

الباب السابع  
عناصر المجموعة الخامسة

obeikandi.com

## الباب السابع

### عناصر المجموعة الخامسة

#### الصفات العامة للمجموعة :

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

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

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

وهكذا نجد أن هذه العناصر تحصل على الترتيب المستقر نتيجة لتكوين ثلاث روابط تساهمية وعندها يبقى لدى العنصر زوج الإلكترونات المنفردة فتصبح بالتالى مشابهة الكترونيا لعناصر المجموعة الرابعة . ويتضمن الجدول التالى بعض الصفات الفيزيائية لعناصر مجموعة النيتروجين ويمكن أن تكون لهذه العناصر روابط مضاعفة لاتباع حالة التكافؤ فالنيتروجين مثلا يكون روابط مضاعفة مع ذرات أخرى كما فى  $\text{NO}_2$  ,  $\text{HCN}$  ,  $\text{N}_2$  وأما بقية العناصر فإنها تميل أيضا لتكوين روابط مضاعفة بواسطة استعمال مداراتها من النوع d .

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

بعض الصفات الفيزيائية لعناصر المجموعة الخامسة

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

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

وفى الحقيقة يوجد مركب لا مائى واحد فقط لعنصر البيزموت وهو ثالث فلوريد البيزموت  $\text{BiF}_3$  الذى يتميز بصفات أيونية كاملة ويتكون من فلز ذى كهروموجيية أعلى من بين عناصر المجموعة الخامسة ولا فلز ذى أعلى كهروسلبية معروفة وكما يمكن أن يظهر كل من الانتيمون والبيزموت الأيون الموجب الثلاثى الشحنة فى أملاح الأحماض الأوكسجينية القوية ولكن يصعب ظهور مثل هذه الأيونات الموجبة البسيطة فى الماء نظراً لسهولة تحللها مائياً معطية الأملاح القاعدية المحتوية على الأيونات  $\text{BiO}^+$  ,  $\text{SbO}^+$  .

وتظهر عناصر المجموعة الخامسة حالات تأكسد متعددة ويحدث ذلك نتيجة استخدام أما جميع الكترولونات التكافؤ الخمسة أو الكترولونات المدار P الثلاثة فالنيتروجين مثلا يظهر جميع حالات التأكسد المعروفة من -3 (كما فى  $\text{NH}_3$ ) وإلى +5 (كما فى  $\text{HNO}_3$ ) ، ولا بد من التأكيد هنا بأن النيتروجين يكون أكثر من أربع روابط تساهمية وذلك لأن غلافه التأكسد 2S - 2P لا يتسع لأكثر من ثمانية المترونات. أما الفوسفور فيظهر حالات التأكسد 3 + 2 + 1 + 6 + 4 + 5 كما فى المركبات التالية :



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

الزرنِيخ والانتيمون والبيزموث هي +5 و +3 كما في المركبات  $MX_3$  و  $MX_5$  على التوالي .

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

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

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

وبروميد  $NBr_3$  ويوديد  $NI_3$  - النيتروجين ) وكأنها تحتوى على عناصر المجموعة الخامسة فى حالتها التأكسدية .

ويختلف ثلاثى هاليدات النيتروجين فى صفاته عن بقية الهاليدات بسبب عدم قابلية النيتروجين على توسيع غلافه التكافؤى لذا فإنه يسلك فى هاليداته كثرة مانحة للالكترونات كما هو الحال فى تفاعلات أحماض لويس مع قواعد . أما ثلاثى هاليدات بقية العناصر فهى أما أن تكون مانحة للالكترونات مستخدمة زوج الالكترونات المنفرد من النوع s أو تسلك كجزيئات متقبلة للالكترونات مستخدمة مدارات نرتها المركزية.

وأهم اختلاف فى الصفات الكيميائية بين هاليدات النيتروجين وهاليدات بقية العناصر فى المجموعة يظهر فى تفاعلات تحللها المائى ، فعند تحلل ثلاثى كلوريد النيتروجين فى الماء يتكون الحامض  $HOCl$  والامونيا فى حين يعطى ثلاثى هاليدات بقية عناصر المجموعة الهيدروكسيد المقابل (أو الملح القاعدى) والحامض الهالوجينى  $HX$  .

ويفسر هذا التباين فى الصفات على أساس الاختلاف الكبير فى قيم الكهروسلبية بين النيتروجين وبقية عناصر المجموعة. وهكذا يتوقع تكون ناتج التحلل المائى لثلاثى كلوريد النيتروجين على أساس ميكانيكية للترابط الهيدروجينى الموضح فى أدناه على أساس أن الكلوريد يمنح إلى جزيئه زوج من الكترونات .



وفى الوقت لذى يعتقد فيه بان هذه الميكانيكية ضعيفة الاحتمال فى حالة التحلل لثلاثى هاليدات بقية العناصر نظراً لضعف قابلية نراتها المركزية على منح



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



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

هذا على عكس ثلاثى هاليدات الفوسفور التى ليس لها مثل هذه القابلية.  
 وبالرغم من ذلك فإن مركبات الفوسفور (III) تسلك كجزيئات مانحة للاكترونات عند  
 اتحادها مع الهالوجينات (باستثناء اليود) والاكسجين والكبريت. وتتناقص هذه الصفة  
 مع الانحدار فى المجموعة إلى أن تتلاشى فى النهاية كما فى ثلاثى هاليدات  
 البيزموت  $BiX_3$

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

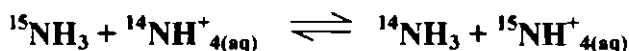
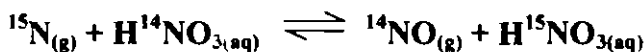
حيث أن خماسى هاليدات عناصر المجموعة الخامسة المعروفة والمدروسة  
 جيدا تشمل  $PF_5$ ,  $BiF_5$ ,  $SbCl_5$ ,  $SbF_5$ ,  $AsF_5$ ,  $PBr_5$ ,  $PCl_5$  ويرجع غياب

البقية كهاليدات البزموت إلى قوة الصفة التأكسدية للعنصر في حالته التأكسدية +5 وتسلك هذه الهاليدات كسمتقبلات لزوج الالكترونات المنفردة مع الماء والمواد القاعدية الأخرى وبالاخص مع أيون الهاليد وكما تتأثر تفاعلات التحلل المائي إلى درجة كبيرة بكهروسلبية الذرة المركزية كما هو الحال في ثالث هاليداتها.

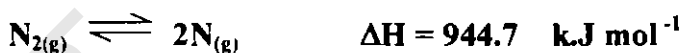
وتكون جميع عناصر المجموعة الخامسة أكاسيد يكون فيها العنصر في حالته التأكسدية، وبالرغم من كونها حامضية فإن قوة الحامضية تتناقص بازدياد العدد الذري للعناصر وتتجلى هذه الظاهرة في مدى تفكك الأحماض المشتقة من أكاسيد العناصر الثلاثة الأولى في المجموعة As . P . N حيث تنوب في الماء بعكس أكاسيد الانثيمون والبزموت وهكذا نجد أن حامض النتريك يتأين في الماء بصورة تامة في حين يكون الحامضين  $H_3PO_4$  ,  $H_3AsO_4$  أقل تأيناً وأضعف حامضية من حامض النتريك حتى في الخطوة الأولى من خطوات تأينهما.

ويشكل النيتروجين حوالي 78% من الغلاف الجوى المحيط بالكرة الأرضية وهو يوجد في الطبيعة على شكل غاز غير فعال ثنائى الذرة  $N_2$  ويدخل متحداً مع العناصر الأخرى في تركيب نترات الصوديوم التى تؤلف حوالي 30% من القشرة الكلسية للمعادن كما يوجد في الأحماض الامينية التى تتكون منها البروتينات النباتية والحيوانية ولهذا نجده ضرورياً جداً للحياة كما أن مركبات النيتروجين استخدامات كثيرة في المجالات الزراعية كأسمدة .

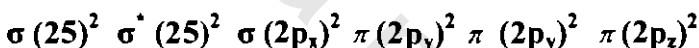
ويفصل النيتروجين بواسطة التقطير التجزيئى للهواء المسال لدرجة غليان النيتروجين الاعتيادى إلى نظيرين هما  $^{15}N$  ,  $^{14}N$  ونسبة وجودهما 99.62% ، 0.38% على التوالي ، ويستعمل النظير الأثقل بدرجة واسعة ككشاف فى دراسة ميكانيكية تفاعل مركبات النيتروجين. ويمكن الحصول على مركبات غنية بالنظير  $^{15}N$  باستخدام طرق كيميائية معينة إذ يمكن اغناء حامض النتريك لو أيون بالنظير  $^{15}N$  على سبيل المثال كما فى التفاعلات الآتية :



ومن هذه النواتج يمكن تحضير العديد من المركبات النيتروجينية الغنية بالنظير  $^{15}\text{N}$  كما يعد النيتروجين في الظروف العادية من العناصر غير الفعالة نظراً لارتفاع قيمة طاقة تفكك جزيئته



ويعزى ذلك إلى قوة رابطة الثلاثية  $\text{N} \equiv \text{N}$  التي يصعب كسرها وهو ما ينسجم مع قيمة  $\Delta\text{H}$  ولذا تكون معظم تفاعلاته من النوع الممتص للحرارة وتوضح رابطة النيتروجين الثلاثية من ترتيبها الإلكتروني المشتق كم نظرية رابطة التكافؤ ( :  $\text{N} \equiv \text{N}$  : ) والذي يتضمن رابطة واحدة من نوع سجما ورابطتين من نوع  $\pi$  (باى) وهو ترتيب يتفق أيضا مع مفهوم نظرية المدارات الجزيئية .

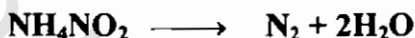


الذى يدل على أن رتبة رابطة ثلاثة وهكذا فإن جزيئة النيتروجين تشبه الكترويا جزيئة CO وأيون.

ويحضر النيتروجين صناعيا بالتقطير التجزيئى للهواء المسال. والنيتروجين المحضر بهذه الطريقة يحتوى على نسب ضئيلة من غازى الأرجون والاكسجين بحدود 30 جزءاً فى المليون. ويفضل النيتروجين من الاكسجين بتسخينه مع قليل من الهيدروجين بوجود عامل حفاز مثل البلاتين ومن ثم يمرر الغاز أما على النحاس المسخن أو فى محلول مائى يحتوى على أيونات  $\text{Cr}^{2+}$  أو  $\text{V}^{2+}$  أما للنيتروجين المستخدم لأغراض البحث العلمى وخاصة فى الدراسات الطيفية فإنه يحضر من تسخين أزيدات الصوديوم أو الباريوم بدرجات حرارية عالية كما يلى:

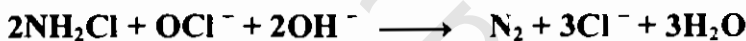


ويحضر النيتروجين في المعمل من تسخين مكون من محاليل مركزات نترات الصوديوم وكلوريد الامونيوم، ويتحرر النيتروجين نتيجة تفكك نترات الامونيوم المتكون أنيا في المحلول كما يلي :

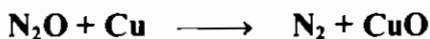


ويتم تحضير نترات الامونيوم أنياً بسبب عدم ثباته وتفككه المستمر ويمكن الحصول على النيتروجين في سلسلة من التفاعلات منها :

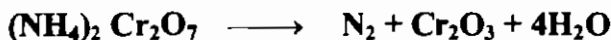
1- بأكسدة المحلول المائي للامونيا بواسطة هايبيوكلوريت أو هايبيوبروميت الصوديوم أو المسحوق القاصر، ويحتوى النيتروجين المتحرر على قليل من أكسيد النيتروز



2- عند امرار النتروز على خراطة النحاس المسخنة حتى درجة الاحمرار



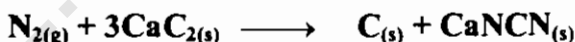
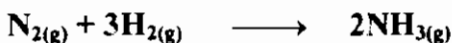
3- بتسخين دايكرومات الامونيوم حتى درجة تفككها



وبالرغم من كون النيتروجين غازاً غير فعال في الظروف العادية فهو يتفاعل بدرجة حرارة الغرفة مع كل من عنصر الليثيوم مكونا نتريد الليثيوم ومع البكتريا

المثبتة للنيتروجين بنوعها الحية والمتعايشة على عقد جذور البرسيم أو الباقلاء أو البازلاء.

ويصبح النيتروجين فعالاً جداً بتسخينه عند درجات حرارة عالية وبوجود عوامل حفازة وفيما يأتي نذكر بعض الأمثلة :



والنيتروجين الفعال معروف منذ زمن بعيد فهو يتولد بالتفريغ الكهربائي لغاز النيتروجين تحت ضغط منخفض جداً. وهو غاز متوهج فعال كيميائياً ويتألف من ذرات النيتروجين التي تتحد فيما بينها بصورة بطيئة مكونة جزيئة النيتروجين المثارة والتي بدورها تبعث اشعاعاً مميزاً عند رجوعها إلى الحالة المستقرة.

ويتضمن الترتيب الإلكتروني للحالة المستقرة لذرة النيتروجين وجود زوج من الإلكترونات المنفردة في المدار 2S وثلاثة إلكترونات منفردة موزعة على مدارات الثلاثة  $P_z, P_y, P_x$  ولذا يكون النيتروجين عدداً كبيراً من المركبات وأغلبها عضوية أن لذرته أعلى كهروسلبية معروفة باستثناء ذرتي الفلور والأكسجين.

وتعزى كثرة مركبات النيتروجين إلى حقيقة قابليته في الوصول إلى ترتيب الغلاف المغلق أو الغاز النبيل بواسطة طرق متعددة منها :

1- اكتساب الإلكترونات لتكوين أيون النتريد  $\text{N}^+$  مع الفلزات ذات الكهروموجبة العالية ومن الأمثلة على ذلك نتريدات الفلزات القلوية وعناصر القلوويات الترابية

مثل نتريد الليثيوم والماغنسيوم  $\text{Li}_3\text{N}, \text{Mg}_3\text{N}_2$

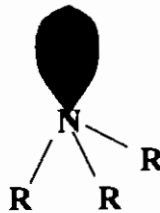
2- تكوين ثلاثة روابط تساهمية مفردة كما فى الامونيا  $\text{NH}_3$  أو متعددة كما فى جزيئه النيتروجين  $\text{N} \equiv \text{N}$  أو فى مركبات الازو -  $\text{N} = \text{N}$  - أو فى مركبات النيترو أو  $\text{N} \equiv \text{C}$  .

3- تكوين روابط تساهمية مع اكتساب الكترون كما فى أيون الاميد  $\text{NH}_2^-$

4- تكوين روابط تساهمية بواسطة فقدان الالكترن كما فى حالة الايونات الموجبة  $\text{NH}_4^+$  و يمكن اعتبار هذه الايونات (أحياناً) مكونة من اتحاد البروتون مع زوج الالكترونات المنفردة :



وللنيتروجين أربعة مدارات قابلة للتربط ولذا يكون قادراً على تكوين أربعة روابط فقط كحد أقصى كما يرتبط النيتروجين فى أغلب مركباته بثلاثة روابط تساهمية تاركاً المدار الرابع زوج الالكترونات المنفردة وعندها يتحقق ترتيب الغلاف المغلق (أو ترتيب الغاز النادر) كما فى الامونيا  $\text{NH}_3$  وبصورة أعم  $\text{R}_3\text{N}$  تخذ هذه الجزيئات البنية الهرمية (رابعى السطوح) الموضحة فى الشكل التالى وتكون الزوايا بين الروابط أصغر مما هى فى حالة الميثان (باعتبار البنية رباعية السطوح بأخذ زوج الالكترونات المنفردة بنظر الاعتبار) ويعزى ذلك إلى التنافر الموجود بين زوج الالكترونات المنفردة وبقية المزدوجات الالكترونية فى هذه المركبات.

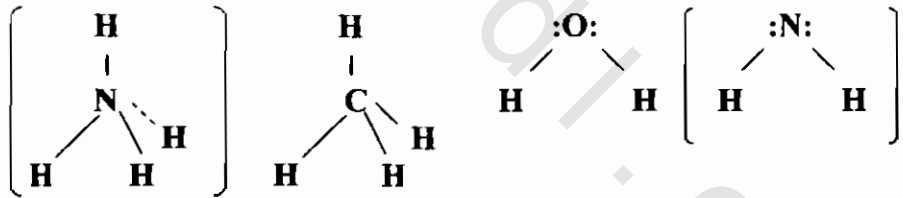


ويستطيع النيتروجين فى هذه المركبات أن يكون رابطة رابعة (رابطة زوج الالكترونات المنفردة وعندها يصل إلى حالته القصوى من التربط. ويمكن أن نسّم

عملية تكوين الروابط الاربع بإحدى الطريقتين التاليتين :

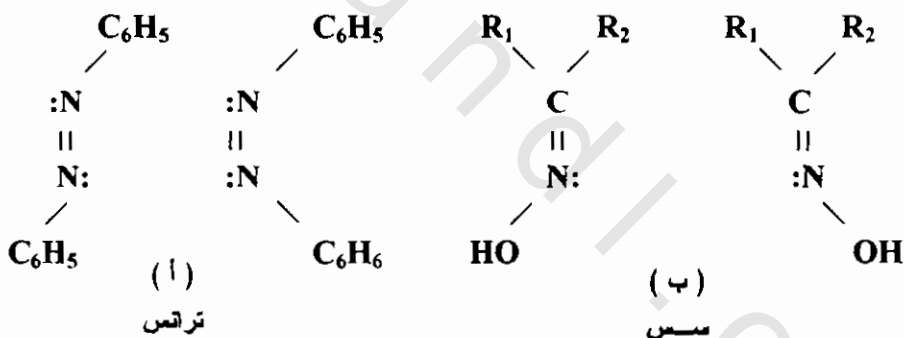
أولاً: بواسطة تكوين رابطة تناسقية بين  $R_3N$  وإحدى المركبات التي تعاني نقصا الكترونيا مثل ثلاثى فلوريد البورون  $BF_3$  تتج عنه معقدات الاضافة  $F_3B \cdot N(CH_3)_3$  حيث يتم الترابط بين ذرتى النيتروجين والبورون فى هذا المركب نتيجة منح الذرة الأولى لزوج الكترونها المنفردة إلى الذرة الثانية ليستقر فى مدارها الفارغ. وعندئذ يسمى المركب  $R_3N$  بالمركب المانح Donor والمركب  $F_3B$  المستقبل للالكترونات Acceptor .

ثانياً: بواسطة فقدان الكترون واحد كما هو الحال فى أيونات الامونيوم وتؤدى هذه الحالة إلى تكون أربعة مدارات هجينة ومتكافئة من نوع  $SP^3$  يتجه كل منها وهو يحتوى على الكترون واحد نحو أحد أركان الشكل رباعى السطوح ولأيون الامونيوم  $NH_4^+$  نفس بنية الميثان وأيون الاميد  $NH_2^-$  الذى تشبه بنيته جزئية الماء  $H_2O$



ووجد أن جميع مركبات النيتروجين التى تكون فيها ذرة النيتروجين مرتبطة برابطتين أو روابط تبقى محتقظة بزوجين الكترونيين أو زوج الكترونى واحد على التوالى بصورة غير مترابطة تسمى بزوج الالكترونات المنفردة ولهذه الأزواج الالكترونية غير المترابطة تأثير كبير فى الكيمياء الفراغية وللصفات الكيميائية للمركبات المعينة .

ويعتمد الترتيب الفراغى حول الذرة المشبع غلافها التكافؤى على التوزيع الفراغى لهذه الأزواج الالكترونية سواء أكانت مترابطة أم غير مترابطة بالإضافة إلى نوع الروابط التى تكونها فعندما يرتبط النيتروجين مثلا بنوعين من الروابط أحدهما أحادية والاخرى مزدوجة كما فى  $X - N - Y$  يتخذ المركب شكلا زوايا ويفسر ذلك على أساس أن النيتروجين يستخدم مدارات الهجينة  $SP^2$  الثلاثة فى ترابطه فيستخدم اثنين منها فى تكوين رابطتين تساهمتين من نوع  $\sigma$  مع الذرتين  $X$  و  $Y$  فى حين يحتفظ المدار الثالث بزواج الالكترونات المنفرد ومن ثم تستخدم ذرة النيتروجين المدار الرابع المتبقى  $P_z$  فى تكوين رابطة  $\pi$  مع الذرة  $Y$  (لأن هذا المدار عمودى على مستوى الجزيئة) ، وهكذا ترتبط ذرة النيتروجين مع الذرة برابطة مزدوجة إحداها  $\sigma$  والاخرى  $\pi$  بالإضافة إلى ذلك فإن البنية غير الخطية للجزيئة قد تودى إلى ظهور ايزومرات فراغية من نوع سيزوترانس كما هو الحال فى مركبات الازوبنزين الموضحة فى الشكل التالى ( أ ) والاكسيمات الموضحة فى الشكل التالى ( ب )

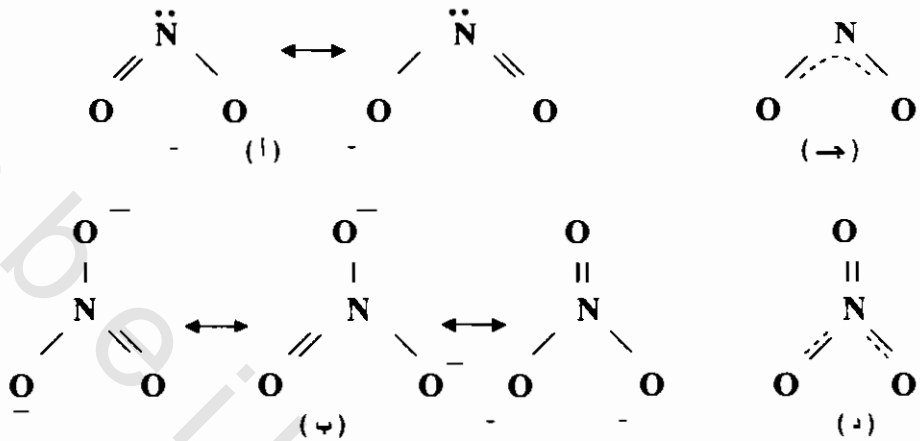


إيزومرات الازوبنزين والاكسيمات

كما يؤدي وجود الروابط الثنائية فى مركبات النيتروجين إلى ظهور الصيغ الرنينية وانطلاقا من مبدأ نظرية رابطة التكافؤ وعلى سبيل المثال نجد أن الأيونين  $NO_2$  و  $NO_3$  يظهر أن الصيغ الرنينية الموضحة فى الشكل ( أ ) أو ( ب ) التالى أو فى حين يتبين من مفهوم نظرية المدارات الجزيئية وجود مدار جزيئى واحد من



نوع  $\pi$  تتوزع كثافته الإلكترونية بصورة متماثلة حول الأيون  $\text{NO}_2$  أو  $\text{NO}_3$  ككل ويحمل الإلكترونين  $\pi$  كما في الشكل التالي :



ومع أن الغلاف التكافؤي لذرة النيتروجين غير كامل فله مركبات ثابتة مثل أحادي أكسيد النيتروجين  $\text{NO}$  وثنائي أكسيد النيتروجين  $\text{NO}_2$  الذي يحتوي كل منهما على الكترون منفرد ونها خواص بارامغناطيسية .

وفي معقدات الإضافة التي تكون فيها ذرة النيتروجين هي الذرة المانحة للمزدوج الإلكتروني المنفرد لا يمكن أن تتكون روابط مضاعفة بين الذرة المانحة والذرة المستقبلة للإلكترونات . وهذا ينفي وجود أي تركيب مثل  $\text{X}=\text{N}$  نظراً لاقتصار عدد الروابط التساهمية التي يكونها النيتروجين على أربع روابط فقط وبعد هذا أهم اختلاف بين النيتروجين وبقية عناصر مجموعته مثل الفوسفور والزرنيخ اللذين لهما القابلية على تكوين روابط مزدوجة مع الذرة المستقبلة للإلكترونات في معقداتها .

فمثلاً نجد أن الصيغة الوحيدة التي يمكن أن يعبر بها عن أكاسيد الأمين هي  $\text{R}_3\text{N}^+ - \text{O}$  في حين يمكن التعبير عن أكاسيد الفوسفور أو الزرنيخ بالصيغة  $\text{R}_3\text{As} = \text{O}$  ,  $\text{R}_3\text{P} = \text{O}$  وسبب ذلك هو أن المدورات من النوع d لذرة النيتروجين ولذا لك فبإمكان هاتين لفرتين لاستقبال زوج الإلكترونات الممنوحة من الذرة المرتبطة بها برابطة  $\sigma$  والمحتوية على زوج الإلكترونات غير مترابطة .

للنيتروجين ميل ضئيل لتكوين مركبات سلسيلة مقارنة بالكربون ويعزى هذا مبدئياً إلى ضعف الرابطة N=N في هذه المركبات . فعند مقارنة طاقات الروابط الاحادية في المركبات  $F - F$  ,  $HO - OH$  ,  $H_2N - NH_2$  ,  $H_3C - CH_3$  نجد أنها تساوى 83.1 , 38.4 , 33.2 , 36.6 كيلو سعر مول -1 على التوالي ومن ذلك يتضح وجود انخفاض كبير في الطاقة عند الانتقال من الكربون إلى النيتروجين سببه التناثر بين زوج الالكترونات المنفردة والمتجاورة الموجودة في المركب  $H_2N - NH_2$  وعدم وجودها في المركب  $H_3C - CH_3$  .

### مركبات النيتروجين :-

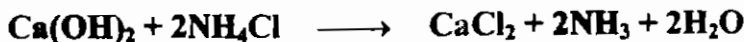
رغم أن النيتروجين غير فعال في درجات الحرارة العادية إلا أنه يتحد مع العديد من الفلزات واللافلزات في درجات الحرارة العالية مكوناً العديد من المركبات وفيما يأتي نتناول أهم مركبات النيتروجين .

### أولاً : هيدريدات النيتروجين :

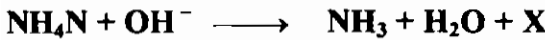
تسمى مركبات النيتروجين مع الهيدروجين بالهيدريدات وتشمل عدداً كبيراً من المركبات أبرزها الامونيا وأما بقية الهيدريدات مثل الهيدرازين والهيدروكسيليةمين وتثنائي الأمين فأنها تعد من مشتقات الامونيا .

### 1- الامونيا :-

تحضر الامونيا في المعمل من تسخين مزيج من كلوريد الامونيوم وهيدروكسيد الكالسيوم .



ويخفف الغاز بامرله في الجبرالحي ويجمع بالإزاحة للسفلية للهواء أو فوق الزئبق وبشكل عام يعنى للنتائج بتفاعل الأملاح الأمونية مع إحدى القواعد القوية .



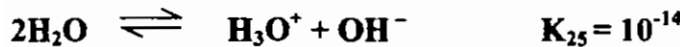
أما على النطاق التجارى فأنها تحضر بواسطة طريقة هابر بوشى من تفاعل النيتروجين المباشر مع الهيدروجين بوجود عامل مساعد كما يلى :



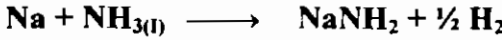
ويجرى هذا التفاعل عند ضغط قدرة  $10^2 - 10^3$  جو ودرجة حرارة من  $400 - 500$  °م وبوجود عامل حفاز مثل مسحوق الحديد الناعم المحتوى على قليل من الاوكسيد وذلك لتوسيع السطح البينى الفعال .

