

بعض المذيبات الجزيئية

Some molecular solvents

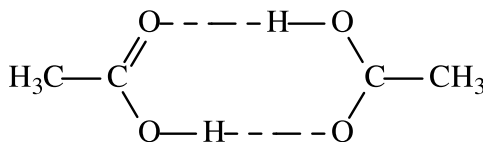
نُوقِشت في هذا الفصل الكيمياء لعدد من المذيبات الجزيئية الإلكترونية. اشتمل هذا الفصل على السوائل فوق الحرجة، التي - على الرغم من أنها ليست سوائل بنحو صارم - تشترك في العديد من خواص السوائل الجزيئية.

(٣, ١) حامض الخليك

Acetic acid

حامض الخليك (حامض الإيثانويك) سائل يشبه الماء إلى حد كبير. له ثابت ثنائي الكهربية، ϵ_r ، مقداره ٦,٢، وحامض الخليك مذيب أقل قطبية بكثير من الماء ($\epsilon_r = ٧٨,٣$).

يُعد حامض الخليك، (٣, ١)، من المركبات مزدوجة الصيغة الجزيئية لقسم كبير من السوائل. يغلي حامض الخليك عند نفس درجة الحرارة التي يغلي عندها تقريبا الجزيئات المشابهة له في الحجم مثل الأوكتان.



(٣, ١)

حقائق رئيسية

117.9°C	نقطة الغليان (bp)	16.7°C	نقطة الانصهار (mp)
1.3719	معامل الانكسار (n_D)	6.15	ثابت ثنائي الكهربية (ϵ_r)
$5.8 \times 10^{-9} \text{ S cm}^{-1}$	التوصيل النوعي (K)	1.68 D	العزم ثنائي القطب (μ)
20	العدد المانح (DN)	$1.314 \times 10^{-3} \text{ Pa s}$ (15°C)	اللزوجة (η)
0.82	المتغير المتعادل (E_r^N)	52.9	العدد المستقبل (AN)
14.45	اللوغاريتم السالب لثابت تفاعلات انتقال البروتون الآلية (pK_{auto})		

إن ذوبانية المركبات الأيونية في حامض الخليك أعلى من المتوقعة لثوابت ثنائي الكهربية. والسبب في ذلك أن أحاديات (مونومرات) حامض الخليك تستطيع أن تتذوب مع الكاتيونات، وتكون الروابط الهيدروجينية مع الأنيونات المناسبة. وهكذا، فإن الكلوريدات مثل كلوريد الكالسيوم CaCl_2 وكلوريد الحارصين ZnCl_2 قابلة للذوبان تماما، مثل النترات والخلات المقابلة. الكلوريدات أحادية التكافؤ والنترات والخلات أقل ذوبانا. وبعض المركبات مثل كلوريد الفضة AgCl وكربونات الكالسيوم CaCO_3 ، التي لا تذوب في الماء، ولا تذوب في حامض الخليك، وكذلك العديد من الكبريتات.

من الصعب أكسدة حامض الخليك، ومن ثم فإنه مذيب جيد لدراسة عمليات الأكسدة مع عوامل مؤكسدة قوية مثل رباعي خلات الرصاص، خلات الكوبالت الثلاثي وثاني أكسيد الكلور. إنها تُستخدم تجاريا كمذيبات للأكسدة الآلية للبارا-زايلين إلى حامض التيرفيثاليك، المحفزة بأيونات الكوبالت الثلاثي والبروميدي. وتعني مقاومتها للأكسدة أنها مذيب مفيد أيضا لدراسة تفاعلات الهالوجينات والهالوجينات البينية مثل الكلور Cl_2 والبروم Br_2 والكلورويودييد ICI ، واستخدم كذلك في توضيح ميكانيكيات تفاعل لهجنة أريل الهيدروكربونات.

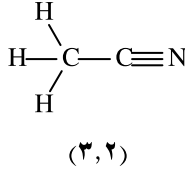
يعمل حامض البيركلوريك وخلات الصوديوم كحامض قوي وقاعدة قوية، على التوالي، في حامض الخليك. ومع ثابت ثنائي الكهربية المنخفض لحامض

الخليك ، فإن تلك الأحماض والقواعد القوية موجودة بقدر كبير كأزواج أيونية $[H_2OAc]^+[ClO_4]^-$ و Na^+OAc^- (انظر القسم ١,٧). في محلول تركيزه 0.1 M ، يوجد فقط حوالي 0.1% كأيونات حرة. كما أوضحنا في القسم (٢, ١) ، فإن حامض الخليك قادر على التفريق بين الأحماض التي تكون قوية في الماء. كما في المذيب الحمضي فإن القواعد التي تكون ضعيفة في الماء تُصبح أقوى. وهكذا ، فإن القواعد الضعيفة مثل ثنائي فينيل أمين يمكن معايرتها مع حامض البيركلوريك في حامض الخليك. يتذاب حامض الخليك بسهولة مع كل من المركبات الأيونية والجزيئية. حقا ، ويبدو أن إزالة الآثار النهائية للمذيب من المركب المشدّد في حامض الخليك معقّد للغاية ، والعديد من الأشكال البنائية البلورية المحتوية على حامض الخليك المتذاب المقيدة من الاستخدام في التشييد مدونة.

(٣, ٢) الأسيتونيتريل

Acetonitrile

الأسيتونيتريل ، (٣, ٢) ، مذيب ثنائي القطبية شائع ويشترك في العديد من الخصائص المرغوبة. له ثابت ثنائي الكهربية عالي ($\epsilon_r = 37,5$) التي تضعه ناحية النهاية الأقل قطبية للمذيبات الإلكترونية. إنه مذيب إلكتروليتي معتدل وسوف يذوب في العديد من المركبات الأيونية. له قوة مانحة *Donor power* بسيطة ($DN = 1,14$) ، مع نيتروجين أقل قاعدية من أي أنواع أخرى تحتوي على النيتروجين. ولكونه مذيب مانح أكثر يسرا من الماء فإنه جيد خاصة عند الكاتيونات اليسرة المتذابة مثل النحاس الأحادي Cu^+ والفضة Ag^+ والزئبق الثنائي Hg^{2+} . ويعني يسره أيضا أنه يعمل على تذاب الأيونات القابلة للقطبية مثل اليوديد I^- والثيوسيانات SCN^- ورباعي فينيل البورون BPh_4^- . ويوضح الجدول رقم (١,٣) تلك التأثيرات.



