

سلسلة عناصر الجدول الدوري / 17 /

الجمعية  
الكيميائية السورية

جامعة البعث  
كلية العلوم  
قسم الكيمياء

# الكلور

إعداد الكيميائي  
معاذ سمير سلطان

بإشراف الأستاذ  
طارق إسماعيل كاخيا

## سلسلة عناصر الجدول الدوري / 17

### **الكلور : الرمز Cl**

مقدمة: الكلور النقي عبارة عن غاز وهو من أكثر الغازات سمية وبنفس الوقت من أكثر الغازات فائدة. وفي الطبيعة يؤلف الكلور جزءاً من مركبات كثيرة مثل ملح الطعام NaCl وغيرها .

وأول من انفرد بدراسة الكلور هو العالم شيلي عام 1774 وذلك نتيجة تأثير حمض كلور الماء في ثاني أكسيد المنغنيز واليوم يستحضر بشكل رخيص بطريقة إمرار تيار كهربائي خلال محلول من ملح الطعام العادي ويعتبر الكلور من العناصر الفعالة جداً فيتحد وأغلب العناصر لتشكل الكلوريدات بدرجة الحرارة العادية أو بالتسخين القليل .

والكلور غاز عجيب من أبرز خصائصه حبه للهدرجين فكما واتته الفرصة اتحد بالهيدروجين لتكوين غاز حمض الهيدروكلوريك ويبلغ بالكلور حبه للهيدروجين إلى حد سرقة له من المواد الأخرى الحاوية عليه ويبلغ هذا الولع

## سلسلة عناصر الجدول الدوري / 17 /

أوالانجذاب بين الكلور والهيدروجين إلى حد أنه لو خلطت كميتان متساويتان منهما في الظلام ثم أخرج المخلوط إلى ضوء الشمس لانفجر بعنف.



والكلور استخدم في الحرب العالمية الأولى كأول غاز سام. إذ استخدمه الألمان في عام 1915م وبعدها استخدم الألمان والحلفاء غازات مختلفة من مركبات الكلور. ولكن سرعان ما أحيق المكر السيء بأهله فقد ارتد الغاز على عقبه حيث هبت ريح من الجنوب الغربي إلى الشمال الشرقي فدفع الألمان الثمن سريعاً فادحاً , بينما زود الجنود البريطانيون بكمامات واقية تغطي الرأس والوجه لها مرشحات من الفحم النباتي و الجير الصودي والذي يبطل فعل الكلور .

و يدخل الكلور الآن في معظم أنظمة تعقيم الماء في المدن وبنسب معينة وذلك لقتل الجراثيم والبكتريا ويدخل الكلور في العديد من الصناعات الكيميائية.

و الكلور عنصر لا معدني من عناصر المجموعة السابعة في الجدول الدوري (مجموعة الهالوجينات) ويعتبر العنصر الثاني في هذه المجموعة . وهو في حالة غازية في درجة الحرارة الطبيعية وبما أنه يقع أسفل الفلور مباشرة في المجموعة السابعة لذلك يعتبر العنصر الثاني بعد الفلور من حيث النشاط الالمعدني.

### وجوده في الطبيعة :

لا يوجد الكلور حراً في الطبيعة ولكنه يوجد على شكل كلوريدات و من أهمها :

## سلسلة عناصر الجدول الدوري / 17 /

- الملح الحجري NaCl وهو يوجد في مياه البحر ويتشكل في الصخور الملحية .

- يوجد في السيليفينين (KCl.NaCl)

- ويوجد أيضاً في الكارناليت ( kCl.MgCl<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O )

### نظائره:

يوجد الكلور في مركباته الطبيعية بشكل نظائر هي :

<sup>35</sup>Cl(75,5%) و <sup>37</sup>Cl(24,47%)

إضافة إلى ذلك تم استحصال النظائر الاصطناعية الآتية:

<sup>33</sup>Cl , <sup>34</sup>Cl , <sup>36</sup>Cl , <sup>38</sup>Cl , <sup>39</sup>Cl

### خواصه الفيزيائية:

الكلور غاز أصفر مخضر وذو رائحة خانقة يخرش غشاء الرئتين والحنجرة والأنف ويسبب أخطار مختلفة وهو غاز سام جداً وهو أكثف من الهواء بمرتين ونصف وكثافته عالية بالنسبة للغازات الابتدائية السائلة ويتميع حالاً ويشكل سائل أسود مصفر مائل إلى الخضرة والذي يغلي في الدرجة C° 34,1 في الضغط العادي ويعبأ في اسطوانات فولاذية حيث أنها لا تتفاعل مع الكلور الجاف .

عدده الذري: 17

كتلته الذرية: 35,452

ينصهر الكلور بالدرجة : C° 101,6 - أي بالدرجة K 172,2

يغلي بالدرجة: C° -34,6 أي بالدرجة K 239,6

حرارة الانشطار له: 6,41 J.Kg.mOl<sup>-1</sup>

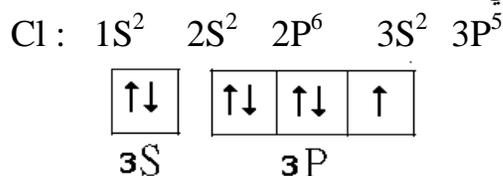
حرارة التبخر: 20,4033 J.Kg.mOl<sup>-1</sup>

طاقة الرابطة في جزيء Cl<sub>2</sub> هي 239 KJ. mOl<sup>-1</sup>

## سلسلة عناصر الجدول الدوري / 17 /

قطر الشاردة :  $Cl^-$  هو  $1.81 \text{ \AA}$   
الكثافة :  $2030 \text{ Kg.mOl}^{-3}$   
التوصيل الحراري :  $0,0089 \text{ Wk}^{-1}\text{m}^{-1}$   
إمكانية التأين :  $12,968 \text{ ev}$   
وفرته في النظام الشمسي :  $1,7 \times 10^{-7}$   
وفرته في قشرة الأرض :  $0,000145$   
وفرته في محيط الأرض :  $0,0194$   
كهرسلبية الكلور تساوي  $3,16$  ويعتبر الكلور عنصراً لا معدنياً.  
وتتفكك جزئية الكلور إلى ذرات بصورة واضحة في الدرجة  $1000 \text{ C}^\circ$   
البنية البلورية: معيني مستقيم.

## توزعه الإلكتروني:



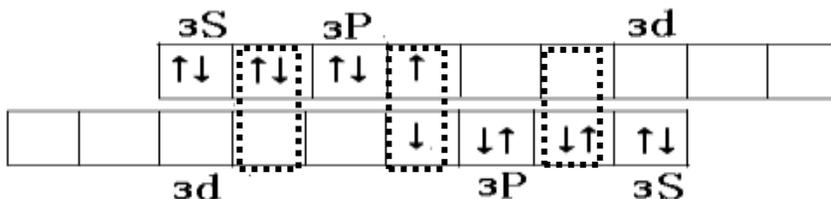
تحتوي ذرة الكلور على إلكترون فردي وحيد وهذا ما يسبب تشابهه مع الفلور والهيدروجين. أما وجود المدارات الفارغة  $d_3$  في ذرة الكلور فإنها تجعل الكلور يأخذ أرقام الأكسدة من  $[-1 \rightarrow -7]$

الكلور عنصر شديد الكهرسلبية ويكون عندها مميّزاً بحالة الأكسدة  $(I^-)$  أما مع العناصر الأعلى كهرسلبية مثل الفلور والأوكسجين والآزوت فيظهر أرقام أكسدة موجبة حيث يأخذ الأرقام الآتية:  $+1, +3, +5, +7$  كما هناك  $+4$  و  $+6$  الغير الثابتة.

تتألف جزيئة الكلور  $Cl_2$  من ذرتي كلور بصورة مشابهة للفلور والهيدروجين ولكن الاختلاف عن جزيئة  $H_2, F_2$  هو تشكل نوع من الارتباط  $\pi$  في جزيئة  $Cl_2$ . ينشأ هذا الارتباط بحسب آلية الأخذ و العطاء على حساب الزوج

## سلسلة عناصر الجدول الدوري / 17 /

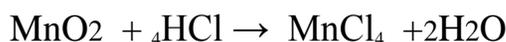
الالكتروني غير المنقسم لإحدى الذرات مع المدار الفارغ- 3d للذرة الأخرى كالاتي:



إن رتبة الرابطة في جزيئة الكلور تعادل 1,2 ويؤدي الارتباط الإضافي  $\pi$  لجزيئة  $Cl_2$  إلى متانة الجزيئة وثباتها بصورة أكثر من جزيئات الفلور .

تحضير غاز الكلور:أ-مخبرياً:

1-يمكن تحضيره من تأثير حمض كلور الماء في ثنائي أكسيد المنغنيز ويجري التفاعل في حوجة مع التسخين اللطيف فنحصل على تفاعل ذي مرحلتين :



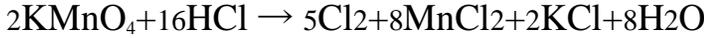
واستخدم هذا التفاعل قديماً لاستحصال الكلور كطريقة صناعية وذلك عام 1866 م حيث كان المنغنيز على شكل كلوريد المنغنيز . ويؤكسد هذا المركب بماءات الكالسيوم و الهواء فنحصل على  $CaOMnO_2$  الذي يقوم بالمهمة نفسها التي يقوم بها  $MnO_2$  .