والامونيا غاز حاد عديم اللون وأخف من الهواء يغلى فى درجة  $33.35$  °م وينجمد عند درجة  $778$  °م ويمكن اسالته بالضغط والتبريد . ولسائل الامونيا حرارة تبخير عالية ( $327$  سعر جم-1 عند درجة غليانه) ولذلك يستعمل فى الأجهزة المعملية العادية بسهولة وبالتالى تزيد قابليته على تكوين تجمعات جزئيه .

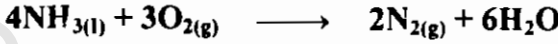
ونظراً لوجود شكل روابط هيدروجينية سائل الأمونيا فإن ذلك يعطى خواص فيزيائية شبيهة بالماء من حيث قابليته على تكوين الهرمى للأمونيا وقطبيتها العالية . ولسائل الامونيا ثابت عزل كهربائى عال نسبياً ( يقرب من 22 عند  $34$ -°م) مما يجعله مذبذباً مؤيناً مقبولاً لبعض التفاعلات الكيميائية ويبدو من خلال التأين الذاتى للماء والامونيا تشابه سلوكهما كما يلى :



ويذيب سائل الامونيا العديد من الغازات ذات الكهروموجبية العالية مثل الفلزات القلوية والقلوية الترابية مكوناً محلولاً أزرق باهتاً يحتوى على أيونات الفلز و إلكترونات متمنوية وتكون هذه المحاليل مستقرة لمدة غير قصيرة وهى مفيدة جداً فى عمليات الاختزال باعتبارها عوامل مختزلة قوية كما يلى :



ويعد ذلك طريقة ملائمة لتحضير أميد الصوديوم في المعمل . ويشتل غاز الامونيا في الهواء إذ يتحد بالأوكسجين مكوناً النيتروجين والماء كما يلي :



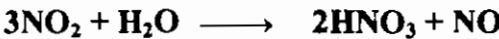
وعند إجراء نفس التفاعل ولكن عند درجة حرارة عالية ( 750 - 900° م ) واستعمال البلاتين كحفاز يتكون وكسيد النترين نتيجة تأكسد النيتروجين المتكون في أعلاه .



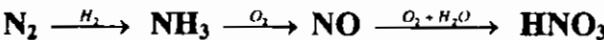
ويمكن إجراء هذا التفاعل في المعمل وذلك بإدخال رقاقة متوهجة من البلاتين في إناء مملوء بمزيج من غازى الأمونيا والأوكسجين . تستمر الرقاقة في التوهج نتيجة حرارة التفاعل على سطح الفلز وتتصاعدا بخرة بنية من ثانى اوكسيد النيتروجين  $\text{NO}_2$  نتيجة تفاعل اوكسيد النترين  $\text{NO}$  مع زيادة من الأوكسجين كما يلي :



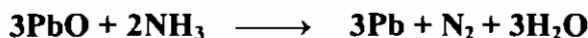
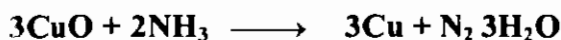
ويستفاد من هذه التجربة في الصناعة لتحضير حامض النترين وذلك بامرار مزيج من أكاسيد النيتروجين في الماء كما يلي :



وهكذا يحول النيتروجين الجوى صناعيا إلى مواد نافعة حسب التفاعل الآتى :



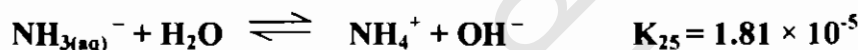
وتختزل الامونيا اوكسيد النحاس المسخن إلى النحاس ، واوكسيد الرصاص إلى الرصاص كما يلي :



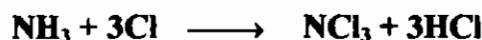
ووجد أن الامونيا كقاعدة البروتون من الماء فهي شديدة الذوبان في الماء إذ يذوب اللتر من الاخير 727 لتر من الامونيا بدرجة 15م وقيمة الاس الهيدروجيني PH للمحلول القاعدي الناتج يتراوح 10 - 11 كما توجد حالات الاتزان التالية :



ويفضل عدم التعبير عن المحاليل المائية للامونيا بأنها محاليل للقاعدة الضعيفة  $\text{NH}_4\text{OH}$  نظراً لعدم وجود دليل قاطع على وجود  $\text{NH}_4\text{OH}$  بصورة غير متايئة ولذلك يفضل التعبير عن محلول الامونيا في الماء بالصيغة  $\text{NH}_3(\text{aq})$  وبالأتزان التالي :

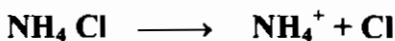


ويعتمد تفاعل الكلور مع المحلول المائي للامونيا على التركيز فعند استعمال زيادة من الاول يتكون ثالث كلوريد النيتروجين المتفجر ولكن عند وجود زيادة من الامونيا يؤدي إلى تأكسدها محررة النيتروجين كما يلي :



وتتفاعل الامونيا مع الأحماض مكونة الأملاح المحتوية على أيون الأمونيوم ( $\text{NH}_4^+ \text{X}^-$ ) وأكثر هذه الأملاح شيوعاً هو كلوريد الأمونيوم الذي يتلين

بصورة تامة باعتباره ملحاً لحمض قوى أما محلوله المائى فله تأثير حامضى ضعيف  
كما يلى :

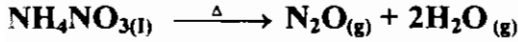
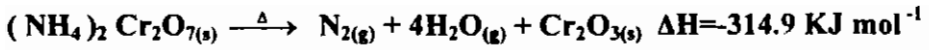


وبصورة عامة تشبة أملاح الأمونيوم  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  ,  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  ,  $\text{NH}_4\text{Cl}$  و  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  أملاح البوتاسيوم والروبيديوم من حيث قابلية ذوبانها والشكل البلورى ويعزى هذا التشابه إلى التقارب فى قيم أنصاف أقطاراً أيوناتها الموجبة  $K^+ = 1.33 \text{ \AA}$  ,  $\text{Rb}^+ = 1.48 \text{ \AA}$  ,  $\text{NH}_4^+ = 1.43 \text{ \AA}$  وتكون جميع هذه الأملاح غير ثابتة حرارياً حيث تتفكك عند تسخينها فى حدود 300 - 340 م° محررة الامونيا كما يلى :

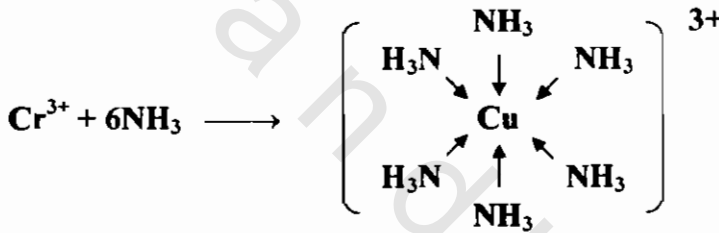
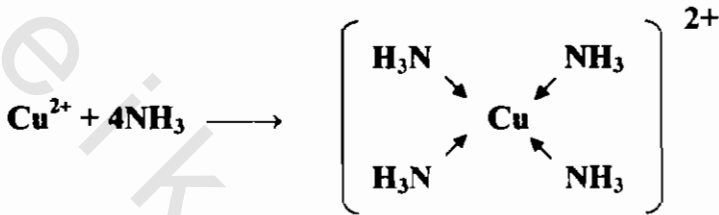


بعد أيون الامونيوم حامضاً ضعيفاً مقارنة بأيون  $\text{H}_3\text{O}^+$  ولأيون الامونيوم تركيب شكل رباعى السطوح تحتل منه ذرة الهيدروجين المهجنة ( $\text{SP}^3$ ) مركز هذا الشكل وتحتل ذرات الهيدروجين زواياه الأربع .

وتتسامى أملاح الأمونيوم بالتسخين فى الحالة البخارية إلى مكوناتها وهى الأمونيا والحامض وتقل درجة التسامى بزيادة قاعدية الايون السالب حيث يتسامى فلوريد الأمونيوم عند درجة أقل من هاليدات الأمونيوم الأخرى وعند تسخين بعض أملاح الأمونيوم المحتوية على أيونات سالبة مؤكسدة . وعند درجات حرارية عالية جداً نجد أن الامونيا تتأكسد متحولة إلى غاز اوكسيد النتروز أو النيتروجين أو كليهما فمثلاً :

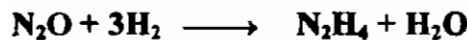
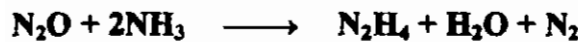
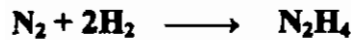


تسلك جزيئة الامونيا بسبب احتوائها على زوج الالكترونات المنفرد القابل للمنح كقاعدة لويس ، وفي هذا المحال تعد من المواد المهمة فى تكوين المعقدات الامينية كما هو موضح فى التفاعلات الآتية :

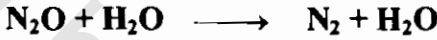


## 2- الهيدرازين :-

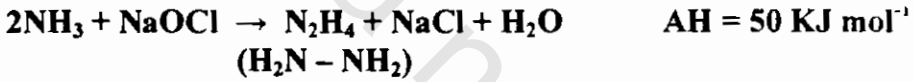
تتوفر طرق كثيرة لتحضير هذا المركب ولكن بعضها تعطى حصيله قليلة جداً ولذلك لا يمكن اعتبارها طرقاً عملية . وفيما يأتى نلخص طرق التحضير هذه بالمعادلات الكيميائية التالية :



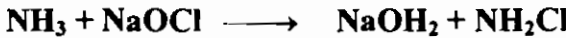
وتعزى الحصيلة المنخفضة لهذه التفاعلات إلى حدوث تفاعلات جانبية أخرى متوقعة ومفضلة ثرموداينميكيا إلى جانب التفاعلات المذكورة أعلاه وهذه هي :



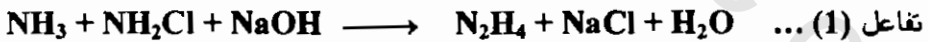
وينضح من هذه الأمثلة تأثير النيتروجين المتكون على نسبة تكون الناتج نتيجة استقراريته العالية . والطريقة الوحيدة لتحضير الهيدرازين والتي تعد عملية نسبياً والمتبعة حتى الآن هي طريقة ( راشغ ) المتمثلة بتفاعل الأمونيا مع هايپوكلوريت الصوديوم NaOCl في محلول مائي ويمكن التعبير عن التفاعل الاجمالي بالمعادلة الكيميائية الآتية .



يتم هذا التفاعل في الواقع بخطوتين ، الأولى سريعة وتشمل تكون الكلورامين :



وفي الثانية يتم تفاعل الكلورامين ببطء مع زيادة من الأمونيا .



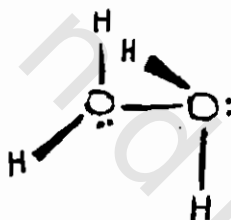
وهناك تفاعل مؤثر آخر وسريع جداً يقلل من كمية الهيدرازين الناتجة وهو :



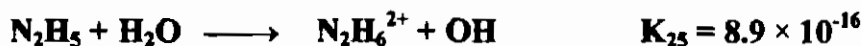
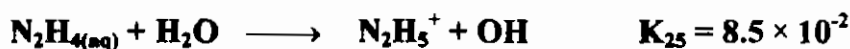


وللحصول على كميات مناسبة من الناتج يفضل إضافة قليل من المواد الجيلاتينية ( وعادة يستخدم الفراء أو الجيلاتين) إلى مزيج التفاعل . ولقد أصبح الآن معروفاً أن هذه المواد تعمل أولاً على تحفيز التفاعل (1) وثانياً على فصل (أو عزل) أيونات لفلزات الثقيلة التي تحفز التفاعل (2) على حساب التفاعل (1) لأن وجود كميات ضئيلة جداً ( حتى أجزاء من المليون) من أيون النحاسيك  $Cu^{+2}$  الموجود فى الماء العادى يعيق كلياً تكون الهيدرازين من دون استعمال العامل المساعد .

والهيدرازين اللامائى سائل عديم اللون يغلى فى درجة  $113.5^{\circ}C$  وينجمد عند  $1.8^{\circ}C$  العالى ثابت عزل كهربائى عال ( 52 عند  $25^{\circ}C$ ) حيث أن العزم القطبى الثنائى العالى ونتائج طيف رامان تدل على كون جزيئة الهيدرازين غير متماثلة ، و كما يتبين من بنية الهيدرازين الموضحة فى الشكل التالى يوجد بعض التشابه بينها وبين جزيئة بيروكسيد الهيدوجين كما يلى :



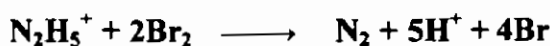
ويعد الهيدرازين أحد مشتقات الامونيا إذ يمكن تصوره وكأنه ناتج من تعويض إحدى ذرات الهيدروجين فى الامونيا بمجموعة  $NH_2$  ، ومن هذا تتجلى صفاته القاعدية ولو أنها أضعف بكثير من الامونيا ذاتها . والهيدرازين كثير الذوبان فى الماء ومحلوله للمائى قاعدى ضعيف وهو كقاعدة يعتبر ثنائى الحامضية إذ يكتسب بروتون أو بروتونين من الأحماض مكوناً نوعين من الأملاح كما يلى :



وللهيدرازين القابلية على تكوين مجموعتين من الأملاح  $N_2H_6^{2+} 2X^-$  ,  $N_2H_5^+ X^-$  وتكون المجموعة الأولى مستقرة فى المحاليل المائية وتتأين إلى  $N_2H_5^+$  .  $X^-$  فى حين تكون الثانية غير مستقرة وتتحلل مائياً ولكنها ثابتة فى الوسط الحامضى والعلاقة بين كيمياء الهيدرازين والامونيا فى المحاليل المائية تشبه العلاقة بين كيمياء الماء وفوق اوكسيد الهيدروجين . فالهيدرازين مثلاً يسلك عاملاً مؤكسداً تجاه العوامل المختزلة القوية ومختزلاً باتجاه العوامل المؤكسدة القوية فى سلسلة المعادلات الكيميائية التالية :



ويتضح من المعادلات أن الهيدرازين عامل مؤكسد قوى فى المحاليل الحامضية إلا أن معدل سرعة التفاعل مع عدد من العوامل المختزلة بطئ . وباستخدام عوامل مختزلة قوية مثل فلز الخارصين Zn القصدير Sn والتيتانيوم (III) Ti يتحول أيون الهيدرازيتيوم إلى أيون الأمونيوم بصورة كمية . وعند أكسدة محاليل الهيدرازين باستخدام البروم كعامل مؤكسد يتكون النيتروجين كما يلى :

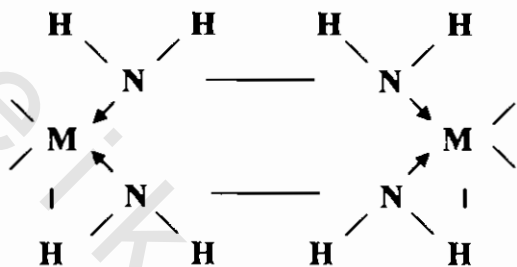


كما يشتعل الهيدرازين فى الهواء مولداً حرارة عالية كما يلى :



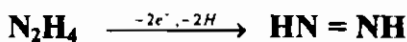
ويستفاد من هذه الظاهرة فى استعماله ، ومشتقاته الالكيلية ، وقوداً للصواريخ والهيدرازين باعتباره قاعدة لويس ، مثل الأمونيا يكون معقدات تناسقية أحماض لويس

ومع الأيونات الفلزية مستقبلات زوج الإلكترونات المنفردة غير المترابطة وبالرغم من وجود بعض المعقدات البوليميرية المحتوية على جسور هيدرازينية تتناسق فيها ذرتا النيتروجين مع الفلز كما بالشكل التالي. فتوجد مركبات تتناسق فيها ذرة نيتروجين واحدة مع الفلز كما في المعقد  $[Zn(N_2H_4)_2Cl_2]$ .

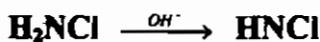


### 3- ثنائي الأمين ( $N_2H_2$ ): -

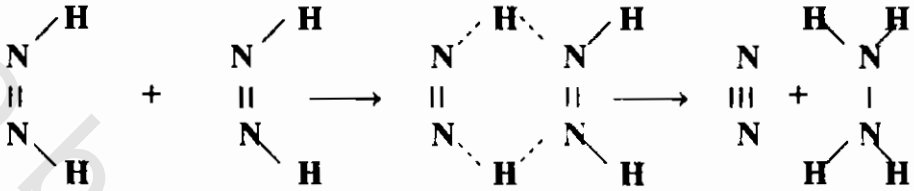
يقع المركب ثنائي الأمين  $HN = NH$  ضمن مجموعة الأزو وبالرغم من صعوبة استخلاصه فإن هناك أدلة مقنعة على وجوده في الحالة الغازية وفي المحاليل ويمكن تحضير ثنائي الأمين بعدة طرق ولكنه بصورة عامة يحضر من أكسدة الهيدرازين بواسطة الأوكسجين الجزيئي أو البيروكسيدات .



وكذلك يتكون من انشطار الكلور أمين بتأثير القلويات كما يلي :

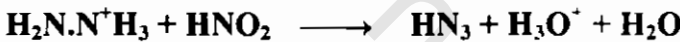


ووجد أن ثنائي الأيمين يتفكك بصورة متجانسة إلى النيتروجين والهيدروجين أو بصورة غير متجانسة إلى النيتروجين والهيدرازين كما يلي :



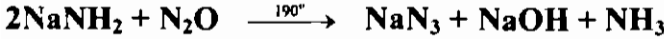
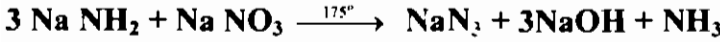
#### 4- حامض الهيدرازويك والازيدات :-

يحضر هذا الحامض (أزيد الهيدروجين) من أكسدة الهيدرازين بواسطة حامض النيتروز الذى يحضر فى وسط التفاعل من تحميض نترات الصوديوم ( $\text{NaNO}_2$ ) واستعمال محلول منظم فوسفاتى كما يلي :



ويمكن الحصول على كميات قليلة من الحامض أيضاً من تفاعل عدة عوامل، مؤكسدة أخرى مع الهيدرازين وحامض الهيدرازويك النقى الناتج من تقطير محلوله المائى عبارة عن سائل عديم اللون يغلى فى درجة 37°م° ويتجمد عند 80°م° وهو شديد الانفجار .

وفى درجات الحرارة العالية للقريبة من 290°م° يتفكك الحامض مكوناً الأمونيا والنيتروجين والهيدروجين وحامض الهيدرازويك سهل الانحلال فى الماء وتقرب قوة حامضية محلوله للمائى من قوة حامضية محلول حامض الخليك ( $K_{\text{HN}_3} = 1.8 \times 10^{-5}$ ) وتسمى أملاح هذا الحامض بالازيدات  $\text{HN}_3$  ويحضر ملحه الصوديومى المسمى بازيد الصوديوم بتسخين أميد الصوديوم مع نترات الصوديوم أو مع أكسيد النيتروز كما فى المعادلتين الآتيتين :



وتتفكك ازيدات الفلزات الثقيلة والازيدات التساهمية مثل الرصاص أو الزئبق أو الباريوم نتيجة تسخينها أو ارتطامها بشدة ، مصحوباً بانفجار ولذلك تستخدم فى كبسولات التفجير .

أما الازيدات الأيونية فهى مركبات ثابتة نسبياً بسبب طاقة التيار الرينيسى ( الرزونانس ) لأيون الازيد وتستخدم الازيدات أيضاً ككجاند فى معقدات الفلزات الانتقالية باعتبارها قواعد لويس . وبصورة عامة يشبه الأيون  $\text{N}_3^-$  أيون الهاليد وغالبا يطلق عليه بالهاليد الكاذب بالرغم من كون الهالوجين الكاذب المقابل  $(\text{N}_3)_2$  غير معروف .

ولقد دلت الدراسات التركيبية لأيون الازيد ( فى ازيد الصوديوم أو البوتاسيوم ) وللأزيدات التساهمية (حامض الهيدرازويك وازيد المثيل) أن ذرات النيتروجين تكون خطية . وقد وجد أيضاً أن طول الرابطين  $\text{N} - \text{N}$  فى المركبات الأيونية يكون متساوياً ( تقريباً  $1.15 \text{ \AA}$  ) فى حين وجد أن هاتين الرابطين يختلفان فى طوليهما فى حالة المركبات التساهمية ، فمثلا فى  $\text{HN}_3$  يكون طول الرابطين  $\text{N} - \text{N}$   $1.24 \text{ \AA}$  .  $1.13 \text{ \AA}$  وهذه القيم مقاربة جداً لطول الرابطة المزدوجة والثلاثية التى تساوى  $1.20 \text{ \AA}$  .  $1.09 \text{ \AA}$  على التوالى .

### 5- الهيدروكسيل أمين :-

يمكن تحضير الهيدروكسيل أمين بإحدى الطرق للتالية :

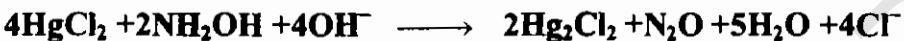
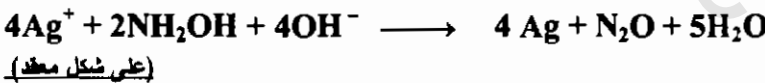
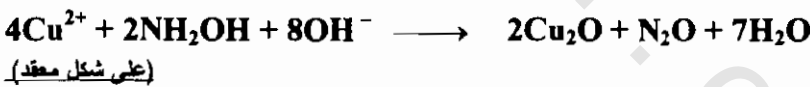
- 1- بالأختزال الالكترونى لحامض النتريك عند الكاثود الرصاصى .
- 2- باختزال أيون النترات أو النتريتات بواسطة ثانى لوكسيد الكبريت "  $\text{SO}_2$  " .
- 3- بالأختزال الهيدروجينى لمجموعة  $\text{NO}_2$  فى محلول حامض الهيدروكلوريك باستخدام الفحم الحيوانى الفعال المطفى بالبلاتين .

والهيدروكسيل أمين قاعدة ضعيفة أحادية الحامضية وغير مستقرة ، وتكون على شكل مادة صلبة متبلورة عديمة اللون تتصهر عند 33م° وكثيرة الذوبان فى الماء ولا تقاوم الحرارة فهى يتفكك بصورة مستمرة ومتعجرة . يبدأ الهيدروكسيل أمين بالتفكك عند درجة 15م° كما يلي :



ولذا يجب حفظه فى الملح ونظراً لعدم استقراريته يستعاض عنه عند دراسة تفاعلاته فى المعمل بالمحلول المائى لأحد أملاحه وخاصة  $[\text{NH}_3\text{OH}]\text{Cl}$  أو  $[\text{NH}_3\text{OH}]\text{NO}_3$  التى هى أملاح صلبة بيضاء اللون مستقرة وكثيرة الذوبان فى الماء .

ووجد أن الهيدروكسيل أمين وأملاحه عوامل مختزلة قوية فهى تختزل محلول فهلنج رباعى أمين النحاس ( II ) إلى أوكسيد النحاسوز كما تختزل نترات الفضة النشاردية إلى الفضة وكلوريد الزئبقيك إلى كلوريد الزئبقوز مع تحرير أوكسيد النيتروز كما يلي :



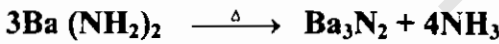
ويستخدم الهيدروكسيل أمين فى تحضير المشتقات المتبلورة للالديهيدات والكيتونات والمسماة بالاوكريمات فى مجال تشخيص المركبات العضوية . كذلك يستعمل كليجاندا ( قاعدة لويس) فى تحضير المعقدات مثل  $\text{Zn}(\text{NH}_2\text{OH})_2\text{Cl}_2$  .

## ثانياً : النتريدات :-

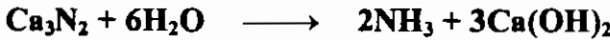
تسمى مركبات العناصر مع النيتروجين بالنتريدات والتي يكون العنصر فيها ذا كهروموجبة أعلى من كهروموجبة النيتروجين أو ذا كهروسلبية أقل كهروسلبية النيتروجين . ويمكن تصنيف هذه المركبات نسبة إلى نوع الروابط فيها إلى ثلاث مجموعات هي النتريدات الأيونية والنتريدات التساهمية والنتريدات الخالية ومع ذلك فإن هناك بعض الشك في طبيعة الترابط في المجموعتين الأيونية والخالية.

وتشتمل النتريدات الأيونية على مركبات بعض عناصر القلوية والقلوية الترابية وتعتمد صيغ هذه النتريدات على تكافؤ الأيون الفلزى الموجب المتحد مع أيون النتريد  $N^{3-}$  وتكون جميعها أيونية وأمثلة طريقة لكتابتها هي  $M_3^+N^{3-}$  في حالة فلزات المجموعة الأولى  $M_3^{2+}N^{3-}$  في حالة فلزات المجموعة الثانية .

ويمكن الحصول على النتريدات الأيونية أما بواسطة الاتحاد المباشر بين العناصر المكونة لها أو من فقدان الاميدات للأمونيا عند تسخينها كما يلي :



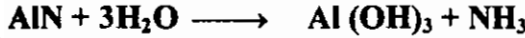
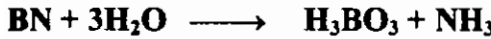
وتتحلل النتريدات الأيونية في الماء مكونة الامونيا وهيدروكسيد الفلز .



وتكون عناصر المجموعة الثالثة مع النيتروجين مركبات تسمى بالنتريدات التساهمية ومن أمثلتها  $P_3N_3$  .  $S_4N_4$  .  $AlN$  .  $BN$  .

وتعتمد خواص هذه النتريدات على طبيعة العنصر المكون لها . يتكون نتريد كل من البورون والألمنيوم بتسخين هذين الفلزين مع النيتروجين عند درجات

حرارية عالية جداً وتعد هذه التبريدات غير مستقرة إذ تتحلل فى الماء محررة الامونيا كما يلى :



وهى مركبات ذات نقطة انصهار عالية تشبه الكربون فى تركيبها البلورى فتبريد البورون يمكن أن يتواجد بصورتين لاحدهما تركيب الماس وللأخرى تركيب الجرافيت ، كما أن تبريدات الكبريت  $\text{S}_4\text{N}_4$  تكون تساهمية متطايرة . وكذلك يتحد السليكون مع النتروجين عند درجة 1300م مكوناً التبريد  $\text{Si}_3\text{N}_4$  فى حين تتكون تبريدات الجرمانيوم  $\text{Ge}_3\text{N}_4$  والقصدير  $\text{Sn}_3\text{N}_4$  بطرق غير مباشرة .

والتبريدات الخلاقية هى تبريدات الفلزات الانتقالية وتحضر من تسخين مسحوق ناعم للفلز فى جو من الامونيا عند 1100 – 1200 م° وتشبه فى خواصها وتكونها البوريدات والكربيدات الخلاقية . ويمكن اعتبار التبريدات الخلاقية مشتقات لفلزات نفسها نظراً لأن ذرات النتروجين فى هذه المركبات تحتل الفجوات الموجودة فى شبكيات الفلز وفى الغالب تكون التبريدات الخلاقية غير نسبية ( ذات نقص فى نسبة النيتروجين ) وهى تشبه الفلزات من حيث الصلابة والمظهر وقابلية التوصيل الكهربائى وتتصهر فى درجات حرارة عالية جداً وغير فعالة كيميائياً ومثلها تبريد الفناديوم VN الذى ينصهر عند درجة حرارة 2570 م° .