حقائق رئيسية

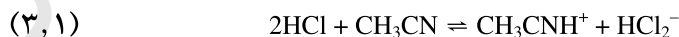
81.6°C	نقطة الغليان (bp)	-43.8°C	نقطة الانصهار (mp)
1.3444	معامل الانكسار (n _D)	35.9	ثابت ثنائي الكهربية (ε _r)
0.341	اللزوجة (η)	3.44 D	العزم ثنائي القطب (μ)
18.9	العدد المستقل (AN)	14.1	العدد المانح (DN)
		0.47	المتغير المتعادل (E _r ^N)
>33	اللوغاريتم السالب لثابت تفاعلات انتقال البروتون الآلية (pK _{auto})		

الجدول رقم (٣, ١). الذوبانية في الأسيتونيتريل

الذوبانية (جرام لكل مائة جرام أسيتونيتريل)	المركب
0.14	LiCl
8.8	LiBr
154	LiI
0.0024	KF
0.0024	KCl
0.24	KBr
2.1	KI

يُعد الأسيتونيتريل مذيباً متردداً (ذو خصائص حمضية وقلوية) غير ذاتي التآين. إنه كاره للبروتونات وغير مؤد للبروتونات ولا يعمل كمانح للرابطة الهيدروجينية. ومن ثم، يتداوب بقلّة مع الأنيونات المستقبلة للرابطة الهيدروجينية مثل الفلوريد F⁻ والأوكسوأنيونات. ويُعد حامض البيركلوريك في الأسيتونيتريل أكثر حمضية منه في الماء، بينما القواعد القوية في الأسيتونيتريل تكون أكثر قاعدية في الماء. مداه في pH المؤثر (الشكل رقم ١, ٢) أكثر من ٣٣، عندما تذوب الأحماض الهالوجينية مثل حامض

الهيدروكلوريك HCl في الأسيتونيتريل ، فإنه يكتسب بروتون ويتحول إلى CH_3CNH^+ . ومع ذلك ، يتذاب أنيون الهاليد بفضالة بالحامض الهالوجيني غير المتفكك (المعادلة رقم ١, ٣).



هذا الثبات لأنيون المذاب بواسطة المذاب غير المتفكك يسمى الاقتران المتجانس

.homoconjugation

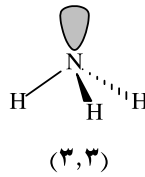
يُعد الأسيتونيتريل مذيب كهروكيميائي جيد ، كما أنه يصعب اختزاله وأكسدته. جهود الأكسدة والاختزال مشابهة لقيمها في الماء. بينما أملاح فلزات المجموعتين الأولى والثانية لا نستطيع اختزالها إلى الفلزات ، فإن كلوريد النحاس الأحادي CuCl ونترات الفضة AgNO_3 ويوريد المنجنيز MnI_2 وكلوريد الكوبالت CoCl_2 وبروميد النيكل NiBr_2 وكلوريد الكادميوم CdCl_2 وكلوريد القصدير الثنائي SnCl_2 وكلوريد الزرنيخ AsCl_3 وكلوريد الأنتمون SbCl_3 جميعها يمكن اختزالها إلى الفلزات في الأسيتونيتريل. إنه يستخدم بتوسع كمذيب للكيمياء التحليلية مثل الجهدية الحلقية *cyclic voltammerty* وتُضاف الذوبانية المتأهبة للإلكتروليجات الداعمة مثل أملاح رباعي ألكيل الأمونيوم إلى جاذبيته. إنه يرتبط بسرعة ويضعف كل من الجزئيات القطبية والمركبات الأيونية معطيا مركبات متداوبة. وهناك العديد من الأشكال البنائية البلورية المدونة للأسيتونيتريل المتذاب للمركبات المحضرة في المذيب.

(٣, ٣) النشادر

Ammonia

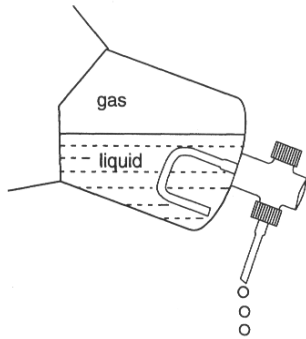
تغلي النشادر، (٣, ٣)، عند -33°C وعند الضغط الجوي. وتعني الحرارة الكامنة للتبخير المرتفعة ($\Delta H_v = 23.3 \text{ kJ mol}^{-1}$) أنه يمكن حملها بسهولة في دوارق ديور

Dewar flasks قريبا من نقطة غليانها في خزانة الغازات. يمكن بسهولة الحصول على السائل بواسطة أسطوانات تحويل النشادر (انظر الشكل رقم ٣, ١)، وعلى الرغم من أن سائل النشادر المتحصّل عليه بهذه الطريقة، من المحتمل أن يحتوي على شوائب (على سبيل المثال، أملاح الحديد من الإناء). يمكن الحصول على سائل النشادر الأنقى بتكاثف بخار النشادر من الأسطوانة.

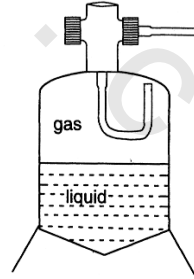


حقائق رئيسية

-33.5°C	نقطة الغليان (bp)	-77.7°C	نقطة الانصهار (mp)
1.325 (16°C)	معامل الانكسار (n_D)	23.9	ثابت ثنائي الكهربية (ϵ_r)
0.25×10^{-3} Pa s (-33°C)	اللزوجة (η)	1.82 D	العزم ثنائي القطب (μ)
		-50	العدد المانح (DN)
33 (-33°C)	اللوغاريتم السالب لثابت تفاعلات انتقال البروتون الآلية (pK_{auto})		



(ب)

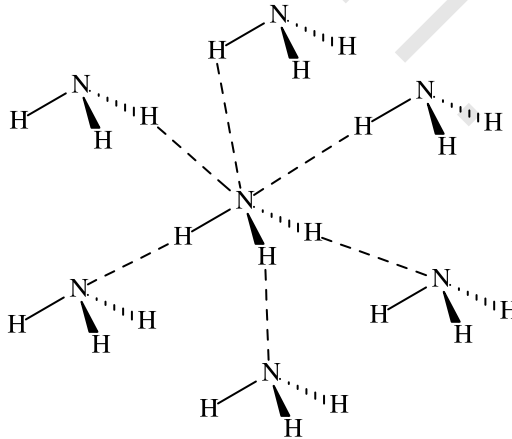


(أ)

الشكل رقم (٣, ١). سائل النشادر من الأسطوانة.

(أ) وضع التخزين. (ب) وضع التسليم.