2- ويمكن استعمال أي ملح معدني يحوي شاردة الكلور مثل  $NaCl$  مثلاً شريطة أن يجري التفاعل في وسط حمضي وفق المعادلة :



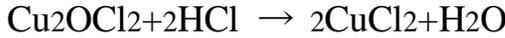
3-وكذلك يمكن استعمال عدد من العوامل المؤكسدة المختلفة كبرمنغنات البوتاسيوم وثاني كرومات الصوديوم:

## سلسلة عناصر الجدول الدوري / 17 /

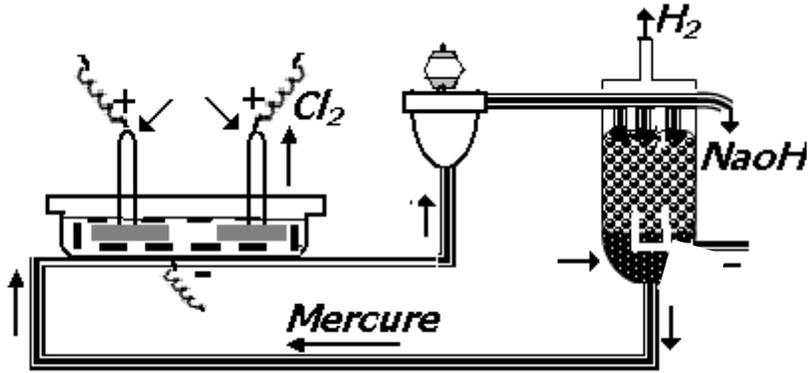


4- ويمكن استحضار الكلور أيضاً من حمض كلور الماء على شكل بخار

إذ يؤكسد HCl مباشرة بأوكسجين الجو بوجود وسيط (كلوريد النحاس) CuCl<sub>2</sub>:

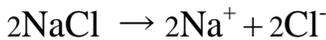


ب- تحضير غاز الكلور صناعياً:



جهاز استحصال الكلور بالاعتماد على التحليل الكهربائي لكلور الصوديوم

- يحضر الكلور صناعياً غالباً بالتحليل الكهربائي لمحلول مركز من كلور الصوديوم أو مصهور كلوريد لا مائي لأحد المعادن. ينتج عن عملية التحليل الأولى انطلاق غازي الكلور والهيدروجين القليلي الانحلال بالماء وتشكيل ماءات الصوديوم في المحلول، ويجب في هذا التحليل عزل غاز الكلور الناتج عن الهيدروجين المنطلق وعن محلول NaOH المتشكل في المحلول وذلك لأنه يتفاعل مع كليهما بسهولة. لذلك يفصل في وعاء التحليل المحلول المهبطي عن المحلول المصعدي بجدار من الإميانت وتجري عملية التحليل وفق المعادلات التالية:

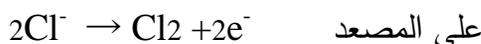
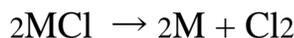


## سلسلة عناصر الجدول الدوري / 17 /



ويجب للحصول على النواتج السابقة أن يكون محلول NaCl المتحلل مركزاً وإلا انطلق الأوكسجين على المصعد بدلاً من الكلور.

-أما الطريقة الثانية فتعتمد على تحليل مصهور كلوريد أحد المعادن وفق التفاعلات التالية:

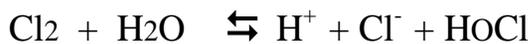


يجري التحليل على نطاق واسع باستعمال NaCl و KCl و MgCl<sub>2</sub> حيث يعتبر الكلور هنا ناتجاً ثانوياً لأن الغاية الرئيسية هي الحصول على معادن الصوديوم والبوتاسيوم والمغنزيوم .

### خواص الكلور الكيميائية:

ينحل الكلور بالماء بصورة محدودة، حيث ينحل حجامان تقريباً في حجم واحد ماء وعند تبريد محلول الكلور يفصل من المحلول المائي بلورات الكلور الهيدراتية ذات التركيب Cl<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O و Cl<sub>2</sub>.8H<sub>2</sub>O

كما ويتفاعل جزئياً من الماء ليشكل ماء الكلور:



إذاً الكلور نشط كيميائياً ويتفاعل مع الماء مكوناً أحماض الكلور ولكنه لا يتفاعل مباشرة مع الأوكسجين.

### بعض تفاعلات الكلور الكيميائية:

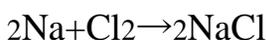
-تفاعلات الضم: يتحد الكلور بالهيدروجين واتحاده منفجراً يعطي لهباً أو إشعاعاً



## سلسلة عناصر الجدول الدوري / 17 /

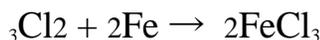
-وكما يتحد بالفلور واليود بالبرودة أو بالتسخين الخفيف ليعطي ICl و  $ICl_3$  و  $ICl_3$  و  $ClF$  ويتحد بالكبريت ليعطي  $SCl_4$  و  $S_2Cl_4$  و  $SCl_2$  أما عندما يتفاعل مع الفوسفور فإن الفوسفور يحترق لدى تماسه بغاز الكلور ليعطي  $PCl_4$  و  $PCl_3$  .

-والكلور مؤكسد فعال : إذ يتفاعل بقوة مع المعادن فهو يهاجم جميع المعادن فيتفاعل الكلور الجاف بالبرودة مع المعادن القلوية ليعطي مركبات هذه المعادن .



ولكن الكلور لا يتفاعل مع معادن الزمرة البلاتينية .

أما مع بقية المعادن فيجري التفاعل بوسط مائي أو برفع درجة الحرارة فالذهب يذوب بماء الكلور بالبرودة معطياً  $AuCl_3$  و  $HCl$  أما الألمنيوم والنحاس المسخنان فيحترقان بالكلور ونحصل على  $AlCl_3$  و  $FeCl_3$  و  $Cu_2Cl_2$  و  $CuCl_2$  حيث أن  $CuCl_2$  غير ثابت لذلك يتشكل  $Cu_2Cl_2$  ومع الحديد يتشكل



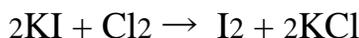
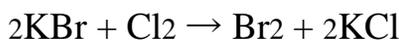
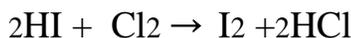
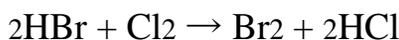
-ومع أكاسيد أشباه المعادن يعطي الكلور المركبات التالية :



-تفاعلات الاستبدال :

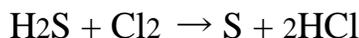
يحل الكلور محل البروم واليود في أحماضهم أو أملاحهم طارداً إياهما

:



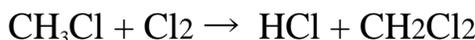
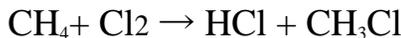
-ومع كبريت الهيدروجين :

## سلسلة عناصر الجدول الدوري / 17 /



ومع المركبات الكربونية مثل الميثان نحصل على تفاعل متسلسل

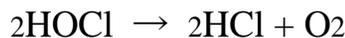
في نهايته يتشكل لدينا رابع كلور الفحم :



- تأثيره في الماء:

ينحل الكلور بالماء معطياً ماء الكلور بالدرجة  $0-9\text{C}^\circ$  ويكون على شكل

بلورات هيدراتية  $\text{Cl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  وماء الكلور سائل مؤكسد .



- ويؤثر في حمض الكبريتي  $\text{H}_2\text{SO}_3$  وحمض الزرنيخي  $\text{H}_3\text{AsO}_3$

ليعطي حمض الكبريت وحمض الزرنيخ :



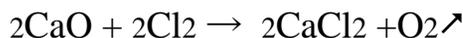
- تأثير القلويات :



-تفاعلات الكلور و أكاسيد المعادن :

يتفاعل الكلور وأوكسيد الكالسيوم بالدرجة الحمراء ليعطي كلور الكالسيوم

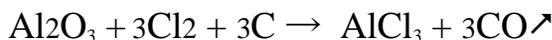
ويطلق الأوكسجين:



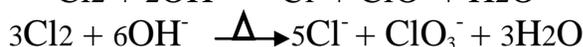
- كما ويتفاعل الكلور وأوكسيد الألمنيوم بالدرجة الحمراء و يمكن استخدام

الكربون لإزاحة الأوكسجين من وسط التفاعل حتى نصل إلى تفاعل كامل.

## سلسلة عناصر الجدول الدوري / 17 /



وتعد هذه الطريقة هي الطريقة المتبعة في استحصال كلوريدات المعادن .  
-ويعد الكلور مرجعاً عند تفاعله مع الفلور . وأيضاً عندما يدخل في تفاعل أكسدة وإرجاع ذاتي . فمن أجل هذا يلزم وسط قلوي حيث يساعد على تشكيل شوارد بسيطة ومعقدة وذلك وفق التفاعلين :



- يتفاعل الكلور مع كلور الحديدي وذلك لتشكيل كلور الحديد :



### استعمالات الكلور :

يعد غاز الكلور من العناصر الهامة صناعياً يستخدم مؤكسداً لإزالة الألوان وتبييض عجينة السيللوز والخيوط النسيجية الطبيعية سواء بحالته الطبيعية أم على شكل هيبوكلوريت . يستخدم أيضاً لتعقيم مياه الشرب ولاستحصال حمض كلور الماء ويدخل في تحضير عدد كبير من المركبات العضوية الكلورية بتفاعل مباشر أو غير مباشر كما يستخدم الكلور في المبيدات الحشرية كالدي دي تي (D.D.T) وفي بعض المركبات الطبية كالكلورال  $\text{CCl}_3\text{CHO}$  والكلورفورم  $\text{CHCl}_3$  وتزداد قيمة الكلور في تعدين المعادن .

كما يدخل الكلور في تركيب عدد كبير من الغازات السامة والمتفجرات والغازات الحارقة التي تستخدم في الحروب ويدخل في صناعة الضباب الصناعي، ويستعمل الكلور في الصناعات الدوائية والصيدلانية وفي صناعة البلاستيك .

### حمض كلوريد الهيدروجين $\text{HCl}$

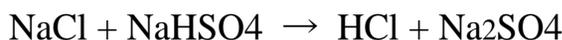
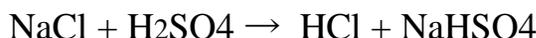
#### لمحة عامة وأشكاله التجارية:

## سلسلة عناصر الجدول الدوري / 17 /

إن كلور الهيدروجين غاز ذو رائحة واخزة مخرشة وهو شره للماء ويتم تداوله بالتجارة على شكل سائل ذو لون أصفر نتيجة لوجود بعض كلوريدات الحديد أو الزرنيخ وحمض الكبريت ، والحمض التجاري يكون ذو كثافة 1,16 أو ذو عيارية 330g/kg من HCl أما الحمض النقي ذو الكثافة (1,18-1,19) المدخن فيحوي 355g/kg من HCl أي ما يساوي 10 جزيئات من حمض HCl بالتر.

### تحضير غاز كلور الهيدروجين: HCl

1- **مخبرياً:** وذلك بإزاحته من أملاحه بواسطة حمض الكبريت وتستخدم هذه الطريقة في المخبر و كما تستخدم أحياناً هذه الطريقة في الصناعة لتحضير غاز كلور الهيدروجين . التفاعل يجري على مرحلتين:



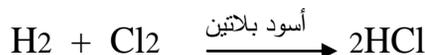
في المخبر لا يمكن تجاوز المرحلة الأولى أما في الصناعة فترفع درجة الحرارة التفاعل ليحصل التفاعل على مرحلة واحدة .