### ثالثاً : هاليدات النتروجين :-

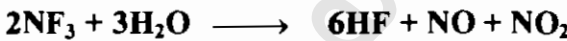
#### 1- الهاليدات الثنائية :-

تشمل هاليدات النتروجين البسيطة والمختلطة على  $\text{NFCl}_2$  .  $\text{NF}_2\text{Cl}$   $\text{NF}$  و  $\text{N}_2\text{F}_4$  .  $\text{NC}$  و  $\text{N}_2\text{F}_2$  .  $\text{NBr}_3$  .  $\text{NI}_3$  ومن بين هذه الهاليدات فقد تم استخلاص عدد قليل منهما بصورة نقية وخاصة  $\text{NF}_3$  .  $\text{NCl}_3$  وباستثناء  $\text{NF}_3$  تكون جميعها فعالة جداً وأحياناً متفجرة مثل الفلوريدات .

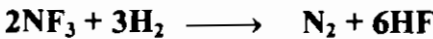


ويحضر ثالث فلوريد النيتروجين بواسطة التحليل الكهربائي لمنصهر فلوريد الأمونيوم الحامضى  $NH_4F.HF$  عند درجة  $125^{\circ}C$  فى خلية نحاسية يتكون قطبها الموجب من الجرافيت ، كما يمكن الحصول على  $NF_3$  أيضاً من الاتحاد المباشر بين الفلور والنيتروجين ، أو من تفاعل الفلور مع الأمونيا .

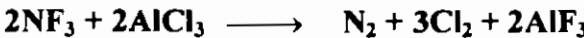
وتبين أن ثلاثى فلوريد النيتروجين غاز ثابت عديم اللون والرائحة يغلى فى درجة  $129^{\circ}C$  ويتحول إلى سائل عند درجة  $-208.5^{\circ}C$  وهو أكثر هاليدات النيتروجين استقرارا لا يتأثر بالأمونيا أو الماء أو المحاليل المائية للقواعد أو حامض الكبريتيك فى الظروف العادية ولا يتفكك عند تسخينه فى غياب الفلزات المختزلة . وبالرغم من ذلك فإن  $NF_3$  يتفاعل مع البخار مكوناً فلوريد الهيدروجين واكاسيد النيتروجين كما يلي :



وينفجر مزيجه مه الهيدروجين عند درجة الاشتعال كما يلي :



ويتفاعل ثلاثى فلوريد النيتروجين أيضاً مع كلوريد الالمنيوم بصورة مباشرة عند درجة  $70^{\circ}C$  كما يلي :



ويتحد الفلوريد بشدة مع الفلزات القلوية المسخنة فوق درجة انصهارها مكوناً النيتروجين وفلوريدات الفلزات القلوية .

ولجزينة ثلاثى فلوريد النيتروجين ( كالامونيا ) بنية الهرم الثلاثى يكون فيها طول الرابطة  $N-F$  (  $1.37 \text{ \AA}$  ) وزاوية الرابطة  $F-N-F$  تساوى  $102.5$

ولكن يختلف عن الامونيا بكونه لا يسلك مثلاً كقاعدة لويس ولا يظهر صفات المنح المتوقعة من احتوائه على زوج الالكترونات المنفردة كما هو الحال في جزيئة الامونيا وهذا يتفق مع قيم عزمى ثنائى الأقطاب المحسوبة والتي هى منخفضة جداً فى حالة  $(0.20 D)NF_3$  مقارنة بالامونيا  $(1.50D)NH_3$  .

فى كلا الجزيئتين يساهم زوج الالكترونات المنفرد الذى يحتل أحد مواقع الشكل رباعى الاوجه فى العزم الجزيئى بنفس الاتجاه ولكن الاختلاف هو فى اتجاه عزم الروابط  $N-H$  ,  $N-F$  حيث يكون فى حالة الفلوريد عكس اتجاه عزم زوج الالكترونات المنفرد فى حين يكون فى حالة الامونيا بنفس الاتجاه وهكذا تكون محصلة العزم عالية فى الامونيا ومنخفضة فى حالة الفلوريد وكما موضح فى الشكل التالى :



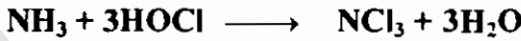
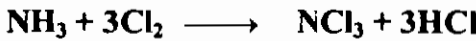
وثلاثى كلوريد النيتروجين  $NCl_3$  سائل زيتى أصفر اللون يغلى فى درجة  $71^\circ C$  متفجر وعدم الاستقرار جداً كما يلى :



ويمكن الحصول عليه من تفاعل الكلور مع محلول كلوريد الامونيوم المحمض كما يلى :



ومن التفاعل مع كمية كبيرة من الكلور أو مع HOCl كما يلي :

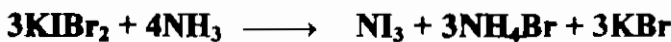


ويؤوب كلوريد النيتروجين في المذيبات العضوية ويتحلل بالماء مكونا الامونيا و HOCl .



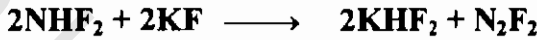
وعلى الرغم من عدم تحضير ثلاثى بروميد النيتروجين وثلاثى أيونيد النيتروجين بصورة نقية فأن مركباتها مع عدد من جزيئات الامونيا معروفة مثل  $\text{NBr}_3 \cdot 6\text{NH}_3$  والمركب  $\text{NF}_3 \cdot \text{XNH}_3$  ،  $\text{NBr}_3 \cdot 6\text{NH}_3$  مادة صلبة ارجوانية اللون شديدة الانفجار تتكون نتيجة تسخين مزيج غازى الامونيا والبروم إلى درجة 100م° وتحت ضغط منخفض ومن ثم تجميد الناتج فجأة عند درجة 96 م° .

ومن تفاعل اليود مع محلول الامونيا فى الماء يتكون راسب غامق اللون ذو صبغة جزئيه  $\text{NF}_3 \cdot 6\text{NH}_3$  وهو مركب عديم الاستقرار يتفجر عند تعرضه لأقل ضغط ممكن ولو أنه يتبين من التفاعل الآتى إمكانية تحضير أيونيد النيتروجين بصورة نقية كما يلي :

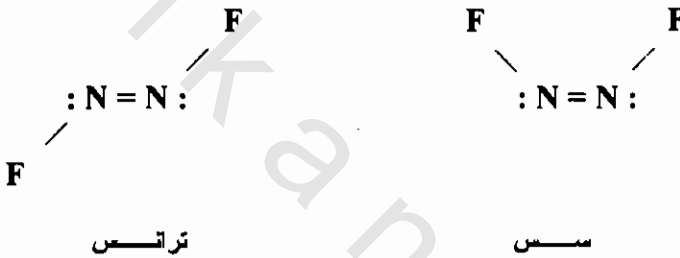


والناتج يذبل بالماء لازالة الامونيا الذائبة وبروميد الفلز حيث يمكن الحصول على ثلاثى هاليدات النيتروجين المختلطة مثل  $\text{NF}_2\text{Cl}$  . و  $\text{NFCl}_2$  من تفاعل فلوريد الصوديوم مع كلوريد الامونيوم بوجود عوامل حفازة مناسبة وكذلك يمكن

تحضير  $N_2F_2$  من تفاعل كلوريد الثيونيل  $SOCl_2$  مع  $N_2F_2$  . وثاني فلورو دايزين  $N_2F_2$  ورباعي فلورو هيدرازين هما المركبان الوحيدان المعروفان من بين مركبات النيتروجين الهالوجينية المتسلسلة . ويحضر غاز  $N_2F_2$  العديم اللون من تفاعل ثاني فلورامين  $NHF_2$  مع فلوريد البوتاسيوم .



والغاز الناتج هو مزيج من الايزومرين سيزوترانس الموضحين في الشكل التالي :



ويمكن فصل هذين الايزومرين ، بواسطة طرق كروماتوغرافيا الغاز . ولقد تم الحصول على الايزومر ترانس بصورة نقية وبحصيلة 45 % من تفاعل مزيج الايزومرين مع ثالث كلوريد الالمنيوم كما يلي :



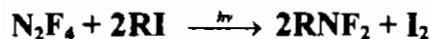
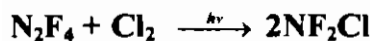
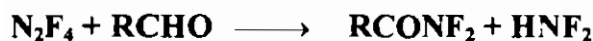
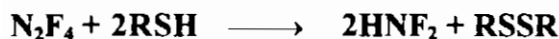
ويمكن الحصول على  $N_2F_2$  أيضاً من ثلاثي فلوريد النيتروجين  $NF_3$  اما بتفاعله مع بخار الزئبق أثناء التفريغ الكهربائي أو باختزاله غير المتجانس بواسطة الفلزات المسخنة .

ولقد دلت الدراسة التركيبية للمركب  $N_2F_2$  بواسطة الحيود الالكتروني على أن طول الرابطة  $N - N$  ( 1.25 Å ) مقارب للطول المتوقع للرابطة المزدوجة (1.20Å) وطول الرابطة  $N - F$  (1.44 Å) يعتبر عادى . ومن البنية المستوية للجزيئة وزاوية الرابطة  $NNF = 115 \pm 5$  . يعتقد أن النيتروجين يستخدم مداراته الهجينه  $sp^2$  فى الترابط .

يحضر غاز رباعى فلوروهيدرازين ( درجة غليانه 73 - م ) من تفاعل ثلاثى فلوريد - النيتروجين مع النحاس المسخن وهو سريع التفكك فى كلتا حالتيه الغازية والسائلة حسب المعادلة التالية .



وحيث تتضح منها شدة فعاليته . وتبين من دراسة طيف رامان وطيف الاشعة تحت الحمراء بأن الايزومر ترانس لهذه الجزيئة هو الاكثر استقراراً فى الحالتين الغازية والسائلة . وكما هو متوقع تكون مجموعة  $NH_2$  منحنية الشكل تحتوى على الكترون منفرد فى أوربيتالها الجزيئى من النوع  $\pi$  ووجودها فى جميع نماذج رباعى فلوروهيدرازين توضح شدة فعاليته ومجموعة التفاعلات الآتية نوضح ذلك .



ويعزز طول الرابطة  $N - N$  فى المركب  $N_2F_4$  ( 1.489 Å ) حقيقة كونه فعالا جداً .

## 2- الهالوأمينات :-

تعد هذه المركبات مشتقات هالوجينية للامونيا وهي من النوع  $\text{HNX}_2$  , ويمكن استبدال الذرة H بمجموعات الكيل أيضاً . من مجموع هذه المركبات أمكن استخلاص الكلورامين  $\text{H}_2\text{NCl}$  والفلورامين  $\text{H}_2\text{NF}$  .  $\text{HNF}_2$  . أما الهالوأمينات مثل  $\text{HNCl}_2$  ,  $\text{H}_2\text{NBr}$  ,  $\text{HNBr}_2$  فهي غير محضرة بصورة نقية ويعزى ذلك إلى عدم استقراريتها .

ويعتقد أنه عند كلورة محلول الامونيا فى مدى واسع من قيم pH يمكن استخلاص عدة مركبات من نوع  $\text{H}_x\text{NCl}_{3-x}$  فمثلا عندما تكون pH أكبر من 8.5 يتكون  $\text{NH}_2\text{Cl}$  وعندما تكون قيمة pH بين 4.5 و 5 يتكون  $\text{NHCl}_2$  فى حين يتكون  $\text{NCl}_3$  عندما تكون pH أصغر من 4.4 ويتضح من هذا صعوبة استخلاص هذه المشتقات بصورة نقية .

وثانى فلور أمين  $\text{HNF}_2$  سائل قابل للانفجار عديم اللون يغلى فى درجة  $23.6^\circ\text{C}$  ويمكن الحصول عليه بنفس الطريقة المذكورة أعلاه . وكذلك يمكن تحضير الفلورأمين من تحميص محلول اليوريا المغلور بحامض الكبريتيك ويعتقد أن الناتج الأول هو  $\text{CO}(\text{NH}_2)\text{NF}$  الذى بدروه يتحلل مائيا ليعطى ثنائى فلور أمين  $\text{H}_2\text{NF}_2$  وعند تفاعل ثنائى فلور امين مع الكلور وفلوريد البوتاسيوم يتكون الكلور ثنائى فلور أمين  $\text{ClNF}_2$  .

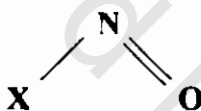
## 3- الهاليدات الاوكسجينية :-

هناك نوعان من الهاليدات الاوكسجينية يشمل النوع الأول الهاليدات النتروسيل ذات الصيغة  $\text{XNO}$  ويشمل النوع الثانى هاليدات النترييل ذات للصيغة  $\text{XNO}_2$  وبالرغم من كون هذه المركبات تساهمية لكنها تبدو كأملح لأيونات النيترونيوم والنيتروسونيوم على التوالى .

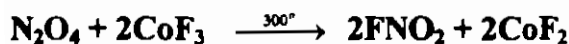
وتحضر جميع هاليدات النيتروسل بالاتحاد المباشر بين الهالوجينات وأوكسيد النترريك "NO" كما يتفكك كل من هاليد وبروميد النيتروسل ( BrNO و ClNO ) في الظروف العادية ( درجة حرارة الغرفة وضغط جوي واحد ) الي الهالوجين وأوكسيد النترريك بنسبة 0.5 و 0.7 على التوالي .

وتكون جميع الهاليدات BrNO , ClNO , FNO فعالة جداً وتعد عوامل مؤكسدة قوية وتتحد مع فلزات عديدة ، وتتفكك عند إذابتها في الماء مكونة حامض النترريك وحامض النتروز HNO<sub>2</sub> وأوكسيد النترريك "NO" وهاليد الهيدروجين "HX" .

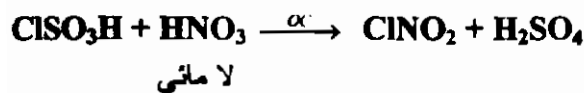
وبنية هاليدات النيتروسل تكون منحينة ويفسر الترابط فيها أساس نظرية المدارات الجزيئية حيث تكون اوربيتالات النيتروجين الثلاثة الهجينية SP<sub>x</sub> P<sub>x</sub> رابطتين من نوع σ إحداهما تربط ذرة النيتروجين بذرة الهالوجين (X) والأخرى تربط ذرة النيتروجين بذرة الأوكسجين المدار الثالث يحمل زوجاً الكترونياً منفرداً غير مشترك ويكون المدار المتبقى P<sub>2</sub> رابطة π مع الأوكسجين كما يلي :



ويحضر فلوريد النتريل بواسطة امرار غاز رباعي اوكسيد ثنائي النيتروجين N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> على ثلاثى فلوريد الكوبلت المسخن إلى درجة 300م° كما يلي :



ويحضر كلوريد النترريك من التفاعل الآتى :



وكلا الهاليدين فعال ويتفكك في الماء بسهولة إلى الحامض المقابل ولذا يستعمل جو خالٍ من أي أثر للماء عند تحضيرها .



### رابعاً : أكاسيد النيتروجين :-

تسمى مركبات النيتروجين مع الأوكسجين بأكاسيد النيتروجين . وهي مركبات مهمة وكثيرة العدد والجدول التالي يوضح بعض خواص هذه الأكاسيد كما يلي :

#### الخواص الفيزيائية لأكاسيد النيتروجين

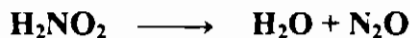
الملاحظات	اللون	درجة الانصهار °م	درجة الغليان °م	الاسم	الصيغة
غير فعال إلى حد ما	عديم اللون	90.8 -	88.5 -	أوكسيد النتروز	N <sub>2</sub> O
فعال بدرجة معتدلة	الغتر عديم اللون أما المسفل والصلب فأزرق اللون	164 -	152	أوكسيد النتريك	NO
بتفكك بدرجة واسعة	مادة صلبة زرقاء	102	3.5	ثلاث أوكسيد ثنائي النيتروجين	N <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
فعال	عديم اللون	11.2	21.2	ثنائي أوكسيد النيتروجين	NO <sub>2</sub>
بتفكك بدرجة واسعة إلى N <sub>2</sub> O	عديم اللون		متسامي	رابع أوكسيد ثنائي النيتروجين	N <sub>2</sub> O <sub>4</sub>
غير مستقر في حلقته الغازية	عديم اللون	41	32.5	خامس أوكسيد ثنائي النيتروجين	N <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
شهر منخضة بصورة جيدة وغير مستقرة			متسامي		N <sub>2</sub> O <sub>6</sub> , NO

### 1- أوكسيد النتروز N<sub>2</sub>O :-

وهو عديم اللون ذو رائحة عطرية وحلو المذاق ويستعمل مزيجه مع الأوكسجين في التخدير في مجالات طب الأسنان والعمليات الصغرى ، ويسمى أحياناً بالغاز

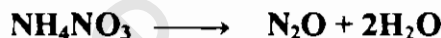


المضحك والغاز معتدل الذوبان في الماء و ذو تأثير متعادل بالرغم من اعتباره  
 الأوكسيد اللامائي لحامض الباييونتروز  $H_2N_2O_2$  .



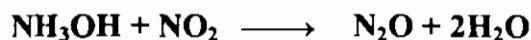
وهكذا نجد أن أملاح هذا الحامض تستعمل في تحضير غاز  $NO_2$  نتيجة  
 تفككها وهناك طرق أخرى لتحضير هذا الغاز نذكر منها:

أولاً : من التفكك الحرارة لمنصهر نترات الامونيوم عند درجة حرارة  $250 - 260^\circ C$



ويحتمل أن يكون الغاز  $N_2O$  مختلطاً مع قليل من اوكسيد النتريك "NO"  
 وإزالته يمرر المزيج الغازي خلال محلول كبريتات الحديدوز . ومن الجدير بالذكر  
 هو ان وجود آثار لأيون الكلوريد مع نترات الامونيوم يحفز تفكك الملح إلى النيتروجين  
 ولذلك يجب أن يكون الملح المستعمل تمّ النقاوة .

ثانياً : بتسخين مزيج من محلول نترات الصوديوم وهيدروكلوريد الهيدروكسيل  
 أمين  $NH_3OHCl$  .

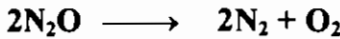


ثالثاً : من أختزال حامض النتريك  $HNO_3$  بواسطة كلوريد القصدير بوجود  
 حامض الهيدروكلوريك  $HCl$

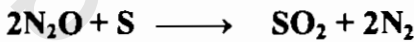


وغاز  $N_2O$  غير فعال كيميائياً فهو لا يتفاعل مع الهالوجينات أو الفلزات  
 القلوية في الظروف العادية . ولكن عند رفع درجة الحرارة نجده يتفكك إلى  
 النيتروجين والأوكسجين ويتفاعل مع الفلزات القلوية وعدد من المركبات العضوية

وفي درجات الحرارة عالية يصبح اوكسيد النتروز عاملاً مؤكسداً قوياً نظراً  
لتحريره الأوكسجين كما يلي :



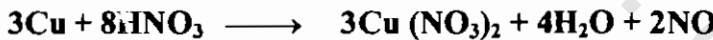
ويساعد  $\text{N}_2\text{O}$  على احتراق المواد المسخنة إلى درجة حرارية كافية لتفككه  
ويمكن توضيح ذلك في المعدلات الآتية :



## -2- اوكسيد النتريك NO :-

تتوفر ست عامة لتحضير اوكسيد النتريك ويمكن استخدام الطرق الأربعة الأولى  
منها في التحضيرات والتي هي مبنية أساساً على الاختزال . والطريقة السادسة  
هي الوحيدة التي تستخدم في تحضير كميات كبيرة منه وعلى النطاق التجارى وفيما  
يأتى بعض هذه الطرق :

أولاً : اختزال النتريك المركز بواسطة فلز النحاس :



ثانياً : اختزال المحلول الحامضى بواسطة الزئبق :



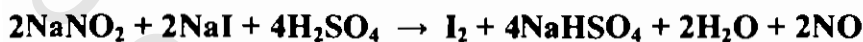
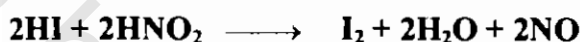
ثالثاً : اختزال نترات البوتاسيوم بواسطة كبريتات الحديدوز المحمضة بحامض  
الكبريتيك :



ويمكن استخدام نترات الصوديوم بدلاً من نترات البوتاسيوم في هذا التفاعل أيضاً :

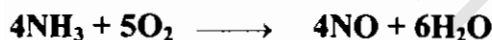


رابعاً : اختزال حامض النتروز بواسطة حامض الهيدرويوديك أو اختزال نترات الصوديوم بواسطة يوديد الصوديوم المحمض :



خامساً : الاتحاد المباشر لعناصر في الدرجات الحرارية العالية وليست هذه الطريقة بالاقتصادية حيث لا تتكون أكثر من خمسة حجوم في المائة من NO بدرجة 3200 م° .

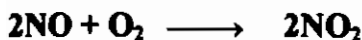
سادساً : أكسدة الامونيا فوق درجة 500 م° وبوجود البلاتين كعامل حفاز :



وبهذه الطريقة يمكن تحضير كميات كبيرة جداً من أوكسيد النترريك . وأكسيد النترريك غير مستقر ثرموديناميكياً حتى في الظروف العادية نظراً لتفككه بصورة غير متجانسة بتأثير الضغط المرتفع ودرجة حرارة 30 : 50 م° حسب المعادلة الآتية :



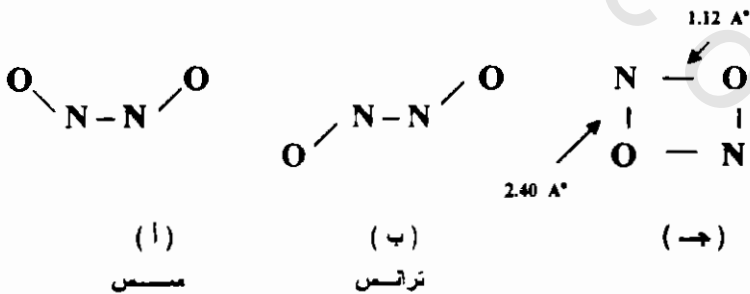
وتعد تفاعلات الأكسدة والاختزال من التفاعلات المهمة التي يتميز بها أوكسيد النترريك حيث يتحد بسهولة مع الأوكسجين مكوناً غاز ثنائي أوكسيد النترريك NO<sub>2</sub> البنى اللون :



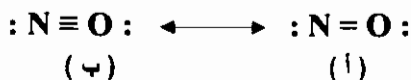
ويتفاعل اوكسيد النتريك مع الهالوجينات باستثناء اليود مكوناً هاليدات النتروسل  $XNO$  وكذلك يتأكسد إلى حامض النتريك في وجود عوامل مؤكسدة قوية مثل  $KMnO_4$  كما يمكن اختزاله بواسطة  $SO_2$  إلى أوكسيد النتروز  $N_2O$  وإلى الهيدروكسيل أمين  $NH_2OH$  بواسطة الايون الموجب  $Cr^{2+}$  في محلول حامضى ، ويتحول اوكسيد النتريك بصورة كمية إلى أيون النتريت  $NO_2^-$  عند تفاعله مع المحلول المائى للبرمنجنات .

ويتضح لنا من صفات جزيئة اوكسيد النتريك المحتوية على الكترون منفرد انها لا تميل تكوين تجمعات جزيئية بواسطة ازدواج الكترونها المنفرد أى تكوينها ثنائيات التبلمر بالإضافة إلى الاعتقاد بأن خواصها هى نموذج للجزيئات الفردية وبالأخص كونها غير ملونة ( بالرغم من كون هذه المادة ذات لون أزرق فى حالتها السائلة والصنية ) .

وعلى عكس ذلك فإن نتائج أطيف الأشعة تحت الحمراء وحيود الأشعة السينية تدل على تبلمر اوكسيد النتريك فى الحالتين السائلة والصلبة ومن هذا فقد تم اقتراح ثلاثة تراكيب ثنائية التبلمر يتضمن اثنان منها وجود الرابطة  $N - N$  فى الجزيئة المستوية التى تعطى الايزومرين سيزوترانس كما هو موضح فى الشكل التالى ( أ ) ، ( ب ) أما الدايمر الثالث فيكون فيه ترتيب الذرات على هيئة مستطيلة كما هو موضح فى الشكل ( ج ) .

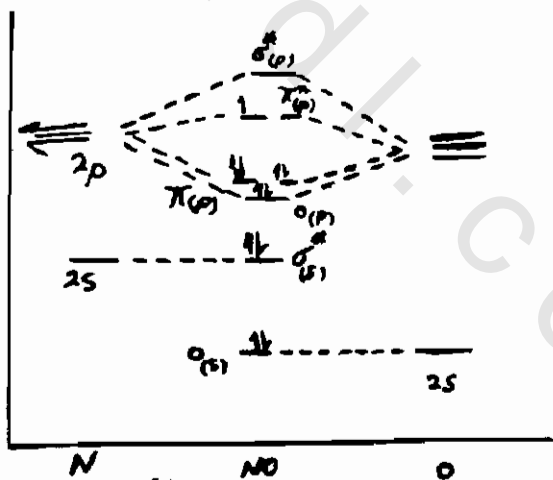


ومن مفهوم نظرية رابطة التكافؤ يتبين أن أحسن وصف لجزيئة NO الذى يطابق صفاتها هو اعتبارها هجيناً ترتيبياً للتركيبين الآتيين :



ويبدو هذا الوصف مطابقاً وتسنده الحقيقتين العمليتين الآتيتين : NO أن طول الرابطة فى جزيئة NO الذى يساوى 1.150 انجستروم هو وسط بين طول الرابطة الثلاثية وطول الرابطة الثنائية .

بالرغم من أن التركيب ( أ ) غير مفضل بسبب توزيع الشحنات فإنه يفسر قيمة عزم ثنائى الاقطاب المنخفضة فى NO (0.16D) ومع ذلك فإنه بالإمكان الحصول على وصف أدق وأكثر فائدة للترتيب الالكترونى فى جزيئة اوكسيد النترىك باستخدام نظرية الاوربيتالات الجزيئية ويوضح الشكل التالى الالكترونى فى المدارات الجزيئية لجزيئة NO .



لتوزيع الالكترونى فى المدارات الجزيئية لجزيئة NO

ويتبين من الشكل الإلكتروني لجزيئه NO يشبه في ذلك جزيئه N<sub>2</sub> مع فاروق واحد هو أن جزيئه NO تحتوى على الكترون اضافى فى المدار π\* ضد الترابط ويتضح من مخطط الطاقة للمدارات الجزيئية ما يأتى :

1. أن رتبة الرابطة تساوى 2.5 ورتبة الرابطة الثنائية يساوى 2 ورتبة الرابطة الثلاثية تساوى 3 وهذا يتفق مع حقيقة كون طول الرابطة NO وسطا بين الرابطة الثنائية الثلاثية .

2. والاهم من ذلك هو سهولة تكون كل من أيونى NO<sup>+</sup> ( بفقد الإلكترون المفرد ) من الأوربيتال π\* . NO<sup>-</sup> ( اكتساب للكترون واحد ) .

