الزمرة السادسة

زمرة الأوكسجين (VIA)

جدول يبين التركيب الإلكتروني وحالات الأكسدة لعناصر الزمرة السادسة.

Elements	Electronic Structure	Oxidation States
Oxygen (O)	$_{2}[He]\ 2s^2\ 2p^4$	-2, -1
Sulfur (S)	$_{10}[Ne]\ 3s^2\ 3p^4$	-2, +2, +4, +6
Selenium (Se)	$_{18}[Ar]\ 3d^{10}\ 4s^2\ 4p^4$	-2, +2, +4, +6
Tellurium (Te)	$_{36}[Kr]\ 4d^{10}\ 5s^2\ 5p^4$	+2, +4, +6
Polonium (Po)	$_{54}[Xe]\ 4f^{14}\ 5d^{10}\ 6s^2\ 6p^4$	+2, +4

الخواص العامة لعناصر الزمرة السادسة

1. الترتيب الإلكتروني لأفراد الزمرة السادسة يقل بإلكترونين عن الترتيب الإلكتروني للغاز النبيل ($ns^2\ np^4$) أي يتشبع بـ 8 إلكترونات وعليه لكي يكتمل الترتيب الإلكتروني بحيث يأخذ الغلاف المغلق (الغاز النبيل) بإحدى الطرائق الآتية:

أ. اكتساب الإلكترونين لتكوين الأوكسيد O^{-2} وكبريتيد S^{-2} وتلينيد Te^{-2} وسيلينيد Se^{-2}، إلا أن هذه الأيونات لا توجد إلا في مركباتها مع العناصر ذات الإيجابية العالية (القلوية والقلوية الترابية) مثل كبريتيد الصوديوم Na_2S.

ب. تكوين آصرتين تساهميتين منفردتين (أحاديتين) مثل جزيئة H_2O و H_2S و $(CH_3)_2S$ و ... الخ.

جـ. تكوين فصائل (أنواع) آيونية ذات آصرة تساهمية واحدة (أحادية) وشحنة سالبة واحدة من اكتساب إلكترون واحد مثل RS^- و OH^-.

2. إن عناصر الزمرة السادسة باستثناء البولونيوم هي عناصر لا فلزية وتكون مركبات تساهمية حيث تتدرج الخواص الفلزية للزمرة من الأعلى إلى الأسفل:

لا فلز	O S Se
شبه فلز	Te
فلز	Po

3. إن العدد التناسقي لعناصر الزمرة السادسة ما عدا الأوكسجين يكون غير محدد بأربعة كما أن تكافؤها غير محدد بالثنائي كما في حالة الأوكسجين وذلك بسبب إمكانية استعمال العناصر أوربيتالات d في الارتباط لذلك فيزداد ميلها في تكوين مركبات معقدة سداسية التناسق ذات سحنة سالبة مثل $[SeBr_6]^{-2}$ و $[TeBr_6]^{-2}$ و $[PoI_6]^{-2}$.

4. قدرة العناصر من الكبريت إلى البولونيوم على تهجين واستخدام أوربيتالات d لتكوين أواصر متعددة (مزدوجة) لكون أن الأوكسجين لا يحتوي على أوربيتال d

وجود الأوكسجين في الطبيعة

يعتبر الأوكسجين من أكثر العناصر انتشاراً إذ يكون 50% وزناً من القشرة الأرضية حيث يدخل في تركيب الماء والسليكات وهي من المكونات الأساسية للقشرة الأرضية.

وكذلك يكون الأوكسجين مركبات مع جميع العناصر تقريباً وذلك بالاتحاد المباشر بين الأوكسجين مع كل العناصر ما عدا الهالوجينات وبعض العناصر النبيلة مثل الذهب والبلاتين والغازات الخاملة مثل الهليوم والنيوم والآركون و ... الخ، ويتم الاتحاد أما في درجات الحرارة الاعتيادية أو العالية.

تحضير الأوكسجين

تجارياً بفصله من الهواء المسال ويتم ذلك بإزالة النيتروجين من الهواء المسال عن طريق غليانه وتبخره، إذ إن درجة غليانه أقل من الأوكسجين.

مختبرياً وبصورة نقية

بعدة طرائق منها:

(1) بوساطة التحلل الحراري لأوكسيد الزئبق.

(2) بوساطة التحلل الكهربائي للماء.

