

العناصر الممثلة:**1- العناصر القلوية (المجموعة IA : Li , Na , K , Rb , Cs , Fr)**

وهي عناصر لينة ذات درجات انصهار منخفضة وكثافة منخفضة ، ولها ميل شديد لتكوين أيونات موجبة أحادية تتفاعل بشدة مع أوكسجين الهواء . وتزداد قاعليتها ابتداءً من الليثيوم إلى السيزيوم بازدياد العدد الذري وتفاعلها مع الماء شديد جداً . والقواعد الناتجة عن هذا التفاعل قواعد قوية وعناصر هذه المجموعة عوامل مختزلة قوية ، وهي تفقد بريقها عند تعريضها للهواء .

2- العناصر القلوية الترابية (المجموعة IIA : Be , Mg , Ca , Sr , Ba , Ra)

عناصر أكثر صلابة وأكثر كثافة من العناصر القلوية . وهي تكون أيونات ثنائية الشحنة الموجبة بسهولة . غير أن فعاليتها أقل من فعالية العناصر القلوية . هيدروكسيدات قليلة الذوبان بالماء . باستثناء $Ba(OH)_2$ فهو معتدل الذوبان بالماء وتعد هذه الهيدروكسيدات ذات قوي قاعدية متوسطة .

3- مجموعة البورون (المجموعة IIIB : B , Al , Ga , In , Tl)

لجميع هذه العناصر ميل لتكوين أيونات ثلاثية الشحنة الموجبة بالرغم من كون الأيون B^{+3} عديم الاستقرار الا انه تعرف له مركبات عديدة بحالة التأكسد هذه الأوكسيدات . ولهذه المجموعة صفات حامضية وأخرى قاعدية .

4- مجموعة الكربون (المجموعة IV B : C , Si , Ge , Sn , Pb)

عناصر هذه المجموعة لها ميل لتكوين حالة التأكسد +4 وللكربون ميل لضعف لتكوين حالة التأكسد هذه ، في حين يكون للرصاص ميل شديد لتكوينها . والرصاص في هذه المجموعة هو العنصر الفلزّي . وهذا مثال واضح لما سبق نكسر من أن الصفات الفلزّية تزداد نزولاً في المجموعة الواحدة ، أي بازدياد العدد الذري والكربون في هذه المجموعة عنصر لافلزي . أما السليكون والجرمانيوم فهما من أشباه الفلزّات

والصفات اللافلزية الوحيدة للتصدير هي في احدي صوره المسماء بالتصدير الرمادي وأوكسيدات العناصر الأثقل فهي ذات صفات أمفوتيرية .

5- مجموعة النيتروجين (المجموعة V B : Bi , Sb , As , P , N)

تحتوي هذه المجموعة علي عنصر فلزي واحد فقط هو عنصر البزموت الذي يعد من أثقل عناصر مجموعته . والنيتروجين والفسفور من العناصر اللافلزية . أما الزرنيخ والانتيمون من أشباه الفلزات . وتتراوح حالات تأكسد هذه المجموعة بين $3- : 5+$ لأوكسيدات النيتروجين والفسفور والزرنيخ صفات حامضية تتناقص حسب ازدياد العدد الذري لهذه العناصر الثلاثة أما أوكسيد الانتيمون والبزموت فهما متغيران .

6- مجموعة الأوكسجين (المجموعة VI B : Po , Te , Se , S , O)

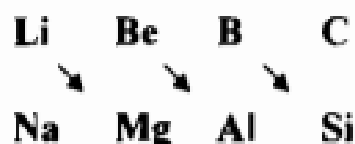
تحتوي هذه المجموعة علي ثلاثة عناصر لا فلزية هي الأوكسجين والكبريت والسليسيوم وتحتوي علي عنصرين من أشباه الفلزات هما عنصا التوليريوم والبولونيوم . وحالات التأكسد لهذه العناصر تتراوح بين $2-$ الي $6+$ يكون الكبريت والسليسيوم أوكسيدات حامضية . أما أوكسيدات التوليريوم فهي أمفوتيرية .

7- مجموعة الهالوجينات (المجموعة VII B : At , I , Br , Cl , F)

جميع عناصر هذه المجموعة ذات صفات لا فلزية قوية . وجميعها ايضا عناصر فعالة وأكثرها فعالة هو عنصر الفلور ، هايدريداتها ذات صفات حامضية ، وتعتبر الأحماض HCl , HBr , HI من الأحماض القوية ، بينما يعتبر HF ذو صفات حامضية معتدلة . جميع أوكسيدات الكلور والبروم واليود ذات صفات حامضية . وعناصر هذه المجموعة عوامل مؤكسدة جيدة وتتفاعل بشدة مع الفلزات ، وتستطيع لإزاحة أغلب اللافلزات الأخرى من مركباتها .

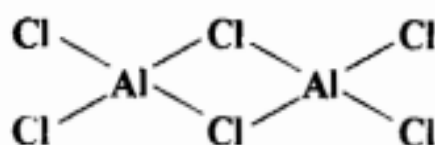
8- مجموعة الغازات النادرة (مجموعة الصفر He , Ne , Ar , Kr , Xe , Rn)
وهي عناصر خاملة كيميائياً تقريباً وفي الأونة الأخيرة فقط أمكن تحضير
بعض مركبات العناصر ذات الأعداد الذرية العالية منها . وجزيئات هذه العناصر
أحادية الذرة بخلاف ما عليه في الغازات الأخرى حيث تكون جزيئات ثنائية الذرة .
والقوي التي تفصل ذرات هذه العناصر ضعيفة جداً ، ومقارنة فهي بين ذرات الراتون
أقوي ما يمكن ، لكنها بين ذرات . الهيليوم أضعف ما يمكن ، ولهذا السبب يصعب
تكثيف هذه الغازات ، ويوصف سلوكها عند الظروف العانية من ضغط ودرجة حرارة
بالمعادلة العامة للغازات المثالية .

بالإضافة الي تشابه عناصر المجموعة الواحدة في سلوكها الكيميائي
والفيزيائي ، فقد وجد ان لعناصر الدورة الثانية وخاصة عناصر B, Be, Li
صفات كيميائية تشابه الصفات الكيميائية للعنصر الثاني في المجموعة التي تلي ،
ويعرف مثل هذا التشابه بالتشابه القطري كما يلي :



ويعزي هذا التشابه إلي كون الجهد الأيوني **Ionic potential** للعنصرين
المعينين متساوياً تقريباً ، والجهد الأيوني أو ما يسمى بكثافة الشحنة
Charge density هو عبارة عن نسبة شحنة الأيون الي نصف قطره ، فمثلاً ان
نصف قطر أيون البريليوم يساوي 0.31 أنجستروم وان جهده الأيوني يساوي 6.4
وهذا الجهد يساوي تقريبا الجهد الأيوني للألمونيوم $6.0 = \frac{+3}{0.5}$ ولهذا السبب تتشابه
الصفات الكيميائية الي حد ما لهذين العنصرين . كما تشابه الصفات الكيميائية لعنصري
البرون والسليكون لهذا السبب . وكذلك لعنصري الليثيوم والمغنسيوم . فمثلاً ينوب
كلوريد الليثيوم $LiCl$ في الكحول الأيثلي كثنوبان كلوريد المغنسيوم فيه ، في حين أن
بقية كلوريدات عناصر مجموعة الليثيوم لا تنوب في الكحول الأيثلي والمركبان

$AlCl_3$, $BeCl_2$ كلاهما من المركبات الصلبة المتطايرة ، يكونان في طورهما البخاري جزيئات بوليمرية ثنائية Be_2H_4 dimers و Al_2Cl_6 ذات تركيب جسري مثل :



في حين لا تكون بقية كلوريدات عناصر المجموعة الثانية هذا التركيب الجسري ، وتتصهر في درجات الحرارة العالية .

ثالثاً : الصفات الدورية للعناصر في الجدول الدوري :-

درجة الانصهار :

تزداد درجة انصهار العناصر خلال الدورة الواحدة ، وتبلغ نهايتها العظمى عند عنصر ينتمي إلي المجموعة الرابعة ثم تأخذ بعدها بالتناقص ، وكذلك الحال بالنسبة لدرجة الغليان كما في المثال الآتي :

العنصر	Ar	Cl	S	P	Si	Al	Mg	Na
درجة الانصهار	189-	101-	119	44	1410	659	651	978°C
درجة الغليان	186-	35-	445	280	2355	2270	1107	883°C

اتحاد العناصر مع الأوكسجين :

تزداد قابلية اتحاد عناصر الدورة الواحدة مع الأوكسجين لتكوين الأوكسيدات من حالة التأكسد +1 في عنصر ينتمي للمجموعة الأولى . أنتهاءً بحالة التأكسد +7 لعنصر ينتمي إلي المجموعة السابعة .

الأوكسيد	Cl_2O_7	SO_3	P_2O_5	SiO_2	Al_2O_3	MgO	Na_2O
عدد التأكسد	7+	6+	5+	4+	3+	2+	1+

وبلاحظ في هذه الأوكسيدات أنها تبدأ بأكثرها قاعدية وتنتهي بأكثرها حامضية . حيث أن أوكسيد الألومونيوم في هذا المثال ذو سلوكين ، حامضي بتفاعله مع القواعد ، وقاعدي بتفاعله مع الأحماض ، وهو لهذا السبب يصنف مع الأكاسيد الامفوتيرية نقل الصفات الأيونية لهذه الأكاسيد ابتداءً من أوكسيد الصوديوم ، وتنتمي الصفات التساهمية لتبلغ أقصاها في نهاية أكاسيد الدورة .

ويفسر هذا التدرج في تغير صفات الأكاسيد من قاعدية أو أيونية في بداية الدورة إلى حامضية أو تساهمية في نهاية الدورة على ضوء فرق كهروسالبية **Electronegativity** الأوكسجين والعنصر الذي يرتبط به ، على اعتبار أن كهروسالبية الأوكسجين تساوي 3.5 ونجد أن فرق الكهروسالبية هي :

Na_2O	MgO	Al_2O_3	SiO_2	P_2O_5	SO_3	Cl_2O_7
2.6	2.3	2.0	1.7	1.4	1.0	0.5

ويتضح من هذه الفروق ما يأتي :

كلما كان الفرق كبير بين كهروسالبية الذرتين المرتبطتين لزدادت قطبية المركب الناتج فتزداد بذلك أيضاً صفاته الأيونية . وان تناقص فرق الكهروسالبية من يسار الدورة إلى يمينها يشير بوضوح إلى تنامي الصفات بنفس الإتجاه .

ويبدو واضحاً أن تغير صفات الأكاسيد في الدورة الواحدة من أيونية إلى تساهمية له تأثير مماثل على الصفات الفيزيائية لهذه الأكاسيد . لذاخذ علي سبيل المثال درجات انصهارها وهي كما يلي :

Na_2O	MgO	Al_2O_3	SiO_2	P_2O_5	SO_3	Cl_2O_7
920° C	2900	1040	1610	360	17	20-

ويلاحظ أن لأوكسيد الصوديوم Na_2O وأوكسيد المغنسيوم MgO درجات انصهار عالية لأنهما مركبان أيونان فوا طاقة عالية للشبكة البلورية ، وتكون درجة انصهار أوكسيد المغنسيوم أعلى من درجة انصهار أوكسيد الصوديوم وذلك يرجع الي كون أيون المغنسيوم ثنائي الشحنة الموجبة وان طاقة شبكة البلورية أعلى من طاقة الشبكة البلورية لأوكسيد الصوديوم (الصوديوم أحادي الشحنة الموجبة) . كما يلاحظ أيضاً أن درجة انصهار أوكسيد الألومونيوم Al_2O_3 أقل من درجة انصهار أوكسيد المغنسيوم علي الرغم من كون الألومونيوم بحالة التأكسد +3 ومرجع هذا الاختلاف هو ظهور كمية قليلة من الصفات التساهمية في الرابطة $\text{Al} - \text{O}$ وتستمر الصفات التساهمية في التنامي إلى إلي ان تبلغ أشدها في سابع أوكسيد ثاني الكلوريد Cl_2O_7 ، ويقابل هذا التنامي في الصفات التساهمية نقصان مستمر في درجات انصهار أكاسيد الدورة الواحدة .

ان ما ذكر عن تغير درجات أكاسيد الدورة الثالثة يصدق علي الدورات الأخرى للعناصر غير الانتقالية فمثلاً تلاحظ التغيرات الآتية في الدورات إليها .

Li_2O	BeO	B_2O_3	CO_2	N_2O_5	O_2	OF_2	الدورة الثانية
1427	2550	450	56-	32	229-	224-	
K_2O	CaO	Ga_2O_3	GeO_2				الدورة الرابعة
350	2600	1725	1116				

ان جميع العناصر ، باستثناء الغازات النادرة ذات الأوزان الذرية المنخفضة ، تكون الأوكسيدات . وهي لهذا السبب كثيرة جداً ويمكن تصنيفها استناداً الي تفاعلها مع الماء إلي ثلاثة أقسام وهي :

- 1- الأوكسيدات الأيونية .
- 2- الأوكسيدات التساهمية .
- 3- الأوكسيدات ذات الصفات المشتركة .

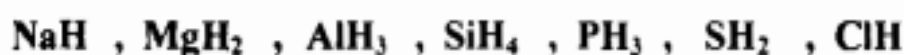
وكما هو متوقع تتكون الأوكسيدات الأيونية من قبل العناصر القلوية والقلوية الترابية أما الأوكسيدات التساهمية فتتكون من قبل اللافلزات والعناصر الإنتقالية ويكون عدد من العناصر الثقيلة الأخرى أوكسيدات تعد الروابط فيها ذات صفات مشتركة مع روابط الأوكسيدات الأيونية والأوكسيدات التساهمية . ويتفاعل كثير من الأوكسيدات مع الماء مكونة الهيدروكسيدات وهذه تعرف غالباً بالأحماض والقواعد . تتفاعل الأوكسيدات الأيونية مع الماء منتجة القواعد ، أما الأوكسيدات التساهمية فتنتج الأحماض والأوكسيدات ذات الصفات المشتركة بينهما لا تتفاعل مع الماء إلي درجة محسوسة ولهذا يجب أن تحضر هيدروكسيداتنا بطريقة أخرى ، وتظهر هذه الهيدروكسيدات أحياناً صفات مميزة لكلا الأحماض والقواعد . وهي تسمى بالهيدروكسيدات الأمفوتيرية .

وتتكون الأوكسيدات التساهمية من العناصر التي تستطيع أن تعطي حالات تأكسد عالية وموجبة ، وذلك مثل الأوكسيدات Cl_2O_7 , Sb_2O_5 , SO_2 , CO_2 وإذا استطاع عنصر ان يكون أكثر من أوكسيد واحد ، فإن الأوكسيد ذا الصفات التساهمية الأكبر منهما هو الذي يكون العنصر فيه بحالة التأكسد الأعلى . ولهذا فإن خماسي لوكسيد الزرنيخ As_2O_5 ذو صفات تساهمية (ذو صفات حامضية) أكثر منها في ثلاثي أوكسيد الزرنيخ As_2O_3 وكذلك في سلسلة لوكسيدات الكروم يلاحظ ان CrO_3 ذو صفات حامضية والأوكسيد Cr_2O_3 ذو صفات (أمفوتيرية) أما الأوكسيد

CrO فهو ذو صفات قاعدية . ان حالات التأكسد في سلسلة أوكسيدات الكروم المذكور أعلاه هي $6+$, $3+$, $2+$ علي التوالي .

وتكون الصفات التساهمية أكثر وضوحاً في الأوكسيد عندما يكون الأيون الموجب صغير الحجم نتيجة للاستقطاب . وتبعاً لذلك لو قارنا مثلاً بين الأوكسيد الذي يكونه كل من أيون البريليوم Be^{+2} وهو صغير الحجم . وأيون الباريوم Ba^{+2} وهو كبير الحجم نسبياً . ونجد أن أوكسيد البريليوم **BeO** ذو صفات تساهمية أوضح من الصفات التساهمية لأوكسيد الباريوم **BaO** كما نجد أيضاً أن هيدروكسيد البريليوم **Be(OH)₂** ذو صفات حامضية في حين نجد أن هيدروكسيد الباريوم **Ba(OH)₂** ذو صفات قاعدية قوية .