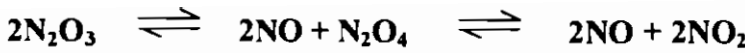
3. أن الرابطة N - O تكون أقوى فى NO مما هى اوكسيد النترك ولقد اثبتت التجارب العلمية صحة الاستنتاج الذى يمكن التوصل إليه بتطبيق نظرية المدارات الجزيئية فى سهولة تكون أيون NO<sup>+</sup> وقوة رابطته وتوجد مركبات كثيرة تحتوى على أيون النتروزونيوم "NO" مثل (NO)AlCl<sub>4</sub>(NO)ClO<sub>4</sub> ويتكون هذا الأيون أيضاً من إذابة N<sub>2</sub>O<sub>3</sub> أو N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> فى حامض الكبريتيك المركز كما ينى :



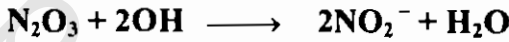
ويمكن استخلاص المركب بايكبرينات النتروزونيوم NOHSO<sub>4</sub> والذى يعتبر مركباً وسطياً مهماً فى تحضير حامض الكبريتيك بطريقة الغرف الرصاصية .

### 3- ثلاثى اوكسيد ثنائى النيتروجين :

يوجد ثلاثى اوكسيد ثنائى النيتروجين N<sub>2</sub>O<sub>3</sub> فى الحالة الصلبة ويتحلل عند درجة انصهاره - 110 م° إلى NO<sub>2</sub> . NO أما فى درجة الصفر فإنه يتحلل كلياً :



وأحسن طريقة لتحضيره هي بتفاعل مزيج NO و O<sub>2</sub> أو NO<sub>2</sub> و NO بنسب ثلاثم تكونه وعند درجة حرارية أقل من 100م° يعتبر هذا الاوكسيد بمثابة حامض النتروز اللامائي لأنه يكون مع الماء محلولاً أزرق فاتحاً يحتوى على حامض النتروز ويتحول بفعل القواعد كلياً إلى النتريتات كما يلي :



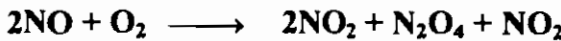
ويعتقد أن المركب N<sub>2</sub>O<sub>3</sub> الصلب صورتين أحدهما غير مستقرة ذات البنية ONONO والثانية تتضمن رابطة N - N طويلة وشبيهة برابطة N - N فى N<sub>2</sub>O<sub>3</sub> .

#### 4- ثنائى أوكسيد النيتروجين ورباعى أوكسيد النيتروجين :-

يحضر غاز ثنائى أوكسيد النيتروجين من تفاعل النحاس مع حامض النتريك المركز كما يلي :

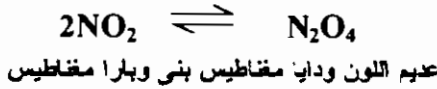


أو من تفاعل أوكسيد النتريك مباشرة مع الأوكسجين :



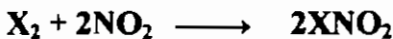
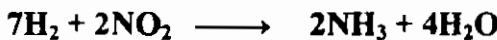
وهو غاز بنى اللون يميل إلى الاحمرار ولجزئته صفات بارامغناطيسية عند درجة حرارة الغرفة ناجمة عن احتواء الجزيئة علي الكترون منفرد وعند تكثيف الغاز يتحول إلى سائل بنى وعند درجة تجمده يتحول إلى مادة صلبة عديمة اللون .

وتتناقص الصفات البارامغناطيسية عند التحول من الحالة الغازية إلى السائلة إلى أن تصبح الجزيئة في حالتها الصلبة دايا مغناطيسية وقد فسر هذا السلوك على اساس وجود اتزان بين المونومر  $\text{NO}_2$  والدايمر  $\text{N}_2\text{O}_4$  وحالة الاتزان هذه تتأثر كثيراً بالحرارة .



حيث يزاج الاتزان في الحالة الصلبة كلياً إلى جهة اليمين ويتكون  $\text{N}_2\text{O}_4$  فقط أما في الحالتين السائلة (درجة انصهار  $\text{N}_2\text{O}_4 = 11.2^\circ\text{C}$ ) (والغازية درجة الغليان  $213^\circ\text{C}$ ) فيوجد  $\text{N}_2\text{O}$  بنسبة ضئيلة تقدر باقل من 1% بجوار  $\text{N}_2\text{O}_4$  اما عند درجة  $100^\circ\text{C}$  فإن الغاز يحتوى على مزيج مكون من حوالى 90%  $\text{NO}_2$  و 10%  $\text{N}_2\text{O}_4$  وفوق درجة  $140^\circ\text{C}$  يتفكك جميع  $\text{N}_2\text{O}_4$  إلى  $\text{NO}_2$  وقد تمت محاولات عديدة لتفسير الفعالية الكيميائية للاوكسيدين  $\text{NO}_2$  و  $\text{N}_2\text{O}_4$  باستخدام طرق مختلفة .

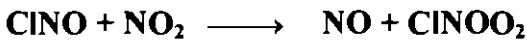
ويسلك  $\text{NO}_2$  في الحالة الغازية كعامل مؤكسد مع بعض من الفلزات واللافلزات إذ يحولها إلى الاكاسيد المقابلة كما يتضح كذا يتضح من المعادلات الكيميائية الآتية :



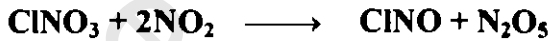
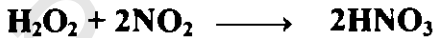
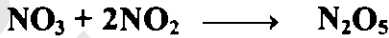
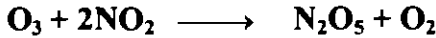
حيث تمثل  $\text{X}_2$  كلاً من الكلور والبروم . وكذلك يؤكسد المركبات المحتوية على اللافلزات في حالاتها التأكسدية المنخفضة كما يلي :







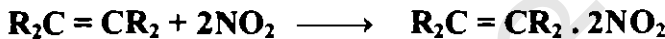
وعند تفاعله ( $\text{NO}_2$ ) مع عوامل مؤكسدة قوية تتكون اوكاسيد نيتروجين أعلى كما يلي :



ولاوكسيد النيتروجين استعمالات مختلفة في حقل الكيمياء العضوية فهو يستعمل في حالته الغازية في نترته الهيدروكربونات الاليفاتية كما يلي :



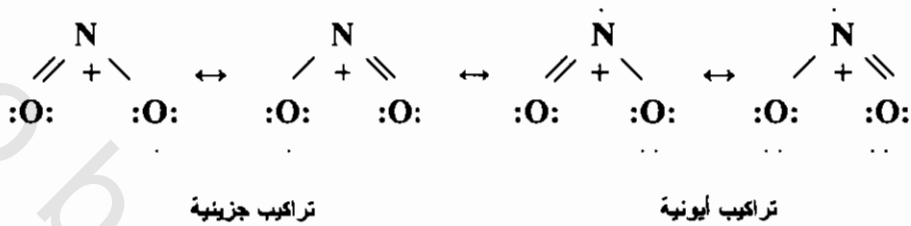
وفي تكوين مركبات الاضافة مع الهيدروكربونات غير المشبعة مثل :



ومن الدراسات التركيبية تبين أن لجزيئه  $\text{NO}_2$  تركيباً زاوياً ولكنها متماثلة في الحالة الغازية وزاوية الرابطة تساوى 134 درجة وهى أكبر من زاوية الأوزون  $\text{O}_3$  ، ( 117 ) ومن زاوية النترت  $\text{NO}_2$  (116) ويعمل كبرها بوجود الكترون واحد في المدار  $\text{Sp}_2$  الذرى غير الترابطى للنيتروجين فى حين أن مثل هذا المدار يحتوى على الكترونين فى حالة  $\text{O}_3$  ،  $\text{NO}_2^-$  والالكترون الواحد كما هو معروف يشغل حيزاً أقل مما يشغله الكترونين بمطول الرابطة  $\text{NO}$  يساوى 1.197 Å .

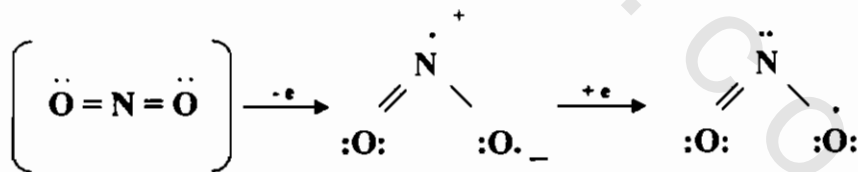
وانطلاقاً من أن هناك قيمة واحدة لطول الرابطة  $\text{N} - \text{O}$  تم اقتراح اربعة رنينية لوصف بنية الجزيئة ( كما بالشكل التالى ) لثان منها جزيئية يتمركز الالكترون

المنفرد فيها على ذرة الاوكسجين والاثنان الاخران تراكييب أيونية يتمركز فيهما الاكترون الفردي على ذرة النيتروجين وبصيغة أخرى يعد التركيب الحقيقي لجزيئة NO<sub>2</sub> هجيناً رنينياً للتراكييب الالكترونية الاربعة الموضحة فى الشكل التالى :



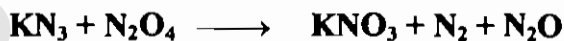
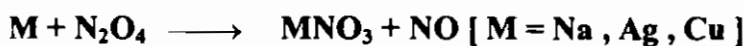
ويتبين من زاوية الرابطة فى NO<sub>2</sub> أن النيتروجين يستخدم مداراته الهجينية الثلاثة من نوع SP<sup>2</sup> فى الترابط وكما يمكن أن نتوقع من جزيئة NO<sub>2</sub> أن تكون أما أيوناً موجباً (بفقدان الكترونها المنفرد) أو أيوناً سالباً (باكتسابها الكترون واحد) وكما هو موضح فى الشكل التالى وأن هذين الايونين NO<sub>2</sub><sup>+</sup>, NO<sub>2</sub><sup>-</sup> معروفان بصورة جيدة وقد تم تشخيصهما فى مركبات عديدة .

وبالإضافة إلى ذلك ، يتبين من نظرية تناظر أزواج الالكترونات أن جزيئة NO<sub>2</sub> عندما تفقد الكترونها تعطى أيوناً ذا شكل خطى وأكتسابها الكترون واحد يؤدى إلى صفر زاوية الرابطة ONO وهذا بالفعل يتفق والاستنتاج مع المعلومات المتوفرة والمبينة فى الشكل التالى :



ولقد وجد إن رباعى اوكسيد للنيتروجين N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> يختلف فى تفاعلاته عن ثنائى اوكسيد النيتروجين NO<sub>2</sub> وبالرغم من كونه عاملاً مؤكسداً أيضاً إذ يتكون

منها نواتج تختلف فى صفاتها الكيمائية فهو مثلا عند تفاعله مع الفلزات تتكون النترات المقابلة مشابهها فى سلوكه هذا تفاعلات الأملاح المحتوية على أنيونات مؤكسدة كما يلى :



ويكون  $N_2O_4$  مركبات إضافة جزيئية مع العديد من المركبات المحتوية على مجاميع مانحة للإلكترونات مثل الأوكسجين والنيتروجين . وعند مزج  $N_2O_4$  السائل مع المنذبات العضوية يتكون مزيج فعال جداً باستطاعته إذابة الفلزات النبيلة مكوناً النترات التى تكون غالباً متمنوبة مع  $N_2O_4$  .

وهكذا يتفاعل النحاس بشدة مع  $N_2O_4$  فى خلات الاثيل مكوناً مركباً متبلوراً من  $Cu(NO_3)_2 \cdot N_2O_4$  ومن هذا المركب يمكن الحصول على نترات النحاس اللامائية والمتطايرة عند درجة  $150 - 200^\circ$

ويتضح من نتائج تجارب الحيود الالكترونى والأشعة السينية بأن شكل  $N_2O_4$  المستوى هو اكثر بنيات ثنائى اوكسيد النيتروجين استقرارا حيث أن طول الرابطة N-O فى الدايمر  $N_2O_4$  البالغ  $1.180 \text{ \AA}$  هو فى الواقع قريب جداً من طول الرابطة N-O فى المونومر  $NO(1.197)$  بينما طول الرابطة  $N = N(1.750 \text{ \AA})$  هو لكبر من طول الرابطة  $N = N$  العادية ( $1.47 \text{ \AA}$ ) بالإضافة إلى ذلك .

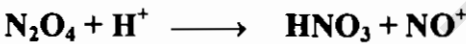
ولقد تم اقتراح شكلين آخرين لجزيئة  $N_2O_4$  اعتماداً على نتائج دراسات الأشعة تحت الحمراء عند درجات حرارية منخفضة جداً وفى محيط خامل فعند درجة حرارة النيتروجين السائل وجد إن الشكل الذى تتخذه جزيئة  $N_2O_4$  يكون ملتويا فى

حين عند درجة حرارة 269 م° تتخذ هذه الجزيئة الشكل ONONO<sub>2</sub> المستوى والمترايط أوكسجيناً .

وبالرغم من ثبوت فكرة كون التركيب المستوى NO<sub>2</sub> - O<sub>2</sub>N أكثر تركيبات جزيئة N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> استقرار إلا أن وجود العديد من التفاعلات الكيميائية التي تشترك فيها هذه جزيئة تدفعنا إلى الاعتقاد بوجود تركيبات جسرية من ONONO<sub>2</sub> ولو بنسبة ضئيلة وهي تلعب دوراً بارزاً في طبيعة الناتج المتكون فمثلاً في جميع تفاعلات N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> السائل أو محلوله في الاثير أو خلات الأثيل ، يسلك N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> وكأنه متأين :



وهذا التأين يتماشى منطقياً مع الصيغة المقترضة ONONO<sub>2</sub> وفي وجود مانحات البروتون القوية يكون N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> حامض النتريك وأيون النتروزونيوم كما يلي :



وهكذا فإن محلول N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> في حامض الكبريتيك عبارة عن كبريتات النتروزونيوم الهيدروجينية وحامض النتريك .



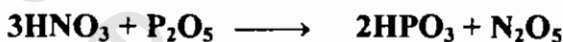
ومن الامثلة الأخرى هو المركب N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> . Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> المتكون من خلط N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> و Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> والذي يمكن كتابته بالصيغة : [(NO)<sub>2</sub>Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]

ويمكن تحفيز تأين N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> بازاحة أيونات النتروزونيوم "NO" من وسط التأين تكون قواعد لويس مثل الأمينات والنتريلات والايثرات مركبات إضافة

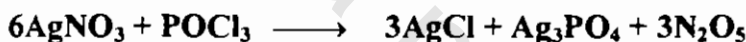
مع  $(L.N_2O_4)N_2O_4$  ذات الصيغة الأيونية المحتوية على أيون  $No$  الذى يسلك كحامض لويس .

### 5- خماسى اوكسيد ثنائى النيتروجين :-

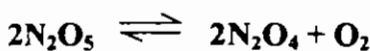
إن خماسى اوكسيد ثنائى النيتروجين مادة صلبة بلورية عديمة اللون. وتحضر عادة من تفاعل حامض النتريك مع خماسى اوكسيد الفوسفور الذى يعمل على تجريد الحامض من الماء .



ويمكن تحضيره أيضاً من تفاعل نترات الفضة أما مع الكلور أو مع  $POCl_3$  كما فى المعادلات الكيميائية الآتية :



أن خماسى اوكسيد ثنائى النيتروجين مركب قليل الاستقرار يتفكك ببطء إلى  $N_2O_4$  والأوكسجين كما يلي :



وهكذا يعد  $N_2O_5$  عاملاً مؤكسداً جيداً فعند ذوبانه فى حامض النتريك أو الكبريتيك يكون أيونى النترونيوم والنترات ومثل هذا المزيج يعد من عوامل النترة الجيدة كما يلي :



ويتوقع أن يكون للمركب  $N_2O_5$  فى حالته الغازية البنية التى تكون فيها مجموعة  $NON$  منحنية بالرغم من احتمال كون الزاوية  $NON$  قريبة من 108

درجة . و  $N_2O_5$  الصلب، في حالته المستقرة عبارة عن نترات النيترونوم  $NO_2NO_3$  وعند تكثيف الغاز على سطح معين في  $90^\circ$  مطلقاً يتحول إلى الصورة الجزيئية التي تبقى مستقرة لعدة ساعات .

بينما نجده يعيد ترتيبه الأيوني ( $NO_2^+$ ,  $NO_3^-$ ) بسرعة عا تسخينه إلى درجة 200 مطلقاً (200K) وقد وجد في الحالة الأيونية  $NO_2^+$ ,  $NO_3^-$  أن أيون  $NO_2^+$  يتخذ الشكل الخطي المتماثل (طول الرابطة)  $A = 1.154 = N^-$  في حين يتخذ أيون النترات الشكل المستوي المتماثل كما في النترات الشائعة وكما هو الحال في  $N_2O_4$  فإن  $N_2O_4$  يتأين في كل من حامض الكبريتيك والنتريك اللامائيين ليكون أيون النيترونوم  $NO_2^+$  كما يلي :



### خامسا : أحماض النيتروجين الأوكسجينية :-

علمنا مما سبق أن اغلب اكاسيد النيتروجين هي في الواقع الاكاسيد اللامائية للاحماض المقابلة فمثلا يعد اوكسيد النتروز  $N_2O$  الاوكسيد اللامائي لحامض الهيوننتروز  $H_2N_2O_2$  و  $NO_2$  الاوكسيد اللامائي لحامض النتروز  $N_2O_3$  الاوكسيد اللامائي لحامض  $HNO_3$  في الحقيقة توجد ثلاثة أحماض اوكسجينية للنيتروجين هي كما يلي :

### 1- حامض الهيوننتروز :

يمكن تحضير هذا الحامض بإحدى الطريقتين التاليتين :

أولاً : بامرار غاز كلوريد الهيدروجين في محلول هيوننتريت الفضة  $Ag_2N_2O_2$  للجاف في الاثير كما يلي :

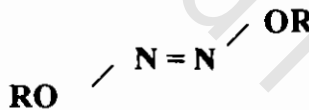


ويمكن الحصول على الحامض بصورة متبلورة بترشيح الراسب  $\text{AgCl}$  ومن تبخير الراشح لإزالة الايثر منه .

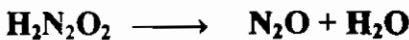
ثانياً : باكسدة الهيدروكسيل أمين بواسطة حامض النتروز أو الاكاسيد الفلزية مثل  $\text{HgO}$  ,  $\text{AgO}$  ,  $\text{CuO}$  أما أملاح هذا الحامض مثل هيبونترين الصوديوم فأنها تحضر من تفاعل الهيدروكسيل أمين مع نترت الأثيل ( أو نترت الاميل ) وأيثوكسيد الصوديوم الكحولى .



ويتبين من دراسات تعين الوزن الجزيئى بالطرق الفيزيائية على أن الحامض أو استراته تكون على صورة دايمرية  $\text{R}_2\text{N}_2\text{O}_2$  وأن لهيبونترت الأثيل  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N}_2\text{O}_2$  عزم ثنائى القطب قريب من الصفر وهكذا فإن للحامض التركيب الموضح فى الشكل التالى المتضمن للرابطة  $\text{N}=\text{N}$  وترتبط المجموعات الأخرى بذرتى النيتروجين على طرفى الرابطة الثنائية بصورة ترانس وقد أكدت هذا الترتيب نتائج طيف الأشعة تحت الحمراء كما يلي :



ووجد إن حامض الهيبونترتوز وأملاحه يكونان متفجرين نظراً لعدم استقرارية محاليلهما وتحريرها غاز  $\text{N}_2\text{O}$  فى حالة الحامض و  $\text{N}_2$  فى حالة ملحه كما يلي :



وتعاني الهيبونترينات مختلف تفاعلات الاكسدة وفي أحيان قليلة تفاعلات الاختزال في محاليلها الحامضية والقاعدية ومع ذلك فأنها تسلك في أغلب الاحوال كعوامل مختزلة .

## 2- حامض النتروزو: -

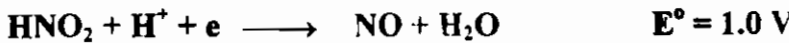
يمكن تحضير محاليل حامض النتروزو المائية بسهولة وذلك بتحميض محاليل النتريتات وكما يمكن الحصول على محاليل خالية من الأملاح بمعاملة ثنائي نتريت الباريوم مع كمية مناسبة من حامض الكبريتيك وحامض النتروزو  $\text{HNO}_2$  حامض ضعيف والنقى منه غير معروف باستثناء وجوده في الحالة الغازية التي يكون فيها الحامض غير مستقر يتفكك بسرعة إلى من مزيج من أكاسيد النتروجين كما يلي :



والاوكسجينين  $\text{NO}$  ,  $\text{NO}_2$  يتكونان أيضاً من تفكك  $\text{N}_2\text{O}_3$  وتكون محاليل حامض  $\text{HNO}_2$  المائية غير مستقرة وتتفكك بسرعة عند التسخين ، حسب المعادلة الآتية .



ويستعمل هذا التفاعل لكونه عكسياً كأساس في تحضير النتريتات فمثلاً تحضر نتريتات الفلزات القلوية من تسخين النترات المقابلة مع عوامل مختزلة مثل الكاربون أو الرصاص أو الحديدويعد حامض  $\text{HNO}_2$  عاملاً مؤكسداً تجاه العوامل المختزلة مثل  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$  ,  $\text{Fe}^{2+}$  ,  $\text{I}^-$  كما يلي :

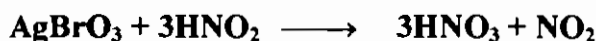


وعاملاً مختزلاً في نفس الوقت تجاه العوامل المؤكسدة كما يلي :

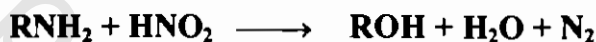
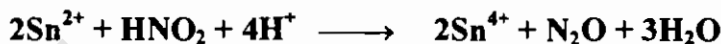




فمثلاً يتأكسد إلى حامض النتريك عند تفاعله مع برومات الفضة كما يلي :



في حين يمكن اختزاله إلى اوكسيد النتروز أو النيتروجين كما في المعادلات الآتية :



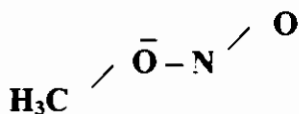
ويستخدم حامض النتروز لتحضير مركبات الديازونيوم ومشتقاته وهناك عدد كبير من المشتقات الاكيليبة لمجموعة  $\text{NO}_2$  وتكون عادة على نوعين نظراً لقابلية مجموعة  $\text{NO}_2$  على الترابط بواسطة كلا الذرتين N , O يسمى النوع الأول بالنترينات التي يكون الترابط فيها عن طريق ذرة الاوكسجين  $\text{RONO}$  كما بالشكل التالي في حين يسمى النوع الثاني بمركبات النيترو عندما يكون رابطها عن طريق ذرة النيتروجين كما يلي :



وترتبط مجموعة  $\text{NO}_2$  في المعقدات اللاعضوية بإحدى الطريقتين عندما تتفاعل كليجاندا باعتبارهما الذرتان المانحتان لزوج الالكترونات في هذه المجموعة .

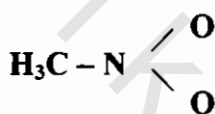
ويبين الشكل التالي نتائج التحليلات التركيبية لنتريت الميثيل والنيتروميثان . ويتضح منها أن بنية  $\text{CON}$  في كلا المركبين مستوية وبطول رابطة أقصر مما هو متوقع للرابطة الأحادية . وعلى أساس وجود ايزومرين لمشتقات  $\text{RNO}_2$  يمكن أن نتوقع وجود حالتين أيضاً لحامض النتروز هما  $\text{HON}$  و  $\text{HONO}$  ونظرياً يجب أن يكون للتركيب  $\text{HONO}$  ايزومرين ميزوترانس . ولقد تبين من دراسات الأشعة

تحت الحمراء لحمض النتروز في حالته الغازية أن الايزومر ترانس هو أكثر استقرار من الايزومر سيز بمقدار 500 كيلو سرعة مول تقريباً .



نتريت المثيل

$$\begin{aligned} d(\text{C}-\text{O}) &= 1.44 \text{ \AA} \\ d(\text{O}-\text{N}) &= 1.22 \text{ \AA} \\ d(\text{N}-\text{O}) &= 1.37 \text{ \AA} \\ \angle(\text{CON}) &= 109.5^\circ \\ \angle(\text{ONO}) &= 109.5^\circ \end{aligned}$$



نيتروميثان

$$\begin{aligned} d(\text{C}-\text{N}) &= 1.47 \text{ \AA} \\ d(\text{N}-\text{O}) &= 1.22 \text{ \AA} \\ \angle(\text{ONO}) &= 135 \pm 5^\circ \end{aligned}$$

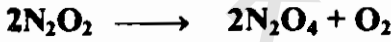
ولأيون النتريت  $\text{NO}_2$  في النتريئات الأيونية بنية منحنية . ومن طول الرابطة فيها تم اقتراح التركيبين الإلكترونيين كأشكال رئيسية للأيون  $\text{NO}^+$  ويتضح من البنية المنحنية أن ذرة النيتروجين يجب أن تستعمل مداراتها الهجينية  $\text{SP}^3$  في تكوين الروابط . ونجد أن إحدى هذه المدارات الثلاثة تساوى زوج الإلكترونات لذرة النيتروجين والأثنان الآخران يكونان رابطتين من نوع  $\sigma$  مع ذرتي الأوكسجين في حين يكون المدار الرابع والأخير  $\text{p}_2$  رابطة  $\pi$  مع إحدى ذرتي الأوكسجين .

### 3- حامض النتريك :-

يعد حامض النتريك  $\text{HNO}_3$  وأملاحه من أهم المركبات الأوكسجينية المعروفة للنيتروجين ويحضر هذا الحامض تجارياً من النيتروجين الجوي بتحويله إلى الأمونيا ومن ثم أكسدتها بوجود عامل حفاز إلى أوكسيد النتريك الذي يمتص الماء بوجود الأوكسجين متحولاً إلى حامض النتريك .

وبهذه الطريقة يكون ناتج التفاعل محتويًا علي 50 - 60% حامض النتريك ويؤدي تقطير المحلول المائي للحامض في النهاية إلى مزيج ثابت الغليان يحتوي علي 68% من حامض النتريك . أما في المعمل فإنه يحضر من تقطير مزيج من نترات أحد الفلزات القلوية وحامض الكبريتيك المركز وفي هذه الحالة تكون نسبة الحامض في الناتج 98% .

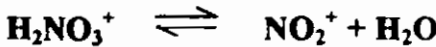
كما يمكن الحصول علي حامض نقي بواسطة بلورة المزيج المحتوي علي 98% حامض النتريك عند درجة -12م° يتفكك حامض النتريك النقي عند درجة حرارة الغرفة مكوناً في النهاية  $N_2O_4$  كما يلي :



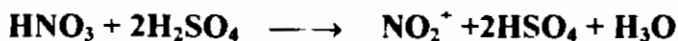
وهكذا فإن التسخين يؤدي إلى تخفيف الحامض نظراً لفقدانه غازي  $O_2$  ، و  $N_2O_4$  وحامض النتريك اللامائي سائل عديم اللون يغلي في درجة 84م° ويتجمد عند درجة 41.6م° مكوناً مادة صلبة بلورية يعانى  $HNO_3$  النقي في حالته المسائلة تأيئنا ذاتيا حسب المعادلة الآتية :



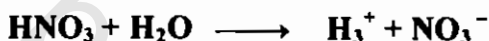
ويسلك  $HNO$  كقاعدة مع المذيبات التي تفوقه في قابلية منح البروتون ويكون الأيون الناتج  $H_2NO_3^+$  غير مستقر بسبب تفككه إلى أيون النيترونيوم والماء .



