

شیمی عمومی

دکتر علی افضل صمدی

نشر نی

بخش دوازدهم

شیمی توصیفی عناصر

چاپ دوم به صورت اینترنتی و رایگان

۱۳۸۸ ماه بهمن

شیمی توصیفی عناصر

۵۸۷

- الف) هیدروژن
ب) عناصر گروه IA
پ) عناصر گروه II A (فلزات قلیلی خاکی)

۶۰۲

- الف) عناصر گروه AIII
ب) عناصر گروه AVI
پ) عناصر گروه AV
ت) عناصر گروه AIV
ث) عناصر گروه AIIV
ج) عناصر گروه IIIV A

۶۴۱

- عنصر گروه III B
عنصر گروه VI B
عنصر گروه V B
عنصر گروه IV B
عنصر گروه IIIV B
عنصر گروه IIIIV B (کیالت)
عنصر گروه IIIIV B (نیکل)
عنصر گروه IIIIV B (خانواده پلاتین)
عنصر گروه I B مس، نقره و طلا
عنصر گروه II B روی، کادمیم و جیوه

Sn ۱۲-۱ ساختار

- الف) هیدروژن
ب) عناصر گروه IA

Pn ۱۲-۲ ساختار

- الف) عناصر گروه AIII
ب) عناصر گروه AVI
پ) عناصر گروه AV
ت) عناصر گروه AIV
ث) عناصر گروه AIIV
ج) عناصر گروه IIIV A

dn ۱۲-۳ ساختار

۱۲

شیمی توصیفی عناصر

n S ساختار ۱۲-۱

n P ساختار ۱۲-۲

n d ساختار ۱۲-۳

مقدمه: در فصل دوم خواص تناوبی عناصر بررسی شد و متوجه شدیم که عناصر متعلق به هر سنتون از جدول تناوبی صفات مشترکی دارند که مشتق از ساختار الکترونی قشر خارجی آنها است. لذا بررسی و مقایسه خواص شیمیایی عناصر در هر گروه و یکی بعد ازدیگری براساس افزایش تعداد الکترونها در قشر ظرفیت، مطالعه و شناسایی آنها را راحت تر کرده و به خاطر سپردن صفات مشترک مبتنی بر آرایش عناصر منطقی تراز یادگیری خواص فردی آنها است.

در این فصل عناصر جدول تناوبی را به سه دسته تقسیم نموده خواص شیمیایی تناوبی آنها را جداگانه مورد مطالعه قرار می‌دهیم. دسته اول شامل عناصری با الکترونها قشر ظرفیتی ns دسته دوم عناصری با قشر الکترونی np و بالاخره دسته سوم عناصری که در آنها اریتالهای δ قبل از اریتالهای p تراز بعدی پر می‌شود که به آنها عناصر واسطه گویند.

در این دسته‌بندی‌ها سه مسئله مهم را همیشه باید به خاطر داشت، اول آنکه اصولاً به خاطر ابعاد کوچک اتمهای سردهسته هر گروه (مثلاً لیتیم (Li) برای گروه اول و برلیم (Be) برای گروه دوم) به طور قابل ملاحظه خواص متفاوت از سایر عناصر هم گروه خود نشان می‌دهند. و هیدروژن که آرایش 1S دارد، کاملاً متفاوت از عناصر گروه اول است و بهمین دلیل ما آنرا جداگانه مورد مطالعه قرار می‌دهیم.

دوم آنکه عناصری که اریبوار در جدول تناوبی نسبت به هم قرار گرفته‌اند به خصوص برای عناصر گروههای 2 و 3 سمت چپ جدول تناوبی خواص شیمیایی نزدیک به هم دارند. بدین ترتیب می‌توانیم پیش‌بینی کنیم که لیتیم مشابه منیزیم و یا برلیم نظر الومینیم و یا بور شباهتی با سیلیسیم دارد.

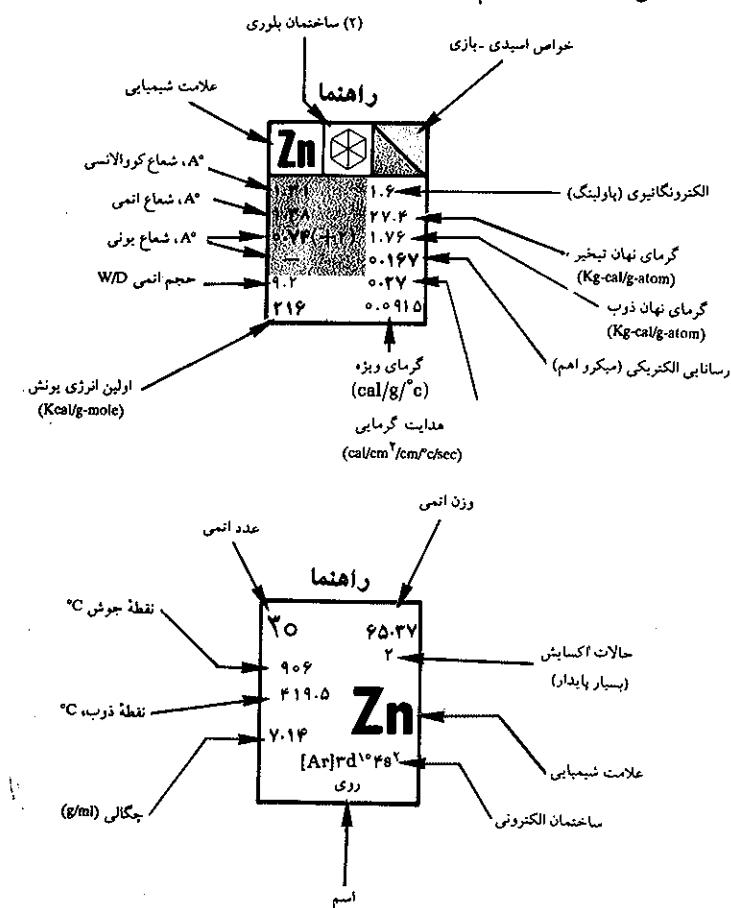
سوم آنکه براساس الکترونخواهی الکترونگاتیوی می‌توان بسیاری از خواص عناصر را پیش‌گویی نمود. در جدول الکترونخواهی پاولینگ مشاهده می‌شود که فلورور بیشتر از همه عناصر تمایل به جذب الکترون دارد. و عنصر سزیم (Cs) کمترین و همانطور که در فصل دوم گفته شد بر همین اساس می‌توان عناصر را به دو گروه کاملاً متمایز از یکدیگر دسته‌بندی نمود. عناصر فلزی در سمت چپ و عناصر غیرفلزی در سمت راست جدول تناوبی قرار می‌گیرند. هیدروژن وضعیت حد واسط را دارد و این نیز دلیل دیگری برای مطالعه مستقل هیدروژن از سایر عناصر است. بنابراین مطالعه خود را براساس جدول پاولینگ نمایش داده شده در جدول (۱-۲) ادامه می‌دهیم. عناصر طبیعی دسته اول شامل گروه IA و IIA و دسته دوم VIIA، VIA، VA، IVA، IIIA می‌باشند و بالاخره دسته سوم شامل عناصر واسطه که بوسیله اعدادی با اندیس B مشخص می‌شوند.

1	1.0			
	H	hydrogen		
3	6.9	4	9.0	
	Li	lithium	Be	beryllium
11	23.0	12	24.3	
	Na	sodium	Mg	magnesium
5	10.8	6	12.0	
	B	bore	C	carbone
13	27.0	14	28.1	
	Al	aluminum	Si	silicium

آرایش ns np		آرایش ns np																		آرایش ns np			
H 2,2																			He				
Li 1,0	Be 1,5																	B 2,0	C 2,5	N 3,0	O 3,5	F 4,0	Ne
Na 0,9	Mg 1,2																	Al 1,5	Si 1,8	P 2,1	S 2,5	Cl 3,2	Ar
K 0,8	Ca 1,0	Sc 1,3	Ti 1,5	V 1,6	Cr 1,6	Mn 1,5	Fe 1,8	Co 1,8	Ni 1,8	Cu 1,9	Zn 1,6	Ga 1,6	Ge 1,8	As 2,0	Se 2,4	Br 2,8	Kr						
Rb 0,8	Sr 1,0	Y 1,3	Zr 1,4	Nb 1,6	Mo 1,8	Tc 1,9	Ru 2,2	Rh 2,2	Pd 2,2	Ag 1,9	Cd 1,7	In 1,7	Sn 1,8	Sb 1,9	Te 2,1	T 2,5	Xe						
Cs 0,7	Ba 0,9	La 1,1	Hf 1,3	Ta 1,5	W 1,7	Re 1,9	Os 2,2	Ir 2,2	Pt 2,2	Au 2,4	Hg 1,9	Tl 1,8	Pb 1,8	Bi 1,9	Po 2,0	At 2,2	Rn						

جدول (۱-۱۲) جدول نسبی الکترونخواهی الکترونگاتیبری پاولینگ فلزات از غیرفلزات بوسیله خط سیاه ضخیم جدا شده‌اند.

مشخصات شیمی فیزیکی (نقطه ذوب، نقطه جوش، شعاع یونی و ...) هر گروه در حاشیه سمت چپ صفحه قبل از مطالعه شیمی توصیفی هر گروه داده می شود و راهنمای آنها را در شکل ۱-۱۲) داده ایم.



شکل (۱۲-۱) راهنمای جدول تناوبی عناصر

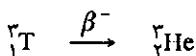
H	
۲.۱	
۰.۱۰۸	
۰.۰۱۴	
—	
۱۴.۱	۰.۰۰۰۶
۳۹۳	۳.۴۵
H	
۱	۱.۰۰۰۲۹۷
-۲۵۲.۷	۱
-۲۵۹.۲	
۰.۰۷۱	
s ₁	
هیدروژن	

راهنمای در شکل (۱۲-۱) در آغاز این فصل داده شده است.

۱۲-۱ ساختار nS

الف) هیدروژن

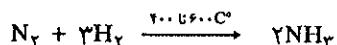
هیدروژن فراوانترین عنصر موجود در عالم است، ۷۵ درصد جرم جهان از هیدروژن و ۲۴ درصد از هلیم تشکیل شده است. هیدروژن سه ایزوتوپ دارد، هیدروژن سبک H₁، دوتریم ya D₂، و تریتیم T₃. ایزوتوپ اخیر ناپایدار و نیمه عمری معادل با ۱۲/۳ سال دارد که با انتشار پرتو β^- تبدیل به ایزوتوپ سبک هلیم ^3He می‌شود.



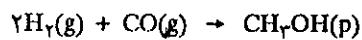
دوتریم ya هیدروژن سنگین به نسبت ۰/۰۲ درصد همراه با هیدروژن طبیعی وجود دارد (یعنی از هر ۱۰ هزار اتم هیدروژن ۲ اتم آن دو تریم می‌باشد). وجود یک نوترون اضافی جرم آنرا دو برابر کرده بدون آنکه ساختار الکترونی و یا بار اتم تغییر نموده باشد. این اختلاف بسیار در جرم، امکان کاربرد دو تریم را برای تشخیص مکانیسم واکنشهای شیمی بخصوص در شیمی آلی به نحو بسیار جالبی به دست می‌دهد. در موقع سنتز یک مولکول با توجه به اینکه خواص شیمیابی دو تریم و هیدروژن سبک یکی است، می‌توان از مخلوط هیدروژنی که نسبت درصد دو تریم بیش از حد طبیعی دارد استفاده کرده و سپس محل دوتریم را در فراورده واکنش به کمک طیف‌سنگی جرمی مشخص نمود. در تشخیص چگونگی تشکیل برخی از مولکولهای آلی می‌توان از رادیو ایزوتوپ هیدروژن یعنی تریتیم نیز استفاده نموده و محل آنرا در مولکول به کمک پرتوزایی اش تشخیص داد.

هیدروژن با وجود آنکه فراوانترین عنصر طبیعی است ولی به علت جرم کمی در جو زمین به صورت آزاد وجود ندارد زیرا به علت سرعت متوسط بسیار بالای دی هیدروژن (H₂) از جو زمین گریخته و در فضا پراکنده می‌شود. در فصل اول نقش هیدروژن را در تولید سایر عناصر در فضا و در کره‌کشانها مطالعه نمودیم.

هیدروژن در صنعت مصرف بسیار دارد. در آمریکا سالانه ۰/۳ میلیون تن هیدروژن مصرف می‌شود (یک درصد از آن در سفینه‌های فضایی آمریکا به عنوان سوخت به کار برد) می‌شود (۳۰۰ تن در هر پرواز) ۵۰ درصد از مصرف هیدروژن برای سنتز آمونیاک با واکنش:



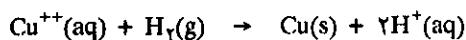
تحت فشار ۶۰۰ جو در حضور کاتالیزور آهن (Fe) به وسیله روش (Haber) است و نیز بخشی از هیدروژن برای تهیه متانول طبق واکنش:



تحت فشار و در حضور کاتالیزور، مصرف می‌شود. واکنش فوق در ۳۰۰ درجه سانتیگراد و فشار ۲۵۰ جو در حضور کاتالیزورهایی از قبیل روی، کروم، منگنز و آلومینیم اکسید، انجام می‌گیرد. از طریق متانول آلدید فرمیک تهیه می‌کنند که در صنعت برای تولید پلاستیک و یا به کمک اسید برای تهیه الیاف مصنوعی کاربرد دارد. مصرف دیگر متانول در خودروها همراه با بنزین است که احتراق بنزین را ملایم می‌نماید و اندیس اکتان را بالا می‌برد. این نوع بنزین را که قادر سرب است بنزین سبز می‌نامند، زیرا محیط زیست را کمتر

از بنزین معمولی آلوده می‌کند.

در استخراج مس از سنگ معدن آن از هیدروژن استفاده می‌شود.



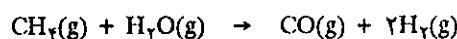
پتانسیل نرمال زوج H_2/H^+ برابر Cu^{++}/Cu با $0/34$ ولت است بنابراین پتانسیل نرمال واکنش معادل با $0/34 - 0/34 = 0/64$ است. سنگ معدن مس متتشکل از مس اکسید و مس سولفید را در سولفوریک اسید حل کرده از محلول صاف شده حاصل گاز هیدروژن عبور می‌دهند. تقریباً $\frac{1}{3}$ هیدروژن صنعتی تولید شده به مصرف این‌گونه صنایع که هیدرومتالورژی نام دارد می‌رسد. در صنایع مواد غذایی هیدروژن را برای تبدیل روغن نباتی مایع به روغن نباتی جامد مصرف می‌کنند.



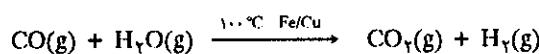
این واکنش در فشار ده جو و 220 درجه سانتیگراد در حضور کاتالیزور نیکل انجام می‌گیرد و پیوند دو گانه کربن‌ها تبدیل به پیوند ساده می‌گردد. پیوند دو گانه در اسیدهای چرب مانع از چرخش مولکول شده و زنجیره اسید چرب انعطافی ندارد و بدین علت مولکولها حالت مایع دارند ولی بر عکس موقعی که پیوند دو گانه به وسیله هیدروژن از بین رفت انعطاف‌پذیری مولکول بیشتر شده و مولکولها در هم پیچیده و مجموعه متراکمی را به وجود می‌آورند.

(a) تهیه صنعتی هیدروژن:

قسمت اعظم هیدروژن مصرفی در صنعت از کراکینک هیدروکربورهایی با جرم کم در حضور بخار آب و کاتالیزور به دست می‌آید.



این واکنش در 800 درجه سانتیگراد و در مجاورت کاتالیزور نیکل انجام می‌گیرد. در مرحله بعدی منوکسید کربن در مجاورت بخار آب و کاتالیزورهای آهن و مس در صد درجه سانتیگراد مبدل به دیوکسید کربن و هیدروژن می‌شوند.



هیدروژن را نیز از الکترولیز محلول نمک طعام و یا آب تهیه می‌کنند. البته در حال حاضر این روش فقط در مناطقی که نیروی الکتریکی کم خرج به دست می‌آید از نظر اقتصادی صرف دارد. در حال حاضر شیمیدانها بر روی واکنش تجزیه آب به کمک پرتوهای خورشیدی تحقیق می‌کنند.



یکی از روشهای پیشنهاد شده عبارتست از تهیه سلولهای خورشیدی وسیع و تهیه الکتریسته در مناطقی با آفتاب فراوان و سپس تجزیه آب به وسیله الکتریسته است. روش دیگر عبارت از متمرکز کردن نور خورشید به وسیله آبینه‌های متعدد و وسیع در کاتونهایی به صورت کوره که در آن بخار آب با درجه حرارت بسیار بالا تهیه می‌شود که سرانجام منجر به تجزیه آب می‌گردد. مخلوط حاصل را باید سریعاً سرد نمود تا گازها نتوانند دوباره با هم

ترکیب شوند. بالاخره جدیدترین روشی که اخیراً شیمیدانها و بخصوص محققین فرانسوی مشغول آن هستند، کاربرد پرتوهای فرابنفش خورشیدی برای شکستن مستقیم مولکول آب در حضور کاتالیزور مناسب است که تا اندازه‌ای موفق هم شده‌اند. اگر روش دقیق صنعتی این پدیده که در واقع عبارت از تبدیل مستقیم پرتوهای خورشیدی به انرژی شیمیایی است پیاده شود، آینده بشریت از نظر انرژی تا حدی تأمین خواهد شد.

بهر صورت تازمانی که قیمت مواد نفتی با سیاست‌ها و اعمال نفوذ کشورهای قادرمند پایین نگه داشته می‌شود هیچ کدام از روشهای تهیه هیدروژن قابل رقابت با تهیه آن از هیدروکربورها نخواهد بود.

(b) خواص اختصاصی هیدروژن

حجم کوچک اتم هیدروژن امکان مهمترین پیوند بین مولکولی را به نام پیوند هیدروژن به او داده است (به فصل سوم پیوند هیدروژن مراجعه شود).

حجم بسیار کوچک کاتیون هیدروژن (H^{+}) حجم اتم خنثی) خواص بخصوصی به آن داده که به صورت قویترین اسید در ترکیب با مولکول آب به نام هیدرونیم و یا در ترکیب با آمونیاک به صورت یون آمونیم (NH_4^+) ظاهر می‌شود و این بخش مهمی از علم شیمی را به خود اختصاص داده است (در فصل هشتم مفصل درباره آن صحبت شد).

(c) چند ترکیب مهم از هیدروژن

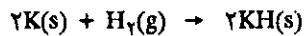
همان طور که در آغاز گفته شد هیدروژن تشکیل دهنده عالم است ستارگان و کهکشانها از هیدروژن به نسبت ۷۵ درصد تشکیل یافته‌اند، عناصر و ترکیباتی که در روی زمین یافت می‌شوند نتیجه پیوست اتمهای هیدروژن در ستارگان غول پیکر است. سیاراتی نظری زمین که در اطراف ستارگانی چون خورشید در حرکتند از خاکستر ستارگان غول پیکر تشکیل یافته‌اند. صدتاً دویست هزار میلیارد در میلیارد (10^{23}) ستاره نظیر خورشید و حتی بمراتب بزرگتر از آن در جهان وجود دارد که اطراف آنها سیاراتی نظیر منظومه شمسی در حرکتند. طیف نوری و یا طیف پرتو X این ستارگان امکان محاسبه نسبتاً دقیق فراوانی هیدروژن را در جهان به ما داده است. و اما در سیاره زمین هیدروژن به صورت ترکیب با اکسیژن به مقدار بسیار یافت می‌شود. بشر تا کنون توانسته بیش از ۶ میلیون مولکول آبی را بشناسد که در تمام آنها هیدروژن و کربن تشکیل دهنگان اصلی می‌باشند. هیدروژن با کلیه عناصر جدول تناوبی به استثناء گازهای نادر به صورت ترکیبات چند عنصری نظیر H_2SO_4 ، یا هیدروکسیدها و یا مولکولهای هیدراته وجود دارد. این ترکیبات را در ضمن تشریح خواص هر گروه از عناصر مورد مطالعه قرار خواهیم داد. در اینجا فقط به ذکر ترکیباتی مشکل از دو عنصر یعنی هیدروژن و عنصری دیگر اکتفا می‌کنیم.

ترکیبات دوتایی هیدروژن معمولاً به سه دسته تقسیم شده‌اند، ترکیبات نمکی با آرایش یونی، ترکیبات مولکولی و بالاخره ترکیبات فلزی. هیدروژن با عناصر واقع در ستونهای IA و IIA ترکیبات دوتایی نمکی به وجود می‌آورد که در آنها هیدروژن به صورت آئیون H^- است. با عناصر IIIA تا VIIA ترکیباتی با پیوند کرووالانسی تشکیل می‌دهد و بالاخره با عناصر واسطه ترکیبات فلزی تولید می‌کند.

(d) ترکیبات نمکی:

ترکیبات نمکی معمولاً از اتحاد فلزات قلیایی و قلیایی خاکی که بسیار الکتروپوزیتو

هستند با هیدروژن به وجود می‌آیند نظری



این ترکیبات جامداتی هستند سفید رنگ و با نقطه ذوب بالاکه در آنها آئیون H^- در تمام شبکه بلوری (شبیه شبکه سدیم کلرید) در مکانهای مشخص قرار گرفته است. در یون H^- تنها یک پروتون اثر بسیار مختصراً بر روی دو الکترون دارد. شعاع یونی H^- تابع کاتیون همراه آن می‌باشد. و در هر صورت شعاع یونی بین $1/81 A^\circ$ تا $1/36 A^\circ$ است.

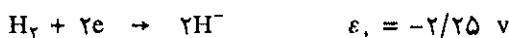
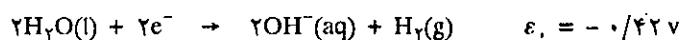
تمایل شدید به ازدست دادن این الکترون اضافی به حدی است که هیدریدهای فلزی قوی ترین کاهنده‌ها را تشکیل می‌دهند زیرا پتانسیل استاندارد



است. قدرت کاهنگی هیدریدهای نظری قدرت کاهنگی فلز سدیم است زیرا پتانسیل نرمال H_2/H^- نزدیک به پتانسیل نرمال Na^+/Na می‌باشد. هیدریدهای فلزی به محض تماس با آب آرا کاهش داده و گاز هیدروژن تولید می‌کنند.



پتانسیل نرمال زوج H_2O/OH^- معادل با:



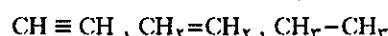
با معکوس نمودن زوج H_2/H^- و جمع جبری دو واکنش فوق پتانسیل نرمال واکنش مجموع عبارت از:



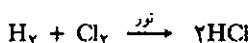
$$\Delta \varepsilon_\circ = 2/25 - 0/42 = 1/73V$$

(e) ترکیبات مولکولی:

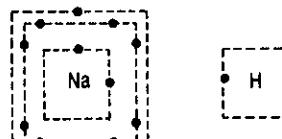
این ترکیبات از پیوند هیدروژن با یک غیرفلز نظری‌الوزن‌ها، کربن، اکسیژن و ازت به وجود می‌آید. در غالب اوقات مولکولها حالت گازی دارند نظری CH_4 , NH_3 , HCl



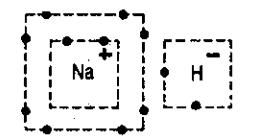
ترکیبات مولکولی هیدروژن غالباً به وسیله ستز مستقیم حاصل می‌شوند نظری هیدروکلریک اسید که ستز و مکانیسم آن در فصل یازدهم مطالعه شد و یا آمونیاک که



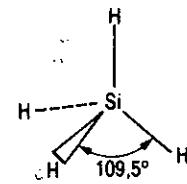
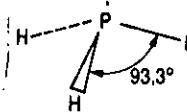
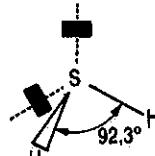
در موقع مطالعه ازت شرایط ترمودینامیکی ستز آن داده خواهد شد. ترکیبات مولکولی دیگر را می‌توان با عمل پروتون دادن (Protonation) و یا انتقال پروتون به باز برونشتاد نظری S^{2-} به دست آورد.



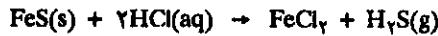
اتم هیدروژن اتم سدیم



آنیون هیدروژن و کاتیون سدیم

 SiH_4  PH_3  H_2S

آرایش سه نمونه هیدرید مولکولی و زاویه پیوند آنها



مثال دیگر پروتون دادن به آئون کاربید مثلاً در کلسیم کاربید است:



اسیدهای فرار را نیز می‌توان به همین صورت تهیه کرد.



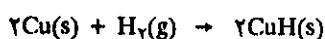
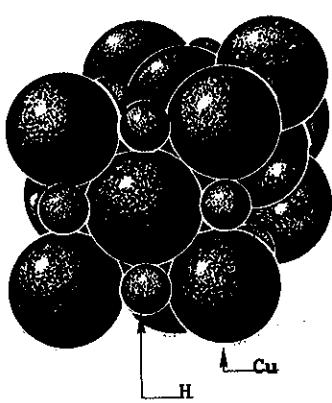
در جدول (۱۲-۲) انتالپی تشکیل و انرژی آزاد نرمال برخی از هیدریدهای مولکولی داده شده است.

	XH_n	$\Delta G_f^\circ (\text{kJ/mol})$	$\Delta H_f^\circ (\text{kJ/mol})$	
BH_3 Not stable, simplest hydride is B_2H_6	CH_4 -50.6 -74.9	NH_3 -17 -46.0	H_2O -228 -242	HF -273 -271
	SiH_4 +52.3 +33	PH_3 +12.9 +5.4	H_2S -33.6 -20.6	HCl -95.4 -92.5
	GeH_4 +117 +90.4	AsH_3 +68.9 +66.4	H_2Se +62.3 +76	HBr -53.1 -36
		SbH_3 +148 +145	H_2Te +138 +154	HI +1.3 +26

جدول (۱۲-۲) انتالپی و انرژی آزاد تشکیل استاندارد برخی از هیدریدهای مولکولی، در مرور هیدریدهای پایدار این ارزش مقادیر منفی دارند.

(۳) هیدریدهای فلزی:

این دسته از ترکیبات رسانای الکتریسیته و گرمایی باشند و به همین دلیل آنها را هیدرید فلزی گویند. تعداد اتمهای هیدروژن در هیدریدهای فلزی متغیر می‌باشد. اتمهای هیدروژن حفره‌های بین شبکه‌ای را اشغال می‌کنند.



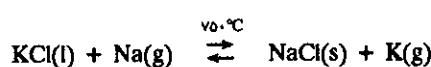
و چون این هیدریدها در اثر حرارت به سهولت مولکول دی هیدروژن آزاد می‌سازند لذا آنها را به عنوان مخزن هیدروژن برای حمل و نقل به کار می‌برند.

ب) عناصر گروه IA

عناصر این گروه را قلیابی نامیده‌اند زیرا اکسید آنها با آب قلیا یا محلول بازی بسیار قوی تولید می‌کند. ساختار الکترونی قشر خارجی آنها $n\text{S}^1$ می‌باشد که در آن n تناوب را مشخص می‌کند. این عناصر از تناوب دوم با لیتیم شروع و به تناوب هفتمنی فرانسیس ختم می‌شوند.

در هیدرید فلزی اتمهای هیدروژن در بین شبکه محلهای خالی را اشغال می‌کنند.

مشخصات شیمی فیزیکی آنها در جدول حاشیه داده شده است با مراجعه به شکل راهنمای (۱۲-۱) می‌توانید صفات عمومی آنها را با یکدیگر مقایسه کنید و مشاهده خواهید کرد که خواص شیمی فیزیکی آنها تابع تمایل آنها به از دست دادن الکترون فرد قشر ظرفیتی است. تمام عناصر این گروه به راحتی اکسید می‌شوند و به همین دلیل هیچ کدام از آنها در طبیعت به صورت عنصر خالص یافت نمی‌شوند. برای جدا نمودن آنها از ترکیباتشان باید مواد کاهنده بسیار قوی به کار برد. فلز خالص به وسیله الکترولیز نمکهای مذاب آنها به دست می‌آید. پتانسیم را می‌توان از اثر بخارات سدیم در 750°C درجه سانتیگراد بر روی پتانسیم کلرید مذاب به دست آورد.



با وجود آنکه پتانسیم اکسیده‌تر از سدیم است و عَمَلاً می‌باشد، واکنش از راست به چپ انجام گیرد ولی تنها به دلیل آنکه پتانسیم فرازتر از سدیم است واکنش از چپ به راست انجام می‌گیرد. اغلب عناصر این گروه فلزاتی نرم می‌باشند، لیتیم از همه سخت‌تر است با این وجود از سرب نرم‌تر می‌باشد. نقطه جوش، نقطه ذوب و اولین انرژی یونش آنها با افزایش عدد اتمی کاهش می‌یابد.

برخی از آلیاژهای سدیم و پتانسیم در شرایط عادی مایع می‌باشند، زیرا اتمهای آنها نمی‌توانند شبکه فلزی فشرده‌ای را تشکیل دهند به ناچار ساختاری مشابه مایعات دارند. این آلیاژها به عنوان خنک کننده در برخی از نیروگاههای اتمی به کار بردۀ می‌شوند، زیرا رسانایی گرمایی آنها بسیار بالاست و به وسیله پرتوهای حاصل از عناصر پرتوza تخریب و تجزیه نمی‌شوند.

عنصر لیتیم تا اواسط قرن پیشتر مصرفی نداشت، از سال ۱۹۵۰ تاکنون از آن به عنوان ماده سوت در بمب‌های هیدروژنی (Thermonucléaire) استفاده می‌شود در بخش مربوط به شیمی هسته‌ای درباره آن صحبت خواهیم کرد.

چون اولین انرژی یونش این فلزات بسیار پایین است لذا با مقدار جزیی انرژی، الکترون از دست داده و در ترکیبات به صورت یون وجود دارند. و به همین دلیل کاهنده‌های بسیار قوی می‌باشند پتانسیل نرمال زوج‌های آنها M^+/M در جدول (۱۲-۳) داده شده است.

Li	Na	K	Rb	Cs	Fr
-۳/۰۰	-۲/۷۱	-۲/۹۳	-۲/۹۳	-۲/۹۲	-۲/۹۲

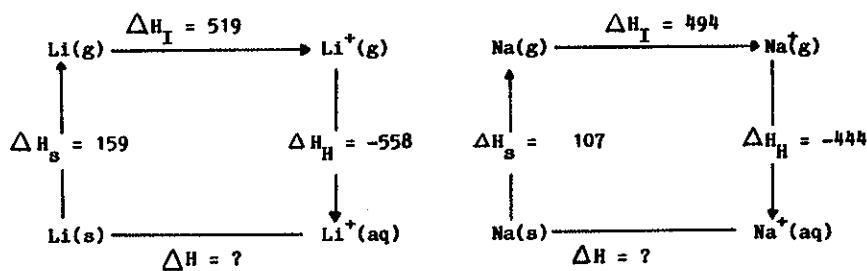
جدول (۱۲-۳) پتانسیل نرمال عناصر قلیایی، بر حسب ولت

در حالت کلی پتانسیل نرمال عناصر از بالا به پایین در ستونهای جدول تناوبی نزولی یعنی قاعده‌تاً پتانسیل نرمال زوج Li^+/Li می‌باشد، از زوج Na^+/Na کمتر باشد، ولی برعکس عنصر لیتیم کاهنده‌ترین عنصر جدول است. غیر طبیعی بودن برخی از عناصر که غالباً در تناوب دوم دیده می‌شود به علت حجم کوچک اتمهای سر دسته گروهها می‌باشد. غیر طبیعی بودن پتانسیل نرمال زوج Li^+/Li را می‌توان به کمک قوانین ترمودینامیک و دوره هس با مقایسه با زوج Na^+/Na توجیه کرد. اگر منظور محاسبه کمی پتانسیل الکترودها باشد می‌توان این دوره را بر حسب انرژی آزاد و به کمک رابطه $\Delta G = -nF\Delta E$ به دست آورد.

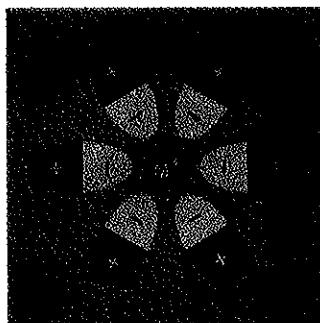
۱	Li	۶.۹۳۹	۱۳۳۰ ۱۰۱.۵ ۰.۵۳ ۸۲۴۸۱ لیتیم
۲	Na	۲۲.۹۸۹۸	۱۹۷ ۹۷.۱ ۰.۹۷ $[\text{Ne}]s1$ سدیم
۳	K	۴۹.۱۰۲	۷۹.۰ ۶۹.۷ ۰.۸۶ $[\text{Ar}]s1$ پتانسیل
۴	Rb	۸۵.۴۷	۹۸.۸ ۷۸.۹ ۱۱۵.۳ $[\text{Kr}]s1$ رویدایم
۵	Cs	۱۲۲.۹۰۵	۹۹.۰ ۷۸.۷ ۱۹.۰ $[\text{Xe}]s1$ سزیم
۶	Fr	(۲۲۲)	- (۲۷) -

راهمنا در شکل (۱۲-۱) در آغاز این فصل داده شده است.

و ثابت نمود که چرا پتانسیل زوج Li^+/Li پایین‌تر از Na^+/Na است. ولی توجیه کیفی این مسئله به سادگی با توجه به تغییرات آنتالپی که نقش اساسی در این پدیده دارد می‌پرسیم. لذا در اینجا منحصرًا باستفاده از جدولهای فصل دهم و جدولهای ضمیمه کتاب دوره هس را برای زوج Li^+/Li و Na^+/Na رسم نموده و غیرطبیعی بودن زوج لیتیم را توجیه می‌کنیم.



شکل (۱۲-۲) دوره هس برای آبپوشی (هیدراتاسیون) یونهای Li^+ و Na^+ در این شکل ΔH_s عبارتست از آنتالپی تضعیف، ΔH_I آنتالپی یونش و ΔH_H آنتالپی آبپوشی بر حسب kJ/mol .



ΔH مجهول یعنی آنتالپی آبپوشی مستقیم از جمع جبری آنتالپی‌های دیگر به دست می‌آید.

$$\Delta H = \Delta H_s + \Delta H_I + \Delta H_H$$

$$\Delta H_{(\text{Li})} = 159 + 519 - 558 = 120 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta H_{(\text{Na})} = 107 + 494 - 444 = 157 \text{ kJ/mol}$$

هیدراتاسیون کاتیون M^+ در آب

می‌بینیم که برای تشکیل یون آبپوشیده لیتیم $\text{Li}^+(\text{aq})$ مقدار ۱۲۰ کیلوژول بر مول فقط انرژی لازم است و حال آنکه برای تشکیل یون آبپوشیده سدیم $\text{Na}^+(\text{aq})$ مقدار انرژی لازم بیشتر است ۱۵۷ کیلوژول بر مول (با توجه به اعداد موجود در شکل (۱۲-۲) می‌بینیم که آنتالپی تضعیف و انرژی یونش سدیم کمتر از مقادیر مربوط به لیتیم می‌باشد و این کاملاً طبیعی است و از وضعیت ساختار الکترونی عناصر تعیین می‌کند و تنها دلیل غیرطبیعی بودن لیتیم، آنتالپی آبپوشی اش است که بسیار متفاوت از سدیم است. قدر مطلق این اختلاف ۱۱۴ کیلوژول است و علت آن کوچکی کاتیون Li^+ است که عمل آبپوشی آن گرمایانه‌کننده‌تر از آبپوشی کاتیون بزرگ سدیم می‌نماید. با توجه به این استدلال و محاسبه دلایل ترمودینامیکی عدم پیروی برخی از عناصر سرستونهای جدول تناوبی از قوائدهای کلی ساختار الکترونی عناصر توجیه می‌شود. با استفاده از جدولهای کتاب همین محاسبات را در مورد زوجهای K^+/K و Li^+/Li یا عناصر گروه دوم و سوم جدول تناوبی می‌توانید انجام دهید.

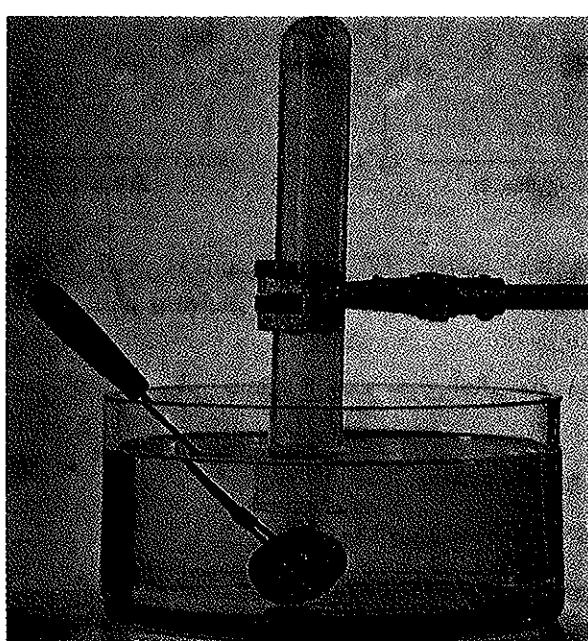
۸) واکنش عناصر گروه IA با آب و آمونیاک:

همانطور که قبلاً دیدیم ارزش‌های ترمودینامیکی به طور مطلق توجیه کننده شدت واکنشها نمی‌باشد ولی در هر صورت تمام عناصر قلایایی آب را کاهیده و هیدروژن تولید می‌کنند و مبدل به هیدروکسید می‌شوند.



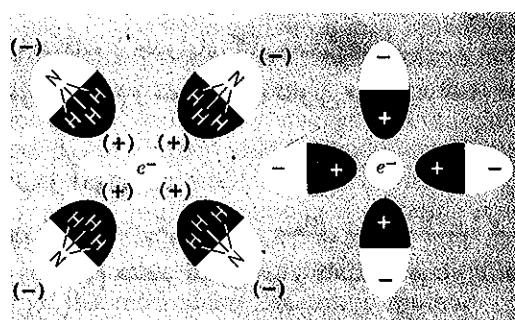
شدت واکنش از بالا به پایین ستون تصاعدی است. واکنش رو بیدیم (Rb) و سزیم (Cs) با آب انفجاری است. واکنش پتانسیم با آب به شدتی است که هیدروژن متتصاعد م Shel می‌شود. سدیم با آب باشد ترکیب می‌شود ولی نه به اندازه پتانسیم، لیتیم به آهستگی با آب ترکیب می‌شود. در شکل (۱۲-۳) تهیه هیدروژن به وسیله واکنش سدیم بر روی آب را در آزمایشگاه نمایش می‌دهد.