ويمكن استعمال هذه القاعدة للحكم علي أي الأوكسيدين اللذين يكونهما العنصر الواحد أكثر حامضية من الآخر . فمن الطبيعي أن نصف قطر الأيون لحالة التأكسد الأعلى هو أقصر من نصف قطر الأيون لحالة التأكسد الأقل لنفس العنصر . وهذا يؤدي بنا إلي الاستنتاج أيضاً بأن الأوكسيد لحالة التأكسد الأعلى هو أكثر حامضية من الأوكسيد لحالة التأكسد الأقل لنفس العنصر . وتزداد قابلية اتحاد عناصر الدورة الواحدة مع الهيدروجين لتبلغ أقصاها عند عنصر ينتمي إلي المجموعة الرابعة ثم تناقص بعد ذلك إلي نهاية الدورة .



وتبدأ الدورة بالهيدريدات الأيونية . إذ يكون عدد تأكسد الهيدروجين فيها -1 . أي ان الهيدروجين فيها يحمل الشحنة السالبة . وتنتهي الدورة بالهيدريدات التساهمية القطبية حيث تشكل ذرة الهيدروجين فيها القطب الموجب للجزيئة ، وعدد تأكسده فيها يساوي $+1$ تزداد قطبية الرابطة في الهيدريدات التساهمية بازدياد فرق الكهروسالبية بين الهيدروجين والعنصر الذي يرتبط معه لتبلغ أقصاها في نهاية الدورة . أما عند عنصر السيلكون ففرق الكهروسالبية بينه وبين الهيدروجين ضئيل جداً بحيث تكون ، انطماً ضعيفة القطبية .

ويمكن القول أنه بالرغم من وجود نقاط تشابه بين الهيدروجين والهالوجينات إلا أن دراسة توقعات الطاقة لتفاعلات الهيدروجين المختلفة لا تبين وجود تشابه ملحوظ معها . والأفضل أن يعد الهيدروجين عنصراً ذا صفات خاصة وإن أفضل موقع له هو في قمة الجدول الدوري .

الفلزات واللافلزات :-

تقسم العناصر في الجدول الدوري بصورة عامة الي فلزات ولافلزات . تحتل الفلزات يسار ووسط الجدول الدوري ، أما اللافلزات فتحتل يمين الجدول الدوري . ولقد تطرقنا قبل قليل إلي أنماط تغير صفات العناصر وتشابهاها ضمن دورات ومجموع الجدول الدوري ، ولا بد في هذا المجال من نكر أهم الفروق بين الفلزات واللافلزات كما في الجدول التالي :

الفروق العامة بين الفلزات واللافلزات

اللافلزات	الفلزات
1- قد تكون في حالة صلبة أو سائلة أو غازية .	1- هي مواد صلبة بصورة عامة في الظروف الاعتيادية عدا الزئبق فهو سائل .
2- ليس لها بريق أو لمعان مميز	2- لها بريق أو لمعان مميز .
3- موصلات رديئة للحرارة والكهربائية	3- موصلات جيدة للحرارة والكهربائية
4- غير قابلة للطرق والسحب	4- قابلة للطرق والسحب
5- تكون روابط تساهمية في مركبتها . كما تكون أيونات سالبة .	5- تكون أيونات موجبة بصورة عامة .
6- أكاسيدها ذات تأثير حمضي .	6- أكاسيدها ذات تأثير قاعدي .

ويستعان بالتركيب الإلكتروني للعناصر في تفسير وتعليل الفروق الواردة في الجدول فالفلزات في شبكياتها البلورية عبارة عن أيونات ترتبط مع بعضها ارتباطاً معدنياً بواسطة الكاتيونات التكافؤ (تطلق الكاتيونات التكافؤ بسهولة وذلك لأن جهد

تأين الفلزات منخفض نسبياً) وهذه الإلكترونات تكون في حالة حركة مستمرة خلال جميع أرجاء الشبكية البلورية مما يمكن وصفها بأنها إلكترونات غير موضعية **Delocalized** .

أما اللافلزات فلا تسمح بفقدان الإلكترونات تكافؤها ، غير أنها علي استعداد لأن تساهم بها مكونة جزيئات ذات روابط تساهمية قوية ويساوي عدد الروابط التساهمية في اللافلزات عدد الإلكترونات المنفردة الموجودة في المدار الخارجي (مدار التكافؤ) ففي ذرة الكلور مثلا هنالك الكترون منفرد واحد وهذا يؤدي إلي تكوين رابطة تساهمية واحدة بين كل ذرتين من ذراته .



وان الكتروني هذه الرابطة يتوسطان المنطقة بين الذرتين المترابطتين . أي يمكن القول ان الإلكترونات التي تربط ذرات اللافلزات محددة في مواقع معينة بعكس ما عليه في الفلزات . وتعد الفروق الثلاثة الأولى في الجدول السابق نتائج مباشرة لحركة الإلكترونات الدائمة وعدم موضوعيتها في شبكية الفلز مقارنة بموضوعية (**localization**) الإلكترونات التي تربط ذرات اللافلز مع بعضها ارتباطاً تساهمياً .

وتعزي ليونة الفلز وقابليته للطرق والسحب والالتواء الي كون لنسبة بين الإلكترونات الرابطة والأيونات (ضمن الشبكية البلورية) منخفضة (كنتيجة لعدم موضعية الكترونات التكافؤ) بحيث ان تسليط قوة معينة عليه تستطيع أن تعيد ترتيب ذراته ، واللافلزات ، ان كان بعضها في الحالة الصلبة عند الظروف العادية ، فجزئياتها صغيرة ومتماسكة مع بعضها بقوي ضعيفة وتكون شبكيات بلورية قابلة للكسر أو التحطيم عند تسليط قوة معينة عليها ، لو أنها تكون شبكيات ثلاثية البعد **3-Dimensional** ترتبط ذراتها مع بعضها بترابط تساهمي وثيق مما يعطيها شكلاً صلباً لا يجعلها قابلة للطرق والسحب واللي .

ونجد أن للفلزات بصورة عامة جهود تأين أقل من جهود تأين اللافلزات ، وهي بهذا تكون أيونات موجبة . وإذا كان بإمكان اللافلزات أن تكون أيونات موجبة فهذه الأيونات ستكون صغيرة الحجم وذات شحنة موجبة عالية ، وبالتالي ستكون ذات قابلية استقطاب عالية . لذا فاللافلزات تفضل أن تكون روابط تساهمية من أن تكون أيونات موجبة . وبإمكان ذرات بعض اللافلزات أن تتقبل إلكترونات إضافية مكونة أيونات سالبة (وتلك عملية مشروطة بتحرر كمية معينة من الطاقة الحرارية) أو أن تكون أيونات الأوكسي السالبة **Oxyanions** . ومركبات النحاس مثلاً تتألف بصورة رئيسية من أيوني النحاسوز والنحاسيك الموجبين ، لكن في مركبات الكلور قد يكون الكلور مرتبطاً برابطة تساهمية كما في $H - Cl$ أو قد يكون بهيئة أيون سالب كما في $NaCl$ أو قد يكون بهيئة أيون الأوكسي السالب كما في ClO_2^- , ClO_3^- , ClO_4^- .

ويعد مفهوم الحجم الأيوني مفهوماً غامضاً لأن الفكرة العامة الحديثة للذرات تصور انتشار الكثافة الإلكترونية لتمتد الي ما لا نهاية . ورغم ذلك فمن المناسب تمثيل الذرات بكرات مختلفة الحجم وقد وجد أن مسافات محددة تفصل بين مراكز الذرات في المركب ، وبهذا نستطيع أن نتصور المسافة بين أيوني الصوديوم Na^+ والكلوريد Cl^- مثلاً في كلوريد الصوديوم الصلب بأنها ناشئة من مجموع مسافتين أحدهما تمثل نصف قطر الأيون السالب والأخرى تمثل نصف قطر الأيون الموجب . يسمى مجموع هاتين المسافتين بالمسافة البينية بين الأيونين **Interionic distance** وهي تمثل المسافة بين الأيونين في حالة الاتزان . إن هذا التصور معقول لا سيما وإن الكثافات الإلكترونية تتخفف بازدياد المسافة بحيث إن معظم الكثافة الإلكترونية حول الأيون تحتوي في حيز صغير نسبياً . وثمة عامل آخر يعزز هذا التصور وهو أن التناثر بين المحبب الإلكترونية **Electron clouds** يصبح شديداً وتزداد شدته بسرعة وذلك عند تساؤل المسافة ، ويكون هذا التناثر في حده الأدنى عند مسافة معينة من نواتي الأيونين ، وهي المسافة البينية . وهذا يعني أيضاً أن الكثافة الإلكترونية تشغل حجماً معيلاً قريباً من النواة .

" عناصر المجموعة الأولى "

الصفات العامة للمجموعة :-

تحتوي ذرات العناصر القلوية علي الكترون واحد في مدارها الخارجي . حيث ان هذا الالكترون يحجب كثيراً عن جذب النواة لذا نجد أن طاقات التأين **Ionization Energy** لهذه العناصر منخفضة ، مقارنة بطاقات التأين للعناصر الأخرى . بينما نجد أن طاقة تأين السيزيوم هي أقل طاقة تأين لولي من أي عنصر آخر معروف ولكن طاقة التأين الثاني تكون عالية بعشرة أضعاف طاقة التأين الأولي . كما أن العناصر القلوية بصورة عامة تظهر حالة تأكسد احادية موجبة لفقدانها الالكترون الخارجي بسهولة . وبالنظر للتشابه في التركيب الالكتروني لهذه العناصر نجد أن العناصر القلوية تتشابه كثيراً في خواصها الكيميائية .

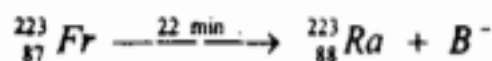
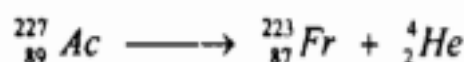
ونجد في الجدول التالي بعض الخصائص العامة للفلزات القلوية وهذه الفلزات القلوية مواد لينة لماعة وشديدة التأكسد نظراً لفاعليتها الشديدة . وبذا فهي غير موجودة بصورة حرة في الطبيعة . وهي تتفاعل بشدة مع الماء ولذلك نجد أنها موجودة في مياه البحار علي شكل أملاح كلوريدات ، ولنفس السبب فإن العناصر القلوية هي من مكونات الصخور التي يمكن اعتبارها مركبات للعناصر القلوية التي تشمل علي الميلكون والأكسجين والألمونيوم تكونت نتيجة لتبخر البحار في الأزمنة الجيولوجية القديمة .

كما أن الترسبات الملحية تعد مصادر مهمة للعناصر القلوية . إن كلاً من ليوني الصوديوم والبوتاسيوم عناصر مهمة في الخلايا الحية وهي تتدخل في تركيبها وتؤثر علي أفعالها ، كعمليات الضغط الأسموزي في الخلية وفاعلية الأنزيمات فإن البوتاسيوم

صفات الفلزات القلوية

الصفات	ليثيوم	صوديوم	بوتاسيوم	رابديوم	سيزيوم	فرانسيوم
العدد الذري	3	11	19	37	55	87
التوزيع الخارجي للإلكترونات	$1s^2 2s^1$	$2s^2 2p^6 3s^1$	$3s^2 3p^6 4s^1$	$4s^2 4p^6 5s^1$	$5s^2 5p^6 6s^1$	$6s^2 6p^6 7s^1$
عدد الكتلة للنظير الطبيعية	6.7	23	39.40	85.87	133	223
الوزن الذري	6.940	22.997	38.096	85.48	132.91	-
كثافة الصلب	0.535	0.971	0.862	1.532	1.90	-
الحجم الذري للصلب	12.97	23.68	45.36	55.80	69.95	-
درجة الانصهار	179	97.9	63.5	39.0	28.45	-
درجة الغليان	1336	882.9	757.5	700	670	-
جهد التأين و e_r	5.390	5.138	4.339	4.176	3.893	-
حرارة التميز لأيونات الفلز	123	97	77	70	63	-
الكهرية السالبة	1.0	0.9	0.8	0.8	0.7	-
<u>الفلز A</u>						
	M	1.225	1.572	2.025	2.16	2.35
	M	0.60	0.95	1.33	1.48	1.69
<u>جزئية الفلز، M_2</u>						
طاقة الرابطة	27.2	17.5	11.8	11.3	10.4	-
مسافة الرابطة الملاحظة	2.67	3.08	3.91	-	4.55	-
مسافة الرابطة المحسوبة	2.66	3.14	4.06	4.32	4.70	-

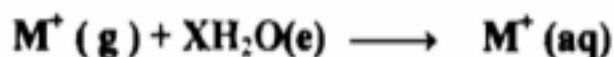
والصوديوم فقط يوجدان بنسبة عالية في القشرة الأرضية الطبيعية حيث عن الصوديوم يكون 2.83 % والبوتاسيوم 2.53 % أما بقية العناصر القلوية فهي أقل وجوداً فالليثيوم يكون 6.5×10^{-30} % والربديوم 3.1×10^{-20} % والسيزيوم 7×10^{-40} % أما الفرانسيوم فيتكون في الطبيعة من اشعاع عنصر الأكتينوم لدقائق ألفا ، والفرانسيوم المتكون ذي عمر نصف 22 دقيقة يطلق أشعة β ليعطي عنصر الراديوم المشع كما يلي :



ووجد أن مركبات هذه العناصر بصورة عامة أيونية ولكن هناك بعض المركبات العضوية - الفلزية تكون ذات طبيعة تساهمية حيث تتسم طبيعة الروابط المتكونة من ارتباط العناصر الفلزية القلوية مع اللجنادات الأحادية **Monodentata ligands** أو اللجنادات الكيلية **Chelatay liganda** ببعض الخصائص التساهمية ولو بنسبة ضئيلة جداً . وتظهر الصفات التساهمية بصورة واضحة في الجزيئات الثنائية للفلزات القلوية M_2 في حالاتها البخارية .

ومن الملاحظ أن فعالية العناصر القلوية تزداد بزيادة العدد الذري حيث أن جهد التأين يقل كلما زاد العدد الذري للعنصر القلوي ، فعنصر السيزيوم يعد علي هذا الأساس أكثر هذه العناصر فعالية في حين يعد الليثيوم أقلها فعالية . كذلك فإن حجوم الذرات للعناصر القلوية تزداد بزيادة العدد الذري ويعد العنصر القلوي أكبر عناصر دورته حجماً سواء في حالته الذرية أو الأيونية .

ومن ذلك يتبع أن مقدار تركيز المشحنة علي الحجم قليل نسبياً ، أي : أن القابلية الاستقطابية لهذه العناصر قليلة فهي لا تعمل لهذا السبب إلي تكوين أيونات معقدة ، ولنفس السبب فإن طاقات تميؤ **Hydration Energy** لهذه العناصر تكون قليلة .



وبالنظر الي الجدول السابق نجد بصورة عامة أن هناك علاقة وثيقة بين تغير العدد الذري والحجم من جهة وبين الصفات الكيميائية والفيزيائية لهذه العناصر من جهة أخرى وعموماً فإن ازدياد الحجم الذري للعناصر القلوية يؤثر في نقصان التدريجي للقوة الاستقطابية لذرة العنصر وهذا يؤدي الي نقصان في طاقة الرابطة التساهمية للجزيئات الثنائية الذرة M_2 . وبالمثل تقل طاقة الشبكية البلورية **Lattice Energy** لمعظم أملاح الفلزات القلوية بازدياد الحجم الذري والعدد الذري وعلى هذا الأساس نجد نقصاناً في طاقات التميؤ للعناصر القلوية .

وعلى ذلك يكون للليثيوم أكبر طاقة تميؤ من بقية عناصر المجموعة . ووجد أن درجات انصهار وغلجان عناصر المجموعة تقل بازدياد الحجم الذري أو العدد الذري وكذلك سهولة التجزؤ الحراري **Thermal decomposition** للنترات وكربونات هذه العناصر .

وكما علمنا فإن فعالية هذه العناصر تجاه المواد الكيميائية ما عدا تفاعلها مع النيتروجين تزداد من عنصر الليثيوم الي عنصر السيزيوم . فالمعروف ان الليثيوم يتفاعل ببطء في حين يتفاعل الصوديوم بحدة ويحدث عنصر البوتاسيوم نهياً عند تفاعله مع الماء أما عنصر الراديوم والسيزيوم فيحدث كل منهما انفجاراً عند تفاعله مع الماء . ونتيجة لكون عنصر الليثيوم هو أصغر العناصر حجماً لذا فقد أصبح ذا استقطابية عالية وذلك لكون قوة الاستقطاب في عنصر ما هي مقدار تركيز الشحنة أي (مقدار الشحنة / الحجم) وبذلك فقد أصبح عنصر الليثيوم الذي يقع في أعلى المجموعة يشذ في كثير من صفاته عن بقية عناصر المجموعة في حين نجد أن هناك تشابهاً بين عنصر الليثيوم وصفات عنصر المغنسيوم الذي يقع في مجموعة العناصر الترابية (IIA) .