فمثلا عند دراسة المحلول الناتج من إذابة حامض النتريك في حامض الكبريتيك تبين أنه يتكون من ثنائي كبريتات النيترونيوم والماء اللذين يتقبلان أيضاً البروتون فسي مثل هذا الوسط الحامضي المركز كما يلي :



وتستخدم محاليل حامض النتريك فى حامض الكبريتيك فى مجالات كثيرة كعوامل نترية ، وإن دور أيون النيترونوم  $\text{NO}_2^+$  الفعال . فى مثل هذه المحاليل فى تفاعلات النترنة معروف جيداً وعند إذابة حامض النتريك فى مواد أضعف منه فى قابلية منح البروتون ، مثل الماء ، فإنه يتأين بصورة عادية ومنتوقعة كما يلى :



ويسلك المحلول المائى لحامض النتريك المحتوى على تركيز  $0.1 \text{ M}$  من حامض النتريك سلوك الأحماض القوية ويتفاعل مع الفلزات الفعالة محرراً لهيدروجين وعلى الرغم من كون الحامض  $\text{HNO}_3$  فى التراكيز العادية عديم اللون إلا أنه يتغير تدريجياً عند تعرضه إلى الضوء معطياً لوناً أصفر (علماً أن شدة اللون تتوقف على مدة التعريض للضوء) نتيجة تفككه الكيميائى الضوئى الذى يعطى  $\text{NO}_2$  البننى اللون كما يلى :

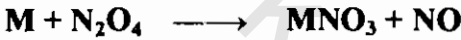


وهكذا نجد أن حامض النتريك المدخن يحتوى على نسبة معينة من  $\text{NO}_2$  ذاتية فيه وهو ذو لون أصفر مائل إلى البننى اعتماداً على كمية  $\text{NO}_2$  الذاتية فيه وحامض النتريك المركز عامل مؤكسد قوى ، وتزداد قوة اكسدته بزيادة تركيزه وارتفاع درجة الحرارة ويتفاعل مع جميع العناصر باستثناء الروديوم ، التنتلوم ، الإيزيديوم ، البلاتين والذهب وينتج عن ذلك نترات الفلز والهيدروجين ويمكن إذابة العنصرين الأخيرين فى الماء الملكى المحضر من خلط ثلاثة حجوم  $\text{HCl}$  المركز مع حجم واحد حامض  $\text{HNO}_3$  المركز .

ويعزى النوبان هذا إلى وجود الكلور الحر فى المزيج الذى يعد عاملاً مؤكسداً قوياً جداً بالإضافة إلى أيون الكلوريد الذى يكون معقداً أيونياً مع الفلزات ، وأما عدم

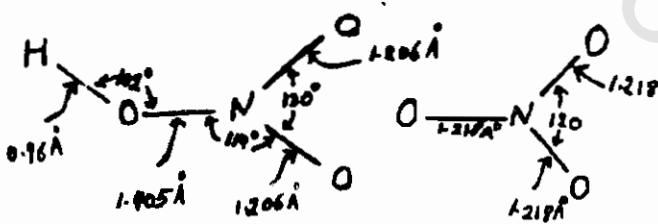
فعالية عنصرى الكروم Cr والحديد Fe والنحاس CU والالمنيوم Al فى حامض  $\text{HNO}_3$  فيعتقد أنها مسببة من تكون طبقة اوكسيد الفلز عن سطحه لعزل العناصر عن الحامض .

ويستفاد فى الصناعة من هذه الخاصية لتحضير  $\text{HNO}_3$  ونقله فى أنابيب مصنوعة من هذه الفلزات وتتأكسد اللافلزات فى  $\text{HNO}_3$  متحولة إلى الاكاسيد الحامضية ، وتعتمد قابلية الحامض مع الأكسدة كثيراً على تركيزه فهى تزداد بازدياد التركيز ونترات جميع الفلزات معروفة وموجودة بصورة متميأة أو غير متميأة ويمكن تحضيرها أما بمعادلة النترىك مع قواعد مناسبة أو بتفاعل الفلز مع  $\text{N}_2\text{O}_4$  كما يلى :

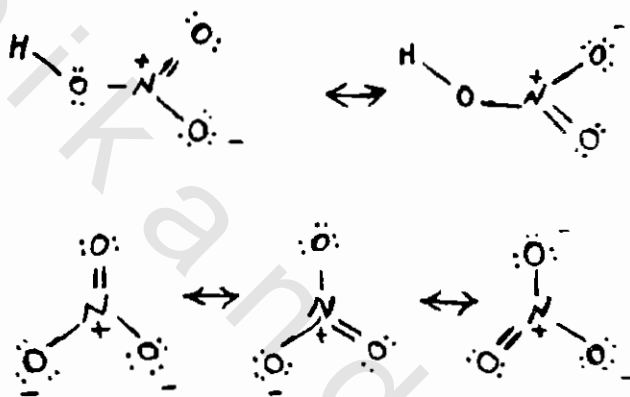


وعلى الرغم من تسامى نترات الفلزات بنون تفكك تحت ضغط مخلخل جداً ودرجة حرارة 350 - 500م° إلا أنها تتفكك عند درجات حرارة اعلى مكونة النترينات أو الاكاسيد أو البيروكسيدات .

ولحامض النترىك بنية مستوية تتخذ فيها الروابط N - O أطوالاً مختلفة كما هو موضح فى الشكل التالى ، وبإزاحة البروتون من الحامض يتكون أيون النترات  $\text{NO}_3^-$  المستوى أيضاً والتي تتخذ الروابط NO فيه أطوالاً متساوية كما فى الشكل التالى :



ويمكن تفسير النتائج المبينة في اعلاه بالاستناد إلى نظرية رابطة التكافؤ  
 بافتراض أن التركيب الإلكتروني الحقيقي هو هجين رنيني للصور المختلفة اثنان في  
 حالة حامض النتريك وثلاثة في حالة أيون النترات  $\text{NO}_3^-$  ويمكن حسب مفهوم نظرية  
 المدارات الجزيئية تفسير الترابط على أساس أن النتروجين يكون ثلاث روابط باستخدام  
 مداراته الهجينة الثلاثة من نوع  $\text{SP}^2$  واتحاد ذرة النيتروجين الرابع  $\text{P}_y$  مع مدارات  
 ذرات الأوكسجين الثلاثة لتكوين مدار جزيئي رابطة من نوع  $\pi$  يحتوي على زوج  
 الإلكترونات .

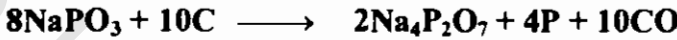
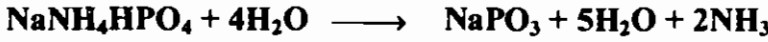


الأشكال المساهمة المقترحة لجزيئة حامض النتريك وأيون النترات

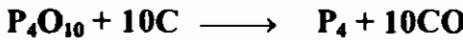
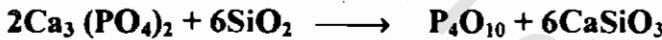
وبالرغم من اعتبار أيون النترات ليجاند ضعيف إلا أن الدراسات الحديثة بينت في كثير  
 من الحالات قابليته على تكوين معقدات تناسقية مستقرة وحتى في محاليلها المائية كما  
 أن نترات الفلزات الانتقالية اللامائية هي الأخرى لا تتفكك عند تطايرها في درجة  
 حرارة  $100 - 200^\circ\text{C}$  ونظراً لا مكانية أيون النترات على الترابط من خلال ذرتي  
 النيتروجين والأوكسجين فإنه يسلك كأيون ثنائي المخلبية بالإضافة إلى سلوكه الإحادي  
 المخلب في تكوين المعقدات مثل  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{NO}_3)]^{2+}$  .

## الفوسفور :-

لقد اكتشف العالم براند الفوسفور وذلك من تبخير البول حتى الجفاف ومن ثم تسخين الناتج المحتوى على ملح فوسفاتى وبعدئذ اختزال ناتج التفكك بواسطة الكربون :



ويوجد الفوسفور فى الطبيعة أما على شكل أملاح مثل أملاح حامض الاورتوفوسفوريك  $\text{H}_3\text{PO}_4$  أو على شكل خامات ومن أشهر خاماته وأكثرها انتشارا هو الفوسفوريت  $3\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \text{Ca}(\text{OH})_2$  والابيتيت  $\text{CaCl}_2\text{Cl}$  ويحضر الفوسفور صناعيا من اختزال الأملاح الفوسفاتية بتسخينها مع فحم الكوك والسليكا "SiO" فى فرن كهربائى حيث يتطاير الفوسفور على هيئة جزيئات  $\text{P}_4$  والتي تتفكك عند تسخينها فوق درجة 700م° إلى جزيئات  $\text{P}_2$  يمكن تكثيفها تحت الماء على شكل فوسفور صلب شمعى القوام أبيض اللون ( درجة انصهاره 44.1م° ).



وتبين أن هناك ثلاث صور رئيسية مختلفة للفوسفور وهى الأبيض والأحمر والأسود ولهذه الصور بنىات مختلفة بعضها تكون متبلورة فى حين تكون بنىات البعض الأخر وغير معلومة للفوسفور الأبيض التركيب المكعبى الذى يحتوى على وحدات  $\text{P}_4$  الرباعية الاوجة وتكون المسافة P - P فى جزيئة  $\text{P}_4$  2.21 انكسستروم والزلاوية p - p - p تساوى 60 درجة ويتضح من هذه الزواية وجود توتر ضمن الجزيئة طاقته فى حدود 23 كيلو سعر/ مول ويستدل من ذلك على كون الطاقة الكلية للروابط p - p الست فى الجزيئة أقل من مجموع الطاقة الكلية للروابط نفسها فيما لو كانت الزواية p - p - p اعتيادية وهكذا فان تركيب الجزيئة يفسر فعالية الفوسفور الأبيض p .

ويذوب الفوسفور الأبيض في البنترين ثنائي كبريتيد الكاربور  $CS_2$  وعند تسخينه في أنبوبة مغلقة عند درجة  $530^\circ\text{م}^\circ$  يعطى ابخرة تتكثف عند درجة  $400^\circ\text{م}^\circ$  مكونة بلورات بنفسجية على شكل مؤشر سداسى .

ويحضر الفوسفور الأحمر من تسخين الفوسفور الأبيض في جو من النيتروجين عند درجة حرارة  $260^\circ\text{م}^\circ$  ولعدة ساعات تتألف بنية هذه الصور من وحدات  $P_8$  ,  $P_9$  المترابطة بواسطة أزواج من ذرات الفوسفور . وللبنية الكلية مقطع عرضى خماسى الاضلاع أو الاوجه يتسامى الفوسفور الأحمر عند درجة حرارة  $416^\circ\text{م}^\circ$  مكوناً جزيئات  $P_2$  والتي سرعان ماتزدوج مكونة جزيئات  $P_2$  .

ويمكن الحصول على الفوسفور الأسود من تسخين الفوسفور الأبيض عند درجة حرارة  $200^\circ\text{م}^\circ$  وضغط  $400$ جو و تتألف بنية من صفائح متموجة ترتبط كل ذرة فوسفور فيها بثلاث ذرات مجاورة لها الذرات فى الطبقات المتاخمة فيكون ارتباطها أضعف بكثير من ارتباطها ضمن الطبقة الواحدة وهكذا تكون البلورات هشة المظهر .

كما تختلف صور الفوسفور فيما بينها من حيث الفعالية فيعد الفوسفور الأبيض أشدها فعالية فهو يشتعل فى الهواء بصورة مستمرة مكوناً خامس اوكسيد الفوسفور ومحوراً طاقة عالية ولهذا السبب يحفظ دائماً تحت الماء وعلى خلاف ذلك فإن الفوسفور الأحمر والأسود لا يتأثران بالهواء كما يلى :



ويتحد الفوسفور الأبيض بصورة مباشرة مع الهالوجينات معطياً سنسلتين من المركبات ثالث الهاليدات وخامس الهاليدات (باستثناء خامس يوديو الفوسفور) وكذلك يتحد مع الكبريت مكوناً الكبريتيدات بالإضافة إلى اتحاده مع العديد من الفلزات مكوناً الفوسفيدات مثل  $Ca_3P_2$  يعد الفوسفور الأبيض عاملاً مختزلاً جيداً إذ عند معاملته مع



عوامل مؤكسدة قوية يعطى حامض الاوثوفوسفوريك ويتفاعله مع محاليل القلويات الساخنة تتحرر الفوسفينات بالإضافة إلى تكون أيون الهيبوفوسفيت كما يلي :



أما الفوسفور الأحمر فيختلف كثيراً في خواصه عن الفوسفور فهو لا يذوب في  $CS_2$  ولا يتفاعل مع محاليل القلويات ولكنه يتحد مع اللافلزات عند درجات حرارية أعلى بكثير مما في الفوسفور الأبيض ويختلف الفوسفور الأسود عن بقية صور الفوسفور في كونه موصلًا للكهربائية .

### الزرنخ والانتيمون واليزموث :-

بالرغم من وجود كل من الزرنخ والانتيمون بصورة طليقة أحياناً إلا أنهما أكثر انتشاراً في الطبيعة على شكل خامات الكبريتيدات . أما اليزموث فإنه يوجد بصورة نقية . ويمكن الحصول على عنصرى الزرنخ والانتيمون بتسخين كبريتداتهما في الهواء عند درجات حرارية عالية ومن ثم اختزال الأكاسيد المتكونة بواسطة الكربون .

ويوجد للزرنخ والانتيمون عدة صور مختلفة وللصور الأكثر استقراراً شبكية البلورات الفلزية ويكون فلز الزرنخ براقاً رمادى اللون ويتسامى عند حرارة  $633^\circ\text{C}$  وضغط جوى واحد يكون للزرنخ في الحالة التجارية بنية رباعية الأوجه مشابهة لبنية الفوسفور الأبيض أما عنصر الانتيمون فهو أبيض فضى اللون وبراق ينصهر عند درجة  $630.5^\circ\text{C}$  ويغلي عند  $1325^\circ\text{C}$  وله وزن جزيئى عال في الحالة التجارية ويعزى ذلك إلى وجوده بالصيغة  $Sb_3$  ومن المحتمل أن يوجد الانتيمون في درجات حرارية أقل بصورة رباعى الذرة .

ونرى أن صورتى الزرنخ الأصفر والانتيمون الأصفر أكثر الصور فعالية وهى أكثر الصور فعالية وهى غير مستقرة تشبه الفوسفور الأبيض في صفاتها العامة أما اليزموث فهو فلز أبيض مائل إلى الأحمر لمر وبارق ينصهر عند درجة حرارة

271م° ويفلى عند 1560م° ويكون فى الحالة الغازية على هيئة خليط من جزيئات  $\text{Bi}$  ,  $\text{Bi}_2$  وتعد الفلزات الزرنيخ والانتيمون والبزموت مستقرة من الناحية الكيميائية فهى لا تتفاعل مع الهواء عند درجة الغرفة ولكنها تشغل فيه عند التسخين مكونة الاكاسيد  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  .  $\text{Sb}_4\text{O}_6$  .  $\text{As}_4\text{O}_6$  على التوالى .

وعند الدرجات الحرارية العالية جدا تتحد هذه الفلزات بصورة مباشرة مع الهالوجينات والكبريت وحتى مع عديد من الفلزات الاخرى ولذلك تكون غير فعالة مع الاحماض غير المؤكسدة كما يلى :



ويتبين من تفاعل الزرنيخ والانتيمون والبزموت مع الاحماض المؤكسدة تزايد صفاتها الفلزية فمثلا يذوب الزرنيخ فى حامض النتريك المخفف أو حامض الكبريتيك المركز مكوناً حامض الزرنيخوز  $\text{H}_3\text{AsO}_3$  فى حين عند ذوبانه فى حامض النتريك المركز يعطى حامض الزرنيخيك  $\text{H}_3\text{AsO}_4$  .

أما تفاعل الانتيمون مع حامض النتريك فيعطى الاوكسيد  $\text{Sb}_4\text{O}_6$  أو  $\text{Sb}_2(\text{SO}_4)_3$  معتمداً على تركيز الحامض . ويتفاعل مع حامض الكبريتيك المركز مكوناً كبريتات الانتيمون  $\text{Sb}_2(\text{SO}_4)_2$  يذوب البزموت فى حامض النتريك والكبريتيك المركزين والساخنين مكوناً أيون  $\text{Bi}$  المتميئ . ويذوب كل من الزرنيخ والانتيمون فى المحاليل القلوية المركزة الساخنة مكوناً أيوناتى الزرنيخ والانتيمون الموجبة  $\text{Sb}^{3+}$  ,  $\text{As}^{3+}$  كما يلى :



## مركبات مجموعة الفوسفور والزرنيخ والانتيمون والبيزموث :-

لقد بينا عند تطرقنا إلى كيمياء النتروجين إلى وجود تباين بين كيمياء النتروجين وكيمياء مجموعة الفوسفور ويميز هذا التباين إلى عاملين أساسيين هما :

1. عدم قابلية عناصر الدورة الثانية ومنها الفوسفور على تكوين روابط مضاعفة ومن الأدلة على ذلك هو قابلية الفوسفور بعكس النيتروجين على تكوين مركبات من النوع  $P(OR)_3$  في حين أن النيتروجين يكون استرات من النوع  $O = NOR$  بالإضافة إلى احتواء جميع أكاسيد النيتروجين وأحماضه مثل  $ON$  ,  $HNO_3$  على روابط مضاعفة في حين أن أكاسيد الفوسفور تحتوى على روابط أحادية فقط كما في  $PO(OH)_3$  و  $F_4O_6$  .

2. قابلية الفوسفور وليس النتروجين على استخدام مدارات  $3d$  فى الترابط .

## الهيدريدات :-

تكون جميع عناصر مجموعة الفوسفور هيدريدات غازية وسامة جداً لها الصيغة العامة  $MH_3$  وتتناقص استقرارية هذه الهيدريدات ( $PH_3$  .  $AsH_3$  .  $SbH_3$  .  $BiH_3$ ) بازدياد العدد الذرى إلى درجة يصبح عندها  $BiH_3$  .  $SbH_3$  عديمى الاستقرارية ويتفككا دون درجة حرارة الغرفة انسجاماً مع انخفاض طاقة الروابط بنفس الاتجاه .

كيلو سعر / مول  $E_{P-H} = 77$

كيلو سعر / مول  $E_{Sb-H} = 61$

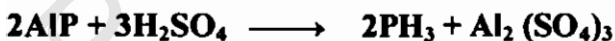
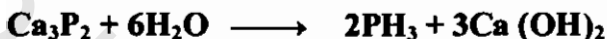
كيلو سعر / مول  $E_{N-H} = 93$

كيلو سعر / مول  $E_{As-H} = 59$

ولا تتوفر هذه الهيدريدات على النطاق التجارى وذلك لكونها سامة جداً بالإضافة إلى سرعة تأكسدها فى الهواء مكونة مزيجاً قابلاً للانفجار ويعرف للفوسفور نوعان من

الهيدريدات هما الفوسفين  $\text{PH}_3$  وثانى الفوسفين  $(\text{P}_2\text{H}_4)$  ويمكن تحضير الفوسفين بعدة طرق نذكر منها :

أولاً : تفاعل فوسفيدات العناصر الفلزية مع الماء أو الأحماض مثل تفاعل فوسفيد الكالسيوم مع الماء وفوسفيد الالمنيوم مع حامض الكبريتيك المخفف كما يلى :

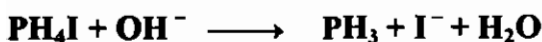


ويكون الفوسفين المتحرر غير نقى إذ يكون مختلطاً مع ثانى الفوسفين الذى يمكن التخلص منه بواسطة تجميده وذلك بامرار الغازات الناتجة من التفاعل خلال خليط متجمد .

ثانياً : تفاعل الفوسفور الأبيض مع المحاليل القوية مثل هيدروكسيد الصوديوم ويشتمل الفوسفين المتحرر بصورة مستمرة عند ملامسته الهواء وذلك لوجود نسبة ضئيلة من ثانى الفوسفين معه كما يلى :



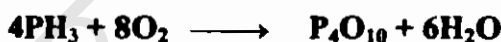
ثالثاً : تفكك يوديد الفوسفونيوم بفعل القواعد ويعد الفوسفين المحضر بهذه الطريقة نقياً جداً :



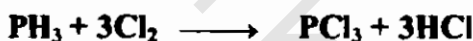
رابعاً : اختزال ثالث كلوريد الفوسفور بواسطة هيدريد الليثيوم الالمنيوم  $\text{LiAlH}_4$  وتعد هذه الطريقة من أحدث طرق تحضير الفوسفين .



وبالرغم من كون الفوسفين أقل قاعدية من الامونيا بكثير إلا أنه أقوى منها  
 كعامل مختزل . فهو يختزل محاليل أملاح النحاس والفضة والذهب إلى الفلزات  
 المقابلة والفوسفين شحيح الذوبان في الماء ولمحلوله تأثير متعادل على ورقة عباد  
 الشمس ويشتعل في الهواء باستمرار عند تسخينه إلى درجة 150م° وخاصة عند  
 احتوائه على نسبة ضئيلة من ثاني الفوسفين "P<sub>2</sub>H<sub>4</sub>" في حين تشتعل الامونيا فقط  
 في الاوكسجين كما يلي :



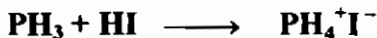
وثمة فرق آخر بين الفوسفين والامونيا يمكن ملاحظته عند تفاعلها مع الكلور  
 حيث يشتعل الفوسفين وليس الامونيا مكوناً HCl , PCI كما يلي :



وللفوسفين بنية الهرم الثلاثي شبيهة ببنية الامونيا وتكون فيها الروابط الثلاث  
 P – H متساوية الطول ( A 1.42 ) وزاوية الرابطة P- H تساوى 93.7° وهى  
 أصغر من مثيلها في الامونيا وتقارب في قيمتها الزاوية الناتجة من تلاحم مدارات  
 P للفوسفور مع مدارات S للهيدروجين (90) دون أن يفترض تهجين لذرة  
 الفوسفور Sp<sup>3</sup> .

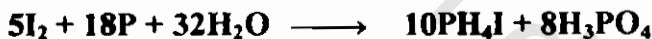
ولهذا فإن للالكترونين غير المترابطتين لذرة الفوسفور طبيعة الكترونات S  
 موزعة بشكل كروي حول الذرة بما يعرقل امكانية الفوسفين للمساهمة بهذه  
 الالكترونات كما يسلك كقاعدة لويس بعكس الامونيا التى يستدل من الزاوية HNH  
 (107°) إن ذرة النيتروجين مهجنة Sp<sup>3</sup> وأن زوج الالكترونات غير الترابطى موجود  
 في المدار Sp<sup>3</sup> المهجن المتجه من النيتروجين إلى أحد لركان الشكل الرباعى بما  
 يسهل من امكانية مساهمة الامونيا الالكترونات وبجعلها من قواعد لويس القوية  
 ويختلف الفوسفين أيضاً عن الامونيا في عدم قابليته على تكوين تجمعات جزيئية وهو  
 في الحالة السائلة .

وأملح الفوسفونيوم  $\text{PH}_4\text{X}$  من تفاعل الفوسفين مع الأحماض القوية غير المؤكسدة مثل  $\text{HI}$  كما يلي :

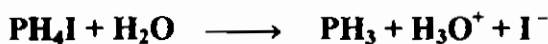


وإن كانت غير مستقرة وتتفكك إلى مكوناتها عند درجات الحرارة المنخفضة فمثلاً يقرب ضغط تفكك كلوريد الفوسفونيوم  $\text{PH}_4\text{Cl}$  من جو واحد عند درجة حرارة أقل من الصفر المئوى فى حين نجد أن ملح الامونيوم المقابل لا يصل إلى هذا الضغط إلا عند درجة 340 م°

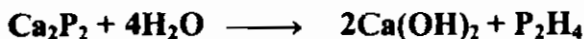
ويعد ملح اليوديد  $\text{PH}_4\text{I}$  من أكثر أملاح الفوسفونيوم استقراراً ويمكن تحضيره من اتحاد الفوسفين مباشرة مع يوديد الهيدروجين اللامائى وهناك طريقة أخرى وذلك بإضافة الماء بعناية إلى المادة المتخلفة من تبخير محلول الفوسفور الأبيض واليود فى  $\text{Cs}_2$  وفى جو خامل حيث يتسامى يوديد الفوسفونيوم من مزيج التفاعل عند درجة 80 م° ويعتقدان طبيعة التفاعل الحاصل فى هذه العملية هى :



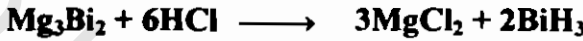
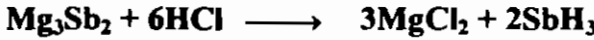
ويتحلل الملح مائياً حسب المعادلة الآتية :



ونجد أن ثنائى الفوسفين  $\text{P}_2\text{H}_4$  مادة عديمة الاستقرار تشتعل باستمرار فى الهواء تتفكك حتى فى معزل عن الهواء إلى الفوسفين ومادة صلبة صفراء اللون غير معروفة جيداً وغير قابلة للذوبان ويعتقد أن صيغتها الوضعية يمكن ان يكون  $\text{P}_2\text{H}$  ويمكن تحضير ثنائى الفوسفين من تفاعل الماء مع فوسفيد الكالسيوم غير النقى والمحتوى على  $\text{Ca}_2\text{P}_2$  كما فى المعادلة الكيميائية الآتية :

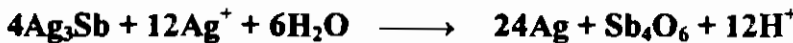
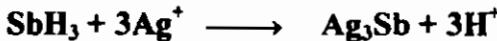
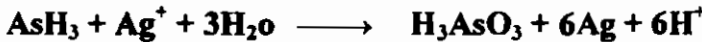


وتحضير هيدريدات الزرنيخ والانتيمون والبزموت باختزال مركبات هذه العناصر بواسطة الهيدروجين كما فى المعادلات الكيمائية الآتية :



ويكون  $\text{BiH}_3$  أقل الهيدريدات الثلاثة استقراراً ويتكون بكميات ضئيلة جداً وهذه التفاعلات شبيهة بتفاعلات التحليل المائى للنتريدات والفوسفيدات ويمكن فصل الهيدريدات المتكونة عن الزيادة الهيدروجين بتجميدها بواسطة الهواء المسال إذ أنه عند أمرارها بتجميد هيدريد الزرنيخ عند  $114^\circ\text{م}$  و  $\text{SbH}_3$  عند  $88^\circ\text{م}$  .

وتتفكك هيدريدات الزرنيخ والانتيمون عند أمرارها خلال انبوب ساخن تاركاً راسباً رصاصى اللون من الفلز على هيئة مرآة ، ومن الجدير بالذكر هو أن المرآة الزرنيخية تنوب فى محلول هيبوكلوريت الصوديوم فى حين لا تنوب المرآة الانتيمونية المتكونة بهذا المحلول ويستفاد من ظاهرة تفكك  $\text{AsH}_3$  بالتسخين فى الكشف عنه . وهذه الهيدريدات أيضاً عوامل مختزلة قوية تتفاعل مع محاليل أيونات عدد من الفلزات مثل الفضة والنحاس فمثلا عند أمرارها على ورقة ترشيح مبللة بمحلول نترات الفضة تتكون عليها بقعة سوداء من الفضة كما يلى :



## الهاليدات :-

تكون عناصر مجموعة الفوسفور مع الهالوجينات سلستان من المركبات هي ثلاثى الهاليدات وخماسى الهاليدات بالإضافة إلى ذلك فإن عناصر مجموعة الفوسفور تكون أيضاً هاليدات مختلطة مدروسة ومشخصة بصورة جيدة وتبين الجداول التالية ثلاثى هاليدات وخماسى هاليدات عناصر مجموعة الفوسفور المعروفة والمشخصة جيداً وثلاثى هاليدات وخماسى هاليدات عناصر مجموعة الفوسفور المختلطة المشخصة بواسطة الدراسات الطيفية والرنين النوى المغناطيسى .