انحلال فلزات قلیایی در آمونیاک مایع همراه با اکسید شدن فلز قلیایی و ظهور رنگ آبی



شکل (۱۲-۳) اثر سدیم بر روی آب و تولید گاز هیدروژن

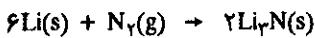
متتمایل به بنفس در محلول است. اختلاف واکنش در آمونیاک با انحلال در آب در این است که، الکترون آزاد شده حفره‌هایی را در داخل مجموعه چند مولکول آمونیاک اشغال کرده و محلول فلز و آمونیاک به وجود می‌آورند. گشتاور دوقطبه منکول آمونیاک بیشتر می‌گردد. محلول حاصل کاهنده بسیارفعالی است. موقعی که غلظت فلز در آمونیاک مایع اضافه می‌شود، رنگ محلول از آبی به برتنز متتمایل می‌گردد و رسانایی الکتریکی مشابه فلزات مایع به وجود می‌آید. شکل (۱۲-۴) وضعیت الکترون آزاد شده در آمونیاک مایع را نمایش می‌دهد.



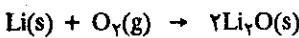
شکل (۱۲-۴) انحلال الکترون آزاد شده به وسیله سدیم در آمونیاک

(b) واکنش با عناصر غیرفلزی:

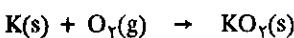
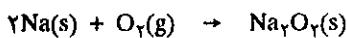
تمام فلزات قلیایی با اغلب غیرفلزات ترکیب می‌شوند با وجود این درمورد ازت فقط لیتیم با آن ترکیبی ایجاد می‌کند.



موقعی که فلز قلیایی مستقیماً با اکسیژن ترکیب می‌شود، فراورده اصلی بر حسب عدد اتمی صعودی فلز متفاوت است. کاتیونهای کوچک اکسید معمولی و آئیون O^{2-} به وجود می‌آورند مثلاً:



کاتیونهای بزرگتر پراکسید و سوپراکسید تولید می‌کنند. لیتیم اکسید سفید رنگ، سدیم پراکسید زرد پرپیده و پتاسیم سوپراکسید زرد رنگ است.



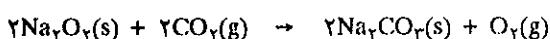
سدیم پراکسید:

پتاسیم سوپراکسید:

پتاسیم سوپراکسید پارامغناطیس می‌باشد. معمولاً آنرا برای تصفیه هوا در محیط‌های بسته به کار می‌برند. واکنش آن عبارت از جذب گاز CO_2 موجود در فضا و تولید اکسیژن است.



قسمت اعظم پتاسیم تولید شده در جهان به این مصرف می‌رسد. سدیم پراکسید نیز همین واکنش را دارد با این تفاوت که اکسیژن کمتری تولید می‌نماید.

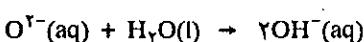


لیتیم پراکسید نیز همین واکنش را تولید می‌کند و چون جرم اتمی لیتیم به مراتب کوچکتر است بنابراین در جرم مساوی راندمان تولید اکسیژن آن بیشتر خواهد بود. و به همین دلیل در سفینه‌های فضایی از آن برای تولید اکسیژن و جذب CO_2 متصاعد از بازدم فضانورد استفاده می‌کنند.

اکسید فلزات قلیایی غیر از لیتیم را مستقیماً از ترکیب فلز با اکسیژن به دست نمی‌آورند و بلکه از تجزیه کربنات آنها در حرارت تهیه می‌کنند.



یون O^{2-} در اکسید فلزات قلیایی باز برونوستد بسیار قوی است به نحوی که انحلال آن در آب همراه با تولید سریع OH^- است و حتی در هوای مرطوب اکسید این عناصر آب بخود جذب کرده و مبدل به هیدروکسید می‌شود.



ترکیبات لیتیم به علت کوچکی کاتیون آن بسیار متفاوت از سایر ترکیبات عناصر گروه IA می‌باشد و شباهت بسیار با منیزیم که در جدول تناوبی به صورت اُریب نسبت به آن واقع شده است دارد. به علت کوچکی حجمش قدرت قطبی کردن بسیار داشته و این سبب می‌شود که در ترکیبات گرایش به پیوند کووالانسی از خود نشان دهد و نیز به همین دلیل غالباً نمکهای لیتیم آبپوشیده می‌باشند.

در سالهای اخیر مقدار لیتیم مصرف شده در جهان به دلایل مختلف زیاد شده است.

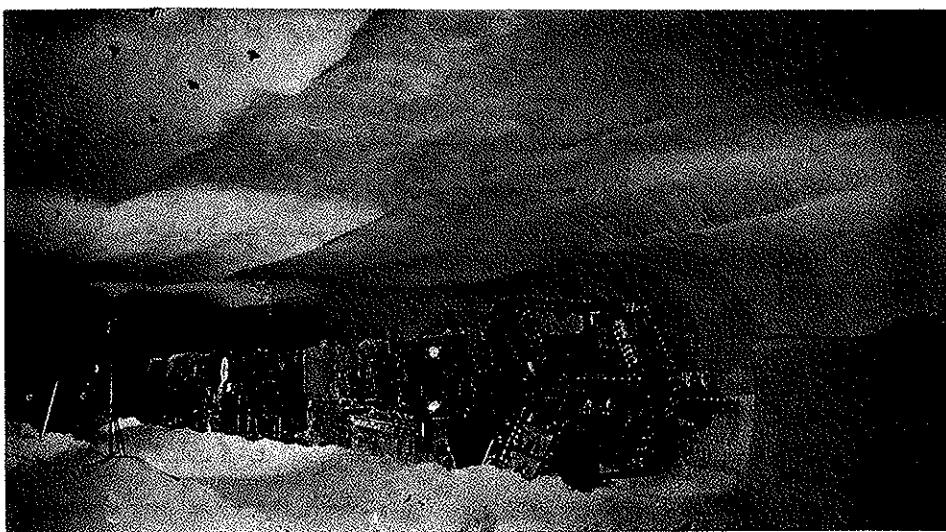
3	Li	lithium	6,9
12	Mg	magnésium	24,3

کاربرد آن در باطری‌ها، تولید سرامیک، مواد روان‌کننده و سایل مکانیکی و بخصوص در پزشکی به صورت کربنات در دوزهای کم برای معالجه بیماریهای روانی از قبیل افسردگی‌های روانی (Manic-depressive Syndrome) مصرف می‌شود.

(c) کلریدها:

در نمودارهایی که غالباً تعیین کننده مقدار تناز مصرف سالانه ترکیبات معدنی است، سالهای متتمادی سولفوریک اسید در رأس منحنی قرار داشت ولی اخیراً مقدار تناز مصرف سدیم کلرید بیشتر شده است. سدیم کلرید را به طور طبیعی از معادن استخراج و یا از آب دریا به دست می‌آورند. الکترولیز سدیم کلرید مذاب گاز دی کلر و سدیم فلزی و الکترولیز محلول سدیم کلرید گاز دی هیدروژن، دی کلر و سدیم هیدروکسید تولید می‌کند (در فصل نهم به صورت معلومات عمومی روش الکترولیز سدیم کلرید را به وسیله دو پدیده فوق داده و درباره آن به اندازه کافی صحبت نمودیم).

حال می‌خواهیم بدانیم چرا آنقدر سدیم کلرید در آب دریا وجود دارد؟ غلظت یون Na^+ در آب دریا 30 مرتبه بیشتر از غلظت K^+ است و حال آنکه در کره زمین فراوانی نسبی این دو عنصر تقریباً یکی است. سه عامل مهم مسئول فراوانی یون سدیم در آب دریا می‌باشد. اول آنکه یون K^+ حجمی‌تر از یون سدیم است و بزرگی این یون سبب شده که واکنشهای آن با مولکول آب از نوع (یون - دی پل) باشد و این خودسبب کم شدن قابلیت اتحلال املال پتانسیم شده است. دومین عامل این است که پیوند یونهای سدیم در ترکیبات معدنی ضعیفتر از پیوند یونهای پتانسیم است و همین سبب شده که یونهای سدیم از ترکیباتش جدا و به صورت محلول به اقیانوسها روى آورده و حال آنکه پتانسیم در خشکی‌ها باقی‌مانده است بخصوص در مناطقی که گیاهان وجود نداشته است در اثر خشک شدن آب دریا معادن سیلوین (Sylvine) پتانسیم کلرید تشکیل شده است. سومین عامل مربوط به گیاهان روی زمین است. پتانسیم یکی از عناصر اصلی نمو گیاهان می‌باشد و نباتات روشاهی انتخابی مؤثری برای جذب پتانسیم دارند. با وجود آنکه غلظت یون سدیم در آبی که اطراف ریشه آنها جریان دارد بیشتر است ولی گیاهان پتانسیم را جذب کرده و سدیم به صورت محلول در آبها باقی‌مانده که سرانجام به اقیانوسها ریخته می‌شود.



استخراج پتانسیم کلرید (Sylvine) از معادن سیلوینیت (Sylvinite) واقع در آرژاس فرانسه.

یکی از خواص فیزیکی جالب عناصر قلیایی طیف نشری آنها است موقعی که تحملیه الکتریکی در بخار آنها ایجاد نمی‌شود و یا یکی از نمکهای آنها را برروی شعله چراغ گازی قرار دهیم، نمکهای لیتیم رنگ قرمز یاقوتی و نمکهای سدیم رنگ زرد درخشان و بالاخره پتاسیم رنگ بنفش ایجاد می‌کنند مatasفانه چون چاپ عکس‌های رنگی قیمت کتاب را بالا می‌برد از دادن طیف این عناصر خودداری نمودیم.

(پ) عناصر گروه IIA (فلزات قلیایی خاکی)

تمام عناصر این گروه فلز می‌باشند و از نظر شیمیایی بسیار فعال هستند لذا به حال آزاد در طبیعت یافت نمی‌شوند. مشهورترین سنگ معدن برلیم (Beryl) نام دارد که متشکل از بلورهای $3\text{BeO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$ است. گاهی این بلورها چندین تن وزن دارند. زمرد نوعی بریل است که رنگ سبز آن به علت ناخالصیهای از قبیل Cr^{3+} است.

منیزیم غالباً در آب دریا و سنگ معدن بنام دولومیت ($\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$) Dolomite وجود دارد و نیز به صورت کلرید مضاعف با پتاسیم ($\text{MgCl}_2 \cdot \text{KCl} \cdot \text{H}_2\text{O}$) Carnalite کارنالیت وجود دارد. کلسیم و منیزیم جزو فراوان‌ترین عناصر پوسته زمین می‌باشند.

کلسیم به صورت معادن وسیع گج یا $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ gypsum یا به صورت کربنات به اشکال بسیار متفاوت منجمله مرمر و لیمستان Limestone در طبیعت یافت می‌شود.

کلسیم و منیزیم جزو فراوان‌ترین یونهای موجود در آب دریا می‌باشند (منیزیم سومین و کلسیم ششمین است).

کلسیم و منیزیم جزو مهمترین عناصر بیولوژیکی موجودات زنده هستند. استرانسیم و باریم غالباً به صورت سولفات و کربنات یافت می‌شوند. رادیم به صورت ناخالصی در سنگ معدن اورانیم پیچبلند (Pitchblende) وجود دارد و حاصل از تجزیه آن است. رادیوم نیز مانند اورانیم پرتوزا بوده و نیمه عمری معادل با ۱۶۲۲ سال دارد و در زنجیره تجزیه خانوارهای اورانیم قرار گرفته است که در فصل مربوط به شیمی هسته‌ای درباره آن صحبت خواهیم کرد.

تنها منیزیم و برلیم به صورت فلز در صنعت تهیه و مصرف می‌شوند. سایر عناصر بسیار فعال هستند و نمی‌شود آنها به صورت فلزی در شرایط عادی نگه داشت. در سالات اخیر کاربرد برلیم و به علت چگالی پایین آن در صنعت ساختن موشک و سفینه‌های فضایی متداول شده است و نیز به خاطر خواص هسته‌ای آن به عنوان جدار خارجی دستگاههای تولید کننده پرتو X کاربرد دارد، زیرا تعداد الکترونها این فلز بسیار کم و پرتو X به راحتی از آن عبور می‌کند.

فلز برلیم خالص را به وسیله الکترولیز کلرید مذاب آن به دست می‌آورند. قسمت اعظم شبکه بسیار محکمی با مس خالص به وجود می‌آورند، اتمهای کوچک برلیم حفظ می‌کند و از طرف دیگر آلیاژ مقاومت و سختی کامل دارد و به علاوه کاربرد این آلیاژ در دستگاههای برقی جرقه ایجاد نمی‌کند و به همین دلیل در پالایشگاههای مواد نفتی از آن استفاده می‌شود.

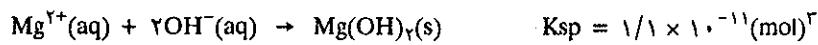
منیزیم فلز سفید رنگی مشابه نقره است. در مجاورت هوا به وسیله قشری از اکسید فلزی پوشیده شده است و به همین دلیل رنگ ظاهری آن خاکستری است و همین اکسید سطحی

IIA		IIA	
Be		Be	۹۰۱۲۲
۱.۵	۲۷۷۰	۱۲۷۷	
۷۳.۹			
۲.۱			
۰.۴۵	۱۱۸۰	۸۲۵۱	
۰.۴۵			
۲۱۵			
		برلیم	
Mg		Mg	۲۶۳۱۲
۱.۲	۱۱۰۷	۸۴۰	
۳۲.۰۱۷			
۷.۱۹			
۰.۴۸	۱.۷۴	[Ne]۳s ^۲	
۰.۴۸			
۱۷۹	۰.۲۵	منتریم	
Ca		Ca	۴۰۰۸
۱.۰	۱۴۴۰	۱۴۳۸	
۲۶.۷۷			
۰.۱			
۰.۴۱۸	۱.۵۵	[Ar]۳s ^۲	
۰.۳			
۱۴۱	۰.۱۴۹	کلسیم	
Sr		Sr	۴۷۶۲
۱.۰	۱۳۸۰	۷۶۸	
۴۹.۱			
۷.۱			
۰.۰۴۴	۲.۶	[Kr]۴s ^۲	
۱۲۱	۰.۱۷۴	استرنیم	
Ba		Ba	۱۳۷۴۴
۰.۹	۱۴۴۰	۷۱۴	
۴۵.۷			
۱.۸۳			
۰.۰۱۶	۴.۵	[Xe]۴f ^۲	
۱۲۰	۰.۰۴۸	باریم	
Ra		Ra	(۲۲۶)
۰.۹	-	۷۰۰	
۲۷.۴			
۲.۴			
-	۵.۰	[Rn]۵f ^۲	
۱۰	-	رادیم	

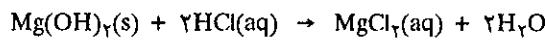
راغنمایش شکل (۱۲-۱) در آغاز این فصل داده شده است.

مانع از اکسید شدن بقیه فلز می شود.

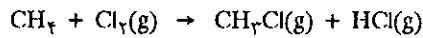
جرم حجمی (چگالی آلومینیم) دارد و در ساختن آلیاژهای سبک و مقاوم و به خصوص در صنعت هواپیماسازی به کاربرده می شود. فلز خالص یا از الکترولیز نمکهای مذاب و یا از کاهش شیمیایی آنها به دست می آید. کاهش شیمیایی منیزیم برروی دلو لمیت در 120° درجه و در حضور آلیاژ (فرو سیلیسیم) انجام می گیرد، با وجود آنکه ثابت واکنش تعادلی کاهش منیزیم کوچکتر از واحد است ولی چون در این درجه حرارت منیزیم به وجود آمده به صورت بخار است و به سادگی از محیط عمل خارج می شود، پدیده تجزیه و کاهش به طور پیوسته ادامه پیدا می کند. در روش تهیه منیزیم به وسیله الکترولیز، از آب دریا استفاده می شود. اولین مرحله عبارت از رسوب دادن منیزیم هیدروکسید به وسیله آب آهک (کلیسم هیدروکسید) است:



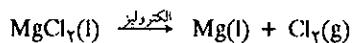
رسوب منیزیم هیدروکسید را صاف کرده و سپس آنرا در هیدروکلریک اسید حل می نمایند:



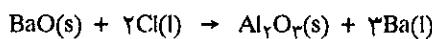
هیدروکلریک اسید را از اثر کلر (فرادره فرعی الکترولیز) بر روی گاز متان می توان تهیه کرد.



بالاخره منیزیم کلرید را خشک کرده و سپس به صورت مذاب الکترولیز می نمایند.



کلسیم، استرانسیم و باریم فلزی را هم می توان به روش الکترولیز املاح مذاب آنها و یا کاهش اکسید آنها به وسیله آلومینیم در حالت مذاب به دست آورد.



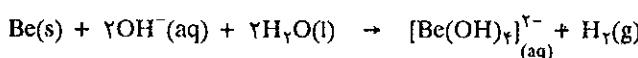
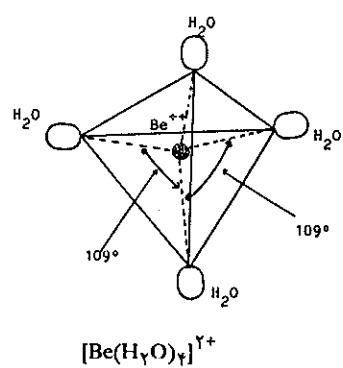
سه فلز نامبرده تا اندازه‌ای به وسیله قشری از اکسیدشان به طور سطحی محافظت می شوند، با وجود این در هوای مطروب عمل اکسایش آنها با اکسیژن ممکن است منجر به اکسید شدن کامل فلز شود بهویژه در مورد باریم سرعت سوختن زیاد است، و این مسئله صنعت فلز کاری باریم را دشوار می نماید. از این فلزات بخصوص باریم در مواردی که می خواهد خلاء مطلق ایجاد کنند استفاده می شود.

عناصر قلیایی خاکی دو الکترون در اربیتالهای nS^2 دارند و انرژی یونش الکترون اول و حتی دوم آنها بسیار پایین و درنتیجه این عناصر بصورت کاتیون M^{2+} در شبکه بلورین ترکیباتشان وجود دارند. تمام عناصر گروه II A به استثناء برلیم آب را کاهش می دهند. مثلاً:



ولی برلیم حتی اگر آنرا تا رنگ قرمز حرارت دهیم آب را کاهش نمی دهد و به وسیله قشر نازکی از اکسید پوشیده می شود (مانند آلومینیم) که مانع اکسایش آن می گردد. منیزیم را اگر گرم کنیم آب را کاهش داده و حال آنکه کلسیم و باریم در دمای عادی آب را کاهش می دهند.

جز برلیم پتانسیل زوجهای M^{++}/M با فاصله نسبی بسیار زیاد در زیر پتانسیل هیدروژن است و بنابراین تمام این فلزات یون هیدروژنیم را کاهیده و هیدروژن آزاد می‌سازند ولی برلیم حتی با نیتریک اسید نیز عکس‌العملی نشان نمی‌دهد. زیرا نیتریک اسید قشری از اکسید در سطح آن ایجاد می‌نماید که مانع از اکسایش آن می‌شود. ولی بر عکس تنها فلزی از این گروه است که مشابه آلومنیم در سدیم هیدروکسید در محلول آبی حل شده و مشخصات آمفورتری از خود نشان می‌دهد و طبق واکنش اسید و بازی لویس، برلیات تولید می‌کند.



یون Be^{2+} بسیار کوچک و بنابراین بسیار قطبی کننده است و مولکولهای آب را به خود جذب کرده کمپلکس $[Be(H_2O)_4]^{2+}$ ایجاد می‌کند. به علت قطبندگی یون Be^{2+} ترکیبات یونی برلیم بسیار سمی می‌باشند. تشکیل ترکیبی به صورت BeX_4 با کسووالانسی از مشخصات ویژه برلیم است که متمایز از سایر فلزات این گروه می‌باشد.

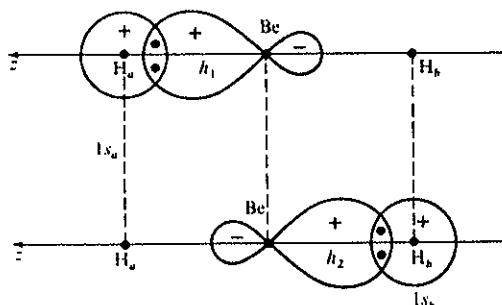
برلیم هیدرید به فرمول BeH_2 مثالی از اوربیتالهای مولکولی خطی است. دو اوربیتال هیبرید شده برلیم که از ترکیب خطی اوربیتالهای $2s$ و $2p$ حاصل شده‌اند h_1 و h_2 می‌باشند.

$$\left\{ \begin{array}{l} h_1 = \frac{\sqrt{2}}{2} (2s + 2p_z) \\ h_2 = \frac{\sqrt{2}}{2} (2s - 2p_z) \end{array} \right.$$

پوشش این دو اوربیتال با اوربیتالهای $1s_a$ و $1s_b$ اتمهای هیدروژن، دو اوربیتال مولکولی (O.M) پیوندی σ را با تابع موج ψ_1 و ψ_2 به وجود می‌آورند.

$$\left\{ \begin{array}{l} \psi_1 = \lambda_1 h_1 + \lambda_2 ls_a \\ \psi_2 = \lambda_1 h_2 + \lambda_2 ls_b \end{array} \right.$$

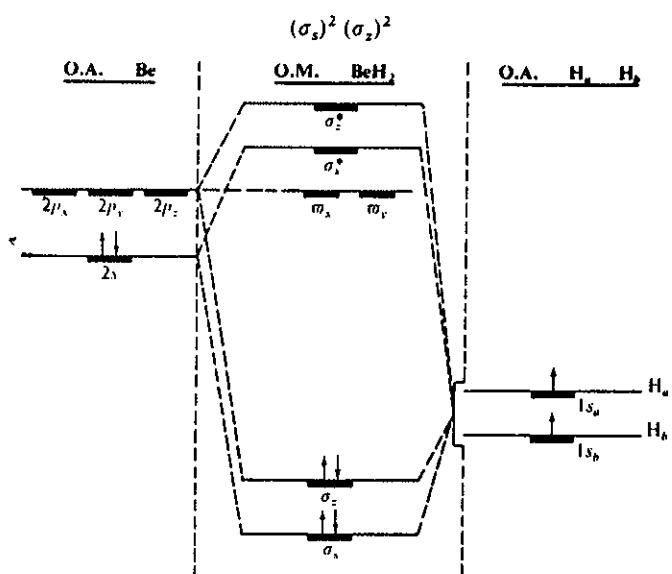
در شکل (۱۲-۵) همپوشانی اوربیتالهای هیبریدی sp را با اوربیتالهای اتمی نمایش داده‌ایم.



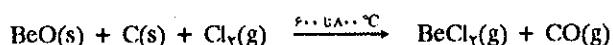
شکل (۱۲-۵) همپوشانی دو اوربیتال $1s$ اتمهای هیدروژن با اوربیتال sp برلیم

ترازهای انرژی اوربیتالهای پیوندی σ و σ_2 و اوربیتالهای ضد پیوندی در مولکول BeH_2 در شکل (۱۲-۶) داده شده است.

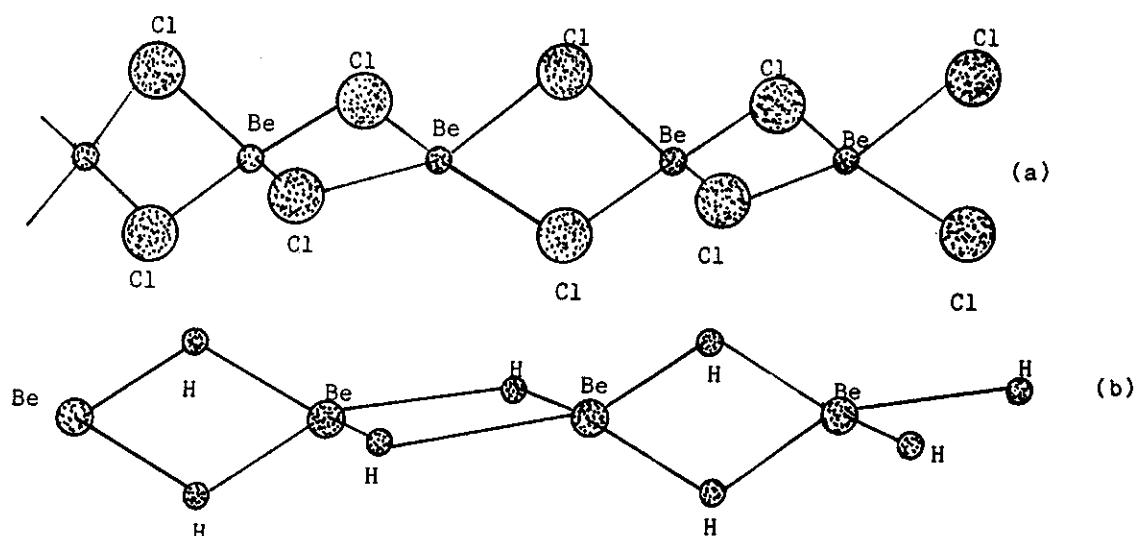
همین آرایش خطی را در برلیم کلرید و فلورید می‌توان تشخیص داد. دو پیوند σ در مولکول به صورت $H-\overset{\sigma}{Be}-H$ می‌باشند.

شکل (۱۲-۶) ترازهای انرژی در اوربیتال مولکولی BeH_2

برلیم دی کلرید را از اثر گاز کلر در حضور کربن در ۶۰۰ تا ۸۰۰ درجه سانتیگراد بر روی
برلیم اکسید به دست می آورند.



شبیه برلیم هیدرید (BeH_2) مانند اسید لویس عمل کرده و زوج الکترونهای BeCl_2
مجاور را به خود گرفته و آرایش چهار وجهی BeX_4 به وجود می آورد که زنجیرهای از
انگیزه‌های (موتیف) مشابه چهار وجهی تشکیل می دهد شکل (۱۲-۷).

شکل (۱۲-۷) آرایش BeCl_2 در (a) و آرایش BeH_2 در (b)

خواص اختصاصی ترکیباتی از عناصر گروه IIA را در جدول (۱۲-۴) داده و مطالعه عناصر این گروه را به این مختصراً خلاصه می‌کنیم.

اکسید	MO	اکسید این عناصر از تجزیه کربنات آنها حاصل می‌شود که به شدت با آب ترکیب و هیدروکسید تولید می‌کند و خاصیت قلیایی بسیار زیاد دارند، به جز بریم اکسید که خاصیت آمفورتر دارد، این اکسید در دماهای بسیار بالانیز پایدار است.
هیدروکسید	$M(OH)_2$	هیدروکسید آنها از اثر آب برروی اکسیدشان و یا از رسوب دادن یکی از املاح آنها به وسیله سدیم هیدروکسید حاصل می‌شوند. هیدروکسید آنها (به جز باریم) به مقدار جزیی در آب حل می‌شود. خاصیت قلیایی شدید دارند به جز بریم هیدروکسید که آمفورتر است
کربنات	MCO_3	اغلب آنها در دماهای بالا تجزیه شده اکسیدو گاز کربنیک تولید می‌کنند
بی کربنات (هیدروژنوکربنات)	$M(HCO_3)_2$	در حالت جامد ناپایدار ولی قابلیت اتحال آنها در آب بیشتر از کربناتشان می‌باشد.
نیترات	$M(NO_3)_2$	در اثر افزایش دما تجزیه شده گاز NO_2 و O_2 تولید می‌کنند. همه آنها در آب محلول می‌باشند.
نمک اسید قوی	MA_2	املاح نمکی آنها بسیار محلول در آب و محلول خستنی به وجود می‌آورند به جز نمکهای بریم که یون آپووشیده نظیر یون آمونیوم تولید می‌کند

جدول (۱۲-۴) خواص اختصاصی برخی از ترکیبات عناصر گروه IIA

۱۲-۳ ساختار nP

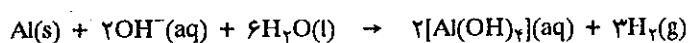
الف) عناصر گروه IIIA

عناصر این گروه علاوه بر دو الکترون که در اوربیتالهای ns دارند یک الکترون در اوربیتال p نیز دارند و آرایش قشر ظرفیتی آنها^۱ ns^۲np^۱ است.

بور اولین عنصر این گروه خواص غیرفلزی در اغلب واکنشهای شیمیایی خود بروز می‌دهد. اکسید و هیدروکسید آن خاصیت اسیدی دارند و با هیدروژن دسته وسیعی از ترکیبات دوتایی می‌دهد. ولی آلومینیم به علت آنکه عنصر سرستون نمی‌باشد مشخصات فلزی مشخص داشته و رفتار غیرفلزی آن نامحسوس و تنها همان خاصیت آمقوتری که در مقابل اسیدها و بازها از خود نشان می‌دهد وجه مشترک آن با شبه فلزات است.



آلومینیوم در دمای بالا با محلولهای قلیایی ترکیب آلومینات را به وجود می‌آورد.

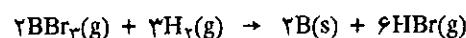


(a) ترکیبات بور:

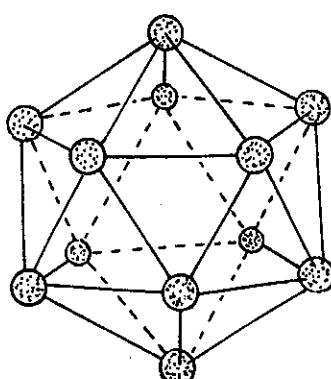
سنگ معدن بور، بوراکس (Borax) و کرنالیت (Kernalite) ($\text{Na}_4\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) نام دارند که در آنها X می‌تواند به ترتیب ۱۰ یا ۷ باشد که در نواحی آتش‌خشانی یافت می‌شوند. برای استخراج بور از سنگ معدن ابتدا آنرا به کمک اسید تبدیل به اکسید کرده و سپس اکسید حاصل را بوسیله منیزیم کاهش می‌دهند.



برای بدست آوردن عنصر خالص یکی از ترکیبات فرار آنرا بوسیله هیدروژن از روی رشته سیمهای گرم مقاومی از نوع تنگستن یا تنتال (نقطه ذوب بالا) عبور می‌دهند.



عنصر بور چند نوع آلوتروپی دارد. برخی اوقات جامد خاکستری رنگی است با نقطه ذوب بالا و گاهی به صورت پودر قهوه‌ای تیره که شبکه بلورین آن از گروههای ۱۲ اتمی درست شده است شکل (۱۲-۸).

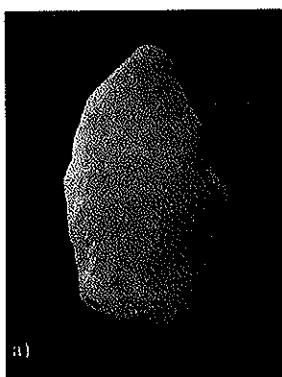


شکل (۱۲-۸) ساختار بلورین آلوتروپی از بور که براساس انگیزه‌های ۱۲ اتمی درست شده است در این شبکه ۱۲ سطح وجود دارد.

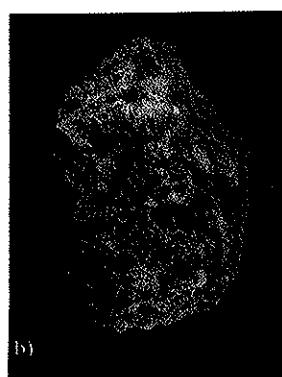
	III A	III A
B	۵ ۱۰.۸۱۱ ۳ (۲۰۲۰) ۲.۲۴ S _۲ S _۲ P _۱ بور	۵ ۱۰.۸۱۱ ۳ (۲۰۲۰)
Al	۱۲ ۲۶.۹۸۱۵ ۳ ۲۴۵۰ ۶۶۰ ۲.۷۰ [Ne]s _۲ P _۱ آلومینیم	۱۲ ۲۶.۹۸۱۵ ۳ ۲۴۵۰ ۶۶۰ ۲.۷۰ [Ne]s _۲ P _۱ آلومینیم
Ga	۲۱ ۶۹.۷۲ ۳ ۲۲۳۷ ۲۹.۸ ۵.۹۱ [Ar]s _۲ d ^۱ s _۲ P _۱ گالیم	۲۱ ۶۹.۷۲ ۳ ۲۲۳۷ ۲۹.۸ ۵.۹۱ [Ar]s _۲ d ^۱ s _۲ P _۱ گالیم
In	۴۹ ۱۱۴.۸۲ ۳ ۲۰۰۰ ۱۰۴.۲ ۷.۴۱ [Kr]s _۲ d ^۱ ۱s _۲ P _۱ اندیم	۴۹ ۱۱۴.۸۲ ۳ ۲۰۰۰ ۱۰۴.۲ ۷.۴۱ [Kr]s _۲ d ^۱ ۱s _۲ P _۱ اندیم
Tl	۸۱ ۲۰۹.۴۷ ۳.۱ ۱۴۸۷ ۳۰۳ ۱۱.۸۵ [Xe]f _۱ f _۱ d ^۱ ۱s _۲ P _۱ تلیم	۸۱ ۲۰۹.۴۷ ۳.۱ ۱۴۸۷ ۳۰۳ ۱۱.۸۵ [Xe]f _۱ f _۱ d ^۱ ۱s _۲ P _۱ تلیم

راهنمای شکل (۱۲-۱) در آغاز این فصل داده شده است.

الیاف بور را در مواد پلاستیکی قرار می‌دهند که مقاومت آنرا حتی از فولاد بیشتر می‌کند و بمراتب از آلومینیم سبکتر است و این مواد اخیراً در ساختن بدنه هواپیما و یا سفینه‌های فضایی به کار برده می‌شود.



cryolite (a)



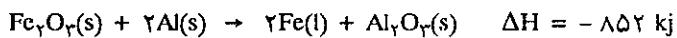
bauxite (b)

دو نمونه سنگ معدن آلومینیم (a) کربولیت (b) بوكسیت

(b) آلومینیم:

آلومینیم فراوانترین عنصر پوسته خارجی زمین است. با وجود این غلظت آن در غالب سنگهای معدن پایین است. منبع صنعتی استخراج آن سنگ معدن بوكسیت (Bauxite) می‌باشد که اکسید آپیوشیده ناخالصی است. آلومین خالص (Al_2O_3) از بوكسیت به دست می‌آید که سپس آنرا در کربولیت (Na_3AlF_6) مذاب حل کرده و بالاخره به حالت مذاب کترولیز می‌نمایند. چگونگی الكترولیز آن در معلومات عمومی فصل نهم بیان شد. برای کاهش آلومینیم $\text{Al} \rightarrow \text{Al}^{3+} + 3e^-$ جریان برق ۱ آمپر در مدت ۸۰ ساعت یک مول (یعنی ۲۷ گرم) آلومینیم فلزی تولید می‌کند و این تقریباً معادل با وزن یک قوطی کوکاکولا یا آب میوه می‌باشد. سه الكترون جذب شده در هر اتم سبب افزایش قیمت صنعتی تهیه این فلز است، بنابراین جمع آوری قوطی‌های فلزی آب میوه و کوکاکولا به صرف‌قیمت باشد و در آمریکا این قوطی‌ها را جمع آوری کرده و دوباره برای به دست آوردن آلومینیم ذوب می‌کنند. آلومینیم فلزی است بسیار سبک، مقاوم و رسانای بسیار خوب. با وجود آنکه پتانسیل اکسایش آن $-1/66 = -0.4$ ولت است و قاعده‌تاً می‌باشد به سهولت تبدیل به کاتیون شود ولی به علت تشکیل قشر نازکی از اکسید بر روی آن، عمل خوردگی (Corrosion) آن ناچیز است. برای افزایش مقاومت آن در مقابل خوردگی فلز را مدتی در آند سلول الكترولیز قرار می‌دهند نام فراورده آین شیوه در صنعت آلومینیم آندیزه است. در ضمن این عمل می‌توان در محلول الكترولیز در محیط سولفوریکی رقیق مواد معدنی رنگی نیز اضافه کرد و بدین ترتیب آلومینیم آندیزه با رنگهای سطحی گوناگون مثلثاً به رنگ برنز یا قهوه‌ای و یانقه‌ای به دست می‌آورند. معمولاً ارزش تجاری این فراوردها از آلومینیم معمولی بیشتر است.

به علت سبکی و مقاومت در قبال خوردگی و بخصوص فراوانی آن در طبیعت، آلومینیم در صنعت مصرف بسیار دارد و انواع الیاژهای آن با فلزاتی از قبیل مس و سیلیسیم در کارهای ساختمانی و همچنین به علت رسانایی الكتریکی آن در سیمهای ناقل الكتریسیته با فشار قوی مصرف می‌شود. خاصیت دیگر آن متکی بر گرمایشی بیش از حد آن در مقابل اکسید فلزات دیگر منجمله آهن است که برای تولید آهن مذاب از آن استفاده می‌شود. نام این پدیده آلومینوترمی است که برای جوش دادن خطوط راه آهن به هم و یا اتصال لوله‌های بسیار بزرگ آهنی مورد استفاده قرار می‌گیرد.

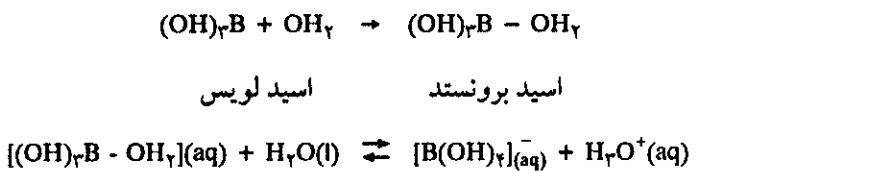


c) اکسیدهای گروه IIIA

بور غیرفلز است و عملاً اکسیدهای آن خاصیت اسیدی دارند. همسایه بلافصله بور آلومینیم است که اکسیدهایش خاصیت آمفوتری دارند. اکسید این فلزات اهمیت فراوان دارد چون ماده اولیه تهیه فلزات این گروه می‌باشد.

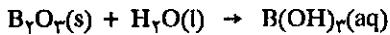
بوریک اسید H_3BO_4 از انحلال سنگ معدن بوراکس در سولفوریک اسید به دست می‌آید. بلور سفید جامدی است که در ۱۷۱ درجه سانتیگراد ذوب می‌شود. مولکول

$\text{B}(\text{OH})_3$ با جذب زوج الکترون آزاد مولکول آب، مانند اسید لویس عمل می‌کند، کمپلکس به وجود آمده اسید برونسنستد می‌باشد.



بوریک اسید مانع از پیشرفت شعله در مواد سلولزی بخصوص در کاغذها می‌شود. برای پایین آوردن خطر آتش‌سوزی مقدار ۵ درصد بوریک اسید در خمیر کاغذها و یا در مواد عایق حرارتی منازل اضافه می‌شود.