ويعود هذه التشابه بين صفات هذين العنصرين الي ما نكرناه في قوة الاستقطاب حيث يتشابه العنصران من حيث انصاف أقطارهما وبذلك تتشابه نسبة الشحنة الي الحجم ، أي ان قوة استقطاب العنصرين متقاربة . وفيما يأتي أهم

الخصائص التي يشذ فيها عنصر الليثيوم عن بقية عناصر المجموعة وأوجه التشابه مع صفات عنصر المغنسيوم .

1- تكون درجات انصهار وغلجان عنصر الليثيوم عالية مقارنة مع درجات انصهار بقية العناصر القلوية وغلجانها ويكون عنصر الليثيوم ذا صلابة أكثر من بقية عناصر المجموعة .

2- يظهر الليثيوم ميلاً للذوبان في المنبيات وتكوين مركبات روابطها طبيعة تساهمية في الغالب علي غرار الهيدروجين . ومثال ذلك غاز فلوريد الهيدروجين وفلوريد الليثيوم LiF .

3- يتحد الليثيوم مع النترجين في درجة حرارة 45°C وتتكون بذلك بلورات حمراء من نتريد الليثيوم Li_3N وعلي نفس الغرار يتحد عنصر المغنسيوم مكوناً نتريد المغنسيوم Mg_3N_2 ان هذا الاتحاد يكون بطيئاً في درجات الحرارة المنخفضة ولكنه يزداد بارتفاع درجة الحرارة (2.00°C) وبذا فان كلا من عنصر الليثيوم والمغنسيوم يستعمل لازالة النيتروجين من الغازات الأخرى .

4- تحل العناصر القلوية فيما عدا عنصر الليثيوم محل ذرة الهيدروجين الحامضية للمركب $\text{C}_6\text{H}_5\text{C} \equiv \text{CH}$ محررة غاز الهيدروجين .

5- ان منصهرات العناصر القلوية تمتزج مع بعضها الا ان منصهر الليثيوم لا يمتزج مع أي من عناصر المجموعة فيما عدا للصوديوم وفسق درجة 380°C .

6- ان خاصية ايون الليثيوم كونه صغيراً جداً وتتركز عليه شحنة عالية جعل مركباته تشذ بالمقارنة مع مركبات عناصر المجموعة فنجد ان ليون الليثيوم الصغير يكون مركبات مستقرة مع الأيونات السالبة الصغيرة الحجم

بسبب كون طاقة الشبكية عالية علي نقيض ذلك فان المركبات الأيونية المتكونة من أيونات سائبة كبيرة الحجم لا تكون مستقرة لضعف قوة الرص **Packing** بين تلك الأيونات الكبيرة جداً والصغيرة جداً . حيث أن هيدريد الليثيوم ثابت في درجات الحرارة العادية ولا يتجزأ الا في درجات الحرارة العالية (955 ° م) .

7- يتجزأ هيدروكسيد الليثيوم في درجة الحرارة الحمراء في حين تتسامى بقية هيدروكسيدات العناصر القلوية . ويكون هيدروكسيد أقل ذوباناً من بقية هيدروكسيدات العناصر القلوية .

8- تكون كربونات الليثيوم أقل ثباتاً مقارنة ببقية كربونات الفلزات القلوية .

9- ان أملاح الليثيوم والمغنسيوم تتشابه من حيث قابلية ذوبانها في الماء . وأن فلوريد الليثيوم علي سبيل المثال أقل ذوباناً في الماء ويمكن ترسيبه من محلول فلوريد الأمونيوم . ان أملاح الليثيوم تختلف عن بقية العناصر القلوية بصورة عامة من حيث قابلية ذوبانها . نجد مثلاً ان كلاً من كلوريد الليثيوم LiCl وبروميد الليثيوم ويوديد الليثيوم وكلورات الليثيوم تذوب جميعها في المذيبات العضوية كالاسيتون والكحول الأثيري وخلات الأثير . أما كلوريد الليثيوم فيذوب في البنزين .

وتختلف بركلورات الصوديوم عن بركلورات الليثيوم بأن الملح الأول أقل ذوباناً وتقل كثيراً في الذوبان كل من بركلورات الراديوم والسيزيوم عن قابلية ذوبان بركلورات الليثيوم . وتفسر قابلية ذوبان بركلورات الليثيوم ال زيادة قابلية الذوبان لأيون الليثيوم . ان أملاح كبريتات العناصر القلوية فيما عدا كبريتات الليثيوم تكون أملاحاً مزدوجة علي غرار الملح المزدوج $\text{K}_2\text{Al}_2(\text{SO}_4)_4 \cdot 24 \text{H}_2\text{O}$ والمعروفة بالثب (**Alum**) . وبالنظر للطبيعة التساهمية لهاليدات والكيلات الليثيوم والهغنسيوم فان هذه المركبات تذوب في المذيبات العضوية .

مركبات العناصر القلوية :1- هيدريدات الفلزات القلوية :

عند تسخين الفلزات مع غاز الهيدروجين تتكون مركبات بلورية بيضاء ذات صيغة عامة MH تعرف بالهيدريدات



ان قوة الفلزات الاختزالية تؤدي الي اختزال الهيدروجين الي H^- وتكوين هذه المركبات ذات الطبيعة الأيونية والشبيهة بالملاح . كما ان تركيب الهيدريدات يشبه التركيب البلوري لملاح الطعام وهي توصل التيار الكهربائي في حالاتها المنصهرة حيث تحرر الهيدروجين علي القطب الموجب ويترسب الفلز علي القطب السالب وهذا يوضح ان الهيدريدات مكونة من الفلز الموجب وأيون الهيدروجين السالب H^- . ان الهيدريدات هي عوامل مختزلة قوية حيث تتفاعل بشدة مع الماء وتحرر غاز الهيدروجين مع تكوين هيدروكسيد الفلز القلوي .

2- النيتريدات والمركبات النيتروجينية :

يحضر نتريد الليثيوم Li_3N من تسخين الليثيوم مع غاز النترجين ويعطي مسحوقاً أحمر غامقاً . أما بالنسبة لنيتريدات الفلزات القلوية الأخرى كنتريد الصوديوم Na_3N فيحضر من إذابة الصوديوم مع أزيد الصوديوم NaN_3 في سائل الأمونيا وبعد أن يتبخر سائل الأمونيا نحصل علي مادة صلبة حمراء من نتريد الصوديوم كما في التفاعل الآتي :

نجد ان نتريد الصوديوم يتجزأ في درجة 150 م ليعطي هيدريد الصوديوم والأمونيا :

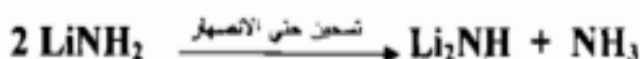


وكذا نتريد الليثيوم يكون ذا طبيعة أيونية وهو أكثر ثباتاً من بقية نتريدات الفلزات القلوية .

لقد علمنا أن العناصر القلوية عند تسخينها مع الأمونيا تعطي بلورات بيضاء لأמידات هذه الفلزات MNH_2 لا تنوب هذه الأميدات في المذيبات العضوية وإنما تتحلل في الماء البارد لتعطي الأمونيا كما يلي :



وعند تسخين أميد الليثيوم $LiNH_2$ تحت ضغط مخلخل فهو يعطي أميد الليثيوم Li_2NH Lithium imidi :



توجد نترات الصوديوم $NaNO_3$ في أنحاء مختلفة في العالم وخاصة بكميات كبيرة في شيلي وعلي هذا الأساس تعرف بملح شيلي وتعد هذه النترات مصدراً لتحضير حامض النتريك والمركبات النيتروجينية الأخرى وتعد نترات البوتاسيوم . وكما استعملنا قديماً ذات أهمية في صناعة البارود الذي يتكون من مزيج من نترات البوتاسيوم والكبريت والكربون . حيث تعد نترات البوتاسيوم عاملاً مؤكسداً جيداً عند اشتعال البارود يؤدي الي حدوث حجوم كبيرة وحرارة من الغازات وهي ثاني أوكسيد الكبريت وأول أوكسيد الكربون وثاني أوكسيد الكربون والنيتروجين . ويمكن تحضير نترات البوتاسيوم من كلوريد البوتاسيوم كما في التفاعلات الآتية :



ونستعمل نترات البوتاسيوم سماداً كيمياوياً ومصدراً للنباتات الخضراء . ولقد وجد ان نترات الصوديوم والبوتاسيوم والريديوم والسيزيوم تتجزأ معطية

النترينات **Nitrites** والأكسجين بينما تتجزأ نترات الليثيوم معطية أوكسيد الفلز والأوكسجين والنروجين .

3- أكاسيد الفلزات القلوية :

ان عنصر الليثيوم هو الوحيد من بين العناصر القلوية الذي يتحد مباشرة مع الأوكسجين ليكون أوكسيد الليثيوم كما يلي :



في حين تحصر الأكاسيد المماثلة للصوديوم والبوتاسيوم من تسخين نترات هذه الفلزات أو الأكاسيد الفوقية لها كما يلي :



، عند تسخين فلز الصوديوم في وفرة من الأوكسجين أو الهواء فإنه يعطي بيروكسيد الصوديوم Na_2O_2 بينما يكون في حالة تسخين البوتاسيوم والريديوم والسيزيوم فوق الأكاسيد **Superoxides** ذات القانون العام MO_2 .

أما بيروكسيد الليثيوم فيحضر من ترسيبه مع H_2O_2 من هيدروكسيد الليثيوم الكحولي . ويمكن تخفيف الراسب فوق حامض أوكسيد الفوسفور P_2O_5 ليعطي بيروكسيد الليثيوم اللاماني Li_2O_2 وهذا يتجزأ سريعاً وذلك لتأثير الشحنة الموجبة القوية حول أيون الليثيوم لاستقطاب الشحنة العالية O_2^{2-} وبذا فإنها تمنع انتشارها حول ذرتي الأوكسجين . وان مجال الشحنة حول أيون الصوديوم أضعف مما هو في الليثيوم وبذا فهو يسمح بتكوين البيروكسيدات ولكنه من ناحية أخرى يعد أقوى من مجال الشحنة في البوتاسيوم والريديوم والسيزيوم وهذا يمع تكوين فوق الأكاسيد التي تمثل لتكوينها الفلزات الأخيرة نتيجة لضعف مجال الشحنة الموجبة الواحدة بالنسبة لما هو في الصوديوم والليثيوم .

ان فوق الأكاسيد للفلزات المذكورة لها منظومة شبكية شبيهة بمنظومة كربيد الكالسيوم CaC_2 التي تكون هرمياً رباعياً حيث ان الأيون السالب O_2 له الكترون منفرد حيث تظهر بارامغناطيسية هذا الأيون في الفلزات القلوية التي تعد قليلة من هذه الناحية .

وان البيروكسيدات $K_2O_2 \cdot Rb_2O_2 \cdot Cs_2O_2$ يمكن الحصول عليها من تجزؤ فوق الأكاسيد للفلزات المذكورة وعلى سبيل المثال أمكن الحصول على Cs_2O_2 من تسخين Cs_2O الي حوالي درجة 330 م . القلوية في الماء وتكون هيدروكسيدات الفلزات كما في المعادلة الآتية :



أما البيروكسيدات فتعطي بيروكسيد الهيدروجين عند ذوبانه في الماء ولكن فوق الأكاسيد فانها تحرر الأوكسجين عند تفاعلها مع الماء



ان بيروكسيد الصوديوم مادة صلبة بيضاء وبعد أهم الأكاسيد للفلزات القلوية ونو أهمية تجارية حيث يستعمل عاملاً مؤكسداً فورياً ومصدراً للحصول على الأوكسجين وبيروكسيد الهيدروجين .

4- الهاليدات :-

ان هاليدات العناصر القلوية تعد مثلاً للمركبات الأيونية فيما عدا يوديد الليثيوم وهذا ناتج من كونها تتألف من العناصر القلوية ذات الموجبة العالية والهالوجينات ذات السالبة القلوية ولكن يوديد الليثيوم على عكس ذلك يعد تساهمياً الي حد ما . ولن أيون الليثيوم ذو قوة استقطابية عالية حيث هو أصغر أيون موجب في الفلزات القلوية كما لن أيون اليود هو أكبر أيون بسيط سالب وأسهل استقطاباً . لن جميع الهاليدات عدا فلوريد

الليثيوم تذوب في الماء وان عم ذوبان فلوريد الليثيوم يعود الي كبر طاقة الشبكية البلورية الناتجة من اتحاد الأيون الصغير الموجب لليثيوم وأيونات الفلور الصغيرة .

والملاحظ في جميع فلوريدات الفلزات القلوية فان حرارة التكوين تقل كلما ازداد العدد والحجم الذري للفلز القلوي بينما يحصل العكس في هاليدات الفلزات القلوية كما في الجدول التالي :

حرارة تكوين هاليدات الفلزات القلوية (كيلو سعر / مول)

الفلز	الفلوريد	الكلوريد	البروميد	اليوديد
Li	144.7	97.5	83.7	65.0
Na	130.6	98.2	80.3	69.5
K	134.5	104.9	94.2	78.9
Rb	132.8	104.9	96.1	80.8
Cs	131.5	106.6	97.5	83.9

ونلاحظ ان الشذوذ في فلوريدات الفلزات القلوية يعود مرة أخرى الي كبر طاقة الشبكية **Lattice Energy** . وتم ملاحظة نفس العلاقة مع الأيونات المسالبة الصغيرة الأخرى كالهيدريد H^- أو النتريد N^{3-} أو الكاربيد C^{2-} أو الأوكسيد O^{2-} . والجدول التالي بين طاقات الشبكية لهاليدات الفلزات القلوية والمحسوبة حسب طريقة بورن - هابر **Born - Haber cycle** والتي توضح علاقة طاقة الشبكية مع نوع هاليد الفلز القلوي .

" عناصر المجموعة الثانية "

الصفات العامة للمجموعة :-

تتمثل عناصر المجموعة الثانية بالبريليوم (Be) والمغنيسيوم (Mg) والكالسيوم (Ca) والسترونشيوم (Sr) والباريوم (Ba) والرانيدوم (Ra) ، وتشابه هذه العناصر في بعض من خواصها لعناصر الفلزات القلوية (المجموعة الأولى B ، Alkali metals) وتختلف عنها في البعض الآخر نتيجة / اختلاف عدد الكترونات التكافؤ في عناصر المجموعتين، وينمّل للترتيب الإلكتروني لها في حالة الاستقرار (ground state) بترتيب أقرب غاز نبيل مع وجود الكترونين في اوربيتال S الخارجى ، من السهل فقدانها لتكوين حالة تأكسد ثنائية الشحنة الموجبة (M^{2+}) .

يوضح الجدول التالى الترتيب الإلكتروني مع بعض الخواص الفيزيائية المناسبة لهذه العناصر، وباختصار يعد البريليوم فريداً في سلوكه الكيميائي حيث تتغلب على خواصه الصفات التساهمية. أما كيمياء المغنيسيوم فهي وسط بين البريليوم وبقية العنصر الثقيلة في المجموعة ، ولكنه لا يشابه كثيراً مع العناصر الثقيلة الايونية كما هو متوقع من تشابه عناصر المجموعة الأولى ، الصوديوم والبوتاسيوم والريديوم والميزيوم مع بعضها ، حيث ان له قابلية كبيرة على تكوين الروابط التساهمية كما يمكن ترسيبه على شكل هيدروكسيد من المحاليل المائية في حين تكون هيدروكسيدات العناصر الأخرى معتلة الذوبان في الماء.

ونجد أن انصاف الاقطار الذرية لهذه العناصر اصغر مما هي عليه لفلزات المجموعة الاولى بالمقارنة بسبب الزيادة بالشحنة الموجبة للنواة وبما أن عدد

الكترونات التكافؤ في هذه العناصر هو ضعف عددها في فلزات المجموعة الأولى ، لذلك فإن لها درجات الانصهار وغلجان عاليتين كما أن كثافتها عالية. ونجد جميع هذه الفلزات ذات كهروموجبية عالية (Electropositive) كما تشير إلى ذلك بعض من خواصها الكيميائية ، مثل فعاليتها العالية. جهد التأين (Ionization Potential) وجهد القطب القياسي (Standard electrode potential) . وكذلك الطبيعة الأيونية لمركبات العناصر القوية منها. ويشير جهد الإلكترود المنخفض ، للبريليوم (أقل من بقية العناصر) إلى التباعد الكبيرة في التعويض عن الطاقة بواسطة طاقة التميؤء (Hydration energy) مما ينتج عنه حرارة تسمى عالية وجهد تأين عال ، وكما في حالة المجموعة الأولى. يمتلك الأيون الأصغر (أيون البريليوم الثاني الموجب) أكبر نصف قطر أيوني مائي .