2- **صناعياً:** يحضر بطريقتين :

أ- من أكاسيد الكبريت المنطلقة من الأفران الكبريتية.



ب- من اتحاد عنصره مباشرة في الظلام بوجود أسود البلاتين :



ويجري التفاعل بالظلام وذلك لكي يتم التفاعل بصورة هادئة وبدون أن يحصل انفجار.

### صفاته الفيزيائية:

## سلسلة عناصر الجدول الدوري / 17 /

غاز HCl لا لون له ذو رائحة واخزة يؤثر في الأغشية الحية وهو أثقل من الهواء فينحل انحلالاً شديداً في الماء حيث ينحل في حجم واحد ماء في الدرجة 20 م كمية قدرها 450 حجماً من HCl.

ويعتبر المحلول المائي لـ HCl حمضاً قوياً وعند تبريده ينفصل من المحلول هيدرات مبلورة ذات التركيب HCl. H<sub>2</sub>O و HCl.2H<sub>2</sub>O و HCl.3H<sub>2</sub>O سائله يغلي بالدرجة C° -85 يتجمد بالدرجة C° -111 ويكون غاز HCl ثابتاً حتى الدرجة C° 1000 إذ يتفكك بعد ذلك إلى مكوناته حيث يتحول إلى سائل بضغطة.

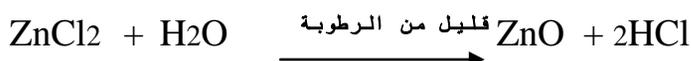


يسلك حمض كلور الماء سلوكاً مميزاً فإذا كان محلوله ذا تركيز أكثر من 15-20% فإن تسخين هذا الحمض يؤدي إلى تطاير جزيئات HCl فينخفض تركيزه حتى يصل إلى 15-20% .

عندئذ يبدأ بتطاير HCl مع الماء فنصل إلى نقطة تعرف باسم (أزوتروب). وفي هذه النقطة يبدأ تبخر مزيج من الماء والحمض معاً دون أن يتأثر التركيز 15-20% أما عندما يكون تركيز الحمض أقل 15-20% فإن تسخين المحلول يؤدي إلى تبخر جزيئات الماء فيرتفع تركيز الحمض شيئاً فشيئاً حتى يبلغ 15-20% ولا يتجاوزها مهما رفعنا درجة الحرارة أي بمعنى آخر نكون قد وصلنا إلى ما يدعى بالمحلول الأزوتروبي لحمض كلور الماء 15-20% أما درجة غليان نقطة الأزوتروب هذه فتقترب من 110 مئوية.

### الخواص الكيميائية لحمض كلور الماء: HCl:

-يؤثر غاز كلور الهيدروجين بوجود قليل من الرطوبة في أكاسيد المعادن وهيدروكسيدات المعادن معطياً الماء. وفق المعادلات :



الكلور

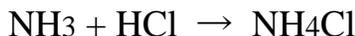
13

معاد سمير سلطان

## سلسلة عناصر الجدول الدوري / 17 /



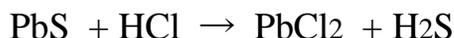
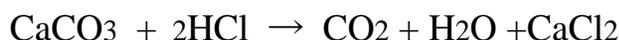
- ويؤثر غاز كلور الهيدروجين في الأمونياك مشكلاً سحباً بيضاء من كلور الأمونيوم وذلك حسب التفاعل :



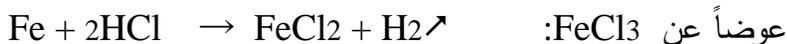
- أما محلول غاز كلور الهيدروجين في الماء فيعطي حمض كلور الماء الذي يؤثر في جميع المعادن التي تقع فوق الهيدروجين في السلسلة الكهركيميائية مطلقاً الهيدروجين:



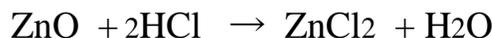
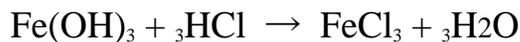
- ويعد حمض كلور الماء من الحموض القوية التي تزيح غاز CO<sub>2</sub> من الكربونات وكبريت الهيدروجين من كبريت المعادن .



- وعموماً نجد أن تفاعل حمض كلور الماء والمعادن المتعددة التكافؤات يعطي أملاح المعدن الأقل تكافؤاً بعكس غاز الكلور .



- مع الأكاسيد المعدنية والهيدروكسيدات يعطي هالوجين المعدن والماء .

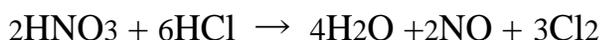


- مع بعض المؤكسدات مثل: KMnO<sub>4</sub>, MnO<sub>2</sub>, PbO<sub>2</sub> يعطي Cl<sub>2</sub> :



- كما يتأكسد بحمض الآزوت وإن مزيجاً من حمض الآزوت مع حمض

كلور الماء حيث النسبة 1-3 يعطي ما يسمى بالماء الملكي :



سلسلة عناصر الجدول الدوري / 17 /

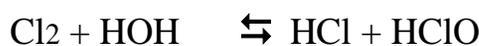
ملاحظة: يدخل الكلور في حمض كلور الماء برقم أكسدة (-1)

أحماض الأوكسي هالوجينات:

1- حمض تحت الكلوري HClO ومركباته المسماة بهيبوكلوريت :

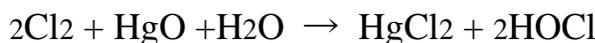
إن رقم الأكسدة للكلور في هذا الحمض ومركباته هو (+1) ويعد حمض تحت الكلوري HClO غير ثابت ومعروفاً فقط في المحاليل الممددة حيث :

- يتشكل إلى جانب حمض كلور الماء عند انحلال الكلور في الماء .



وهو حمض ضعيف ( $K_a=4 \times 10^{-8}$ )

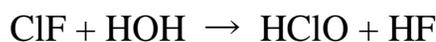
ويمكن زيادة المردود بإضافة HgO:



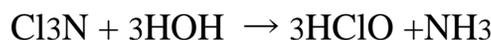
- ويتشكل أيضاً عند تفاعل أكسيد Cl<sub>2</sub>O مع الماء وفق المعادلة :



- ويتشكل عند تفاعل ClF مع الماء وفق المعادلة :



- ويتشكل عند تفاعل Cl<sub>3</sub>N مع الماء وفق التفاعل :



وتعتبر مركبات الكلور (+1) مؤكسدات قوية.

- ومن مركبات HClO الهيبوكلوريت. حيث أن هيبوكلوريتات العناصر القلوية والقلوية الترابية تكون بشكل أملاح منحلة بالماء ويتم استحصالها بإمرار الكلور في محلول قلوي مبرد كما في التفاعل :



وأيضاً :  $\text{Cl}_2 + 2\text{NaOH} \rightarrow \text{NaOCl} + \text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}$

حيث يدعى NaOCl بماء جافيل ويستخدم للتنظيف .

سلسلة عناصر الجدول الدوري / 17 /

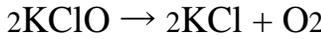
- تميل مركبات الكلور (+1) لتغير رقم أكسديتها ويحصل هذا بسهولة مع مركبات الهيبوكلوريت فيختل تناسبها في الأوساط القلوية بمجرد تسخينها تسخيناً لطيفاً عند الدرجة حوالي (75 C°)



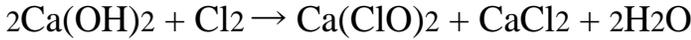
- ويمكن تحضير NaOCl أيضاً من التفاعل :



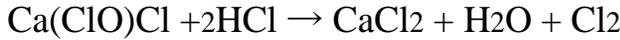
- كذلك تتفكك بسهولة بوجود وسيط لتطلق الأوكسجين :



- ومن أملاح الهيبوكلوريت ، ملح هيبوكلوريت الكالسيوم  $\text{Ca}(\text{ClO})_2$  الذي يستحصل بإمرار الكلور على الكلس المطفأ .



وكما هو واضح إلى جانب  $\text{Ca}(\text{ClO})_2$  ينتج  $\text{CaCl}_2$  لذلك فالمركب الناتج المزيج ندعوه بالكلس الكلوري الذي هو مركب مختلط يدعى بهيبوكلوريت كلوريد الكالسيوم ذي الصيغة  $\text{Ca}(\text{ClO})\text{Cl}$  والمعروف تجارياً باسم المسحوق القاصر .  
- ويمكن تحديد كمية الكلور في الكلس الكلوري بكمية الكلور المنطلقة عند تفاعله مع حمض كلور الماء الآتي:



- إذاً تعتبر شاردة تحت الكلورين عاملاً مؤكسداً نشيطاً ويرجع الفضل في قوة أكسدته هذه في استعماله في التعقيم والقصر .

- أما المسحوق القاصر فهو مادة بيضاء ناعمة لها رائحة الكلور بسبب تفككها ببخار الماء الموجود في الهواء ويستعمل المسحوق القاصر في المنازل للقصر والتعقيم ويستعمل في الصناعة لقصر الورق الخام وخيوط النسيج .

### المبيضات الكلورينية:

## سلسلة عناصر الجدول الدوري / 17 /

- يمكن استعمال محلول هيبوكلورين الصوديوم كما ذكرنا كعامل تبييض للقطن والكتان وغيرها.
- ولقد تم استحداث بعض المواد الأخرى الثابتة مثل مسحوق صوديوم فوسفات الكلور والذي يحتوي على 3% كلور والذي يمكن تحضيره بمزج وإذابة فوسفات ثلاثي الصوديوم مع فوسفات ثنائي الصوديوم وبحرك مع مزيج مركز من محلول هيبوكلوريت الصوديوم ثم يبرد المزيج ويبلور.
- وفوسفات الصوديوم الكلورينية لها التركيب الكيميائي التالي  $(Na_3PO_4 \cdot 12H_2O)_5NaOCl$  وهي مادة لها رائحة الكلور ويمكن تخفيضها بإضافة كمية قليلة من منظف غير متأين من أكسيد الايتيلين.
- ويمكن اعتبار مادة ترائي صوديوم فوسفات الكلورينية من أهم المبيضات الكلورينية الجافة غير العضوية والتي تحتوي على الكلور بنسبة 3,5% وتعمل على منع التبقيع المائي والتحزيز أثناء عملية شطف القماش وتملك هذه المادة أيضاً خواص مطهرة .
- كما وتوجد مواد أخرى مثل ترائي كلورو ايزوسيانوريك TCCA, وصوديوم داي كلوروسيانورات NaDCC, وبوتاسيوم داي كلوروسيانورات KDCCK وغيرها من المواد التي تعد من المواد المبيضات الكلورينية .
- وتعتبر مادة كلوروايزوسيانورات من المواد التي اكتسبت أهمية خاصة في مجال التنظيف الجاف بسبب توفر المزايا التالية:
- أ- حيث تعتبر من المواد المأمونة إذا سكبت فوق الجلد أو الثياب حيث يمكن إزالته بالفرشاة .
- ب- من أكثر المواد ملائمة وسهولة في الاستعمال أكثر من السوائل وثابتة عند التخزين.