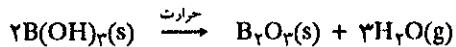
قاعدتاً اکسید غیر فلزات را انیدرید اسید مربوطه می‌نامند. مثلاً SO_2 انیدرید سولفورو (یا گوگرد تری اسید) و SO_3 انیدرید سولفوریک (یا گوگرد دیوکسید) و یا CO انیدرید فرمیک و CO_2 انیدرید کربنیک (یا کربن دیوکسید) است. غالباً انیدریدها را از گرم کردن اسیدهای اکسیژن‌دار (اکس اسیدها) به دست می‌آورند. آبدار کردن انیدریدها با آب، اسید مربوطه را به دست می‌دهد.



واکنش اسیدی، بوریک اسید در آب به صورت:



اگر این اسید را حرارت دهیم مبدل به انیدرید آن یعنی B_2O_3 می‌شود.



این واکنش در 450°C درجه سانتیگراد انجام می‌گیرد، لذا در موقع جوش دادن فلزات برای تمیز کردن سطح محل جوش از بوریک اسید به عنوان ذوب کننده استفاده می‌شود.

(d) اکسیدهای آلومینیم:

آلومین خالص Al_2O_3 از برکسیت به روش بایر (Bayer) به دست می‌آید. برکسیت ناخالص را در محلول آبی با سدیم هیدروکسید ترکیب کرده آلومن و سیلیس با خاصیت آمفوتری خود در آن حل می‌شوند و حال آنکه ناخالصیهای دیگر از قبیل نمکهای آهن به صورت گل قرمز رنگ ته نشین می‌شوند. سپس با عبور گاز CO_2 محلول را بتدریج اسیدی نموده تا غلظت یون OH^- در محلول کاهش یابد که در این حالت تجزیه یونهای آلومنیات شروع می‌شود و حال آنکه سیلیکاتها به صورت محلول باقی می‌مانند.



هیدروکسید خشی آلومنیم رسوب کرده که پس از صاف و خشک کردن در 1200°C درجه سانتیگراد تبدیل به آلومن خالص می‌شود. آلومن به صورت جامد آلوتروپهای بلوری مختلف دارد. در شکل «ی» آن ماده بسیار سختی به رنگ بنفش تیره است که به عنوان سبماده مصرف می‌شود. شکل لژگالی کمتری داشته و فعالیت شیمیایی آن بیشتر است و

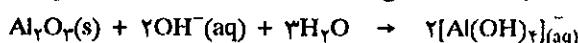
جادب آب می‌باشد و در کروماتوگرافی از آن استفاده می‌شود. انواع ناخالص آلومین به عنوان سنگ‌های قیمتی در جواهرسازی مصرف می‌شود. همراه با یون Cr^{3+} به عنوان یاقوت یا لعل، با یون Fe^{3+} و Ti^{4+} به عنوان یاقوت کبد (لاجوردی) و با یون Fe^{3+} به نام زبرجد یا یاقوت زرد معروف است.

(e) آلون‌ها یا آلومینات‌ها:
یکی از نمکهای مهم حاصله از تأثیر سولفوریک اسید بر روی آلومین، آلومینیم سولفات است.

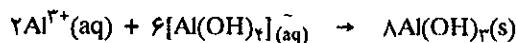


آلومینیم سولفات یا آلون را در صنعت کاغذسازی برای منعقد کردن الیاف سلولز و تبدیل آن به سطحی سخت و غیرقابل نفوذ به کار می‌برند. آلون واقعی که نام آلومینیم از آن گرفته شده است سولفاتی است به فرمول $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ و $\text{Al}^{3+}(\text{SO}_4^{2-})_2 \cdot \text{M}^+(\text{M}^+)$ که گاهی همراه با پتاسیم و گاهی همراه با یون آمونیم است $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ و $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$.

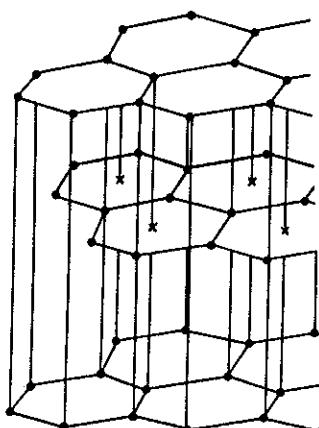
آلومین در شکل آلوتروپی محلول در قلیاها می‌باشد و محلول آلومینات تولید می‌کند.



یکی از مصارف صنعتی مهم آلومینات سدیم همراه با آلومینیم سولفات تخلیص آبهای صنعتی است. کاتیون اسید آلومینیم Al^{3+} که تفکیک شده از سولفات آن است، آلومینیم هیدروکسید را از آلومینات رسوب می‌دهد.



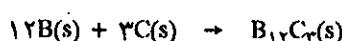
این هیدروکسید حجیم و ژلاتینی ناخالصیهای موجود در آب را به خود جذب کرده و در روی صافی باقی می‌ماند و آب نسبتاً خالص از صافی رد می‌شود.



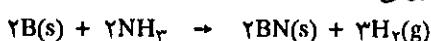
ساختمان بلورین بورنیترید

(f) ترکیبات مهم دیگر گروه IIIA:
۱. بورکاربید و نیترید: موقعی که عنصر بور را در درجات حرارت بالا با کربن حرارت

دهیم بورکاربید به فرمول B_{12}C_3 تولید می‌شود که جسم جامد بسیار سختی است با نقطه ذوب بالا:



ساختمان بلورین آن شبیه B_{12} است که کربن فضاهای خالی قابل دسترس را اشغال نموده است. اگر عنصر بور را تا رنگ سفید در حضور آمونیاک حرارت دهیم بور نیترید تشکیل می‌شود (BN) که پودر سفیدی شبیه گلوله‌های برفی است.



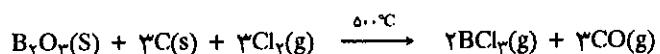
آرایش بلورین آن شبیه گرافیت با سطوح شش وجهی که یک در میان اتم بور (B) و اتم ازت (N) در آن قرار گرفته‌اند و سطوح پی در پی بر روی یکدیگر به صورت لغزان قرار دارند.

بر خلاف گرافیت BN سفید رنگ و رسانایی الکتریکی ندارد، در تحت فشار بسیار زیاد مبدل به بلور بسیار سختی شبیه الماس می‌شود که نام آن در صنعت Borazon می‌باشد.

۲. هالیدهای بور: هالیدهای بور به وسیله سنتز مستقیم حاصل می‌شود. عنصر بور را در دمای بالا با هالوژنها ترکیب می‌کنند و یا از اثر هالوژنها بر روی اکسید بور به دست می‌آورند. مهمترین هالید بور BF_3 است که در صنعت به عنوان کاتالیزور کاربرد دارد. BF_3 را از ترکیب بوریک اسید با کلسیم فلوراید در حضور سولفوریک اسید تهیه می‌کنند.



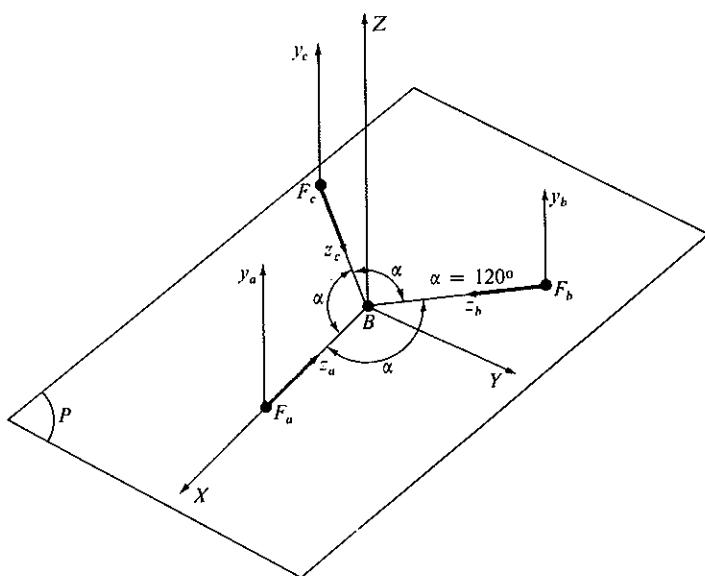
بور تری‌کلرید را در صنعت از اثر گاز کلر در حضور کربن بر روی اکسید بور تولید می‌کنند



در تمام هالیدهایش بور آرایش هشت‌تایی کامل ندارد و این ترکیبات مولکولهای مسطح مثلثی دارند که در آنها اوربیتال $2p$ خالی، عمود بر صفحه مولکولها است، و این اوربیتال خالی سبب شده که هالیدهای بور اسید لویس قوی باشند. بهمین دلیل در صنعت بور تری‌کلرید و تری‌فلوراید به عنوان کاتالیزور مصرف می‌شوند.

: BF_3 (g) ساختار

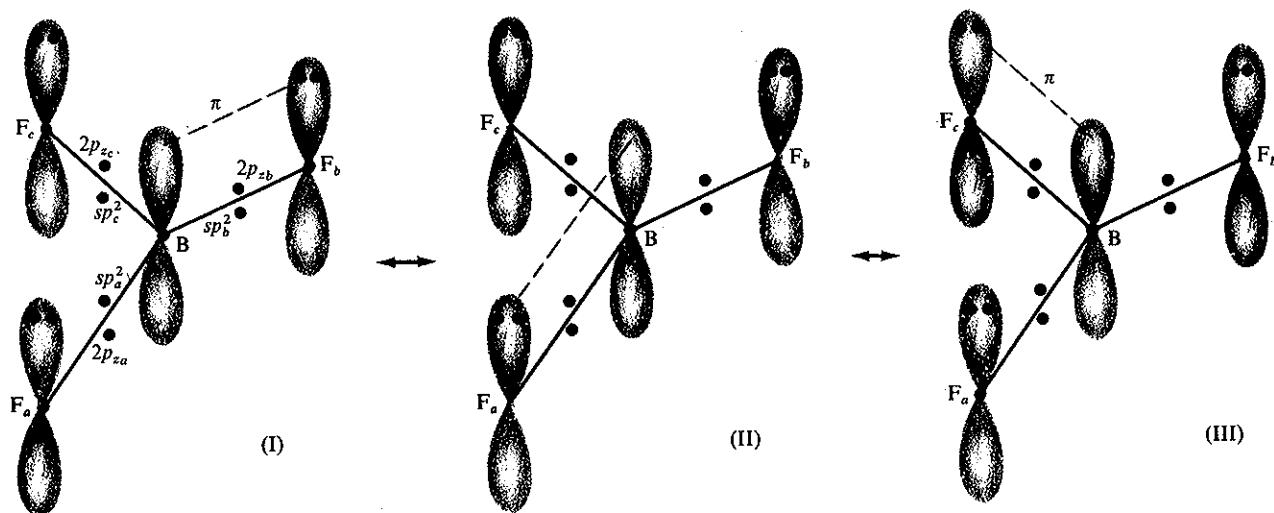
ساختار الکترونی مولکول BF_3 مثال بسیار جالبی برای توجیه نظریه اوربیتالهای مولکولی است و لازم است با دقت مورد مطالعه قرار گیرد. مولکول BF_3 آرایش صفحه‌ای متقارن دارد. اتمهای فلورور با فاصله‌های کاملاً مساوی $1/291^\circ\text{A}$ در رئوس یک مثلث متساوی الاضلاع قرار دارند که اتم بور در مرکز آن و با زاویه 120° درجه از هر دو اتم فلور قرار گرفته‌اند شکل (۱۲-۹).



شکل (۱۲-۹) وضعیت اتمهای فلورور نسبت به اتم بور در مولکول BF_3 واقع در صفحه

در مولکولهای AlCl_3 ، BCl_3 ، AlF_3 ، BF_3 شش الکترون در اوربیتالهای σ پیوندی

σ_x , σ_y , σ_z قرار دارند. ۲ الکترون اوربیتال π_2 یک پیوند π را تشکیل می‌دهد. انرژی این پیوندها معادل با 644 kJ/mol است. در نظریه پیوند الکترونهای ظرفیتی، از اختلاط سه اوربیتال $2p_x$, $2p_y$ و $2s$ بور، سه اوربیتال هیبریدی SP^2 کاملاً مشابه به وجود می‌آید که زاویای آن همانگونه که در شکل (۱۲-۹) نمایش داده شده سطحی و 120° درجه است. آرایش این اوربیتالها در شکل (۱۲-۱۰) داده شده و رابطه اوربیتال π با سه اتم فلوئور مشخص شده است.

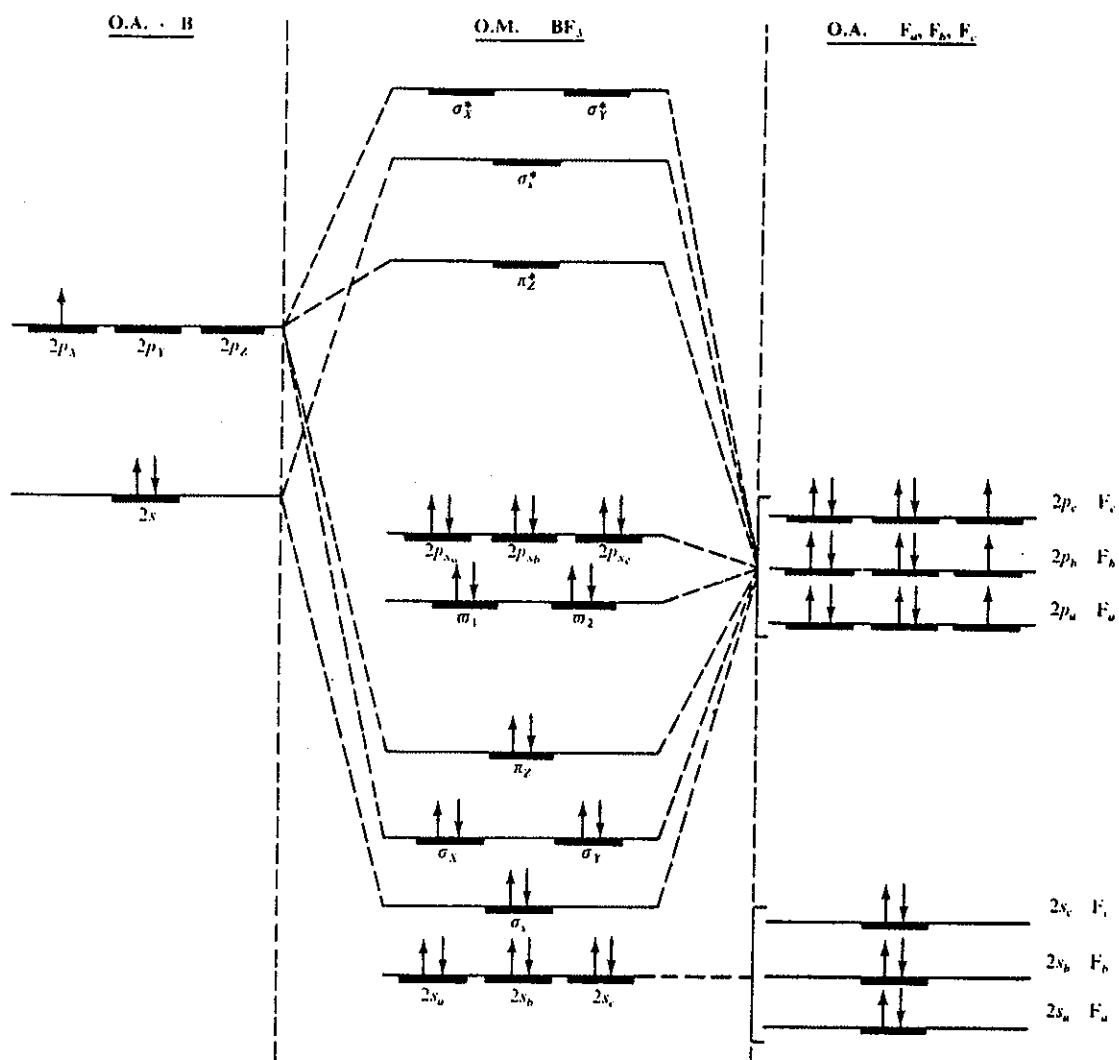


شکل (۱۲-۱۰) آرایش BF_3 بنای نظریه پیوند الکترونهای ظرفیتی در این شکل الکترونهای غیرپیوندی داده نشده است.

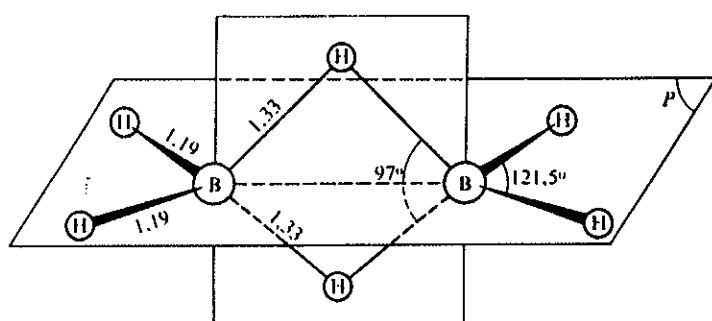
ترازهای انرژی اوربیتالهای پیوند و غیرپیوندی نسبت به اوربیتالهای اتمی عناصر متتشکله در شکل (۱۲-۱۱) داده شده است.

همین آرایش صفحه‌ای در ترکیبات گروه IIIA (Tp, In, Ga, Ap) و IVB (Al, Ti, V, Cr) دیده می‌شود و نیز در مولکولهای اکسیژن‌دار نظیر SO_2 , CO_3^{2-} , NO_3^- و BO_3^{2-} مشاهده می‌شود. در مولکول $Al(CH_3)_3$ و $B(CH_3)_3$ (Al-C) (B-C) یا (Al-C) (B-C) پیوند (Al-C) (B-C) نیز ساختار مثلثی واقع در صفحه به همین صورت تشکیل یافته است. در وضعیت عمود بر این صفحه آرایش چهار وجهی منظم $H - C - H$ در اطراف هر اتم کریں به وجود آمده است.

در ترکیبات BH_3 و BCl_3 و BF_3 در حالت گازی مولکول حالت دیمر پیدا می‌کند یعنی به صورت B_2H_6 , B_2Cl_6 , B_2F_6 , B_2 تبدیل می‌شود. کوثرودیناسیون اتمهای هیدروژن یا کلر یا فلوئور در اطراف اتم بور چهار وجهی غیر منظم می‌باشد. شکل (۱۲-۱۲) آرایش مولکول BF_3 را نمایش می‌دهد در این شکل می‌توان به جای اتمهای هیدروژن اتمهای هالوژن را قرار داد و نیز بجای اتم بور می‌توان آلمینیم را قرار داد.



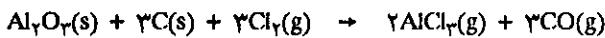
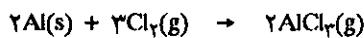
شکل (۱۲-۱۱) ترازهای انرژی اوربیتالهای فلورور (O.A.F) و بور (O.A.B) و اوربیتالهای مولکولی (BF₃). همانطور که مشاهده می شود اوربیتالهای 2s اتمهای فلورور در پیوند شرک نکرده و اوربیتالهای هیبریدی آنام بور با اوربیتالهای 2p اتمهای فلورور سه پیوند مساوی σ و بک پیوند π به وجود می آورند. پیوند اخیر به صورت رزونانس، سه وضعیت مختلف نشان داده شده در شکل (۱۲-۱۰) (I)، (II) و (III) را اشغال می کند.



شکل (۱۲-۱۲) آرایش مولکول دی بوران (B₂H₆). ترکیبات هالوژنه بور و یا آلمینیم در حالت گازی چنین آرایشی دارند.

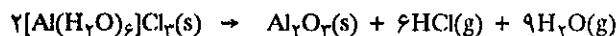
(h) ترکیبات هالوژنه آلومینیم:

آلومینیم کلرید نیز کاتالیزور پراهمیتی در صنعت است و آنرا از اثر مستقیم کلر بر روی آلومینیم و یا اثر کلر بر روی آلومین در حضور کربن تهیه می‌کنند.



آلومینیم کلرید نوعی جامد یونی است که در آن کاتیونهای Al^{3+} به وسیله ۶ آنیون Cl^- احاطه شده‌اند. بلورهای آلومینیم کلرید در ۱۹۲ درجه سانتیگراد تصعید می‌شوند و بخارات حاصل به صورت Al_2Cl_6 است. این مولکول نیز نظیر دی‌بران دیمری متشكل از دو مولکول کاملاً مشابه دارد. در آلومینیم برومید یا یدید به علت اینکه مولکولها قطبی تر از کلرید هستند حتی در حالت جامد مولکول به صورت دیمر است و در حالت گازی نیز دیگر آنها پایدارتر است.

واکنش آلومینیم کلرید با آب بسیار گرمزا و حرارت زیاد تولید می‌کند. موقعی که آلومینیم کلرید در هوای مرطوب قرار دارد بخارات هیدروکلریک اسید از آن برآمی خیزد. معمولاً آلومینیم کلرید ۶ آبه در صنعت تهیه می‌کنند. $\text{AlCl}_3 + 6\text{H}_2\text{O}$. نمک رنگی یون $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ از انحلال آلومین در هیدروکلریک اسید غلیظ بدست می‌آید. از این نمک به عنوان کشنده باکتری و بوزدایی استفاده می‌شود. موقعی که بدن عرق می‌کند باکتریها رشد سریع دارند و تکثیر آنها همراه با بوی تعفن است، لذا این نمک مانع از رشد باکتریها می‌شود. با گرم کردن نمک ۶ آبه آلومینیم کلرید خشک به دست نخواهد آمد زیرا پیوند $\text{O}-\text{Al}-\text{Cl}$ بسیار محکمتر از اتصال $\text{O}-\text{Al}-\text{Cl}$ است.



(i) هیدریدها:

همانطور که قبل آگفته شد ترکیبات دوتایی بور هیدرید را دی بران B_2H_6 می‌گویند و ترکیبات پیچیده ترتادکابوران $\text{B}_{14}\text{H}_{14}$ شناخته شده است. شکل آنیونی این ترکیبات نیز شناخته شده است که از همه مهمتر BH_4^- است که به صورت سدیم بور و هیدرید به فرمول NaBH_4 جامد بلورین سفید رنگ است و از اثر سدیم هیدرید بر روی بور کلرید تهیه می‌شود.



در صنعت این ترکیب را از انحلال بوراکس در سدیم فلزی مذاب و هیدروژن در حضور سیلیس در ۵۰۰ درجه سانتیگراد تهیه می‌کنند. فراورده نهایی از انحلال مخلوط در آمونیاک مایع به دست می‌آید.

BH_4^- کاهنده بسیار قوی است که در محیط قلیایی شدید ($\text{PH}=14$) نیمه واکنش آن به صورت

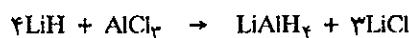


$$\epsilon = -1/24 \text{ v}$$

بنابراین پتانسیل واکنش راست به چه معادل با $1/24$ ولت که به مراتب بیشتر از مثلاً

پتانسیل زوج Ni^{2+}/Ni با پتانسیل نرمال $= -0.237$ است. از این خاصیت در صنعت برای آب فلزکاری به طریق شیمیایی استفاده می‌شود، بخصوص در مواردی که جسم مورد نظر رسانایی الکتریکی ندارد و نمی‌توان بهوسیله الکتروولیز آن را آب فلز داد به کار برده می‌شود. اشیاء پلاستیکی از قبیل دکمه‌های رادیو و یا بسیاری از وسایل پلاستیکی با ظاهر فلزی از این طریق آب فلزکاری می‌شوند.

آلومینیم هیدرید: ترکیب مهم هیدروژن و آلومینیم، لیتیم آلومینیم هیدرید LiAlH_4 است که جسم جامد سفید رنگی است و از اثر لیتیم هیدرید بر آلومینیم کلرید به دست می‌آید.



این ترکیب نیز به عنوان کاهنده قوی به کار برده می‌شود.

(ب) عناصر گروه IVA

همانطور که قبل گفته شد عناصر سرسترون متفاوت از مابقی عناصر گروه می‌باشد و این تفاوت را در مورد گروههای قبلی عملً دریافتیم. در مورد کربن این اختلاف شدیدتر و بسیار محسوس است. برخی از این اختلافات مربوط به تعدد پیوندهای دو گانه $\text{C}=\text{C}$ و $\text{C}=\text{O}$ و حال آنکه این گونه پیوندها در مورد Si وجود ندارند. کربن دیوکسید CO_2 گازی است پایدار و در بازدم عمل تنفسی موجود دارد و گیاهان آرا جذب می‌نمایند و حال آنکه سیلیسیم دیوکسید (سیلیس) متشكل از $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ است و جامد معدنی است که در زیر پای ما پوسته سطحی زمین را تشکیل می‌دهد.

ساختار الکترونی برای تمام گروه به صورت ns^2np^2 است و چهار الکترون ظرفیتی تقریباً وضعیت مشابه برای ایجاد پیوند دارند. کربن و سیلیسیم تمايل بیشتر به تشکیل ۴ پیوند کووالانسی دارند ولی در عناصر دیگر بر حسب افزایش عدد اتمی اختلاف در انرژی اوربیتالهای s و p ظاهر می‌شود و الکترونهای s تمايل کمتری برای تشکیل پیوند از خود نشان می‌دهند.

	IVA	IVA
C	120.111 $= 2,2$ ۴۸۳۰ ۳۷۲۷۸ ۲.۲۹ $\text{[Ar]} \text{rs}^2 \text{rp}^2$ کربن	120.111 $= 2,2$ ۴۸۳۰ ۳۷۲۷۸ ۲.۲۹ $\text{[Ar]} \text{rs}^2 \text{rp}^2$ کربن
Si	14 ۲۸۰۸۹ ۲۶۸۰ ۱۴۱۰ ۱.۲۳ $\text{[Ne]} \text{rs}^2 \text{rp}^2$ سیلیسیم	14 ۲۸۰۸۹ ۲۶۸۰ ۱۴۱۰ ۱.۲۳ $\text{[Ne]} \text{rs}^2 \text{rp}^2$ سیلیسیم
Ge	22 ۲۸۰۹ ۲۶۸۰ ۹۳۷.۴ ۵.۲۲ $\text{[Ar]} \text{rd}^1 \text{rs}^2 \text{rp}^2$ زرماتنیم	22 ۲۸۰۹ ۲۶۸۰ ۹۳۷.۴ ۵.۲۲ $\text{[Ar]} \text{rd}^1 \text{rs}^2 \text{rp}^2$ زرماتنیم
Sn	50 ۱۱۸.۹۹ ۴.۱۲ ۲۲۲۰ ۲۳۱.۹ ۷.۳۰ $\text{[Kr]} \text{fd}^1 \text{rs}^1 \text{sp}^2$ قلع	50 ۱۱۸.۹۹ ۴.۱۲ ۲۲۲۰ ۲۳۱.۹ ۷.۳۰ $\text{[Kr]} \text{fd}^1 \text{rs}^1 \text{sp}^2$ قلع
Pb	82 ۲۰۷.۱۹ ۴.۱۲ ۱۷۲۵ ۳۲۷۷.۴ ۱۱.۴ $\text{[Xe]} \text{ff}^1 \text{fd}^1 \text{rs}^2 \text{sp}^2$ سرپ	82 ۲۰۷.۱۹ ۴.۱۲ ۱۷۲۵ ۳۲۷۷.۴ ۱۱.۴ $\text{[Xe]} \text{ff}^1 \text{fd}^1 \text{rs}^2 \text{sp}^2$ سرپ

(ii) کربن:
کربن اولین عنصر گروه IVA با آرایش الکترونی $2s^2 2p^2$ است، تعداد ترکیبات شیمیایی کربن آنقدر زیاد و با اهمیت است که بخش مهمی از شیمی را به نام شیمی آلی به خود اختصاص داده است. در قرن گذشته (۱۸۸۰ میلادی) بیش از ۱۲۰۰ ترکیبات آلی از کربن می‌شناختند. در اوایل قرن بیست (۱۹۰۰) تعداد ترکیبات مختلف طبیعی یا سنتزی کربن به ۱۵۰۰۰ و در سال ۱۹۴۰ به نیم میلیون و بالاخره در سال ۱۹۶۵ به یک میلیون رسیده بود. در زمان نشر این کتاب سال (۱۹۹۸) تعداد ترکیبات کربن سنتزی و یا طبیعی از ۶ میلیون تجاوز می‌کند و این عدد هر روز به صورت تابع نمایی افزایش می‌باید و جالب است عدد فوق را با تعداد کل ترکیبات ۹۱ مقایسه کرد. تعداد ترکیبات معدنی کلیه عناصر بجز کربن از ۲۰ هزار تجاوز نمی‌کند و امروزه نادر است که ترکیب جدیدی از این عناصر کشف و یا سنتز شود.

در ۶ میلیون ترکیب شناخته شده از کربن هیچ کدام شامل یون C^{2+} نیست بلکه به طور کلی می‌توان گفت که در تمام این ترکیبات کم و بیش اتم کربن در حالت تحریکی آرایش

راهنما در شکل (۱۲-۱) در آغاز این فصل داده شده است.

C^{4-} را دارد و اما در برخی از ترکیبات معدنی کربن را به صورت Be_2C می‌توان در نظر گرفت Al_4C_3 و یا $\text{X}-\text{X}-\text{X}-\text{X}$ عبارتست از:

به طور کلی کربن پیوندهای کووالانسی تشکیل می‌دهد که غالباً منجر به تشکیل زنجیرهای بسیار طویل بازی باسته می‌شود که در آنها پیوندهای ساده یا دوگانه و یا سه‌گانه و گاهی نیز حتی با $1/5$ پیوند مثلاً در بتزن به حالت رزونانس وجود دارد. تنها سیلیسیم و گوگرد قادر به تشکیل پیوند بین دو اتم اصلی شبیه $(-\text{C}-\text{C}-)$ هستند ولی ترکیبات آنها غالباً ناپایدارتر از ترکیبات کربن است. انرژی متوسط پیوند این سه عنصر برای تشکیل زنجیرهایی از قبیل $-\text{X}-\text{X}-\text{X}-\text{X}-$ عبارتست از:

$$\epsilon(\text{C}-\text{C}) = 360 \text{ KJ/mol}$$

$$\epsilon(\text{Si}-\text{Si}) = 176 \text{ kJ/mol}$$

$$\epsilon(\text{S}-\text{S}) = 213/5 \text{ kJ/mol}$$

کربن طبیعی دارای دو ایزوتوپ C^{12} و C^{13} است که فراوانی نسبی آنها به ترتیب $98/89$ و $11/0$ درصد است و اما در طبیعت ایزوتوپ پرتوزا C^{14} نیز وجود دارد که در طبقات بالای جو از اثر نوترونها بروی ازت تولید می‌شود.



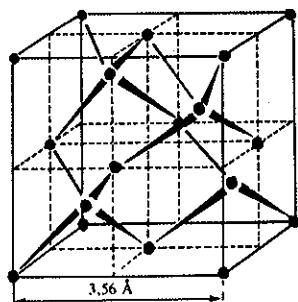
نیمه عمر این کربن پرتوزا 5568 سال است و با انتشار پرتو β^- تبدیل به ازت می‌شود.



در ترکیبات موجودات زنده و گیاهان این ایزوتوپ با کربن پایدار در حالت تعادل است و نسبت تعادلی آنها $\text{C}^{12}/\text{C}^{13} = 10^{-12}$ و ثابت می‌باشد. ولی اگر موجود زنده یا گیاه با طبیعت قطع رابطه کند این نسبت به علت تجزیه C^{14} در طی زمان کاهش خواهد یافت (مثلاً بعد از مرگ موجود زنده یا نبات). از این خاصیت برای تعیین عمر اشیاء چوبی یا جسد انسان یا حیوان که از 10 تا 100 هزار سال پیش تاکنون می‌زیسته‌اند با دقت ده درصد می‌توان استفاده کرد.

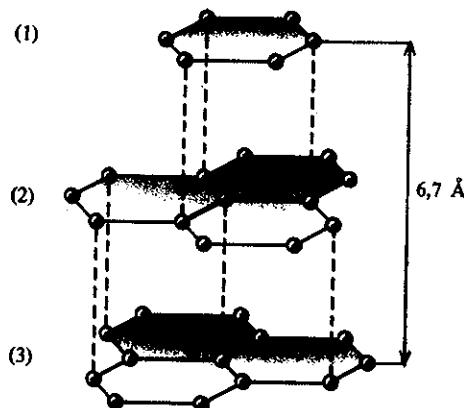
در فصل سوم راجع به آرایش چند شکلیهای کربن الماس و گرافیت صحبت شد. در الماس هر اتم کربن به چهار اتم دیگر با پیوند σ بین $\text{C}-\text{C}$ متصل شده‌اند و آرایش آن چهار وجهی منظم است. الماس سخت‌ترین بلوری است که تا حال شناخته شده کاملاً عایق الکتریسیته است ولی بر عکس رسانای بسیار خوبی برای حرارت می‌باشد. رسانایی حرارتی آن 5 برابر مس است. این دو خاصیت امکان ساختن بهترین سمباده را به الماس داده چون از یک سو از همه اجسام سخت‌تر و از سوی دیگر حرارت ایجاد شده در اثر سایش را سریعاً دفع می‌کند.

در گرافیت اتمهای کربن در صفحه به صورت σ و وجهی منظم با یکدیگر اتصال دارند. طول پیوند معادل با $1/420\text{A}$ بین هر دو اتم کربن است. صفحات اتمها با فاصله $3/40\text{A}$ به وسیله نیروهای بین مولکولی (Vanderwaals) در روی یکدیگر قرار گرفته‌اند، این نیرو بسیار ضعیف است و صفحات بر روی یکدیگر لغزنده‌گی دارند ولی هرگز وضعیت اتمها در دو



آرایش درونی الماس. هر اتم کربن به وسیله اتصال $\text{C}-\text{C}$ به چهار اتم کربن دیگر در رشته‌ی سکونت یک چهار وجهی منظم متصل می‌باشد.

صفحه منطبق برهم و مشابه نخواهد بود بلکه با صفحه سوم یکسان می‌باشد. در شکل (۱۲-۱۳) وضعیت قرارگرفتن صفحات را بر روی یکدیگر مشخص نموده‌ایم.



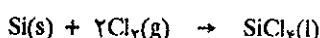
شکل (۱۲-۱۳) آرایش فضایی گرافیت صفحات (۱) و (۳) وضعیت مشابه به هم دارند که با فاصله ۶/۷ آنگstrom از هم قرارگرفته‌اند. صفحه (۲) متفاوت از آنها و مشابه صفحه (۴) است که در شکل رسم نشده است.

(b) سیلیسیم

سیلیسیم به مقدار بسیار زیاد به صورت سیلیکات‌ها سخه‌ها و به صورت سیلیسیم SiO_2 ماسه‌های روی کره زمین را تشکیل می‌دهد. سیلیسیم خالص را از کاهش کوارتزیت نوعی کوارتز دانه دانه (گرانوله) مذاب در حضور کربن تهیه می‌کنند:



فراورده ناخالص را به سیلیله کلر تبدیل به سیلیسیم تراکلرید نموده



که بعد از تقطیر آنرا به کمک هیدروژن کاهیده سیلیسیم خالص به دست می‌آید. کاربرد آن بخصوص برای تهیه نیمه رساناها (ترانزیستور) است و برای این کار لازم است که عمل تخلیص با دقت بیشتر و در چندین مرحله پی در پی انجام گیرد تا مقدار ناخالصی موجود در آن از هزارم PPM هم کمتر باشد (یعنی کمتر از یک اتم ناخالصی در مقابل یک میلیارد اتم سیلیسیم) یکی از روش‌ها عبارتست از بیرون کشیدن یک تک بلور از مرکز سیلیسیم مذاب که به تدریج در حین کشش درشت تر می‌شود.

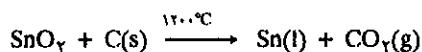


نمونه‌ای از بلور کوارتز

(c) ژرمینیم، قلع و سرب:

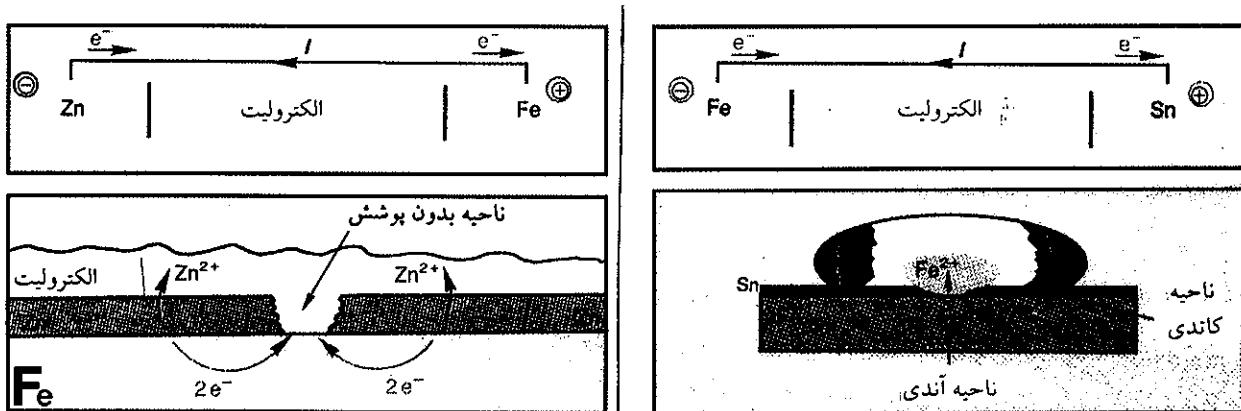
ژرمینیم در خاکستر دودکش کارخانه‌های استخراج روی به صورت ناخالص وجود دارد. در بیست سال اخیر کاربرد ژرمینیم در صنعت نیمه رساناها و ساختن ترانزیستورها اهمیت فراوانی به این عنصر داده است. سرب و قلع به سادگی از سنگ معدن استخراج می‌شوند و به همین دلیل جزو اولین فلزاتی است که انسانهای اولیه شناخته‌اند. سنگ معدن قلع کاسیتیریت (SnO_2) نام دارد که به سادگی در حضور کربن

در ۱۲۰ درجه سانتیگراد کاهش یافته و فلز به صورت مایع در ته ظرف باقی می‌ماند.



با وجود آنکه این روش بسیار ساده است ولی آهن که به صورت ناخالصی در سنگ معدن وجود دارد همراه قلع استخراج می‌شود و جدا کردن آن بدون آنکه قلع دوباره اکسید شود دشوار می‌باشد. واکنش اکسایش آهن در حضور قلع واکنش تعادلی است و باید در قلع مذاب اکسیژن وارد نمود و مجموعه را شدیداً بهم زد تا آهن اکسید شود و در همان حال اتمهای قلع اکسید شده در تماس با اتمهای آهن اکسید نشده کاهش می‌یابند.