الترتيب الإلكتروني وبعض الخواص الفيزيائية للعناصر القلوية الترابية

العنصر	العدد الذري	الترتيب الإلكتروني	جهد التأين (إلكترون فولت eV)			جهد التأين القياسي (V)	نصف القطر الأيوني (أنجستروم)	ΔH_{Hyd} (eV)
			I	II	III			
Be	4	He 2S ²	9.32	18.21	153.85	1.5	0.31	24.8 -
Mg	12	Ne 3S ²	7.64	15.03	80.21	1.2	0.65	20.2 -
Ca	20	Ar 4S ²	6.64	11.87	51.21	1.0	0.99	16.6 -
Sr	38	Kr 5S ²	5.69	10.98	-	1.0	1.10	15.2 -
Ba	56	Xe 6S ²	5.21	9.95	-	0.9	1.29	13.7 -
Ra	88	Rn 7S ²	2.28	10.10	-	-	1.50	-

وتبين أن جميع أيونات M^{2+} أصغر حجماً وأقل استقطاباً من أيونات M^+ المتشابهة الكترونياً . حيث أنها تنحرف عن الخواص الأيونية الكاملة في أملاحها إذ يعود ذلك إلى قلة أهمية استقطابها الذي يكون في حالة أيون المغنيسيوم الثنائي الموجب وبصورة استثنائية. في حالة بون البريليوم الثنائي الموجب قليلاً جداً بحيث تحتوى الروابط الناتجة في مركبات المغنيسيوم على درجة معينة من الصفات التساهمية في حين تكون مركبات البريليوم تساهمية تماماً.

أما للكالسيوم والسترونشيوم والباريوم والراديوم ، فإنها تكون مركبات متشابهة ، كما تتغير الخواص الكيميائية والفيزيائية للعناصر والمركبات بصورة متماثلة مع الزيادة في الحجم بالطريقة نفسها تقريباً كما يحدث لعناصر مركبات المجموعة الأولى (الفلزات القلوية) ، وتعد الطبيعة الأيونية والكهروموجبية للراديوم هي الأعلى. ولهذه الأيونات الموجبة الكبيرة القدرة على زيادة استقرار الأيونات السالبة الكبيرة مثل البيروكسيدات وأيونات فوق الأكاسيد والأيونات متعددة الهاليدات ، وغيرها. ويمكن إظهار التناسق في صفات هذه العناصر بدءاً من الكالسيوم مع لزيادة العدد الذري الذي يتجه الراديوم في مجموعة الكالسيوم بما يلي :

- أ- تزداد قابلية تميّه الأملاح المتبلورة .
- ب- تتناقص قابلية ذوبان الكبريتات والنترات والكلوريدات وغيرها .
- ج- تتناقص قابلية ذوبان الهاليدات في الكحول الأثيري .
- د- يزداد الاستقرار الحراري للكربونات والنترات والبيروكسيدات.
- هـ- تزداد مرعة تفاعل الفلزات مع الهيدروجين.

وهناك أيضاً بعض التشابهات الأخرى. تعد جميع نظائر الراديوم نشطة إشعاعياً (Radioactive) ولطولها عمراً (تقاس بعمر النصف) هو ^{226}Ra (α 1600 سنة) ويتكون هذا النظير في سلسلة التحلل الطبيعي لليورانيوم ^{238}U

وقد تم فصله لأول مرة من قبل بيري (Pierre) وماري كيوري (Marie Curie) ، واستعمل كثيراً للمعالجات الإشعاعية أما الآن فقد استعيض عنه بالنظائر المشعة المحضرة بواسطة المفاعلات النووية .

وتصنف عناصر الزنك والكاديوم والزنابق التي تحتوى على الكترونين فى مدار s الخارجى بعد مدار d المملوء بالالكترونات فى المجموعة الثانية ب ، ومع أن هناك اختلافات معتبرة بين مجموعتى الرنك والكالسيوم الثانويتين ، إلا أن الزنك وبدرجة أقل من الكاديوم يظهران بعض التشابه الكيماى للبريليوم والمغنيسيوم. كما توجد ايونات قليلة ذات انصاف اقطار ايونية وخواص كيميائية متشابهة لايونى السترونشيوم والباريوم فى الحالة الثنائية الموجبة ، ومن بينها ايونات اللانثانات (Lanthanides) فى التكافؤ الثنائى الموجب. وخاصة ايون اليوربيوم (Eu^{2+}) وكذلك الايونات المشابهة التى تتأكسد بسهولة مثل ايونى السماريوم واليتربيوم (Yb^{2+} , Sm^{2+}) وبسبب هذا التشابه الكيماى يوجد اليوربيوم غالباً فى الطبيعة مع فلزات الزمرة الثنائية.

من ملاحظة جهد التأين لعناصر فلزات الاتربة القلوية يتضح أن حالة التأكسد الاحادية الموجبة يمكن أن تتكون بسهولة. وفى الحقيقة تعد حالة التكافؤ الاحادى الموجب لهذه العناصر غير مهمة كيميائياً. وقد لوحظت ايونات I^{+} تحت ظروف غير عادية فقط. فمثلاً فى التحليل الكهربائى للمحاليل المائية الموصلة باستخدام اقطاب من البريليوم أو فى التحليل الكهربائى لمحاليل البريدىن التى تستخدم اقطاباً من المغنيسيوم لتعطى محاليل ذات قابلية اختزال عالية ، عند القطب الموجب ، يعتقد أنها تحتوى على ايونات البريليوم والمغنيسيوم الاحادية الموجبة على التوالى. بالاضافة إلى ذلك تشير مخططات الطور (Phase diagrams) للنظام $M - MX_2$ ($Sr = M$) لـ Ba و $Cl = X$ لـ I إلى وجود نوعيات مثل M_2^{2+} فى هذا النظام التى تكون فى حالة اتزان من نوع كما يلى :



كذلك تشير الدراسات إلى وجود أيون Mg^{2+} بكونه ناتجاً من التفاعل بين المغنيسيوم الغازي ومنصهر كلوريد المغنيسيوم حيث يعمل هذا الأيون بشكل عامل مختزل عن القطب السالب. وهناك بعض الإثباتات لوجود أيون Be^+ في الكلوريدات المنصهرة فمثلاً :



إلا أنه لم يتم فصل أي مركب في هذه الحالة ، وقد اظهرت النتائج الحسابية باستخدام دورة بورن - هابرا (Born - Hober) أنه بسبب ارتفاع طاقة الشبكة البلورية لمركبات MX_2 فان مركبات MX تعد غي مستقرة ويحدث لها عادة تفكك ذاتي حسب المعادلة الآتية :



ولقد وجد أن سلوك البريليوم يشبه سلوك الليثيوم كذلك سوف نتناول بالشرح عنصر البريليوم .

البريليوم Beryllium :-

وجوده وطرق تحضيره :-

أن اهم خامات البريليوم هو خام البيريل $[Be_3 Al_2 (SiO_3)_6]$ الذي يوجد غالباً على اشكال بلورية سداسية المسطوح. وهو يعد من العناصر النادرة لأن المتوفر منه لا تعدى نسبته في الطبيعة إلى 0.0006 % من وزن قشرة الأرض. تعد طرق فصل عنصر البريليوم من خام البريل معقدة وصعبة. ولبسطةا تشتمل على صهر الخام فى فرن كهربائى عند درجة 1500 إلى 1600 م وتجميع الناتج فى ماء بارد. ومن ثمة تستحق الكثرة للناتجة لتشبيها بالزجاج وتتم مفاعلتها مع حامض الكبريتيك المركز لتنتج كبريتات الامونيوم والبريليوم المتهمية جزئياً. وبعد التصفية تفصل عن المسيليكات المصاحبة لها بواسطة الماء ثم تضاف زيادة من كبريتات الامونيوم ليترسب مشب

الامونيوم (Ammonium alum) . أما كبريتات البريليوم المتبقية فى المحلول فانها تجمع بالترشيح وتنقى بعملية إعادة البلورة ثم تحرق عند درجة حرارة 1350 م لتتحول إلى الاوكسيد .

وهناك طريقة أخرى تستعمل الآن للحصول على البريليوم من هذا الخام نتلخص بتحرك البريل عند درجة 800 م مع NaHF_2 مما يؤدي إلى تحول البريليوم الموجود إلى Na_2BeF_4 الذى يمكن أن يستخلص بواسطة الماء من السيليكات والالومينا المتبقية ومن هذا المحلول يتم ترسيب البريليوم بواسطة الهيدروكسيد .

ومن اهم الطرق المتبعة فى الوقت الحاضر للحصول على البريليوم وكذلك بقية الفلزات القلوية الترابية هى اختزال المركبات التى تحتوى على هذه العناصر فى حالات التأكسد الثنائية الموجبة باستخدام عوامل مختزلة قوية جداً. وبصورة عامة يستعمل بنجاح الاختزال بواسطة عمليات التحليل الكهربائى للمصهور لهذه العناصر. ويحضر البريليوم بواسطة التحليل الكهربائى لمنصهر كلوريد البريليوم ويضاف عادة كلوريد الصوديوم لزيادة التوصيل الكهربائى وذلك لأن كلوريد البريليوم ذو قابلية ضعيفة جداً للتوصيل بسبب طبيعته التساهمية .

خواص واستعمالات فلز البريليوم :

البريليوم فلز ذو لون أبيض - فضى وهو صلب جداً غير أنه هش وتدل كثافته المنخفضة 1.86 جم / سم على خفته ، كما أنه ذو درجة انصهار عالية 1284م ويشابه المغنيسيوم فى خواصه الكيميائية فى بعض النواحي إلا أنه لا يتفاعل مع الماء حتى عند درجة حرارة الاحمرار ويتشابه أيضاً مع الزنك والامونيوم فى تفاعله مع المحاليل القاعدية الكاوية مكوناً ما يسمى بليون البريليت من المحتمل أن يكون $[\text{Be}(\text{OH})_4]^{-2}$. وحتى وقت ليس بالبعيد كان البريليوم غير واسع الاستعمال ، ولكنه استعمل حديثاً فى المبائك. وخاصة بشكل مبائك البريليوم البرونزية مع النحاس. وتحتوى السبيكة النموذجية على 2.25 الى 2.5 % من البريليوم .

المغنيسيوم والسترونشيوم والكالسيوم والباريوم :وجود وانتشار العناصر :-

بسبب الفعالية العالية لعناصر المجموعة الثانية (أ) فانها توجد دائما في الطبيعة بشكل مركبات بدلا من وجودها بمثابة عناصر حرة وهي تتراوح في توفرها من العناصر الشائعة جدا إلى العناصر النادرة ، فالكالسيوم يمثل العنصر الخامس حسب المقياس الذري لانتشار العناصر في الصخور البركانية ، ويساى ترتيب المغنيسيوم السابع ، والباريوم والسترونشيوم الحادى والعشرين والثانى والعشرين ، على التوالي وفي جدول التالى النسب المئوية لانتشار هذه العناصر في الطبيعة .

النسب المئوية الوزنية لانتشار عناصر المجموعة الثانية (أ) في الطبيعة
(من وزن قشرة الارض)

العنصر	Be	Mg	Ca	Sr	Ba	Ra
%	0.0006	2	3.6	نادر	0.05	نادر جداً

وينتشر المغنيسيوم بكثرة بشكل خامات السيليكات مثل الاسبستوز (Asbestos)
 $Ca Mg_3 Si_4 O_{12}$ والكاربونات والاكسيد والكلوريد ، اما اهم خاماته التى تعد مصدرا للفلز فهى المغنيسايت $MgCO_3$ Magnesite والدولومايت $Dolomite MgCO_3 . CaCO_3$. هذا بالاضافة إلى مصادره المائية من الينابيع والابار ومياه البحر (التى تشكل 13 % من وفرته) وكذلك يوجد بشكل الكبريتات مثل ملح ايسوم $MgSO_4 . 7H_2O$ والكميريت $MgSO_4 . H_2O$. كما يوجد على شكل ملح مزدوج لكلوريد يعرف باسم كار الايت $K Cl MgCl_2 6H_2O$ ومن اهم خامات الكالسيوم هى السيليكات والكاربونات مثل الطباشير Chalk ، الكالسيت Calcite ، حجر الكلس limestone والمرمر Marble ، والاباتايت $CaF_2 3Ca_3P_2O_8$ والكبريتات . مثل الجبس $CaSO_4 2H_2O$ والكبريتات الجافة $CaSO_4$ والفوسفات $Ca_3(PO_4)_2$ والفلوروسبار fluorospat .

كما توجد املاح الكالسيوم فى المياه الطبيعية ، كذلك تعد مركبات الكالسيوم من مكونات انسجة الحيوانات والنباتات الاساسية ، فالعظام على سبيل المثال تكون بدرجة كبيرة من فوسفات الكالسيوم . ويوجد السترونتيوم فى الطبيعة على شكل الكربونات المعروفة بالسترونيتات $Sr CO_4$ (Strontianite) ، وبكميات قليلة على شكل الكبريتات المعروفة بالسلسنايت $Sr So_4$ (Celestite) كما يوجد ايضا بكميات قليلة مصاحبا لخامات الفلزات القلوية الترابية الاخرى . وينتشر الباريوم فى الطبيعة على شكل الكبريتات (Heavy spar) أو الباريت $Ba So_4$ (Barytes) والكربونات المعروفة باسم وينثريت $Ba CO_3$ (Witherite) وكذلك يوجد على شكل منجنات الباريوم غير النقية $Ba O MnO_2$.

طرق تحضير العناصر :-

المغنيسيوم:

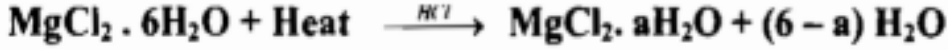
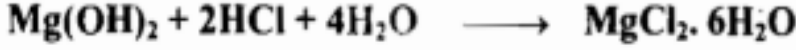
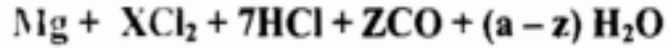
يستخدم ش من التحليل الكهربائى والاختزال الحرارى للانتاج التجارى لفلز المغنيسيوم ، وتحضر الكميات الاكبر من الفلز بواسطة التحليل الكهربائى لكوريد المغنيسيوم ، وهناك طريقتان تستخدمان للتحليل الكهربائى وهما الطريقة الجافة والطريقة المائية. يمكن كتابة معادلة التفاعل فى العملية الجافة كالاتى :



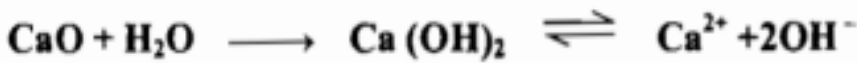
حيث يزال الكلور من الخلية لاستعماله فى التفاعل مع اوكسيد المغنيسيوم والكربون ليعطى كلوريد المغنيسيوم :



أما فى الطريقة المائية ، فان الماء يتفاعل مع كلوريد المغنيسيوم ليتكون اوكسيد المغنيسيوم وكلوريد الهيدروجين ، ويستفاد فى هذه العملية من كلوريد الهيدروجين فى انتاج كلوريد المغنيسيوم المائى وهكذا ، يمكن كتابة التفاعلات الكلية كالاتى :



ويتم الحصول على كلوريد المغنسيوم لهذه العمليات بطرق أخرى ، مثل إمرار الكلور على مزيج من المغنسيوم والكربون عند درجة الاحمرار . أو يحضر من ماء البحر . وفي هذه العملية يعامل ماء البحر المرشح مع كمية من الجير المطفأ حيث يترسب هيدروكسيد المغنسيوم $\text{Mg}(\text{OH})_2$ الذي يفصل بالترشيح ويحول إلى كلوريد المغنسيوم بواسطة حامض الهيدروكلوريك ، كما هو مبين في المعادلة في اعلاه ، لو ان تسخن قشور حيوانات النواع البحرية (Oyster) التي تتكون من كربونات الكالسيوم ، بدرجة كبيرة ، للحصول على أوكسيد الكالسيوم الذي يضاف إلى ماء البحر ليكون هيدروكسيد الكالسيوم تتفاعل مع ملح المغنسيوم الذائب في ماء البحر مكون هيدروكسيد المغنسيوم غير الذائب حيث يفصل بالترشيح ثم يعامل مع حامض الهيدروكلوريك للحصول على كلوريد المغنسيوم الذي يجفف ثم يحلل كهربائياً للحصول على المغنسيوم بنقاوة عالية جداً كما يلي:



كذلك يتم الحصول على المغنسيوم بواسطة عمليات الاختزال الحراري ، ففي هذه العملية يحضر أوكسيد المغنسيوم وأوكسيد الكالسيوم من تسخين الدولومايت ثم يختزل الأوكسيد عند درجة حرارة عالية جداً بواسطة سليسيد الحديدوز (FeSi) ، وبما ان التفاعل يجرى عند درجة حرارة (أعلى من 1110 ° م) وهي أعلى من درجة

غليان المغنيسيوم لذلك يكون الناتج على شكل غاز المغنيسيوم الذى يتترك المزيج المتفاعل ويكتف ليعطى الفلز الصلب ذا النقاوة العالية كما يلي:



الكالسيوم :-

يحضر الكالسيوم تجاريا بواسطة كل من التحليل الكهربائى والاختزال الحرارى ولكن لأسباب اقتصادية تفضل الطريقة الثانية على الاولى ، ففى عملية التحليل الكهربائى يحلل منصهر كلوريد الكالسيوم الجاف المحتوى على فلوريد الكالسيوم أو كلوريد البوتاسيوم عند درجة 780 - 800 م حيث يتجمع الكالسيوم عند الاقطاب السالبة (المتكونة من الحديد أو الجرافيت) المبردة بالماء ، يكون الناتج محتويا على كميات معتبرة من كلوريد الكالسيوم اذ ينقى باعادة الانصهار أو بالتقشير .