## سلسلة عناصر الجدول الدوري / 17 /

وتستعمل مادة كلوروايزوسيانورات عند تنظيف الثياب المبقعة بالمواد الغذائية مثل القهوة والشاي والشيكولاته والفواكه والمواد البروتينية وغيرها .  
- ومن المواد المستعملة بالتبييض أيضاً هيبوكلوريت الليثيوم والذي ينتج على شكل حبيبات حرة الانسياب وسهلة الانحلال بالماء ولكنه ذو سعر غالي.

### 2- حمض الكلوري HClO<sub>2</sub> وأملاح الكلوريت:

تسمى مركبات المعقد  $\text{ClO}_2^-$  بالكلوريت حيث تعتبر كلورينات العناصر القلوية والقلوية الترابية مركبات بلورية بيضاء.  
إن حمض  $\text{HClO}_2$  لم يستحصل بالشكل الحر ويمكن تحضيره من التفاعل:



وفي المحاليل المائية يتفكك  $\text{HClO}_2$  بسرعة :



إن رقم أكسدة الكلور في حمض  $\text{HClO}_2$  هو (III)

ويعتبر محلول  $\text{HClO}_2$  حمضاً متوسط القوة ( $K_a \sim 1,10^{-2}$ ) وتحضر أملاح

( $\text{ClO}_2^-$ ) يتفاعل  $\text{ClO}_2$  مع هيدروكسيدات المعادن.



ويمكن استحضار كلوريت الصوديوم النقية  $\text{NaClO}_2$  بإمرار ثنائي أكسيد

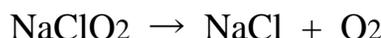
الكلور في محلول ثنائي أكسيد الصوديوم .



وعند تسخين الكلوريت يختل تناسبه :



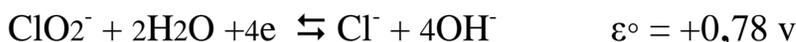
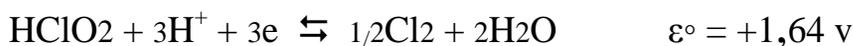
أو تتفكك مع انطلاق الأوكسجين :



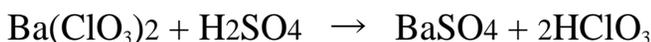
ومحاليل حمض الكلوري وأملاحه أيضاً تكون مؤكسدات فعالة كما يستدل

على الكمونات القطبية التالية:

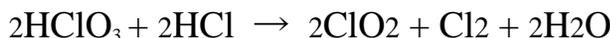
## سلسلة عناصر الجدول الدوري / 17 /

**3- حمض الكلور  $\text{HClO}_3$  وأملاحه:**

حمض الكلور  $\text{HClO}_3$  أو يدعى ((ثلاثي أوكسو كلورات (V) الهيدروجين)) هو حمض غير ثابت وهو كأملحه عبارة عن مؤكسدات قوية ولم يستحصل حمض الكلور في الحالة الحرة وإنما عرفت محاليله المائية المركزة حتى 40% ومحاليله المائية تسلك سلوك حمض قوي ويمكن استحصاله بواسطة تفاعل الاستبدال التالي:



يشبه الحمض  $\text{HClO}_3$  بخواصه حمض الآزوت وخاصة مزيجه مع حمض كلور الماء فيعتبر مؤكسداً قوياً مشابهاً للماء الملكي. ويرافق التأثير المؤكسد للمزيج  $\text{HCl}$  و  $\text{HClO}_3$  انفصال  $\text{Cl}_2$  و  $\text{ClO}_2$  وفق ما يلي :



أهم أملاح حمض الكلور هو كلورات البوتاسيوم  $\text{KClO}_3$  والذي يحضر بإمرار زيادة من غاز الكلور ضمن محلول ساخن من ماءات البوتاسيوم:

$$3\text{Cl}_2 + 6\text{KOH} \rightarrow 5\text{KCl} + \text{KClO}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$$

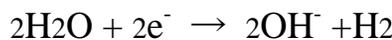
وبما أن  $\text{KClO}_3$  قليل الانحلال في الماء لذلك يمكن فصله بسهولة عن  $\text{KCl}$  بتبريد المحلول. ويمكن تحضير  $\text{KClO}_3$  بتسخين محلول يحوي شاردة تحت كلوريت وشاردة بوتاسيوم:



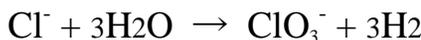
ويمكن فصل كلورات البوتاسيوم المتشكلة في هذا التفاعل بالتبلور لأن انحلال الكلورات في درجات الحرارة المنخفضة أقل بكثير من ملح الكلوريد. هذا وهناك طريقة قليلة التكاليف يمكن تحضير كلورات البوتاسيوم بواسطتها . يحلل في هذه الطريقة كهربائياً محلول كلورات البوتاسيوم باستعمال

## سلسلة عناصر الجدول الدوري / 17 /

مسريين خاملين وبإبقاء المحلول في حالة امتزاج تام .يحدث على المهبط وعلى  
المصعد التفاعل التاليان :



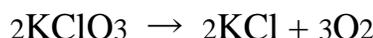
عندما يحرك المحلول ويمزج تلتقي شوارد الهيدروكسيل مع شوارد  
الهيدروجين فتتحد مشكلة الماء ويصبح بذلك التفاعل النهائي على الشكل:



- عند تسخين الكلورات فإنها إما أن يختل تناسبها :



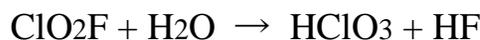
أو بوجود وسيط فإنها تتفكك مطلقاً الأوكسجين كالاتي :



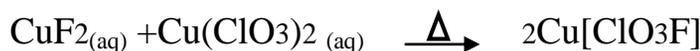
- إن كلورات البوتاسيوم  $\text{KClO}_3$  مادة بيضاء متبلورة تستعمل كمادة  
مؤكسدة في صناعة الكبريت والألعاب النارية وفي صناعة الأصبغة.  
- يستعمل محلول كلورات الصوديوم  $\text{NaClO}_3$  في قتل الأعشاب الضارة.  
- تعتبر جميع الكلورات متفجرات حساسة إذا ما مزجت بعوامل مرجعة ولذلك  
يجب الحذر الشديد عند استعمالها.

- لجميع  $\text{ClO}_3^-$  بنية رباعية الوجوه مع زوج الكروني حر (غير رابط).  
- بالنسبة لثنائي أوكسو فلوريد الكلور  $\text{ClO}_2\text{F}$  فهو غاز عديم اللون ثابت  
لحد ما (درجة انصهاره  $115^\circ\text{C}$  ودرجة غليانه  $6^\circ\text{C}$  - ) .

ويستحصل هذا المركب بفلورة  $\text{ClO}_2$ . أما بالنسبة لسلوكه الكيميائي فهو  
مركب حمضي حيث يتعرض للحملة ليعطي حمض الكلور كما يلي :



- أما بالنسبة لمركبات المعقد  $[\text{ClO}_3\text{F}]^-$  فنستحصل عند التسخين  
الطويل لمحاليل الفلوريدات والكلوريدات مثال:

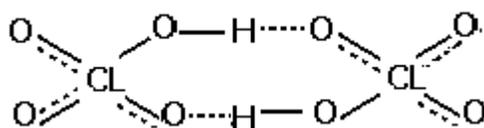


## سلسلة عناصر الجدول الدوري / 17 /

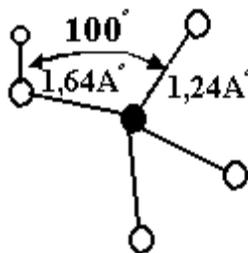
تعتبر الشاردة  $2[\text{ClO}_3\text{F}]^-$  احد ما ثابتة. ولكنها تتفكك عند الغليان الطويل للمحلول.

4- حمض فوق الكلور  $\text{HClO}_4$  وأملاح فوق الكلورات:

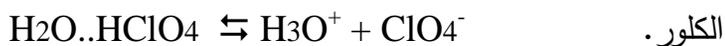
حمض فوق الكلور (رباعي أوكسوكلورات VII الهيدروجين)  $\text{HClO}_4$  هو سائل طيار عديم اللون (درجة انصهاره  $-102^\circ\text{C}$  و غليانه  $110^\circ\text{C}$ ) وقابل للانفجار حيث تكون بنيته في السائل بشكل جزيئتين مرتبطتين ببعضهما برابطتين هيدروجيتين كالآتي:



ويمكن تمثيل بنية الجزيئة للحمض  $\text{HClO}_4$  كما يلي:



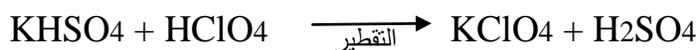
ينحل  $\text{HClO}_4$  بصورة جيدة في الماء حيث يدعى محلوله بحمض فوق



ويسبب تشتد هذا الحمض فتعتبر محاليله ثابتة ويعتبر حمضاً قوياً جداً وهو من أقوى الحموض.

يستحصل حمض  $\text{HClO}_4$  بتأثير حمض الكبريت الكثيف في  $\text{KClO}_4$

حسب المعادلة التالية :



## سلسلة عناصر الجدول الدوري / 17 /

-توجد أوكسوكلورات (VII) بكثرة مع مختلف الجذور وعلى الأخص البلورات الهيدراتية  $HClO_4.H_2O$  والتي تدعى بيركلورات الهيدروكسينيوم  $H_3O^+.ClO_4^-$  (درجة انصهاره  $499C^\circ$ )

-المركب  $KClO_4$  (يدعى فوق كلورات البوتاسيوم) ويحضر بتسخين كلورات البوتاسيوم  $KClO_3$  إلى نقطة انصهارها فتتفكك كما يلي:

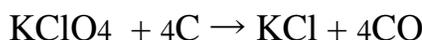


ويكون مقدار التفكك قليلاً عند عدم وجود وسيط مناسب.