(3) بوساطة التحلل الحراري لكلورات البوتاسيوم بوجود MnO_2 كعامل محفز (مساعد) كما يلي:

$$2KClO_{3(s)} \xrightarrow[MnO_2]{\Delta} 2KCl_{(s)} + 3O_{2(g)}$$

الأوزون O_3

تحضيره

يحضر بطريقتين هما:

(1) يحصل الأوزون عادة بفعل التفريغ الكهربائي على الأوكسجين كما يلي:

$$3O_{2(g)} \rightleftharpoons 2O_3 \qquad \Delta H = +284\ KJ/mol$$

(2) يتكون الأوزون بفعل الأشعة فوق البنفسجية على الأوكسجين في طبقات الجو العليا حيث تقوم الأشعة بفصل جزيئات الأوكسجين إلى ذرات

$$O_2 \xrightarrow{h\upsilon} 2O$$

خواصه

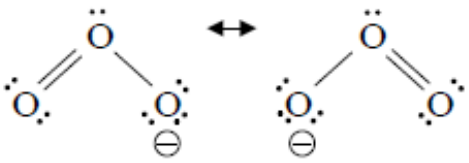
(1) غاز سام لونه أزرق فاتح يغلي بدرجة 113 °م ويمتلك الأوزون صفة الدايامغناطيسية.

(2) للتعرف على الصيغة التركيبية للأوزون

$$_8O = 1s^2\ 2s^2\ 2p^4 \rightarrow {}_8O^+ = 1s^2\ 2s^2\ 2p^3$$

$_8O^+ =$ 2s: [↑↓] 2p: [↑] [↑] [↑]

O O π



نوع التهجين (sp^2) والشكل الهندسي (زاوي)

(3) ويصل أعلى تركيز للأوزون في الجو على ارتفاع 2.5 كيلومتر. ويعتبر تكوين الأوزون بهذه الطريقة من العوامل التي تحمي سطح الأرض من التعرض الزائد للأشعة فوق البنفسجية.

مركبات الأوكسجين

1. بيروكسيد الهيدروجين (Hydrogen Peroxide) H_2O_2

أو فوق أوكسيد الهيدروجين أو الماء الأوكسجيني

تحضيره

يحضر وعلى نطاق واسع من الأكسدة الذاتية لإحدى مركبات الانثراكونيول مثل 2-أثيل انثراكونيول (2-ethyl anthraquinol) متحولاً إلى 2-أثيل انثراكونيون (2-ethyl anthraquinone) ($C_{16}H_{12}O_2$) والكونيون الناتج يختزل بوساطة غاز الهيدروجين فيحصل على H_2O_2 كمحلول مائي بتركيز 20% والمواد الأولية اللازمة لمثل هذا التفاعل هي O_2 و H_2 و H_2O وتعرف بعملية ريدل.

2 - الاوزونيدات (O_3^-) Ozonides

وهي مركبات صلبة تنتج من تفاعل الأوزون مع هيدروكسيد البوتاسيوم أو الروبيديوم أو السيزيوم الصلبة بحيث تعطي مواد تسمى الأوزنيدات كما في المعادلة الآتية:

$$3MOH_{(s)} + 2O_{3(g)} \rightarrow 2MO_{3(s)} + MOH.H_2O_{(s)} + \frac{1}{2}O_{2(g)}$$

مركبات الكبريت والسليزيوم والتوليريوم والبولونيوم

1. الهيدريدات (Hydrides) H^-

تحضيرها

تحضر من فعل الحوامض على أملاح الفلزات مثلاً H_2S يحضر بوساطة تأثير حامض الهيدروكلوريك أو حامض الكبريتيك على كبريتيد الحديد (II) بجهاز كب (Kipp's Apparatus) كما يلي:

$$FeS_{(s)} + 2H^+ \rightarrow Fe^{+2}_{(aq.)} + H_2S_{(g)}$$

2. الهاليدات (Halides)

من هذه المركبات هي: S_2Cl_2 و SCl_2 و SCl_4 و Se_2Cl_2 و $SeCl_2$ و $TeCl_4$ و $TeBr_4$ و $SeBr_4$ و Se_2Br_2 و $SeBr_2$.

تحضير SF_4

من معاملة ثنائي كلوريد الكبريت مع فلوريد الصوديوم في مذيب الأسيتونتريل (CH_3CN) عند درجة (70−80) °م كما في المعادلة الآتية:

$$3SCl_2 + 4NaF \rightarrow S_2Cl_2 + SF_4 + 4NaCl$$

3. الأكاسيد (Oxides)

وتشمل SO_2 و SO و S_2O و TeO_2 و Se_2O_3 و SeO_2 و SO_3 و TeO_3 و Te_2O_3 بينما البولونيوم فيكون صيغة معقدة $PoO_2[PoO(OH)_2]$.

تحضير SO_2

له طرائق عديدة منها:

(1) من حرق الكبريت في كمية محدودة من الأوكسجين كما يلي:

$$S + O_2 \rightarrow SO_2$$

(2) من حرق كبريتيدات الفلزات في الهواء كما يلي:

$$CuS + \frac{3}{2}O_2 \rightarrow SO_2 + CuO$$

تحضير SO_3

من الأكسدة المباشرة للكبريت أو من تفاعل SO_2 مع الأوكسجين كما في المعادلة الآتية:

$$SO_2 + O_2 \rightarrow SO_3$$