ويتم الحصول على الكالسيوم فى عملية الاختزال الحرارى من تحويل حجر الكلس ذى النقاوة العالية إلى اوكسيد الكالسيوم الذى يختزل بواسطة الالمنيوم كما يلي :-



كذلك يمكن الحصول على الكالسيوم من تفكك كربيد الكالسيوم فى الفراغ عند درجات حرارة عالية جداً .

المسترونيوم والباريوم :-

يمكن الحصول على كل من هذين لعنصرين من اختزال الاكاسيد بواسطة الالمنيوم كما هو مبين فى حالة الكالسيوم ، كذلك يحضر الباريوم من التحليل الكهربائى لكلوريد الباريوم باستخدام قطب سالب من الزئبق حيث يتم الحصول بعد ذلك على الباريوم بواسطة تقطير الزئبق من الملمغ .

" عناصر المجموعة الثالثة "

الصفات العامة للمجموعة :-

البورون في هذه المجموعة ذو صفات لا فلزية نظراً لصغر حجم ذرته ولكون شحنة نواتها ذات تركيز عال ، وأن معظم المركبات التي يكونها البورون ذات طبيعة تساهمية . أما بقية عناصر هذه المجموعة فهي عناصر فلزية فعالة وخاصة في المحلول المائي . وعنصر الألومنيوم . رغم تكوينه لبعض المركبات ذات الطبيعة التساهمية ، فهو ذو كهروموجبة عالية بعكس البورون ذي الكهروسالبية العالية .

ووجد أن كيمياء البورون تشابه كيمياء عنصر السليكون من المجموعة الرابعة أكثر من مشابهتها لكيمياء عناصر مجموعته كما أشير إليه في الباب الأول . حيث أن هاليدات البورون والسليكون وباستثناء ثالث فلوريد البورون و(BI) تتحلل تحللاً مائياً بسهولة غير أن هاليدات الألومنيوم هي مركبات صلبة تتحلل تحللاً مائياً جزئياً.

وهاليدات البورون والسليكون مركبات تساهمية متطايرة تشتعل ذاتياً في الهواء. وتتحلل تحللاً مائياً مباشراً . غير أن هاليد الألمنيوم مركب بوليمري صيفته العامة $(AlH_3)_2$.

لأوكسيد البورون B_2O_3 والسليكون SiO_2 صفات حامضية ، وتستعمل أكاسيد هذين العنصرين مع عدد من الأكاسيد الفلزية في صناعة الزجاج و البورون و السليكون لا يحرران الهيدروجين من الأحماض ، غير أنهما يتفاعلان مع القواعد لتحرير الهيدروجين وتكوين البورات borates أو السليكات Silicates .

وتبين أن البورون لا يوجد بشكل أيون موجب B^{+3} في مركبات كما لا يوجد السيلكون بشكل الأيون الموجب Si^{+3} وإنما يبلغان حالتى تأكسدهما بتكوين مركبات تساهمية . ويبين الجدول التالي بعض الصفات لعناصر المجموعة الرئيسية الثالثة .

بعض الصفات العامة لعناصر المجموعة الرئيسية الثالثة

Tl	In	Ga	Al	B	الصفات
11.85	7.30	5.91	2.70	2.4	الكثافة (جم / سم ³)
17.25	15.74	11.76	9.99	4.64	الحجم الذري (سم ³)
303.5	155	29.75	659	2300	درجة الانصهار (مئوية)
1457	1450	2070	2270	2550	درجة الغليان (مئوية)
0.95	0.81	0.62	0.50	0.20	نصف قطر الأيون M^{+3} (Å)
1.549	1.497	1.245	1.248	0.80	نصف القطر التساهمي (Å)
-	-	-	1.5	2.0	الكهروسالبية
					<u>جهد التأين (PV)</u>
6.07	5.76	5.97	5.96	8.33°	الأول
20.32	18.79	20.43	18.75	23.98	الثاني
29.71	27.9	30.60	28.32	37.75	الثالث
					جهد القطب القياسي E
0.72-	0.34+	0.52+	1.69+	0.73+	(فولت) للتفاعل
					$M \rightarrow M(H_2O)_6^{+3} + 3e$
					حرارة تميز الأيونات بحالتها
984 -	994 -	1124 -	1121 -	-	الفلزية (كيلو سعر / مول)

وتزداد كثافة العناصر وكذلك حجمها الذرية والأيونية بازدياد أعدادها أو أوزانها الذرية . ودرجة انصهار البورون عالية على نحو شاذ عن بقية العناصر مما يؤكد وجود ارتباط شديد بين ذرات البورون في الحالة الصلبة ، أما الشبكات البلورية لبقية عناصر هذه المجموعة فيسهل تشويشها لأن الأرتباط بين الذرات فيها اضعف وذلك لأن درجات انصهارها أقل .

ويلاحظ بصورة عامة أن درجات غليان هذه العناصر عالية وتتناقص بصورة عامة بازدياد الوزن الذري . وجهود تأين هذه العناصر عالية أيضاً ، غير أن ابعاد الكترون واحد من اى عنصر منها يتطلب طاقة أقل من تلك التى يتطلبها ابعاد الكترون واحد من العناصر التى تجاورها فى الجدول الدورى . والكهروموجبية **Electropositivity** العالية لعناصر هذه المجموعة باستثناء عنصر الثاليوم تعزى بصورة رئيسة إلى حرارة التميؤ **Heat of hydration** العالية التى تصاحب الأيونات فى حالتها الغازية.

وعنصر البورون ذو كهروسالبية **Electronegativity** أعلى من بقية عناصر مجموعته بحيث يستطيع وحده أن يوجد فى حالة تأكسد سالبة وذلك فى مركبات مثل البوريدات **Borides** التى تحتوى على عناصر ذات كهروموجبية عالية كالعناصر الانتقالية مثل **CrB , MnB , CoB , FeB** حيث يوجد البورون فى هذه المركبات بحالة التأكسد -3 إضافة إلى تكوينه بوريدات غير نسبية **Non - Stoicheometric** مثل **BaB₆ , AlB₁₂**

والبورون أيضاً يقاوم تفاعل الأحماض غير المؤكسدة معه رغم أن جهد القطب القياسى يحبذ تحوله إلى حامض البوريك **H₃BO₃** . يوجد البورون فى حالته الصلبة بهيئة متبلورة وأخرى غير متبلورة **Isomorphous** فى حين أن بقية عناصر المجموعة توجد بهيئة متبلورة. وثالث لوكسيد البورون **B₂O₃** حامضى فى تأثيره وهو الاوكسيد اللامائى لسلسلة من أحماض ضعيفة أهمها حامض البوريك.

" عناصر المجموعة الرابعة "

الصفات العامة للمجموعة :-

لا تشكل عناصر المجموعة الرابعة نسبة عالية من القشرة الأرضية فيما عدا السيليكون حيث يكون بنسبة 27.22% أما نسبة بقية العناصر فهي $C \% 0032$ ، $Ge \% 7 \times 10^{-40}$ ، $Sn \% 4 \times 10^{-30}$ ، $Pb 1.6\% \times 10^{-30}$ ، وبذلك فإن عناصر المجموعة أقل وجوداً من بقية العناصر الأخرى حيث يوجد الكربون في أكثر المركبات فهو أكثر من أي عنصر آخر يدخل في تركيب الأحياء بصورة عامة ، كما يتضح من النسب اعلاه يوجد القصدير والرصاص بصورة ضئيلة في القشرة الأرضية ويمكن الحصول عليهما من بعض التراكبات الطبيعية في حالتها الفلزية ، وفي الجدول التالي بعض الصفات العامة لعناصر المجموعة .

والملاحظ في عناصر المجموعة أن الصفات اللافلزية في أعلى المجموعة تضاعل مع لزيادة العدد الذري بالاتجاه إلى الأسفل من المجموعة حيث العناصر الفلزية ففي الوقت الذي فيه الكربون لا فلز فإن السليكون يحمل صفات لا فلزية على الرغم من انه يظهر بعض الصفات الفلزية أيضاً لما الجرمانيوم فُسه فلز ولكنه أقرب إلى الفلزات من كونه عنصراً لا فلزياً ويكون كل من القصدير والرصاص فلزات حقيقة ، وبطبيعة الحال أن هذا تغير من الصفات اللافلزية إلى فلزية .

بعض الصفات العامة لعناصر المجموعة الرابعة

العنصر	C	Si	Ge	Sn	Pb
حالة الأكسدة	IV	II, IV	II, IV	II, IV	II, IV
التركيب الإلكتروني	[He] 2s ² .2p ²	[Ne] 3S ² .3P ²	[Ar] 3d ¹⁰ .4s ² .4p ²	[Kr] 4d ¹⁰ .5s ² .5p ²	[X] 4f ¹⁴ .5d ¹⁰ .6s ² .6p ²
وجوده في القشرة الأرضية جزء لكل مليون	320	277200	7	40	14
الأرقام التسلسلية	1,2,3,4	6,4	6,4	6,4	6,4
نصف القطر التساهمي	0.77	1.17	1.22	1.40	1.46
درجة الانصهار	3930	1420	949	232	327
السلبية الكهربائية	2.5	1.8	1.8	1.8	1.8
طاقة التأين الأول	1086	786	760	707	715
طاقة التأين الثاني	2354	1573	1534	1409	1449
طاقة التأين الثالث	4622	3232	3300	2943	3087
طاقة التأين الرابع	6223	4351	4409	3821	4081

ومن الملاحظ أن زيادة العدد الذري والوزن الذري لهذه العناصر يصحبه زيادة في الكثافة والحجم الذري في حين نلاحظ نقصاناً في درجات الانصهار وكذلك في درجات الغليان والتسامي وهو ما يفسر قوة الترابط بين الذرات في الحالة الصلبة لهذه العناصر والترتيب الإلكتروني لذرة الكربون في حالتها المستقرة $1s^2, 2s^2, 2p^2$ فهذا يوضح أن أعلى عدد من الذرات التي يمكن أن ترتبط بذرة الكربون هو أربع حيث يكون لتنجين لذرة الكربون المركزية sp^3 وهو يحدد طبيعة المركبات - التي غالبيتها عضوية - والصفات الكيميائية للكربون في حين نجد السليكون الذي تحوي نرته على

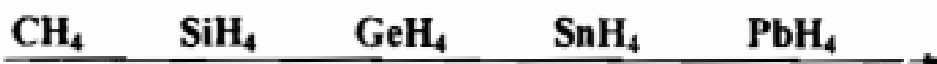
مدارات 3d الفارغة يكون مركبات مختلفة يرتبط باكثر من اربع ذرات كما هو الحال في ايون Si I لأن السليكون يستعمل المدارات المهجنة $sp^3 d^2$.

وتري أن الأغلفة الخارجية كما هو واضح من الترتيب الإلكتروني لعناصر هذه المجموعة نصف مملوءه وبذا فإن اكتساب اربعة الكترونات من قبل ذرة واحدة للوصول للترتيب الإلكتروني للغاز النبيل غير ممكن وفيما عدا الكربون في الكاربيدات الايونية للفلزات الكهروموجبة القوية غير المحتمل تكوين مركبات تكون في حالة التأكسد للعنصر وتتكون بدلا عن ذلك اربع روابط تساهمية في الهيدريدات XH_4 والكوريدات الرباعية XCl_4 والتي توجد في العناصر الخمسة وهذا النوع من الرابطة هو الغالب في كيمياء الكربون اما بالنسبة للعناصر الأثقل يجب أخذ تكوين الايونات الموجبة بنظر الاعتبار .

كما أن تأثير زيادة العدد الذري في المجموعة يلاحظ في نقصان جهد التأين ما عدا حالة الرصاص وبطبيعة الحال كما تقدم أن ذلك للتغير يؤثر في تغير الخواص الفيزيائية وكذلك الكيمائية لعناصر هذه المجموعة فان التغير من الصفات اللافلزية إلى الصفات الفلزية يتضح في كثير من الخواص التي مر ذكرها وكذلك في طبيعة المركبات ، أن لأكاسيد هذه العناصر تتغير من الطبيعة الحامضية إلى الطبيعة القاعدية .

C	Si	Ge	Sn Pb
→			
زيادة في الخصائص الفلزية			
CO ₂	SiO ₂	GeO ₂	SnO ₂ PbO ₂
→			

كذلك يتوضح هذا التغير في العدد الذري الذى يصحبه ميل العناصر للتفاعل مع اللافلزات، لتكوين مركبات الكلورا اكثر ثباتا فى حين يقل ثبات المركبات الهيدروجينية .



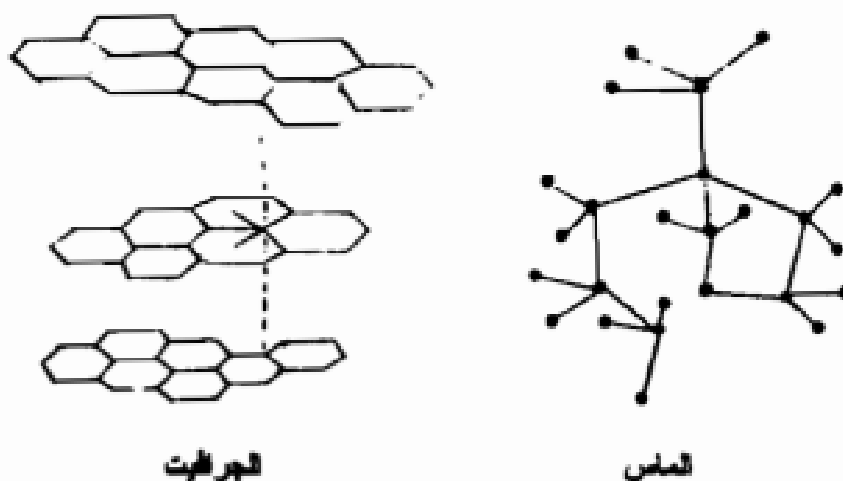
ولعناصر الكربون وهو أول عناصر المجموعة نظيرين فى الطبيعة الأول ^{12}C ونسبة وجوده % 89 - 98 والنظير الأخر ^{13}C ويوجد بنسبة 11% والنظير الأخير برم نووى يجعله ذا أهمية لمعرفة تركيب وترباط الكربون فى مركباته باستخدام طريقة الرنين المغناطيسى النووى (NMR) وهذه الطريقة اصعب من تلك الطريقة التى يستخدم فيها H لأن فترة الاسترخاء قصيرة وكذلك فإن هذه القياسات التى تعتمد على وجود ^{13}C تتطلب تراكيز عالية بالنظر لوجوده فى المركبات بنسبة ضئيلة .

وهناك نظير مشع للكربون هو ^{14}C ولأن هذا العنصر المشع يوجد فى الجو على شكل ثنائى اوكسيد الكربون يمتص من قبل الأحياء وهذا فهو يدخل فى المركبات العضوية ، ونجد أن عنصر الكربون كما يتوضح فى الجدول التالى يوجد بصورتين مختلفتين هما الماس والجرافيت ويوجد القصدير فى اكثر من صورة واحدة .