-وكذلك يمكن تحضير فوق كلورات البوتاسيوم بالتحليل الكهربائي الطويل لمحلول من كلور البوتاسيوم أو تحت كلوريت البوتاسيوم أو كلورات البوتاسيوم .

-يعتبر فوق كلورات البوتاسيوم وفوق الكلورات الأخرى عوامل مؤكسدة أقل عنفاً وخطراً من الكلورات.

-تستعمل فوق كلورات البوتاسيوم في صناعة المتفجرات و البارود الذي هو عبارة عن مزيج من فوق كلورات البوتاسيوم والكربون. يحترق البارود وفق المعادلة الآتية:



-تستعمل فوق كلورات المغنزيوم اللامائية  $Mg(ClO_4)_2$  وفوق كلورات الباريوم اللامائية  $Ba(ClO_4)_2$  كمواد مجففة لقدرتهما القوية على جذب الماء .

-معظم فوق الكلورات منحل جداً في الماء بينما يكون فوق كلورات الصوديوم الملح الوحيد الشاذ والمعروف بقلة انحلاله (0,75 غ في 100 غ من الماء في الدرجة  $0C^\circ$ )

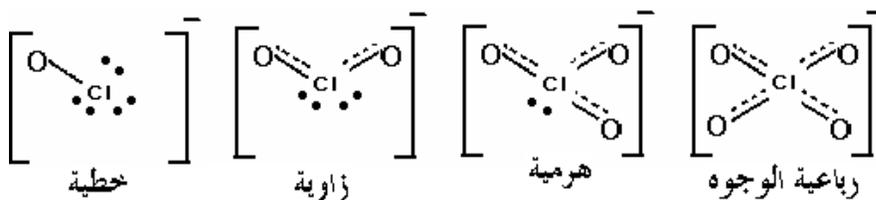
-تستعمل فوق كلورات الصوديوم  $NaClO_4$  المحضرة بطريقة التحليل الكهربائي في قتل الأعشاب الضارة وهي أقل خطراً من كلورات الصوديوم.

**\*مقارنة في سلسلة الشوارد المعقدة  $ClO_4^-$ ,  $ClO_3^-$ ,  $ClO_2^-$ ,  $ClO^-$ :**

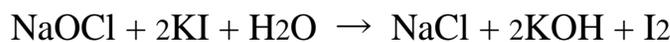
## سلسلة عناصر الجدول الدوري / 17 /

نلاحظ أنه بازياد درجة أكسدة الكلور يزداد ثبات الشوارد المعقدة حيث يمكن شرح هذا كما يلي :

عند الانتقال من  $\text{ClO}^-$  حتى  $\text{ClO}_4^-$  يزداد عدداً للكترونات لمشاركة في تشكيل الروابط  $\pi$  وعلى الأخص نجد أن الشاردة  $\text{ClO}_4^-$  تكون ثابتة أكثر من بقية الشوارد لأن جميع المدارات التكافئية والكترونات ذرة الكلور تشارك في تشكيل الروابط.



-وبسبب زيادة الاستقرار في السلسلة  $\text{ClO}_4^-$ ,  $\text{ClO}_3^-$ ,  $\text{ClO}_2^-$ ,  $\text{ClO}^-$  نجد أن الفعالية المؤكسدة تتناقص فمركبات الهيبوكلوريت تكون مؤكسدة في مختلف الأوساط. ففي الوسط القلوي مثلاً يحدث التفاعل التالي :



-أما بالنسبة لثلاثي أوكسو كلورات (V) فإنها تؤكسد فقط في الوسط

الحمضي :



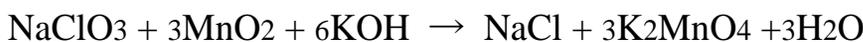
أما التفاعل التالي : فإنه لا يجري

-وكذلك بالنسبة للشاردة  $\text{ClO}_4^-$  ففي المحاليل عملياً لا تظهر قدرتها المؤكسدة.



-تتهيج الشوارد السالبة المعقدة عند التسخين الشديد. لهذا يسلك أوكسو

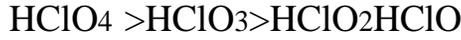
كلورات (V) في الحالة المنصهرة سلوك المؤكسدات القوية حتى في وسط قلوي :



سلسلة عناصر الجدول الدوري / 17 /

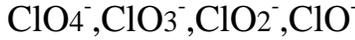
-أما بالنسبة لقوة الحموض  $\text{HClO}_4, \text{HClO}_3, \text{HClO}_2, \text{HClO}$  فنجد أنها

تزداد بازدياد عدد أكسدة الكلور أي ترتيب الحموض حسب القوة:



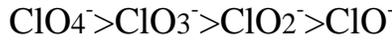
ويعلل ذلك بعدد ذرات الأوكسجين حيث إن ازدياد عدد ذرات الأوكسجين

بحسب السلسلة :



يؤدي إلى نقصان ثبات الرابطة O-H وسبب هذا نقص الكثافة الالكترونية

على الرابطة Cl-O ويعلل أيضاً وفقاً لثبات الشارسة الذي يأخذ الترتيب:



أكاسيد الكلور:

1) أكاسيد ثنائي الكلور  $\text{Cl}_2\text{O}$ : (أحادي أوكسيد الكلور):

- أحادي أوكسيد الكلور عبارة عن غاز أصفر مسمر .

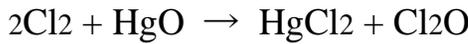
- يحصل عليه بتسخين حمض تحت الكلوري بلطف في جملة مفرغة جزئياً

من الهواء، أي تحت ضغط منخفض:



- وأيضاً يمكن الحصول عليه من امرار الكلور الجاف بسرعة عالية فوق

أوكسيد الزئبق:



- يتكثف هذا الغاز ويجمع في الدرجة 4° م ويمكن اعتباره الشكل اللامائي

لحمض تحت الكلوري لأنه يتفاعل مع الماء معطياً هذا الحمض :



- نقطة انصهار  $\text{Cl}_2\text{O}$  هي الدرجة  $121^\circ \text{C}$  - ونقطة غليانه هي  $2^\circ \text{C}$

- يتكسر أوكسيد  $\text{Cl}_2\text{O}$  بشدة تبعاً للتفاعل وذلك بالتسخين اللطيف:



إن رقم الأكسدة في  $\text{Cl}_2\text{O}$  هو (I)

## سلسلة عناصر الجدول الدوري / 17 /

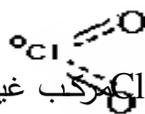
-إن أكسيد Cl<sub>2</sub>O في حالته السائلة والغازية غير ثابت فمجرد احتكاكه مع الكبريت فإنه يؤدي إلى حدوث فرقة قوية في المحلول ويكون المحلول جاهزاً لأنه ينفجر من جراء صدمه أو حتى عند صدمه أو حتى عند سكب من إناء إلى آخر.

### (2) ثنائي أكسيد الكلور Cl<sub>2</sub>O:

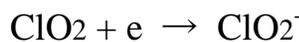
ثنائي أكسيد الكلور المركب الوحيد الذي يكون فيه الكلور رباعي التكافؤ وهو غاز أصفر محمر أحياناً وأحياناً أصفر مخضر. منفجر جداً أحياناً ينفك بسهولة إلى كلور وأوكسجين ويكون هذا التفكك عنيفاً مما يجعل إضافة حمض الكبريت أو أي حمض آخر قوي إلى ملح كلورات أو إلى أي مزيج جاف يحوي ملح الكلورات خطر جداً. وغاز ClO<sub>2</sub> ذو رائحة كريهة جداً (مزعجة) وينصهر عند الدرجة 59-°C ويغلي في الدرجة 9,9°C



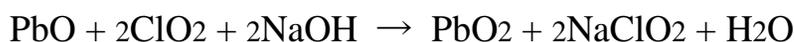
وبنية ClO<sub>2</sub> ذات شكل زاوي °188=∠ClO، وطول الرابطة Cl-O فيها تساوي 1,48 Å لذلك فهي قطبية وذات مغناطيسية من النوع بارا لأنها تحتوي على عدد فردي من الإلكترونات وهي تشابه في بنيتها الإلكترونية الجزيئية NO<sub>2</sub> حيث تكتب تفصيلاً كالآتي :



وبهذا الشكل نجد أن Cl<sub>2</sub>O مركب غير مشبع تكافئياً. إذ وجد فيه نزعة لضم أو ضياع إلكترون واحد:

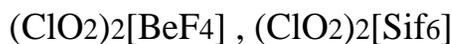


-ويعتبر ClO<sub>2</sub> مؤكسداً قوياً. وحيث تظهر الحالة الأولى في التفاعل التالي حيث يؤكسد ClO<sub>2</sub> أكسيد الرصاص في محلول قلوي :

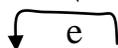


سلسلة عناصر الجدول الدوري / 17 /

-أما بالنسبة لفقدان الكترون من ClO<sub>2</sub> فيلاحظ في أملاح الشاردة ClO<sub>2</sub><sup>+</sup> في المركبات التالية:



-وكذلك يمكن بسهولة وصف نزعة ضم الإلكترون أو فقدانه عند الأكسدة والإرجاع الذاتي لـ ClO<sub>2</sub> في المحاليل المائية (خاصة في القلوية):



حيث من هذا ينشأ حمضان أو ملحان.

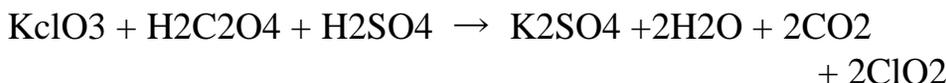
-يتفكك ClO<sub>2</sub> بالضوء. وعند بالتسخين البسيط أو عند الملامسة مع مركب ساخن .

