7- أكتب مذكرات علمية وافية عن:
 - أ- قوة الحامض للهالوجينات
 - ب- أحادي الأوكسيدات
 - ج- ثنائي الأوكسيدات
 - د- ثلاثي أوكسيدات
- 8- تكلم بالتفصيل عن الأحماض الأوكسجينة للهالوجينات ؟
- 9- اشرح مع المعادلات الهاليدات للهالوجينات ؟
- 10- تكلم عن مركبات الهالوجينات البيئية ؟