### ثالث هاليدات الفوسفور ، الزرنيخ ، الأنتيمون ، والبزموت

البزموت	الانتيمون	الزرنيخ	الفوسفور
$\text{BiF}_3$	$\text{SbF}_3$	$\text{AsF}_3$	$\text{PF}_3$
$\text{BiCl}_3$	$\text{SbCl}_3$	$\text{AsCl}_3$	$\text{PCl}_3$
$\text{BiBr}_3$	$\text{SbBr}_3$	$\text{AsBr}_2$	$\text{PBr}_3$
$\text{BiI}_3$	$\text{SbI}_3$	$\text{AsI}_3$	$\text{PI}_3$

### خامس هاليدات عناصر مجموعة الفوسفور المعروفة والمشخصة جيداً

البزموت	الانتيمون	الزرنيخ	الفوسفور
$\text{BiF}_5$	$\text{SbF}_5$	$\text{AsF}_5$	$\text{PF}_5$
-	$\text{SbCl}_5$	-	$\text{PCl}_5$
-	-	-	$\text{PBr}_3$



ثلاثي هاليدات عناصر مجموعة الفوسفور المختلطة

البزموت	الانتيمون	الزرنيخ	الفوسفور
$\text{BiCl}_2\text{I}$	$\text{SbBrI}_2$	$\text{AsF}_2\text{Cl}$	$\text{PF}_2\text{Cl}$
$\text{BiClI}_2$	$\text{AsFCl}_2$	$\text{PFCl}_2$	$\text{PF}_2\text{Br}$
$\text{BiBrCl}$	—	$\text{AsCl}_2\text{Br}$	$\text{PFB}_2$
$\text{BiBrCl}_2$	—	$\text{AsClBr}_2$	$\text{PCl}_2\text{Br}$
—	—	—	$\text{PClBr}_2$
—	—	—	$\text{PFCIBr}$
—	—	—	$\text{PCl}_2\text{I}$
—	—	—	$\text{PClI}_2$
—	—	—	$\text{PBr}_2\text{I}$
—	—	—	$\text{PBrI}_2$

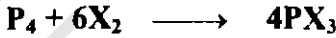
هاليدات عناصر مجموعة الفوسفور المختلطة المشخصة جيداً

الانتيمون	الفوسفور
$\text{SbF}_3\text{Cl}_2$	$\text{PF}_4\text{Cl}$
$\text{SbF}_2\text{Cl}_3$	$\text{PF}_3\text{Cl}_2$
$\text{SbFCl}_4$	$\text{PF}_2\text{Cl}_3$
$\text{SbF}_3\text{Br}_2$	$\text{PFCl}_4$
—	$\text{PF}_3\text{Br}_2$
—	$\text{PF}_2\text{Br}_3$
—	$\text{PFB}_4$
—	$\text{PClBr}_4$

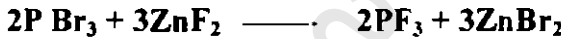
ويتضح من هذه الجداول أن مركبات هاليدات الفوسفور أكثر شيوعاً ولذلك سوف نركز عليها في دراستنا هذه ونتاولها بشيء من التفصيل .

## 1- ثلاثى هاليدات الفوسفور :-

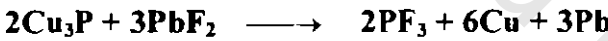
يكون الفوسفور ثلاثى هاليدات بسيطة من النوع  $PX_3$  (  $I, Br, Cl, F = X$  ) ومختلطة من النوع  $PX_nY_{3-n}$  ( حيث  $I, Br, Cl, F = Y, X$  ) مع جميع الهالوجينات تتكون جميع الهاليدات البسيطة باستثناء الكلوريدات - من الاتحاد المباشر بين الفوسفور الأبيض والهالوجين .



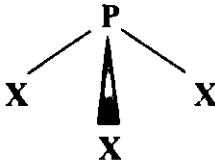
ولكن الفلوريدات فيمكن الحصول عليها بصورة غير مباشرة من فلورة هاليدات الفوسفور الأخرى باستعمال عوامل مفلورة مثل  $ZnF_2$  أو  $AsF_3$  كما فى التفاعلات الآتية :



وكذلك يمكن تحضير الفلوريدات من تفاعل فلوريد الرصاص مع فوسفيد النحاسوز كما فى المعادلة الآتية :

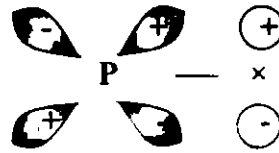


لثلاثى هاليدات الفسفور بنية هرمية موضحة فى الشكل أدناه :



الزاوية $X^{\circ} - P - X$	المسافة $A^{\circ} P X$	نرة الهالوجين
104	1.52	F
102	2.00	Cl
100	2.23	Br
98	2.47	I

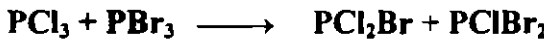
وينضح من المعلومات التركيبية في نفس الشكل أن زوايا الروابط تتناقص ريجياً من ثلاثي فلوريد الفوسفور والي ثلاثي يوديد حيث تكون الزاوية في الفلوريد  $104^\circ$  قريبة الزاوية العادية للشكل رباعي الأوجه ( وفي اليوديد  $98^\circ$  . ويتوقع من هذه المعلومات كون الروابط  $P - X$  من نوع  $\delta$  وناتجة من استخدام مدارات الفوسفور الهجينة من نوع  $Sp$  تقل نسبة الخاصية  $s$  في هذه المدارات الهجينة كلما أتجهنا من  $PF_3$  الي  $PI_3$  ويلاحظ أيضاً أن الروابط  $P - X$  أقصر بقليل مما هو متوقع ويعزي ذلك الي تكون رابطة  $\pi$  نتيجة لتداخل مدارات الفوسفور  $3d$  الفارغة مع مدارات ذرات الهالوجين  $p$  الممتلئة كما هو موضح في الشكل التالي :



تكون روابط  $d\pi - p\pi$

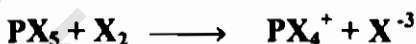
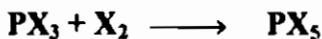
وتشبه الرابطة  $d_n - P$  المتكونة في هذه الحالة الرابطة المتكونة في مركبات السيلكون وتقل أهمية الرابطة  $\pi$  بازدياد العدد الذري للهالوجين بسبب ضعف التداخل بين المدارات المعنية ( $d_2P$ ) نتيجة فرق الطاقة بينهما .

لقد تبين من دراسات الرنين النووي المغناطيسي ان بعضاً من ثلاثي هاليدات الفوسفور تتفاعل فيما بينها بحيث يعاد فيها توزيع الهالوجين وتسمى مثل هذه التفاعلات بتفاعلات إعادة التنظيم ومن الأمثلة علي ذلك تفاعل ثلاثي كلوريد الفوسفور مع ثلاثي بروميد كما يلي .

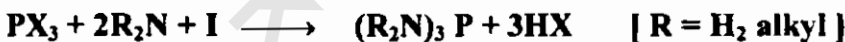


ويتم التفاعل في أقل من خمسة عشر دقيقة وعند درجة  $25^\circ$  م . وكذلك تتكون الهاليدات المختلطة بواسطة التبادل مع المذيبات المحتوية علي الهالوجينات . ومن

الأمثلة علي ذلك تفاعل  $PCl_3$  مع بروميد الهيدروجين  $HBr$  السائل . وتتفاعل  $PBr_3$  مع كلوريد الهيدروجين  $HCl$  السائل . كما يستطيع ثلاثي هاليدات الفوسفور أن يضيف جزيئة أخرى من الهالوجينات ليكون خماسي الهاليدات  $PX_5$  وأحياناً وفي وجود زيادة من الهالوجين تتكون الهاليدات المتعددة :



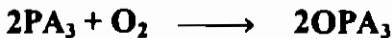
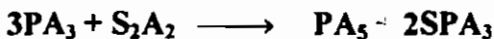
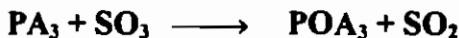
ويعد  $PF_3$  أقل هاليدات الفوسفور فعالية . وتتفاعل جميع الهاليدات  $PX_3$  مع الكحولات أو المركبات المحتوية علي مجموعة الهيدروكسيل لتكبرن  $H_3PO_3$  أو مشتقاته المسماه بالألكوكسيدات :



ويتفاعل ثلاثي هاليد الفوسفور مع الأمونيا أو مشتقاتها تتكون أميدات الفوسفور .



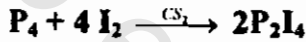
وبالضافة الي كل ذلك فان ثلاثي هاليدات الفوسفور تسلك كعوامل مختزلة عند تفاعلها مع  $O_2$  ،  $S_2A_2$  ،  $SO_3$  اذ تتأكسد الي الحالة الخماسية التكافؤ كما في المعادلات الآتية :



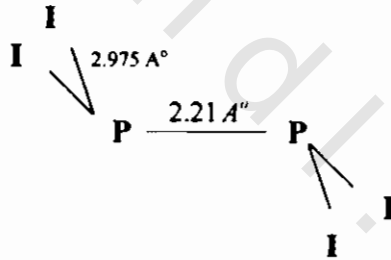
وبالرغم من كون ثلاثي هاليدات الفوسفور قواعد لويس ضعيفة الا أنها تكون معقدات مع بعض العناصر الامتقالية مثل  $Cr(PF_3)_6$  .

## 2- خماسى هاليدات الفوسفور :-

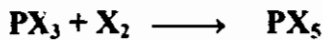
توجد عدة مركبات هالوجينية للفوسفور تحتوى على روابط P-P مثل  $P_2I_4$  .  
 $P_2Cl_4$  ,  $P_2F_4$  ويحضر رباعى كلوريد ثنائى الفوسفور  $P_2Cl_4$  بواسطة التفريغ الكهربائى لخليط من ثلاثى كلوريد الفوسفور والهيدروجين و  $P_2Cl_4$  سائل زيتى القوام عديم اللون ويغلى فى درجة 180م° وينصهر عند -28م° ، أما  $P_2I_4$  فهو مادة صلبة برتقالية اللون تنصهر عند درجة 124م° ويمكن الحصول عليها من الاتحاد المباشر بين اليود والفوسفور الأبيض فى محلول  $CS_2$  حسب المعادلة الآتية :



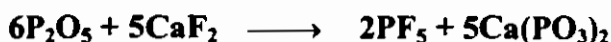
لقد تبين من دراسات حيود الاشعة السينية أن المركب  $P_2I_4$  البنية تـرانس الموضحة فى الشكل التالى التى يمكن تصورها وكأنها شبيهة ببنية  $PI_3$  الهرمية بحيث تقع كل ذرة فوسفور فى القمة الهرم وكما يتضح من طول الرابضة p - p ويساوى ضعف نصف قطر الرابضة الاحادية عدم اشتراك زوج الالكترونات المنفردة لاي ذرة فوسفور فى المركب فى ترابط  $d_{\sigma} - P_{\sigma}$  كما يلي :



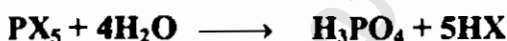
وجميع خماسى هاليدات الفوسفور - باستثناء اليوديد - معروفة جيدا ويحضر خماسى كلوريد وخماسى بروميد الفوسفور أما من تفاعل الفوسفور وفر من الهالوجين ( $Cl_2$  أو  $Br_2$ ) أو من إضافة جزيئة أخرى من الهالوجين إلى ثلاثى هاليد الفوسفور كما فى المعادلات الآتية :



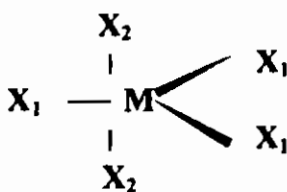
ويمكن تحضير  $PF_5$  بفلورة اما خماسى اوكسيد الفوسفور اوخماسى كلوريد الفوسفور كما فى التفاعلات الآتية :



كما أن خماسى كلوريد - وخماسى بروميد - الفوسفور مواد صلبة تتفكك عند تسخينها بعكس خماسى فلوريد الذى يكون غازاً مستقراً حرارياً وتكون هذه الهاليدات حساسة جداً للهواء وللماء فتحلل فى الماء على مرحلتين حيث يتكون فى المرحلة الاولى هاليدات الفوسفوريك وفى المرحلة الثانية حامض الفوسفوريك كما يلى :



ويظهر خماسى كلوريد الفوسفور بنيات مختلفة تعتمد على حالته الفيزيائية وعلى المحيط الذى يتواجد فيه . وفى الحالة البخارية والمنصهرة يوجد خماسى كلوريد الفوسفور بشكل وتتفق هذه البنية مع مفهوم نظرية تنافر ازواج الالكترونات فى غلاف التكافؤ .



وبالرغم من كون بنية الهرم ذى القاعدة المربعة متوقعة أيضاً إلا أن نتائج الدراسات الطيفية بمختلف أنواعها الرنين النووى المغناطيسى ونتائج دراسات حيود الأشعة السينية دلت جميعها على كون البنية ثنائية الهرم المثلى هى المفضلة والأقل طاقة .

وتبين من هذه الدراسات أيضا وجود نوعين من الروابط فى بنية الهرم المثلثى وهى الروابط المحورية الروابط الافقية تكون الاولى ( المحورية ) أطول نسبياً من الروابط الاستوائية فمثلا فى خماسى كلوريد الفوسفور يكون طول الروابط الاستوائية فمثلا فى خماسى كلوريد الفوسفور يكون طول الروابط المحورية  $P - Cl$  2019 ° أما طول الروابط الاستوائية ( أو الافقية ) يساوى  $A^{2.04}$  .

وقد تم تفسير هذا التباين فى أطول الروابط حسب مفهوم نظرية الترابط التكافؤية على اساس تكون خمس روابط من نوع  $\sigma$  نتيجة اشتراك خمسة مدارات هجينية لذرة الفوسفور المركزية من نوع  $sp^3d$  ويتطلب هذا التهجين انتقال الكترون من زوج الالكترونات فى المدار  $3s$  إلى المدار الفارغ  $3d$  ومن ثم تهجين المدارات الخمسة لتعطى خمسة مدارات متكافئة من النوع  $sp^3d$  تتداخل مع مدارات التكافؤ لذرات الكلور الخمس فى المركب  $PCl_5$  بحيث ترتبط المجموعات فى المواقع الاستوائية ( أو الافقية ) بواسطة مدارات من نوع  $SP_2$  الهجينة فى حين ترتبط المجموعات المحورية بواسطة مدارات  $pb$  المهجنة أيضاً .

وهناك تفسير آخر للترابط يعتمد على مبدأ عدم اشتراك مدارات  $3d$  فى الترابط بسبب طاقتها العالية إذ يعتقد أن الروابط الاستوائية عبارة عن روابط زوج الالكترونات العادية التى تتكون نتيجة اشتراك مدارات  $Sp^2$  المهجنة لذرة الفوسفور المركزية فى حين يرتبط الجزء المحورى  $X - P - X$  للجزيئة  $PX_5$  بواسطة رابطة ثلاثية المركزية من أربعة الكترونات وتتكون الرابطة ثلاثية المركز هذه من اتحاد مدارات الذرية الثلاثة ( مدار نرى من كل ذرة فى المجموعة  $X-P-X$  مكونة ثلاثة مدارات جزيئية وهى على التوالي مترابطة . وغير مترابطة . مانعة الترابط . أو ضد الترابط ويحتوى كل من المدار الجزيئى المترابط والمدار الجزيئى غير المترابط على زوج الكترونات واحد .

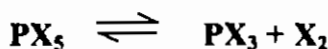
ولقد تبين من نتائج دراسات حيود الاشعة السينية بان بنية خماسى كلوريد الفوسفور فى الحالة الصلبة تختلف كلياً عن بنيته فى الحالة الغازية فهى أيونية تتألف

من أيونات  $\text{PCl}_4^+$  ذات التركيب رباعي الأوجه وأيونات  $\text{PCl}_6^-$  ذات التركيب ثماني الأوجه وتكون الروابط في  $\text{PCl}_4^+$  ( A 1.98 ) أقصر بقليل مما هي عليه في أيون  $\text{PCl}_6^-$  والروابط في  $\text{PCl}_4^+$  تكون من نوع  $\sigma$  ونتيجة من اشتراك مدارات الفوسفور من نوع  $sp^3$  المهجنة في حين أن الترابط في الأيون  $\text{PCl}_6^-$  يتطلب وجود التهجين من نوع  $ds^2p^3$  وكذلك لخماسى بروميد الفوسفور ( $\text{PBr}_5$ ) المتبلور بنية أيونية ولكن تتألف من الأيون الموجب  $\text{PBr}_4^+$  والأيون السالب  $\text{Br}^-$  .

ويعتمد سلوك خماسى كلوريد - وخماسى بروميد - الفوسفور على نوع وطبيعة المذيب الذى يذاب فيه . ففي المذيبات القطبية مثل الاستيونيتريل والنيترو بنزين يعانى  $\text{PCl}_5$  تفككاً أيونياً حسب المعادلة الآتية :



في حين يعانى تفككا جزيئياً فى المذيبات غير القطبية مثل  $\text{CS}_2$  .  $\text{CCl}_4$  .



أما هاليدات الفوسفور المختلفة فإنها تشبه فى سلوكها الهاليدات البسيطة وجميعها تكون أقل ثباتاً من خماسى الهاليدات البسيطة وتكون حساسة جداً للماء حيث تتحلل فيه بسرعة مكونة حامض الفوسفوريك بالإضافة إلى تأكسدها المباشر عند ملامستها . للهواء لذلك نجد أن دراسة هاليدات الفوسفور بنوعها البسيطة والمختلطة تتطلب اساليب خاصة والتعامل معها فى أجواء خاملة حيث تجرى تفاعلاتها فى جو من النيتروجين أو الأرجون أو تحت الضغط المخلخل .

### هاليدات الزرنيخ والانتيمون والبيزموت :-

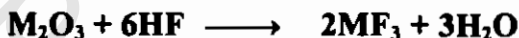
جميع ثلاثى الهاليدات البسيطة والمختلطة لكسل من الزرنيخ والانتيمون والبيزموت معروفة باستثناء ثلاثى فلوريد البيزموت  $\text{BiF}_3$  الذى هو عبارة عن مادة صلبة صعبة الانصهار وتكون جميع ثلاثى الهاليدات المعائلة منها والصلبة تساهمية فى



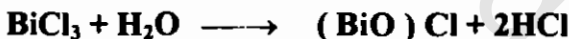
صفاتها إذ تنوب في المذيبات العضوية . وتحضر هذه الهاليدات باستثناء الفلوريدات من التفاعل المباشر بين العناصر .



أو بطرق أخرى شبيهة بطرق تحضير ثلاثى هاليدات الفوسفور أما ثلاثى الفلوريدات فإنها تحضر من تفاعل الأكاسيد مع حامض الهيدروفلوريك .



ومن ثم تبخير المحلول . وتنوب هذه المركبات في المحاليل المائية وتعانى تحللاً فيه وتكون طبيعة هذا التفاعل عكسية إذ يعيقه وجود الحامض أو أيون مثل الهاليد الذى يكون معه مركباً . معقداً تكون ثلاثى هاليدات الانتيوم واليزموت عند تحلها مائياً وفي ظروف معينة هاليدات قاعدية ولهذا استعملت هذه الطريقة فى استخلاص ودراسة الهاليدات القاعدية :



ولقد تم استخدام ثلاثى كلوريد الانتيوم  $SbCl_3$  كمنظف مؤين لعدد من المواد تتفاعل هاليدات الانتيوم واليزموت الثلاثية مع هاليدات العناصر القلوية مكونة مركبات معقدة مثل  $KBiI_4, NaSbI_3Br, K_2SbF_5$  .

وتكون جميع هذه الهاليدات أحادية الجزيئة فى الحالة الغازية وفى المذيبات العضوية ويتضح من المعلومات التركيبية المبينة فى الجدول التالى بأن لجميعها البنية الهرمية الشبيهة ببنية ثلاثى هاليدات الفوسفور ولكن بزوايا اصغر .

## معلومات تركيبية لثلاثي هاليدات الزرنيخ والانتيمون والبيزموث

صيغة الهاليد	طول الرابطة X A° M	قيمة زاوية XMX درجة
AsF <sub>3</sub>	1.712	102
AsCl <sub>3</sub>	2.161	98.4
AsBi <sub>3</sub>	2.3	100.5
As I <sub>3</sub>	2.55	101.5
SbF <sub>3</sub>	2.03	88
SbCl <sub>3</sub>	2.325	99.5
SbI <sub>3</sub>	2.67	99
BiCl <sub>3</sub>	2.48	100
BiI <sub>3</sub>	2.63	100

### الزرنيخ والانتيمون والبيزموث :-

مقارنة بخماسي هاليدات الفوسفور البسيطة والمختلطة فإن عدد خماسي هاليدات هذه العناصر المعروفة البسيطة منها والمختلطة قليلة جداً . وإضافة لذلك فإن هناك اعتقاداً بوجود AsCl<sub>5</sub> في درجات الحرارة المنخفضة وليس غياب خماسي هاليدات البيزموث غربياً بسبب ميله الشديد لتكوين الحالة التكافؤية الثلاثية الموجبة أما عدم وجود خماسي هاليدات الزرنيخ والانتيمون فقد يعزى للمؤثرات الفراغية وقابلية الأكسدة في حالة تكافؤهما الخماسية .

ويحضر AsF<sub>5</sub> , SbCl<sub>5</sub> من الاتحاد المباشر بين العناصر ، واحسن طريقة لتحضير خماسي فلوريد الانتيمون تتم بواسطة التبادل الهالوجيني بين SbCl<sub>3</sub> و HF أما BiF<sub>5</sub> فإنه يحضر من تفاعل الفلور مع BiF<sub>3</sub> عند درجة 460 - 500 م وتكون جميع الفلوريدات متطايرة وتشبه خماسي فلوريد الفوسفور من حيث استقرارها الحراري وخماسي فلوريد البيزموث عامل مؤكسد قوى جداً ويكون تفاعله مع الهيدروجين مصحوب بانفجار عند درجة حرارة نون 100 م

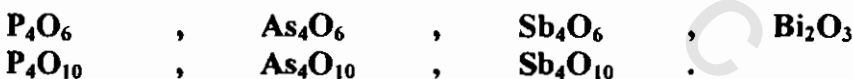
ويستعمل خماسى فلوريد الانتيمون كعامل مفلور لعدد من المركبات اللاعضوية  
مثل  $\text{CrO}_2 \text{Cl}_2$  ,  $\text{P}_2\text{O}_{10}$  .  $\text{WCl}_6$  .  $\text{MoCl}_5$  .

وتسلك هذه الهاليدات كجزينات مستقبلية لللاكترونات عند تفاعلها مع الماء أو  
مع مجموعات أخرى مانحة لللاكترونات وهكذا تختلف خماسى هاليدات الانتيمون فى  
تفاعلها مع الماء عن خماسى هاليدات الفوسفور إذ أنها تنوب فيه لتكون معقدات من  
نوع  $\text{SbX}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$  .

ولخماسى هاليدات الزرنيخ والانتيمون. بعكس البزموت . القابلية على تكوين  
معقدات  $[\text{AsF}_6]$  .  $[\text{SbF}_6]$  .  $[\text{SbCl}_6^-]$  وتحتضر المعقدات سداسية الفلور  
بإضافة فلوريدات الفلزات القلوية إلى محاليل خماسى الاكاسيد المناسبة فى حامض  
الهيدروفلوريك المركز . وقد بينت الدراسات التركيبية أن لهذه الهاليدات بنيات شبيهة  
خماسى هاليدات الفوسفور أى ثنائية الهرم المثلى .

### اكاسيد عناصر مجموعة الفوسفور :-

تكون بقية عناصر مجموعة النيتروجين ( عناصر مجموعة الفوسفور ) باستثناء  
البزموت نوعين من الاكاسيد عند اتحادها بالاكسجين . واكاسيد عناصر مجموعة  
الفوسفور المعروفة جيداً هى :



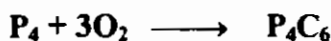
والتغيرات فى الصفات العامة لهذه الاكاسيد يمكن تلخيصها بالنقاط الآتية :  
أولاً : تكون اكاسيد العناصر ذات الصيغة العمة  $\text{M}_4\text{O}_{10}$  أشد حامضية وأقل ثباتاً من  
الاكاسيد ذات الصيغة  $\text{M}_4\text{O}_6$  فأوكسيد الزرنيخ  $\text{As}_4\text{O}_6$  مثلاً امفوتيرياً ومستقراً فى  
حين يكون  $\text{As}_4\text{O}_{10}$  حامضياً وسريع التآكل .

**ثانياً :** تتناقص استقرارية الاكاسيد  $M_4O_6$  بازدياد العدد الذرى وهو ما يفسر عدم معرفة وتحضير  $Bi_2O_5$  .

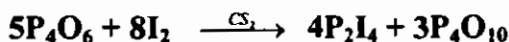
**ثالثاً :** تزداد الصفة القاعدية ( وتتناقص الصفة الحامضية ) لجميع كاسيد بازدياد العدد الذرى وبذا فإن  $P_4O_6$  حامضيا أما  $AS_4O$  ,  $Sb_4O_6$  أمفوتيريين فى حين يكون  $Bi_2O_3$  قاعدياً ويعد اوكسيد الفوسفور  $P_4O_{10}$  المسمى غالباً خماسى اوكسيد الفوسفور من أهم الاكاسيد السبعة المذكورة اعلاه واكثرها دراسة واهتمام .

### سداسى أوكسيد رباعى الفوسفور :-

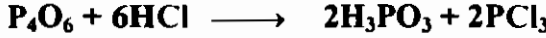
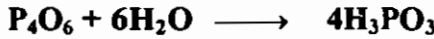
ويسمى هذا الاوكسيد غالباً بثلاثى اوكسيد ثنائى الفوسفور ، وهو مادة صلبة تتصهر فى درجة  $23.8^{\circ}C$  وتغلى عند درجة  $175.4^{\circ}C$  ويمكن الحصول عليه من احتراق الفوسفور الأبيض فى كمية محدودة من الأوكسجين . ويمكن ازالة الفوسفور غير المتفاعل بتحويله إلى الفوسفور الاحمر غير الذائب وذلك بتعرض محلول ناتج التفاعل  $CS_2$  إلى شرارة قوس زئبقى .



ويذوب أوكسيد الفوسفور  $P_4O_6$  فى الايثر و البنزين وتدل دراسات تعيين الوزن الجزيئى فى محاليل المنببات العضوية مثل البنزين فى الحالة الغازية على أن الوزن الجزيئى لهذا المركب هو ضعف وزن الصيغة الأولية  $P_2O_3$  ولذلك يعبر عنه دائماً بالصيغة  $p_4O_6$  يتفكك هذا الأوكسيد عند درجة حرارة  $440^{\circ}C$  إلى عنصر الفوسفور و  $(PO_2)$  ويتفاعل مع كل من  $Cl_2$  و  $Bi_2$  بعنف ولكن عند تسخينه مع محلول اليود فى  $CS_2$  وفى أنبوب مغلق يتكون رباعى أيونيد ثنائى الفوسفور  $P_2I_4$  .