قلع در مقابل خوردگی (Corrosion) بسیار مقاوم است و با توجه به اینکه از آهن و یا فلزات دیگر گرانتر است لذا از آن برای گالوانیزه کردن (سفیدگری) وسائل آهنهای مسی استفاده می‌شود. ۴۰ درصد تولید قلع به همین منظور به کار برده می‌شود. با وجود این چون پتانسیل زوج Sn^{2+}/Sn برابر با -0.147V و در بالای آهن قرار دارد (پتانسیل زوج Fe^{2+}/Fe برابر با -0.44V است) اگر قشر سطح قلع از بین رود پیلی از آهن و قلع درست می‌شود و آهن الکترون از دست داده و اکسید می‌شود. شکل (۱۲-۱۴) خوردگی آهن در ناحیه آندی و آسیب‌پذیری آهن را نمایش می‌دهد.



شکل (۱۲-۱۵) مکانیسم خوردگی در پوششی از روی بر روی آهن. در این مورد پوشش روی به تدریج خود می‌شود ولی آهن سالم باقی می‌ماند.

شکل (۱۲-۱۴) آهن پوشیده شده از قلع اگر در نقطه‌ای فاقد قلع باشد به صورت پیلی منشکل از آند آهنهای و کاند قلع در می‌آید و خوردگی آهن شدید می‌شود.

امروزه بجای قلع بیشتر از روی استفاده می‌شود. پوشش روی هم اگر از بین رفته باشد روی (Zn) خود به صورت آند در آمده و اکسید می‌شود شکل (۱۲-۱۵) مکانیسم خوردگی را نمایش می‌دهد.

سنگ معدن سرب گالن (PbS) است. برای استخراج سرب از آن باید گالن را در هوا پخته کرد تا تبدیل به اکسید شود که بعداً آنرا در حضور زغال سنگ احیا کرده فلز خالص به دست می‌آورند.

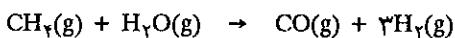
یکی از خواص بسیار مهم سرب مقاومت آن در مقابل عوامل شیمیایی است و از این خاصیت در صنعت حداکثر استفاده می‌شود. عدم فعالیت شیمیایی آن در شرایط عادی به دلیل تشکیل قشر اکسید یا سولفات و یا کلرید بر روی سطح آن است و همین خاصیت

امکان حمل و نقل محلولهای سولفوریک اسید غلیظ را در ظروف سربی به دست می‌دهد. ولی نیتریک اسید بر روی آن اثر دارد و نیترات محلول سرب تولید می‌کند. یکی دیگر از خواص فیزیکی مهم سرب وزن مخصوص بسیار زیاد آن است که از یک سو به عنوان محافظ در مقابل پرتوهای مواد پرتوزا به کاربرده می‌شود، زیرا تعداد الکترونهای آن در واحد حجم بیشتر از سایر عناصر است و پرتوهای پرانرژی منتشره از مواد پرتوزا در موقع عبور از آن با اصابت به الکترونها انرژی خود را از دست می‌دهند، از سوی دیگر به عنوان عایق صوتی در کارهای ساختمانی به کاربرده می‌شود در این حال نیز اتمهای سنگین سرب به آهستگی نوسان می‌کنند و بنابراین امواج صوتی به سختی از آن عبور می‌کنند. در نیروگاههای اتمی سرب را یا به صورت پوشش فلزی و یا همراه با بتون آرمه اسکلت خارجی نیروگاهها را تشکیل می‌دهد. شیشه‌های سرب‌دار نیز به منظور محافظت از پرتوهای مواد پرتوزا کاربرد دارند.

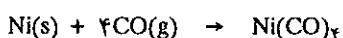
(d) اکسیدهای گروه IVA

کربن اکسیدهای متعددی تشکیل می‌دهد که از همه مهمتر کربن مناکسید CO و کربن دیوکسید CO_2 است که به صورت گاز می‌باشند و حال آنکه سیلیسیم اکسید جامد است.

۱) کربن مناکسید: موقعی که کربن و یا مشتقهای آن در مقدار محدودی از هوا سوخته شوند کربن مناکسید تولید می‌شود. در صنعت از اثر بخار آب بر روی گاز متان به عنوان ماده فرعی تولید هیدروژن، کربن مناکسید حاصل می‌شود.

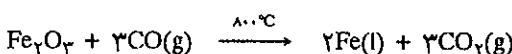


CO گازی است بی‌رنگ بی‌بو و قابل اشتعال و عملیاً غیر محلول در آب است به علت انرژی پیوند بسیار زیاد مولکول CO (۱۰۷۴ kJ/mol) که بیشتر از انرژی پیوند همه مولکولهای شناخته شده است) در فصل سوم به صورت پاورقی ترازهای انرژی و چگونگی پیوند مولکول CO داده شده است. گاز CO به دلیل پایداری پیوندش فعالیت شیمیایی چندانی ندارد، با وجود این مانند اسید لویس عمل کرده و زوج الکترون کربن، پیوند کووالانسی با عناصر واسطه تشکیل می‌دهد



کربن مناکسید قادر به تشکیل کمپلکسهای سمی است. مثلاً بر روی آهن موجود در هموگلومبین خون به مراتب بهتر از اکسیژن جذب می‌شود. در چنین حالتی چون خون نمی‌تواند به اندازه کافی اکسیژن حمل کند مصدوم به سرعت خفه خواهد شد.

کربن مناکسید کاهنده بسیار خوبی است و در استخراج فلزات از سنگ معدن به عنوان کاهنده مصرف بسیار دارد مثلاً در استخراج آهن در ۸۰۰ درجه سانتیگراد

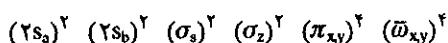


۲) کربن دیوکسید: گازی است بی‌رنگ و موقعی که کربن (زغال) یا ترکیبات آنی در اکسیژن کافی سوخته می‌شوند و یا در تخمیر الکلی و یا اثر اسیدهای قوی بر روی کربناتها این گاز تولید می‌شود، چون نقطه سه گانه آن در ۵ جو است لذا این گاز نمی‌تواند در فشار

جو به صورت مایع وجود داشته باشد.

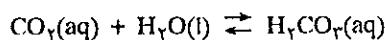
ترازهای انرژی در اوربیتال مولکولی CO_2 و چگونگی پیوندهای آن به صورت پاورقی در فصل سوم داده شده است (صفحه ۱۴۴).

این مولکول ۱۶ الکترون طرفیتی دارد و اوربیتالهای مولکولی آن عبارتند از:

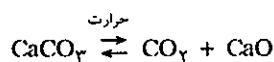


که در این اوربیتالها $2s_a$ و $2s_b$ از اتمهای اکسیژن a و b غیرپیوندی می‌باشند. هر کدام از اتمهای اکسیژن با یک پیوند σ و یک پیوند π مساوی به اتم کربن متصل می‌باشند به نحوی که پیوند را به صورت خطی $O \equiv C \equiv O$ می‌توان نوشت طول هر پیوند $1/162$ آنگسترم و انرژی متوسط هر کدام معادل با 80.2 kJ/mol است که کمتر از انرژی پیوند سه گانه O-C-O در مولکول CO_2 که 1072 kJ/mol است می‌باشد ولی برای تفکیک مولکول CO_2 به عنصر متشکله اش $160.2 \text{ kg} = 160.2 \times 80.2 = 12800 \text{ kJ}$ به لزاء هر مول لازم است.

کربن دیوکسید اسید ضعیف لویس می‌باشد اتحال آن در آب با واکنش تعادلی و با ثابت بینهایت کوچک است و اسید ضعیف H_2CO_3 را به وجود می‌آورد.



در واقع قابلیت اتحال CO_2 در آب 10^{-34} مول در هر لیتر است ولی $99/63$ درصد همین مقدار به صورت مولکول CO_2 در محلول وجود دارد و فقط $37/0$ درصد آن (یعنی $10^{-4} \times 99/63 = 1/26$ مول در لیتر) به صورت H_2CO_3 می‌باشد ولی این اسید تاکنون به صورت خالص به دست نیامده است زیرا بسیار ناپایدار است و فوراً به مواد اولیه خود یعنی آب و گاز CO_2 تبدیل می‌شود. نمکهای این اسید را کربنات گویند که در حرارت و با تأثیر اسیدهای جزیه شده و گاز CO_2 تولید می‌کنند.

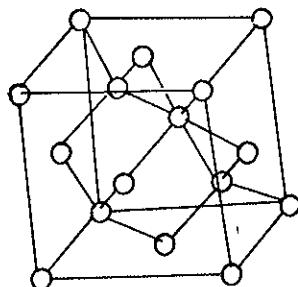


(۳) اکسید سیلیسیم یا سیلیس: این اسید به صورت جامدی با شبکه سه بعدی بسیار پایدار است. در شبکه بلورین سیلیس اتمهای سیلیسیم عیناً و ضعیت مشابه اتمهای کربن در الماس را دارند با این تفاوت که در بین دو اتم سیلیسیم یک اتم اکسیژن واقع شده است. ساختار بلورین کوارتز، شکل بهتر شناخته شده SiO_4 است زیرا با اختلاف جزئی آرایش الماس را دارد. سیلیس در 198°C درجه مطلق ذوب می‌شود در موقع سرد شدن شکل بلورین نداشته بلکه مانند شیشه آمورف است.

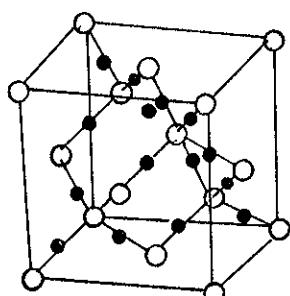
به علت استحکام پیوند اکسیژن با سیلیسیم فعالیت شیمیایی سیلیس بسیار کم و تنها هیدروفلوئوریک اسید و یا گاز فلوئور و بازهای قوی در دمای بالا بر روی آن اثر دارند. سیلیس عالی ترین عایق الکتریسیته حتی در درجات حرارت بالاست. ضریب انبساط آن بسیار کم، پرتوهای X و پرتوهای فرابنفش به راحتی از آن عبور می‌کنند.

(۴) هیدریدها:

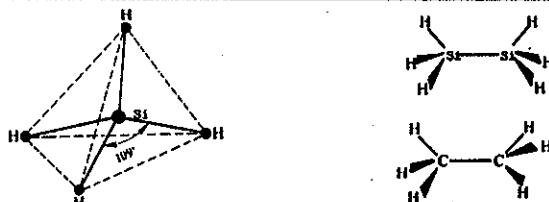
هیدریدهای کربن را هیدروکربور گویند که در مبحث شیمی آلی مورد مطالعه قرار می‌گیرد ولی هیدریدهای سیلیسیم را سیلان گویند که شباهت فراوانی با هیدروکربورها دارد.



آرایش الماس



آرایش سیلیس. اختلاف این دو آرایش فقط وجود اتمهای اکسیژن در بین هر دو اتم سیلیس است

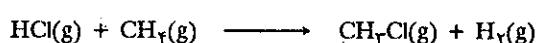
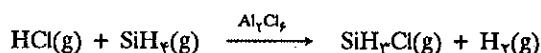


شباهت بین سیلان‌ها و هیدروکربورها: $\text{H}_3\text{Si}-\text{SiH}_3$ کاملاً شبیه $\text{CH}_3\text{C}-\text{CH}_3$ و CH_4 مشابه SiH_4 است.

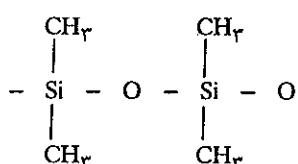
سیلان‌ها به فرمول عمومی SiH_{2n+2} شباهت کاملی به هیدروکربورهای اشباع شده دارند با این تفاوت که در هیدروکربورها n می‌تواند هر عدد دلخواهی باشد و محدودیتی عملأ در آن وجود ندارد و حال آنکه سیلان‌ها فقط تا H_4Si می‌توانند وجود داشته باشند زیرا پیوند $\text{Si}-\text{Si}$ نسبتاً ضعیف و ترکیبات درشت تر نمی‌توانند پایدار باشند. در هیدروکربورها پیوندهای دوگانه $\text{C}=\text{C}$ و یا سه‌گانه $\text{C}\equiv\text{C}$ وجود دارد و حال آنکه در سیلان‌ها چنین پیوندهایی غیرممکن است. سیلان‌ها مواد بسیار فعال از نقطه نظر شیمیایی می‌باشند، در مجاورت هوا خودبخود آتش می‌گیرند.



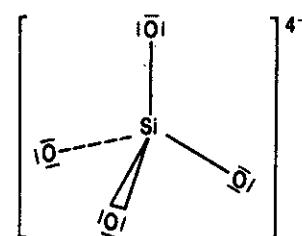
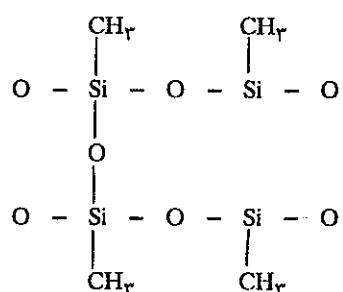
و حال آنکه برای شروع واکنش هیدروکربورها انرژی فعالسازی لازم است. سیلان‌ها به صورت واکنش افجعی با هالوژنهای ترکیب می‌شوند ولی اگر Al_2Cl_6 در محیط وجود داشته باشد واکنش آنها با هیدروکلریک اسید قابل کنترل بوده و تولید کلرو سیلان شبیه کلرومتان می‌کنند.



و نیز ممکن است ترکیباتی از قبیل CH_3SiCl_3 و یا $\text{CH}_3(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$ تهییه نمود. این ترکیبات و یا ترکیباتی دیگر از این قبیل در صنعت اهمیت فراوان دارد زیرا هیدرولیز آنها مکرو مولکولهایی درست می‌کند که به نام سیلیکون مشهور هستند. مثلاً هیدرولیز $\text{CH}_3(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$ زنجیره طویلی از $-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-\text{O}-$ تولید می‌کند.



هیدرولیز CH_3SiCl_3 زنجیره شبکه‌ای در دو بعد تشکیل می‌دهد:



اوکسی اسید سیلیسیم آبیون سیلیکات SiO_4^{4-} را تولید می‌کند که آرایش شبیه SO_4^{2-} و PO_4^{3-} و NH_4^+ را دارد.

تمام سیلیکون‌ها عایق و مانع از نفوذ آب می‌شوند. و فعالیت شیمیایی نداشتند و به عنوان پوشش محافظ در کارهای ساختمانی مصرف دارند.

عناصر غیرفلز

(پ) عناصر گروه VA

عناصر گروه VA به علت تنوع، تعداد ترکیبات و خواص شیمیایی و فیزیکی مستمتاز قابل توجه می‌باشند.

ازت و فسفر غیرفلز، ارسنیک و آتیموئن شبیه فلز و بیسموت فلزی با رسانایی کم است. درجه اکسایش -3 ، $+3$ و $+5$ را می‌توان از مشخصات اختصاصی این عناصر دانست. ازت در تمام درجات اکسایش فوق از -3 تا $+5$ وجود دارد و به ترتیب با افزایش عدد اتمی، در گروه مشاهده می‌شود که درجه اکسایش $+5$ و -3 -پایداری کمتری نشان داده و ترکیبات مربوط به این حالت نایاب تر می‌شود. در عناصر گروه III و IV نیز کم و بیش همین وضعیت وجود داشت. در ترکیباتی مشابه، عناصر گروه 7 دامنه وسیعی از خواص متفاوت از خود نمایش می‌دهند. مثلاً NH_3 خاصیت بازی دارد و از نقطه نظر ترمودینامیکی پایدار و حال آنکه PH_3 خاصیت بازی بسیار کم و از نظر ترمودینامیکی نسبت به عناصر مشکله‌اش BiH_3 ناپایدار است. در ترکیبات AsH_3 و SbH_3 و BiH_3 خاصیت بازی عملأ وجود ندارد و آنقدر ناپایدار است که فقط مقادیر میکروسکوپی آن تاکنون تشخیص داده شده است.

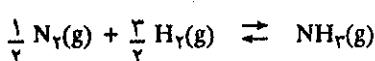
یکی دیگر از اختصاصات این گروه درجه اکسایش $+3$ است. اکسید ازت و فسفر اسید و حال آنکه خاصیت اسیدی ارسنیک و آتیموان اکسید بسیار ضعیف و بیسموت اکسید خاصیت قلیایی دارد.

(a) ازت

ازت به صورت مولکولی با انرژی پیوند 942 kJ/mol بعد از اکسید کربن بیشترین انرژی پیوند را در بین کلیه مولکولهای شناخته شده دارد. همانگونه که در فصل سوم مشاهده شد ازت و کربن منواکسید هم الکترون بوده و هردو پیوند سه گانه مشکل از ۲ پیوند π و یک پیوند σ دارند. با وجود آنکه انرژی پیوند کربن منواکسید بیشتر از ازت است بر عکس فعالیت شیمیایی مختصراً داشته و حال آنکه مولکول ازت فاقد فعالیت شیمیایی بخصوص در شرایط عادی 300°C درجه مطلق است. این بی‌حسی مولکول ازت از یک سو به دلایل ترمودینامیکی است، مثلاً انرژی آزاد تشکیل استاندارد تمام اکسیدهای ازت مثبت است، یعنی در واقع این اکسیدها نسبت به عناصر مشکله خود، اکسیژن و ازت ناپایدارتر هستند، از سوی دیگر بی‌حسی مولکول ازت تابع عوامل جنبشی واکنشهای آن می‌شود. زیرا واکنشهای آن با خیلی از مواد بسیار بطي ای است.

تشکیل آمونیاک از ازت و هیدروژن نموداری از مطالب گفته شده در فوق است و جادار آنرا با دقت بیشتر و از نقطه نظر ترمودینامیکی بحث کنیم.

انرژی آزاد تشکیل استاندارد آمونیاک $16/6 \text{ kJ/mol}$ در 25°C درجه سانتیگراد است.



	VA	VA
N		
۳.۰ ۰.۶۶۶ — ۰.۰۰۰۶ ۰.۲۷	۷ ۱۹۵۰.۸ ۲۱۰ ۰.۸۱ ۸۲۸۲۲۴۳	۱۹۰۰۶۷ ۳۵۱۴۳۷
P		
۱.۱ ۰.۹۷ ۰.۱۵ ۰.۰۱۰ (+۰) ۰.۱۷ ۰.۰۱۷۷	۱۵ ۲۱۰W ۲۴۰.۲W ۱.۸۲W [Ne]۳s۲۳p۳	۲۰۹۷۲۴۸ ۳۵۰
As		
۲.۰ ۷.۷۵ ۹.۴۲ ۰.۰۴۹ — ۰.۰۸۲	۳۳ ۶۱۳۰ ۸۱۷ ۵.۷۷ [Ar]۳d۱۰۴s۲۳p۳	۷۴.۹۲۲ ۳۵
Sb		
۱.۹ ۴۶.۴ ۴.۷۶ ۰.۰۴۴ ۰.۰۵ ۰.۰۳۹	۵۱ ۱۳۸۰ ۹۳۰.۵ ۶.۶۲ [Kr]۴d۱۰۵s۲۵p۳	۱۲۱.۷۵ ۳۵
Bi		
۱.۹ ۴۲.۷ ۲.۹ ۰.۰۰۹ ۰.۰۲ ۰.۰۳۴	۸۳ ۱۵۶۰ ۲۷۱.۳ ۹.۸ [Xe]۴f۱۰۵d۱۰۶s۲۶p۳	۲۰۸.۹۲۰ ۳۵
		بیسموت

راهنما در شکل (۱۲-۱) در آغاز این فصل داده شده است.

بنابراین ارزش ثابت تعادل در ۲۹۸ درجه مطلق برابر با:

$$K = e^{-\Delta G^\circ / RT} = 8/3 \times 10^2$$

ثابت به این بزرگی بسیار مناسب برای سنتز آمونیاک بوده و قاعده‌تاً باید راندمان تشکیل آمونیاک در شرایط عادی (S.T.P) اگر واکنش به حالت تعادل برسد بسیار باشد. ولی واکنش در حقیقت بسیار کند است و هرگز در شرایط عادی آمونیاک تشکیل نمی‌شود. در درجات حرارت بالا در حضور آهن به عنوان کاتالیزور واکنش بین ازت و هیدروژن نسبتاً سریع و امکان سنتز آمونیاک را به دست می‌دهد. با وجود این باز اشکالی وجود دارد و آن اینکه تغییرات انتالپی استاندارد واکنش در ۲۹۸ درجه مطلق $= -46 \text{ kJ/mol}$ در ۷۲۳ درجه مطلق مقدار آن $= -56 \text{ kJ/mol}$ است. ولی چون واکنش گرمایزا است ثابت تعادل در درجات حرارت بالاتر کوچکتر خواهد بود. مهم است که بدانیم ارزش ثابت تعادل در ۷۲۳ درجه تنزل محسوسی می‌کند یا نه؟ ارزش ثابت تعادل به کمک رابطه زیر به دست می‌آید.

$$\ln \frac{K_2}{K_1} = -\frac{\Delta H^\circ}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

معادله فوق در حالتی صادق است که ΔH نسبت به دما حساس نباشد ولی در واقع صد در صد چنین نیست با وجود این با تقریب قابل قبول می‌توان میانگین ΔH° را بین دو دما در نظر گرفت.

یعنی:

$$\Delta H^\circ = \frac{\Delta H^\circ(298) + \Delta H^\circ(723)}{2}$$

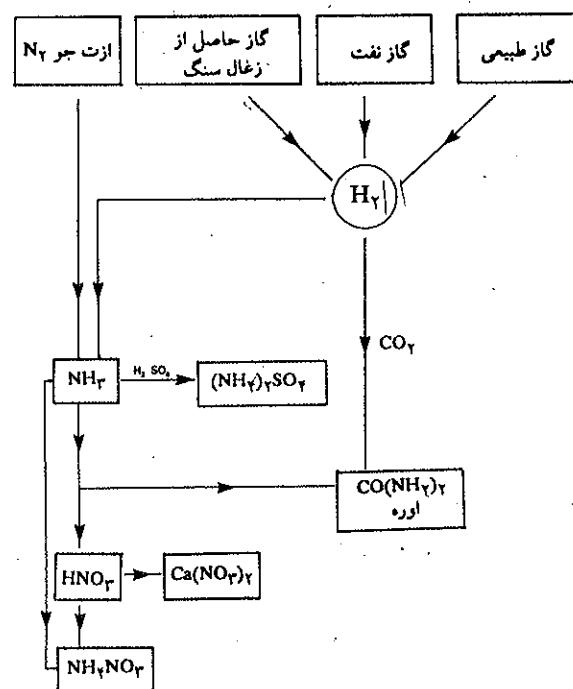
$$\Delta H = \frac{-46 - 56}{2} = -51 \text{ kJ/mol}$$

$$\frac{2/3}{8/3 \times 10^2} \log \frac{k_{723}}{k_{298}} = \frac{51}{8/3} \left(\frac{1}{723} - \frac{1}{298} \right)$$

$$\log k_{723} = -2/30$$

$$k_{723} = 4/5 \times 10^{-3}$$

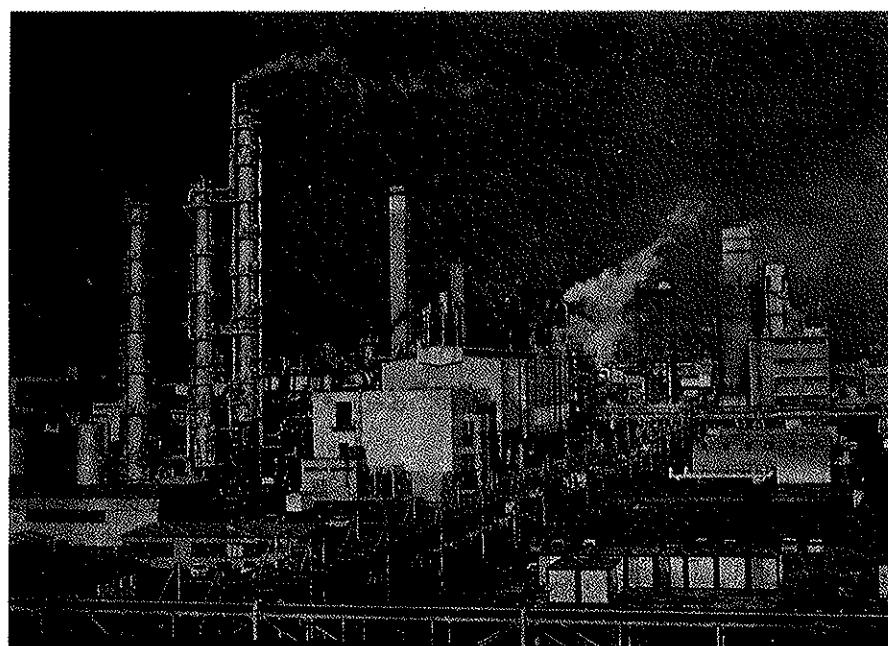
با این محاسبات و با تقریبی که در مورد ΔH° در نظر گرفتیم مقدار ثابت تعادل بسیار کوچکی به دست آمد، بنابراین راندمان واکنش مسلماً در چنین شرایطی پایین خواهد بود ولی افزایش فشار طبق اصل لوشاتلیه و به دلیل آنکه حجم فراورده واکنش کمتر از حجم مواد اولیه است، واکنش را به جهتی سوق می‌دهد که با کاهش حجم توأم باشد یعنی تشکیل آمونیاک تسهیل گردیده و بدین وسیله راندمان واکنش بالاخواهد رفت. سنتز آمونیاک در صنعت اهمیت بسیار دارد چون نخستین مرحله جذب ازت جو است و اکسایش آن منجر به تشکیل اکسیدهای ازت و نیتریک اسید می‌گردد. در شکل (۱۶-۱۲) نموداری از سنتز آمونیاک و تبدیل آن به کودهای شیمیایی مصنوعی داده شده است و نیز عکسی از یک کارخانه سنتز آمونیاک عظمت این صنعت را نشان می‌دهد.



شکل (۱۲-۱۶) نموداری از اهمیت سنتز آمونیاک در مورد تهیه کردهای مصنوعی ازته.

(b) ساختار مولکول آمونیاک:

در فصل سوم آرایش هندسی و زوایای پیوند، مولکول آمونیاک بدون توجه به ساختار درونی پیوندها داده شد ولی با توجه به اهمیت فراوانی که مولکول آمونیاک در زندگی کنونی

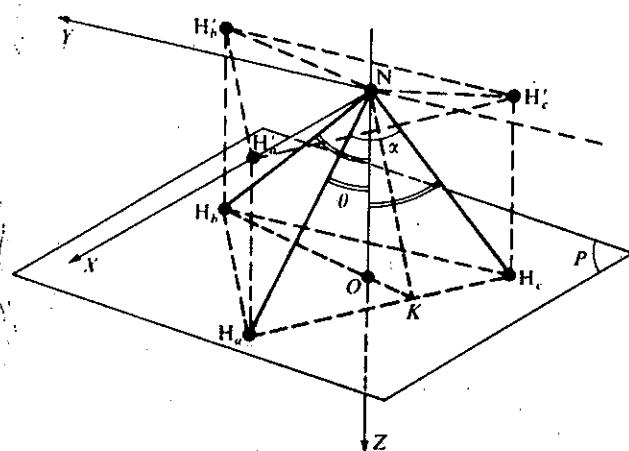


عکسی از کارخانه سنتز آمونیاک.

بشر و بخصوص در شیمی معدنی و آلی و کاربرد فراوان آن در صنعت دارد، لازم به نظر می‌رسد که مفصلتر اوربیتال‌های مولکولی و ترازهای انرژی درونی این مولکول را مطالعه کرده و مشخصات ساختار آن را درمورد ترکیباتی عمومی به صورت AX_3 عناصر این گروه با هالوژنها مقایسه کنیم.

در مولکول آمونیاک سه اتم هیدروژن در رئوس یک مثلث متساوی‌الاضلاع (H_a, H_b, H_c) واقع در صفحه P می‌باشند که بموازات صفحه XNY است که در آن N رأس هرمی است که این مثلث قاعده آن می‌باشد شکل (۱۲-۱۷). محور NZ به طور طبیعی عمود بر صفحه P است. هریک از پیوندهای هیدروژن با ازت زاویه مساوی و معادل با θ با محور NZ و زاویه مساوی α با یکدیگر دارند. تجربه نشان داده که زاویه α معادل با 107° درجه و درنتیجه زاویه θ معادل با 68° درجه است.

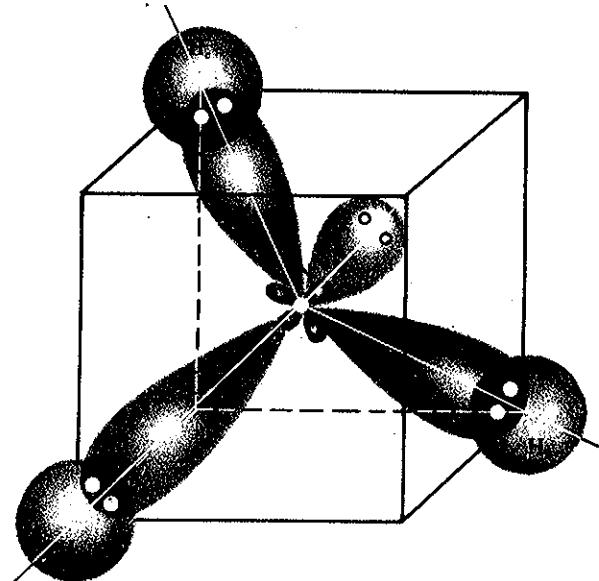
تصویر H_a, H_b و H_c بر روی صفحه XNY مثلث متساوی‌الاضلاع H_a, H_b, H_c را می‌دهد که رأس آن H واقع بر روی محور NX است و حال آنکه NH_a, NH_b, NH_c با محور NY زاویه 30° درجه می‌سازند و این وضعیت اخیر کاملاً مشابه ساختار مولکول BF_3 است که قبل بررسی شد با این اختلاف که اتم ازت در مرکز مثلث فرضی حاصل از تصویر مثلث حقيقی واقع می‌شود و در آمونیاک اتمهای هیدروژن در صفحه P هستند نه در صفحه XNY .



شکل (۱۲-۱۷) سیستم کوتوردیناسیون مولکول آمونیاک

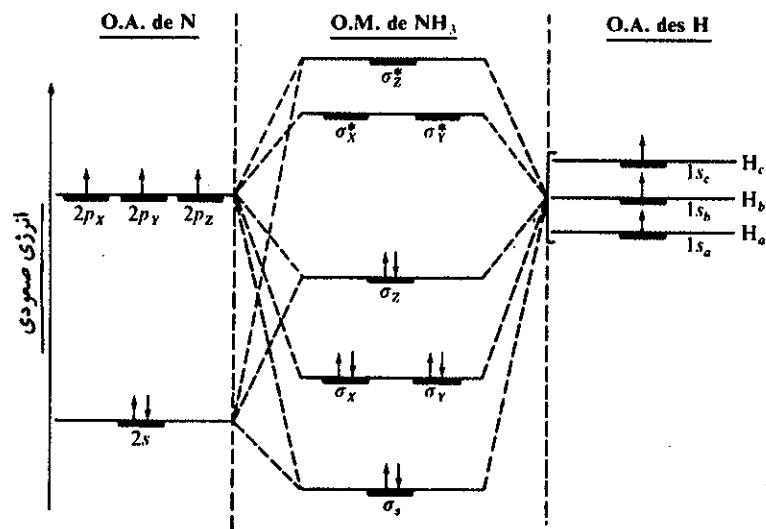
پیوند در مولکول آمونیاک از همپوشانی اوربیتال‌های $2P$ اتم ازت با اوربیتال ۱۸ اتمهای هیدروژن تشکیل می‌شود شکل (۱۲-۱۸). آرایش اوربیتالی مولکول آمونیاک نظیر مولکول آب از چهار اوربیتال هیبریدی sp^3 که به وسیله ۳ جفت الکترون پیوندی و یک جفت غیرپیوندی درست شده است.

در مولکول آب دو جفت الکترون پیوندی و دو جفت غیرپیوندی وجود دارد (مراجعه شود به صفحه ۲۴۰) و این چهار جفت الکترون بایستی در حداقل فاصله ممکن از یکدیگر قرار گیرند، بنابراین باید آرایش چهار وجهی داشته باشد. در مولکول آمونیاک سه جفت الکترون پیوندی و یک جفت غیرپیوندی وجود دارد و آرایش چهار وجهی آن در شکل (۱۲-۱۸) نمایش داده است و مشاهده می‌شود. محورهایی که اوربیتال‌های هیبریدی sp^3 ازت را به اوربیتال ۱۸ اتمهای هیدروژن وصل می‌کند باید زاویه 109° درجه با یکدیگر

شکل (۱۲-۱۸) همبشانی اوربیتالهای هیبریدی SP^3 مولکول ازت با اوربیتال $1S$ اتمهای هیدروژن

داشته باشند. ولی در واقع به علت دافعه بین اوربیتالهای پیوندی با خود از یک سو و دافعه اوربیتال غیر پیوندی با آنها از سوی دیگر زاویه آنها به 107° درجه نزول کرده است. در مولکولهای PH_3 و AsH_3 این زاویه به ترتیب 94° و 92° درجه است، نتیجه آنکه با افزایش عدد اتمی در گروه V_A اثر دافعه اوربیتالهای پیوندی بر روی یکدیگر کم و بر عکس دافعه غیرپیوندی زیاد می شود و به همین دلیل زاویه پیوند کوچکتر می شود.

در شکل (۱۲-۱۹) ترازهای انرژی مولکول آمونیاک داده شده است، در این نمودار متوجه می شوید که وضعیت اوربیتالهای مولکولی σ_s ، σ_{2g} هم انرژی و متفاوت از دیگر



شکل (۱۲-۱۹) نمودار ترازهای انرژی مولکول آمونیاک

اوربیتالها می‌باشد. توزیع انرژی δ الکترون ظرفیتی بر حسب انرژی صعودی آنها عبارتست از

$$(\sigma_s)^2 (\sigma_x)^2 (\sigma_y)^2 (\sigma_z)^2$$

انرژی صعودی \rightarrow

که در آن 3δ اوربیتال پیوندی $\sigma_x, \sigma_y, \sigma_z$ مربوط به پیوندهای $N - H_a, N - H_b, N - H_c$ می‌باشد. اوربیتال غیرپیوندی δ شامل دو الکترون پیوند نشده است.

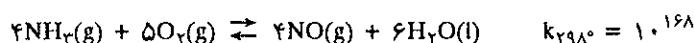
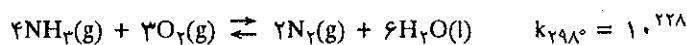
طول پیوند در مولکول آمونیاک برای $N - H$ معادل با $1/0.14\text{ Å}^\circ$ و انرژی متوسط سه اوربیتال مولکولی مساوی با هم و برای هر کدام ($N - H$) معادل با $391\text{ کیلوژول بر مول}$ است. همین آرایش هرمی را در مولکولهای هالوژنه ازت، فسفر، آرسنیک، آنتیموان و بیسموت می‌توان تشخیص داد در جدول (۱۲-۵) طول و زاویه پیوند α که بین 107° تا 95° درجه تغییر می‌نماید و انرژی پیوند بر حسب کیلوژول و گشتاور قطبی آنها بر حسب D (Debye) داده شده است.

زاویه α بر حسب درجه	NF_3	PF_3	PCl_3	PBr_3	PI_3	AsF_3	$AsCl_3$	$AsBr_3$	AsI_3	$SbCl_3$
$\alpha \text{ en}^\circ$	۱۰۳	۱۰۴	۱۰۰	۱۰۱	۱۰۲	۱۰۲	۹۸	۱۰۰/۰	۱۰۱/۰	۱۰۴
طول پیوند بر حسب A°	۱/۳۷	۱/۵۴	۲/۰۴	۲/۲۰	۲/۴۷	۱/۱۷	۲/۱۶	۲/۳۲	۲/۵۴	۲/۴۸
انرژی پیوند $A-X$ بر حسب Kj/mol	۲۷۲	۴۹۰	۳۲۶	۲۶۴	۱۸۴	۴۹۵	۲۹۳	۲۴۳	۱۸۰	۲۸۰
گشتاور قطبی D بر حسب π	۰/۲۳	۱/۰۳	۰/۷۹	۰/۶۱	۰/۰	۲/۸۲	۱/۹۹	۱/۶۷	۰/۹۷	۳/۹۳

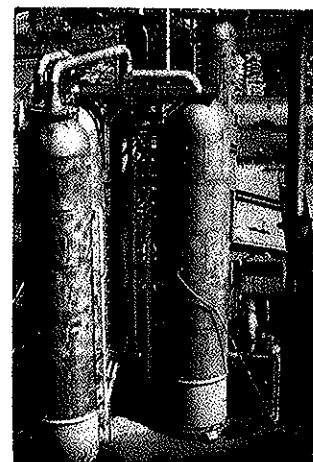
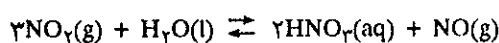
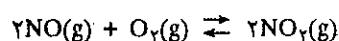
جدول (۱۲-۵) ارزش زاویه α و طول پیوند ابرای $X-A$ بر حسب A° (آنگستروم) و انرژی پیوند $(A-X)$ بر حسب کیلوژول و گشتاور قطبی π بر حسب D

c) سنتز نیتریک اسید:

اکسایش آمونیاک در حضور کاتالیزور تولید ازت مناکسید NO می‌کند ولی واکنش در رقابت با تخریب مولکول و تبدیل آن به ازت و مولکول آب است:



با وجود آنکه ثابت تعادل واکنش اول به مراتب بزرگتر از ثابت واکنش دوم است ولی کاتالیزور پلاتین تشکیل و راندمان واکنش دوم را در 1000° درجه مطلق بهتر می‌کند. برای تبدیل NO به نیتریک اسید می‌بایستی مناکسید ازت را در حضور اکسیژن و کاتالیزور، تبدیل به ازت دی اکسید نمود و سپس اتحلال آن در آب نیتریک اسید می‌دهد.



سنتز صنعتی نیتریک اسید از اکسایش آمونیاک در حضور کاتالیزور در اکسیژن هوا.



برق و باران تولیدکنندگان اصلی یونهای NO_3^- در طبیعت می‌باشند

نیتریک اسید را همچنین می‌توان از سنتز مستقیم ازت با اکسیژن به دست آورد.

