

## Unit Two

University of Anbar

College of Science

Department of Chemistry

Second Year

Inorganic Chemistry

جامعة الانبار

كلية العلوم

قسم الكيمياء

المرحلة الثانية

الكيمياء اللاعضوية

### Lec.9 (Unit 2 )

المجموعة الرئيسية السابعة: Group VII

مدرس المادة

أ.د. عمر حمد العبيدي

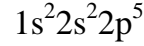
Prof. Dr. Omar Al-Obaidi

## المجموعة السابعة

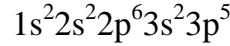
### ١.٨ - المجموعة الرئيسية السابعة: Group VII

تحتوي هذه المجموعة على خمسة عناصر مدونة أدناه وتوزيعها الإلكتروني العام هو  $ns^2 np^5$  عند تكوين أملاح لهذه العناصر تتحول الهالوجينات إلى هاليدات أحادية الشحنة السالبة، و تمتاز هذه العناصر بخاصيتي الألفة الإلكترونية والكهروسالبية العاليتين. عندما تتحد الهالوجينات بالعناصر المتساوية في الخاصية الكهروسالبية أو مع العناصر ذات حالة التأكسد العالية تكون ترابطا تساهميا. الفلور Fluorine هو عنصر الأكثر كهروسالبية من جميع العناصر وقد يكون من غير المنطقي تحديد

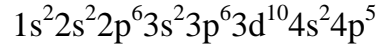
الفلور **Fluorine**



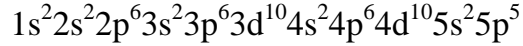
الكلور **Chlorine**



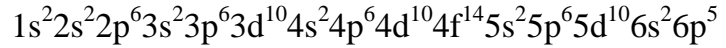
البروم **Bromine**



اليود **Iodine**



الاستاتين **Astatine**



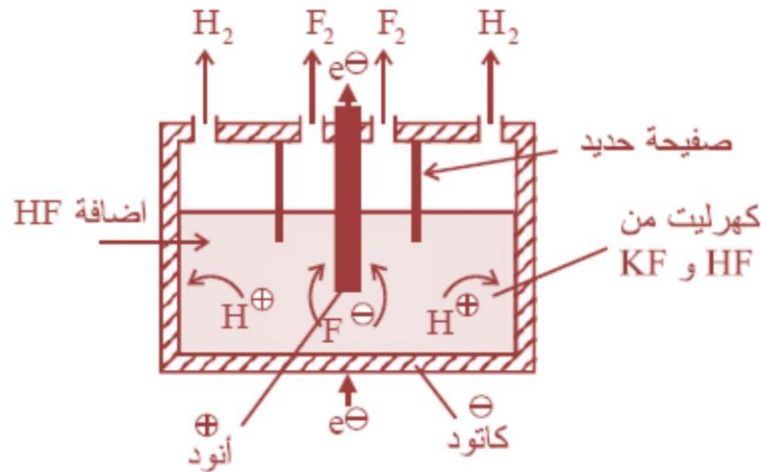
أعداد أكسدة موجبة له. ومع ذلك، فإن عناصر نفس المجموعة في مركباتها الأكسجينية والفلوريدات، يمكن تحديد معظم أعداد الأكسدة حتى +٧. توجد العناصر كجزيئات ثنائية الذرات ودرجات انصهارها وجليانها معروفة، خامات عناصر المجموعة السابعة مدونة بالجدول ١.٨. فرق الطاقة بين الحالة المستقرة للجزيء والحالات المثارة تتناقص من الفلور إلى اليود والإزاحة في الترددات منخفضة في حزم الامتصاص للعناصر ينتج على التوالي اللون  $F_2$  - أصفر و  $Cl_2$  - أصفر مخضر و  $Br_2$  - بني و  $I_2$  - بنفسجي. تختلف عناصر المجموعة السابعة في الجدول الدوري في الخواص الفيزيائية لكل منها. غاز الفلور ذو اللون الأصفر الباهت وغاز الكلور ذو اللون الأصفر المخضر و البروم السائل البني و اليود البنفسجي الصلب قريب إلى الأسود و الاستاتين المشع و أصل كلمة هالوجين يوناني و تعني منتجات الأملاح أو كلمة هالو تعني باللاتينية محب الاتحاد بغيره .

الجدول (١.٨): خامات عناصر المجموعة السابعة

الكربوليت (Cryolite) $(AlF_3 \cdot 3NaF) = Na_3[AlF_6]$ الفلورأباتيت $3Ca_3(PO_4)_2 \cdot 2CaF_2$ الفلورسبار $CaF_2$ (Flour spar)	الفلور
في ملح الطعام $NaCl$ ، الكرناليتوف $KCl \cdot MgCl_2 \cdot 6H_2O$	الكلور
كرناليت البروم $KBr \cdot MgBr_2 \cdot 6H_2O$ Carnallite	البروم
$NaIO_3$ يودات الصوديوم	اليود
لا يوجد في الطبيعة بل يصنع في المفاعلات النووية	الاستاتين