ويتكون حامض  $H_3PO_3$  من اذابة  $P_4O_6$  فى الماء البارد ( كنتيجة لتحلله  
المنى البطين) وكذلك بمعاملته مع  $HCl$  كما فى المعادلتين الاتيتين :



وهكذا نجد أن الاوكسيد  $P_4O_6$  عبارة عن الاوكسيد اللامانى للحامض  
 $H_3PO_3$  لقد تم تعيين بنية الاوكسيد  $P_2O$  بواسطة تجارب الحيود الالكترونى وهى  
شبيهة ببنية جزيئة الفوسفور الابيض الرباعية الوجه . تتضمن هذه البنية أربع ذرات  
فوسفور مرتبة بشكل رباعى الوجه بالإضافة إلى ستة جسور اوكسجينية

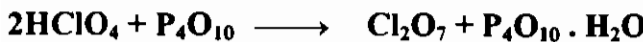
ويتوقع وجود كمية محسوسة من الرابطة صفات الثنائية فى روابط  $P-O$  نظراً  
لكون أطوال هذه الروابط اقصر مما هو متوقع لرابطة أحادية (A 1.84) ويفسر قصر  
طول الروابط  $P-O$  فى المركب  $P_4O_6$  على اساس تكون روابط من نوع  $P\pi - d\pi$   
بين ذرتى الفوسفور والأوكسجين وفى هذا النوع من الترابط تكون ذرة الأوكسجين هى  
مانحة زوج الالكترونات لذرة الفوسفور التى تمتلك مدارات  $3d$  فارغة وذات طاقة  
منخفضة مقارنة بذرة الأوكسجين .

### اوكسيد الفوسفور ( $\pi$ ) $P_4O_{10}$ :-

ويسمى هذا الاوكسيد غالباً بخامس اوكسيد الفوسفور وهو الاوكسيد اللامانى  
لحامض الفوسفوريك  $H_3PO_4$  ويتكون عادة من اشتعال الفوسفور الأبيض فى وفرة من  
الهواء على شكل مسحوق أبيض .

ويمكن إزالة الاكاسيد المنخفضة من اوكسيد الفوسفوريك المحضر بهذه  
الطريقة بواسطة التسامى فى الاوكسجين خماسى اوكسيد الفوسفور  $P_4O_{10}$  لنقى  
مادة مستقرة جداً تتسامى عند درجة  $360^\circ C$  و صغظ جوى واحد وتتميع عند تعرضها  
للواء نتيجة ميلها الشديد نحو الماء . مكونة سلسلة من الأحماض ولهذا فإنه يستعمل

بكمية في تجفيف المواد وكذلك في تحضير الاكاسيد اللامائية للأحماض كما في التفاعل الآتي :

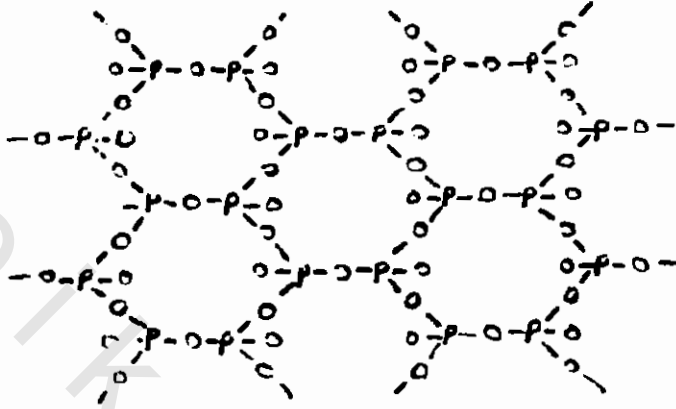


ويتبين من تجارب ايجاد الوزن الجزيئى بأن للاوكسيد فى الحالة الغازية بين (670 - 1100) ° م وزنا جزيئياً يعزى إلى الصيغة المضاعفة للصيغة  $\text{P}_2\text{O}_5$  ويتضح من نتائج دراسات الحبود الالكترونى لغاز الاوكسيد  $\text{P}_4\text{O}_{10}$  بنيته . ويتبين من هذه البنية أن وحدات  $\text{P}_4$  الاساسية هى نفسها الموجودة فى الفوسفور الأبيض  $\text{P}_4\text{O}_6$  ولا تختلف هذه البنية عن بنية  $\text{P}_4\text{O}_6$  . سوى أن كل ذرة فوسفور ترتبط بذرة أوكسجين إضافية لتكوين البنية  $\text{P}_4\text{O}_{10}$  وكذلك عند مقارنة أطوال روابط الاوكسجين الجسرية وقيم زوايا الروابط فى البنيتين نجد أنها متقاربة جداً ويتضح منها أيضاً حقيقة بقاء رتبة الرابطة  $\text{P}-\text{O}$  أكثر من واحد ( أى ظهور صفات الرابطة المزدوجة ) .

وترتبط ذرات الأوكسجين الطرفية بالفوسفور بواسطة زوج الكتروناتهما المنفردة ويلاحظ أن طول هذه الروابط أقصر بكثير من بقية أطوال الروابط  $\text{P}-\text{O}$  فى بنية  $\text{P}_4\text{O}_{10}$  نتيجة تكون رابطة إضافية من نوع  $\text{P}_R-\text{d}_R$  التى تكون فيها ذرة الأوكسجين هى الذرة المانحة للإلكترونات وذرة الفوسفور هى الذرة المستقبلة وهذا يعزز التفسير السابق لقصر الروابط  $\text{P}-\text{O}$  فى بنية  $\text{P}_4\text{O}_6$  .

وبالنظر إلى البنية يبدو كأنها تتكون من أربع وحدات  $\text{PO}_4$  تشترك كل منها بثلاث ذرات أوكسجين يظهر الاوكسيد  $\text{P}_4\text{O}_{10}$  بثلاثة أنواع بلورية ونوع رابع غير متبلور تحتوى إحدى هذه الأنواع المتبلورا بهيئة منشور سداسى على جزيئات  $\text{P}_4\text{O}_{10}$  فى حين يتألف النوعان المتبلوران المعينيان من وحدات  $\text{PO}_4$  الرباعية الأوجه التى تشترك بواسطة ثلاث ذرات أوكسجين مع رباعية الأوجه الأخرى المجاورة لتعطى متبلورات مستوية ذات مدى غير .

محدود والشكل التالي يوضح بنية أحد الأنواع المتعددة الشكل المتكونة من حنقات متشابهة يحتوى على ستة وحدات  $PO_4$  الرباعية الوجة وست ذرات أوكسجين وتكون الروابط  $P-O$  فى هذه البلورات تساهمية فى الغالب .



بنية أحد الأنواع المتعددة الشكل للأوكسيد  $P_4O_{10}$

وعند إجراء التفريغ الكهربائى لخليط من غاز  $P_4O_{10}$  وغاز الأوكسجين تتكون مادة صلبة بنفسجية اللون تحتوى على نسبة ضئيلة ( حوالى 5%) من  $P_2O_6$  . ويعتقد أن هذا الأوكسيد هو بمثابة بيروكسيد له الصيغة البنائية  $O_2POOPO_2$  ويوجد أوكسيد آخر للفوسفور له الصيغة  $P_4O_6$  عبارة عن بنية  $P_4O_6$  الاساسية بالإضافة إلى وجود ذرتى أوكسجين طرفيتين مرتبطتين بذرتين من الفوسفور وفى هذا الأوكسيد تكون ذرتان من الفوسفور فى الحالة التكافؤية الخماسية فى حين تكون الاثنان الأخرى فى الحالة ثنائية التكافؤ .

### أكاسيد الزرنيخ :-

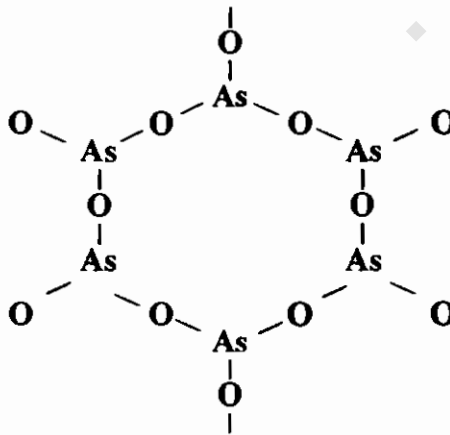
يعرف للزرنيخ ثلاثة أكاسيد هى  $As_2O_3$  ,  $As_4O_6$  ,  $As_4O_{10}$  , ويمكن الحصول على  $As_4O_6$  من اشتعال الزرنيخ فى وفرة من الهواء وهو يوجد على ثلاثة أنواع بلورية تكون إحدى الحالات البلورية بشكل مكعب وتتسامى فى درجة  $135^{\circ}C$  وهى شبه مستقرة تتحول ببطء إلى الأوكسيد الاحادى  $As_2O_3$  .

واوكسيد الزرنيخ  $As_4O_6$  قليل الذوبان فى الماء ومحلولة ضعيف الحامضية وهو اوكسيد امفرتيرى يذوب فى القواعد معطياً  $AsO_3^{3-}$  ويتفاعل مع الأحماض المركزة مثل حامض الكبريتيك مكوناً  $(AsO)_2SO_4$  ومع ثلاثى اوكسيد الكبريت  $SO_2$  مكوناً  $As_2(SO_4)_3$  ويمكن اختزال  $As_4O_6$  إلى الفلز بواسطة تسخينه مع الكربون أو تفاعله مع محلول حامض الهيدروكلوريك وفى وجود  $SnCl_2$  أو فلز النحاس كما يلى :



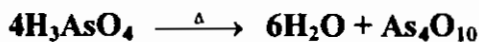
وعند تفاعل اوكسيد الزرنيخ  $As_4O_6$  مع عوامل مؤكسدة قوية نوعاً ما مثل  $H_2O_2$  أو الهالوجينات  $FeCl_3$  ,  $Cr_2O_7^{2-}$  ,  $HNO_3$  فإنه يسلك كعامل مختزل إذ يتأكسد إلى  $AsO_4^{3-}$  وإن هذا الاوكسيد سام جداً ويشكل خطورة كبيرة نظراً لتساميه وكون أضرته عديمة الطعم والرائحة .

ويستدل من حسابات الوزن الجزيئى أن الاوكسيد فى الحالة البخارية يكون ثنائى الجزيئة ( دايمر) ذات الصيغة  $As_4O_6$  وبنيته شبيهة ببنية  $P_4O_6$  اما الصيغة الاحادية  $As_2O_3$  فلها بنية طبقات مجعد تتألف من وحدة بنائية سداسية الشكل من ذرات الزرنيخ مرتبطة بواسطة جسور أوكسجينية موضحة فى الشكل التالى :

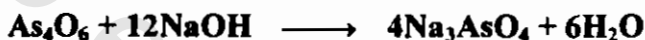




ولا يمكن تحضير الاوكسيد  $As_4O_{10}$  بواسطة الاكسدة المباشرة للعنصر وذلك لعدم استقراريته ولذلك يحضر من تسخين بلورات حامض الزنخيك فوق درجة 200 م° كما يلي :



وبالرغم من أن الاوكسيد شحيح الذوبان فى الماء فإنه يذوب فى الهيدروكسيدات القلوية مكوناً الزرنيخات مثل :

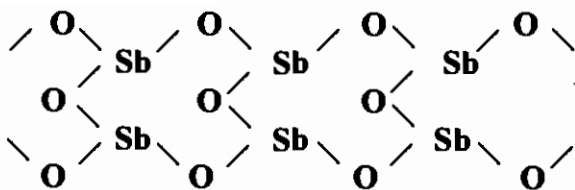


ويتميز  $As_4O_{10}$  عن  $P_4O_{10}$  فى قلة استقراره فهو يتكك عند التسخين إلى اوكسيد أقل هو  $As_4O_6$  . والأوكسجين وفي كونه عاملاً مؤكسداً حيث يحرر  $Cl_2$  من كلوريد الهيدروجين  $HCl$  على سبيل المثال .

### أكاسيد الأنتيمون :-

ووجد أن للأنتيمون ثلاثة أكاسيد هي  $Sb_2O_4$  ,  $Sb_2O_5$  ,  $Sb_4O_{10}$  ,  $Sb_4O_6$  ويكون ثلاثى اوكسيد الأنتيمون  $Sb_4O_6$  مادة صلبة بيضاء اللون غير قابلة للذوبان فى الماء ومستقرة حرارياً ويوجد هذا الاوكسيد بنوعين متبلورين . النوع البلورى المكعب الشكل ويكون مستقراً حتى درجة 570م° والنوع البلورى المعينى ، ويكون اكثر استقراراً وينصهر عند درجة 650م° ويغلى فى 1560م° .

وجزيئات اوكسيد الأنتيمون ( $\pi$ ) التى هى دايمرية فى الحالة الغازية ذات الصيغة المضاعفة  $Sb_4O_6$  تتكك فى درجات حرارة عالية جداً لتعطى الحالة المونومرية ( الاحادية الجزيئة)  $Sb_2O_3$  . ولقد تبين من دراسات حيود الاشعة السينية للنوع البلورى المكعب الشكل أنه يتكون من وحدات  $Sb_4O_6$  التى لها نفس بنية  $P_4O_6$  . أما بنية الاوكسيد المونومرى (الأحادى الجزيئة)  $Sb_2O_3$  فأنها تتألف من سلاسل مزدوجة ذات مدى غير محدود موضحة فى الشكل التالى :



ويمكن تحضير  $Sb_4O_6$  الطرق الآتية :

- (1) بامرار بخار الماء على عنصر الأنتيمون المسخنة حتى درجة الاحمرار .
- (2) بتسخين ثالث كلوريد الأنتيمون  $Sb_2S_3$  فى الهواء.
- (3) بتحلل ثالث كلوريد الأنتيمون  $SbCl_3$  فى الماء.

وعند التسخين فى الهواء لابد من مراقبة درجة الحرارة بحيث لا تتجاوز  $300^\circ C$  وذلك لأن فوق هذه الدرجة يتحد  $Sb_4O_6$  مع الاوكسجين مكوناً  $Sb_4O_6$  ويتفاعل  $Sb_4O_6$  مع الكبريت مكوناً كبريتد الأنتيمون المقابل  $Sb_2S_3$  ويختزل  $Sb_4O_6$  إلى الفلز عند تسخينه مع الكاربون أو الهيدروجين .

وقد تعد هذه طريقة ملائمة لتحضير كميات قليلة من الفلز تتجلى الصفات الامفونيرية ( التى بدأت بالظهور فى كيمياء الزرنيخ) بوضوح فى أكاسيد الأنتيمون فمثلا عند ذوبان  $Sb_3O_6$  فى حامض محلول الهيدروكلوريك أو  $H_2SO_4$  أو  $HNO_3$  يتكون على التوالي  $SbCl_3$  ,  $Sb_2(SO_4)_3$  و  $Sb(NO_3)_3$  فى حين تتكون أنتيمونات الصوديوم من ذوبان الاوكسيد فى محلول هيدروكسيد الصوديوم .

ويحضر خامس اوكسيد الأنتيمون  $Sb_2O_5$  من تفاعل الفلز مع حامض النتريك ومن ثم يبخر المحلول حتى الجفاف ويحرق الراسب عند درجة حرارة  $350^\circ C$  ولا بد من الاشارة هنا إلى أن  $Sb_2O_5$  عند تسخينه فوق درجة  $400^\circ C$  يتفكك فاقداً الأوكسجين ليتحول إلى  $Sb_2O_4$  مثل  $Sb_4O_6$  ويعد هذا الاوكسيد  $Sb_2O_5$  عاملاً مؤكسداً يحدّزل

بسهولة إلى العنصر عند تسخينه مع الكربون و خامس اوكسيد الانتيمون غير قابل للنوبان فى الماء وعند معاملته بحامض الهيدروكلويك المركز البارد يتكون خامس الكلوريد  $SbCl_5$  .

ويحضر النوع الثالث من اكاسيد الأنثيمون  $Sb_2O_4$  بتسخين الفلز أو بقية اكاسيده أو كبريتيده فى الهواء عند درجة حرارية تتراوح بين 300 و 900م° كما أن  $Sb_2O_4$  مادة صلبة تقاوم الانصهار والنوبان فى الماء ، وأحسن صيغة يمكن أن يعبر بها عن هذا الاوكسيد هى انتيمونات الانثيمون  $[ Sb(SbO_4) ]$  ولقد جاء هذا التعبير نتيجة توافقها وملاءمتها لاغلب تفاعلات الاوكسيد  $Sb_2O_4$  فمثلا ينوب  $Sb_2O$  فى محلول حامض  $HCl$  المحتوى على عوامل مختزلة مثل اليود مكوناً  $SbCl_3$  ويتكون من نوبانه فى محاليل القواعد أيونات الانثيمونات والانتيمونيت .

### ثلاثى اوكسيد البزموت :-

إن ثلاثى اوكسيد البزموت  $Bi_2O_3$  هو الاوكسيد الوحيد المعروف لعنصر البزموت وهو مادة صلبة تتصهر عند درجة 820 م° ويتغير لونه من الاصفر عند درجة حرارة الغرفة إلى البنى المائل إلى الاحمرار عند التسخين ، وليس له أى صفات حامضية تذكر .

ويتبلور  $Bi_2O_3$  بشكل مكعب والذى يشبه بنية الفلوريت بعد إزالة ربع أيونات الفلوريد منه ويمكن تصور ذرات البزموت بشكل رباعى الواجه فى وحدة الخلية ومرتبطة مع بعضها بجسور أوكسجينية شبيهة بتلك التى وجدناها فى  $P_4O_6$  .

ولا ينوب  $Bi_2O_3$  فى محاليل القلويات ولكنه ينوب بسرعة فى الأحماض المركزة مكوناً أملاح البزموت (  $\pi$  ) مثل  $Bi_2(SO_4)_3$  و  $Bi(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$  وتتميز هذه الأملاح بسهولة تحللها المائى مكونة الأيونات القاعدية  $BiO^+$  وفى المحلول وعند إضافة أيون الهيدروكسيد إلى محاليل تحتوى على أملاح البزموت يتكون هيدروكسيد البزموت  $Bi(OH)_3$  ومن الجدير بالذكر هو أن اكاسيد الزرنيخ

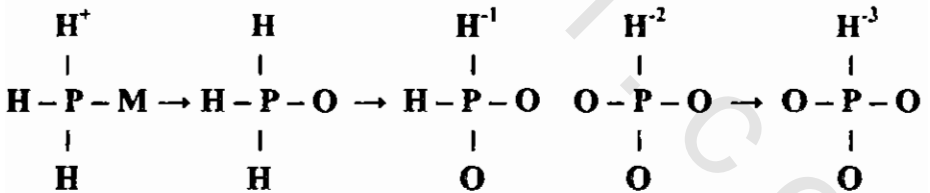
أو الانتيمون لا تكون مثل هذا المركب . و  $\text{Bi}(\text{OH})_3$  مثل الأوكسيد  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  قاعدي تماماً في طبيعته وعند تسخينه إلى درجة  $100^\circ\text{C}$  يتحول إلى المركب آخر ذي صيغة تقريبية  $\text{BiO}(\text{OH})$  .

### الأحماض الأوكسجينية :-

من بين بقية عناصر مجموعة الفوسفور التي تكون أحماضاً أوكسجينية معروفة جيداً هما عنصر الفوسفور والزرنيخ وفيما يلي الأحماض الأوكسجينية كل على حدة .

### أحماض الفوسفور الأوكسجينية :-

ولفهم هذه المركبات من الضروري معرفة كيفية نشونها بالاحلال التتاقب لذرات الأوكسجين محل ذرات الهيدروجين في أيون الفوسفونيوم الموجب فكما استبدلنا ذرة هيدروجين بذرة أوكسجين حول الفوسفور يحدث تحول من الصفات القاعدية إلى الصفات وتتحدد قاعدية الحامض بعد ذرات الهيدروجين المرتبطة بذرة الأوكسجين كما يلي :



أوكسيد الفوسفين

فوسفينات

فوسفونات

فوسفات

ويبين الجدول التالي أحماض الفوسفور الأوكسجينية كما يلي :

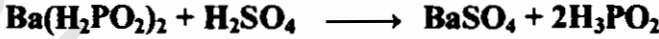
أحماض الفوسفور الأوكسجينية

اسم الحمض	الصيغة	حالة التأكسد لظاهرة لآرة الفوسفور	البنية	ملاحظات
الفوسفونيك	$H_3PO_2$	+1		حامض أحادي قاعدة
الفوسفونيك	$H_3PO_3$	+3		حامض ثنائي القاعدة
ميتافوسفوريك	$(HPO_3)_n$	+5		غير مستخلص بيهته صلبة والبنية تتألف من سلاسل طويلة وحلقات من $PO_4$ رباعية الأوجه
ارثوفوسفوريك	$H_3PO_4$	+5		ظهور تجمعات جزئية نتيجة الروابط الهيدروجينية والحامض ثلاثي القاعدية
بيروفوسفوريك	$H_4P_2O_7$	+5		مجموعتين من $PO_4$ رباعية الأوجه ترتبط مع بعضها بواسطة آرة الأوكسجين والحامض رباعي القاعدية
هيبوفوسفوريك	$H_4P_2O_6$	-4		حامض رباعي القاعدية

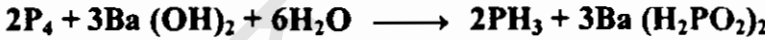
## 1- حامض الفوسفينيك $H_3PO_4$ :-

إن حامض الفوسفينيك مادة صلبة عديمة اللون تتصهر عند درجة 27°م ويمكن تحضير الحامض بعدة طرق نذكر منها ما يأتي :

أولاً : من فوسفينات الباريوم المائية  $Ba(H_2PO_2)_2 \cdot H_2O$  وذلك بمعاملتها بكمية مكافئة من  $H_2SO_4$  المخفف مصوبة على أساس المعادلة الكيميائية الآتية :

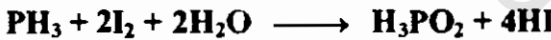


ومن ثم تفصل كبريتات الباريوم غير الذائبة بالترشيح ويركز المحلول بالتبخير ومن ثم يبرد لتتفصل بلورات هذا الحامض ولأن فوسفينات الباريوم يمكن الحصول عليها كنواتج ثانوى عند تحضير الفوسفين من الفوسفور الأبيض حسب المعادلة الآتية .

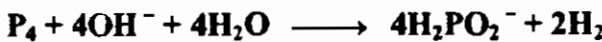


كما يمكن تحضير الحامض بنفس الطريقة باستعمال فوسفينات الكالسيوم بدلا من الباريوم .

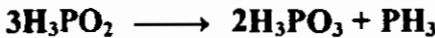
ثانياً : من اكسدة الفوسفين بواسطة مزيج من اليود والماء كما يلي :



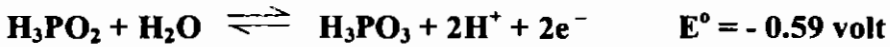
وإما أملاح حامض الفوسفونيك فيمكن الحصول عليها بغلى الفوسفور الأبيض فى محلول مائى لهيدروكسيدات الفلزات القلوية كما فى المعادلة الآتية :



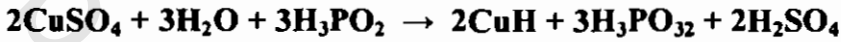
وحامض الفوسفونيك غير مستقر حراريا ويعانى تفككا غير متجانس عند تسخينه إلى درجة 130°م .



ويعد محلول  $H_3PO_2$  الاحادى القاعدية وكذلك أملاحه فى الماء عوامل مختزلة جيداً كما يلي :

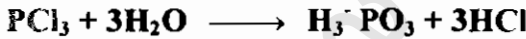


وهكذا يتمكن من اختزال كبريتات النحاس إلى هيدريد النحاسوز غير المستقر كما فى المعادلة :



### 2- حامض الفوسفونيك $H_3PO_3$ :-

وهو مادة صلبة بلورية متميعة تنصهر عند درجة حرارة  $73.5^\circ\text{C}$  كما يحضر حامض الفوسفونيك عادة بواسطة التحلل المائى لثالث كلوريد الفوسفور كما يلي :

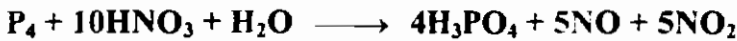


وفى المعمل يحضر بدرجة عالية من النقاوة وذلك بإضافة الماء تدريجياً إلى محلول مبرد ( باستعمال حمام ثلجى ) من  $PCl_3$  فى رابع كلوريد الكربون  $CCl_4$  ثم تفضل الطبقة المائية وتسخن تحت ضغط مخلخل عند درجة  $60^\circ\text{C}$  لإزالة الماء المتكون وكذلك يمكن تحضير الحامض من إذابة  $P_4O_6$  المحضر بواسطة أكسدة الفوسفور فى الماء .

ويشبه  $H_3PO_3$  فى جميع خواصه وتفاعلاته حامض الفوسفينيك السابق الذكر باستثناء أنه حامض ثنائى القاعدة وهكذا تنطبق عليه كافة تفاعلات الحامض  $H_3PO_2$  على اساس كونه ثنائى القاعدية .

### 3- حامض الفوسفوريك :-

ويسمى أيضاً بحامض الاورثوفوسفوريك ويمكن الحصول عليه بإذابة  $P_4O_{10}$  فى الماء كما يلي :

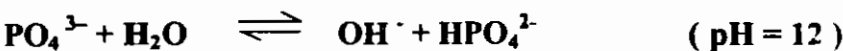
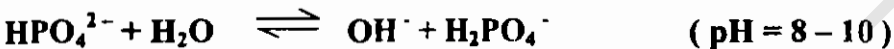
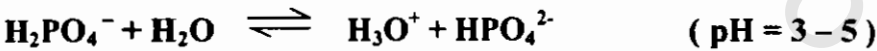


ويمكن تحضيره بصورة نقية في المعمل وذلك بتبخير الفوسفور الاحمر فى حامض النتريك المركز وبتبخر المحلول الزج الناتج من التفاعل فوق حامض  $H_2SO_4$  المركز ومن ثم تبريده تظهر بلورات منشورية الشكل من حامض  $H_3PO_4$  وتتصهر فى درجة 42 م° .

ويحضر هذا الحامض تجاريا على شكل سائل لزج جداً يتفاعل الصخور الفوسفاتية مع  $H_2SO_4$  المركز ، وتعزى لزوجة محاليله إلى قابليته على تكوين روابط هيدروجينية وحامضى الفوسفوريك ثلاثى القاعدية يتأين على ثلاث مراحل وهكذا يكون ثلاثة أنواع من الأملاح وأشهرها أملاح الصوديوم ،  $Na_2HPO_4 \cdot 2H_2O$  ،  $NaH_2PO_4 \cdot H_2O$  ،  $NMa_3PO_4 \cdot 12H_2O$  كما يلي :

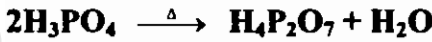


وتكون المحاليل المحتوية على أيون  $H_2PO_4^-$  ضعيفة الحامضية فى حين تكون تلك المحتوية على  $HPO_4^{2-}$  ضعيفة القاعدية أما المحتوية على الأيون  $PO_4^{3-}$  فتكون شديدة القاعدية ويعزى ذلك إلى التحلل المائى الأتى :





وهكذا فعند معايره حامض الفوسفوريك مع هيدروكسيد الصوديوم يتغير لون صبغة الميثيل للبرتقالي عند تكون  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  ولون الفينولفتالين عند تكون  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  وعند تسخين  $\text{H}_3\text{PO}_4$  إلى درجة  $250^\circ\text{C}$  يتكون حامض البايروفوسفوريك كنتاج أساسي كما يلي :



وللحامض النقي ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ ) توصيل محسوس أدى إلى الاعتقاد بأنه يعانى تأيئاً ذاتياً كما فى المعادلة :



ومما يؤيد هذا الاعتقاد تكون الأيون  $\text{H}_4\text{PO}_4^+$  عند معاملة  $\text{H}_3\text{PO}_4$  مع حامض البيركلوريك .