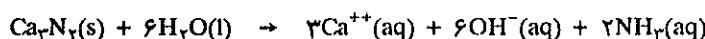
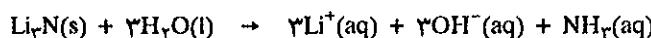


با وجود آنکه انرژی آزاد تشکیل استاندارد ΔG° مثبت و معادل با ۹۱ کیلو ژول است و ثابت تعادل در ۲۹۸ درجه مطلق معادل با 1.6×10^{-15} است، چون واکنش گرمایشی است لذا افزایش درجه حرارت تشکیل ازت منواکسید را تسهیل می‌کند ثابت تعادل در ۲۵۰۰ درجه مطلق برابر با 6×10^{-2} می‌باشد.

ساده‌ترین روش سنتز ازت منواکسید ایجاد تخلیه الکتریکی بین گاز ازت و اکسیژن است زیرا جوچه الکتریکی درجه حرارت لازم برای انجام واکنش را ایجاد می‌کند. تولید نیترات‌های طبیعی در روی زمین حاصل از برخورد توده‌های ابر در جو و ایجاد رعد و برق و تشکیل گاز منو دی اکسید ازت و سپس انحلال آنها در آب باران و در روی زمین به صورت نیترات نیترات (شوره) ظاهر می‌شود.

(d) نیتریدها:

ازت یک سری نیتریدها با مشخصات یونی یا کووالانسی و یا به صورت بین شبکه‌ای تولید می‌کند. لیتیم نیترید، روی نیترید، کادمیم نیترید و نیترید فلزات قلایایی خاکی مشکل از یون N^{3-} هستند زیرا هیدرولیز آنها آمونیاک تولید می‌نماید.



نیترید عناصر گروه III و IV و V نظیر BN و Si_3N_4 و P_3N_5 غالباً پیوند کووالانسی دارند، ترکیب BN با کربن هم الکترون است و به صورت دو آرایش مشابه گرافیت والماس می‌تواند وجود داشته باشد. در BN با آرایشی مشابه گرافیت اتمهای ازت و بور یکی بعد از دیگری با فاصله $1/45\text{\AA}$ در حلقه شش ضلعی در صفحه واقع شده‌اند، فاصله بین صفحات $3/34$ آنگسترم است و این نشان می‌دهد که فقط نیتروی واندرولس است که صفحات را کنار یکدیگر قرار داده.

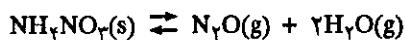
در BN با آرایشی مشابه الماس اتمهای ازت و بور، یک در میان جای اتمهای کربن را گرفته‌اند. این آلوتروب بور نیترید ظاهراً سخت‌تر از الماس می‌باشد.

ازت با پردر بسیار نرم فلزات واسطه نیتریدهای بین شبکه‌ای نظیر W_2N و TiN و Mo_2N ایجاد می‌کند، این نیتریدها بسیار سخت می‌باشند.

(e) اکسیدهای ازت:

در جدول (۱۲-۶) برخی از خواص شیمی فیزیکی اکسیدهای ازت داده شده است. در این اکسیدها تمام درجات اکسایش ازت از -1 تا $+5$ وجود دارد. دو نوع دیگر از این اکسیدها وجود دارند که فرمول خام مشابه $(\text{NO}_3)_n$ دارند و موادی هستند بسیار فعال و فقط به کمک طیف بینی وجود آنها تشخیص داده شده است.

همی اکسید ازت را می‌توان از تجزیه حرارتی آمونیم نیترات به دست آورد.



گاز بی رنگ با فعالیت شیمیایی کم و سمیت آن از دیگر اکسیدهای ازت کمتر است. در دمای عادی بی اثر ولی در ۵۰۰ درجه سانتیگراد تجزیه شده ازت، اکسیژن و ازت منواکسید می‌دهد و با گاز CO_2 هم الکترون بوده و درنتیجه آرایش خطی ($\text{O}=\text{N}-\text{N}=$) دارد.

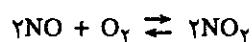
N_2O_5	N_2O_4	NO_2	N_2O_3	NO	N_2O	نوع اکسید
۳۰	-۹/۳	-	-۱۰۲	-۱۶۳/۶	-۹۸/۸	C° نقطه ذوب
۴۷	۲۱/۳	-	۳/۵	-۱۵۱/۸	-۸۸/۵	C° نقطه جوش
۱۳	۹/۶	۳۳/۸	۸۳/۷	۹۰/۴	۸۱/۶	ΔH_f° کیلوژول
۱۱۶/۸	۹۸/۴	۵۱/۹	-	۸۶/۶	۱۰۳/۸	ΔG° کیلوژول

جدول (۱۲-۶) مشخصات شیمی فیزیکی اکسیدهای ازت

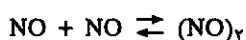
ساختار الکترونی ازت منواکسید جالب است زیرا تعداد الکترونهای آن فرد می‌باشد. علاوه بر ۴ الکtron ۱۶ اکسیژن و ازت، یازده الکترون ظرفیتی یعنی یکی بیشتر از مولکول N_2 و یا CO دارد. ده الکترون اوربیتالهایی کاملاً مشابه اوربیتالهای مولکول CO و یا N_2 را اشغال می‌کنند.

چهار الکترون در اوربیتالهای غیرپیوندی و ۶ الکترون در سه اوربیتال پیوندی ($\pi_{yy}^*, \pi_{xx}^*, \pi_{zz}^*$) دارد، اوربیتالهای غیرپیوندی بعدی برجسب انرژی صعودیشان π^* و γ^* است بنابراین یک الکترون اضافی در اوربیتال π^* قرار می‌گیرد. این وضعیت باعث تضعیف پیوند می‌شود بنحوی که می‌توان گفت در مولکول NO بجای پیوند سه گانه، فقط ۲/۵ پیوند وجود دارد. چون وجود یک الکترون در اوربیتال غیرپیوندی انرژی پیوند را ضعیف و طول پیوند را زیاد کرده است و مثل آنست که ۵/۰ پیوند را از مولکول برداشته باشند. اگر مولکول NO را یونیده کنیم یون به وجود آمده پایدارتر از مولکول NO است. برای درک بیشتر مراجعاً کنید به نمودار انرژی پیوندها یا در مولکول (N_2) صفحه ۱۲۵ یا مولکول (O_2) صفحه ۱۲۵ فصل سوم و یا آرایش مولکولهای دو اتمی هالوژنها در همین فصل شکل (۱۲-۲۵).

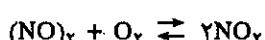
ازت منواکسید با اکسیژن به راحتی ترکیب شده و گاز قهوه‌ای NO_2 را تولید می‌کند.



سرعت این و اکنش متناسب با مربع فشار $[\text{NO}]^2$ یا $[\text{O}_2]^2$ است، بنابراین مکانیسم واکنش احتمالاً باید به صورت زیر باشد.



تعادل سریع



تعادل کند



$$I = 1/15 \text{ A}^\circ$$

$$E_b = 628 \text{ Kj/mol}$$

مشخصات پیوند مولکول NO . طول پیوند و انرژی پیوند



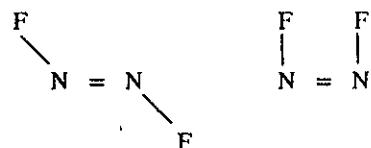
$$I = 1/0.6 \text{ A}^\circ$$

$$E_b = 1021 \text{ Kj/mol}$$

مشخصات پیوند مولکول NO^+ بک NO^+ بار یوننده با

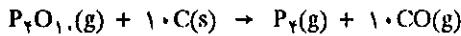
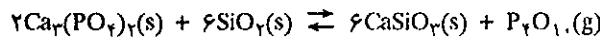
(f) هالیدهای ازت:

ازت چهار نوع هالید تولید می‌کند NF_3 و N_2F_2 و N_2F_4 و NCl_3 اولی و دومی در موقع التکترولیز محلول NH_4F در هیدروفلوئوریک اسید خالص به دست می‌آید. N_2F_4 در موقع تخلیه الکتریکی در NF_3 در حضور بخارات جیوه حاصل می‌شود. ازت تری فلوئورید گاز پایدار و بی‌حسی است و آرایشی شبیه آمونیاک دارد. زوایای پیوند بین F برابر $103/5$ درجه است و با وجود آنکه در مولکول یک زوج الکترون غیرپیوندی وجود دارد ولی باز لویس نیست زیرا تاکنون دیده نشده که این مولکول به عنصری یا ترکیبی الکترون بدهد. و این عدم تمايل به دادن الکترون، قاعده‌تاً بايستی به علت الکترونگاتیوی زیاد فلوئور باشد. در مولکول N_2F_2 دو ایزومر شناخته شده است یکی آرایش $FNNF$ صفحه‌ای ترانس (trans) و دیگری آرایش صفحه‌ای سیس (cis) دارد.



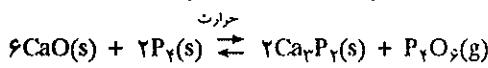
(g) فسفر:

فراوانی نسبی فسفر در طبیعت درجه دوازدهم را دارد و غالباً به صورت فسفات نظیر کلسیم فسفات ($Ca_3(PO_4)_2 \cdot H_2O$) یافت می‌شود. برای استخراج فسفر از این ترکیب در دمای بالا از اثر سیلیس در حضور کربن استفاده می‌کنند.

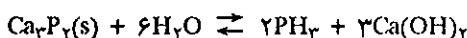


موقعی که بخارات فسفر منجمد می‌شود فسفر سفید به دست می‌آید، این نوع آلوتروپی فسفر متتشکل از مولکولهای P_4 است که آرایشی چهار وجهی منظم با زوایای 60° درجه و طول اتصال $2/22A^\circ$ دارد.

با وجود آنکه شکل آلوتروپ فسفر سفید بسیار ساده تهیه می‌شود و از نظر ترمودینامیکی آنرا حالت استاندارد فسفر در نظر گرفته‌اند ولی شکل بسیار پایدار فسفر نیست و در اثر حرارت و یا پرتوهای مواد پرتوزا فسفر سفید مبدل به فسفر قمز می‌شود. ترکیب مستقیم فسفر با فلزات گروه I و II را فسفور (Phosphures) گویند.

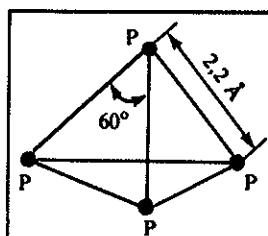


در اثر آب یا اسیدها بر روی فسفیدها فسفین تولید می‌شود.



(h) هالیدهای فسفر:

فسفرتی کلرید (PCl_3) و فسفر پنتاکلرید (PCl_5) مهمترین هالیدهای فسفر می‌باشند. فسفر تری کلرید از اثر مستقیم کلر بر روی فسفر به دست می‌آید، مایع به دست آمده را باید در حین واکنش تقطیر کرد. فسفرتی کلرید در هوای مرطوب دود می‌کند و با آب ترکیب

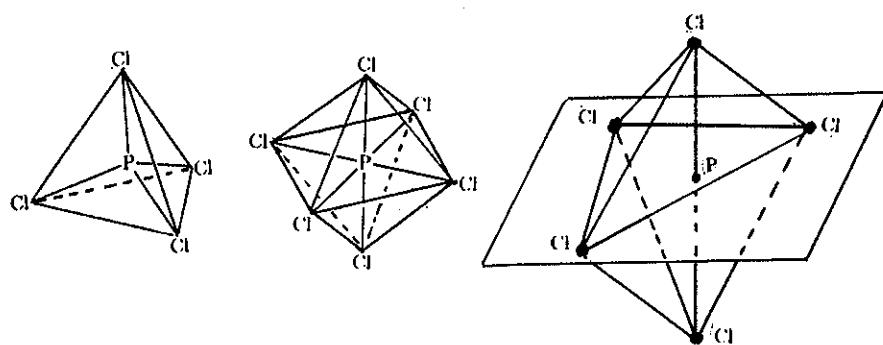


آرایش فسفر سفید متتشکل از مولکولهای P_4 به صورت چهاروجهی منظم

شده و فسفر را اسید تولید می‌نماید.



این واکنش یکی از مشخصات مشترک تمام هالیدهای غیرفلزی است یعنی با آب ترکیب شده و اکسید یا اکسید اسیدی بدون تغییر ظرفیت می‌دهند. فسفر پنتاکلرید از اثر گاز کلر بر روی فسفر تری کلرید به دست می‌آید، یکی از اختصاصات جالب فسفر پنتاکلرید در حالت جامد، یونی بودن آن است که به صورت کاتیون PCl_4^+ با آرایش چهار وجهی و یا آنیون PCl_5^- هشت وجهی می‌باشد و حال آنکه در حالت بخار به صورت مولکول PCl_5 دو هرمی مثلثی است شکل (۱۲-۲۰).

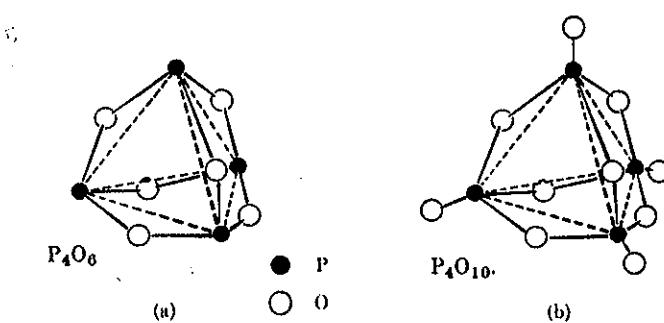


شکل (۱۲-۲۰) آرایش مولکولهای PCl_5 , PCl_4^+ , PCl_5^-

در مولکول PCl_5 به حالت گازی وضعیت دو اتم کلر که در رئوس هرمها قرار دارند کاملاً متفاوت از سه اتم کلر موجود در قاعده هرمها است و این اختلاف را با کاربرد کلر پرتوزا و ترکیب آن با PCl_3 تشخیص داده‌اند.

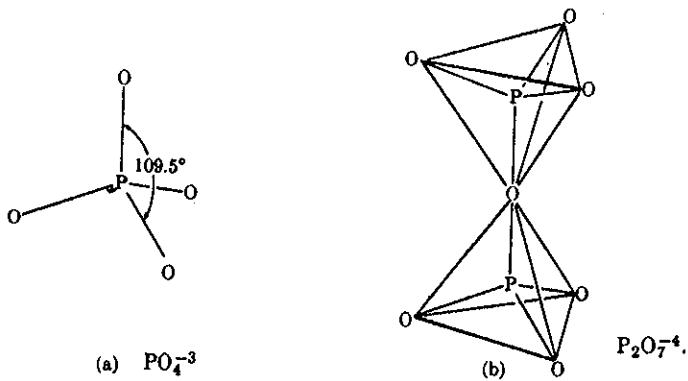
(i) ترکیبات اکسیژنه فسفر:

فسفر سفید خود به خود با اکسیژن هوا ترکیب می‌شود، اگر مقدار اکسیژن محدود باشد فراورده اصلی فسفر را اندیزید P_4O_6 است ولی اگر فسفر مستقیماً در اکسیژن خالص با مقدار بیشتر از لازم اکسیژن بسوزد ترکیب P_4O_{10} به دست می‌آید. آرایش این دو اکسید رابطه‌ای با آرایش PCl_4 دارند شکل (۱۲-۲۱) در (a) و (b) این مطلب را توجیه می‌نماید.



شکل (۱۲-۲۱) ساختار مولکولهای P_4O_6 و P_4O_{10} و رابطه آن با مولکول PCl_4

به دلایل تاریخی غالباً P_4O_5 را به صورت P_2O_5 می‌نویسند و آنرا فسفر پنتواکسید یا فسفریک ائیدرید می‌نامند. تمایل شدیدی، به آب داشته و معمولاً آنرا به عنوان ماده جاذب آب به کار می‌برند. اگر مقدار آب کم باشد، متافسفریک اسید به فرمول $(HPO_3)_n$ به وجود می‌آید که پلیمری است با آرایش پیچیده. اگر مقدار آب زیاد باشد، پیروفسفریک اسید حاصل می‌شود ($H_4P_2O_7$) و سپس اورتو فسفریک اسید تشکیل می‌شود تشکیل (۱۲-۲۲) آرایش آنیون این اسیدها را نمایش می‌دهد.

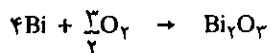
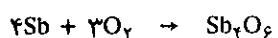
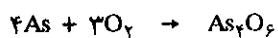


شکل (۱۲-۲۲) آرایش آنیونهای اورتو فسفریک اسید (a) و پیرو فسفریک اسید (b)

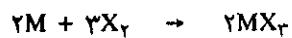
اورتو فسفریک اسید که معمولاً آنرا فسفریک اسید می‌نامند یک اسید سه پروتونی با قدرت متوسط است ثابت تعادل و چگونگی تعیین PH آن در فصل هشتم مطالعه شد.

ج) ارسنیک، آنتیموان و بیسموت:

این عناصر بسیار نادر هستند و در طبیعت غالباً به صورت اکسید و یا سولفید یافت می‌شوند. می‌توان آنها را از کاهش اکسیدشان به کمک کربن به دست آورد. انجماد بخارات ارسنیک و آنتیموان، شکل آلتروپی زرد رنگ غیرفلزی را به وجود می‌آورد که از مولکولهای As_4 و یا Sb_4 چهار وجهی مشابه P_4 تشکیل شده‌اند. این عناصر مستقیماً با اکسیژن یا هالوژنها ترکیب می‌شوند.



و با هالوژنها ترکیباتی با فرمول عمومی MX_3 به وجود می‌آورند که در آن X معرف هالوژنها و M معرف یکی از این عناصر می‌باشد.



اکسیدهای As_2O_3 و Sb_2O_3 آمفوتر می‌باشند و حال آنکه Bi_2O_3 خاصیت قلیایی دارد.

ت) عناصر گروه VIA

در بین عناصری که تاکنون مطالعه کردیم مشخص شد که عناصر سبکتر هر گروه جدول

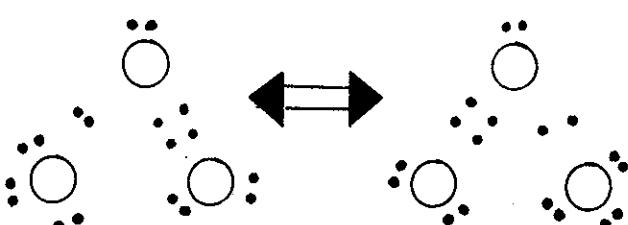
تناوبی خواص متفاوتی با عناصر سنگیتر همان گروه دارند. این اختلاف بخصوص در مورد عناصر گروه VIA بیشتر به چشم می‌خورد. اکسیژن فراوانترین و مهمترین عنصر این گروه می‌باشد. در حالت گازی به صورت مولکول دو اتمی به نسبت ۲۱ درصد جو زمین را تشکیل داده است و به صورت اکسید همراه با اقلب عناصر در طبیعت یافت می‌شود و تقریباً همیشه درجه اکسایش -۲ را دارد.

گوگرد در همه حال غیر فلز است سلینیم و یلور جامدات خاکستری رنگی هستند که ترکیباتی که تشکیل می‌دهند درجات مختلف اکسایش منفی و یا مثبت دارند.

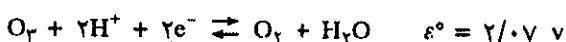
گوگرد در همه حال غیر فلز است سلینیم و یلور جامدات خاکستری رنگی هستند که درخشش فلزی دارند و آنها را جزو شبه فلزات دسته‌بندی می‌کنند زیرا رسانایی الکتریکی ضعیفی دارند. پلونیم عنصری پرتوزا است و نیمه عمر کوتاه دارد و نمی‌تواند خودبخود در طبیعت وجود داشته باشد بلکه یکی از فرزندان خانواده اوریم است که از تجزیه رادیوم ۲۲۲ پس از نشر پرتو ۷۰ حاصل می‌شود.

(a) اکسیژن:

این جسم ساده یکی از فراوانترین عناصر موجود در طبیعت است. با تمام عناصر بجز گازهای نادر ترکیباتی به وجود می‌آورد. در سرتاسر مطالب این کتاب هر جا فرمولی نوشته شده اکسیژن به نحوی در آن خودنمایی نموده است. همراه با کریم میلیونها ترکیب مختلف در شیمی آکی ایجاد می‌کند. کافی است در اینجا فقط راجع به خواص خصوصی این عنصر صحبت کنیم و ترکیباتی را که در آنها اکسیژن و ضعیت غیر طبیعی (خارج از درجه اکسایش -۲) یعنی ترکیباتی که در آن اکسیژن درجه اکسایش -۱ و $\frac{1}{2}$ دارد را مورد مطالعه قرار دهیم. شکل آلوتروپی پایدار اکسیژن O₂ است که مولکولی دو اتمی با انرژی تفکیک نسبتاً بالا D(O-O) = ۴۹۴ kJ/mol می‌باشد. شکل آلوتروپی دیگر اکسیژن اوزون (O₃) است که از عبور مولکول اکسیژن در جریان الکتریکی شدید و تراکم فراورده در ۷۷ درجه مطلق -۱۹۶ درجه سانتیگراد به دست می‌آید که سپس با تقطیر جزء به جزء آنرا تخلیص می‌کنند. اوزون منفجر شونده و بسیار خطرناک است. طول پیوند در مولکول اوزون کاملاً برابر با طول پیوند در مولکولهای سوپر اکسید O₄ است (سوپر اکسید فلزات قلایابی قبلًا مطالعه شد) نتیجه آنکه این پیوندها خدواسطی بین پیوند ساده و دوگانه است و یا به عبارت دیگر ۱/۵ پیوند در این مولکولها وجود دارد. آرایش رزونانسی بهتر این نظریه را توجیه می‌کند.



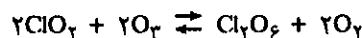
در محلولهای آبی اوزون اکسیده بسیار قوی است و پتانسیل استاندارد آن ۲/۰۷ ولت می‌باشد.



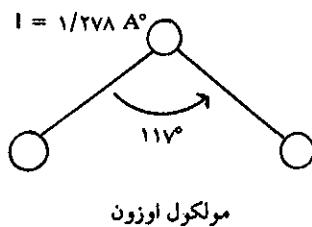
VIA		VIA	
O	8	15.999	-2
	3.5	-183	
	0.810	-218.8	
	0.053		
1P.0	-	1.14	
2P.0	0.0006	878724p ²	
	0.218	اکسیژن	
S	16	32.068	
	7.0	613.32-2	
	0.10	119.0	
	0.28	2.07	
1P.0	0.0007	[Ne]3s24p ²	
2P.0	0.175	گوگرد	
Se	34	78.49	
	7.4	9.35-2	
	0.12	217	
	1.25	9.79	
	0.08	[Ar]3d ¹⁰ 4s ² 4p ²	
1P.0	0.0009	سلینیم	
2P.0	0.082		
Te	52	127.40	
	9.1	9.13-2	
	11.1	44.5	
	0.28	9.44	
	0.07	[Kr]3d ¹⁰ 4s ² 4p ²	
1P.0	0.013	تلور	
2P.0	0.047		
Po	84	(210)	
	7.0	2.7	
	7.9	-	
	-	254	
	0.02	(9.2)	
2P.0	-	Xe[4f ¹⁴]5d ¹⁰ 5s ² 5p ²	
	-	پولونیم	

راهنما در شکل (۱۲-۱) در آغاز این فصل داده شده است.

در فاز گازی نیز با خیلی از مواد واکنش سریع و کاملی دارد.

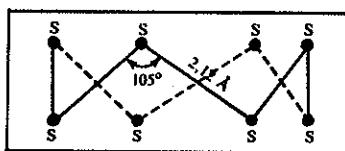


سوپراکسیدها (مثلًا BaO_2) بر روی اسیدهای رقیق آب اکسیژنه تولید می‌کنند. آب اکسیژنه مایع غلیظی (شهد مانند) است که در 150° درجه سانتیگراد می‌جوشد و در $-40/89^\circ$ درجه سانتیگراد منجمد می‌شود و مشابه مولکول آب پیوند هیدروژن دارد و چون درجه اکسایش اکسیژن در آن -1 است می‌تواند هم مانند اکسیده و هم کاهنده عمل کند (مراجعه شود به فصل (۹-۱) دیسموتاسیون آب اکسیژنه).

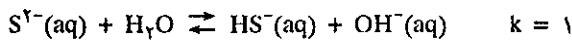


(b) گوگرد:

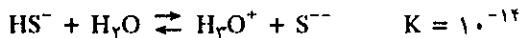
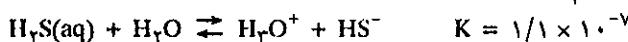
گوگرد در طبیعت به صورت سولفید فلزات و به صورت عنصری وجود دارد. عنصر گوگرد به اشکال مختلف آلوتروپی یافت می‌شود که ساختار برخی از آلتروپوها هنوز کاملاً معلوم نشده است. دو نوع بلور معمولی گوگرد اورتورومبیک (راستگوش) و مونوکلینیک (تک شیب) متتشکل از مولکولهای S_8 بوده که آرایش زنجیره‌ای مسدود دارند. گوگرد مستقیماً با فلزات ترکیب شده و سولفید تولید می‌نماید. سولفید فلزات قلیایی و قلیایی خاکی مشخصات یونی دارد که در آن فلز به صورت کاتیون و گوگرد به صورت آئیون S^{2-} است که عموماً محلول در آب می‌باشد و یونهای سولفید S^{2-} به طور قابل ملاحظه‌ای هیدرولیز می‌شوند.



آرایش گوگرد به صورت زنجیره‌ای
مسدود



افزایش اسید بر روی محلول سولفیدها همراه با خروج گاز هیدروژن سولفید می‌باشد و این گاز تهوع آور و بسیار سمی است. در 25° درجه سانتیگراد قابلیت اتحال H_2S در آب تقریباً $1/10$ مول در لیتر است و چون هیدروژن سولفید اسید بسیار ضعیفی است غلظت یون سولفید S^{2-} در محلول بسیار کم است.



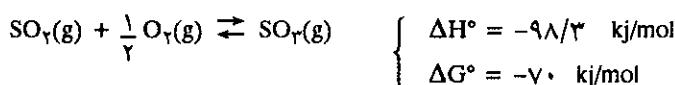
هیدروژن سولفید وسیله بسیار مناسبی برای رسوب دادن املاح غالب فلزات واسطه در محلول آبی است.

(c) اکسیدهای گوگرد:

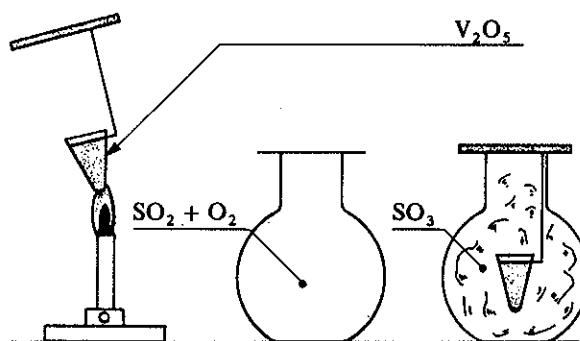
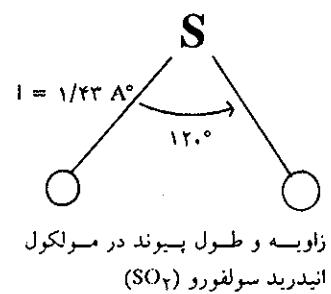
اکسیدهای مهم گوگرد SO_2 و SO_3 می‌باشند. گوگرد دیوکسید یا سولفوروانیدرید، گازی است با نقطه جوش -10° درجه سانتیگراد که از سوختن گوگرد در هوا حاصل می‌شود.



بنابر مشخصات فوق واضح است که گوگرد دیوکسید نسبت به عناصر متشکله اش پایدار است، ولی تبدیل آن به SO_3 از نظر ترمودینامیک واکنشی خوب بخود و گرمازا است.



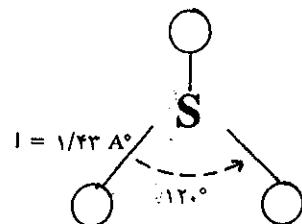
با وجود این اکسایش گوگرد دیوکسید بسیار کند است و همانطور که در مکانیسم واکنشها گفته شد (فصل ۱۱-۳) وانادیم یا پلاتین پنتواکسید کاتالیزورهای بسیار مناسبی برای انجام واکنش می‌باشند شکل (۱۲-۲۳).



شکل (۱۲-۲۳) تأثیر کاتالیزور در تشکیل گاز سولفوریک آئیدرید (SO_3)

گوگرد دیوکسید مولکولی است سه اتمی که ۱۶ الکترون ظرفیتی دارد و مولکول خطی نمی‌تواند باشد در فصل سوم آرایش رزونانسی آنرا بیان داشتیم.

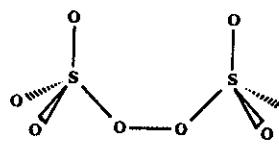
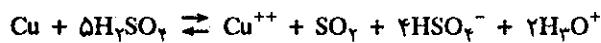
تری اکسید گوگرد یا سولفوریک آئیدرید (SO_3) مولکول مثلثی شکلی است که اتم گوگرد در مرکز و انتهای اکسیژن در رئوس مثلث قرار دارند. سه پیوند گوگرد-اکسیژن باهم برابرند و آرایش آنرا می‌توان شبیه مولکولهای BF_3 و CO_3^{2-} و NO_3^- دانست زیرا با آنها هم الکترون می‌باشد. مراجعة شود به ساختار مولکول BF_3 در همین فصل و نیز در فصل سوم آرایش رزونانسی و توزیع جفت الکترون را در این مولکول نمایش داده ایم.



گوگرد تعداد زیادی اکسی اسید نظیر سولفوریک اسید و سولفور اسید یا پراکسودی سولفوریک ($\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$) و تولید می‌نماید. واکنش SO_3 با آب مه غلیظی تولید می‌کند که تراکم آن دشوار است و در صنعت به همین دلیل SO_3 را در سولفوریک اسید حل کرده و مایع شهد مانندی به نام اولئوم که در واقع عبارتست از دی سولفوریک اسید و به فرمول $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7$ حاصل می‌شود که قبل آنرا پیرو سولفوریک اسید می‌نامیدند. اگر آن را با آب رقیق کنند مبدل به سولفوریک اسید می‌شود. در موقع افزایش آب باید دقت بسیار نمود چون اتحال آن در آب بسیار گرمaza و محلول بجوش آمده و قطرات اسید به اطراف پراکنده می‌شود. سولفوریک اسید تمایل بسیار به جذب آب دارد و در برخی از واکنشهای شیمیایی از آن به عنوان جاذب آب استفاده می‌شود مثلاً:



سولفوریک اسید غلیظ در گرما مس را در خود حل می‌کند با توجه به اینکه پتانسیل زوج Cu^{++}/Cu در بالای یون هیدروژن قرار دارد لذا واکنش توأم با کاهش سولفوریک اسید است.

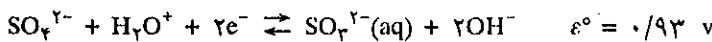
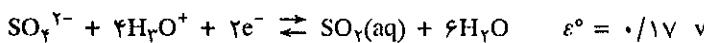


مولکول پراکسودی سولفات

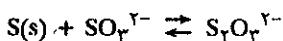
ولی باید گفت سولفوریک اسید قدرت اکستندگی خود را در محلولهای رقیق از دست می‌دهد، بنابراین مس در سولفوریک اسید رقیق حل نخواهد شد. الکترولیز محلول سرد سولفوریک اسید غلیظ منجر به تولید پراکسودی سولفات می‌شود. قدر اکستندگی این اسید بسیار زیاد است.



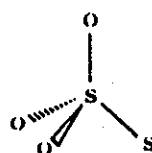
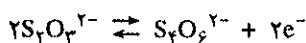
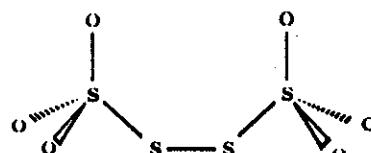
انحلال گاز سولفور اندیدرید (SO_2) در آب خاصیت اسیدی مختصی ایجاد می‌کند ولی هرگز اسید مربوط به این اندیدرید (یعنی H_2SO_3) را به طور خالص جدآنکرده‌اند، با وجود این هیچ شکی نیست که یونهای سولفات SO_4^{2-} و یا یون سولفات اسید HSO_3^- (بی سولفات) وجود دارند. محلول اسیدی SO_2 کاهنده بسیار ضعیفی است ولی محلول قلیایی سولفات قدرت کاهنده‌گی بیشتری دارد.



محلولهای یون سولفات مستقیماً بر روی گوگرد عنصری اثر گذاشته و یون تیو سولفات می‌دهند.



در واقع یک اتم گوگرد جانشین یک اتم اکسیژن در یون سولفات شده است. در محلول اسیدی یون تیو سولفات تجزیه می‌شود گوگرد و یون سولفات می‌دهد و تاکنون تیو سولفوریک اسید به صورت جسم خالص تهیه نشده است. در محلولها به صورت کاهنده ضعیفی عمل می‌کند و یون تتراتیونات را می‌دهد که پتانسیل نرمال آن $\varepsilon^\circ = 0/097$ است.

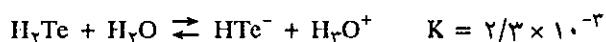
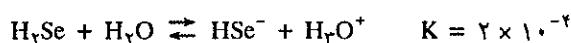
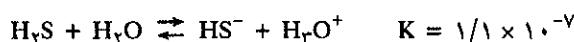
 $\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$ تیو سولفات $\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$ تتراتیونات

در فصل (۱۱-۳) کاربرد این یونها را در تعیین سرعت واکنش اکسایش یونهای I به وسیله پراکسودی سولفات مطالعه کردیم.

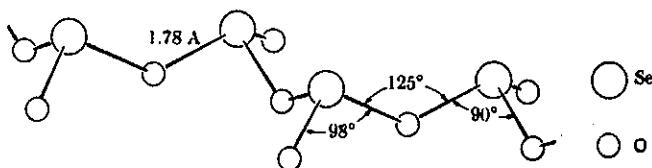
(d) سلنیم و تلور:

این عناصر بسیار نادر می‌باشند و به عنوان فرآوردهٔ فرعی در موقع استخراج فلزات از سولفیدها به دست می‌آیند.

سلنیم در تاریکی جریان برق را بد هدایت می‌کند ولی رسانایی با شدت نور افزایش می‌یابد، درنتیجه در سلولهای فتوالکتریک برای تعیین شدت نور از آن استفاده می‌کنند و نیز به عنوان یکسو-کننده جریان متناوب به کار برد می‌شود. تلور نیز کاربردهای مشابه سلنیم در الکتریسیته و نور دارد. شیمی آنها خیلی مشابه شیمی گوگرد است. مشخصات فلزی آنها با افزایش عدد اتمی افزوده می‌شود. قدرت اسیدی آنها در هیدریدهایشان نیز با افزایش عدد اتمی زیاد می‌شود.



مشخصات فیزیکی اکسید SeO_2 و TeO_2 تفاوت بسیار با SO_2 دارند. این اکسیدها در شرایط عادی جامد هستند و آرایش TeO_2 به نظر می‌رسد که مشخصات یونی داشته باشد. سلنیم دی اکسید یا سلنیو ایندیرید آرایش زنجیره‌ای نامحدود دارد شکل (۱۲-۲۴). در آب حل شده و محلول اسیدی به وجود می‌آورد.

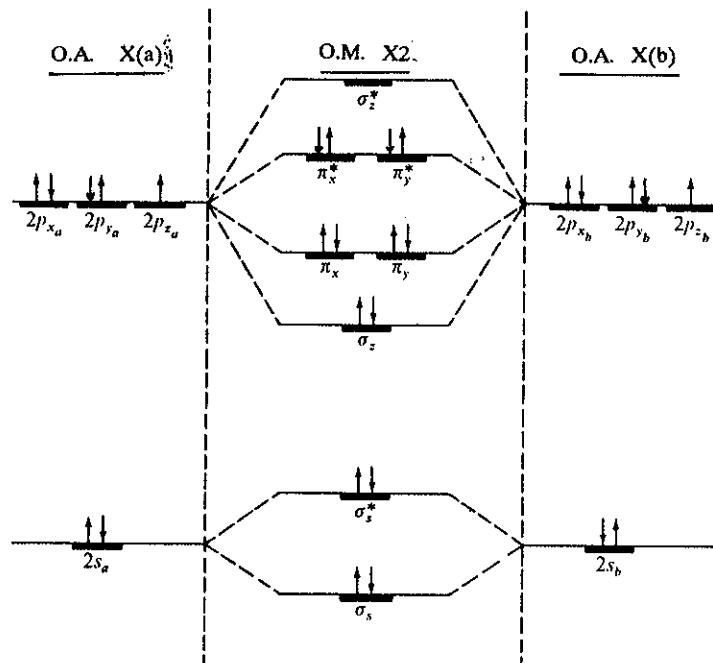


شکل (۱۲-۲۴) بخشی از مولکول زنجیره‌ای SeO_2 ، طول و زاویه پیوند

ث) عناصر گروه VIIA

فلوئور، کلر، برم و ید غیر فلز هستند و بسیار فعال که در طبیعت همیشه به صورت ترکیب یافت می‌شوند. با وجود آنکه هالوژنهای شباخت بسیار یکدیگر دارند، ولی اختلاف جزئی در فعالیت شیمیایی و یا پتانسیل اکسایش - کاهش آنها وجود دارد.

فلوئور الکترونگاتیو ترین عناصر و منحصرًا با درجه اکسایش ۱ - وجود دارد و حال آنکه کلر، برم و ید اگر چه نسبتاً الکترونگاتیو ترین هستند با وجود این در ترکیباتشان درجه اکسایش مثبت و منفی دارند. تمام هالوژنهای اکسنده هستند ولی قدرت اکسندگی آنها با افزایش عدد اتمی کاهش می‌یابد در حالت عنصری همیشه به صورت مولکول دو اتمی در فاز گازی یا جامد و یا مایع وجود دارند. قشر ظرفیتی هالوژنهای همه به صورت $n\text{S}^n\text{nP}^6$ می‌باشد. آرایش الکترونی مولکول دواتمی آنها کاملاً شبیه آرایش مولکول دی اکسیژن است با این تفاوت که در اوربیتالهای ضد پیوندی $*\pi_x$ و $*\pi_y$ دو الکترون دارند بنابراین همه الکترونها زوج بوده و مولکول آنها دیامغناطیس می‌باشد یعنی بر عکس مولکول اکسیژن که دیامغناطیس است. شکل (۱۲-۲۵) ترازهای انرژی مولکول هالوژنهای را نمایش می‌دهد، در



شکل (۱۲-۲۵) نمودار ترازهای انرژی در اوربیتالهای اتمی X_a و X_b هالوژنها و اوربیتال مولکولی (O.M.) آنها در موقعی که به صورت مولکولی دی اتمی X_2 هستند.