تحت الضغط، يمكن استخدام سائل النشادر عند درجة حرارة الغرفة. عند صفر° م يكون ضغطها البخاري ٤ جوي، بينما عند ٢٠° م يكون ٨ جوي، كلاهما ضغط بسيط لحملها. والنشادر تشبه الماء إلى حد بعيد في الروابط الهيدروجينية، ولكن الروابط الهيدروجينية تجاه النيتروجين أضعف منها تجاه الأكسجين. النشادر أقل قطبية من الماء، كما تبدو من خواصها الفيزيائية ($\epsilon_r = 23,9$ عند نقطة الغليان). كيميائياً، إنها مذيب مانح جيد ($DN = 50$) وتتكون أمينات الفلزات الانتقالية بسهولة في سائل النشادر. إنها تتكون حتى في المحاليل المائية للنشادر حيث أن تركيز الماء H_2O أكبر بعدة مرات من النشادر NH_3 . نصف النماذج الحالية للنشادر السائلة أنها تتكون من وحدات محتوية على سبع جزيئات نشادر، مشابهة لتلك الموجودة في النشادر الصلبة. في النشادر الصلبة، كل ذرة نيتروجين محاطة بأقرب ست ذرات نيتروجين مجاورة لها، مع شكل بنائي مرتبط معاً بطريقة متماثلة، روابط هيدروجينية غير خطية (الشكل رقم ٣,٢). كل ذرة هيدروجين مرتبطة تساهمياً بذرة نيتروجين واحدة وذرة الهيدروجين مرتبطة بالأخرى.



الشكل رقم (٣,٢). مخطط تمثيلي للنشادر الصلبة، موضحاً أن كل ذرة هيدروجين مرتبطة تساهمياً بثلاث ذرات هيدروجين أخرى على جزيئات النشادر الملاصقة (المجاورة).

إن الذوبان في سائل النشادر مفضل للمركبات الجزيئية غير القطبية، والمركبات غير العضوية حيث يمكن أن يتكون الأمين. بعض قيم الذوبانية النموذجية في سائل النشادر موضحة في الجدولين رقم (٣,١) ورقم (٣,٤). وتشمل المركبات العضوية القابلة للذوبان الألدهيدات منخفضة الكتلة المولية النسبية *relative molar mass* (RMM)، والكي-tonات والأميدات والأمينات والكحولات. الأحماض الكربوكسيلية منخفضة الكتلة المولية النسبية والإيميدات والفينولات، والتي لها بروتونات حمضية، تذوب في تفاعلها لتعطي أملاح النشادر الملائمة. ويُعد كلٌّ من التجاذب ثنائي القطب والروابط الهيدروجينية بين المذاب والمذيب من العوامل الهامة.

من المفيد أن نأخذ في الاعتبار عائلة المركبات المبنية على النشادر مقارنة مع تلك المبنية على الماء H_2O . أيون N^{3-} في نظام النشادر تكافئ O^{2-} في الماء، والأيون NH_2^{-} تكافئ OH^{-} (انظر الجدول رقم ٣,٣).

الجدول رقم (٣,٢). مركبات عضوية نموذجية قابلة للذوبان/قبالة للامتزاج في سائل النشادر.

C_2H_5CHO	CH_3CONH_2	CH_3COCH_3
C_2H_5OH	CH_3NH_2	$(CH_3)_3N$
C_3H_5N	$C_2H_5OC_2H_5$	

الجدول رقم (٣,٣). المركبات المبنية على النشادر، NH_3 ، مقارنة مع تلك المبنية على الماء، H_2O .

المركبات المبنية على الماء	المركبات المبنية على النشادر
H_2O	NH_3
$NaOH$	$NaNH_2$
$[H_3O]^+[ClO_4]^-$	$[NH_4]^+[ClO_4]^-$
Cl_2O	NCl_3
Li_2O	LiN_3
H_2O_2	$N_2H_4 (H_2NNH_2)$
$R-O-R$	R_3N
ROH	RNH_2
$R-\overset{O}{\parallel}C-NH_2$	$R-\overset{O}{\parallel}C-OH$

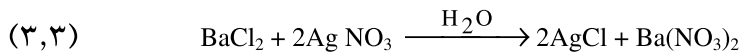
الجدول رقم (٤, ٣). الذوبانية في سائل النشادر.

الماء (٢٥°م) (الذوبانية mol/kg)	سائل النشادر (صفر°م) (الذوبانية mol/kg)	المركب
10 ⁻⁵	0.02	AgCl
3.5	0.00057	BaBr ₂
10.8	0.36	LiCl
6.2	0.48	NaCl
تفكك	0.036	NaNH ₂
8.5	36	NH ₄ NO ₃

إن الغالبية العظمى من الأملاح المحتوية على أنيونات أكسجينية عالية مثل الكبريتات SO_4^{2-} والفوسفات PO_4^{3-} والكربونات CO_3^{2-} ، لا تذوب في الماء فعليا، وكذلك العديد من الأكاسيد والهيدروكسيدات. وتعزز الكاتيونات أحادية السالبة مثل النترات NO_3^- والبيركلورات ClO_4^- الذوبانية أكثر. عموما، وعلى الرغم من أن الكاتيونات أقل تذاوبا بواسطة النشادر عن الماء، إلا أن الكاتيونات التي لها كثافة شحنة عالية، مثل أيون الليثيوم Li^+ والمغنيسيوم Mg^{2+} ، تتذاب جيدا. وتميل الأملاح المحتوية على أنيونات قابلة للاستقطاب، مثل يوديد الصوديوم NaI ويوديد البوتاسيوم KI، إلى القابلية للذوبان. وتذوب الأملاح لتعطي محاليل محتوية على أزواج أيونية بدلا من الأيونات المنفصلة. ووجد أن الفروق في الذوبانية بين الماء وسائل النشادر مميّنة بتكوين كلوريد الباريوم غير الذائب من كلوريد الفضة ونترات الباريوم الذائبين (المعادلة رقم ٢, ٣).



وفي الماء يحدث التفاعل العكسي (المعادلة رقم ٣, ٣).



ويمكن جعل سائل النشادر قاعدي جدا. فمحلول تركيزه 1 M من أميد الصوديوم، NaNH_2 ، في سائل النشادر، قيمة pH له حوالي ٣٥ مقارنة مع تدرج pH للماء. مثل هذه المحاليل القاعدية (انظر القسم ١, ٢) مقاومة للاختزال بفلزات المجموعة الأولى، وبالتالي فإنها مفيدة جدا كأوساط لاختزال فلزات المجموعة الأولى.