## 2.8 تحضير فلوريد الهيدروجين و عناصر المجموعة السابعة

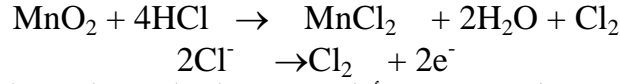
يوجد الفلور في الطبيعة كفلوريدات مع العناصر عالية القاعدية، على سبيل المثال ، الفلورسبار ذات الصيغة  $CaF_2$ . معالجة الفلورسبار بحمض الكبريتيك المركز ينتج فلوريد الهيدروجين الذي هو عبارة عن سائل يغلي عند درجة حرارة  $19^\circ C$ . السائل غير موصل للتيار للكهربائي، ولكن بسبب قطبيته العالية فإنه يذوب أملاحه معطيا محاليل موصلة للتيار الكهربائي. عند تحليل محلول فلوريد البوتاسيوم في مذيب فلوريد الهيدروجين كهربيا ينتج الهيدروجين عند الكاثود والفلور عند الأنود. تحضير الفلور تجاريا يتم بتحليل كهربى لمحلول 1:1 من فلوريد البوتاسيوم في مذيب فلوريد الهيدروجين عند درجة حرارة  $250-270^\circ C$  في خلية نحاس مع أنود كربون (من فحم كوك خال من الجرافيت) وكاثود من النحاس أو الفولاذ. يهاجم سطح الفلز داخل الخلية مبدئيا بواسطة الفلور، ولكن طبقة فلوريد الفلز ستحمى من هجوم ايون الفلورايد وتعمل الخلايا بتيار شدته  $4-15kA$  وكثافته  $8-12 V$  و  $0.1-0.15 A/cm^2$  توتره  $8-12 V$  ويحتوي الفلور الناتج  $10\% HF$  الذي يفصل عن  $F$  بالتبريد الى ان يتجمد عند  $-1000C$ .



الشكل (1.8) : التمثيل النموذجي للتحليل الكهروكيميائي لفلور الهيدروجين

يحضر الكلور تجاريا بواسطة التحلل الكهربى لماء البحر أو كلوريد الصوديوم المصهور.

١ / أكسدة حمض الهيدروكلوريك بواسطة أكسيد المنجنيز (IV) وفقاً للمعادلتين التاليتين:



يتركب الجهاز من دورق موصل بقارورتين الأولى تحتوي علي الماء و الثانية علي حمض الكبريتيك. فائدة الماء في القارورة الأولى لامتصاص غاز كلوريد الهيدروجين الذي يذوب فيه. أما فائدة حمض الكبريتيك في القارورة الثانية لتجفيف غاز الكلور يتم جمع غاز الكلور بالإزاحة العلوية للهواء لأنه أثقل من الهواء.

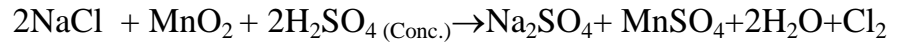
٢ / أكسدة حمض الهيدروكلوريك بواسطة برمنجنات البوتاسيوم كما مبين في معادلة التفاعل الآتية :



هذه الطريقة اقتصادية لا تحتاج للتسخين ومعدل تصاعد الغاز يمكن التحكم فيه بسهولة.

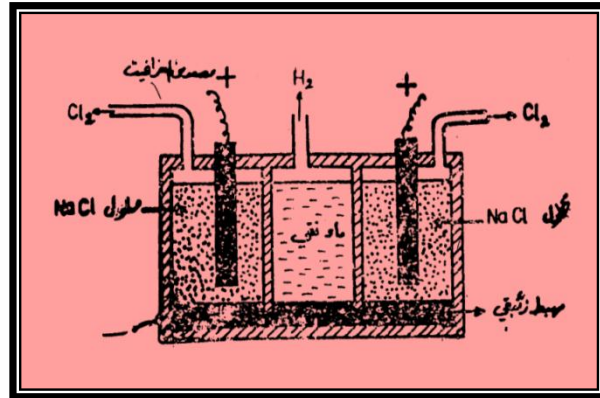
٣ / تحضير الكلور باستعمال ملح الطعام كلوريد الصوديوم NaCl

يتفاعل حمض الكبريتيك مع كلوريد الصوديوم لينتج كلوريد الهيدروجين التي يتم أكسدته إلى غاز الكلور  $\text{Cl}_2$  بواسطة ثاني أكسيد المنجنيز  $\text{MnO}_2$  وحمض الكبريتيك المركز كما في الطريقة الأولى والمبين في معادلة التفاعل الآتية :



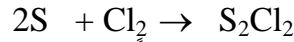
تحضير الكلور صناعياً:

يتم تحضير الكلور صناعياً في عملية التحليل الكهربائي والتي تعرف علمياً بخلية الكاثود الزئبقي. التي تتكون من قضبان من الجرافيت و قاعدة من الحديد الصلب كما مبين في الشكل ٢.٨ التالي:



الشكل (٢.٨): مخطط توضيحي لتحضير الكلور صناعياً بعملية التحليل الكهربائي

يتكون في الكاثود الصوديوم و في الانود الكلور. الناتج الأساسي لعملية التحليل الكهربائي لكلوريد الصوديوم هو غاز الكلور اما النواتج الثانوية لعملية التحليل الكهربائي لكلوريد الصوديوم تكون غاز الهيدروجين و هيدروكسيد الصوديوم، و يتم الكشف عن غاز الكلور ذو اللون الأصفر المخضر والذي يتميز بخاصية قابليته على قصر الألوان. وكما يغير الكلور لون ورقة عباد الشمس المبلل بالماء إلى اللون الأحمر لأنه غاز حمضي التأثير. يحفظ الكلور الجاف المنتج في أسطوانات من الكبريت الصلب لأن الكلور الجاف لا يتفاعل مع الكبريت. بينما يتفاعل مع الكبريت المنصهر مكوناً كلوريد الكبريت حسب التفاعل التالي:



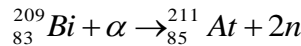
يتحد الكلور مع الخارصين والنحاس و الحديد مكوناً كلوريداتها. يحضر البروم من ماء البحر بواسطة أكسدة أيونات البروم في وجود الكلور، ويقشط البروم الحر خارج المحلول بواسطة تيار من الهواء ويمرر خليط البروم والهواء من خلال كربونات الصوديوم كالآتي:



تحميض السائل الناتج يعطى البروم الحر كالآتي:

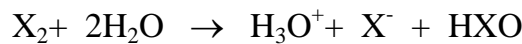


يحضر البروم أيضا في المعمل بأكسدة أيون الهاليد بواسطة ثاني أكسيد المنجنيز وحمض الكبريتيك المركز. يوجد اليود في كميات صغيرة كإيوديدات الصوديوم في ملح صخر تشيلي وفي بلورة نترات الصوديوم (المكون الرئيسي ملح صخر تشيلي) سيصبح السائل الأم نسبيا غني بملح اليوديدات. ويمكن تحضير اليود من هذا السائل باختزاله بواسطة بيكبريتيت الصوديوم. لا يوجد عنصر الأستاتين في الطبيعة، ولكن يمكن الحصول عليه بكميات صغيرة بواسطة قذف البزموت بواسطة دقيقة ألفا عالية الطاقة ونصف عمره أقل من ثمانية ساعات.