VIIA		VIIA	
F		۹	۱۸۰۹۹۴۴ -۱
۷.۰	۰.۷۵۵	-۱۸۸.۲	-۲۱۹.۹
۰.۰۶۱	-	۱.۱۱	$5s^2 2p^5$
۱۷.۱	-	-	فلوئور
۴۰۲	۰.۱۸	-	
Cl		۱۷	۳۵۰۴۵۳ $\pm 1.4, 5, 7$
۷.۰	۰.۷۴۴	-۳۴.۷	-۱۰۱.۰
۷.۲۷	-	۱.۵۶	$[Ne] 3s^2 3p^5$
۱۸.۷	۰.۰۰۰۰۲	-	کلر
۴۰۰	۰.۱۱۶	-	
Br		۳۵	۷۹۰۹۰۹ $\pm 1.3, 5$
۷.۰	۳.۵۸	۰.۸	-۷.۲
۳.۵۸	-	-	۰.۱۲
۱.۲۶	-	-	$[Ar] 3d^۱ ۴s^۲ ۴p^۵$
۲۲.۵	-۱۱۸	-	برم
۲۷۲	۰.۰۷۰	-	
I		۵۳	۱۲۶۹۰۴ $\pm 1.3, 5$
۷.۰	۳.۵۸	۱۸۳	-
۳.۵۸	-	۱۱۳.۷	-
۱.۲۶	-	-	$[Kr] 3d^۱ ۴s^۲ ۴p^۵$
۲۰.۷	-۱۰۱۰	-	ید
۲۲۱	۰.۰۰۱	-	
At		۸۵	(۲۱۰)
۷.۰	۱.۲	-	$(3p^۲)$
-	-	-	At
-	-	-	$[Xe] ۴f^۱ ۴d^۱ ۴s^۲ ۴p^۵$
-	-	-	استانین

راهنما در شکل (۱۲-۱) در آغاز این فصل داده شده است.

این دیاگرام X_a و X_b معرف اوربیتالهای اتمی و X_2 معرف اوربیتال مولکولی آنها است که X می‌تواند هر کدام از هالوژنها باشد زیرا ارایش الکترونی همه آنها یکسان است و به صورت: $(\sigma_s)^2 (\sigma_s^*)^2 (\sigma_z)^2 (\pi_x)^2 (\pi_y)^2 (\pi_z)^2 (\sigma_x^*)^2 (\sigma_y^*)^2$

با توجه به شکل (۱۲-۲۵) مشاهده می‌شود که فقط یک پیوند در مولکول آنها وجود دارد، زیرا در مقابل اوربیتالهای پیوند π_y ، π_x و σ_z اوربیتالهای ضد پیوندی π_x^* ، π_y^* ، σ_x^* ، σ_y^* ، π_z^* ، σ_z^* ، زوج الکترونی دارند و این سبب شکست پیوندها می‌شود. تنها اوربیتال σ_z که اوربیتال ضد پیوندیش σ_z^* فاقد الکترون است و سبب پیوند دو اتم به یکدیگر می‌گردد. درجه پیوند طبق تعریفی که در فصل سوم شد عبارتست از: $1 = \frac{8-6}{2}$ و این کاملاً مطابق با فرمول معمولی است که برای مولکولهای دواتمی هالوژنها یا به صورت $X - X$ یا $X: X$ می‌نویستند. و نیز بهمین علت است که مولکولهای دی اتمی هالوژنها به مراتب فعلت از دی اکسیژن و یا دی ازت و یا دی هیدروژن هستند.

فراوانی فلوئور و کلر در طبیعت از همه هالوژنها بیشتر است، فلوئور غالباً به صورت Na_3AlF_6 (Spath Fluor) CaF_2 (Cryolite) و KHF_2 در هیدروفلوئوریک اسید (HF) مایع است که F_2 در آند و H_2 در کاتد آزاد م محلول KHF_2 است. طرز تهیه کلر را در فصل (۹-۲) مطالعه کردیم و در خلال فصول مختلف این کتاب ترکیبات مختلف هالوژنها و یا مکانیسم واکنشهای آنها بررسی شد. و نیز در فصل سوم پیوند سدیم کلرید و طرز تشکیل شبکه بلوری آن مورد مطالعه قرار گرفت بنابراین در اینجا مطالعه می‌شوند.

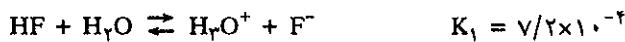
طرز تهیه کلر را در فصل (۹-۲) مطالعه کردیم و در خلال فصول مختلف این کتاب ترکیبات مختلف هالوژنها و یا مکانیسم واکنشهای آنها بررسی شد. و نیز در فصل سوم پیوند سدیم کلرید و طرز تشکیل شبکه بلوری آن مورد مطالعه قرار گرفت بنابراین در اینجا مطالعه

هالیدها را با دادن مشخصات ترمودینامیکی و فیزیکی اسیدهای هالوژنهای خلاصه می‌کنیم. در جدول (۱۲-۷) مشخصات فیزیکی و ترمودینامیکی هیدروژن هالیدها (اسیدهای هالوژنه) داده شده است.

	HF	HCl	HBr	HI
نقطه ذوب	-۸۳/۱	-۱۱۴/۸	-۸۶/۹	-۵۰/۷
نقطه جوش	۱۹/۵	-۸۴/۹	-۶۶/۸	۳۵/۴
ΔH_{vap}° تبخیر بر حسب kJ/mol	۳۰/۳	۱۶/۱	۱۷/۶	۱۹/۸
ΔH_f° انالپی استاندارد تشکیل بر حسب kJ/mol	-۴۶۸/۷	-۹۲/۳	-۴۶/۳	۲۶
ΔG_f° انرژی استاندارد تشکیل بر حسب kJ/mol	-۲۷۰/۸	-۹۵	-۵۳/۲	۱/۳

جدول (۱۲-۷) برخی از مشخصات شیمی و فیزیکی هیدروژن هالیدها

در بین هیدروژن هالیدها هیدروژن فلوئوریدریک، اسید ضعیفی بوده و ثابت تعادل واکنش تفکیک آن در آب عبارتست از:

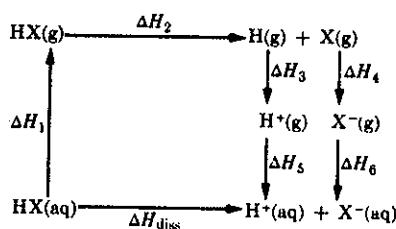


و دلیل ضعیف بودن قدرت اسیدی آن به علت پیوند هیدروژن است که مولکولها را به هم متصل کرده و مجموعه پلیمری از HF_n به وجود می‌آورد. ثابت تعادل واکنش پیوست یون F^- به HF عبارتست از:



هیدروژن هالیدهای سایر هالوژنهای قوی هستند که در آب کاملاً تفکیک می‌شوند. با وجود این قدرت آنها تا حدی با یکدیگر اختلاف دارد. قدرت اسیدی آنها با افزایش عدد اتمی اضافه می‌شود. برای تشخیص قدرت آنها باید ضرایب ترمودینامیکی آنها را در نظر گرفت. در شکل (۱۲-۲۶) سیکل ترمودینامیکی این ضرایب را برای هیدروژن هالیدها به فرمول عمومی HX داده‌ایم. انالپی تفکیک (ΔH_{Diss}) عبارتست از: جمع جبری انالپی‌های مختلف که از راه غیر مستقیم منجر به تشکیل یون $H^+(aq)$ و $X^-(aq)$ می‌شود.

$$(\Delta H_{Diss}) = \Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3 + \Delta H_4 + \Delta H_5 + \Delta H_6$$



شکل (۱۲-۲۶) سیکل بن‌هایبر در مورد تفکیک هیدروژن هالیدها (HX).

ΔH_1 عبارتست از آنتالپی آب زدایی از مولکول آبدار HX و تبدیل آن به HX گازی. ΔH_2 عبارتست از آنتالپی تفکیک پیوند HX گازی و تبدیل آن به اتمهای گازی $H(g)$ و $X(g)$. ΔH_3 عبارتست از الکترون خواهی x و بالاخره ΔH_4 آنتالپی آپوشی یونش H^- و X^- در آب است. آنتالپی تجربی هر کدام از مراحل در جدول (۱۲-۸) بر حسب KJ/mol داده شده است.

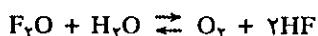
Acide	ΔH_1	$\Delta H_2(D)$	$\Delta H_3(I)$	$\Delta H_4(-A)$	$\Delta H_5 + \Delta H_6$	ΔH_{diss}
HF	48.1	563.4	1318.6	-332.8	-1598.6	-4.2
HCl	17.6	432.0	1318.6	-349.5	-1460.1	-41.9
HBr	20.9	366.3	1318.6	-323.6	-1426.2	-46.0
HI	23.0	298.9	1318.6	-295.1	-1382.7	-37.7

جدول (۱۲-۸) ΔH های مراحل مختلف تفکیک اسید HX به یونهای آپوشیده $H^+(aq)$ و $X^-(aq)$ بر حسب KJ/mol

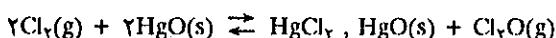
ΔH تفکیک هیدروفلوئوریک اسید از همه بیشتر و نمودار ضعیف بودن این اسید است. حال آنکه ΔH تفکیک سایر اسیدها اختلاف فاحشی با هیدروفلوئوریک اسید داشته و تفاوت بین آنها نسبتاً کم ولی هیدروبرومیک اسید قوی‌تر از همه می‌باشد.

(a) اکسید هالیدها

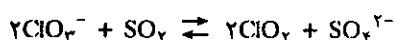
اکسیدهای شناخته شده هالوژنهای در جدول (۱۲-۹) داده شده‌اند غالباً آنها ترکیباتی بسیار فعال و ناپایدار هستند که به صورت مولکولهای کاملاً مشخص در فازهای مختلف وجود دارند. در دمای عادی به صورت گاز و یا مایعات فرار هستند (به استثناء I_2O_5 که جامد است) اکسید O_2 تنها اکسید هالوژنهای است که از نقطه نظر ترمودینامیکی نسبت به عنصر متشکله‌اش پایدار می‌باشد. با وجود این به سهولت با کاهنده‌ها کاهیده می‌شود. مثلاً در محلول آبی اکسیژن تولید می‌کند.



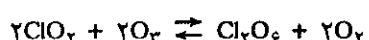
اکسیدهای کلر مولکولهای کوچک با پیوند کووالانسی و ناپایدار و از نظر شیمیابی بسیار فعالند. متوكسید کلر Cl_2O از اثر کلر بر روی اکسید فلزات مثلاً HgO تولید می‌شود.



در اثر حرارت تجزیه شده Cl_2O و O_2 تولید می‌کند. دیوکسید کلر از اثر دی اکسید گوگرد بر روی یون کلرات به دست می‌آید.



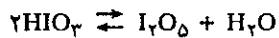
دیوکسید کلر خود به خود منفجر می‌شود و از اثر اوzon بر آن هگزوکسید کلر تولید می‌شود.



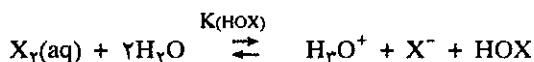
فلور	کلر	برم	ید
F_2O	Cl_2O	Br_2O	—
F_2O_2	ClO_2	BrO_2	—
—	Cl_2O_4	BrO_3	I_2O_5
—	Cl_2O_7	—	—

جدول (۱۲-۹) اکسیدهای هالوژنها

خواص شیمیایی و فیزیکی اکسیدهای بور به خوبی شناخته نشده‌اند. از اکسیدهای ید فقط I_2O_5 است که خوب مطالعه شده و با آب زدایی از یدیک اسید در ۲۰۰ درجه سانتیگراد به دست می‌آید.



در جدول (۱۲-۱۰) لیست اکسی اسیدهای هالوژنها داده شده است هیپو‌هالید اسیدها از عمل دیسموتاسیون هالوژنها در آب به دست می‌آیند.



ثابت واکنش فوق برای هالوژنها به ترتیب عبارتست از:

$$K_{(\text{HOI})} = 2 \times 10^{-13}, \quad K_{(\text{HOBr})} = 7/2 \times 10^{-9}, \quad K_{(\text{HOCl})} = 4/2 \times 10^{-4}$$

فلور	کلر	برم	ید
ندارد	HOCl	HOBr	HOI
	HClO_2	HBrO_2	—
	HClO_3	HBrO_3	HIO_3
	HClO_4	—	$\text{HIO}_4, \text{H}_5\text{IO}_6$

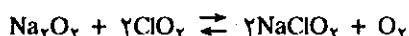
جدول (۱۲-۱۰) فرمول اکسی اسیدهای هالوژنها

به کمک ثابت‌های فوق مثلاً می‌توان گفت غلظت HOCl در محلول اشباع شده از کلر نصف غلظت کلر موجود در محلول است و حال آنکه فقط ۵/۰ درصد از محلول اشباع شده ید هیدرولیز شده و به صورت HOI می‌باشد.

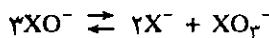
هیپو‌هالید اسیدها اسیدهای بسیار ضعیفی می‌باشند. ثابت تفکیک اسیدی آنها به ترتیب عبارتست از:

نوع هیپو اسید	HOCl	HOBr	OHI
ثابت تفکیک	2×10^{-8}	2×10^{-9}	10^{-11}

تنها اوكس اسید هالوژنه که درجه اکسایش $+3$ دارد HClO_3 است که نمک آنرا از اثر پر اکسید فلزات قلیایی، بر روی ClO_2 به دست می‌آورند.



به جز فلوئور تمام اوکس اسیدهای H_2XO_3 هالوژنهای شناخته شده و نمکهای آنها وجود دارد. محلول کلرات یا برومات و یا یدات را می‌توان از دیسموتاسیون هیپو‌هالوژنیت‌ها در محلول قلبانی به دست آورد.



و این واکنش به طور کمی در مورد سه هالوژن ذکر شده در فوق انجام می‌گیرد. این اوسکس اسیدها بسیار قوی و عملاً به طور کامل در آب تفکیک می‌شوند.



کلریک اسید و بُرمیک اسید به صورت خالص هرگز جدا نشده است ولی یدیک اسید به صورت بلورهای سفید رنگی از اثر نیتریک اسید غلیظ پربروی ید به دست می‌آید.

تنهای اوسید هالوژنها در ظرفیت ۷- پرکلریک اسید و پریدیک اسید است. پرکلرات‌ها از اکسایش الکترولیتی کلرات‌ها به دست می‌آید. پرکلریک اسید بسیار اکسیده و به صورت افخاری با ترکیبات آلی، عما، می‌گذند.

در این مختصر خواص عناصر طبیعی با آرایش قشر نهایی S و یا SP را به صورت بسیار خلاصه مطالعه کردیم و به خصوص با تکیه بر خواص مشترک آنها نتایج کلی بدست آمد. مطالعه عمیق ساختار الکترونی عناصر هر گروه به طور مفصل در شیمی معدنی بررسی ۲۰ می‌شود و خواص اختصاصی هر عنصر را به کمک تجزیه‌های کیفی و کمی و یا به کمک طیف‌بینی در شیمی تجزیه مطالعه خواهید کرد.

ج) عناصر گروه VIIIIA

گازهای نادر

مقدمه: مشخصات شیمی فیزیکی گازهای نادر در جدول حاشیه داده شده است. تا سال ۱۹۶۲ که اولین ترکیب این گازها با عناصر دیگر تهیه نشده بود این گازها را گازهای بی اثر و بدون میل به واکنش شیمی می پنداشتند و هنوز نیز در برخی از کتابها آنها را گازهای بی اثر (Inert gas) می نامند. در واقع دلیل آن کامل بودن قشر ظرفیتی این عناصر است که تمایلی به اتحاد با مولکولهای دیگر به آنها نمی دهد. تمام عناصر این گروه به صورت گازی و تک اتمی در جو وجود دارند فراوانترین این گازها آرگون است که فراوانی نسبی آن در جو زمین از کربن دیوکسید CO_2 بیشتر است. بجز هلیم و رادن بقیه گازهای نادر را در تقطیر جزء به جزء هوا مایع به دست می آورند. منابع غنی تری از هلیم و رادن در پوسته زمین وجود دارند.

راهنما در شکل (۱۲-۱) در آغاز این فصل آمده است.

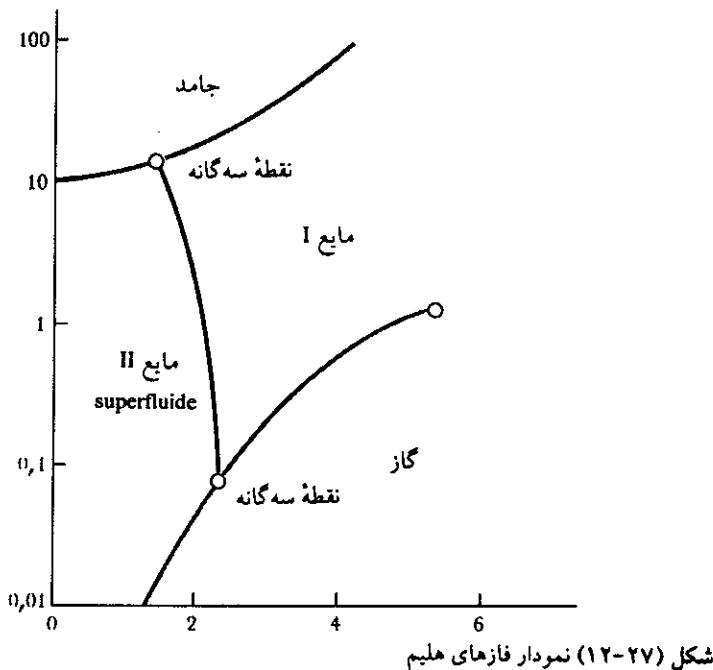
He (a) هلیم

هلیم بعد از هیدروژن فراوانترین عنصر موجود در جهان است و لی بسیار نادر در روی زمین می‌باشد زیرا اتمهای آن به قدری سبک هستند که به سهولت از جو زمین فرار می‌کنند و چون میل ترکیبی با عناصر دیگر ندارد لذا به صورت ترکیب نیز در روی کره زمین یافت نمی‌شود. فقط به صورت حبابهای گازی محبوس شده در صخره‌ها و سنگهای معدنی یافت می‌شود و دلیل وجود آن تجزیه عناصر پرتوزای طبیعی خانواده‌های اورانیم - توریم و نپتونیم است که از تجزیه آنها چندین پرتو α به دست می‌آید و این پرتوها در اثر برخورد به اتمهای دیگر ارزی جنبشی خود را از دست داده و سپس با جذب دو الکترون مبدل به اتم هلیم می‌کردند و در داخل ستگ معدن محبوس باقی می‌مانند. در فصل چهاردهم در این باره بیشتر صحبت خواهیم کرد.

چگالی گاز هلیم دو برابر هیدروژن است با این وجود در بالنهای هدایت شونده و بالنهای هواسنجی به جای هیدروژن، از هلیم استفاده می‌شود زیرا هلیم آتش نمی‌گیرد. نقطه جوش این عنصر 4°C درجه مطلق و پایین تر از نقطه جوش همه عناصر است. دما هرچه می‌خواهد باشد هلیم منجمد نمی‌شود مگر آنکه فشار به اندازه‌ای باشد تا قادر به نزدیک کردن این اتمهای سبک و بسیار متحرك شود. از این خاصیت در تحقیقات مربوط به ایجاد دماهای سرمایابی (Cryogénie) استفاده می‌شود. هلیم در پایین تراز 2°C درجه مطلق مایعی است بسیار روان و لغزنه (Superfluide) و هرگز به جدار ظرف نمی‌چسبد. نمودار قلمرو وجودی فازهای مختلف هلیم را بر حسب فشار و دما در شکل (۱۲-۲۷) آورده‌ایم. هلیم تنها عنصری است که دو فاز مایع دارد.

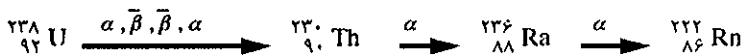
(b) سایر گازهای نادر

ئون به مقدار زیاد در ساختن تابلوهای نورانی آگهیهای تجاری و سردر مغازه‌ها مصرف دارد. موقعی که گاز نئون در اختلاف پتانسیل الکتریکی زیاد تحریک شود از خود



نورهای قرمز رنگی منتشر می‌سازد. گاز آرگون را غالباً در موقع جوش دادن فلزات در غیاب اکسیژن به کار می‌برند و نیز در لامپ‌ها از آن استفاده می‌شود، گرمای ایجاد شده در رشتة سیم لامپ به وسیله گاز ارگون به جدار لامپ منتقل می‌شود. کریپتون اگر در اختلاف پتانسیل الکتریکی قرار گیرد از خود نورهای سفید شدید منتشر می‌کند و بهمین دلیل برای روشن کردن باند فرودگاهها از آن استفاده می‌شود. کریپتون فراورده شکست اتمهای اورانیم و یا پلوتونیم است و تغییرات نسبت درصد آن در جو، فعالیت اتمی کشورهای جهان را مشخص می‌کند.

گزون را در فلاشهای عکاسی به کار می‌برند. در اثر تخلیه الکتریکی در این گاز نور سفید شدیدی ایجاد می‌شود. محققین مشغول مطالعه کاربرد گزون به عنوان ماده بیهوش کننده غیررسمی می‌باشند. رادن پرتوزا می‌باشد و از سطح زمین در اثر پدیده تعزیز عناصر سنگین موجود در اعماق زمین نظیر اورانیم و توریم خارج می‌شود.



اخيراً فکر می‌کنند که مقدار گاز رادن متصاعد شده از سطح زمین و تراکم آن در منازل ممکن است برای سلامتی ساکنان خطرناک باشد.

(C) ترکیبات گازهای نادر:

انرژی یونش گازهای نادر نسبتاً بالا ولی با افزایش عدد اتمی آنها کاهش می‌یابد. بنابراین انرژی یونش کریپتون به اندازه کافی نزول کرده و این عنصر می‌تواند الکترونی به یک عنصر بسیار الکترونگاتیو نظیر فلوئور بدد.

ترکیباتی از هلیم و نئون و آرگون تاکنون تهیه و شناخته نشده‌اند. شیمیدانها می‌دانند که رادن با فلوئور ترکیباتی ایجاد می‌کند ولی پرتوزا ای رادن به حدی خطرناک است که تاکنون امکان مطالعه و تحقیق ترکیبات آن فراهم نشده است.

کریپتون تنها یک مولکول خنثی به صورت KrF_2 با فلوئور تشکیل می‌دهد. بنابراین گزون تنها گازنادری است که ترکیبات بیشتری دارد. چندین ترکیب با فلوئور و یا اکسیژن تشکیل می‌دهد و نیز ترکیباتی که در آنها پیوند $\text{N} - \text{Xe}$ و یا $\text{C} - \text{Xe}$ وجود دارد شناخته شده‌اند.

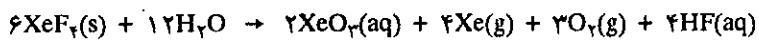
در سال ۱۹۸۸ اولین ترکیبی که پیوند $\text{N} - \text{Kr}$ در آن دیده شده است در مقالات علمی ذکر شده است ولی این ترکیب فقط در ۵۰- درجه سانتیگراد پایدار می‌باشد.

گزون فلوئورید: ماده اولیه تهیه سایر ترکیبات گزون، گزون دی فلوئورید (XeF_2) و گزون ترا فلوئورید XeF_4 است که در ۴۰۰ تا ۴۰ درجه سانتیگراد از اثر گاز فلوئور بر روی گاز گزون به دست می‌آیند. در دماهای بالاتر گزون همگزا فلوئورید XeF_6 بدست می‌آید. هر سه ترکیب در شرایط عادی چامدات بلورینی بوده و در فاز گازی به صورت مولکولهایی با پیوند کوئواالنسی هستند. گزون فلوئورید به عنوان ماده دهندۀ اتمهای فلوئور به نحو بسیار فعال در شیمی کاربرد دارد مثلاً اثر آن بر روی پلاتین به صورت زیر است:



گزون اکسید: برای تهیه گزون اکسید و گزون اکسی اسید از گزون فلوئورید استفاده می‌شود.

از هیدرولیز گزnon ترافلوئورید گزnon تریوکسید به دست می‌آید.



گزnon تریوکسید، اندیرد گزنیک اسید (H_2XeO_4) می‌باشد. گزnon تریوکسید در محلول بازی یون هیدروژنогزنات HXeO_4^- تولید می‌کند که این نیز در اثر دیسموتاسیون بطری، اتمهای گزnon و پرگزنات هشت وجهی XeO_4^{4-} را به وجود می‌آورد که در آن عنصر گزnon درجه اکسایش +8 را دارد.



محلول پرگزنات زرد رنگ و شبیه تمام ترکیباتی که درجه اکسایش بالا دارند اکسیدهای بسیار قوی است. اگر باریم پرگزنات را با سولفوریک اسید ترکیب کنیم آب از دست داده و مبدل به اندیرد آن یعنی گزnon تراکسید (XeO_4) می‌شود. ترکیبات گازهای نادر به هر حال بسیار ناپایدار و منفجر شونده می‌باشند.

۳-۱۲ ساختار nd

مقدمه: عناصری که در آنها یکی بعد از دیگری اوربیتال‌های اتمی n پر می‌شوند غالباً به نام عناصر واسطه نامیده می‌شوند. این عناصر در واقع در ناحیه وسط جدول تناوبی قرار گرفته‌اند و همانطور که قبل از آنچه شد چون تعداد اوربیتال‌های n پنج است لذا ده الکترون این اوربیتال‌ها را کامل می‌کنند. بنابراین در این ناحیه از جدول تناوبی ده ستون وجود دارد که در هر ستون چهار عنصر قرار گرفته است ستون یا گروه‌ها را VIIIB ، VIB ، IVB ، VB ، IIB و IB می‌نامند ولی چون خانواده آهن، کبالت و نیکل و همچنین عناصر تناوب پایین خانواده پلاتین شباهت زیاد باهم دارند لذا مجموعه این سه ستون از عناصر را در گروه VIIIB قرار داده‌اند. دو ستون بعدی چون درجه اکسایش مهم آنها به ترتیب ۱ و ۲ است لذا هر کدام از این ستونها را گروه IB و IIB می‌نامند.

باید یادآوری نمود که پرشدن ۷ اوربیتال n از عنصر لانتان La شروع می‌شود و بنابراین در تناوب ششم بعد از عنصر لانتان Ce عنصر وجود دارند که یکی بعد از دیگری اوربیتال‌های n در آنها پر می‌شوند و اما چون پیوند الکترون اوربیتال‌های n به اتمهای مربوطه پایدارتر از الکترون‌های موجود در اوربیتال $n+1$ است لذا این 14 عنصر مشخصات شیمیایی کم و بیش مشابه عناصر گروه IIIB دارند و بدین علت آنها را در خانه لانتان و به نام لانتانیدها قرار می‌دهند و معمولاً مشخصات آنها را در پایین جدول تناوبی می‌دهند.

در تناوب هفتم نیز همین شرایط برقرار است و در گروه IIIIB از عنصر اکتینیم Ac به بعد اوربیتال‌های $n+5$ پر می‌شوند دسته اخیر را اکتینید نامیده و آنها را نیز در خانه اکتینیم قرار می‌دهند.

اگرچه ما در اینجا ساختار nf را مورد بحث قرار نمی‌دهیم ولی تأثیر وجود آنها را در مشخصات فیزیک و شیمیایی ساختار nd و ed مطالعه خواهیم کرد.

(a) مشخصات عمومی عناصر واسطه

عناصر واسطه غالباً فلزات سختی هستند و کاربرد فراوان در کارهای ساختمانی دارند: آهن به صورت فلزی، مس، وانادیم، نیکل و منگنز در تهیه آلیاژها، فلزات اخیر به کلی تمدن بشر را عوض نموده‌اند. در بین آنها فلزات دیگری وجود دارد که در صنایع جدید کاربردهای فراوان پیدا نموده‌اند. مثلاً کاربرد تیتان در صنعت هوایپرسازی و وانادیم به عنوان کاتالیزور در صنعت شیمی را به طور اجمالی می‌توان نام برد. و نیز در بین این دسته از عناصر، فلزات قیمتی مانند پلاتین، طلا و نقره که به علت زیبایی سطح و مقاومت در برابر مواد اکسیده به عنوان فلزات تزیینی مصرف داشته و به علت نادر بودنشان پشتوانه ثروت جهان را تشکیل می‌دهند.

تمام عناصر این دسته فلز می‌باشند و در بحثی که درباره آنها خواهیم کرد به صورت اختصار آنها را فلزات n می‌نامیم. اغلب این فلزات الکتریسیته را به خوبی هدایت می‌کنند. نقره در شرایط عادی رسانایی الکتریکی بیشتر از سایر فلزات دارد.

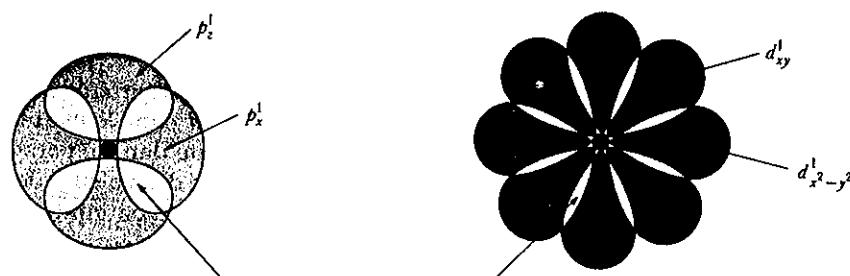
این فلزات براق، چکش خوار و قابلیت مفتول و یا ورق شدن را دارند. رنگ غالب آنها سفید نقره‌ای و نقطه ذوب آنها از فلزات گروه‌های اصلی بیشتر است که البته استثنائی نیز

وجود دارند. مثلاً مس سرخ مایل به قهوه‌ای و طلا زرد و جیوه در شرایط عادی (S.T.P) مایع می‌باشد.

(b) تأثیر اوربیتال‌های d در خواص عناصر واسطه

همانگونه که در فصل سوم مطالعه شد، پرشدن اوربیتال‌ها براساس قواعد نظری برحسب انرژی صعودی اوربیتال‌ها است و چون ترازهای انرژی اوربیتال‌های d قاعده‌تاً در بالای اوربیتال‌های s قرار دارد لذا باید الکترونها م وجود در این اوربیتال‌ها ناپایدارتر از الکترونها s باشند ولی در عمل اینچنان نیست و در عناصر گروه‌های واسطه الکترونها d محکم‌تر از الکترونها s به اتمهای مربوطه پیوسته‌اند. موقعی که یک اتم از عناصر این گروه مبدل به کاتیون می‌شود برخلاف پیش‌بینیهای نظری الکترون s خود را در محله اول از دست می‌دهد و سپس می‌تواند الکترونها s از قشر d از دست بدهد. آرایش الکترونی اتم آهن $[Ar]^{3d^6}4s^2$ است و آرایش کاتیون معمولی این عنصر به ترتیب برای Fe^{2+} عبارتست از $[Ar]^{3d^6}$ و برای Fe^{3+} عبارتست از $[Ar]^{3d^5}$ یعنی این عنصر ابتدا الکترونها s را از دست می‌دهد و بعد الکترونها d را.

خواص شیمیابی بسیار متنوع فلزات d را می‌توان به دلیل آرایش فضایی جهت‌دار اوربیتال‌های d آنها دانست زیرا الکترونها در اوربیتال‌های مختلف d مکانهای کاملاً مشخصی را در فضا انتخاب می‌کنند و دافعه آنها نسبت به هم بسیار کم است. اثر دو الکترون اوربیتال‌های d بر روی یکدیگر به مراتب کمتر از تأثیر دو الکترون s و یا p بر روی هم است. فاصله اوربیتال‌های d نسبت به s ممکن است بیشتر از فاصله اوربیتال‌های p با یکدیگر است. شکل (۱۲-۲۸) این حقیقت را آشکار می‌سازد.



الکترونها دو اوربیتال ممکن است در این نواحی وجود داشته باشند

شکل (۱۲-۲۸) دو الکترون اوربیتال d به خوبی از هم فاصله داشته و بر روی یکدیگر اثر مقابل کمتری دارند و حال آنکه الکترونها اوربیتال p فاصله کمتری نسبت به هم دارند و اثر مقابل آنها بر روی یکدیگر بیشتر است.

یکی دیگر از اختصاصات فضایی جهت‌دار اوربیتال‌های d این است که پوشش کمتری بر روی هسته اتم داشته و سبب می‌شود که بار مؤثر هسته از خلل لب‌های (Lobes) اوربیتال‌های d بهتر نفوذ کند. در جدول تناوبی افزایش تعداد الکترونها d همراه با افزایش عدد اتمی از چه به راست در هر تناوب است و چون دافعه الکترونها d ضعیف است لذا بار مؤثر هسته آنها را به سوی خود می‌کشد و این دو حالت ویژه را در ابعاد و انرژی اتم به وجود می‌آورد.

اول آنکه شعاع اتمی در هر تناوب در اثر جاذبه هسته بر روی الکترونها با افزایش عدد

اتمی کاهش می‌یابد مثلاً شعاع اتمی آهن با آرایش^۲ Sc^{48} معادل ۱۲۶ پیکومتر (10^{-12} متر) و شعاع اتمی اسکاندیم (Sc) با آرایش برابر^۲ Sc^{48} با ۱۶۰ پیکومتر است. با وجود این، تغییرات شعاع اتمی فلزات Δ بسیار زیاد نمی‌باشد به نحوی که اتمهای مختلف این عناصر می‌توانند به خوبی جانشین یکدیگر در شبکه فلزی شوند بدون آن که تنفس زیادی در شبکه ایجاد کنند. بنابراین فلزات Δ به خوبی در یکدیگر محلول و می‌توانند انواع آلیاژها را ایجاد کنند. انواع فراوان و متعدد فولاد معرف این خصلت است.

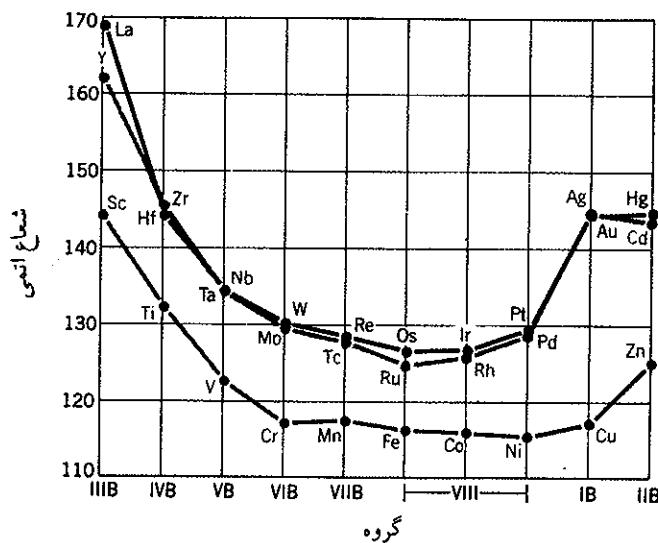
دوم آن‌که چون بار هسته‌ها از چپ به راست اضافه می‌شود و به دلیل آنکه الکترونهای موجود در اوربیتالهای Δ یا Δ' پوشش کمتری بر روی بار مشیت هسته دارند، لذا انرژی اولین یونیزاسیون این عناصر نیز از چپ به راست افزایش می‌یابد. مثلاً در تناوب اول اولین انرژی یونش اسکاندیم Sc معادل با 632 kJ/mol و در مورد آهن 762 Kj/mol است.

دو حالت گفته شده در فوق تا عنصر آهن کاملاً صادق و سپس بعد از آهن با افزایش عدد اتمی انرژی یونش تنزل کرده و شعاع اتمی افزایش می‌یابد و این بدان علت است که اوربیتالهای Δ یکی بعد از دیگری شامل دو الکترون می‌شوند و هسته را بهتر می‌پوشانند. مطالب گفته شده در مورد تناوب پنجم و ششم نیز صادق می‌باشد. ولی بهر حال شعاع اتمی فلزات Δ در تناوب پنجم بزرگتر از تناوب قبلی است (زیرا یک لایه کوانتایر در تناوب پنجم اضافه شده است) اما شعاع اتمی که قاعدتاً باید در تناوب ششم بیشتر از تناوب پنجم باشد تغییر محسوسی نمی‌نماید. زیرا در این تناوب الکترونها یکی بعد از دیگری اوربیتالهای $4f$ را پسر می‌نمایند و فشردگی ایجاد شده در اتم را فشردگی لانتانیدها (Lanthanides) contractions نامند. پوشش الکترونهای Δ بر روی جاذبه هسته در لانتانیدها باز هم کمتر از پوشش در اوربیتالهای Δ است. بنابراین بار مؤثر هسته بر روی الکترونها با افزایش عدد اتمی بیشتر می‌شود و درنتیجه فشردگی در اتم ایجاد کرده و نهایتاً شعاع اتمی کاهش می‌یابد. شعاع هسته در لانتانیدها عملاً در حدود 188 پیکومتر است که به ناگهان در عنصر هافنیم (Hf) که دیگر لانتانید نیست و دو الکترون در اوربیتال $5d$ دارد به 157 پیکومتر نزول می‌نماید و عناصر بعدی شعاعی به مراتب کمتر از آنچه تصور می‌رود دارند.

عملماً با وجود آنکه جرم عناصر تناوب ششم تقریباً دو برابر جرم اتمی عناصر تناوب پنجم است، (جرم اتمی ایریدیم $Ir^{192/3}$ و جرم اتمی رو دیم Rh^{103}) واحد جرم اتمی است (شعاع اتمی عناصر دو تناوب تقریباً باهم برابر است (شعاع اتمی ایریدیم و رو دیم در حدود 136 پیکومتر است) درنتیجه چگالی عناصر تناوب ششم دو برابر تناوب پنجم و به طور کلی بیشتر از همه عناصر است. چگالی اوسمیم (Os) همسایه ایریدیم از تمام عناصر جدول تناوبی بیشتر و معادل با $21/6 \text{ gr/cm}^3$ است.

یکی دیگر از نتایج فشردگی لانتانیدها تضعیف فعالیت شیمیایی فلزات Δ در تناوب ششم است که بخصوص در مورد اوسمیم ایریدیم و پلاتین و طلا به حدی است که آنها را فلزات نجیب نام نهاده اند و منحصرآ در تیزاب سلطانی حل می‌شوند، و این بدان علت است که الکترون ظرفیتی به مقدار زیاد تحت تأثیر بار هسته قرار گرفته است. شکل (۱۲-۲۹) تغییرات شعاع اتمی عناصر واسطه را نمایش می‌دهد.