(٣, ٣, ١) الفلزات في سائل النشادر Metals in liquid ammonia

عندما تُضاف فلزات المجموعة الأولى، الصوديوم على سبيل المثال، إلى سائل النشادر فإنها تذوب بدون تفاعل عنيف مثلما يحدث مع الماء. ومع كميات صغيرة من الفلز، فإن المحاليل المتكونة يكون لونها أزرق غامق، بسبب امتصاص الضوء الأحمر بواسطة آخر الطول الموجي القصير للحزمة العريضة الكثيفة في منطقة الأشعة تحت الحمراء، بنهاية عظمى عند $\lambda = 1500 \text{ nm}$ (6700 cm^{-1}). ولا يعتمد امتصاص الطيف على الفلز، مؤكداً أنه بواسطة أنواع مشتركة. يتم أكسدة الفلز بفعالية عن طريق فقد إلكترون (المعادلة رقم ٤, ٣).

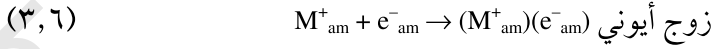


ويتذوب الإلكترون المنطلق بواسطة النشادر (المعادلة رقم ٥, ٣) ويكون المسئول عن اللون الأزرق.



إن محاليل الفلز-النشادر موصلة جيدة الكهرباء. عند جميع التراكيز تكون التوصيلية المولية أكبر من الموجودة لأي إلكترونات معروفة آخر في أي مذيب. الإلكترون مشترك بين عدد من جزيئات المذيب في حالتها المستقرة. توصيل الإلكترون النشادري في بعض الأحيان ثلاثة أضعاف أيون الهيدرونيوم في الماء. ويُفقد الإلكترون الشكل البنائي للمذيب، ويُعتقد أن الإلكترونات تكمن في تجاويف المذيب، نصف قطرها 3.2-3.4 Å.

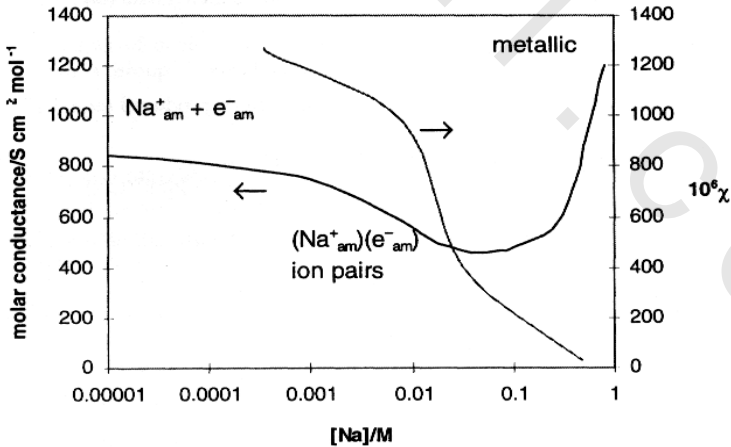
إذا أضيف المزيد من الفلز إلى المحلول فإن التوصيل المولاري يقل أولاً (بسبب تجميع الأيون) (المعادلة رقم ٦, ٣) ولكنه يزداد بسرعة.



وفي نفس الوقت يُصبح المحلول فلزياً في مظهره، اللون الأزرق الغامق يعطي الطريق ليصبح اللون فلزياً برونزياً مفاهيم التوصيلية الموجودة في الفلزات، مع معامل درجة الحرارة السالب المميز للفلزات الموصلة. المحاليل الزرقاء الغامقة باراً مغناطيسية، مع قابلية مغناطيسية مدعمة لوجود الإلكترونات النشارية غير المزدوجة (المنفردة). كلما ازداد تركيز الفلز، قلت القابلية المولية، ولهذا يحدث الازدواج المغزلي (المعادلة رقم ٧, ٣).



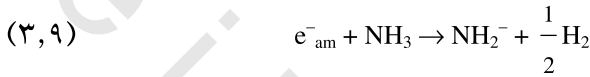
سوف تكوّن الإلكترونات مضاعفة الشحنة، مغزلية الازدواج أزواجاً أيونية بسهولة (المعادلة رقم ٨, ٣) تعزيزاً لاختزال التوصيلية المولية في منطقة التركيز حيث تقل القابلية المولية.



الشكل رقم (٣, ٣). التوصيلية والخواص المغناطيسية للصدويوم في سائل النشار.

عند إضافة فلز آخر من المجموعة الأولى للنشادر السائلة، تتكون أنظمة ثنائية الطور. البرونز الأقل كثافة، الطور الفلزي الطافي على قمة اللون الأزرق، هو الطور الأكبر كثافة (ولكنه الأقل تركيزاً في الفلز). إذا بُحِّرت النشادر من تلك المحاليل، يمكن استعادة الفلز.

محاليل الصوديوم في سائل النشادر شبه مستقرة. المعادلة رقم (٣، ٩).



إنها تحفز بمركبات الفلزات الانتقالية عالية السطح، وعلى وجه الخصوص الصدا، (ومن ثم تحتاج إلى العناية بسائل النشادر من أسطوانات الحديد)، وبواسطة البلاتين الأسود أيضاً.

بينما جذب الصوديوم في سائل النشادر الاهتمام الأكبر، فإن فلزات المجموعة الأولى الأخرى وفلزات المجموعة الثانية (ما عدا البريليوم)، تتصرف بطريقة مشابهة مثل الأيوروبيوم واليتريوم.

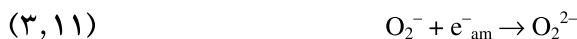
(٣، ٣، ٢) Reactions of ammoniated electrons النشادرية الإلكترونية

تُعد المحاليل ذات اللون الأزرق الغامق والمحتوية على إلكترونات نشادرية من العوامل المختزلة الممتازة، والموجودة في محلول قاعدي قوي.

ومن أبسط التفاعلات اختزال الأنواع المنفردة. وهكذا يمكن اختزال الأكسجين الثنائي، O_2 ، على مرحلتين، الأولى إلى فوق الأكسيد (المعادلة رقم (٣، ١٠).



ثم إلى فوق الأكسيد (المعادلة رقم (٣، ١١).

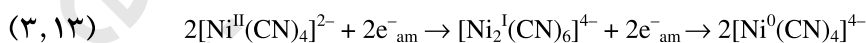


تختزل الإلكترونات النشادرية البرمنجنات إلى المنجنات (المعادلة رقم ٣, ١٢).



كما يمكن إنتاج حالات الأكسدة غير العادية للفلزات الانتقالية (المعادلة رقم

(٣, ١٣).



كما يمكن اختزال المركبات التي تحتوي على روابط بين الفلز والفلز النووي

المتجانس (المعادلتان رقم ٣, ١٤ ورقم ٣, ١٥).



تتفاعل هاليدات الألكيل والأريل بسهولة. المرحلة الأولى اختزالها إلى جذر

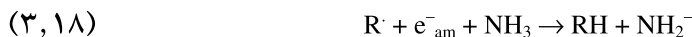
(المعادلة رقم ٣, ١٦).