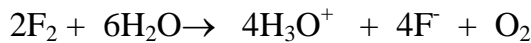


### ٣.٨. تفاعلات ومركبات الهالوجينات

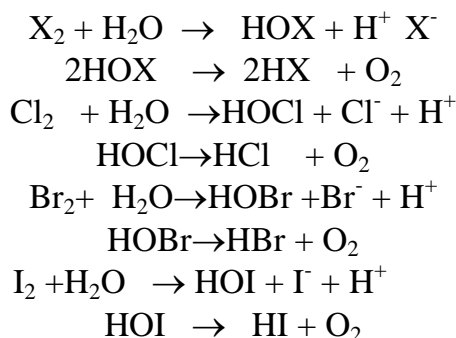
تتفاعل معظم العناصر مع الهالوجينات مكونة هاليدات العناصر مع الفلزات تكون روابط أيونية ومع اللافلزات تكون روابط تساهمية، حيث الهاليدات الناتجة تذوب على نحو بسيط في الماء، ومع الكلور والبروم واليود يوجد الاتزان الآتي:



ويميل الاتزان جيدا ناحية اتجاه اليسار ويتحرك بقوة في هذا الاتجاه عند الانتقال إلى أسفل المجموعة. يتفاعل الفلور بسرعة مع الماء ويتصاعد الأكسجين كالآتي:

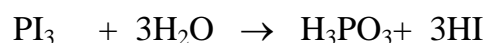
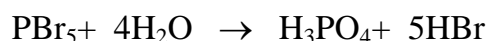


يتفاعل الكلور والبروم أيضا مع الماء ببطء. بالنسبة لليود يحدث تفاعل عكسي، والمحاليل المائية لحمض الهيدروبيوديك HI تتأكسد إلى اليود بواسطة الأوكسجين. والمحاليل المائية لليود البنية ناتجة بسبب وجود جزيئات I<sub>2</sub> المتميئة.

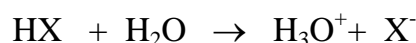


جميع الهالوجينات عوامل مؤكسدة وتنخفض القوة المؤكسدة أسفل المجموعة كالآتي ( F<sub>2</sub> > Cl<sub>2</sub> > Br<sub>2</sub> > I<sub>2</sub> )

الميزات الأيونية لهاليد الفلز تتناقص من الفلور يد إلى اليوديد، حسب الأدلة العلمية فان مركبات الفلوريد هي أيونية ومركبات اليوديد تكون تساهمية. في هاليدات إلا فلزات يكون الترابط أساسا تساهميا، كما هو في متراكبات الهاليد أيضا مع أنه في المتراكبات يشار للهالوجين أساسا كليجانند هاليد أحادي سالب. لليجانند الفلوريد القدرة على تثبيت حالات الأوكسدة العالية ( فيما إذا كانت أيونات متركب أو فلوريد متعادل مثل MoF<sub>6</sub> ) فهو شبيهه إلى تلك الليجانندات الأوكسيدو التي يمكن اعتبارها تمنح π على جزيء من ليجانند الفلوريد فضلا عن منح σ الطبيعي. الكلور والبروم واليود لا تكون مركبات التي توجد فيها كليجانندات، ولكنها أيضا تلعب دور الذرة المركزية، يحدث هذا في مركباتها الأوكسجينية والفلوريدات حيثما تكون حالات الأوكسدة القصوى +7. وبالطبع لمثل حالات الأوكسدة العالية منح الإلكترون لذرة الهالوجين المركزية سيشمل كل من مدارات σ و π. يحضر كل من فلوريد الهيدروجين HF وكلوريد الهيدروجين HCl في المعمل بتفاعل حمض الكبريتيك المركز مع ملح الفلز المناسب، على سبيل المثال، فلوريد الكالسيوم CaF<sub>2</sub> أو كلوريد الصوديوم NaCl. طريقة التحضير هذه لا تستعمل لتحضير كل من بروميد الهيدروجين HBr أو يوديد الهيدروجين HI طالما يتأكسد أيون البروميد واليوديد إلى العنصر الحر بواسطة حمض الكبريتيك المركز. يمكن توليدها مباشرة بواسطة التحلل المائي لخماسي بروميد الفوسفور أو ثلاثي يوديد الفوسفور كالآتي :

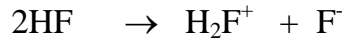


هاليدات الهيدروجين جيدة الإذابة في الماء لتعطي محاليل الحمض :

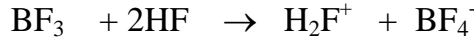
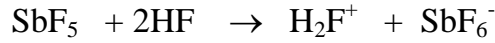


HCl و HBr و HI تسلك كأحماض قوية في الماء، تزداد قوة الحمض في هذا السياق. محاليل HF المائية المخففة هي نسبيا أحماض ضعيفة، وبالآتي من بيانات اختبار الديناميكا الحرارية أنه