العناصر	الجرافيت	الصفات
رباعي	طبقي	التركيب
3.51	2.25	الكثافة جم / سم ³
0.692	0	حرارة التكوين ΔH°_f (كيلو سعر / مول) فى درجة 25 م جو
-	171.7	حرارة التبخر $\Delta H_{\text{vap}} 300 \text{ K}$ كيلو سعر / مول

ووجد أن الماس عديم اللون تترتب كل ذرة كاربون فيه بشكل رباعي السطوح كنتيجة لاستخدامها اوربتالات SP^3 المتهجنة في تكوين أربع روابط مع أربع ذرات كاربون ويساوي البعد بين كل ذرتي كاربون 1.54 أنجستروم حيث ترتبط هذه الذرات مع بعضها ارتباطاً تساهمياً بواسطة أزواج الإلكترونات التي تمثل المدارات الجزيئية المتكونة من تداخل المدارات الهجينة sp^3 لذرات الكاربون .

وان هذا التركيب الرباعي السطوح ذو الأبعاد الثلاثة يعطي صلابة كبيرة للماس وهو أصلد مادة معروفة ولأن كسر الروابط التساهمية القوية في الاتجاهات الثلاثة في الماس يتطلب طاقة عالية لذلك فإن درجة انصهار الماس عالية جداً وتساوي 3600 درجة مئوية أما الجرافيت فإن تركيبه يكون على شكل طبقات متبلرة كما في الشكل التالي وتكون ذرات الكاربون فيه مرتبطة بذرتين حيث تكون أشبه بنظام حلقات بنزينية مندمجة ببعضها وترتبط هذه الطبقات مع بعضها بتأثير قوى فاندرفال الضعيفة وهذا مايفسر كون البعد بين الطبقات حوالي 3.35 أنجستروم .



وكذلك يوضح أن كثافة الجرافيت تقل كثيراً عن كثافة الماس الذي تكون ذرات الكاربون فيه متقاربة لما سبب ثباته فمرجه إلى تكوين الروابط المضاعفة وان الجرافيت هش وينكسر بسهولة بسبب ضعف الترابط المذكور بين الطبقات وهذا أيضاً

يوضح خاصية الدهان الموجودة في الجرافيت بينما يكون للماس خاصية المواد الكاشفة وإن الجرافيت موصل للتيار الكهربائي ولذلك يستعمل في صنع الأقطاب ويرجع سبب توصيله للكهربائية إلى تكوين الكثرين التكافؤ الرابع للروابط البنائية المتحركة الذي لا يدخل في تكوين الروابط الهجينة Sp^2 بما يؤدي لنقل التيار الكهربائي .

والعنصر الثاني في المجموعة وهو السليكون حوالي 28% من القشرة الأرضية التي تكون في الغالب على شكل سيليكات أو الرمل SiO_2 والكوارتز والسليكون صلب رمادي متبلور ويحضر تجارياً من تسخين السليكا مع الكربون أو كربيد السليكون في فرن كهربائي والسليكون المتبلور يحضر من اختزال رابع كلوريد السليكون مع الهيدروجين في أنبوبة ساخنة ويكون للسليكون المتبلور تركيب الماء كما يحضر من اختزال ثلاثي كلوريد السيلاني مع الهيدروجين بدرجات حرارة عالية كما يلي :



ومن تسخين رباعي كلوريد السليكون مع الزنك في جو خامل كما يلي :



وعند تنقيته يستعمل في صناعة الترانزسترات ويتحد السليكون مع كثير من الفلزات مكونا السيليسيدات ويدخل كمزيج للأوكسجين وصنع السبائك وخاصة الحديد المقاوم للأحماض والسليكون أكثر فعالية من الكربون وهو يحترق في الأوكسجين في درجة 67 OK حيث يكون للتفاعل محرراً للحرارة .



عناصر المجموعة الخامسة

الصفات العامة للمجموعة :

تظهر عناصر المجموعة الخامسة التي تشمل على النيتروجين N والفسفور P والزرنيخ As والانتيمون Sb والبيزموت Bi ، الترتيب الإلكتروني ns^2np^3 للحالة التكافؤية المستقرة.

وهذه العناصر ذات كهروسالبية أعلى من عناصر بقية المجموعات السابقة يظهر كل من النيتروجين والفسفور في هذه المجموعة صفات فلزية في حين تكون بقية العناصر فلزية والحدود الفاصلة بين الصفات الفلزية واللافلزية تبدأ من الزرنيخ الذي له العابلية على تكوين أيونات موجبة وترداد باتجاه البيزموت الذي يكون فلزيا في خواصه وظرا لابتداء مدارات d بالامتلاء بالالكترونات اعتبارا من الزرنيخ فلا بد أن يتوقع تباين كبير في الصفات بين العنصر الأول (النيتروجين) وبقية عناصر المجموعة (علما بأنه يعتقد أن مدارات 3d في حالة الفسفور تلعب دوراً في خواصه الكيميائية بالرغم من أنها فارغة) .

وينقص الترتيب الإلكتروني لكل ذرة من ذرات عناصر هذه المجموعة ثلاثة الكترونات عن ترتيب أقرب غاز نادر وبالرغم من امكانية الوصول إلى مثل هذه الحالة بواسطة اكتساب الالكترونات إلا أن يتطلب طاقة عالية جدا تقرب من 30 كيلو سعر. معدل في حالة الفسفور من p إلى p^3 مثلا والنيتروجين (وربما للفسفور أيضا) العنصر الوحيد الذي يمكن أن يصل الحالة الأيونية هذه (أيون ثلاثي الشحنة السالبة) والوصول إلى حالة مشابهة بواسطة فقدان الكترونات التكافؤ صعب جدا نتيجة لارتفاع جهد تأين هذه العناصر .

وهكذا نجد أن هذه العناصر تحصل على الترتيب المستقر نتيجة لتكوين ثلاث روابط تساهمية وعندها يبقى لدى العنصر زوج الالكترونات المنفردة فتصبح بالتالي مشابهة الكترونيا لعناصر المجموعة الرابعة . ويتضمن الجدول التالي بعض الصفات الفيزيائية لعناصر مجموعة النيتروجين ويمكن أن تكون لهذه العناصر روابط مضاعفة لاتباع حالة التكافؤ فالنيتروجين مثلا يكون روابط مضاعفة مع ذرات أخرى كما فى NO_3 , HCN , N_2 ولأما بقية العناصر فإنها تميل أيضا لتكوين روابط مضاعفة بواسطة استعمال مداراتها من النوع d .

وتميل العناصر الثقيلة فى هذه المجموعة إلى تكوين مركبات سلسلية مستقرة ، مع أن عدد الذرات المرتبطة مع بعضها فى مثل هذه المركبات أقل مما فى حالة مركبات عناصر المجموعة الرابعة فالنيتروجين مثلا يكون مركبات سلسلية تحتوى على ثمان ذرات نيتروجين كحد أعلى. وتحتوى العديد من هذه المركبات على روابط مضاعفة. أما المركبات السلسلية الطويلة فتكون غير مستقرة وتقل قابلية تكوينها فى حالة الفلزات الثقيلة مقارنة مع الأخف فى هذه المجموعة .

بعض الصفات الفيزيائية لعناصر المجموعة الخامسة

Bi	Sb	As	P	N	الصفات
83	51	33	15	7	العدد الذري
208.980	121.75	74.9216	30.9738	14.0067	الوزن الذري
1.52	1.41	1.21	1.10	0.74	نصف القطر الذري (Å°)
-	-	-	1.85	1.4	نصف القطر الأيوني M
1.08	0.92	-	-	-	في البلورات (Å°) M ³
1.52	1.41	1.21	1.10	0.74	نصف القطر التساهمي (Å°)
21.3	18.3	13.1	17.0	15.95	الحجم الذري مل مول
1560	1325	633	416	-196	درجة الغليان (°م)
273	631	818 36.0	589 43.0	-210	درجة الانصهار (°م)
-	1.8	2.0	2.1	3.0	الكهروسالبية
9.8	6.67	5.73	2.35 . 1.83	1.25	الكثافة جـم مـل - 1 في درجة 20° م
					<u>جهد التأين (فولت)</u>
8	8.64	10	11.0	14.54	الأول
16.6	18	20.1	19.65	29.60	الثاني
25.42	24.7	28.0	30.15	47.42	الثالث
45.1	44.0	49.5	51.35	77.75	الرابع
55.7	55.5	62.5	65.00	97.86	الخامس

كما أن الوصول إلى ترتيب الغاز النادر بواسطة فقدان الكترولونات التكافؤ الخمسة يبدو مستحيلاً ويعزز ذلك عدم وجود أي أيون لعناصر هذه المجموعة يحمل شحنة موجبة خماسية. ومع ذلك فإن من الممكن أن تفقد العناصر الثقيلة مثل الانتيوم والبزموت (بسبب صفاتها الفلزية) الكترولونات التكافؤية P لتكون أيونات ثلاثية الشحنة الموجبة (وهذا نادر جداً) .

وفي الحقيقة يوجد مركب لا مائي واحد فقط لعنصر البزموت وهو ثالث فلوريد البزموت BiF_3 الذي يتميز بصفات أيونية كاملة ويتكون من فلز ذي كهروموجبية أعلى من بين عناصر المجموعة الخامسة ولا فلز ذي أعلى كهروسلبية معروفة وكما يمكن أن يظهر كل من الانتيوم والبزموت الأيون الموجب الثلاثي الشحنة في أملاح الأحماض الأوكسجينية القوية ولكن يصعب ظهور مثل هذه الأيونات الموجبة البسيطة في الماء نظراً لسهولة تطلها مائياً معطية الأملاح القاعدية المحتوية على الأيونات BiO^+ , SbO^+ .

وتظهر عناصر المجموعة الخامسة حالات تأكسد متعددة ويحدث ذلك نتيجة استخدام أما جميع الكترولونات التكافؤ الخمسة أو الكترولونات المدار P الثلاثة فالنيتروجين مثلاً يظهر جميع حالات التأكسد المعروفة من -3 (كما في NH_3) وإلى +5 (كما في HNO_3) ، ولا بد من التأكيد هنا بأن النيتروجين يكون أكثر من أربع روابط تساهمية وذلك لأن غلافه التأكسد 2S - 2P لا يتسع لأكثر من ثمانية الكترولونات. أما الفوسفور فيظهر حالات التأكسد 3 + 2 + 1 + 6 + 4 + 5 كما في المركبات التالية :



ويتضح من إمكانية استعمال الفوسفور لجميع الكترولونات التكافؤية (خمسة الكترولونات) في تكوين روابط تساهمية إضافة إلى قدرته في استخدام مداراته 3d لاستقبال زوج الكترولونات من مجموعة مانحة للكترولونات . (ويحدث هذا عندما تكون المجموعات المرتبطة به ذات كهروسلبية عالية) وأكثر الحالات التأكسدية شيوعاً في

الزرنينج والانتيمون والبيزموت هي $5+$ و $3+$ كما في المركبات MX_3 و MX_5 على التوالي .

ولهذه العناصر قابلية في استخدام مداراتها من النوع d في تكوين أكثر من خمس روابط تساهمية كما في الأيونات $SbCl_6^-$ و AsF_6^- تكون جميع عناصر المجموعة الخامسة مركبات ثنائية العنصر مع الهيدروجين تسمى بالهيدريدات . ويقبل الاستقرار الحراري لهذه الهيدريدات بدرجة واضحة عند الانتقال من NH_3 إلى BiH_3 وتزداد سهولة تكوينها بهذا الاتجاه أيضا وذلك بسبب ازدياد الصفة الفلزية فيها ولهذا السبب تسلك المجموعة كعوامل مختزلة وتتناقص قابلية منح زوج الإلكترونات المنفردة فيها (الصفة القاعدية) بازدياد الصفة الفلزية للعناصر . وهكذا نجد أن أيون الامونيوم سريع التكوين وثابت بالمقارنة بأيون الفوسفونيوم الذي يفقد البروتون بسهولة وتتل كثرة المعقدات الامينية على صفة سهولة منح الإلكترونات في الامونيا .

ولقد بينت دراسة بعض المركبات التي تكونها هذه العناصر كالاكاسيد والهاليدات وجود تباين كبير في صفاتها. ففي الاكاسيد نجد أن أكاسيد العنصرين الأولين في المجموعة (النيتروجين والفوسفور) ذات صفات حامضية في حين أن لوكسيد العنصر الأخير في المجموعة (البيزموت) يكون قاعديا، أما لوكسيد الزرنينج والانتيمون فيعانيان تحللا مزدوجا حامضياً وقاعدياً في محاليلها المائية المشبعة، ويزداد استقرار الاكاسيد المنخفضة ذات الصيغة M_2O_3 بازدياد العدد الذري للعناصر وهكذا يعتبر هذا الاوكسيد أكثر اكاسيد عناصر المجموعة الخامسة استقراراً .

وتكون جميع عناصر المجموعة الخامسة سلسلة متكاملة من الهاليدات وباستثناء ثلاثي فلوريد البيزموت BiF_3 فإن جميع هذه المركبات تساهمية وأحادية الجزئية ويمتلك كل عنصر فيها زوجاً إلكترونياً منفرداً ns^1 . وبالنسبة لاختلاف كهروسلبية مكونات هذه المواد يمكن اعتبار الهاليدات (مع التحفظ في حالة ثلاثي كلوريد NCl_3

وبروسيد NBr_3 ويوريد Ni - النيتروجين) وكأنها تحتوي على عناصر المجموعة الخامسة في حالتها التأكسدية .

ويختلف ثلاثي هاليدات النيتروجين في صفاته عن بقية الهاليدات بسبب عدم قابلية النيتروجين على توسيع غلافه التكافؤي لذا فإنه يسلك في هاليداته كثرة مانحة للإلكترونات كما هو الحال في تفاعلات أحماض لويس مع قواعد . أما ثلاثي هاليدات بقية العناصر فهي أما أن تكون مانحة للإلكترونات مستخدمة زوج الإلكترونات المنفرد من النوع s أو تسلك كجزينات متقبلة للإلكترونات مستخدمة مدارات ذرتها المركزية.

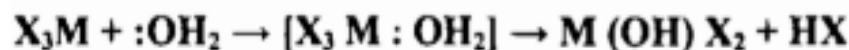
وأهم اختلاف في الصفات الكيميائية بين هاليدات النيتروجين وهاليدات بقية العناصر في المجموعة يظهر في تفاعلات تحللها المائي ، فعند تحلل ثلاثي كلوريد النيتروجين في الماء يتكون الحامض $HOCl$ والامونيا في حين يعطى ثلاثي هاليدات بقية عناصر المجموعة الهيدروكسيد المقابل (أو الملح القاعدي) والحامض الهالوجيني HX .

ويفسر هذا التباين في الصفات على أساس الاختلاف الكبير في قيم الكهروسلبية بين النيتروجين وبقية عناصر المجموعة. وهكذا يتوقع تكون ناتج التحلل المائي لثلاثي كلوريد النيتروجين على أساس ميكانيكية للترابط الهيدروجيني الموضح في أثناء على أساس أن الكلوريد يمنح إلى جزئيه زوج من الكترونات .



وفي الوقت الذي يعتقد فيه بان هذه الميكانيكية ضعيفة الاحتمال في حالة التحلل لثلاثي هاليدات بقية العناصر نظراً لضعف قابلية ذراتها المركزية على منح

اللاكترونات فإن نرة الاكسجين فى جزيئه الماء وبوضوح تكون هى الذرة المانحة
اللاكترونات كما يوضح ذلك مخطط التفاعل التالى كيفية تكون نواتج التحلل المائى
لمثل هذه الهاليدات



وتقل قابلية التحلل المائى لثلاثى هاليدات الفوسفور والزرنيخ والانتيمون
والبزموت بنقصان الصفة التساهمية للمركبات. ووجد أن ثلاثى هاليدات الزرنيخ
والانتيمون والبزموت تملك كجزيئات مستقبلية لأيونات الهاليد أو لقواعد أخرى (حسب
مفهوم لويس) مكونة مركبات تناسقية تختلف فيما بينها من حيث الاستقرار.

هذا على عكس ثلاثى هاليدات الفوسفور التى ليس لها مثل هذه القابلية.
وبالرغم من ذلك فإن مركبات الفوسفور (III) تملك كجزيئات مانحة لللاكترونات عند
اتحادها مع الهالوجينات (باستثناء اليود) والاكسجين والكبريت. وتتأقص هذه الصفة
مع الانحدار فى المجموعة إلى أن تتلاش فى النهاية كما فى ثلاثى هاليدات
البزموت BiX_3

ويمكن اعتبار خماسى هاليدات هذه المجموعة واکاسيدها مركبات نموذجية
تحتوى على عناصر مجموعة النيتروجين فى حالتها التأكسدية +5 فلا توجد سلملة
متكاملة من خماسى هاليدات أى عنصر فى هذه المجموعة وليس هناك أى دليل على
وجود خماسى هاليدات النيتروجين أو خماسى يوديدات بقية العناصر.