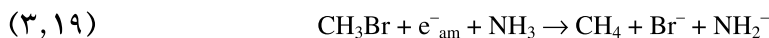
وهذا الجذر إما أن يزدوج (المعادلة رقم ٣, ١٧).



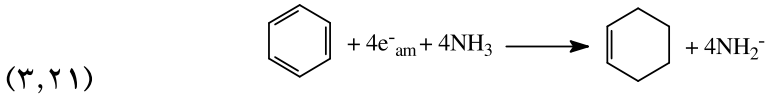
أو يُختزل ويتفاعل مع المذيب (المعادلة رقم ٣, ١٨).



هذان مثالان يوضحان هذين المسارين (المعادلتان رقم ٣, ١٩ ورقم ٣, ٢٠).

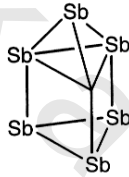


سوف تُختزل الإلكترونات النشادرية الروابط المضاعفة (المعادلة رقم ٣, ٢١).

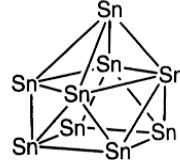


مثل هذه الاختزالات بواسطة الصوديوم في سائل النشادر تسمى اختزالات بيرش *Birch reductions*.

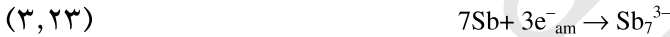
تختزل العناصر من المجموعات ١٤ حتى ١٦ بالإلكترونات النشادرية لتكوين أنيونات عديدة الأنوية، على سبيل المثال، (٣, ٤) و (٣, ٥)، والمعروفة بأيونات زيتل *Zintl ions* نسبة إلى مكتشفها (المعادلتان رقم ٣, ٢٢ ورقم ٣, ٢٣).



(٣, ٥)



(٣, ٤)



يمكن الآن التأكد من الأشكال البنائية لمثل هذه الأيونات ببلورتهم مع كاتيون فلز من المجموعة الأولى معقد بواسطة ليجاند كريبتات *cryptate* حلقي ضخم.

(٣, ٣, ٣) الإلكتريدات والألكاليدات *Electrides and alkalides*

تذوب الفلزات القاعدية في بعض الأمينات (مثل: ثنائي ميثيل أمين أو إيثيل ثنائي الأمين) وبعض الإثيرات (مثل: رباعي هيدروفيوران) بثوابت ثنائي الكهربية أقل من ١٠ لتكوين محاليل لونها أزرق غامق مختلفة الثبات. درجة ذوبان الفلزات أقل بكثير في سائل النشادر، وعموماً، تزداد مع العدد الذري. في تلك المذيبات، الخطوة الأولى هي إنتاج الإلكترونات المتداوية (المعادلة رقم ٣, ٢٤).



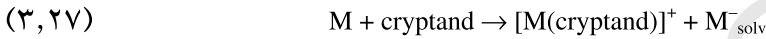
إن سلوك فلزات المجموعة الأولى في النشادر ليس مثل سلوكها في الأمينات والإثيرات. ويتداوب سائل النشادر جيدا مع كل من كاتيونات M^+ والإلكترونات وبالتالي لا يحدث تفاعل. يمكن أن تنتج مذيبات الأمين والإثير ذرة فلزية تؤدي إلى ألكاليد M^- (المعادلة رقم ٣, ٢٥).



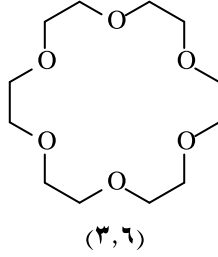
التوازن رقم (٣, ٢٦) ملحوظ وتعكس خواص المحاليل مخلوط الأنواع M^-_{solv} و M^+_{solv} و e^-_{solv} .



سوف تكون الأنيونات، M^-_{solv} ، دايا مغناطيسية (مدار s ممتلئ)، ومع تكوين M^-_{solv} سوف تقل صفة البارامغناطيسية للمحلول. المحاليل المحتوية على الألكاليدات لها درجة توصيل أقل بكثير من تلك المحتوية على الإلكترونات المتناوبة بسبب تكوين الأزواج الإلكترونية $(M^+_{\text{solv}})(M^-_{\text{solv}})$. وللأهمية الكبيرة في فهم ذلك يتم إضافة ليجاند كريبتاند cryptand عديد السن للمحلول المحتوي على الألكاليدات. في حالة إضافة بنسبة مولية 2:1 للفلز إلى الليجاند فإن الكريبتاند يثبت الكاتيون (المعادلة رقم ٣, ٢٧).



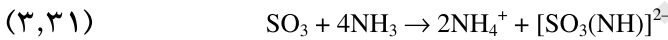
حيث $M = K$ والكريبتاند = ١٨-تاج-٦، (٣, ٦)، ويمكن أن تنمو بلورات الألكاليد $[M(\text{cryptand})]^+ M^-$ ، ويُظهر الشكل البنائي البلوري أن الكاتيونات الضخمة مغلقة تماما تقريبا، مع الأنيونات M^- في الثقوب ثمانية السطوح. ومع زيادة ليجاند الكريبتاند، تتعقد جميع الأيونات M^+ ، وينتج الإلكتريد $electride$ ، $[M(\text{cryptand})]^+ e^-_{\text{solv}}$. تم عمل أمثلة من هذه البلورات وأظهرت أن الكاتيونات الضخمة تحتوي على إلكترونات في داخل التجايف التي بينها.



(٣, ٣, ٤) تفاعلات الأحماض والقواعد في سائل النشادر

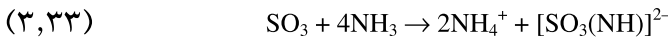
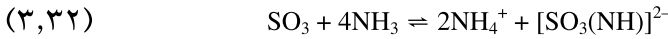
Acid-base reactions in liquid ammonia

كما شاهدنا في الفصل الثاني، أن أي نوع من الأنواع التي تذوب في سائل النشادر لإنتاج بروتون نشادري (أيون الأمونيوم) سوف تتصرف كأنها حامض، مثل هذه المركبات سوف يكون مداها يمتد من أملاح الأمونيوم (المعادلة رقم ٣,٢٨) إلى أحماض قوية تقليدية مثل حامض البيركلوريك HClO_4 وهاليدات الهيدروجين، HX (المعادلتان ٣,٢٩ و ٣,٣٠) وأكاسيد حامضية مثل ثالث أكسيد الكبريت SO_3 (المعادلة رقم ٣,٣١).