مبدئياً تظهر قوة كبيرة لرابطة هيدروجين-هيدروجين في جزيئى HF. في المحاليل المائية يسلك فلوريد الهيدروجين كحمض، وفي الحالة الجافة، مذيب فلوريد الهيدروجين يملك خواص برتنة قوية. في هذه المحاليل المائية أكثر تركيز يوجد ارتباط الهيدروجين إلى الأصناف الأيونية مثل  $\text{HF}_2^-$  و  $\text{H}_2\text{F}_3^-$  و  $\text{H}_3\text{F}_4^-$ . توجد هذه الأيونات أيضاً في الحالة الصلبة، على سبيل المثال، في أملاح  $\text{NH}_4\text{HF}_2$  و  $\text{KH}_3\text{F}_4$ . الطبيعة الحمضية العالية لفلوريد الهيدروجين الجاف تنعكس على عدد كبير من فلوريدات الفلزات الأيونية الموجودة. حتى بعض من الكاتيونات القاعدية مثل  $\text{Hg}^{2+}$  تعطى مركبات فلوريدات أيونية، وبسبب سلوك فلوريد الهيدروجين كحمض ضعيف في المحاليل المائية المخففة، فأنها أكثر تعرضاً للتحلل بالماء من النترات والكبريتات باعتبار طبيعتها عالية القطبية، فان مذيب فلوريد الهيدروجين هو وسط ممتاز لتأين المركبات الكهروتساهمية. يسلك المذيب التأين الذاتي الآتي بدرجة صغيرة:



بتميع الأنيون. تعمل المواد مثل خامس فلوريد الانتيمون  $\text{SbF}_5$  وفلوريد البورون  $\text{BF}_3$  كأحماض ثانوية، حيث أنها تتفاعل مع المذيب لتعطي أيونات  $\text{H}_2\text{F}^+$  كالآتي:



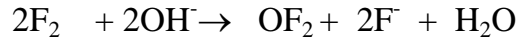
الأكاسيد والأحماض الأكسجينية للكلور والبروم واليود بدلالة عدد اكسدة الهالوجين مدونة بالجدول- ٢.٨

الجدول (٢.٨): الأكاسيد والأحماض الأكسجينية للكلور والبروم واليود

حالة الأكسدة	كلور	بروم	يود*
١+	$\text{Cl}_2\text{O}$	$\text{Br}_2\text{O}$	$\text{HIO}$
٣+	$\text{Cl}_2\text{O}_3$		$\text{HBrO}_2(?)$
٤+	$\text{ClO}_2$	$\text{BrO}_2$	
٥+			$\text{HBrO}_3$ $\text{I}_2\text{O}_5$
٦+	$\text{Cl}_2\text{O}_6$	$\text{BrO}_3(?)$	
٧+	$\text{Cl}_2\text{O}_7$	$\text{Br}_2\text{O}_7(?)$	$\text{HBrO}_4$

\*أكاسيد  $\text{I}_2\text{O}_4$  و  $\text{I}_4\text{O}_9$  يمكن اعتبارها كمركبات أيودات اليود (III) أنظر النص

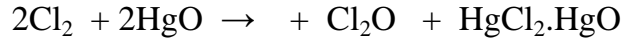
وبما أن الفلور هو أكثر خاصية كهروسالينية من الأكسجين، فالمركبات الثنائية للأكسجين الأفضل الإشارة لها كفلوريدات الأكسجين بدل من أكاسيد الفلور. لا توجد أحماض أكسجينية للفلور من غير HOF. جميع الأكاسيد والأحماض الأكسجينية لها خواص أكسدة قوية، بعض من هذه المركبات تتفاعل بشدة مع العوامل المختزلة. عموماً تصبح الأحماض الأكسجينية أكثر ثبات وأقل قوة أكسدة كلما زادت عدد ذرات الأكسجين وبهذا زادت حالة الأكسدة لذرات الهالوجين. الزيادة في عدد الأكسدة تصاحبه قوة الحمض أيضاً، كما هو متوقع. يحضر غاز  $OF_2$  بإمرار الفلور من خلال محلول ٢% هيدروكسيد الصوديوم حسب التفاعل الكيميائي الآتي:



وإذا مرر مرة أخرى على محلول قلوي فإنه يسلك اتجاه التحلل المائي:



وفيما يتطابق مع الأزواج الإلكترونية الأربعة في الغلاف المكافئ للأكسجين (اثنان أزواج ترابط واثنان أزواج حرة) ، لغاز  $OF_2$  تركيب زاوي مشابه لجزيء الماء وزاوية رابطته تساوي  $103^\circ$ . توجد مركبات فلور-أكسجين أخرى على سبيل المثال،  $O_2F_2$  و  $O_4F_2$ . حيث يتم إنتاجها بتعريض خليط من الفلور والأكسجين لتفريغ كهربائي تحت ضغط ودرجة حرارة منخفضة، وهي ثابتة فقط عند درجات الحرارة المنخفضة. يحضر أحادي أكسيد الكلور  $Cl_2O$  بإمرار الكلور على أكسيد الزنبيق المرسب حديثاً حسب التفاعل الكيميائي الآتي:



وهو غاز أحمر مصفر غير ثابت حرارياً ، و يذوب في الماء معطياً محلول حمض الهيوكلوروز ذو الصيغة HOCl وتركيبه الهندسي زاوي مثل جزيء  $F_2O$  وزاوية رابطته تساوي  $111^\circ$ . تم إثبات وجود الأكسيد  $Cl_2O_3$  في السنوات الأخيرة، حيث يتم إنتاجه بواسطة تأثير الأشعة فوق البنفسجية على  $ClO_2$ ، وهو مركب صلب بني اللون عند درجة حرارة  $-45^\circ C$  وفوق هذه الدرجة يتفكك بسرعة إلى نواتج من بينها  $O_2F_6$ . يتصاعد ثاني أكسيد الكلور  $ClO_2$  كغاز أخضر مصفر عند إمرار حمض الكبريتيك المركز على كلورات البوتاسيوم، وبالرغم من أن للغاز طبيعة متفجرة، فإن هذا التفاعل يعتبر خطير جداً. فهو أقل خطورة إذا كان عند إنتاج الغاز توليد ثاني أكسيد الكربون المصاحب مخفف. ويمكن أن يكون مؤثراً بواسطة الخلط المسبق لكلورات البوتاسيوم مع حمض الأكساليك. لجزيء  $ClO_2$  تركيب زاوي وزاوية رابطته تساوي  $117^\circ$ ، وبسبب احتوائه على عدد من إلكترونات الفردية فإنه يعتبر جزيء غريب. يشغل الإلكترون الفردي مدار مضاد الترابط ، وهو مسئول عن ضعف الترابط في الجزيء، ومن هنا أتت فاعلية هذا المركب. يذوب الغاز في الماء ويتفاعل مع القلويات معطياً أيونات الكلوريت والكلورات كالاتي:

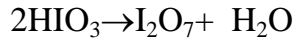




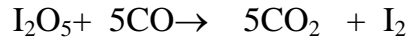
يحضر سداسي اكسيد الكلور  $Cl_2O_6$  بواسطة تأثير الأوزون على ثاني اكسيد الكلور  $ClO_2$ ، وهو سائل أحمر، ومثل هذا الأكسيد فهو خليط منزوع الماء يتفاعل مع المحاليل القلوية ليعطي كلورات وفوق الكلورات:



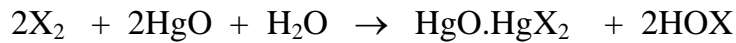
يظهر سداسي اكسيد الكلور  $Cl_2O_6$  درجة بارامغناطيسية صغيرة تؤدي لتفكك بسيط إلى  $ClO_3$ . سباعي أكسيد الكلور  $Cl_2O_7$  عبارة عن سائل عديم اللون يحضر بنزع ماء حمض البيروكلوريك  $HClO_4$  بحذر بواسطة خماسي أكسيد الفوسفور، هو أقل أكاسيد الكلور ثباتاً. يعطي مع الماء حمض البيروكلوريك. وتركيب سباعي اكسيد الكلور  $Cl_2O_7$  غير معروف، ويحتمل أن تكون ذرات الكلور بتناسق رباعي الأسطح الهرمي ومتصلة بواسطة ذرة أكسجين جسريه. أكاسيد البروم هي ثابتة عند درجات حرارة منخفضة. يحضر ثاني اكسيد البروم  $BrO_2$  كمادة صلبة لونها أصفر بتعريض خليط من البروم والأكسجين لتفريغ كهربى تحت ضغط ودرجة حرارة منخفضة. وعند تفكك الاكسيد بالخلخلة، فإنه يعطي أحادي الأكسيد  $Br_2O$  الأبيض، وبالإضافة لذلك ينتج سباعي اكسيد البروم ذات الصيغة  $Br_2O_7$ . وكما يحضر ثالث اكسيد البروم ذات الصيغة الكيميائية  $BrO_3$  بتأثير الأوزون على البروم. أهم أكسيد لليود هو خماسي أكسيد اليود  $I_2O_5$  المركب الصلب ذات اللون الأبيض. وهو أنهيدريد حمض الأيوديك من حيث ما تم تحضيره بالتسخين عند درجة حرارة  $200^\circ C$  حسب التفاعل الآتي:



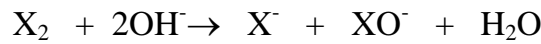
يعتبر خماسي أكسيد اليود عامل مؤكسد يستخدم في إنتاج ثاني أكسيد الكربون من تفاعله مع أول اكسيد الكربون حسب التفاعل الكيميائي الآتي :



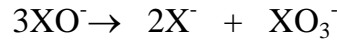
يمكن تقدير اليود الناتج بواسطة محلول معايرته مع ثيوكبرينات الصوديوم القياسي. يمكن الإعزاز إلى أن رباعي أكسيد اليود  $I_2O_4$  وتساعي اكسيد اليود  $I_4O_9$  بكونها مركبات يوديدات لليود الثلاثي. حيث الصيغة الكيميائية لتساعي اكسيد اليود  $I_4O_9$  معروفة بالصيغة  $I(IO_3)_3$ ، ولكن صيغة رباعي اكسيد اليود  $I_2O_4$  الآتية  $(IO_3)^-$   $(IO)^+$  غير معروفة. أحماض الهيپو هالوجينات هي أحماض ضعيفة تحضر محاليلها المائية بواسطة إمرار الهالوجين بمعلق أكسيد الزئبق المحرك جيداً حسب التفاعل الكيميائي الآتي :



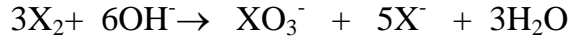
يحضر محلول هيپوكلوريت أو هيپوبروميت الفلز القلوي بإمرار الكلور أو البروم على محلول قلوي بارد، عندما يحدث التفاعل الآتي :



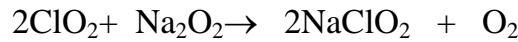
تتفكك أيونات الهيپوكلوريت في المحاليل كالاتي :



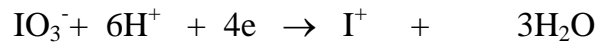
التفاعل عند درجات حرارة الغرفة يبدو بطيء بالنسبة للأيون  $\text{ClO}^-$  ومعتدل بالنسبة لأيون  $\text{BrO}^-$ . وعند درجة حرارة  $70^\circ\text{C}$  تقريبا يحدث التفكك بسرعة لكلا الصنفين، وتفاعل الكلور والبروم مع المحاليل القلوية عند درجة حرارة  $70^\circ\text{C}$  يمكن تمثيله بالتفاعل الكيميائي الآتي:



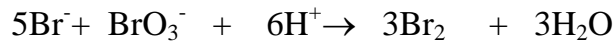
بالنسبة للهيبوأيديت فهو يتفكك في المحلول بسرعة عالية حتى عند درجات حرارة الغرفة. من أحماض الهالوجينات يوجد حمض الكلوريت  $\text{HClO}_2$  بكميات محددة، في صورة محاليل. يحضر ملح كلوريت الصوديوم المستعمل كعامل منظف من تفاعل ثاني أكسيد الكلور مع فوق أكسيد الصوديوم كالاتي:



تعتبر أحماض الكلوريك والبروميك غير ثابتة ولا توجد في الحالة الجافة، ويمكن تحضير محاليلها المائية بمعالجة هاليدات الباريوم بحمض الكبريتيك وترشح كبريتات الباريوم المترسبة. حمض الأيوديك أكثر ثباتا من أحماض الكلوريك والبروميك ويمكن الحصول عليها كمادة بيضاء بأكسدة اليود بواسطة أحماض قوية مثل حمض النيتريك المركز. كما تمت الإشارة لها سلفا، يمكن تحضير الهاليدات بتفاعل الهالوجين الحر مع قلوي ساخن مباشرة. هاليدات الفلز تعطي نواتج عدة عند تسخينها. وفي حين أن الكلورات تسعى لتعطي هاليد الفلز والأكسجين بعد تكوين فوق الكلورات، البرومات والأيودات غالبا تعطي بالمثل بعض الهاليدات الحرة. تستعمل برومات وأيودات البوتاسيوم في التحاليل الحجمية كعوامل مؤكسدة وتفاعلاتها الكيميائية النصفية المناسبة موضحة ادناه:



نقطة النهاية في معايرة البرومات تلاحظ بواسطة تكوين البروم الحر كما هو موضح بالمعادلة الكيميائية الآتية:



تتم معايرة الأيودات في وسط يحتوي على حمض الهيدروكلوريك المركز. وتحت هذه الظروف يختزل العامل المختزل الأيودات إلى اليود الحر، ولكن عند نقطة النهاية يختفي اليود الحر بكونه تأكسد بواسطة الأيودات إلى يود (I) ( $\text{I}_2$ ). لأيون الهاليدات تركيبات هرمية بما يتطابق مع الأزواج الإلكترونية الأربعة منها ثلاثة أزواج مرتبطة والرابع حر في الغلاف المكافئ لذرة الهالوجين الخماسية المركزية. بالإضافة إلى ترابط  $\sigma$  هالوجين-أكسجين، واحتمال وجود ترابط  $\pi$  غير المستقر. يتم الحصول على أيون فوق الكلورات  $\text{ClO}_4^-$  بالأكسدة الأنودية لأيون الكلورات.

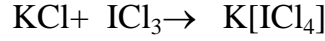
حمض فوق الكلوريك  $\text{HClO}_4$  المحضر بتقطير خليط من فوق كلورات البوتاسيوم وحمض الكبريتيك المركز، وهو سائل له خواص حمضية قوية. أملاح فوق الكلورات تذوب في الماء بشراهة، على سبيل المثال ملح فوق كلورات البوتاسيوم  $\text{KClO}_4$ . أيون فوق الكلورات يتراكم مع أيونات الفلز في المحاليل المائية وبالرغم من أن حالة الأكسدة السباعية للبروم غير ثابتة فإنه من الممكن تحويل البرومات إلى فوق البرومات باستعمال عامل مؤكسد قوي مثل ثاني فلوريد الزينون  $\text{XeF}_2$ . يوجد عدد من أحماض فوق اليوديكت تحتوي على اليود السباعي. وحيث أن حمض ميتا اليوديكت  $\text{HIO}_4$  غير موجود، فإن الشكل الشائع للحمض هو حمض بارا فوق اليوديكت ذات الصيغة الكيميائية  $\text{H}_5\text{IO}_6$ ، حيث أن تناسق اليود هو ثماني الأسطح الهرمي. يوجد اتزان في المحلول بين  $\text{H}_5\text{IO}_6$  والأيونات  $\text{H}_4\text{IO}_6^-$  و  $\text{H}_3\text{IO}_6^{2-}$  و  $\text{HIO}_4^-$ . بما أن عدد التناسق في بارا فوق اليوديكت هو ستة، إذا اليود يشبه التيليريوم السداسي والأنتيمون الحماسي في أكاسيد الأنيونات، والذرة المركزية هي تناسق سداسي بدل من رباعي. علاوة على ذلك يوجد تشابه كيميائي بين فوق الكلورات والتيليريورات. يمكن تحضير أملاح فوق الكلورات، مثل  $\text{Na}_2\text{H}_3\text{IO}_6$  بأكسدة محاليل الأيودات بالكلور. تتحد الهالوجينات مع بعضها البعض لتعطي مركبات الهالوجينات الداخلية ذات الصيغة  $\text{XX}'_n$ ، حيث  $n$  عدد مفرد موضح بالجدول ٣.٨. عندما تكون  $n$  أعلى من الوحدة، فتصبح  $X$  هي الذرة المركزية، وفي سياق منع تراكم الشحنة السالبة على ذرة  $X$  والتي تلغي مبدأ الخاصية الكهروسالبية، فالخاصية الكهروسالبية بالنسبة للذرة  $X$  يفترض أن تكون أقل من تلك للذرة  $X'$ . تحضر هذه المركبات بواسطة التفاعل بين الهالوجينات مباشرة مع بعضها. على سبيل المثال، يحضر أحادي كلوريك اليود  $\text{ICl}$  وثلاثي كلوريك اليود  $\text{ICl}_3$  بمعالجة الكلور السائل بكميات يود قياسية، ويحضر ثلاثي فلوريد الكلور  $\text{ClF}_3$  بتسخين خليط من الكلور وزيادة من الفلور عند درجة حرارة  $280^\circ\text{C}$ .