**ويستحصل ClO<sub>2</sub> بعدة طرق :**

-من تفاعل إرجاع NaClO<sub>3</sub> بواسطة ثنائي أكسيد الكبريت بوسط حمضي :



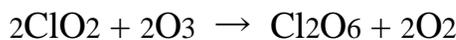
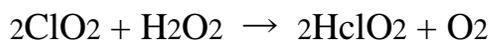
-من تفاعل kClO<sub>3</sub> مع حمض الحماض بوسط حمضي :



-وأفضل طريقة للحصول على ClO<sub>2</sub> هي تفاعل كلورات الفضة مع الكلور الجاف بدرجة حرارة 95→85م (كينيج برثنكش 1926) حسب المعادلة التالية:



-من تفاعلات الأوكسيد ClO<sub>2</sub>:



يستعمل ClO<sub>2</sub> في تبييض الكتلة الورقية.

## سلسلة عناصر الجدول الدوري / 17 /

**3) ثلاثي أكسيد الكلور ClO<sub>3</sub> أو (Cl<sub>2</sub>O<sub>6</sub>):**

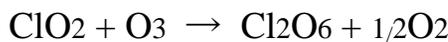
- إن كلور سداسي الأوكسيد ClO<sub>6</sub> هو عبارة عن مضاعفة للجزيء ClO<sub>3</sub>.

Cl<sub>2</sub>O<sub>6</sub> يوجد في الشروط العادية بشكل سائل أحمر غامق ينصهر بالدرجة C° 3,5 ويغلي بالدرجة C° 203 وهو مستقر إذا كان نقياً ويتفجر بوجود المواد العضوية.

- يدل تحديد الوزن الجزيئي لـ ClO<sub>3</sub> على أنه في الحالة السائلة توجد الجزيئات بشكل جزيئات ديا مغناطيسية ذات التركيب Cl<sub>2</sub>O<sub>6</sub> أما في الحالة الغازية فالجزيئات تكون باراً مغناطيسية ClO<sub>3</sub>.

- ويعتبر Cl<sub>2</sub>O<sub>6</sub> مركباً غير ثابتاً:  $Cl_2O_6 \rightarrow Cl_2 + 3O_2$

- يستحصل على Cl<sub>2</sub>O<sub>6</sub> بأكسدة ClO<sub>2</sub> بالأوزون وفق المعادلة:

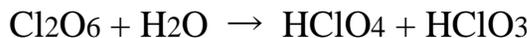


- الجزيئة ClO<sub>3</sub> غير مشبعة تكافوياً.

- رقم أكسدة الكلور في Cl<sub>2</sub>O<sub>6</sub> هو IV.

- يعتبر Cl<sub>2</sub>O<sub>6</sub> من المؤكسدات القوية.

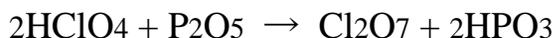
- يتفاعل Cl<sub>2</sub>O<sub>6</sub> بقوة مع الماء مشكلاً نوعين من الحمض ومع القلويات مشكلاً نوعين من الأملاح. أي أنه يخضع لاختلال التناسب في الماء والقلويات:

**4) سباعي أكسيد ثنائي الكلور Cl<sub>2</sub>O<sub>7</sub>**

- يعتبر Cl<sub>2</sub>O<sub>7</sub> من مركبات الكلور VII وهو أكاسيد الكلور استقراراً وهو سائل لا لون له (درجة انصهاره C° -94,4 ودرجة غليانه C° +83).

- يستحصل Cl<sub>2</sub>O<sub>7</sub> عند تسخين تترا أوكسوكلورات VII الهيدروجين مع خماسي أكسيد الفوسفور كالاتي :

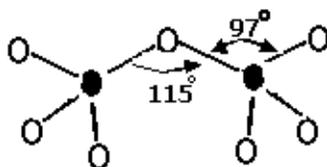
## سلسلة عناصر الجدول الدوري / 17 /



-يعطي الأوكسيد  $\text{Cl}_2\text{O}_7$  مع الماء حمض فوق الكلور :



-ومن أهم صفات الجزيئة  $\text{Cl}_2\text{O}_7$  أنها قطبية، تتألف بنيتها من شكلي رباعي وجوه متصلين مع بعضهما بواسطة ذرة الأوكسجين .



(بنية الجزيئة  $\text{Cl}_2\text{O}_7$ )

-كذلك تعتبر ثابتة نسبياً ولكن عند تسخينها حتى الدرجة  $120^\circ\text{C}$  تتفكك مع انفجار وينحل بشدة في الماء .

-يتفاعل  $\text{Cl}_2\text{O}_7$  مع اليود حيث يكون التفاعل بطيء بالبرودة ويزداد سرعته بالحرارة وذلك مشكلاً سابع أوكسيد الكلور  $\text{I}_2\text{O}_7$  ولكنه لا يتفاعل مع البروم مطلقاً.

### مركبات العناصر الهالوجينية مع بعضها البعض :

يؤدي التفاعل بين الهالوجينات إلى مركبات من نوع :

AB ومثال CLF

AB3 ومثال  $\text{BrF}_3$  و  $\text{CLF}_3$

AB5 ومثال  $\text{BrF}_5$  و  $\text{ClF}_5$

AB7 ومثال  $\text{IF}_7$

حيث A هو الهالوجين الموجب الشحنة و B الهالوجين السالب الشحنة.

### :CIF

هو غاز عديم اللون درجة انصهاره  $155^\circ\text{C}$  - ودرجة غليانه  $100^\circ\text{C}$  - ويعتبر الفلوريد CIF من أثبت مركبات الكلور (+1)

سلسلة عناصر الجدول الدوري / 17 /

- أما بالنسبة للمعقدات  $M[ClF_2]$  حيث (M معدن قلوي) فإنها تنتج من تفاعل الكلوريدات القلوية مع  $ClF$  في المحاليل اللامائية (عند درجة حرارة 175 °C وضغط جوي 100Atm) وفق المعادلة :



**:BrCl**

غاز أصفر اللون وغير مستقر يتفكك بسرعة، درجة انصهاره 66 °C ودرجة غليانه 5 °C+

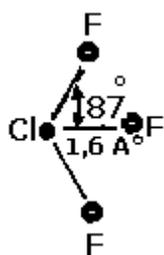
**:ICl**

مادة صلبة حمراء اللون وغير مستقرة درجة انصهاره 2 °C ودرجة غليانه 97,4 °C

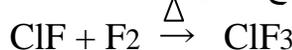
- وحيث يتم الحصول على هذه المركبات من تفاعل العناصر مع بعضها البعض وبما أنها مستقطبة فتفوق في فعاليتها الكيميائية الهالوجينات.

**: ClF3**

هو غاز أخضر كاشف (درجة انصهاره 3 °C -76,3 ودرجة غليانه 11,8 °C) وهو أقل ثباتاً من  $ClF$  ولذلك يعتبر  $ClF_3$  أكثر فعالية من  $ClF$ .



- يتشكل عند تسخين المزيج  $ClF$  و  $F_2$ :



إن جزيئة  $ClF_3$  جزيئة قطبية

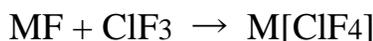
- رقم الأكسدة للكلور في مركب  $ClF_3$  هو III

- يعتبر  $ClF_3$  مركباً حمضياً حيث تبين من دراسة طيوف الأشعة تحت

الحمراء لمزيج  $ClF_3 + HF$  تشكل مركب ثابت هو  $H[ClF_4]$

- تتشكل المعقدات رباعي فلوروكلورات III البوتاسيوم وغيرها

وذلك عند فلوريدات المعادن مع السائل  $ClF_3$ :



## سلسلة عناصر الجدول الدوري / 17 /

وتتفكك هذه المركبات بين الدرجة 200-300 C°

-يعتبر مركب CIF<sub>3</sub> مؤكسد قوي فمثلاً تحترق Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> في جو من CIF<sub>3</sub>:

**:CIF<sub>5</sub>**

هو غاز عديم اللون درجة انصهاره C° 103- ودرجة غليانه C° 13,1- ويعتبر CIF<sub>5</sub> أقل ثباتاً من CIF<sub>3</sub> أما بالنسبة لصفاته فإلى الآن لم تدرس بصورة جيدة .

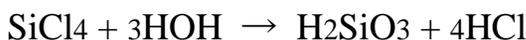
**أملاح الكلور (-1):**

-توجد الكلوريدات الشاردية بشكل مركبات مبلورة صلبة ذات درجة انصهار عالية. أما الكلوريدات المشتركة فتوجد بشكل غاز أو سائل أو مركبات صلبة سهلة الانصهار، وبالنسبة للكلوريدات الشاردية المشتركة فإنها تحتل المكان الفاصل ما بين الطرفين مثل (Al<sub>2</sub>O<sub>6</sub>) :

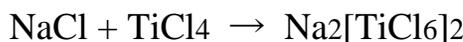
-إن معظم الكلوريدات الشاردية والشاردية المشتركة تتحل بصورة جيدة في

الماء باستثناء PbCl<sub>2</sub>, TiCl, AuCl, CuCl, AgCl

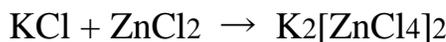
-ولا تتعرض أكثر الشاردية الذوابة عملياً للحمية بينما الكلوريدات المشتركة تتعرض للحمية بصورة كلية وغير عكوسة لتشكل الحموض كما في المثال:



-ويمكن اعتبار الكلوريدات الشاردية تبعاً لتصنيف لويس إذ تستطيع الشوارد Cl<sup>-</sup> منح أزواج الكترونية لكلوريد آخر (يسلك سلوك حمض لويس) كما في المثال التالي :

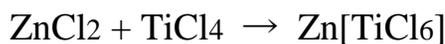


-تسلك الكلوريدات المذبذبة مثل ZnCl<sub>2</sub> سلوك المركبات القلوية والحمضية حيث إنها تتفاعل المركبات القلوية والحمضية كما في المثال التالي :



## سلسلة عناصر الجدول الدوري / 17 /

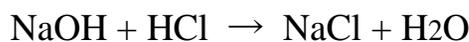
قلوي      حمضي



قلوي      حمضي

### ملح الطعام NaCl كلوريد الصوديوم:

يدخل الكلور في تركيب ملح الطعام ويعتبر هذا الملح مادة أساسية في حياتنا اليومية، ويستخلص من البحار والمحيطات و التي تصل نسبتها إلى 70 % من سطح هذا الكوكب حيث يصل التركيز الوسطي لكلور الصوديوم فيها إلى نحو 30 غرام في اللتر وبالتالي فالبهار مصدر هائل لهذا الملح . وكذلك يستخلص من مناجم صخرية طبيعية . ويتم الحصول عليه كيميائياً من التفاعل :



-يعد الملح مادة أولية أساسية في الصناعات الكيميائية إذ يستخرج منه الكلور والصودا وذلك بالتحليل الكهربائي لمحلول مركز من NaCl كما ذكرنا سابقاً .