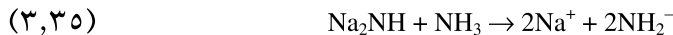
الكاتيونات النشادرية (المعادلة رقم ٣,٣٢) والأنيونات مثل السلفامات (المعادلة

رقم ٣,٣٣) تعمل أيضا كأحماض.



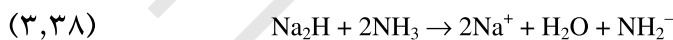
تعطي القواعد أيون الأميد. يتراوح مداها من أميدات فلزات المجموعة الأولى

والإيميدات والنيتريدات (المعادلات من رقم ٣,٣٤ إلى رقم ٣,٣٦)،



إلى الكثير من المواد التي تكون قواعد في الماء (المعادلتان رقم ٣,٣٧ ورقم

(٣,٣٨).



يمكن معادلة أي من الأحماض مع قاعدة ليعطي الملح والمذيب (المعادلتان رقم

٣,٣٩ ورقم ٣,٤٠).



تفاعلات الأحماض والقواعد، مثل تعادل كلوريد النشادر مع أميد البوتاسيوم

(المعادلة رقم ٣,٣٩)، متبوعا بقياسات التوصيل، بواسطة الجهد (باستخدام أقطاب

pH)، أو باستخدام دليل حامض-قاعدة مثل الفينولفيثالين.

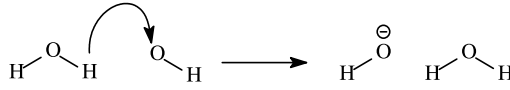
في سائل النشادر، فإن الأيونين NH_4^+ و NH_2^- هما المسئولان عن الحامضية

والقاعدية لهما حركات (أو تذبذبات) مشابهة للكاتيونات والأيونات، كاتيونات

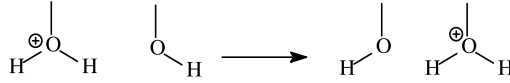
المجموعة الأولى وأنيونات الهاليد، على التوالي. وهذا مخالف لكل من H_3O^+ و OH^- في

الماء اللذان لهما حركة (أو اهتزاز) أكبر بكثير من الأيونات الأخرى، مثل التوصيل

الذي يسببه تحولات البروتون (شكل رقم ٣,٤) وليس بحركة الأنيون/الكاتيون.



هجرة OH^- بانتقال بروتون



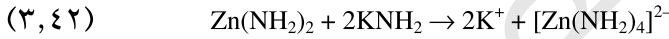
هجرة H_3O^+ بانتقال بروتون

الشكل رقم (٣، ٤). حركة OH^- و H_3O^+ في الماء بانتقال البروتون أسرع بكثير من حركة NH_2^- و NH_4^+ في سائل النشادر.

ويمكن أن تُظهر الفلزات سلوكاً متردداً، كما يحدث في الماء. فمثلاً إذا عُوِّمِلت نترات الخارصين مع أميد البوتاسيوم في سائل النشادر، يتكون أولاً راسب أميد الخارصين (المعادلة رقم ٣، ٤١).



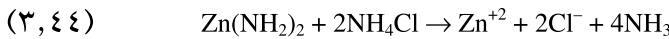
عند إضافة المزيد من أميد البوتاسيوم يذوب أميد الخارصين، مكوناً أيون الخارصينات (المعادلة رقم ٣، ٤٢).



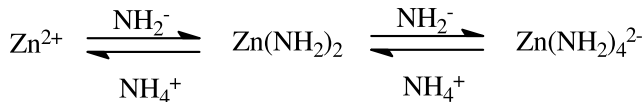
وعند إضافة كلوريد النشادر يُعيد ترسيب أميد الخارصين أولاً (المعادلة رقم ٣، ٤٣).



ثم بعد ذلك يُعيد كلوريد النشادر ذوبان أميد الخارصين (المعادلة رقم ٣، ٤٤).



وهذا مشابه تماماً لهيدروكسيد الخارصين في الماء الذي يُظهر خواصه المترددة بذوبانه في كل من الأحماض والقواعد.



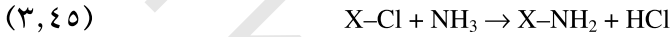
الشكل رقم (٣، ٥). الخارصين متردد في سائل النشادر.

(٣,٣,٥) الترابط بجزيئات المذيب والتذابوب في النشادر

Solvolyis and solvation in ammonia

يناقش القسم (٢,٣) مبادئ النشدر (إزالة ذرة هيدروجين من جزيء النشادر).

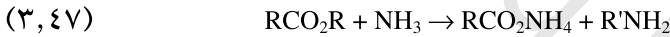
كسر الروابط بواسطة النشادر واضح في نشدر الهالوجينات المرتبطة بالفلزات، X (المعادلة رقم ٣,٤٥). ومن أمثلة ذلك نشدر كلوريد البورون BCl_3 ، كلوريد السيليكون $SiCl_4$ ، كلوريد الجرمانيوم $GeCl_4$ ، كلوريد القصدير الرباعي $SnCl_4$ وكلوريد الفسفور الثلاثي PCl_3 .



تم نشدر هيدريدات المجموعتين الأولى والثانية إلى الهيدروجين (معادلة ٣,٤٦).



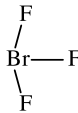
يمكن تحفيز نشدر الإسترات (مثل الدهون) بواسطة أملاح النشادر تحت ضغط وعند درجة حرارة عالية (١٦٥ م°) (المعادلة رقم ٣,٤٧).



(٣,٤) ثلاثي فلوريد البروم

Bromine trifluoride

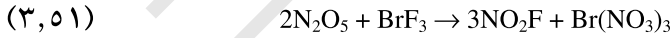
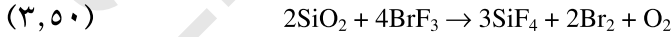
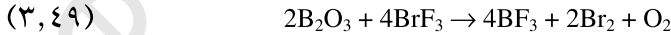
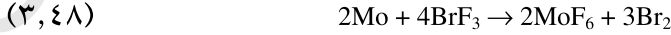
ثلاثي فلوريد البروم، (٣,٧)، سائل بلون القش (التبن) وهو عامل فلورة قوي. لذلك يتفاعل بسهولة مع الفلزات والأكاسيد والمركبات الأخرى ليعطي الفلوريدات (المعادلات من رقم ٣,٤٨ إلى رقم ٣,٥١).