الجدول (٣.٨): مركبات الهالوجينات الداخلية (Interhalogen compounds)

$\text{XX}'_7$	$\text{XX}'_5$	$\text{XX}'_3$	$\text{XX}'$	
		$\text{ClF}_2$	$\text{ClF}$	الفلور
	$\text{BrF}_3$	$\text{BrF}_2$	$\text{BrF}$	
$\text{IF}_7$	$\text{IF}_5$	$\text{IF}_3$		الكلور
		$\text{ICl}_3$	$\text{BrCl}$ $\text{ICl}$	
			$\text{IBr}$	البروم

الهالوجينات الداخلية هي سوائل أو غازات ترابطها تساهمي وعالية النشاط، وتستخدم كعوامل مؤكسد وتتحلل بالماء بسهولة. فلوريدات الهاليد، وخصوصا  $\text{ClF}_3$ ، هي عوامل مفلورة قوية. بعض من هذه الهالوجينات الداخلية تتفاعل مع هاليدات الفلز القلوي معطية عديد

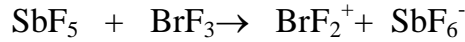
الهاليدات، على سبيل المثال ، يتفاعل مركب ثلاثي كلوريد اليود مع كلوريد البوتاسيوم منتجا رباعي كلورويوديدات (III) البوتاسيوم كالاتي:



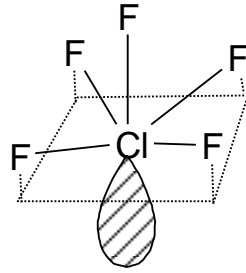
التوصيلية الكهربائية لبعض من هذه الهالوجينات الداخلية تشير إلى حدوث درجة صغيرة من التأين الذاتي في الحالة السائلة. التأين الذاتي لمركب ثلاثي فلوريد البروم موضح أدناه:



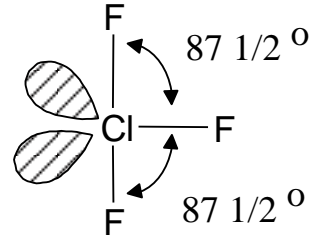
خماسي فلوريد الأنتيمون يذوب في مذيب ثلاثي بروميد البروم معطيا سداسي فلوروانتيمونات (V) كالاتي :



لهذا فالحمض مفهوم كادي وإلزي (Cady and Elsey Sense) وفي حالة أخرى فعدد الهاليد لهذا يكون قاعدة.  $K[BrF_4]$



(ب)

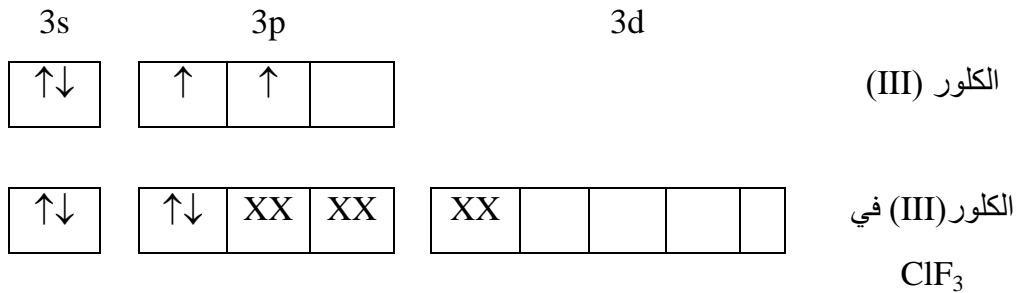


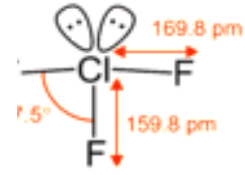
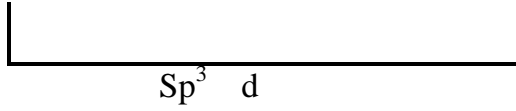
(أ)

الشكل (٣.٨): شكل مركبات الهالوجينات الداخلية (Interhalogen compounds)

(أ) ثالث فلوريد الكلور (ب) خامس فلوريد اليود

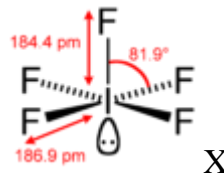
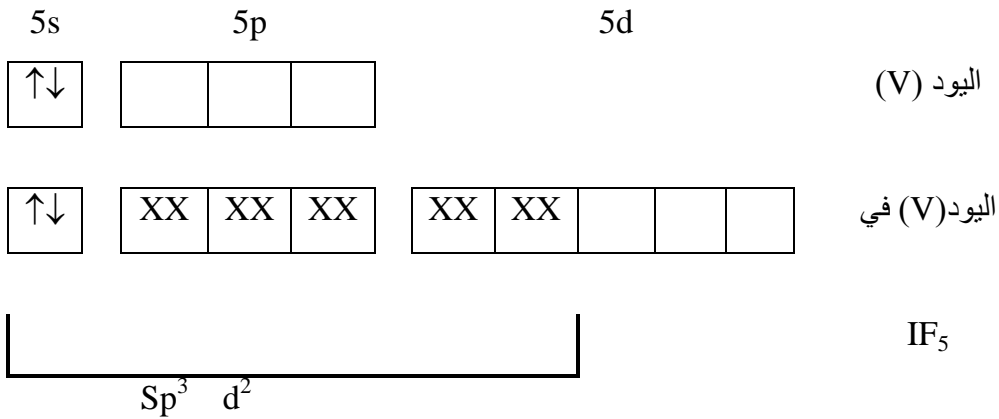
تركيب كل الهالوجينات الداخلية بما يتوافق مع عدد الأزواج الإلكترونية (أزواج ترابط  $\sigma$  والزوج المنفرد) في الغلاف المكافئ للذرة المركزية، على سبيل المثال، تركيب جزيء ثالث فلوريد الكلور الشكل-٣.٨ (أ) بني على أساس شكل حرف T (T-shape) محل الأزواج الإلكترونية الخمس المتعلقة بذرة الكلور (III) المركزية. يمكن تخيل مخطط التهجين:





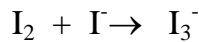
X تمثل إلكترونات منحت من الليجاند

التفاعل بين الزوج الحر والأزواج المترابطة من الإلكترونات في جزيء chlorine trifluoride  $ClF_3$  ينعكس على زوايا الرابطة  $FCIF$  والتي لها القيمة  $87\frac{1}{2}^\circ$  بدل من  $90^\circ$ . تفاعل مشابه يظهر في تركيب جزيء خامس فلوريد اليود  $IF_5$  Iodinpentafluoride شكل-٢.٨ (ب) ، في حيث أن أربعة ذرات الفلور مربع مسطح (Square planar) تم إزاحته قليلا إلى أعلى من قاعدة الهرم معطيا تركيب مسطح هرمي (Square pyramide.) ومخطط التهجين لذرة اليود (V) موضح أدناه:

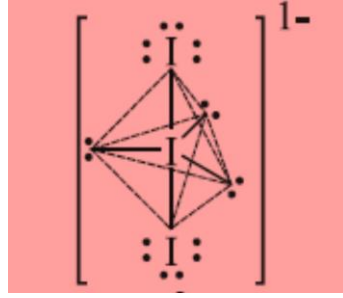


X تمثل إلكترونات الممنوحة من الليجاند

ذوبانية اليود في الماء يعزز بوجود أيونات اليوديد في المحلول. ويعزو هذا إلى تكوين أيون عديد الهاليد  $I_3^-$  (أيون اليوديد الثلاثي)



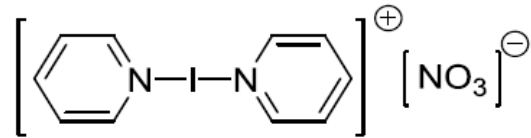
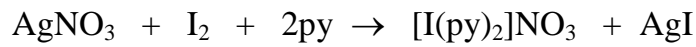
$I_3^-$  : تهجينه  $sp^3d$  يكون شكل خطي تحقق لذرة اليود المركزية وكما هو مبين في الشكل الأتي:



معظم أيونات عديد الهاليدات تحتوي على ذرات أكثر من ذرة هالوجين، والذرة المركزية تكون الهالوجين الأقل كهروموجبية. تركيب أيونات عديد الهاليدات المعروفة، على سبيل المثال، أيون  $[ICl_4]^-$  المربع المسطح بما يتوافق مع إزاحة رباعي الأسطح الهرمي للأزواج الإلكترونية الست، أربعة منها مرتبطة واثنان أزواج حرة. يمكن تحضير العديد من عديد الهاليدات بواسطة بلورتها من محاليل الهاليدات المائية والهاليدات الحرة. وبسبب أن أيونات عديد الهاليدات كبيرة جدا، مثل فتتطلب أملاحها كاتيونات كبيرة  $K^+$  أو  $Rb^+$  أو  $Cs^+$ .

#### ٤.٨ - الميزات الكهروموجبية للهالوجينات

من خلال دراسة بعض من مركبات الكلور والبروم واليود، من المناسب تحديد أعداد التاكسد للهالوجينات. بالطبع، لا توجد طريقة تشير إلى أن الهالوجينات موجودة في صورة كاتيونية، أيون  $Cl^{7+}$  الموجود في أيون فوق الكلورات  $ClO_4^-$  أكثر وجود من  $Mn^{7+}$  في أيون البرمنجنات  $MnO_4^-$ . ومع ذلك عند التناسق تكون الهالوجينات (ما عدا الفلور) صور كاتيونية. اليود متميز في تكوين أيون اليود الأحادي الموجب، على سبيل المثال  $I^+ClO_4^-$ . الهالوجينات في المتراكبات موجبة الشحنة عادة يكون تناسقها اثنان. وكما هو متوقع من نسق طاقة التأيّن داخل المجموعة، فإن النزعة لتكوين صور كاتيونية تزداد من الكلور إلى اليود. يعد البيريدين ليجاند مناسب، والمركب ذو الصيغة العامة  $[X(py)_2]^+NO_3^-$  حيث (p هي بييريدين) تم تحضيره. على سبيل المثال، يمكن تحضير مركب  $[I(py)_2]NO_3$  بمعالجة نترات الفضة باليود والبييريدين في مذيبات غير مائية مثل الكلوروفورم :



التحلل الكهربائي لمركب  $[I(py)_2]NO_3$  في مذيب الكلوروفورم يعطي اليود عند الكاثود. اليود، وليس بقية الهالوجينات (باستثناء محتمل للأستاتين) يكون أيضا صور كاتيونية ثلاثية موجبة. خلاص اليود (III)  $I(CH_3CO_2)_3$  يمكن تحضيرها بمعالجة اليود بحمض الخليك منزوع الماء. إذا أجرى التحليل الكهربائي لمحلول المركب في حمض الخليك منزوع الماء بن أقطاب نترات الفضة، لكل ثلاثة فراداي من الكهرباء ينتج مكافئ واحد من يوديد الفضة عند الكاثود. ويجب الإشارة إلى أن مركبات اليود الثلاثي تحتوي على

مجموعة IO مثل كبريتات أيدوزيل  $(IO)_2SO_4$  واحتمال أن الأوكسيد  $IO(IO_3)$  لا يحتوي على أيون  $IO^+$  المتميز ، ولكن يحتوي على وحدات IO.