-يعد ملح الطعام NaCl أساسياً في عمليات فتح الطرقات الجليدية . فليس للماء المالح درجة حرارة غليان أعلى من الماء النقي فقط بل وأيضاً درجة حرارة ذوبان أقل لحالته الصلبة أي الجليدية . وهكذا يكون لبعض خلطات الماء والملح والجليد درجات حرارة ذوبان تتراوح بين -15 و -20م في حين أن درجة حرارة خليط الماء والجليد بحدود الصفر المئوي .

-إذا وضع الملح بكميات كبيرة نسبياً فإنه يقتل معظم البكتريا وقد لاحظ الإنسان القديم هذه الميزة منذ عصور سحيقة فاستخدم الملح من أجل حفظ اللحوم . وهكذا كان الملح يحل محل التبريد في حفظ المواد الغذائية .

-وملح NaCl ضرورة من ضروريات الحياة فهو بشكل جزءاً من مادة البروتوبلازما الحيوية في خلايا الكائنات الحية لذلك فوجوده بكمية معينة لازم بجميع السوائل الداخلية الحيوية وذلك لاستمرار الحياة وذلك لأنه لو خفضت

## سلسلة عناصر الجدول الدوري / 17 /

الكمية اللازمة منه في الجسم أو أوشكت على ذلك جاء الإنذار ينادي بتدارك هذا الخطر لتزويد الجسم بهذا العنصر .

ما هي أضرار الإفراط بتناول الملح؟

وكثيرون من علماء التغذية يعتقدون بأن الإفراط في تناول الملح يحدث لإصابات المبكرة في الشرايين و ارتفاع ضغط الدم والشيخوخة المبكرة والخمول كما أن المخ والعضلات والعيون والأجهزة التناسلية وغيرها تفقد مرونتها وتصبح عرضة للتكلس بسبب ذلك. لهذا ينصح بعدم الإكثار من تناول الملح.

### ملح كلوريد الأمونيوم NH<sub>4</sub>Cl:

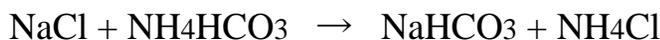
يحتوي كلوريد الأمونيوم 26% من الآزوت ويحضر من تفاعل :

-كلوريد الهيدروجين الجاف والنشادر في الطور الغازي

-أو حمض كلور الماء ومحلول النشادر المائي في الطور السائل.

-أو من معالجة كلوريد الصوديوم مع بيكربونات الأمونيوم الهيدروجينية

بطريقة سولفي ويعتبر كمنتج ثانوي وفق التفاعل:



ويؤثر كلوريد الأمونيوم في مواد أجهزة صنعه ولذلك فهو يحضر في أوعية

مصنوعة من الرصاص أو الكاوتشوك أو الزجاج أو السبائك المقاومة.

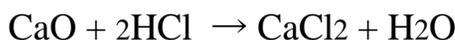
-ويستعمل NH<sub>4</sub>Cl سماداً ولاسيما عند مزجه بكميات الكالسيوم أو مع

السوبر فوسفات. كذلك يستعمل كمادة للحام. ويستعمل في تلبس المعادن بالتوتياء

والقصدير والنيكل. ولاستحصال البطاريات الجافة وفي تصنيع المنسوجات.

### ملح كلوريد الكالسيوم CaCl<sub>2</sub>:

-ويحضر هذا الملح من تفاعل أكسيد الكالسيوم مع حمض كلور الماء:



## سلسلة عناصر الجدول الدوري / 17 /

ومن خواصه أنه عند إذابة كلوريد الكالسيوم في الماء فإنه يعطي كلور الكالسيوم المائية ( $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) والذي يمتص الماء بشرارة لذلك يستخدم مجفف للغازات أو لوقاية التفاعلات من الرطوبة.

### استخدام الكلور في تنقية وتطهير مياه الشرب:

يعد التعقيم باستخدام الكلور من أوائل العمليات التي استخدمت لمعالجة المياه بعد عملية الترشيح وذلك للقضاء على بعض الكائنات الدقيقة من بكتريا وفيروسات مما أدى إلى الحد من انتشار العديد من الأمراض التي تنقلها المياه مثل الكوليرا وحمى التيفوئيد.

يتفاعل الكلور مع الماء مكونا حامض الهيپوكلوروز وأيونات الهيپوكلورايت ثم يتفاعل جزء من حامض الهيپوكلوروز مع الأمونيا الموجودة في الماء مكونا أمينات الكلور حيث أن الكلور الحر والكلور المتحد هي التي تقوم بتطهير الماء وقتل الجراثيم الموجودة به ، ولذلك تلجا كثير من محطات المعالجة إلى إضافة الكلور بنسب تكفي للحصول على كلور حر متبقي يضمن تطهير الماء الخارج من المحطة بكفاءة عالية .

### المتفجرات والغازات السامة التي يدخل عنصر الكلور في تركيبها:

**مقدمة:** استخدم الألمان غاز الكلور عام 1915م ضد الحلفاء حيث نقل الألمان اسطوانات الكلور إلى ميادين القتال وانتظروا الوقت المناسب حيث كان اتجاه الريح نحو العدو وفتحوا صمامات هذه الاسطوانات فانطلق من فوهتها غاز الكلور فكون سحابة كثيفة ووجه الرياح هذا إلى أماكن الحلفاء وكان لهذه المفاجأة تأثير عظيم على الروح المعنوية للجيش الفرنسيه فضلاً عن عدد الضحايا الكبير الذي يفوق 16000 جندي.

## سلسلة عناصر الجدول الدوري / 17 /

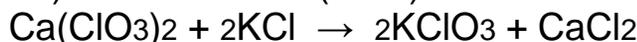
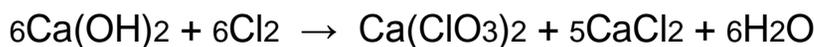
وبعدما توصل الحلفاء إلى معرفة طرق الوقاية من غاز الكلور لجأ الألمان إلى استعمال غاز الفوسجين  $\text{COCl}_2$  بعد إضافة الكلور إليه بنسبة 1:3 وبعد أن نجح الحلفاء في معرفة طرق الوقاية من الفوسجين استعمل الألمان مادة الكلوريكزين وبعد ذلك تطورت الغازات السامة والتي يدخل الكلور في تركيبها.

### متفجرات الكلورات وفوق الكلورات:

وهي عبارة عن الملح البوتاسيومي لحمض الكلوريك ( $\text{HClO}_3$ ) وأحمض البيركلوريك ( $\text{HClO}_4$ )

#### 1-كلورات البوتاسيوم :

تحضر كلورات البوتاسيوم في الصناعة بطرق مختلفة وطريقة لبيج هي الطريقة المألوفة وفيها يمرر غاز الكلور في معلق الكأس الدافئ. ثم يعالج المحلول بكلور البوتاسيوم وعندما يبرد المحلول تتبلور كلورات البوتاسيوم ويبقى كلور البوتاسيوم ذائباً.



وتستخدم كلورات البوتاسيوم في عمليات الأكسدة لسهولة انفصال الأوكسجين منها كما تستعمل في صناعة الثقاب والمتفجرات وهي مادة مطهرة فيستخدم محلولها في الغرغرة وهي سامة إذا أخذت بكميات تفوق الغرام. تمتص كلورات البوتاسيوم الرطوبة وتذوب في الماء وتتحلل في الدرجة 400م .

#### 2-فوق كلورات البوتاسيوم:

تحضر تسخين كلورات البوتاسيوم حتى درجة انصهارها. أو بالتحليل الكهربائي لمدة طويلة لمحلول كلوريد أو الكلورات. والمعادلات المذكورة سابقاً.

سلسلة عناصر الجدول الدوري / 17 /

**الغازات السامة التي يدخل الكلور في تركيبها:**

**أولاً: غازات الدموع:**

**1. كلور الأسيتون CH<sub>3</sub>-CO-CH<sub>2</sub>Cl :**

وهي أول مادة دخل في تركيبها الأسيتون والكلور وقد استخدمها الفرنسيون في خريف عام 1914م بدلاً من بروم استرالاتيل لحمض الخل في قذائف البنادق والقنابل اليدوية وذلك لقلّة وجود عنصر البروم اللازم لتحضير المادة الأخيرة. وتتصف هذه المادة بأنها مهيجة للأعين.

التحضير: من تفاعل الأسيتون مع كلور السلفوريل وفي درجة حرارة الغرفة وبدون عامل مساعد:

$$\text{CH}_3\text{-CO-CH}_3 \xrightarrow{\text{SO}_2\text{Cl}_2} \text{CH}_3\text{-CO-CH}_2\text{Cl}$$

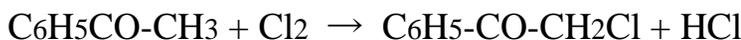
**2. كلور الأسيتوفينون C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>-CO-CH<sub>2</sub>Cl :**

كما أن هذا الغاز أكثر الغازات استعمالاً وأفضلها ضد الناس وهو يستعمل في القنابل أياً كان نوعها وفي البنادق ويحدث علاوة على تهيجه للأعين وإسالة الدموع تهيجاً في الجلد الرقيق وإسالة المخاط من الأنف وقد يحدث إدراراً في اللعاب ولكن فعله يزول سريعاً .

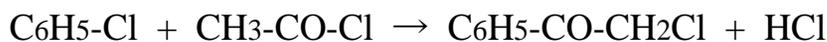
التحضير:

يمكن تحضير هذه المادة بإحدى الطريقتين الآتيتين:

الأولى: بإمرار الكلور في السيتوفين في درجة الغليان وفق المعادلة:



الثانية: من كلور الاستيل مع كلور البنزول في وجود الألمنيوم المائي:



**ثانياً: غازات الأنف والحلق والرئة:**

## سلسلة عناصر الجدول الدوري / 17 /

وهي الغازات المهيجة للأنف والرئة وتؤثر على جهاز التنفس.