(٣,٧)

حقائق رئيسية

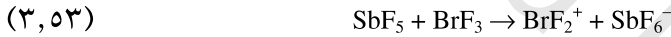
125.8°C	نقطة الغليان (bp)	8.8°C	نقطة الانصهار (mp)
1.19 D	العزم ثنائي القطب (μ)	107	ثابت ثنائي الكهربية (ε _r)
2.2×10 ⁻³ Pa s (25°C)	اللزوجة (η)	8×10 ⁻³ S cm ⁻¹	التوصيل النوعي (K)



إنه مذيب ذاتي التآين (المعادلة رقم ٣, ٥٢) ويؤكد توصيله النوعي وتوصيل أملاحه تأينه الممكن تقديره.



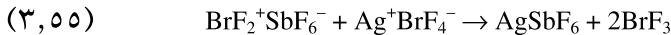
تذوب أحماض لويس مثل خماسي فلوريد الأنتيمون SbF_4 ورباعي فلوريد القصدير SnF_4 في ثلاثي فلوريد البروم BF_3 لتعطي BrF_2^+ (المعادلة رقم ٣, ٥٣).



يُظهر شكل $[\text{BrF}_2][\text{SbF}_6]$ البنائي البلوري كاتيون زاوي وأنيون ثنائي السطح. تعمل الفلوريدات الأيونية البسيطة مثل فلوريد الصوديوم NaF وفلوريد الفضة AgF كقواعد (المعادلة رقم ٣, ٥٤)،



أظهرت المعايرة التوصيلية لفلوريد الفضة AgF مع خماسي فلوريد الأنتيمون SbF_5 وثلاثي فلوريد البروم نقطة نهاية واحدة عند نسبة اتحاد عنصري *Stoichiometry* ١:١. يمكن كتابة معادلة التفاعل مثل المعادلة (٣, ٥٥).



مثل هذه التفاعلات للأحماض والقواعد تجعل نظرية برونستد قادرة على تغطية المذيبات التي لا تحتوي على بروتون ويمكنها أن تتأين ذاتياً.

يتكون ثلاثي فلوريد البروم باتحاد البروم والفلور عند درجة حرارة الغرفة. وحيث أنه عامل فلورة قوي، لذا ينبغي حمله في معدات مصنوعة من النحاس أو النيكل أو معدن مونيل *Monel metal* (خليط من المعادن) حيث أن تكوين غطاء سطح الفلوريد المنيع يمنع المزيد من التفاعل.

ينتج عن التحليل الكهربائي لثلاثي فلوريد البروم BrF_3 اختزاله إلى فلوريد البروم BrF (والذي تتغير نسبته إلى BrF_2 و BrF_3 عند درجة حرارة الغرفة) عند المصعد والأكسدة إلى BrF_5 عند المهبط (المعادلتان رقم ٣,٥٦ ورقم ٣,٥٧).

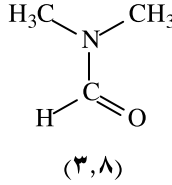


(٣,٥) N,N-ثنائي ميثيل فورماميد

N,N-Dimethylformamide (DMF)

يُعد ثنائي ميثيل فورماميد، (٣,٨)، مذيباً مانحاً جيداً مع ϵ_r عند الطرف الأقل من المذيبات الإلكترونية. إنه يمتزج تماماً مع الماء، ومع العديد من المذيبات العضوية مثل الإثيرات والكحولات والإسترات والكيتونات والهيدروكربونات الأروماتية. وتكمن المشكلة الرئيسية في استخدامه مع الاحتفاظ به خالياً من الماء. إنه مذيب كهروكيميائي جيد حيث يمكنه اختزال أيونات الليثيوم Li^+ والصوديوم Na^+ والبوتاسيوم K^+ إلى الفلزات بدون اختزال المذيب. وتعزز الأحماض القوية التحلل المائي للمذيب، وتفكك القواعد القوية المذيب. إنه مفيد كمذيب في معايرة الأحماض الضعيفة مع القواعد القوية مثل ميثوكسيد الصوديوم NaOMe . إنه يُذيب الكثير من

أملاح الفلزات الانتقالية ويتداوب بسهولة. الروابط الهيدروجينية مهملة، ونقطة الغليان المرتفعة ناتجة عن التجاذب ثنائي القطب-ثنائي القطب. ويُعد DMF من المذيبات الجيدة المستقبلية للرابطة الهيدروجينية.



حقائق رئيسية

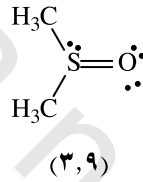
153.0°C	نقطة الغليان (bp)	-60.4°C	نقطة الانصهار (mp)
1.4305	معامل الانكسار (n_D)	36.7	ثابت ثنائي الكهربية (ϵ_r)
$0.4 \times 10^{-7} \text{ S cm}^{-1}$	التوصيل النوعي (K)	3.86 D	العزم ثنائي القطب (μ)
26.6	العدد المانح (DN)	$0.976 \times 10^{-3} \text{ Pa s}$	اللزوجة (η)
		0.404	المتغير المتعادل (E_r^N)
-29	(pK_{auto})		اللوغاريتم السالب لثابت تفاعلات انتقال البروتون الآلية

(٣,٦) ثنائي ميثيل سلفوكسيد

Dimethyl sulfoxide

ثنائي ميثيل سلفوكسيد، DMSO، (٣,٩)، مذيب شائع، عندما يتطلب الأمر مذيب قطبي غير هيدروكسيلي. مدى pH المؤثر له طويل، بعض ٣٣ وحدة، مثل سائل النشادر. يسهل إضافة بروتون إلى DMSO على أكسجين السلفوكسيد ليعطي الكاتيون $(\text{CH}_3)_2\text{SOH}^+$ ، ولكن يصعب بإضافة بروتون إلى $\text{CH}_3\text{S}(\text{O})\text{CH}_2^-$ (أنيون الديميسيل dimsyl). للمعايير في DMSO، عادة يستخدم حامض البيركلوريك ورباعي ألكيل هيدروكسيد النشادر كحامض قوي وقاعدة قوية. ويكون DMSO مصحوبا

بتداخلات ثنائية القطب-ثنائية القطب وفان درفال، التي ينتج عنها درجة غليان عالية، ولكن الرابطة الهيدروجينية بين الجزيئات، حتى لو كانت ضعيفة إلى أبعد حد، فله عدد مانح عالي (29.8) ولهذا يتفاعل مع العديد من أحماض لويس ليعطي نواتج إضافة ويتداوب. إنه مثال لمذيب يحتوي على ذرة أكسجين "قاسية *hard*" وذرة كبريت "لينة *soft*". سوف تتناسق ذرة الأكسجين بالأيونات الفلزية لحامض لويس "القاسية" العادية، بينما تتناسق ذرة الكبريت بالأيونات الفلزية "اللينة" مثل البلاتين الثنائي Pt^{2+} . الكثير من المركبات الجزيئية والأيونية يمكن أن تبلور مع DMSO المتداوب.