حيث أن خماسى هاليدات عناصر المجموعة الخامسة المعروفة والمدروسة
جيدا تشمل PF_5 , BiF_5 , $SbCl_5$, SbF_5 , AsF_5 , PBr_5 , PCl_5 ويرجع غياب

" عناصر المجموعة السادسة "

الصفات العامة للمجموعة :

تظهر عناصر المجموعة السادسة التي تشتمل على الأوكسجين (O) والكبريت (S) والسلينيوم (Se) والتوريوم (Te) والبولونيوم (Po) والترتيب الإلكتروني الخارجي ns^2np^4 لحالة الاستقرار كما في الجدول التالي حيث يكون اثنان من إلكترونات p لاربعة مزدوجين ويشبع الغلاف الخارجي بثمانية إلكترونات وفقاً لقاعدة الثمانية ويأخذ الأوكسجين ترتيب الغلاف المغلق أو الغاز النبيل بالطرق الأتية :

- 1- اكتساب الكترونات لتكوين أيون الأوكسيد O^{2-}
- 2- تكوين رابطتين تساهميتين منفردتين (مثل $R - O - R$) روابط ثنائية (مثل $O = C = O$).
- 3- اكتساب الكترون واحد إضافة إلى تكوين رابطة تساهمية منفردة.
- 4- تكوين ثلاث أو أربع روابط تساهمية (مثل R_2OH^+).

أما بقية العناصر فأنها تأخذ ترتيب الغاز النبيل بتكوين :

- أ- أيونات الجالونيد S^{2-} , Se^{2-} , Te^{2-} علماً بأن هذه الأيونات توجد فقط في أملاح أعلى العناصر الكهروموجبية .
- ب- رابطتان تساهميتان ، كما في SCl_2 , H_2S , $(CH_3)_2S$
- ج- فصائل أيونية ذات رابطة تساهمية واحدة وشحنة سالبة واحدة ، مثل RS^-
- د- فصائل ذات ثلاث روابط تساهمية وشحنة موجبة واحدة ، مثل R_3S^+ .

بعض خواص عناصر المجموعة السادسة

Po	Te	Se	S	O	الخاصية
(Xe)4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6s ² 6p ⁴	(Kr)4d ¹⁰ 5s ² 5p ⁴	(Ar)3d ¹⁰ 4s ² 4p ⁴	(Ne)3s ² 3p ⁴	(He)2s ² 2p ⁴	ترتيب حالة الاستقرار
8.41	9.03		10.36	13.2 I (ev)	جهد فتلين
-	18.43		23.41	35.15 II	
1.76	2.01	2.48	2.44	3.5	الكهروسالبية
2.30	2.22	2.02	1.90	1.45	انصاف الاقطار الأيونية
-	1.37	1.17	1.03	0.74	أنصاف الأقطار التساهمية
254	450	2.17	119°	218.4-	درجة الانصهار (م)°
962	990	685	449.6	183-	درجة الغليان (م)°

بالإضافة إلى حالة التكافؤ الثنائي ، لهذه العناصر (باستثناء الأوكسجين) القدرة على تكوين مركبات في حالات الأكسدة الرباعية والعداسية ، مثل $SeCl_4$. SeF_6 كما يعطى الثوريوم أيونات ذات عدد تناسقي ثماني ، مثل TeF_8^{2-} وبين الجدول التالي بعض الأمثلة وأشكال مركبات عناصر هذه المجموعة .

بعض مركبات عناصر المجموعة السادسة وأشكال مركباتها

(S) _n , H ₂ Te , Me ₂ S	زاوي (منحنى)	2	II
Me ₃ S ⁺	هرمي	3	
Te Se(NH ₂) ₂ Cl ₂	مربع مستوي	4	
SC ₂	زاوي (منحنى)	2	IV
SO ₃ ²⁻ , OSF ₂ , SF ₃ ⁺	هرمي	3	
(SeO ₂) _n	مثلث مستوي		
RSF ₃ , SF ₄	ثنائي الهرم المثلثي	4	
Me ₃ SO ⁺	رباعي السطوح		
TeF ₅ , SF ₅ , SeOCl ₂ Py ₂	ثنائي السطوح (هرم رباعي)	5	
TeBr ₆ ²⁻ , Pol ₆ ²⁻ , SeBr ₆ ²⁻	ثماني السطوح	6	
Me ₃ SO ⁺	مثلث مستوي	3	VI
SeO ₂ Cl ₂ , SO ₃ (H) , SeO ₄ ²⁻	رباعي السطوح	4	
SOF ₄	ثنائي الهرم المثلثي	5	
Te(OH) ₆ , SeF ₆ , RSF ₅	ثماني السطوح	6	
TeF ₈ ²⁻	؟	8	

تدرج الخواص في المجموعة :-

بالرغم من أن الأوكسجين والكبريت من اللافلزات ، إلا أن هناك اختلافات كبيرة بين كيمياء هذين العنصرين ، كما تتدرج التغيرات خلال تسلسل الكبريت إلى نيولونيوم ، وتعزى الاختلافات عن الأوكسجين هذه إلى النقاط الآتية :

أولاً: يؤدي انخفاض كهروسلبية العناصر S ألي Po لتقليل الخواص الأيونية في مركباتها المشابهة للأوكسجين ، كما تغير الاستقرار النسبي للروابط المختلفة وتقلل بدرجة كبيرة من دور الرابطة الهيدروجينية مع التأكيد على وجود رابطة هيدروجينية ضعيفة من النوع $S \dots H-S$.

ثانياً: لا يتحدد العدد التناسقي الأقصى بأربعة ولا للتكافؤ باثنين كما في الأوكسجين وذلك لا مكانية استخدام مدارات d في الترابط لتكوين روابط إضافية ، هكذا يكون الكبريت عدداً من المركبات ذات العدد التناسقي ستة ، مثل سداسي فلوريد الكبريت (SF_6) ، ويعد هذا العدد التناسقي من مميزات اللوريوم .

ثالثاً: للكبريت قابلية كبيرة على تكوين حلقات وسلاسل ، ولذلك فهو يكون مركبات ليس نظير بين عناصر الأوكسجين والسلينيوم والتلوريوم ، مثل أيونات متعددة الكبريتيد S_n^{2-} واملحها وأحماض الكبريتيك المتعددة $HO_3S_nSO_3H$.

مع أن للسلينيوم والتلوريوم قابلية ضعيفة لتكوين الحلقات والسلاسل الطويلة عندما يكونان في حالتها العنصرية بومن أمثلة التغيرات التدريجية في الخواص من الكبريت إلى البولونيوم الناتجة عن زيادة الحجم وانخفاض الكهروسلبية ما يأتي :

1- انخفاض الثبات الحراري لمركبات H_2X للحد الذي تكون فيه H_2Te عملية ماصة للحرارة .

2- تزداد الخواص الفلزية للعناصر.

3- يزداد الميل لتكوين المركبات الأيونية المعقدة ، مثل SeB_6^{2-} , Pol_6^{2-} , $TeBr_6^{2-}$.

4- انخفاض ثبات المركبات المحتوية على العنصر في حالات التأكد العالية .

5- يظهر في كل من التلوريوم والبولونيوم خواص الأيونات الموجبة ، إذ يكونان مركبات ، مثل PoO_2 , TeO_2 تمتلك شبكات أيونية ، وتتفاعل مع الأحماض الهالوجينية لتعطي Te^{4+} , Po^{4+} ويكون لوكسيد البولونيوم الهيدروكسيد Po(OH)_4 يكون التلوريوم والبولونيوم الأملاح ، مثل $\text{Po(SO}_4)_2$, SO_3 , TeO_2 وغيرها .

ويضاف إلى قدرة عناصر الكبريت إلى البولونيوم الاستفادة من مدارات d في عملية التهجين مع مدارات s , p لتكوين أكثر من أربع روابط من نوع سجا (σ) مع الذرات الأخرى ، فلن هناك من الالفة ما يوحى بأن الكبريت ، خاصة وكذلك السيلينيوم يستعملان مدارات d_{xy} لتكوين روابط متعددة ففي أيون الكبريتات مثلاً لا يمكن تفسير انكماش طول الرابطة $S - O$ إلا على أساس أن مدارات d_{xy} الفارغة تتقبل الإلكترونات من مدارات P_{xy} المتلثة والعائدة لذرة الأوكسجين ، وبذلك يصبح للرابطة $S - O$ بعض خواص الرابطة الثانية وتمتلك جميع هذه المجموعة أشكالاً .
كما يبين الجدول التالي :

الخواص الفيزيائية للصور المختلفة لعناصر المجموعة السادسة

العنصر	الصورة	الخواص الفيزيائية	البنية
الأكسجين	O ₂	درجة الانصهار -218 م ودرجة الغليان -183 م سائل أزرق شاحب وصلب .	خطية d = 1.21 انجستروم
	O ₃	درجة الانصهار -249.6 م ودرجة الغليان -112.3 م سائل أزرق خيلي غامق وصلب	منحنية d = 1.278 انجستروم
	O ₄	—	د (OOO) = 116.8 م
الكبريت	معيني	مستقر تحت درجة 95.6 م	حلقة مجمعة من d(S-S) = 2.037 انجستروم لـ (SSS) = 197.8 زاوية ثنائية السطوح = 99.3
	احادي الميل معين متعامد اللاتشكلي S(λ) سائل S(μ) سائل	مستقر بين درجة 95.6 م و م — غير قابل للذوبان في CS ₂ سائل متحرك تحت م سائل لزج فوق م	— فهم الوزن الجزيئي تشير الي — جزينة S ₈ سلسلة من ذات اطوال متغيرة
السيلينيوم	(Se) زجاجي	مظهر خارجي	متجاورتان أقرب علي مسافة 2.3 انجستروم .
	(Se) الفلزي	رصاصي	سلاسل لولبية غير محدودة d = 2.36 انجستروم .
	α - Se	احادي الميل احمر	حلقة مجمعة من Se ₈ d = 2.34 انجستروم
	β - Se غير متبلور غير متبلور	احادي الميل احمر احمر اسود	مشابه لبنية α-Se — —
التلوريوم	فلزي	رصاصي	سلاسل لولبية غير محدودة
	غير متبلور	—	Te - Te = 2.82 انجستروم Te Te Te > 102
البولونيوم	مكعي (α)	—	—
	معين متعامد (β)	—	—

" عناصر المجموعة السابعة "

الصفات العامة للمجموعة :-

أن عناصر المجموعة السابعة المعروفة بالهالوجينات لها الترتيب الإلكتروني (ns^2, np^5) حيث يقل للكتروناً واحداً عن الترتيب الإلكتروني لأقرب غاز فيه لذا فإنها تميل إلى اكتساب هذا الإلكترون 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 الذري والوزن الذري وأن القيم العالية للالفة الكيميائية والسلبية لهذه العناصر يوضح الميل لتكوين أيونات X^- كما أن زيادة حرارة التكوين يفسر تكوين الروابط القوية في الجزيئات ثنائية الذرة .

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 في الجدول التالي :

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
12	Br ₂	Cl ₂	F ₂	العدد الجزيئي
126.92	79.916	35.457	19.00	الوزن الجزيئي
127	79.81	35.37	19	عدالة الكتلة للنظير 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 الداي الكثريك للصلب
0.00133(s)	0.210 (l)	0.010 (g)	قابلية الذوبان في الماء .مول/لتر في درجة 20 م
35.4	45.2	56.9	37.7	حرارة التفكك (التجزا)
10 ⁻¹	8 × 10 ⁻³	10 ⁻⁸	ثابت التجزا في 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 الإلكتروني ev
2.5	2.8	3.0	4.0	الكهربائية السالبة
85.8	92.2	96.9	128	حرارة التميؤ لـ X ⁻

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

وكذلك فإن حالة التأكسد العالية في الهالوجينات هي (-1) ولكن الهالوجينات فيما عدا الفلور تميل لتكوين حالات تأكسد +5,+3,+1,+7 . وذلك لكون الفلور هو أكثر العناصر سالبية 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 في كون أكثر الفلزات تتحد مباشرة معها وخاصة مع الفلور وكذلك تتفاعل مع بعض اللافلزات .



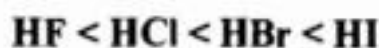
وبطبيعة الحال إن فعالية الهالوجينات تقل بزيادة العدد الذري ومعروف أن الفلور والكلور غالباً يؤكسدان الفلزات وبعض اللافلزات إلى حالات تأكسد عالية أكثر مما هو الحال في البروم واليود . وكما يتضح في المعادلات أعلاه أن الفلور والكلور يؤكسدان الفوسفور والزرنيخ وكذلك يؤكسدان النواتج إلى حالات تأكسد عالية عند 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 .

مركبات العناصر الهالوجينية :المركبات الهيدروجينية للهالوجينات :-

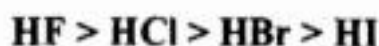
تشمل مركبات الهيدروجين للهاليدات HX على فلوريد وكلوريد وبروميد ويوريد الهيدروجين وهي غازات عديمة اللون في درجة حرارة الغرفة ويمكن تكثيف هذه الغازات لتعطي سوائل أو مواد صلبة في درجات الحرارة المنخفضة ومن أهم الصفات الفيزيائية لمركبات الهيدروجين الهالوجينية موضحة في الجدول التالي .

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	الذوبان في الماء جم / 100 جم
95	93	92.6	10	التفكك الظاهري

إن جميع هاليدات الهيدروجين لها رائحة مهيجة وعلى الخصوص فإن فلوريد الهيدروجين سام ومثقل للجلد . وإن جميع هاليدات الهيدروجين تنوب في الماء لتعطي أحماض قوية فيما عدا فلوريد الهيدروجين فإن محلوله المائي حامض 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 الذري .

وتبين إن الطريقة الثانية التي يمكن الحصول على هاليدات الهيدروجين هو التفاعل مع بعض المركبات الهيدروجين لعناصر أقل فعالية من الهالوجينات مثل كبريتيد الهيدروجين الذي 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 :

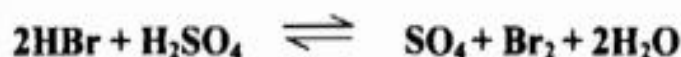


فإنه يحفظ في اوانى بلاستيكية

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



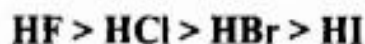
كما إن قوة البروم واليود الاختزالية لا يمكن أن تستخدم نفس الطريقة السابقة للحصول على بروميد ويوديد الهيدروجين النقيين إذ إن حامض الكبريتيك يؤكسد الناتج إلى الهالوجين الحر :



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 $\text{H}-\text{X}$ تتدرج كالآتي :-



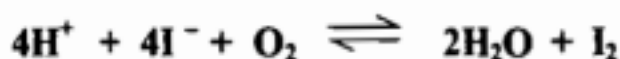
كما إن فلوريد الهيدروجين وحتى في الحالة الغازية يعيل إلى التجمع في جزيئات كبيرة مثل H_6F_6 الاختلاف القطبية وهو في الحالة الصلبة يظهر للسلسلة نتيجة لتكون روابط هيدروجينية ويكون الحال في كلوريد الهيدروجين أيضاً كما يلي:



ولقد وجد أن القوة الاختزالية في هاليدات الهيدروجين كالتالي :



ويبدو إن فلوريد الهيدروجين أضعف هاليدات الهيدروجين بينما يكون يوديد الهيدروجين أقوى هاليدات الهيدروجين من حيث قوة الاختزال لذا فهو يتأكسد حتى في الحمض 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 كلامنات Anhydrides للحمض 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 ₈	182	354	-	-	-
Br ₂ O	255	-	-	-	-
BrO ₂	يتجزأ	-	-	-	-
BrO ₃	-	-	-	-	-
I ₂ OS	-	-	-	-	-

" عناصر المجموعة الثامنة "

الصفات العامة للمجموعة :

وهي تشمل عناصر غازات الهيليوم والنيون والأرجون والكربون والزينون والزرنون ، وهي تكون مجموعة الصفر في الجدول الدوري . ويصفها البعض بكونها المجموعة الثامنة المكتملة لمجموعات عناصر الجدول الدوري . وجميع جزيئات هذه العناصر أحادية الذرة ، وباستثناء الهيليوم الذي يمتلك التركيب الإلكتروني $1s^2$ ، فجميعها تحتوي علي المدارات np مكتملة الاشباع الإلكتروني . ولهذا السبب كان يطلق عليها اسم " الغازات الخاملة " للاعتقاد الذي كان سائداً آنذاك بأنها عديمة الفعالية الكيميائية .