### 1) غاز الكلور Cl<sub>2</sub>:

وقد تعرفنا على خواصه وصفاته وتحضيره سابقاً واستعملاته في السلم أيضاً . ولنذكر الآن التأثير الفسيولوجي له:

يظهر تأثير الكلور أولاً في القناة الهوائية ثم في الرئة مع التهاب في الحلق وسعال مصحوب بتشنجات يؤدي غالباً إلى انفجار الأوعية الدموية فتخرج المواد المخاطية مع الدم ثم يؤثر على الحبل الصوتي وبذلك يفقد المريض النطق . ويمكن للإنسان النجاة من عوارض التسمم بغاز الكلور وذلك بأن يأخذ الجسم الراحة التامة مع استنشاق الأوكسجين المخفف.

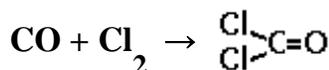
### 2) غاز الفوسجين - أو كلور الكربونيل COCl<sub>2</sub> :

هذا الغاز شديد الخطر فقد كانت 80% من ضحايا الغازات في الحرب العالمية الأولى بسبب هذا الغاز وهو غاز عديم اللون أثقل من الهواء بـ 3,5 مرة. رائحته تشبه رائحة التفاح المتعفن وورق الشجر المتعفن ويمكن لحاسة الشم إدراك رائحته في جو به [ملغ في المتر المكعب ولو دخن الشخص لفافة من التبغ في جو ملوث بغاز الفوسجين ولو بأثر بسيط جداً فإنه يشعر بتغيير طعم الدخان ويصير غير مقبول مهما كان نوع التبغ جيداً وتستعمل هذه الطريقة في اكتشاف هذا الغاز في الجو.

والتأثير الفسيولوجي لغاز COCl<sub>2</sub> بأنه يؤثر على أعضاء التنفس ويهيج العين أيضاً وهو سام جداً ودرجة سميته بالنسبة للكلور كنسبة (10) إلى (1) وفعله السام يعزى إلى توليد حامض كلور الهيدروجين في الرئتين . ويذوب غاز الفوسجين في المذيبات العضوية ويذيب مواد سامة أخرى كالكلور وغاز الخردل

## سلسلة عناصر الجدول الدوري / 17 /

**تحضيره:** يحضر بالاتحاد المباشر بين الكلور وأول أكسيد الفحم في ضوء الشمس أو في وجود عامل مساعد مثل الفحم النشط .



### 3) استرالاتيل لكلور حمض الخل :CH<sub>2</sub>Cl-COOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>

وهو سائل يغلي في درجة 128 ووزنه النوعي 1.65 لا يتفاعل مع الحديد ولذلك يمكن ملؤه في القذائف. بطيء التبخر ولذا فإنه يمكث مدة طويلة على الأمكنة الملوثة به وتركيبه الكيميائي عبارة عن جزيئين من الفوسجين متحدين وبذلك يكون تأثيره ضعف تأثير الفوسجين.

والتأثير الفسيولوجي لهذه المادة هي أنها مادة خانقة تؤثر على الرئتين ولكن ليس لها التأثير المهيج على القناة الهوائية لأنها تمر من الأنف والحنك بحالتها العادية ثم تنفصل في الرئتين إلى جزيئين من الفوسجين وهنا يكون لها التأثير الشديد ولها نفس عوارض التسمم التي يسببها الفوسجين.

**التحضير:** من الكحول والفوسجين والكلور.

### 4) كلورالبيكرين : CCl<sub>3</sub>-NO<sub>2</sub>

سائل زيتي القوام يغلي في الدرجة 111 ويتجمد في درجة 69 تحت الصفر ووزنه النوعي 1.69 سريع التطاير لا يذوب في الماء ولا يتفاعل معه وهو أثقل من الماء بـ 1.6 مرة ولكنه سريع الذوبان في المذيبات العضوية والتأثير الفسيولوجي لـ CCl<sub>3</sub>-NO<sub>2</sub> له تأثير سام ومهيج للرئة ويحدث غالباً قيئاً شديداً ولذلك سمي بالغاز المقيأ. وهو يسبب تقرح الجلد وتقيح الجروح والتهاب الملتحمة وتقرح القرنية وفقد الأبصار.

**التحضير:**

سلسلة عناصر الجدول الدوري / 17 /

بفعل الكلور أو كلور الكلس على بيكرات الصوديوم أو البوتاسيوم وذلك حسب المعادلة:



(5) إيثيل ثنائي كلور الزرنيخ  $C_5H_2ASCl_2$

سائل شفاف زيتي القوام سريع التطاير يغلي في الدرجة 156 ووزنه النوعي 1.18. سريع التحلل في الماء ولكنه ثابت في الهواء .

والتأثير الفسيولوجي لـ  $C_5H_2ASCl_2$  بأنه مادة مهيجة وتؤثر هذه المادة في الجلد إذا كانت نسبة وجودها في الهواء مرتفعة وأحياناً تسبب تشجنات في الصدر واختناق.

التحضير: من كلور الإثيل مع زرنيخ الصوديوم تحت الضغط.

(6) ثنائي فينيل كلور الزرنيخ  $(C_6H_5)_2ASCl$

وهي مادة صلبة مكونة من بلورات بيضاء تتصهر في الدرجة 45 وتغلي في الدرجة 333 ووزنها النوعي 1.4.

تذوب في السوائل العضوية إذا سخنت هذه المادة فإنها تتبخر ثم تتكثف في الهواء على هيئة دخان أو ضباب ويكون لها التأثير الفسيولوجي المقصود وتسبب هذه المادة العطس والسعال وذلك إذا وجد ملغ من هذه المادة في المتر المكعب من الهواء. أما إذا زادت الكمية فإن العوارض تشدد حتى إذا وصلت إلى 100 ملغ في المتر المكعب فإن التهابات الرئة تزداد إلى درجة التلثف ويضطرب ضغط الدم فيؤدي إلى تمزيق الأوعية الدموية ويتسبب عن ذلك نزيف دموي شديد.

التحضير: من كلور البنزول وثالث كلور الزرنيخ مع الصوديوم.

(7) كلور الزرنيخ ثنائي فينيل أمين:  $NH(C_6H_4)_2ASCl$

بلورات مائلة إلى الصفرة. تتصهر في 195 وتغلي في درجة 410 وسريعة التحلل بالحرارة وسحب هذه الغاز عديمة الرائحة ولونها أخضر حال تولدها ثم

## سلسلة عناصر الجدول الدوري / 17 /

تصبح عديمة اللون غير قابلة للذوبان في الماء أو المذيبات العضوية وتؤثر في المعادن فيصداً الحديد. وله نفس تأثير ثنائي فنيل كلور الزرنيخ .

التحضير:

من ثالث كلور الزرنيخ وثنائي فينيل أمين مع التسخين لمدة بسيطة.

### 8) متيل ثنائي كلور الزرنيخ $CH_3AsCl_2$

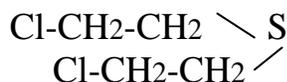
سائل يغلي في درجة 132 سريع التبخر لا يتفاعل مع المعادن سهل الملاء في القنابل حتى في ميادين القتال.

والتأثير الفسيولوجي لهذه المادة فهي مهيجة لأعضاء التنفس فتؤثر في الأنف وتسبب العطاس ويتلوه تشنجات في الصدر وضيق في التنفس واستمرار المكوث في جو ملوث بهذه المادة يتلف الرئة ويسبب الموت.

التحضير: من كلور الزرنيخ وكبريتات المتيل.

### ثالثاً: الغازات المختلطة والحارقة:

#### 1-ثنائي كلور ثنائي ايتيل الكبريت (غاز الخردل):



مادة الخردل تؤثر على الجلد بمجرد ملامستها إياه فتتلف خلاياه وتسبب له ضرراً بليغاً ربما لا يشفى إلا بصعوبة وإذا زادت كمية غاز الخردل بشكل واضح فإنها تسبب اختلال في الجهاز العصبي وبعدها تسبب الموت. وهذه المادة عبارة عن سائل شفاف عديم اللون إذا كان نقياً. يتحول إلى اللون البني في حالة التحلل البسيط ودرجة غليان هذا السائل 215.5 ويتجمد في درجة 13 فوق الصفر إلى بلورات بيضاء - له رائحة الثوم - وتتغير هذه الرائحة حسب المواد الغريبة المخلوطة معه وغالباً يكون له رائحة الفجل أو الخردل. لا يذوب في الماء إلا بنسبة 1:1000 ولكنه سريع الذوبان في السوائل العضوية وهو بطيء التبخر.

## سلسلة عناصر الجدول الدوري / 17 /

**التحضير:** هذه المادة سهلة التحضير وخصوصاً بطريقة فيكتورماير: من ايتلين كلورهيديرين مع كبريت الصوديوم حيث نحصل على مادة تشبه الجلوسرين وهي ((ثيوثنائيلجليكول)) أو (أوكسول) فإذا أضفنا إليها حامض كلور الهيدروجين فإننا نحصل على المادة المطلوبة.

### 2-غاز اللوزيت (كلور الفينيل ثنائي كلور الزرنبيخ):

مركب زرنبيخي سام جداً وهو غاز دموع وأنف وخانق علاوة على أنه غاز محرق وهو سائل زيتي القوام عديم اللون يستمر مع مضي الزمن وله رائحة خاصة وإن كانت خفيفة وهي رائحة عطر الجنائين ودرجة غليانه 190 وتجمده 5 ويذوب في الزيوت المعدنية والمذيبات العضوية ولا يذوب في الماء وأعراضه كأعراض غاز الخردل غير أنها أسرع في الظهور وتظهر في العين في الحال وهو سم عام أيضاً لوجود الزرنبيخ به ويظهر احمرار في الجلد أيضاً.

**التحضير:** يحضر بإمرار غاز الاستيلين في ثالث كلور الزرنبيخ مع وجود كلور الألمنيوم كعامل مساعد

### \*الضباب الصناعي:

تم استعمال الضباب الصناعي في الحروب وذلك لإخفاء الجيوش وتحركاتهم عن أعين الأعداء ومن أهم مواد الضباب الصناعي والتي يدخل الكلور في تركيبها:

1- رابع كلور التيتانيوم.

2- رابع كلور السيلسيوم.

\*\*\*\*\*

\*\*\*\*\*

سلسلة عناصر الجدول الدوري / 17 /

**تم بعون الله تعالى**

2004 / 9 / 13