(۴) درجه اکسایش عناصر واسطه
از اهم مشخصات فلزات Δ تعامل آنها به تشکیل کمپلکسها متعدد است. برخی از آنها



شکل (۱۲-۲۹) تغییرات شعاع اتمی عناصر واسطه در تناوبهای چهارم و پنجم و ششم

را در فصل هشتم (۸-۵) مطالعه نمودیم و نیز نقش برخی از آنها به عنوان کاتالیزور و تنوع تعداد درجه اکسایش آنها را متمایز از سایر عناصر طبیعی ساختارهای ns و np می‌نماید. در جدول (۱۲-۱۱) نموداری از تعدد درجات اکسایش عناصر واسطه داده شده است.

Group Number									
IIIB	IVB	VB	VIB	VIIB	VIII			IB	IIB
Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn
+3	+2 +3 +4 +4 +5	+1 +2 +3 +6	+2 +3 +4 +6 +7	+2 +3 +4 +6	+2 +3 +4 +6	+1 +2 +3	+2 +3	+1 +2	+2
Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd
+3	+2 +3 +4 +5	+2 +3 +4 +5	+2 +3 +4 +5	+2 +3 +4 +6 +8	+2 +3 +4 +5 +6 +7 +8	+1 +2 +3 +4	+2 +3 +4	+1 +2 +3	+2
La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg
+3	+3 +4 +4 +5	+2 +3 +4 +5	+2 +3 +4 +6	+3 +4 +5 +6 +7	+2 +3 +4 +5 +6 +8	+1 +2 +3 +4 +5 +6	+2 +3 +4 +5 +6	+1 +3	+1 +2

جدول (۱۲-۱۱) درجات اکسایش عناصر واسطه

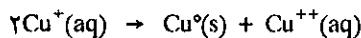
درجه اکسایش معمولی مس $+1$ در CuCl_2 و $+2$ در CuCl است با وجود این گاهی درجه اکسایش $+3$ در برخی از ترکیبات از خود نشان می‌دهد. عناصری که در وسط تناوبها قرار دارند شامل انواع درجات اکسایش ممکن از 1 تا 8 هستند مثلاً منگنز با 7 درجه اکسایش متفاوت و کاملاً شناخته شده و یا عناصر خانواده پلاتین $\left\{ \begin{array}{l} \text{Ru, Rh, Pd} \\ \text{Os, Ir, Pt} \end{array} \right\}$

با درجات متعدد از 1 تا 8 در ترکیبات عادی و در کمپلکسها وجود دارند.

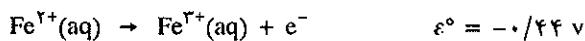
هرچه درجه اکسایش فلزات d بزرگتر باشد قدرت اکسیدنگی یون مریبوطه زیاد خواهد بود مثلاً منگنز با درجه اکسایش $+7$ در محلول اسیدی اکسیدهای است بسیار قوی.



ترکیباتی از فلزات d که درجه اکسایش حد واسطه دارند دیسموت می‌شوند و ترکیباتی با درجه اکسایش حداکثر و حداقل تولید می‌تمایند. مثلاً Cu^{+} :



ترکیباتی با درجه اکسایش حداقل، قدرت کاهنده‌گی دارند مثلاً Fe^{2+} میل دارد مبدل به Fe^{3+} شود.



با وجود آنکه اکسید فلزات d غالباً خاصیت بازی دارند ولی در برخی از عناصر واسطه این خصلت در درجات اکسایش بالا ممکن است به صورت آمفوتر و سپس به صورت اسیدی ظاهر شود. عناصر خانواده گرم (Cr) مثال جالبی از این تمایل را نشان می‌دهند.

اکسید	درجہ اکسایش	خصلت
CrO	$+2$	بازی
Cr_2O_3	$+3$	آمفوتر
CrO_3	$+6$	اسیدی

CrO_3 انیدرید کرومیک اسید به فرمول H_2CrO_4 است که نمکهای آن را کتروومات می‌نامند.

عناصر واقع در سمت چپ جدول فلزات d شباهت زیاد با عناصر گروه d دارند یعنی الکتروپوزیتوی آنها زیاد و درنتیجه ترکیبات پایدار داشته و استخراج آنها از سنگ معدن دشوارتر از عناصر واقع در سمت راست جدول است. در واقع سهولت استخراج مس و روی معروف عصر برنز می‌باشد که بشر برای اولین بار کاربرد فلزات را آموخت و در پی آن استخراج آهن تمدن بشری را به کلی دگرگون ساخت و این دوره از تمدن را عصر آهن گویند.

(d) خواص شیمیایی عناصر واسطه
در این بخش به طور خلاصه خواص شیمیایی عناصر سرگروه را مطالعه می‌کنیم. در

جدول حاشیه مشخصات فیزیکی و شیمیایی عناصر هر گروه داده شده است، کلید راهنمای جدول حاشیه مشخصات فیزیکی و شیمیایی عناصر هر گروه داده شده است.

عناصر گروه IIIIB

اسکاندیم در سال ۱۹۳۷ کشف شد، اولین عنصر واسطه می‌باشد. از نظر شیمیایی بسیار فعال است مانند کلسیم با آب بسهولت ترکیب شده و در هوای مرطوب سطح آن تیره رنگ می‌شود و بهمین دلیل کاربرد آن به عنوان فلز بسیار محدود است. یون بسیار کوچک Sc^{3+} با بازه‌های قوی شبیه آلومینیم در ترکیبات عمل می‌کند و کمپلکس آبپوشیده به صورت $[\text{Sc}^{3+}(\text{H}_2\text{O})_6]$ به وجود می‌آورد که اسید بروونستد می‌باشد و قدرت اسیدی آن تقریباً مشابه استیک اسید است.

ساختمان این خانواده ایتریم، لانتانیم و اکتینیم هستند که خواص شیمیایی آنها کم و پیش شبیه اسکاندیم است.

۱۴ عنصر لانتانید که در خانه لانتان La جا داده شده‌اند، همگی ظرفیت اکسایش $3+$ دارند که به صورت اکسید قلیایی می‌باشند و پتانسیل کاهنده‌گی منفی داشته و بنا بر این مشخصات آنها کاملاً با گروه IIIIB مطابقت دارد. جدول زیر آرایش الکترونی و نیز درجه اکسایش آنها را نمایش می‌دهد و همانطور که مشاهده می‌شود درجه اکسایش $3+$ برای تمامی آنها و گاهی درجات $2+$ و $4+$ در برخی از آنها وجود دارد. دلیل وجودی درجات اخیر پوشیدن تدریجی و پایداری نسبی است که در ضمن تکمیل اوربیتالهای $4f$ پیش می‌آید.

نام	علامت اختصاری	آرایش الکترونی				δ^0 , $M^{+3} + 3e = M$
		M	M ⁺⁺	M ⁺³	M ⁺⁴	
لانتان	La	5d $6s^2$	–	[Xe]	–	-2.52
سریم	Ce	4f $26s^2$	–	4f	[Xe]	-2.48
پرازتربیم	Pr	4f $36s^2$	–	4f ²	4f	-2.47
شودیم	Nd	4f $46s^2$	4f ³	4f ³	4f ²	-2.44
پرمیم	Pm	4f $56s^2$	–	4f ⁴	–	-2.42
ساماریم	Sm	4f $66s^2$	4f ⁵	4f ⁵	–	-2.41
اوربیم	Eu	4f $76s^2$	4f ⁷	4f ⁶	–	-2.41
گادولینیم	Gd	4f $55d6s^2$	–	4f ⁷	–	-2.40
تریم	Tb	4f $66s^2$	–	4f ⁸	4f ⁷	-2.39
دیسروزیم	Dy	4f $106s^2$	–	4f ⁹	4f ⁸	-2.35
هولیم	Ho	4f $116s^2$	–	4f ¹⁰	–	-2.32
اریم	Er	4f $126s^2$	–	4f ¹¹	–	-2.30
تلیم	Tm	4f $136s^2$	4f ¹³	4f ¹²	–	-2.28
ایتریم	Yb	4f $146s^2$	4f ¹⁴	4f ¹³	–	-2.27
لوتیم	Lu	4f $145d6s^2$	–	4f ¹⁴	–	-2.25

آرایش الکترونی و برخی از خواص لانتانیدها

در ستون آخر جدول فوق پتانسیل استاندارد این عناصر در درجه اکسایش $3+$ آورده شده است و همانطور که مشاهده می‌شود این پتانسیل عملاً در مورد تمامی این عناصر ارزش مشابهی (واقع بین 2.25 - 2.52) دارد و این دلیل شباهت بسیار زیاد خواص شیمیایی این عناصر را مشخص می‌کند.

در خانه اکتینیم Ac نیز ۱۴ عنصر قرار می‌گیرند و در آنها نیز اوربیتالهای $5f$ به تدریج یکی بعد از دیگری پرمی گردد. درباره این عناصر که همگی پرتوزا و ناپایدار هستند و غالباً آنها در طبیعت یافت نمی‌شوند و امروزه آنها را به کمک واکنشهای هسته‌ای سنتز می‌کنند، در فصل ۱۴ بیشتر صحبت خواهد شد.

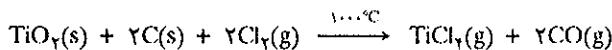
III B	Sc	۲۱	۴۴.۹۵۹
۲۷۳۰	۱۰۳۹	۲۷۳۰	۱۰۳۹
۱.۳	۸.۱	۱.۳	۸.۱
۳.۸	۰.۰۱۵	۳.۸	۰.۰۱۵
۱۰.۰	۰.۰۱۵	۱۰.۰	[Ar]۳d $۱۴s^۲$
۱۵۱	۰.۱۳	۱۵۱	اسکاندیم
Y	Sc	۳۹	۸۸.۹۰۵
۲۹۲۷	۱۰۰۹	۲۹۲۷	۱۰۰۹
۱.۳	۹.۳	۱.۳	۹.۳
۲.۷	۰.۰۱۹	۲.۷	۰.۰۱۹
۱۹.۸	۰.۰۳۵	۱۹.۸	[Kr]۴d $۱۵s^۲$
۱۵۲	۰.۰۷۱	۱۵۲	ایتریم
La	La	۵۷	۱۳۸.۹۱
۳۴۷۰	۹۲۰	۳۴۷۰	۹۲۰
۱.۱	۹.۶	۱.۱	۹.۶
۱.۰	۰.۰۱۲	۱.۰	۰.۰۱۲
۱۲.۰	۰.۰۳۳	۱۲.۰	[Xe]۵d $۱۶s^۲$
۱۲۹	۰.۰۴۵	۱۲۹	لانتان
Ac	Ac	۸۹	(۲۲۷)
۱۰۴۰	۱۰۴۰	۱۰۴۰	۱۰۴۰
۱.۱	—	۱.۱	—
—	—	—	—
—	—	—	[Rn]۶d $۱۷s^۲$
			اکتینیم

راهمنا در شکل (۱۲-۱) در آغاز این فصل داده شده است.

عنصر اکتینیم پرتوزا است و به علت کوچک بودن نیمه عمرش نمی‌تواند در طبیعت وجود داشته باشد. در سنگ معدن اورانیم ایزوتوپ ^{227}Ac با نیمه عمر ۲۲ سال حاصل از تجزیه اورانیم ۲۳۵ به مقدار بسیار کم به دست می‌آید.

عناصر گروه IVB

تیتان فلزی است بسیار سبک و به همین دلیل در ساختن بدنه هواپیماها کاربرد دارد. در مقابل خوردگی مقاوم است زیرا سطح آن پوشیده از اکسیدش می‌شود که مانع از خوردگی بقیه فلز می‌گردد. سنگ معدن آن ایلمنیت (Ilmenite) اکسید مضاعف آهن و تیتان (FeTiO₃) و روتیل (Rutile) به صورت اکسید TiO_2 است. برای استخراج تیتان از سنگ معدن کاهنده‌های بسیار قوی لازم است. کاربرد تجاری فراوان آن بخصوص با صنعت هواپیماسازی شروع شد. برای به دست آوردن فلز باید سنگ معدن را به وسیله کلر در حضور کربن در ۱۰۰۰ درجه حرارت داد.



کلرید را سپس به وسیله منیزیم کاهش می‌دهند.

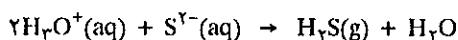
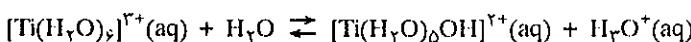


ترکیبات پایدار تیتان درجه اکسایش ۴+ دارند و ترکیب بسیار مهم آن TiO_2 است که پایدار و غیرسمی است و رنگ سفید درخشان دارد و به همین دلیل در رنگهای نقاشی مصرف می‌شود. تیتان تتراکلرید TiCl_4 در شرایط عادی مایع است و در ۱۳۶ درجه سانتیگراد می‌جوشد و در هوای مطروب به علت هیدرولیز دودکنده می‌باشد.

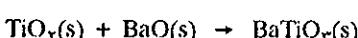


از همین واکنش برای نوشتن آگوچهای تبلیغاتی در آسمان با خروج تیتان تتراکلرید از سوراخهای مخصوص موجود در بدنه هواپیما استفاده می‌شود. در عملیات نظامی نیز برای ایجاد پرده استوار کاربرد دارد.

یون تیتان با درجه اکسایش ۳+ مشابه یون Al^{3+} است و به علت کوچکی و بار زیاد مانند اسید برونشتاد عمل می‌نماید و در محلول آبی به صورت یون شش آبه $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ است و این یون دهنده پرتوون می‌باشد. مثلاً در مقابل باز برونشتند نظیر S^{2-} به صورت زیر عمل می‌نماید.



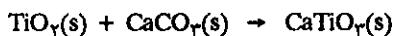
تیتان دسته‌ای از اکسیدها به نام تیتانات تولید می‌کند و این اکسیدها از گرم کردن TiO_2 با مقادیر کمی از اکسید و یا کربنات فلز دیگر به دست می‌آیند مثلاً باریم تیتانات (BaTiO_3) و یا کلیسم تیتانات (CaTiO_3):



IVB	
Ti	
22	22.90
2240	22.91
1998	
2.51	
[Ar]3d ² 4s ²	
تیتان	
Zr	
40	91.22
2580	2581
1882	
9.49	
[Kr]4d ² 5s ²	
زیرکونیم	
Hf	
77	178.49
5600	5601
2222	
12.1	
[Xe]4f ¹⁴ 5d ² 6s ²	
هافنیم	
Ku	
104	(264)
-	
-	
-	
[Rn]5f ¹⁴ 6d ² 7s ²	
کورچاکوویم	

راهمنا در شکل (۱۲-۱) در آغاز این

فصل داده شده است.

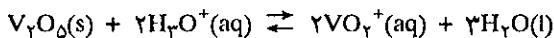


ترکیب BaTiO_3 جامدی است که خاصیت پیزو الکتریکی Piezoelectrique دارد و این خاصیت عبارت از ایجاد الکتریسیته در اثر تغییرات مکانیکی بر روی شبکه بلوری آن است. کاربرد آن در دستگاههای صوتی و یا دستگاههای تشخیص زیردریابی است. در واقع ارتعاشات مکانیکی در آن مبدل به علایم (سیگنال) الکتریکی می‌شود.

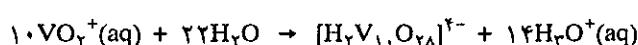
عنصر گروه VB

فلز ونادیم رنگ خاکستری نقره‌گون دارد و تا اندازه‌ای نرم می‌باشد و آن را از کاهش پتوکسید آن به وسیله کلسیم و یا از احیاء کلرور ونادیم به وسیله منگنز بدست می‌آورند. فلز ونادیم در تهیه فولاد مصرف می‌شود، مثلاً مخلوط ۸۵ درصد ونادیم و ۱۲ درصد آهن و ۳ درصد کربن به نام فرو ونادیم که از کاهش ونادیم پتوکسید به وسیله آلومینیم در حضور آهن به دست می‌آید. فرو ونادیم را با آهن مذاب مخلوط کرده و آلیاژ مورد نظر را با نسبت درصد معلوم تهیه می‌کنند.

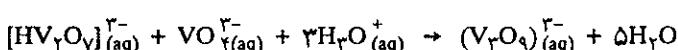
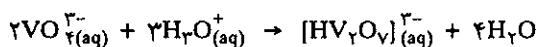
و اندیم پنتاکسید به عنوان کاتالیزور در صنعت شیمی کاربرد فراوان دارد. جامدی است زرد مایل به پرقالی رنگ و به عنوان اکسنده در صنعت تهیه سولفوریک اسید به کاربرده می شود. به دلیل تنوع رنگ ترکیبات و اندیم و بخصوص یون آبی رنگ و اندیل (VO_2^{+}) در صنعت کاشی و سرامیک سازی مصرف می شود. و اندیم پنتاکسید خاصیت آمفوتربی دارد در اسیدها حل می شود و یون VO_2^{+} تولید می کند.



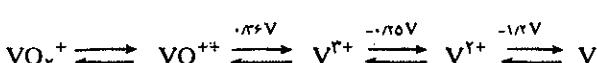
خاصیت عجیب یون VO_2^+ پلیمر شدن آن در محلول اسید رقیق است



وانادیم پتالاکسید در بازها حل شده و آنیون VO_4^{3-} تولید می‌کند که این نیز تمایل به پلیمر شدن دارد.



شیمی، و آنادیم در محلولهای اسیدی یا بتانسیا، اکسایش، آنها به صورت زیر خلاصه می‌شود:



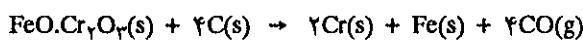
متوجه می شویم که اکسایش $+5$ و $+4$ به سهولت کاهش می یابند و اکسایش $+2$ نسبتاً کاهنده خواهد است.

VB			
V		1.9 1.05 F.Y 0.049 — 0.170	۲۳ ۱۴۵۰ ۱۹۰۰ ۷.۱ [Ar]F _۲ D _۲ S _۲ Möbius
Nb		1.9 — 7.8 0.040 0.120 0.090	۴۱ ۲۳۰۰ ۲۴۱۰ ۸.۴ [Kr]F _۲ D _۲ S _۲ Möbius
Ta		11.0 11.0* 9.8 0.0011 0.112 0.036	۷۴ ۱۸۰۰۰ ۰ ۰۴۵۰ ۱۹۹۹ 19.8 [Xe]F _۲ D _۲ R _۲ S _۲ Jawab

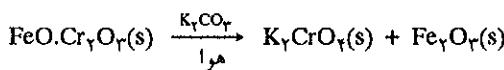
راهنمایی در شکل (۱۲-۱) در آغاز این فصل داده شده است.

VIB عنصر گروه

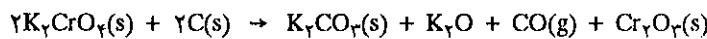
کُرم فلزی درخشان و مقاوم در مقابل خوردگی (Corrosion) است و اسمش به علت ترکیبات رنگی او است. سنگ معدنش کرومیوم اکسید مضاعف آهن و کُرم است که کاهش آن به کمک کربن در کوره‌ای با قوس الکتریکی انجام می‌گیرد، فراورده این عمل فروکروم است.



مخلوط فروکرم به همین صورت در فولادسازی برای تهیه فولادهای زنگ نزن مصرف دارد ولی برای تهیه کُرم خالص باید سنگ معدن را در محیط قلیابی خشک و در حضور هوا برشته کرد.



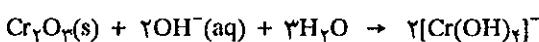
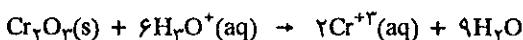
پتاسیم کُرمات حاصل به سهولت در آب حل می‌شود و حال آنکه Fe_2O_3 حل نمی‌شود و بدین ترتیب آهن از کُرم جدا می‌شود. سپس محلول را خشک کرده و کاهش آن در حضور کربن Cr_2O_3 می‌دهد



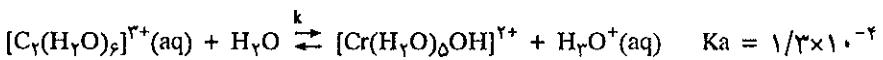
سرانجام Cr_2O_3 را با آلومینیم کاهش می‌دهند.



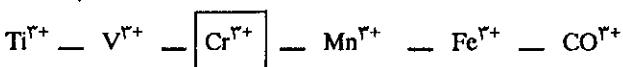
از نقطه نظر ترمودینامیک و به حالت پودر فلز کُرم کاهنده بسیار خوبی است به سرعت و به طور کامل با اکسیژن ترکیب می‌شود ولی در حالت فلزی سطح فلز بوسیله قشری از اکسید پوشیده است که مانع اکسیدشدن بقیه فلز می‌گردد و در این حالت در مقابل خوردگی بسیار مقاوم است درنتیجه کُرم به عنوان پوشنده تزیینی و محافظت فلزات دیگر به کار برد می‌شود و نیز موقعی که به صورت آلیاژ با فلز دیگری است مقاومت فلز را بالا می‌برد. محلول آبی کُرم در درجه اکسایش $+3$ از انحلال Cr_2O_3 در اسیدها و یا بازها به دست می‌آید.



یون Cr^{3+} در محلولها به صورت آبپوشیده همراه با ۶ مولکول آب است و قدرت اسیدی آن از استیک اسید بیشتر است.



جالب توجه است اگر رابطه Cr^{3+} را با سایر یونهای فلزات M^{3+} مقایسه کنیم.



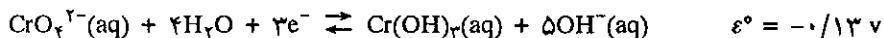
دوکاتیون اول از سمت چپ کاهنده و حال آنکه سه کاتیون دیگر از سمت راست اکسنده و کُرم در بین آنها برخی اوقات اکسنده قوی و برخی از اوقات کاهنده قوی است. محلول

VIB

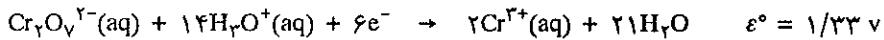
Cr		۲۴	۵۱.۹۹۶ ۹.۳۷
۱.۶		۲۶۹۵	
۰.۴۷		۱۸۷۰	
۰.۴۷		۷.۱۹	[Ar] $\text{d}^{\frac{5}{2}}$
۰.۴۷			کروم
۰.۱۶			
۰.۱۱			
Mo		۴۲	۹۵.۹۴ ۹.۵۲۳۲
۱.۸		۵۵۶۰	
۰.۱۸		۲۶۱۰	
۰.۱۹		۱۰.۲	[Kr] $\text{d}^{\frac{5}{2}}$
۰.۴۵			مولبیدن
۰.۰۶۱			
W		۷۴	۱۸۳.۸۵ ۹.۵۴۳۲
۱.۷		۵۹۳۰	
۰.۱۸		۲۴۱۰	
۰.۰۴		۱۹.۳	[Xe] $\text{f}^{\frac{1}{2}}$ $\text{d}^{\frac{5}{2}}$
۰.۰۱			تنتسن
۰.۰۲۲			

راهنمایی در شکل (۱۲-۱) در آغاز این فصل داده شده است.

قلیابی کرم⁺³ به سهولت اکسید شده و کرم با درجه اکسایش⁺⁴ می‌دهد. پتانسیل استاندارد آن در رابطه زیر داده شده است.



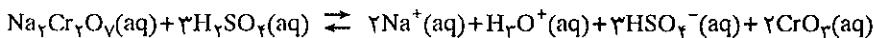
موقعی که محلول کرومات²⁻ (CrO₄²⁻) را اسیدی می‌کنیم رنگ زرد پریده محلول مبدل به رنگ پرتفالی می‌شود و این به علت تشکیل یونهای دی‌کرومات Cr₂O₇²⁻ است.



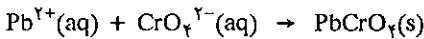
مقایسه واکنش فوق با واکنش الکترود اکسیژن:



به نظر می‌رسد که محلول دی‌کرومات باید تبدیل به یون Cr³⁺ و اکسیژن شود ولی در واقع واکنش تجزیه دی‌کرومات بسیار کند و محلول آنرا می‌توان مدت‌ها نگهداشت. افزایش نمکهای کرمات بر روی سولفوریک اسید غلیظ اکسید CrO₃ سرخ رنگ طبق واکنش زیر تشکیل می‌دهد.



محلول حاصل را در آزمایشگاه برای شستشوی ظروف آزمایشگاهی به کار می‌برند زیرا قدرت اکسیدگی آن بسیار زیاد است و چربی‌ها را به خوبی حل می‌کند. نمک نیترات سرب محلول در آب است و از اثر آن بر روی سدیم کرمات رسوب زرد رنگ سرب کرمات به دست می‌آید.



سرب کرمات را در صنعت زرد کرم گویند که به روغنهای نقاشی افزوده و با آن در اروپا و آمریکا نوارهای جداکننده راه‌ها را در اتوبان‌ها رسم می‌کنند. بلورهای ریز و زرد رنگ سرب کرمات در شب با نور خودروها درخشش خاص پیدا کرده و جاده به خوبی مشخص می‌شود.

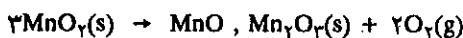
عناصر گروه VIIIB

فلز منگنز رنگ خاکستری درخشان شبیه آهن دارد مقاومت آن در مقابل خوردگی به مراتب کمتر از کرم است. موقعی که در مجاورت هوا قرار دارد سطح آن پوشیده از اکسید قهقهه‌ای رنگی می‌شود. به صورت فلزی مصرف چندانی ندارد ولی یکی از اجزاء مهم تشکیل دهنده آلیاژها می‌باشد. در فولاد به صورت فرومگنتر افزوده می‌شود که با ذرات گوگرد و اکسیژن باقیمانده در آهن ترکیب و منگنز اکسید و سولفید تشکیل می‌دهد و بدین ترتیب گوگرد و اکسیژن که به صورت ناخالصی در آهن وجود دارند از بین می‌روند. و اما وجودش در آلیاژ سختی و مقاومت آهن را در مقابل سایش بالا می‌برد. منگنز با فلزات دیگر نیز آلیاژهایی تشکیل می‌دهد یکی از آنها برنز منگنز است که ۳ درصد روی و ۱ درصد منگنز و مقدار جزیی آهن و آلومینیم و مابقی مس است. این آلیاژ بسیار مقاوم در مقابل خوردگی است و به عنوان پروانه کشتهای و قایقهای موتوری کاربرد دارد. ساختن قوطی‌های

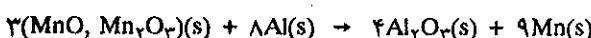
Mn		25	58.938 7,6,14,2,3
	1.5	2150	
	53.7	11245	
	0.050	7.143	[Ar]1d54s2
	7.143		منگنز
Tc		43 (99)	7
	1.9	-	2200
	126	0.05	Tc
	120	-	11.5
	-	-	[Kr]4d54s2
	-	-	تنتیز
Re		75	162.5 7,6,14,2,3
	1.9	59.0	
	152	2180	
	7.9	21.0	[Xe]4f15d6s1
	0.051		رئیم
	0.17		
	0.023		

راهنمای شکل (۱۲-۱) در آغاز این فصل داده شده است.

آلومینیمی برای نوشابه‌ها کاربرد منگنز را زیاد نموده است زیرا در آلیاژ این قوطی‌ها منگنز برای سختی و مقاومت افزوده می‌شود. نقطه ذوب و نقطه جوش فلز منگنز بسیار بالا است ولی بر خلاف انتظار فعالیت شیمیایی زیاد دارد. پتانسیل زوج $Mn^{2+}/Mn = -1/18^\circ$ ولت است، در اسیدهای رقیق به سهولت حل می‌شود و برخلاف فلزات ماقبل سطح آن به وسیله اکسید پوشیده نشده و مابقی فلز در مقابل خوردگی محافظت نمی‌شود. منگنز در طبیعت به صورت اکسید MnO_2 یافت می‌شود. برای تهیه مقداری جزیی فلز می‌توان این اکسید را حرارت داده و تبدیل به مخلوطی از MnO و MnO_3 نمود.

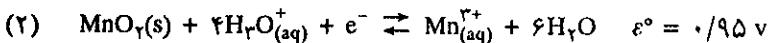


سپس کاهش این اکسیدها به وسیله آلومینیم فلز منگنز به دست می‌دهد.

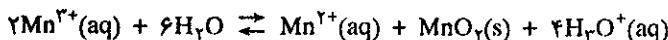


ترکیبات منگنز با درجات اکسایش $+2, +3, +4, +5, +6$ و بالاخره $+7$ شناخته شده‌اند. انحلال فلز در اسیدهای رقیق کاتیون Mn^{2+} با رنگی شبیه رنگ گل میخک را تولید می‌کند. بر خلاف یونها Ti^{2+}, V^{2+} و Cr^{2+} کاتیون Mn^{2+} کاهنده نمی‌باشد پتانسیل الکترودها در جدول حاشیه داده شده‌اند با توجه به این جدول مشاهده می‌کنید که تبدیل Mn^{2+} به Mn^{3+} در محلول آبی بسیار دشوار است.

افزایش بازها بر روی محلول Mn^{2+} رسوب ژلاتینی صورتی رنگ $\text{Mn}(\text{OH})_2$ را ایجاد می‌کند. این هیدروکسید و یا اکسید MnO کاملاً بازی هستند و هرگز ممکن نیست که از آن یونهای Mn^{3+} را به دست آورد با توجه به پتانسیل زیاد زوج Mn^{3+}/Mn^{2+} می‌توان گفت که کاتیون Mn^{3+} اکسیدهای بسیار قوی است.

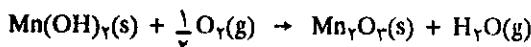


واکنش (2) را معکوس نموده و با واکنش (1) جمع می‌کنیم:

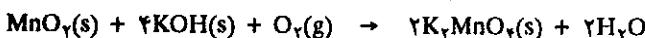


$$\Delta\varepsilon^\circ = 1/51 - 0/95 = 0/56 \text{ v}$$

با توجه به روابط فوق متوجه می‌شویم که کاتیون Mn^{2+} در محلول آبی نمی‌تواند وجود داشته باشد. یون Mn^{2+} در حالت جامد پایدار است و می‌توان آن را از اکسایش $\text{Mn}(\text{OH})_2$ محیط بازی به دست آورد.



اکسید Mn_2O_3 کاملاً خاصیت بازی دارد. شیمی ظرفیت $+4$ منگنز زیاد متنوع نمی‌باشد. منگنز دی اکسید MnO_2 پایدار ترین ترکیب آن است که پودر قهوه‌ای تیره رنگی است. اکسایش آن در محیط بازی منجر به تولید منگنات می‌شود.



دیسموتاسیون خودبخود یون منگنات در محیط اسیدی یون پرمگنات را تولید می‌کند.



البته در صنعت از این روش برای تهیه پتاسیم پرمنگنات استفاده نمی‌شود زیرا فراورده واکنش همراه با منگنز دی‌اکسید است. در صنعت ترجیح می‌دهند یون منگنات را به وسیله روش‌های الکترولیتی تبدیل به یون منگنات کنند.

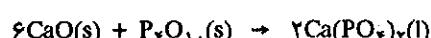
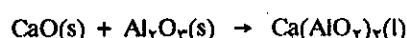
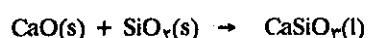
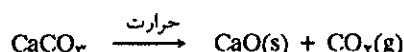


همانطور که در فصل نهم گفته شد پتاسیم پرمنگنات به عنوان اکسیدهای قوی در تیتراسیون‌های اکسایش و کاهش به کاربرده می‌شود. پتاسیم پرمنگنات نیز در شیمی آلی کاربرد دارد و همچنین به عنوان ماده ضد عفونی کننده ملایم مصرف می‌شود.

VIIIB عناصر گروه

خانواده آهن (آهن، کبالت و نیکل)

(الف) آهن از همه فلزات واسطه (d) مصرف بیشتر دارد و بعد از آلمینیم فراوانترین فلز موجود در پوسته زمین است ۴/۷ درصد. سنگ معدنهای مشهور آن هماتیت (Fe_2O_3) و مگنتیت (Fe_3O_4) و پیریت آهن سولفید (FeS_2) که عوام آنرا طلای دیوانه گویند زیرا از نظر رنگ و درخشش شبیه طلا می‌باشد. از پیریت آهن را استخراج نمی‌کنند زیرا گوگرد به صورت ناخالصی در آن باقی می‌ماند و تخلیص آن دشوار است. هماتیت و مگنتیت را در کوره بلند همراه با سنگ آهک و زغال سنگ پرکرده و در جریان هوای گرم آهن را کاهش می‌دهند. کلیسم اکسید از تجزیه سنگ آهک به دست می‌آید و ناخالصیهای سنگ معدن را به صورت زیر از بین می‌برد.



مخلوط ترکیبات مختلف در درجه حرارت کوره بلند همه به صورت مذاب بوده و چون سبکتر از آهن مذاب هستند در روی آن قرار می‌گیرند. شکل (۱۲-۳۰) کوره بلند و واکنشهایی که در آن انجام می‌گیرد نمایش می‌دهد. واکنشهای کاهش اکسیدهای آهن به وسیله کربن متواکسید عبارتند از:

در نواحی فوقانی کوره بلند Fe_2O_3 تبدیل به Fe_3O_4 می‌شود.



در قسمتهای پایینتر کوره

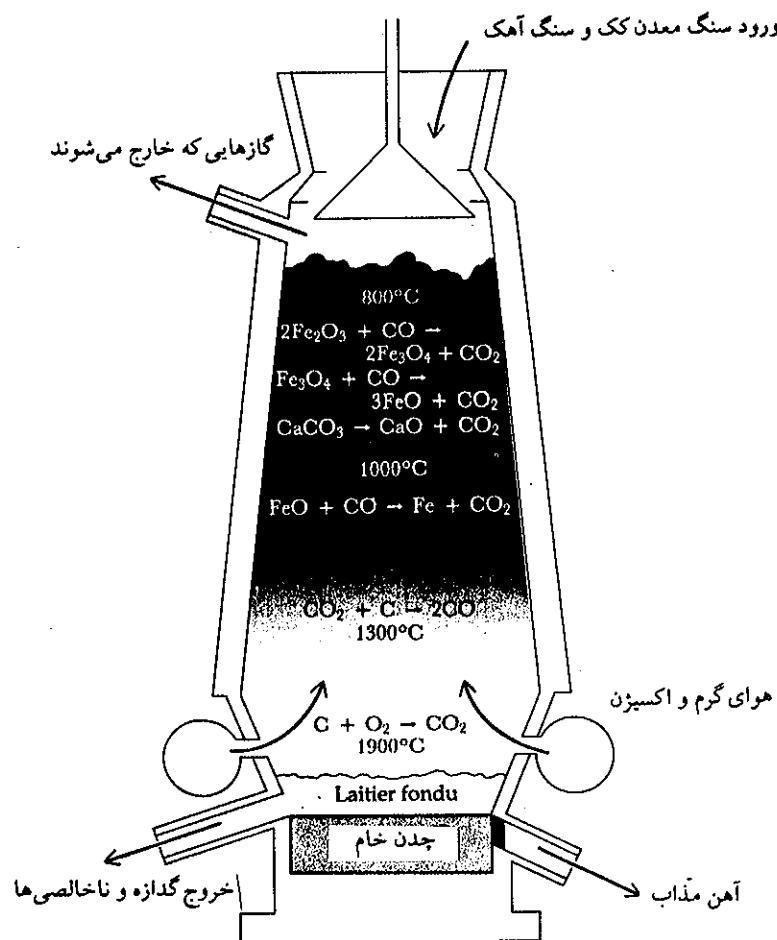


در ناحیه وسط کوره و در دمایی حدود ۱۰۰۰ درجه سانتیگراد آهن اکسید تبدیل به آهن می‌شود.

VIIIIB

Fe	۲۶	۵۵-۸۴۹
	۳۰۰۰	۲,۱
	۱۵۳۴	
	۷۸۹	
	[Ar]۱d۶۴s۲	
	آهن	
Ru	۴۶	۱۰۱.۰۷
	۴۹۰۰	۲,۳,۴,۸,۸
	۲۶۰۰	
	۱۴۰۲	
	[Kr]۱d۷۴s۱	
	روزنم	
Os	۷۶	۱۹۰.۲
	۴۴۰۰	۲,۳,۴,۶,۸
	۲۷۰۰	
	۲۲۴۶	
	[Xe]۴f۱۴d۷۴s۱	
	اسیم	

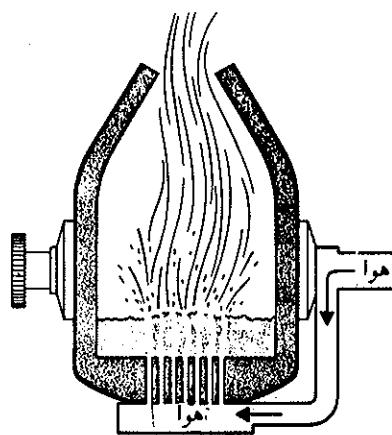
راهنمای شکل (۱۲-۱) در آغاز این فصل داده شده است.



شکل (۱۲-۳۰) کوره بلند و واکنشهایی که در آن انجام می‌گیرد. در قسمت تحتانی کوره چدن خام که حدود ۵ درصد کربن و مقداری ناخالصیهای دیگر که هنوز در آن باقی مانده است جمع می‌شود.



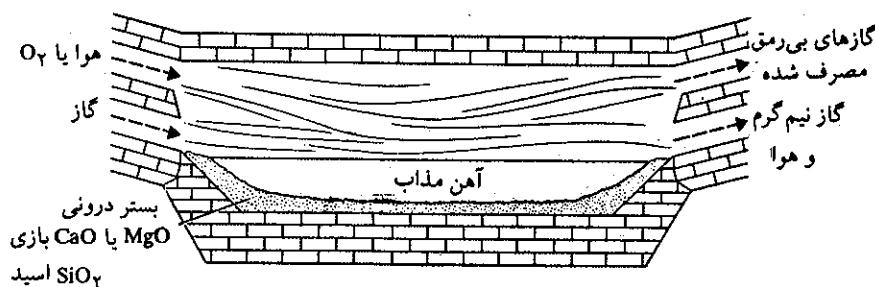
اولین مرحله تهیه فولاد تخلیص چدن است. درین ناخالصیهای چدن علاوه بر کربن می‌توان سیلیس فسفر و گوگرد را نام برد. در روش‌های جدید از نوع تغییر شکل یافته و مدرن تبدیل کننده بسمر (Bessemer) استفاده می‌شود. این تبدیل کننده عبارتست از ظرف فلزی و استوانه‌ای شکل بزرگی است که بر روی محور خود گردشی تا ۱۸۰ درجه می‌تواند انجام دهد. جدار داخلی آن ابتدا به وسیله مواد دیرگداز و سپس به وسیله قشری از مواد قلیایی مثلً دولومیت (کربنات مضاعف منیزیم و کلسیم) پوشیده شده است. گنجایش این ظرف در حدود ۲۵ تن می‌باشد در دمای عمل دولومیت تجزیه شده و اکسید قلیایی فلزات منیزیم و کلسیم را تولید می‌کند. از خلال آهن مذاب هوای فشرده و گرم عبور می‌دهند. ناخالصیها (گوگرد فسفر و سیلیس) ابتدا مبدل به اکسید شده و سپس با اکسید منیزیم و کلسیم ترکیب می‌شوند و چون سبکتر از آهن مذاب هستند بر روی آن به صورت گدازه شناوری قرار می‌گیرند. در شکل (۱۲-۳۱) تبدیل کننده مدرن بسمر نمایش داده شده است.