وبالرغم من تولد أدلة كافية علي تكون مركبات أو أيونات ذات وجود عابر مثل He^+ ، HeH^+ في أنابيب التفريغ الكهربائي إلا أن جهود تأين هذه العناصر مرتفعة جداً مما يزيد من صعوبة احتمال تكوينها لمركبات أيونية . كما أن اشتراك بعض هذه العناصر في تكوين مركبات قفسية **Clathrates** لانسببية **Non-stoicheometric** مع جزيئات أخرى عن طريق اختفائها في فجوات هذه الجزيئات لا يعني أنها تشترك معها في ارتباط كيميائي بالمعنى المفهوم . ومنذ عام 1962 وهو بداية تحضير أول مركب كيميائي لغاز نادر وهو $XePtF_6$ الذي تبعه تحضير مركبات أخرى ، صار يطلق عليها اسم الغازات النادرة .

وبين الجدول التالي بعض الصفات العامة لهذه العناصر :

بعض الصفات العامة للغازات النادرة

الرادون	الزينون	الكريبتون	الأرجون	النيون	الهيليوم	
86	54		18	10	2	العدد الذري
222	131.3	83.7	39.91	20.2	4	الوزن الذري
$6S^2 6P^6$	$5S^2 5P^6$	$4S^2 4P^6$	$3S^2 3P^6$	$2S^2 2P^6$	$1S^2$	التركيب الإلكتروني لمدار التكافؤ
-	2.17	1.97	1.92	1.60	-	نصف قطر الذرة (Å)
71-	112-	157-	189.3-	248.6-	272.2-	درجة الانصهار (مئوية)
61.8-	107.1-	152.9-	185.8-	245.9-	268.9-	درجة الغليان (مئوية)
10.8	12.1	14.0	15.8	21.6	24.6	جهد التأين الأول
4.30	3.27	2.31	1.50	0.44	0.02	حرارة التبخر (كيلو سعر/مول)
9.97	5.90	3.74	1.79	0.90	0.18	كثافة السائل (جم / سم ³)
						نسبة وجوده في الجو من حيث الحجم
-	8×10^{-6}	1×10^{-4}	0.94	2×10^{-3}	5×10^{-4}	

يلاحظ في الجدول السابق ان جميع هذه العناصر غازات ذات درجات غليان ودرجات انصهار وحرارة وتبخر منخفضة ، مما يدل على ضعف قوي التجاذب بين ذراتها ، وهذه القوي هي قوي فان دير فالز Van der waals الناتجة من حركة الالكترونات . ويلاحظ أيضاً ان درجة انصهار كل عنصر فيها تساوي تقريباً درجة غليانه ، مما يدل على ان هذه العناصر توجد بحالتها السائلة لمديات ضيقة ومحدودة من درجات الحرارة ، كما أن قوي التجاذب في الشكل البلوري لكل منها تشابه كثيراً قوي التجاذب بين الذرات في الحالة السائلة .

تزداد درجة غليانها وكذلك درجات انصهارها وكتلتها بازدياد اعدادها الذرية أو لوزاتها الذرية . وهذا التغير متوقع مادامت قوي فان درفالز الضعيفة هنا تعتمد علي عدد الالكترونات في مدار تكافؤ الذرات مع عدم وجود تأثير متبادل عادي بين الأزواج الالكترونية في ذرات هذه الغازات واطافة إلي ذلك يزداد الحجم الذري بازدياد العدد الذري وبهذا تصبح الالكترونات للخارجية أضعف انشداداً إلي النواة ، وهذا عامل يزيد من أهمية قوي فان درفالز المؤثرة بين الذرات . ويلاحظ هذا التأثير أيضاً في التناقص المنتظم لجهود تأين هذه العناصر ابتداءً من الهيليوم إلي الرادون .

ونلاحظ أن أنصاف أقطار ذرات هذه العناصر كبير نسبياً وذلك لأن الارتباط بينها ضعيف (قوي فان درفالز فقط) وهي لهذا السبب تسمى أيضاً أنصاف أقطار فان درفالز . وتتوب الغازات النادرة إلي حد ما في الماء وتزداد قابلية ذوبانها بصورة ملحوظة بازدياد الوزن الذري . ويشير التركيب الالكتروني لهذه العناصر وكذلك رمز الحالة S^1 Term symbol لكل منها إلي أن ذراتها لا تميل للاتحاد مع بعضها لتكوين جزيئات متعددة الذرة وإنما توجد في الطبيعة بشكل جزيئات أحادية الذرة . كما لا تميل أيضاً لتكوين أيونات موجبة نظراً لارتفاع جهود تأينها .

كما لا تميل لأن تساهم في تكوين مركبات وروابط تساهمية لعدم احتواء مدارات تكافؤها علي الكترونات منفردة ومع أنه يمكن إجراء بعض التفاعلات بين غازات الكربيتون والزينون والرادون وغاز الفلور قد تكون روابط بين هذه الذرات والفلور والأكسجين فقط مستقرة وتزداد هذه القابلية بانخفاض جهود التأين وطاقات الإثارة فان دخول هذه الغازات في تفاعلات كيميائية مع الذرات الأخرى ما يزال محدوداً مع أن الفعالية الكيميائية لعناصر المجموعة تزداد بزيادة العدد الذري .

وجود الغازات النادرة :-

توجد جميع الغازات النادرة في الجو حسب النسب المذكورة في الجدول السابق ويحصل علي غازات النيون والارجون والكربيتون والزينون كنواتج ثانوية من عملية

التقطير التجزيئي للهواء المسال . ويوجد الهيليوم في بعض الغازات الطبيعية وفي بعض الخامات المعدنية ذات النشاط الإشعاعي . ومصدر الهيليوم الرئيسي من الانحلال الإشعاعي **Radioactive decay** لنظائر اليورانيوم والثوريوم التي تشع دقائق ألفا **α - Particles** والتي هي عبارة عن نويات ذرات الهيليوم .

وتنتج بعض نظائر الرادون في الطبيعة من الانحلال الإشعاعي لبعض العناصر كاليورانيوم والثوريوم والراديوم والأكتنينيوم . وجميع نظائر الرادون نشطة إشعاعياً ينتج النظير ${}^{222}\text{Rn}$ من الانحلال الإشعاعي للراديوم ${}^{226}\text{Ra}$ وعمر نصفه **Half - life** يساوي 3.82 يوماً وهو أطول عمر نصف لأي من نظائر الرادون .

سائل الهيليوم :-

يمكن تبريد سائل الهيليوم إلى درجة حرارية منخفضة جداً وذلك بإزالة بخاره الموجود فوق السائل باستمرار ، وقد أمكن بهذه الطريقة بلوغ درجات حرارية تقل عن درجة حرارة (I) درجة مطلقاً وعند تبريد الهيليوم السائل (يسميه الهيليوم I) وهو ذو درجة غليان تساوي 4.2 درجة مطلقاً) إلى دون 2.18 درجة مطلقاً تتكون هيئة أخرى للهيليوم وهي الهيليوم II صفات غير عادية ، إذ أن لزوجته منخفضة على نحو استثنائي (حوالى 1/1000 من لزوجة غاز الهيدروجين) ، وله قابلية توصيل حرارية عالية للغاية (حوالى 600 مرة لكثير من قابلية التوصيل الحرارية للنحاس في درجة حرارة الغرفة .

وله ظاهرة جريان غريبة تتمثل بقيام جدران الإناء الذي يحتويه وصولاً إلى فوهته والانسحاب إلى الخارج إلى أن يفرغ ذلك الإناء من السائل ويمكن الحصول على الهيليوم II فقط من الهيليوم ${}^4\text{He}$ أما النظير الأخر للهيليوم الذي يوجد في الطبيعة وهو ${}^3\text{He}$ فيوجد في سائل الهيليوم I وذلك بنسبة $1.3 \times 10^{-4} \%$ من الهيليوم

الطبيعى ويستعمل الهيليوم السائل فى عمليات التبريد وكغاز حامل وبق فى التفاعلات الكيميائية .

كيمياء الغازات النادرة :-

من المعروف ومنذ زمن قديم أن الغازات النادرة تشترك فى تكوين مركبات قفسية **cage compounds clathrates** مع مركبات تستطيع أن تستوعب ضمن تركيبها الجزيئى وفى الفجوات الناشئة بين الروابط الهيدروجينية التى تربط ذراتها وتستطيع أن تستوعب الغازات النادرة (هذا هو المقصود بالمركبات القفسية) .

ومن المركبات التى تستطيع أن تستوعب الغازات النادرة وفق الكيفية التى ذكرت الآن مركب الهيدروكربون $p < C_6H_4(OH)_2$ الذى يكون مع الأرجون مركباً قفسياً صيغته $3C_6H_4(OH)_2 \cdot 4Ar$ عند ضغط مقداره 73 ضغط جوب من الأرجون ويكون عنصر الكربون مع الماء مركباً بنفس الصفات صيغته $Kr \cdot 5H_2O$ وهو مركب ذو- أهمية حيث يستعمل كناقل للكربون $85Kr$ للنشط إشعاعياً وللزينون مركباً صيغته $Xe_8(H_2O)_{46}$ والمركبات القفسية معروفة لكل الغازات النادرة باستثناء الهيليوم ، إذ أن صغر حجم ذرات الهيليوم يمكنها من الهروب من فجوات المادة المضيفة .

والمركبات المائية للغازات النادرة هى أيضاً مركبات قفسية لا نسبة عادة ويمكن تكوينها من تبلور الماء تحت ضغط عال من الغاز النادر وفى درجة حرارة الصفر المئوى ، ومما يجدر نكره أن الغازات النادرة فى هذه المركبات لا تكون روابط كيميائية ، كما أن المركبات القفسية نفسها ليست من المركبات الكيميائية الموثوق بها .

ولول تفاعل كيميائى حقيقى لغاز نادر هو التفاعل الذى لوحظ لعنصر الزينون مع بخار سداسى فلوريد البلاتين PtF_6 الذى سجله (بارثلت) **Neil Bartlett** عام

1962 ، حيث أن سداسي فلوريد البلاتين عامل مؤكسد خارق ، يتفاعل مع الأوكسجين الجزيئي ليعطي المركب الأيوني $[PtF_6^-] [O_2^+]$ والذي تم إنتاجه بواسطة دراسات حول الأشعة السينية .



وبما أن جهد التأين الأول للأوكسجين الجزيئي (12.2 إلكترون - فولت) مقارب لجهد التأين الأول لعنصر الزينون (12.1 إلكترون - فولت) فقد تولد لدى بارنلت اعتقاد بوجود تفاعل الزينون مع سداسي فلوريد البلاتين (البلاتين في حالة التأكسد +6).

وقد أكدت التجربة صحة اعتقاد بارنلت عندما تمكن من تحضير مادة بلورية صلبة حمراء اعطاها الصيغة الكيميائية $[Xe^+ | PtF_6^-]$ التي تحتوي على البلاتين في حالة التأكسد +5. وقد دلت دراسة لاحقة أن تركيب هذا المركب يتفق مع الصيغة العامة $Xe(PtF_6)_x$ حيث تتراوح قيمة X بين 1,2 . ويعتقد أن التجربة التي قام بها بارنلت تتلخص في التفاعلات الكيميائية الآتية :



ويمكن اخضاع المركب الأخير في هذه المعادلة إلى الصيغة $Xe^{++}(PtF_6)_2$ والتي تحتوي على الأيون Xe^{++} . ويتفاعل الزينون أيضاً بطريقة مماثلة مع سداسي فلوريد الروثينيوم RuF_6 وسداسي فلوريد الروربيوم RhF_6 وسداسي فلوريد البلوتونيوم PuF_6

ومن أفضل مركبات الغازات النادرة تشخيصاً هي التي يكونها الزينون مع الفلور والأوكسجين و يكون الزينون مركبات مع الفلور أو الأوكسجين والنيتروجين باستطاعتها. وهما عوامل مؤكسدة قوية . أن يؤكسدا الزينون ويؤنبا نفس الدور الذي قام به سداسي فلوريد البلاتين معه. والمركبات التي يكونها الزينون مع الفلور تشمل

ثنائي فلوريد الزينون XeF_2 ورباعي فلوريد الزينون XeF_4 وسداسي فلوريد الزينون XeF_6 وهناك دليل على تكويته ثامن فلوريد الزينون XeF_8 .

أما مركباته مع الأوكسجين فقط تشمل ثلاثي اوكسيد الزينون XeO_3 ورباعي لوكسيد الزينون XeO_4 ومركباته التي تحتوى على الأوكسجين والفلور فهي تضم لوكسو رباعي فلوريد الزينون $XeOF_4$ ولوكسو ثلاثي فلوريد الزينون $XeOF_3$ ولوكسو ثنائي فلوريد الزينون $XeOF_2$.

وتحضر فلوريدات الزينون بالاتحاد المباشر بين الزينون والفلور وأن اختيار الظروف الملائمة وخاصة الكميات المستعملة من العنصرين يحدد نوع المركب الناتج فلتحضير سداسي فلوريد الزينون مثلاً بالاتحاد المباشر بين العنصرين تستعمل درجات حرارية تزيد عن 250 مئوية وضغط يزيد عن 50 ضغطاً جويماً يبين الجدول التالي بعض صفات مركبات الزينون .

صفات بعض مركبات الزينون

حالة التأكسد	المركب	الحالة	درجة الانصهار	حرارة التكوين
2+	XeF_2	بلورات عديمة اللون	140 مئوية	-37 مئوية
4+	XeF_4	بلورات عديمة اللون	114	-68
6+	XeF_6	بلورات عديمة اللون	48	-96
6+	$XeOF_4$	سقل عديمة اللون	28-	-
6+	XeO_3	بلورات عديمة اللون	-	+96
6+	Cs_2XeF_8	بلورات صفراء اللون	-	-
8+	XeO_4	غتر عديم اللون	-	-
8+	$Na_4XeO_6 \cdot 8H_2O$	بلورات عديمة اللون	-	-

وفي جميع مركبات الزنيون تعتبر الروابط Xe - F و Xe - O روابط تساهمية مستقطبة .

استعمالات الغازات النادرة :-

استعمل الهيليوم في ملء المناطيد نوات المحركات نظراً لقوة الرفع التي يمتلكها ولكونه غير قابل للاشتعال ، وهو لهذه الصفة الأخيرة استعير رغم أن كثافته تساوي ضعف كثافة الهيدروجين تقريباً كما استعير به عن النيتروجين في بعض التجارب التي تتطلب محيطاً خاملاً قد يكون النيتروجين فيه ذا فعالية كيميائية ويستعمل أيضاً في المعامل كغاز ناقل **Carrier gas** في عمليات الفصل المتبعة في أجهزة الكروماتوجرافى .

ونظراً لانخفاض درجة غليانه فقد استعمل في حالته السائلة وفي درجات حرارية منخفضة تقارب الصفر المطلق في الكشف عن سلوك بعض المواد في مثل هذه الظروف ، ومن التحولات المهمة التي اكتشفت بهذا الخصوص هو انعدام الحرارة النوعية ومعامل تحدد المواد الصلبة وانعدام مقاومتها الكهربائية ، وفي واحدة من هذه التجارب في درجة حرارة سبع درجات مطلقة لوحظ أن المقاومة الكهربائية للرصاص تنخفض بحوالى مليون مرة عما هي عليه في الظروف الطبيعية

ويستعمل مزيج الهيليوم في الأوكسجين في معالجة أمراض الربو الحادة وبعض الأمراض المتعلقة بتقلص المجارى الهوائية . والهيليوم ذو أهمية كبيرة في عمليات الغوص العميقة وفي علاج شلل الغواص ، وهذا النوع من الشلل يصيب الشخص نتيجة الانتقال المفاجئ من جو ذى ضغط عال إلى جو ذى ضغط عادى إذ يسبب هذا الانخفاض المفاجئ هروب نايتروجين الدم الذى يتولد عنه حصول نوع من الفقاعات في الشعيرات الدموية أو في النماغ والحبل الشوكى . ولتقليل حصول مثل هذا المرض يستعمل مزيج الهيليوم مع الأوكسجين بدلاً من الغاز المضغوط .

والنيون يستعمل في ملء المصابيح الكهربائية وهو لهذا الغرض يقلل من معدل تبخر الغاز المتوهج ويقلل من احتمال اسوداد المصباح . كما يستعمل أيضاً في تهيئة جو خامل في عمليات لحام المعادن كالمغنيسيوم والالمنيوم مثلاً . ويستعمل الأرجون في ملء أنابيب التفريغ الكهربائي وملء المصابيح الكهربائية ويستعمل الأرجون في ملء أنابيب التفريغ الكهربائي وملء المصابيح الكهربائية وفي تهيئة اجواء خاملة لإجراء بعض التجارب كما يستعمل أيضاً في عمليات لحام المعادن .

المصادر:

أسس الكيمياء غير العضوية / تأليف : أ.د. محمد مجدي واصل