واملاح حامض الفوسفوريك الدائبة مهمة فى المجالات الزراعية لاستخدامها كاسمدة كيميائية فمثلا تستخدم فوسفات الكالسيوم الهيدروجينية  $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$  بكثرة سمادا كيميائياً للنباتات . ويمكن الحصول على هذا النوع من السماد بمعاملة الصخور الفوسفاتية  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  مع  $\text{H}_2\text{SO}_4$  التجارى ومن الأملاح المهمة الأخرى هى فوسفات الامونيوم المغنسيوم ( $\text{MgNH}_4\text{PO}_4$ ) المعروفة بالأملاح المزدوجة .

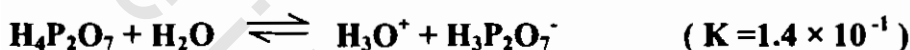
كما أن بنية حامض الفوسفوريك تتألف من ذرة الفوسفور المحاطة بأربع ذرات لوكسجين بشكل رباعى الأوجه وتحتوى على طولين مختلفتين للرابطة  $\text{P} - \text{O}$  أحدهما أقصر مما هو متوقع للرابطة الأحادية  $\text{P} - \text{O}$  وسبب ذلك يعود إلى وجود كمية محسوسة من الترابط  $\pi$  بالإضافة إلى الرابطة  $\delta$  ، يعتقد أنها تكونت (أى رابطة  $\pi$ ) نتيجة استقبال الفوسفور لزوج الإلكترونات الممنوحة من قبل ذرة الأوكسجين .

#### 4- حامض البايروفوسفوريك $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$ :-

يحضر هذا الحامض من تسخين حامض الاورثوفوسفوريك ذاته أو مع اوكسى كلوريد الفوسفور  $\text{POCl}_3$  كما يلي :



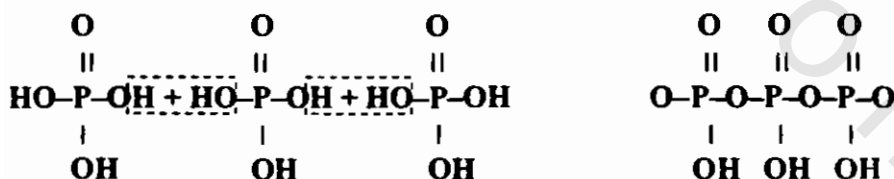
ويتحول هذا الحامض بالتسخين الشديد إلى كتلة لزجة من حامض الميتافوسفوريك  $(\text{HPO}_3)_n$  أن حامض البايروفوسفوريك رباعى القاعدية وهو حامض أقوى من حامض الاورثوفوسفوريك كما يلي :



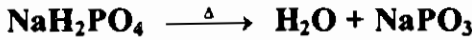
وتعرف املاح متعددة لهذا الحامض منها  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  ,  $\text{Na}_4\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$  ، ويمكن الحصول على الملح الأخير ( $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ ) من تسخين فوسفات الامونيوم المغنيسيوم  $\text{MgNH}_4\text{PO}_4$  .

#### 5- حامض الميتافوسفوريك $(\text{HPO}_3)_n$

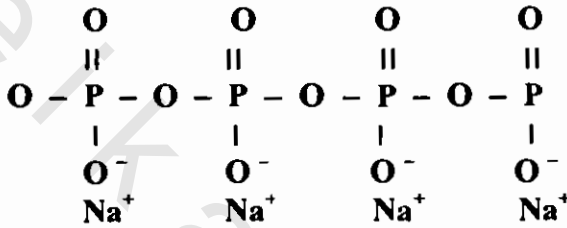
يمكن الحصول على هذا الحامض بشكل كتلة شرابية كثيفة من تسخين حامض الفوسفوريك  $\text{H}_3\text{PO}_4$  أو حامض البايروفوسفوريك  $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$  فوق درجة  $300^\circ\text{C}$  وللحامض طبيعة بوليمرية تتألف من مزيج من سلاسل خطية وحلقية كما هو موضح فى الشكل التالى :



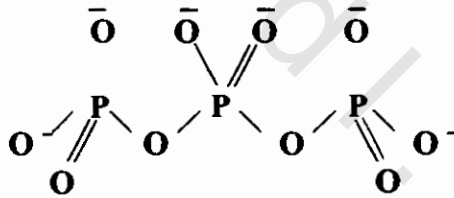
ويتكون ملح الصوديوم على هيئة زجاجية من تسخين  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  كما فى التفاعل الآتى :



وكان هذا الملح يعرف سابقاً بالصيغة (NaPO<sub>3</sub>) ولكن الآن أصبح معروفاً بأنه يتكون من سلاسل طويلة لمجموعات PO<sub>4</sub> المرتبطة مع بعضها بواسطة ذرات الأوكسجين كما هو مبين في الشكل التالي ويستخدم ثالث فوسفات الصوديوم Na<sub>5</sub>P<sub>3</sub>O<sub>10</sub> ( Na<sub>4</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub> . NaPO<sub>3</sub> ) في التنظيف وذلك بمزجه مع مساحيق التنظيف والصابون وهو يحضر من تسخين خليط من Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> , NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> أن بنية الأيون P<sub>3</sub>O<sub>10</sub><sup>5-</sup> موضحة في الشكل التالي (ب) .



( أ ) الملح الصوديومي لحمض الميتافوسفوريك

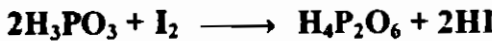


( ب ) بنية الأيون [ P<sub>3</sub>O<sub>10</sub><sup>5-</sup> ]

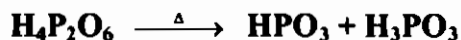
### 6- حامض الهايپوفوسفوريك H<sub>4</sub>P<sub>2</sub>O<sub>6</sub> :-

يتكون هذا الحامض من كمدة حامض الفوسفونيك H<sub>3</sub>PO<sub>3</sub> بواسطة اليود كما

يلي :



ويمكن الحصول على بلورات هذا الحامض بتبخير الناتج فوق حامض الكبريتيك المركز وتحت ضغط مخلخل وليس لهذا الحامض أى صفة اختزالية وهو يتفكك عند التسخين .

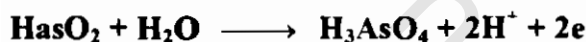


ومن لملاحه المعروفة هو ملح الصوديوم :



### أحماض الزرنيخ الأوكسجينية :-

يمكن الحصول على محلول الحامض  $\text{HAsO}_2$  أو  $\text{H}_3\text{AsO}_3$  من إذابة  $\text{As}_2\text{O}_3$  فى الماء وهو حامض ضعيف جداً ( $K = 5 \times 10^{-10}$ ) وعند تبخير هذا المحلول تكون مادة صلبة بلورية من الأوكسيد المتمى ومحاليل  $\text{HASO}_2$  سريعة التأكسد إلى  $\text{H}_3\text{AO}_4$  :



ويتكون حامض الزرنيخيك  $\text{H}_3\text{AsO}_4$  الثلاثى القاعدية من تسخين العنصر (As) نفسه مع حامض النتريك المركز ومع أن هذا الحامض أضعف من الحامض المقابل  $\text{H}_3\text{PO}_4$  إلا أنه عامل مؤكسد أقوى إذ يجرد اليود من محلول يوديد البوتاسيوم كما يلي :



وعند محاولة الحصول على  $\text{H}_3\text{AsO}_4$  بصورة متبلورة يتكون ناتج متمى من  $\text{H}_3\text{AsO}_4 \cdot \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$  وعند تسخينه يفقد الماء مكونا الأحماض  $\text{H}_3\text{AsO}_4$  ،  $\text{HASO}_3$  ،  $\text{H}_4\text{As}_2\text{O}_7$  الشبيهة بسلسلة الأحماض الفوسفورية المقابلة ويعتقد أن بنيتها لا تختلف مثيلاتها الأحماض الفوسفورية أما الأملاح فأنها أساساً تحتوى على وحدات  $\text{AsO}_4$  الرباعية الواجه وإن طول As-O يساوى 1.75 أنجستروم .

## كبريتيدات عناصر مجموعة الفوسفور :-

يتحد الفوسفور مع الكبريت في جو خامل بصورة مباشرة ليكون العديد من المركبات الثنائية العنصر تحتوى على وحدات  $P_4$  وتعتمد الصيغة البنائية لهذه المركبات ( التى تسمى بالكبريتيدات ) على النسب الوزنية المستعملة من عنصرى الفوسفور والكبريت فى التفاعل وأهم كبريتيدات الفوسفور المعروفة هى  $P_4S_3$  ,  $P_4S_5$  ,  $P_4S_{10}$  وربما  $P_4S_7$  .

والكبريتيدات الأربعة الأولى مواد صلبة بلورية صفراء اللون تتصهر عند  $172 - 290$  و  $30.5$  م° على التوالي . ولقد تم تعيين صيغتها الجزيئية بواسطة تجارب تعيين الوزن الجزيئى ويتبين من دراسات التركيبية أن بنية هذه الكبريتيدات يمكن اعتبارها وكأنها مشتقة من بنية الفوسفور الأبيض وتشابه بنية كاسيده والجنسول التالى يبين بنيات هذه الكبريتيدات بالإضافة إلى المعلومات البنائية التى يمكن الحصول عليها من الدراسات التركيبية المتنوعة .

المعلومات التركيبية وبنيات كبريتيدات الفوسفور

المركب	شكل البنية	طول $A^\circ (P-P)$	طول رابطة $A^\circ (P-S)$
$P_4S_3$		2.235	2.090
$P_4S_5$		2.21	2.19 - 2.08 1.94
$P_4S_7$			2.08 1.95
$P_4S_9$		2.35	2.21 1.93

obeikandi.com



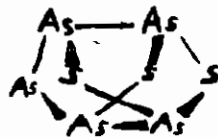
ولا يذوب ثلاثي كبريتيد الزرنيخ  $\text{As}_4\text{S}_6$  فى الماء والاحماض ولكنه يذوب فى المحاليل القاعدية مثل هيدروكسيد الصوديوم وكذلك فى كبريتيدات الفلزات القلوية كما يلى :



وعند تجميع هذه المحاليل يترسب  $\text{As}_4\text{S}_6$  مرة ثانية ورغم مشابهة خماسى كبريتيد الزرنيخ  $\text{As}_4\text{O}_6$  وفيها طول الرابطة  $\text{As} - \text{S}$  يساوى 2.25 Å وزاوية  $\text{S} - \text{As} - \text{S}$  تساوى 114° أما  $\text{As}_4\text{S}_6$  فلحالته البلورية بنية مستوية شبيهة ببنية  $\text{As}_2\text{O}_3$ .

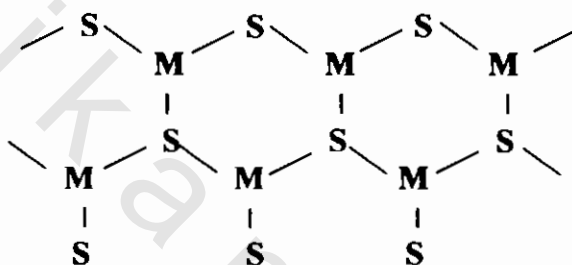
و  $\text{As}_4\text{S}_6$  مادة صلبة برتقالية اللون تتصهر فى درجة 307° وتغلى عند 565° م وتتحول إلى مادة سوداء عند درجة 267°م وعند تعرضها إلى الضوء (فى الهواء) تتحول إلى خليط من  $\text{As}_4\text{O}_6$  و  $\text{As}_4\text{S}_6$  ونظراً لاشتعاله ( $\text{As}_4\text{S}_4$ ) عند تسخينه مع  $\text{KNO}_3$  فإنه يستعمل فى الألعاب النارية .

ويستدل من دراسات الحيود الالكتروني بأن لكبريتيد الزرنيخ  $\text{As}_4\text{S}_4$  فى الحالة الغازية بنية تحتوى على ترتيب محور لشكل رباعى الأوجه لنرات الزرنيخ والموضح فى الشكل التالى وهو يحتوى على أربعة جسور كبريتينية وطوله رابطة  $\text{S} - \text{As}$  يساوى 2.23 Å وعلى رابطتين  $\text{As} - \text{As}$  بطول 2.49 Å ولو أن بنية  $\text{As}_4\text{S}_4$  فى الحالة الصلبة تكون مشابهة لبنية الحالة الغازية إلا أن الروابط  $\text{As} - \text{As}$  تكون أطول بقليل (1.54 Å) وهذه أطول من الرابطة نفسها فى جزيئة  $\text{As}_4$ .



ويكون الانتيمون والبيزموت أيضاً كبريتيدية منها  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  ,  $\text{Sb}_2\text{S}_5$  ,  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  ويمكن الحصول على كبريتيدات الانتيمون والبيزموت أما عن طريق الاتحاد المباشر بين العناصر أو بتربسيبها من محاليل الانتيمون الثلاثي والخماسي التكافؤ أو البيزموت الثلاثي التكافؤ بامرار  $\text{H}_2\text{S}$  فيها وتشابه هذه الكبريتيدات كبريتيدات الزرنيخ في تكوينها معقدات الثايو عند تفاعلها مع زيادة من أيون الكبريتيد .

وبنية  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  .  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  شبيهة ببنية  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  البوليمرية الشريطية الشكل والتي ترتبط فيها كل من ذرات  $\text{S}$  و  $\text{Sb}$  بثلاثة ذرات مغايرة كما في الشكل التالي :

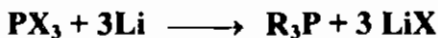
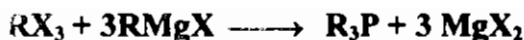


### المشتقات العضوية لعناصر مجموعة الفوسفور :-

يوجد عدد كبير من مركبات عناصر المجموعة الفوسفور العضوية وأكثرها شيوعاً هي مركبات الفوسفور العضوية التي استعملت بكثرة في تحضيرات معقدات العناصر الانتقالية باعتبارها مجاميع مانحة لزوج الإلكترونات المنفردة الذي تحمله ذرة الفوسفور. وأكثر هذه المركبات شيوعاً واستخداماً هي ثالث الكيلات الفوسفور  $\text{R}_3\text{P}$  وهاليدات الفوسفين المختلطة  $\text{R}_n\text{PH}_{3-n}$  ( $2,1=n$ ) والمشتقات الهيدروجينية ذات الصيغة العامة  $\text{R}_n\text{PX}_{3-n}$  ( $2,1=n$ )

وأحسن الطرق لتحضير مركبات الفوسفور العضوية هي عن طريقة تفاعل كاشف جرينيارد أو المركبات العضوية الفلزية الفعالة مثل الكيل الليثيوم  $\text{RLi}$  مع ثالث هاليدات الفوسفور كما في المعادلات الآتية :

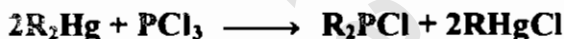
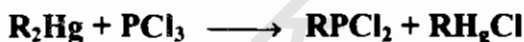




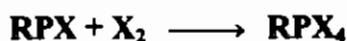
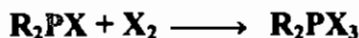
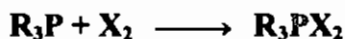
وكذلك يمكن تحضير مركبات الفوسفور العضوية من تسخين الفوسفور مع يوريدات الليكيل والزنك أويوريدات الليكيل والصوديوم أو الكحولات حيث يتفاعل يوريد الليكيل مع فوسفيد الفلز مكونا ثالث الليكيل الفوسفور  $R_2Hg$



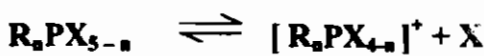
أما هاليديات الفوسفين المختلطة فيمكن تحضيرها من تفاعل ثلاثى كلوريد الفوسفور مع ثنائى الليكيل الزئبق كما يلى :



وتتفاعل ثلاثى الكيلات الفوسفين المختلطة مع العوامل المؤكسدة لتكون أكاسيد الفوسفين واوكسيد هاليديات الفوسفين المختلطة  $R_2POX$  ,  $ROPX_2$  ,  $R_2PO$  التوالى . وكذلك تتفاعل الكيلات الفوسفين مع الكبريت لتعطى مركبات الكبريت المقابلة  $R_3PS$  لمركبات الفوسفور العضوية وهاليديات الفوسفين المختلطة القابلة على إضافة جزئية واحدة من الهالوجينات لتعطى مركبات يكون فيها الفوسفور خماسى التناسق كما يلى :



ومن دراسة المعايير التوصيلية لهذه التفاعلات في مذيبات قطبية مثل مسيانيد  $\text{CH}_3\text{CN}$  أو النيتروبنزين  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$  تبين أن هذه المركبات أيونية ومحاليلها تحتوى على الايونات المبينة في تفاعل التأيين الاتى :

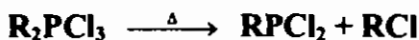
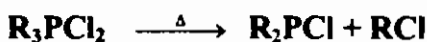


(  $n = 3, 2, 1$  ;  $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$  )

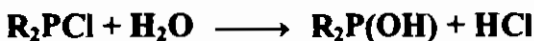
ولكى نوضح التفاعل العام اعلاه نعرف أن قيمة  $n$  تساوى 3 فتصبح معادلة التأيين عندئذ كالاتى :

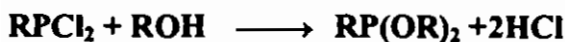
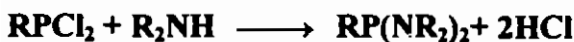
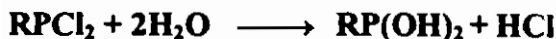
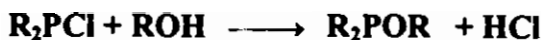


ويتبين من دراسة أطراف الاشعة فوق البنفسجية بالإضافة إلى ذلك بأن لمحاليل هذه المركبات فى المذيبات القطبية القابلة على إضافة جزئية أخرى من الهالوجين لتكون مركبات متأينة تحتوى على أيون الهاليد المتعدد . وأن الهاليدات الخماسية التكافؤ مثل  $\text{R}_3\text{PCl}_2$  ,  $\text{R}_2\text{PCl}_3$  غير مستقرة حرارياً وتنفد عند تسخينها كلوريد الاكليل كما يلي :



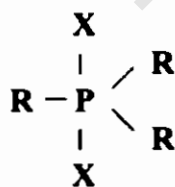
وتتفاعل الفوسفينات الأولية  $\text{RPH}_2$  مع العوامل المؤكسدة الضعيفة مكونة الحامض فى حين يودى تفاعلها مع العوامل المؤكسدة القوية إلى تكون حامض الفوسفونيك  $\text{RPO}(\text{OH})_2$  كما تتفاعل هاليدات الفوسفين مثل  $\text{R}_2\text{PCl}$  ,  $\text{R}_2\text{PCl}_2$  مع الماء والامينات والكحولات مكونة الاحماض المقابلة أو مشتقاتها كما فى المعادلات الاتية :



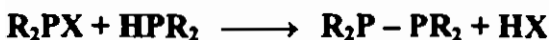


وهكذا نجد أن هذه المركبات حساسة جداً للماء والهواء لذا يجب حفظها دائماً في معزل عن الرطوبة والهواء وحتى عند تفاعلاتها .

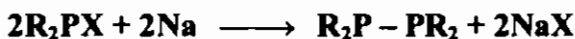
ولقد وجد أن بنية ثلاثى الكيلات الفوسفين وهاليداته شبيهة ببنية ثلاثى هاليد الفوسفور حيث تكون هرمية وبزاوية تتراوح بين 93-102° أما هاليدات الفوسفين لتي يكون فيها الفوسفور خماسى التكافؤ ذات الصيغة  $\text{R}_2\text{PX}$  فلها بنية ثنائية الهرم المثلى وفيها تشغل ذرات الهالوجين (الأعلى كهروسالبية من المجموعات الأخرى المرتبطة بالفوسفور) المواقع المحورية كما فى الشكل التالى وكما تكون الروابط المحورية  $\text{X-P}$  أطول من الروابط الاستوائية  $\text{R-P}$  وبالتالي تكون أقل طاقة ولا بد من الإشارة هنا إلى أن المواقع المحورية فى مثل هذه البنية دائماً تشغلها الذرات الأكثر كهروسالبية .



وتعرف للفوسفور مركبات عضوية أخرى طبيعة سلسلية تحتوى على روابط  $\text{P-P}$  وأبسطها هو المركب  $\text{R}_2\text{P-PR}_2$  وأبسط الطرق التى يمكن أن تحضر بها هذه المركبات السلسلية موضحة فى المعادلة الآتية :

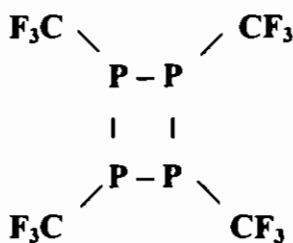


ويمكن تحضيرها أيضا باستعمال تفاعل فورترز وذلك من تفاعل فلز الصوديوم مع الكيل الفوسفين احادي الهالوجين كما في التفاعل .

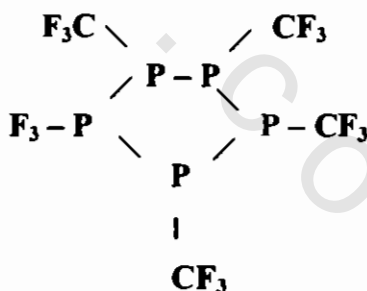


وتشابه هذه المركبات في خواصها المركبات  $R_3P$  إلى حد ما. فمثلا عند تفاعلها مع الكبريت تتكون الكبريتيدات  $R_2P(S)P(S)R_2$  ويعتقد أيضا إنها عند الاكسدة المعتدلة قد تتكون  $R_3PR_2P(O)P(O)P_2$  ولكن في الغالب تؤدي الاكسدة إلى انكسار الرابطة ويؤدي تسخينها مع الهالوجينات إلى كسر الرابطة  $P-P$  وتكوين  $R_2PX$  وبالإضافة إلى كل ذلك فإن المركبات ذات الصيغة  $R_2P-(CH_2)_n-PR_2$  معروفة وأيضا ومستعملة بكثرة كلجيندات عند تحضير معقدات العناصر الانتقالية .

ويتكون من تفاعل فلز الزنق مع المركب  $CF_3PI_2$  مركبات بوليميرية ذات الصيغة العامة  $(CF_3P)_n$  ولقد تم فعلاً استخلاص رباعي البلمرة ( التترامر )  $(CF_3P)_4$  وخماسي البلمرة ( البنتامر )  $(CF_3P)_5$  بالإضافة إلى ثلاثي البلمرة ( الترايمر )  $(CF_3P)_3$  ولقد تم اقتراح البنيتين الموضحتين في الشكلين التاليين (أ و ب) للمركبين  $(CF_3P)_4$   $(CF_3P)_4$  على التوالي :

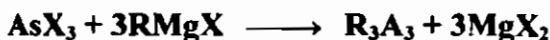


( ب )



( ا )

وتعرف للزرنيخ مركبات عضوية شبيهة بمركبات الفسفور العضوية يظهر فيها الزرنيخ حالة التكافؤ الثلاثية والخماسية . ويمكن الحصول على مركبات ثلاثى الكيلات الزرنيخ ومشتقاته من تفاعل ثلاثى هاليد الزرنيخ مع كاشف جرينيارد كما فى حالة الفوسفينات كما يلي :

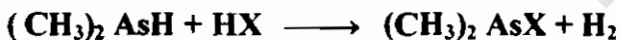


وكذلك من تفاعل زرنيخيد الصوديوم مع يوريد الالكيل :

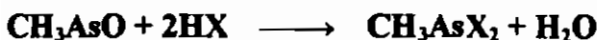


ويشابه ثلاثى الكيل الزرنيخ فى تفاعلاته ثلاثى الكيل الفوسفور فهو مثلاً سريع التأكسد فى الهواء وهو يتفاعل مع جزئية واحدة من الهالوجينات مكونا  $\text{R}_3\text{AsX}_2$  ومع جزيتين مكونا  $\text{R}_3\text{AsX}_3$  وكذلك يتحلل فى الماء مكونا الاحماض المقابلة وتستخدم مركبات الزرنيخ العضوية من النوع  $\text{R}_3\text{As}$  بكثرة كالجاندات فى تحضير معقدات العناصر الانتقالية باعتبارها قواعد لويس التى لها القابلية على منح زوج الالكترونات المنفردة التى تحملها ذرة الزرنيخ كما يلي :

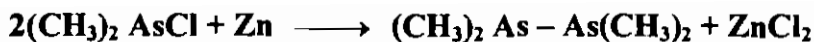
ويتفاعل ثنائى مثيل الزرنيخ  $(\text{CH}_3)_2\text{AsH}$  مع هاليد الهيدروجين مكونا هاليد ثنائى مثيل الزرنيخ.



فى حين يتفاعل اكسيد الزرنيخ  $\text{CH}_3\text{AsO}$  مع هاليد الهيدروجين مكونا مثيل ثنائى كلوريد الزرنيخ كما يلي :

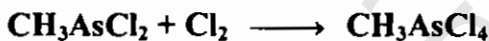


ومن تفاعل مثيل كلوريد الزرنيخ مع الزنك يتكون مركب يعرف باسم كاكوديل :

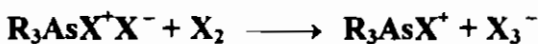
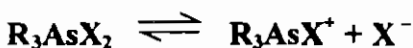


وتعرف للزرنيخ أيضا مركبات  $\text{R}_2\text{As}(\text{CH}_2)_n\text{AsR}_2$  وتستخدم بكثرة في تحضير المركبات العضوية الفلزية وخاصة فلزات العناصر الانتقالية .

وتحضير مركبات الزرنيخ العضوية الخماسية التتاسق من تفاعل ثلاثي الكيلانة مع الهالوجينات . وكيمياء هذه المركبات تشبه إلى درجة كبيرة كيمياء مثيلاتها من الفوسفور فمثلا عند تفاعل ثلاثي مثيل الزرنيخ أو ثنائي مثيل كلوريد الزرنيخ أو مثيل ثاني كلوريد الزرنيخ مع جزئية واحدة من الكلور تتكون المركبات الموضحة في المعادلة التالية :



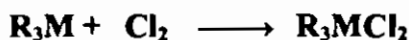
وجميع هذه المركبات تسلك سلوكاً أيونياً في المذيبات القطبية مكونة أيون الارسونيوم الموجب ( $\text{R}_3\text{AsX}^+$ ) وأيون الهاليد السالب الذي بإمكانه إضافة جزئية أخرى من الهالوجين لتكوين أنيون الهاليد المتعدد



وتكون هذه المركبات سريعة التحلل في الماء والتأكسد في الهواء لذلك يجب حفظها. كما هو الحال في مركبات الفوسفور ، في معزل عن الرطوبة والهواء ومركبات الزرنيخ العضوية ومشتقاته الهالوجينية نفس بنية مركبات الفوسفور العضوية.

obeikandi.com

وتستطيع ثلاثى الكيلات الانتيمون والبيزموت اضافة جزيئة واحدة من الكلور  
مكونة الكلوريدات .



ويشابه هذا التفاعل تفاعلات ثلاثى الكيلات الفوسفور والزرنيخ مع الهالوجينات  
والتفاعلات الآتية أيضاً معروفة



تعرف لهذين الفلزين **Bi** . **Sb** مركبات عضوية من ذوات الصيغة  $R_3M$   
حيث  $R$  هى  $CH_3 - C_6H_5$  ويكون المركب  $(C_6H_5)_3Bi$  اكثر ثباتا من بقية خماسى  
الالكيلات .