شکل (۱۲-۳۱) تبدیل کننده مدرن بر اساس روش بسمر.

این روش بسیار سریع می‌باشد و در حدود ۱۵ دقیقه بیشتر طول نمی‌کشد و در موقع تخلیه منظره دیدنی از آتش و رگبارهای ذرات مذاب که به اطراف پخش می‌شوند به معرض نمایش می‌گذارد. کنترل واکنش در این تبدیل کننده دشوار است و درجه خلوص فولاد بدست آمده همواره یکسان نیست.

روش تازه‌تری تا حدی امروزه جانشین روش بسمر شده است. در این روش از سیستم کوره با قلب باز (Open - hearth Furnace) استفاده می‌شود شکل (۱۲-۳۲). کف و دیواره این تبدیل کننده از مواد قلیایی دیر سوز نظیر MgO و CaO پوشیده شده سپس آنرا با آهن ناخالص خارج شده از کوره بلند و Fe_3O_4 و آهن فراصه و بالاخره سنگ آهک (CaCO_3) پرمی کنند.

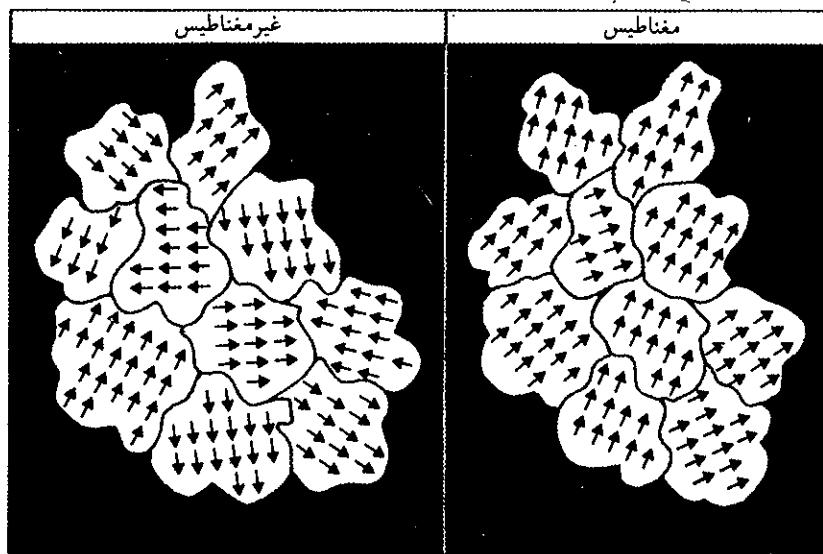


شکل (۱۲-۳۲) کوره با قلب باز برای تخلیص آهن

هوای بسیار گرم و مخلوطی از گازهای گرم را بر روی این مواد عبور می‌دهند تا مجموعه به صورت مذاب درآید. در این حال اکسید اسیدها با CaO حاصل از تجزیه سنگ آهک ترکیب می‌شود. ناخالصیهای آهن به وسیله Fe_3O_4 اکسید می‌شوند و کربن موجود در آهن ناخالص مبدل به کربن دیوکسید شده و به صورت حبابهایی از سطح ماده مذاب خارج می‌شوند و نیز پوشش نسوز کف کوره با ناخالصیهای دیگر آهن ترکیب شده و به صورت

گدازه‌های سبک بر روی آهن مذاب قرار می‌گیرند. این روش طولانی تر از روش قبلی است ۸ تا ۱۰ ساعت طول می‌کشد ولی کیفیت فولاد بهتر است و نیز در حین عمل با نمونه‌برداری می‌توان خلوص آهن را کنترل نمود. کنندی عمل را می‌توان با افزایش حجم مواد جبران کرد. مثلاً در هر پخت ۲۰۰ تن آهن خالص به دست آورد و از طرف دیگر با غلظت مشخص می‌توان عناصر دیگر از قبیل کبالت، گُرم، نیکل، وانادیم و تنگستن را نیز در ضمن عمل اضافه نمود و بدین ترتیب آلیاژی از فولاد با نسبت درصد مشخص تهیه کرد. یک نمونه از فولاد ضد زنگ (Stainless Steel) که اخیراً تهیه می‌شود مشتمل از ۷۲ درصد آهن، ۱۹ درصد گُرم و ۹ درصد نیکل است.

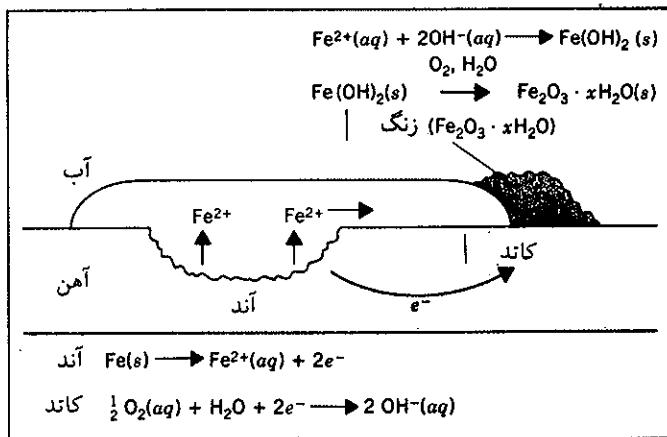
آهن فلز بسیار سختی نمی‌باشد، خواص فیزیکی آن با مقدار جزئی کربن به صورت ترکیب با آن به ناگهانی تغییر می‌نماید. کربورهای موجود در شبکه مقداری سختی به آهن می‌دهند و مقاومتش در مقابل زنگ زدگی و یا خوردگی بهتر می‌شود. فولاد خاصیت فرومغناطیسی دارد و آن عبارتست از گرددش هم جهت و هم‌زمان تعداد زیادی از الکترونها است و در نتیجه میدان مغناطیسی مهمی به وجود می‌آید شکل (۱۲-۳۳).



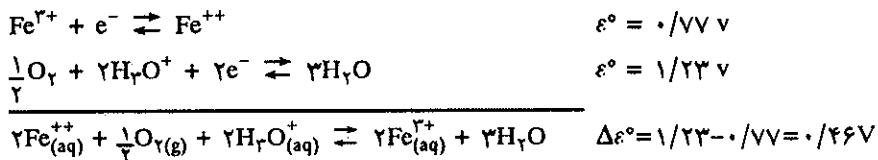
شکل (۱۲-۳۳) دلیل ایجاد خاصیت مغناطیسی در آهن

اسپین‌های موازی با هم را می‌توان به کمک میدان مغناطیسی دیگری مثلاً میدان الکتریکی یک سو نمود، با برداشتن میدان اسپین‌های یک سو شده دیگر تغییر جهت نمی‌دهند. برخی از اکسیدهای آهن نیز خاصیت فرومغناطیسی دارند. آهن فعالیت شیمیایی بسیار دارد و در هوای مرطوب زنگ می‌زند. در شکل (۱۲-۳۴) مکانیسم خوردگی آهن در محیط مرطوب مشخص شده است.

پتانسیل الکترود زوج Fe^{++}/Fe برابر با $-0.44^{\circ}\text{ Volt}$ است و این نشان می‌دهد که آهن نسبتاً کاهنده خوبی است و به آهستگی در اسیدهای رقیق حل می‌شود ولی اگر آهن را تحت تأثیر نیتریک اسید هم قرار دهیم قشری از اکسید بر روی آن تشکیل می‌شود که مانع اتحلال بقیه فلز می‌گردد. اگرچه نمکهای آهن با درجه اکسایش $+2$ نظیر FeCl_2 بی‌رنگ می‌باشند ولی نمک آبپوشیده و محلول آبی Fe^{++} رنگ سبز پریده دارند، در محلولهای آبی Fe^{++} به وسیله هوا اکسید شده و مبدل به Fe^{3+} می‌شود.



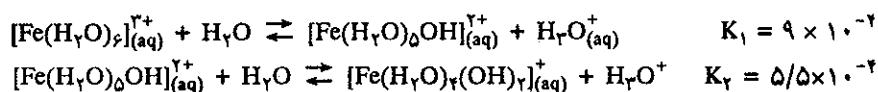
شکل (۱۲-۳۴) خوردگی آهن در محیط مرطوب. آهن در آند به صورت یون Fe^{2+} حل شده و همراه رطوبت به منطقه کاتدی نفوذ می‌کند که در آنجا به صورت $\text{Fe}(\text{OH})_2$ رسوب می‌کند. این هیدروکسید در اثر اکسیژن هوا و حضور آب تبدیل به $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot (\text{H}_2\text{O})_x$ که به صورت زنگ $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ بر روی آهن انباشته می‌شود.



اکسایش Fe^{2+} در محلولهای خنثی نسبتاً سریعتر از اکسایش آن در محیط اسید است با وجود این همیشه در محلولهای Fe^{2+} مقدار یون Fe^{3+} به علت اکسایش هوا وجود دارد مگر محلول را تازه تهیه کرده باشند و قدری اسیدی باشد.

اگر محلول Fe^{2+} را تحت تأثیر بازها قرار دهیم هیدروکسید $\text{Fe}(\text{OH})_2$ رسوب می‌کند. اگر چه این ترکیب رنگ سفید دارد ولی به سرعت در اثر اکسایش در مقابل هوا تیره رنگ می‌شود. اگرچه $\text{Fe}(\text{OH})_2$ به راحتی در اسیدها حل می‌شود و به نظر می‌رسد که مطلقاً خاصیت بازی دارد و اما خاصیت آمفورتی نیز دارد. اگر افزایش باز را ادامه دهیم رسوب $\text{Fe}(\text{OH})_2$ حل می‌شود و موقعاً که محلول خنک شد رسوب $[\text{Fe}(\text{OH})_2]_{\text{aq}}$ ظاهر می‌گردد.

آهن در ظرفیت $3+$ در محلول آبی به صورت آپوشايده می‌باشد. به علت بار زیاد و حجم کوچک Fe^{3+} همراه با ۶ مولکول آب هیدراته شده و مشابه اسید برونشتاد عمل می‌کند:



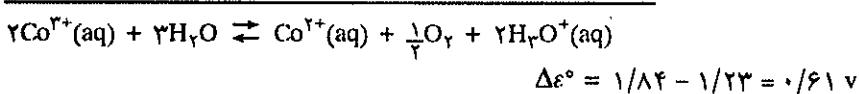
رنگ سرخ مایل به قهوه‌ای محلول Fe^{3+} به دلیل همین واکنش هیدرولیز است و گزنه قاعده‌تاً رنگ کمپلکس آپوشايده $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ بنفش می‌باشد. اگر نیتریک اسید به محلول

اضافه شود رنگ محلول زرد خواهد شد و واکنشهای فوق به سمت چپ برگشت می‌کنند. یونهای Fe^{2+} و Fe^{3+} با دهنگان الکترون تعداد زیادی کمپلکس تشکیل می‌دهند در فصل (۸-۵) اشاره‌ای به برخی از آنها شد.

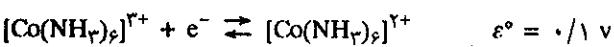
عناصر گروه VIIIB (کبالت)

ب) کبالت همراه با مس سولفید یافت می‌شود و از نظر اقتصادی قابل استخراج است. کارگران معدن آنرا کوبولد (Kobold) می‌نامند (در زبان آلمانی کوبولد به معنی روح پلید است) زیرا در موقع استخراج مس، کبالت مزاحم می‌باشد. کبالت فلزی خاکستری نقره‌گون است و غالباً همراه آهن به صورت آلیاژ کاربرد دارد. کبالت تمایل شدیدی به کمپلکس شدن دارد. آرایش برخی از کمپلکس‌های آن در فصل (۸-۵) داده شد. کبالت نیز مانند آهن عنصر بسیار الزاماً در متابولیسم بدن ما است، زیرا یکی از ترکیبات موجود در ویتامین B₁₂ است. کبالت به صورت سولفید Co_3S_4 و آرسنید CoAs_3 در طبیعت یافت می‌شود. سنگ معدن آن غالباً همراه با نیکل و آهن و مس است. برای به دست آوردن کبالت باید سنگ معدن را تبدیل به اکسید نمود CoO و سپس به کمک کربن احیاء نمود.

فلز کبالت سخت و مختصر فعالیت شیمیایی دارد، زیرا پتانسیل زوج Co^{2+}/Co معادل -0.28 ولت است یعنی قدرت کاهنگی آن کمتر از آهن است و هرگز در اسیدهای رقیق حل نمی‌شود. کبالت مانند آهن دو درجه اکسایش مهم $+2$ و $+3$ دارد ولی کبالت $+3$ به مراتب اکسیده‌تر از آهن $+3$ است زیرا پتانسیل زوج $\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+}$ برابر با 1.84 ولت و پتانسیل زوج آهن فقط 0.77 ولت است. بنابراین کبالت قادر است آب را اکسید کرده و اکسیژن آنرا آزاد سازد:



به این دلیل شیمی کبالت با ظرفیت $3+$ در محلولهای آبی بسیار محدود می‌باشد ولی بر عکس کمپلکس‌های کبالت $3+$ بسیار مهم و پایدار و قدرت اکسیدگی آنها به مراتب کمتر از Co^{3+} است.



هیدروکسید $\text{Co}(\text{OH})_2$ نامحلول و تاحدی خاصیت آمفوتوئی دارد. در اسید رقیق به سهولت حل می‌شود ولی محلول قلیایی بسیار غلیظ برای انحلال آن لازم است تا تبدیل به $[\text{Co}(\text{OH})_4]^{2-}$ شود.

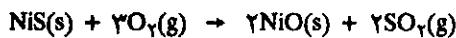
عناصر گروه VIIIB (نیکل)

ب) کشورهای غربی در صد نیکل خود را از معادن سولفوره آهن و نیکل تهیه می‌کنند. در اثر سقوط یک سنگ آسمانی در نواحی اونتاریو (Ontario دریاچه‌ای در کانادا) معادن سولفوره نیکل و آهن و کبالت از اعماق زمین تقریباً به سطح زمین کشیده شدند.

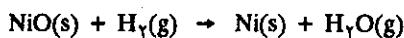
Co		۷۷	۵۸.۹۳۳
۱.۸		۲۹۰۰	$2.7, 3$
۱.۷۵	۹۳	۱۴۹۵	
۰.۷۸(+۱)	۳.۶۴		
۰.۸۸(-۱)	۰.۱۸		
۹.۷	۰.۱۴		
۱۸۱	۰.۰۹۹		
Rh		۴۵	۱۰۲.۹۰۵
۱.۲		۴۵۰۰	$2.7, 3$
۱.۳۲	۱۷۷	۱۹۶۶	
۰.۸۸(+۱)	۰.۷		
۸.۳	۰.۲۲		
۱۷۸	۰.۰۵۹		
Ir		۷۷	۱۹۲.۶۴۶
۱.۲		۵۰۰۰	$2.7, 3, 4$
۱.۲۲	۱۰۲	۱۷۴۶	
۰.۸۸(+۱)	۹.۶		
۸.۵	۰.۱۱۹		
۲۱۲	۰.۰۳۱		

رامنما در شکل (۱۲-۱) در آغاز این فصل داده شده است.

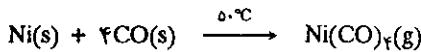
برای جدا کردن نیکل از سنگ معدن که در واقع ترکیب کمپلکسی از سولفید می‌باشد باید در محله اول آن را با برشه کردن در هوا مبدل به اکسید نمود.



اکسید را به وسیله کربن کاهش داده و سرانجام به کمک الکترولیز آن را تخلیص می‌نمایند و یا می‌توان آن را با روش Mond به کمک هیدروژن کاهش داد.



سپس نیکلهای ناخالص را با کربن مناکسید ترکیب کرده و نیکل کربونیل به دست می‌آورند.



نیکل کربونیل را در دمای 200°C درجه تجزیه می‌نمایند و نیکل نسبتاً خالص به دست می‌آید. نیکل فلزی است سفید نقره‌ای و سخت که غالباً برای تهیه فولاد ضد زنگ مصرف می‌شود. به صورت آلیاژ همراه با مس برای تهیه سکه نیز مصرف می‌شود. معمولاً آلیاژ مس و نیکل را Cupronickels می‌نامند. این آلیاژ زرد رنگ است و باید مقدار کمی کبالت به آن افزود تا سفید رنگ شود. نیکل به عنوان کاتالیزور بخصوص برای هیدروژن دادن به ترکیبات آلی مصرف می‌شود. روغن‌های مایع نباتی را در حضور نیکل با هیدروژن ترکیب می‌کنند تا به صورت روغن قابل مصرف و مشابه روغن حیوانی شود.

درجه اکسایش پایدار نیکل $+2$ است. یونهای $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ سبز رنگ می‌باشند. پتانسیل الکترود زوج Ni^{2+}/Ni معادل با -0.257°C است یعنی قدرت کاهنده‌گی آن تقریباً شبیه کبالت است. در مقابل خودگی مقاوم است زیرا سطح آن به وسیله قشر بسیار نازکی از اکسیدش محافظت می‌شود. در مقابل بازها بسیار مقاوم است و بدین دلیل برای ذوب قلیایی از کروزهای نیکلی استفاده می‌شود.

عناصر گروه VIIIB خانواده پلاتین

ج) شش عنصر از فلزات که راکه در جدول تناوبی در گروه VIIIB و در زیر عناصر آهن، کبالت و نیکل قرار گرفته‌اند خانواده پلاتین نام گذاشته‌اند. این شش عنصر عبارتند از روتینیم (Ru)، رو دیم (Rh) و پالادیم Pd در تناوب پنجم و اوسمیم (Os)، ایریدیم (Ir) و پلاتین (Pt) در تناوب ششم قرار گرفته‌اند. در خانواده آهن الکترونها در اوربیتالهای $3d$ اضافه می‌شوند و در خانواده پلاتین الکترونها در اوربیتالهای $4d$ برای سه عنصر اول و در اوربیتالهای $5d$ برای سه عنصر بعد قرار می‌گیرند. این عناصر در طبیعت نسبتاً نادر می‌باشند و همه آنها در مقابل مواد شیمیایی مقاوم هستند. همان‌گونه که در جدول تناوبی مشاهده می‌کنید نقطه ذوب و نقطه جوش آنها بالا و گرمای نهان ذوب (ΔH_f°) ذوب بسیار بالا دارند و این به علت فشرده‌گی اتمها و بخصوص پایداری شبکه فلزی آنها است.

خواص فیزیکی عناصر خانواده پلاتین تا حدی متفاوت از هم می‌باشد. روتینیم و اوسمیم شکننده و خاکستری رنگ و بسیار سخت می‌باشند. رو دیم و ایریدیم ظاهرآ سفید رنگ هستند. رو دیم نسبتاً نرم و قابلیت مفتول شدن دارد و حال آنکه ایریدیم سخت و شکننده می‌باشد. پالادیم و پلاتین سفید رنگ و به طور قابل ملاحظه درخششند و قابلیت مفتول

Ni	28	58.71
	2730	273
	1403	
	1.8	
	91.0	
	2.21	
	0.145	
	0.32	
	0.105	
	176	
	A.9	[Ar] $3d^84s^2$
		نیکل
Pd	46	106.4
	3910	2.3
	1502	
	2.2	
	90	
	2.0	
	0.093	
	0.17	
	0.058	
	192	
	12.0	[Kr] $3d^{10}5s^2$
		پالادیم
Pt	78	195.09
	4530	2.3
	1769	
	2.2	
	122	
	5.2	
	0.095	
	0.17	
	0.032	
	202	
	21.4	[Xe] $4f^15d^{10}6s^2$
		پلاتین

راهنما در شکل (۱۲-۱) در آغاز این فصل داده شده است.

شدن و چکش خواری آنها از سایر عناصر این خانواده بیشتر است و در این خواص شباهت بیشتری به طلا و نقره دارند.

اغلب خواص عمومی مشترک عناصر واسطه، در مورد عناصر خانواده پلاتین صدق نمی‌کند. روتنیم و اوسمیم که هم گروه با آهن هستند اکسیدهایی به صورت RuO_4 و OsO_4 تشکیل می‌دهند که درجه اکسایشن فلز در آنها +۸ است در جدول (۱۲-۱۲) تعدادی از ترکیبات این عناصر را داده و مطالعه این خانواده را به همین مختصراً پایان می‌دهیم.

	Ru	Rh	Pd	Os		Ir		Pt	
F	RuF_5	RhF_7	PdF_7	OsF_5	OsF_6	IrF_4	IrF_6	PtF_4	PtF_6
Cl	RuCl_3	RhCl_3	PdCl_3	OsCl_3	OsCl_4	IrCl	IrCl_3	PtCl_3	PtCl_4
Br		RhBr_3						PtBr_3	PtBr_4
I								PtI_3	PtI_4
M ^{II}			PdO					PtO	
M ^{III}		Rh_3O_3							
M ^{VI}	RuO_4			OsO_4		IrO		PtO_2	
M ^{VIII}	RuO_4			OsO_4					

IB

جدول (۱۲-۱۲) مهمترین ترکیبات هالوژن و اکسیژن‌دار عناصر خانواده پلاتین

Cu		۲۹	۴۲.۰۴
۱.۹	۷۲.۱	۲۰۹۵	۲.۱
۳.۱۱	۰.۵۹۳	۱۰۸۳	
۷.۱	۰.۹۴	۸.۹۶	
۱۲۸	۰.۰۹۲	[Ar]۳d ^{۱۰} ۴s ^۱	من
Ag			
۴۷	۱۰۷.۸۷	۲۲۱۰	
۱.۹	۹۰.۷	۹۰۰.۸	
۲.۷۰	۰.۶۱۶	۱۰.۵	
۱۰.۳	۰.۹۸	[Kr]۴d ^{۱۰} ۵s ^۱	نقره
۱۲۵	۰.۰۵۶		
Au			
۷۹	۱۹۶.۹۹	۲۹۷۰	
۱.۹	۸۱.۸	۱۰۶۳	
۱۱.۶	۰.۳۰۳	۱۹.۳	
۱۰.۲	۰.۴۲	[Xe]۴f ^{۱۴} ۵d ^{۱۰} ۶s ^۱	طل
۲۱۳	۰.۷۱		

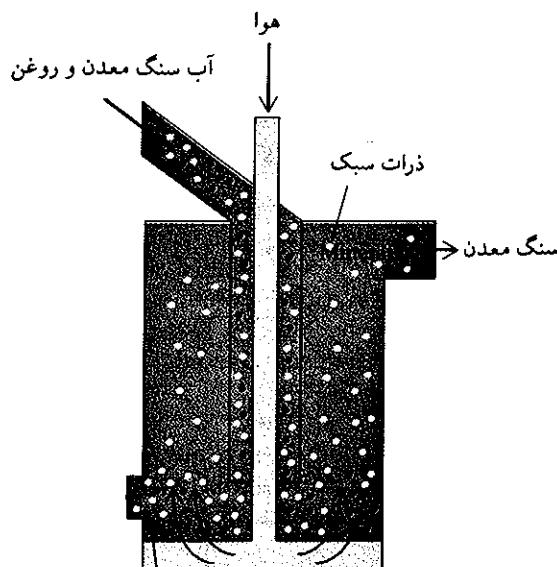
واعنما در شکل (۱۲-۱) در آغاز این فصل داده شده است.

عناصر گروه IB مس، نقره و طلا

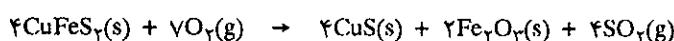
چ) مس فعالیت شیمیایی بسیار کم دارد و در لابلای برخی از صخره‌ها به صورت مس آزاد یافت می‌شود ولی قسمت اعظم مس موجود در روی کره زمین به حالت سولفید است که سنگ معدن آن را شالکو پریت (CuFeS_2) نامند. سنگ معدن را خرد کرده و به صورت پودر در آورده و سپس با شناور کردن آن در مایعات کف کننده نظر پودر رختشویی از سنگ‌ها و صخره‌ها جدا می‌سازند.

در این روش پودر سنگ معدن را با آب و قدری پودر کف کننده و روغن مخلوط کرده و سپس هوا از درون مخلوط عبور می‌دهند. سنگ معدن به صورت شناور در بالا و خاک و سنگها در ته طرف افتاده و از دریچه‌ای خارج می‌شوند. در پی این عمل سنگ‌های معدن نسبتاً تخلیص شده همراه با روغن معلق و کف از دریچه فوکانی خارج می‌شوند. در شکل (۱۲-۳۵) نموداری از این روش داده شده است.

مس را لازم سنگ معدن خشک شده به دو روش می‌توان به دست آورد: یا با روش برشته کردن در هوا که آنرا پیرومالتورزی (Pyrometallurgy) گویند و یا با انحلال در محلول آبی که آن را هیدرو متالورزی (Hydrometallurgy) گویند. در روش اول سنگ معدن را در هوا برشته می‌کنند:



شکل (۱۲-۳۵) نموداری از روش جداسازی سنگ معدن از ناخالصیهای آن

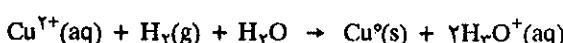


در این مرحله مقدار بسیار زیادی گاز SO_2 در جو رها می شود که عواقب خطرناک برای زندگی و محیط زیست در روی کره زمین دارد. البته اگر اقتصاد متکی بر روش سرمایه داری اجازه دهد که گاز SO_2 را گرفته و تبدیل به سولفوریک اسید کنند معقولتر خواهد بود. بعد از این مرحله ذوب مس سولفید در مقابل یک کاهنده باید انجام گیرد که معمولاً از اکسیژن به عنوان کاهنده استفاده می شود.



در این واکنش اکسیژن ظاهرأً به عنوان یک کاهنده عمل می کند ولی در حقیقت هم زمان با یونهای Cu^{2+} موجود در سولفید، یونهای S^{2-} را اکسید کرده و مبدل به SO_2 می نماید. پس کاهنده واقعی در این عمل یونهای S^{2-} است. سنگ آهک و ماسه که به مخلوط اضافه می کنند در حین ذوب با ناخالصیهای موجود در سنگ معدن ترکیب شده و به صور گدازه سبک در بالای مس مذاب قرار می گیرند.

در روش دوم (هیدرومالتالوژی) سنگ معدن را در سولفوریک اسید حل کرده و سپس با هر کاهنده ای که پتانسیل نرمال اکسایش و کاهش آن پایین تر از زوج $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^{+}$ است، کاتیون مس را تبدیل به مس فلزی می کنند:



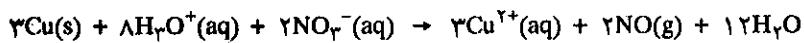
و یا براده آهن:



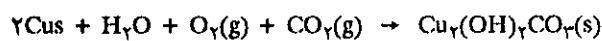
و یا همانطور که در فصل (۹-۲) ملاحظه شد، به وسیله الکترولیز مس را رسوب می دهند. در هر کدام از روشهای فوق مرحله نهایی تخلیص مس به وسیله الکترولیز انجام می گیرد.

مس رسانای سیار خوبی برای جریان برق است. بنابراین در صنعت برق، کاربرد آن به صورت سیم ناقل الکتریسیته، سیار زیاد است. مس همچنین در ساختن انواع آلیاژها مصرف می‌شود، مس و قلع آلیاژ برنز را تشکیل می‌دهند.

در فصل نهم دیدیم که پتانسیل الکترود مس در بالای هیدروژن و مشبّت است لذا در اسیدهای معمولی حل نمی‌شود و باید به وسیله اسید اکسیدهای نیتریک اسید آن را به صورت محلول درآورد. واکنش اتحال آن در نیتریک اسید به صورت زیر است:

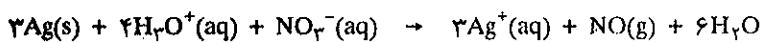


مس در هوای مرطوب رنگ سبز پریده به خود می‌گیرد و این در اثر اکسایش با اکسیژن و بخار آب همراه با گاز کربنیک است که می‌توان واکنش آن را به صورت زیر نوشت:



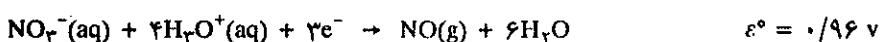
فراورده واکنش کربنات بازی مس است که رنگ سبز زیبایی را به اشیاء مسی یا برنزی در هوای آزاد می‌دهد که ما بقی فلز را از اکسید شدن محافظت می‌کند. در مورد کمپلکسهای آپووشیده مس در فصل (۸-۵) صحبت شد.

نقره: نقره به مقدار بسیار کم به صورت فلزی در طبیعت یافت می‌شود. قسمت اعظم نقره استخراج شده حاصل از فراورده فرعی استخراج مس و سرب است. پتانسیل الکترود نقره مانند مس در بالای هیدروژن است بنابراین نقره نمی‌تواند یون H_3O^+ را کاهش دهد. با وجود این نیتریک اسید قادر است نقره را با واکنشی شبیه اتحال مس در نیتریک اسید اکسید کند و لی نتیجه اکسایش یون Ag^+ است.

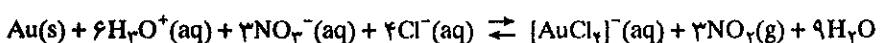


در محلولهای آبی یون نقره دیسموته نمی‌شود و همیشه با درجه اکسایش $+1$ وجود دارد. تمام املاح نقره (غیر از نیترات و فلورورید) کم محلول در آب هستند. ترکیب مهم نقره همان نقره نیترات است و بقیه املاح آنرا از همین ترکیب به دست می‌آورند.

طلای فعالیت شیمیایی طلا آنقدر کم است که به صورت فلز خالص در طبیعت یافت می‌شود. طلای خالص ۲۴ عیار از لحاظ درخشش و سختی اختلاف بسیار با آلیاژهای آن (مثلًا با نقره یا مس) دارد. درخشش و سختی آن بحسب نسبت درصد طلا متغیر است. مثلًا طلای ۱۰ عیار و ۱۴ عیار به ترتیب مشتمل از $\frac{1}{24}$ و $\frac{1}{4}$ طلا در جرم آلیاژ است. پتانسیل زوج Au^+/Au معادل با $1/69$ ولت و پتانسیل زوج Au^{3+}/Au برابر با $1/4$ ولت است، با توجه به اینکه پتانسیل NO_3^-/NO بر حسب واکنش احیاء نیتریک اسید عبارتست از:



بنابراین طلا به هیچ وجه در نیتریک اسید حل نمی‌شود و برای اتحال طلا باید تیزاب سلطانی که مشتمل از ۳ بخش هیدروکلریک اسید غلیظ و یک بخش نیتریک اسید غلیظ است به کار برد. در عمل کلر نوزاد است که طلا را در خود حل می‌کند.



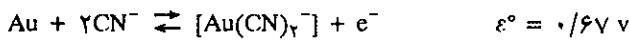
با وجود آنکه ثابت تعادل عددی کوچکتر از واحد است ولی چون یونهای Au^{3+} در

محلول باقی نمانده و به صورت کمپلکس $[AuCl_4]^-$ هستند لذا واکنش از چپ به راست ادامه پیدا می‌کند. درجه اکسایش طبیعی طلا $+3$ است. ترکیبات طلا با درجه اکسایش $+1$ فقط در محلولهای آبی می‌توانند وجود داشته باشند و آن‌هم اگر به صورت کمپلکس نباشند سریعاً دیسموته شده طلای فلزی و یونهای Au^{3+} تولید می‌کنند:



$$\frac{[Au^{3+}]}{[Au^+]} \approx 10^{10}$$

تشکیل کمپلکس طلا با درجه اکسایش $+1$ برای استخراج طلا از سنگ معدنهایی که نسبت درصد طلا در آنها بسیار پایین است مورد استفاده قرار می‌گیرد. ثابت تشکیل کمپلکس $[Au(CN)_2]^-$ بسیار بزرگ است و پتانسیل نرمال واکنش:



و چون ثابت تعادل آن عبارتست از:

$$K = \frac{[Au(CN)_2^-]}{[Au^+][CN^-]^2} = 2 \times 10^{38}$$

بنابراین به مجرد اینکه یک یون Au^+ (در مقیاس اتمی) در محلول پیدا شود تبدیل به کمپلکس شده و از محیط تعادلی واکنش خارج می‌شود. لذا طلا در محلول آبی و در حضور اکسیژن و یونهای CN^- ابتدا تبدیل به Au^+ که بلافاصله با یون CN^- مبدل به کمپلکس می‌شود.

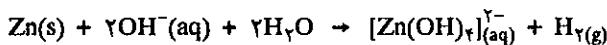


با عبور هوا از محلول شناور (Suspension) سنگ معدن در حضور یونهای سیانید، کمپلکس طلا با سیانید به دست می‌آید که با صاف کردن محلول را جدا کرده و با افزایش پودر روی به محلول زیر صافی که باعث کاهش کمپلکس می‌شود، طلا به صورت فلزی رسوب می‌نماید. پس از صاف کردن این محلول طلاهای به دست آمده را در تیزاب سلطانی حل کرده و طلا به صورت کمپلکس $[AuCl_4]^-$ در می‌آید. کاهش این کمپلکس طلای خالص به دست می‌دهد.

عناصر گروه IIB: روی، کادمیم و جیوه

ح) روی معمولاً به صورت روی سولفید در طبیعت همراه با سنگ معدن سرب یافت می‌شود. با عمل تعلیق همانگونه که در مورد مس گفته شد سنگ معدن نسبتاً خالص شده را که سبکتر از سایر مواد معدنی است جدا می‌کنند. سنگ معدن را در مجاورت زغال سنگ ذوب کرده و سپس فلز خالص را تقطیر می‌کنند. کادمیم را نیز با روش مشابه استخراج می‌کنند. روی و کادمیم فلزاتی به رنگ سفید نقره‌ای و فعالیت شیمیایی نسبتاً زیاد دارند. کاربرد زیاد روی برای پوشش فلزات دیگر بخصوص آهن است که این عمل را (galvanization) گویند. در شکل (۱۵-۱۲) مکانیسم جلوگیری از خوردگی آهن بیان گردید. قشر سطحی فلز روی مانند مس در هوای مرطوب به وسیله روی کربنات بازی $Zn(OH)_2CO_3$ پوشیده می‌شود که مابقی فلز را از زنگ خوردن محافظت می‌کند.

روی و کادمیم بسیار مشابه یکدیگرند ولی اختلاف فراوان با جیوه دارند. روی آمفوتر است در اسیدها حل شده و یون Zn^{2+} را تولید می‌کند و با بازها یون زنگات $[Zn(OH)_4]^{2-}$ را می‌دهد.



بنابراین برای حمل و نقل بازها نمی‌توان از ظروف کالوانیزه شده استفاده کرد. درجه اکسایش روی و کادمیم در تمام ترکیباتشان ۲+ است.

جیوه عموماً به صورت سولفید (HgS) به نام سیماب یا شنجرف (Cinnabar) در طبیعت یافت می‌شود. پس از عمل شناور کردن با پودرهای کف کننده و روغن سنگ معدن نسبتاً خالص را در هوا برسته می‌کنند.

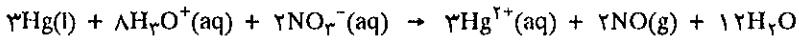


سپس فلز فرار را تقطیر کرده و دوباره با روشهایی مشابه نقره و طلا فلز را تخلیص می‌کنند.

IIB		IIIB	
Zn		۳۰ ۹۰۹ ۴۱۹.۵ ۲	۶۵.۳۷ ۲
۱.۶ ۲۷.۴ ۱.۷۶ ۰.۱۶۷ ۰.۰۷ ۲۱۶	۱.۷۶ ۰.۱۶۷ ۰.۰۷۰ ۰.۰۹۱۰	۱.۱۶ ۰.۱۱۶ ۰.۰۷۰	Zn [Ar] $3d^{۱۰} 4s^۱$ روی
Cd		۴۸ ۷۶۰ ۲۲۰.۹ ۲	۱۱۲.۴۰ ۷۶۰ ۰.۹۵ ۰.۰۵۵
۱.۷ ۲۳.۹ ۰.۴۷ ۰.۱۶۷ ۰.۰۷۰	۱.۷۶ ۰.۱۶۷ ۰.۰۷۰	۰.۹۵ ۰.۰۵۵	Cd [Kr] $3d^{۱۰} 5s^۱$ کادمیم
Hg		۱۰ ۲۰۰.۰۹ ۲۰۷ ۰.۰۷۰	۲۰۰.۰۹ ۲۱ ۰.۰۷۰ ۰.۰۳۳
۱.۹ ۱۳.۹ ۰.۵۶ ۰.۰۱۱ ۰.۰۰۲ ۲۲۱	۱.۹ ۱۳.۹ ۰.۵۶ ۰.۰۱۱ ۰.۰۰۲	۱۳.۶ ۰.۰۷۰ [Xe] $4f^{۱۷} 5d^{۱۰} 6s^۱$	Hg جیوه

راهنمای داشتگی (۱۲-۱) در آغاز این فصل داده شده است.

خاصیت بسیار جالب جیوه مایع بودن آن در دمای معمولی است نقطه ذوب آن ۳۹ درجه سانتیگراد است. جیوه نیز در جدول پتانسیلها در بالای هیدروژن قرار دارد و بنابراین نمی‌تواند یون H_3O^+ را کاهش دهد ولی نیتریک اسید با خاصیت اکسیدنگی خود آن را حل می‌نماید.



جیوه در ترکیباتش درجه اکسایش ۱+ و ۲+ را دارد. در واقع درجه اکسایش ۱+ غیرمعمولی است. کاتیون Hg^+ در واقع یون دو اتمی به صورت Hg^{2+} (Hg – Hg) است، پیوند بین دو اتم جیوه کووالانسی است و آن را معمولاً به صورت Hg^{2+} می‌نویسند. اخیراً یونهای مشابهی برای Zn^{2+} و Cd^{2+} در نمکهای مذاب روی و کادمیم شناخته‌اند. جیوه کلرید (۱+) نامحلول است و مشابه نقره کلرید بعد از افزایش یونهای Cl^- به املاح محلول جیوه رسوب می‌کند ولی برخلاف نقره کلرید که محلول در آمونیاک است جیوه کلرید در محیط آمونیاکی متحمل دیسموتاسیون شده و جیوه فلزی و کاتیون Hg^{2+} به وجود می‌آورد.



و رنگ سفید جیوه کلرید سیاه می‌شود و بدین ترتیب می‌توان نقره کلرید را از جیوه کلرید تشخیص داد.