حقائق رئيسية

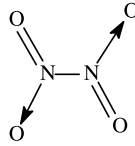
189°C	نقطة الغليان (bp)	18.5°C	نقطة الانصهار (mp)
1.4793	معامل الانكسار (n_D)	46.45	ثابت ثنائي الكهربية (ϵ_r)
1.9796×10^{-3} Pa s	اللزوجة (η)	3.9 D	العزم ثنائي القطب (μ)
19.3	العدد المستقبل (AN)	29.8	العدد المانح (DN)
		0.444	المتغير المتعادل (E_r^N)
33.3	(pK_{auto}) الآلية		اللوغاريتم السالب لثابت تفاعلات انتقال البروتون الآلية

يُعد DMSO مذيب إلكتروليتي جيد، بمدى جهد حوالي V 4.5 بين اختزال وأكسدة المذيب، ويعكس هذا المدى الواسع للجهد صعوبة اختزال DMSO.

(٣,٧) ثنائي النيتروجين رباعي الأكسيد

Dinitrogen tetroxide

ثنائي النيتروجين رباعي الأكسيد، (٣,١٠)، مذيب مفيد في بحث عمليات النيترة. إنه سائل ضيق المدى نوعا ما عند ٣٠°م، بينما نقطة غليانه المنخفضة تعني أنه يسهل إزالته من النواتج.



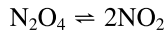
(٣,١٠)

حقائق رئيسية

21.15°C	نقطة الغليان (bp)	-11.2°C	نقطة الانصهار (mp)
0 D	العزم ثنائي القطب (μ)	2.42	ثابت ثنائي الكهربية (ε _r)
0.53×10 ⁻³ Pa s (0°C)	اللزوجة (η)	10 ⁻¹² S cm ⁻¹ (°C)	التوصيل النوعي (K)

لا يُعقد توازن التفكك (المعادلة رقم ٣,٥٨) من الدراسات، كلما كانت كميات NO₂ الموجودة في السائل صغيرة، من 0.01% عند نقطة الانصهار إلى 0.1% عند نقطة الغليان.

(٣,٥٨)



ويدل التوصيل النوعي المنخفض أن التأيين الذاتي صغير جدا. لتجنّب تضمين الماء لا بد من الدقة. يوجد تأينان ذاتيان محتملان (المعادلة رقم ٣,٥٩ ورقم ٣,٦٠).

(٣,٥٩)



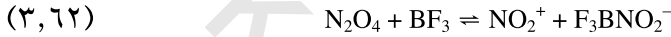
(٣,٦٠)



إن إضافة مانح زوج إلكتروني تشجع التأين الأول بثبات الأيون NO^+ (معادلة ٣, ٦١). مثل هذه المانحات يمكن أن تكون مذيبات مثل ثنائي إيثيل إيثر أو ثنائي ميثيل سلفوكسيد.

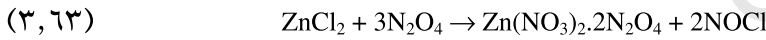


المذيبات ذات ثابت ثنائي الكهربائية الأعلى، مثل النيتروميثان ($\epsilon_r = 37$) تعزز التأين. وتشجع مستقبلات الزوج الإلكتروني التأين الثاني بالارتباط مع NO_2^- ، ولهذا فإن التفاعل مع BF_3 يكون طبقاً للمعادلة رقم (٣, ٦٢).



ومع القيمة المنخفضة لثابت ثنائي الكهربائية، المشابه للبنزين، فإن N_2O_4 مذيب رديء للمركبات الأيونية، ولا توجد أملاح فلزية قابلة للذوبان في السائل النقي. وهناك مدى واسع من الهيدروكربونات الأليفاتية والأروماتية، والمشتقات الوظيفية مثل الأحماض الكربوكسيلية والإسترات والهاليدات ومركبات النيترو، جميعها قابلة للامتزاج.

ويُعد الترابط بجزيئات المذيب والتداوب من التفاعلات الهامة. الكثير من الكلوريدات تتداوب مع النترات، ومع N_2O_4 يتداوب الناتج غالباً (المعادلة رقم ٣, ٦٣).



تتفاعل الفلزات مع N_2O_4 ، إما مع المذيب النقي (فلزات المجموعة الأولى والفضة Ag والخاصين Zn والزنبق Hg) أو عندما يُخلط N_2O_4 مع مانح مثل خلاص الإيثيل (اليورانسيوم U والمنجنيز Mn والكوبالت Co والنحاس Cu والكادميوم Cd والإنديوم In).

يمكن اعتبار التفاعل كما في المعادلة رقم (٣, ٦٤).



ويمكن مقارنة ذلك بالتفاعلات مع الحامض في الماء (المعادلة رقم ٣, ٦٥).



أسوة بالماء، بعض الفلزات مقاومة (الحديد Fe والنيكل Ni والكروم Cr والبلاتين Pt والذهب Au والبريليوم Be والألمنيوم Al).

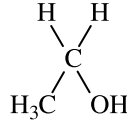
التجهيز (أو الاستعداد) لأكسدة الكثير من المركبات العضوية يمكن أن يكون مسبوقةً بتناسق المحاور. وهكذا، ظهر ثنائي ميثيل أنيلين تكوين $[PhMe_2NNO]^+NO_3^-$. مثل هذه النواتج يمكن تفككها بسرعة. استخدم تفاعل ثنائي ميثيل هيدرازين مع N_2O_4 كوقود صاروخي في البرنامج الفضائي.

(٣, ٨) الإيثانول (الكحول الإيثيلي)

Ethanol (Ethyl alcohol) EtOH

الإيثانول، (٣, ١١)، له قطبية وسط بين المذيبات الإلكتروليتية وغير الإلكتروليتية ($\epsilon_r = 24.55$). إنه مذيب متردد (بين الحامضية والقاعدية)، قيمة pK_{auto} له 18.88، أكبر قليلاً من الماء. ومن ثم (انظر الشكل رقم ٢, ٣) فإن $EtOH_2^+$ أكثر حامضية من H_3O^+ ، بينما OEt^- أكثر قاعدية من OH^- . إنه مذيب مانح جيد مثل الماء، ويعمل بسهولة على تذاب الكاتيونات ويتفاعل مع أحماض لويس. إنه مذيب مانح جيد للرابطة الهيدروجينية، سوف يعمل على تذاب الأوكسوانيونات بصورة جيدة. العديد من هاليدات المجموعتين الأولى والثانية قابلة للذوبان (مثل كلوريد الليثيوم LiCl وكلوريد الكالسيوم $CaCl_2$). تذكر، هذا ليس دليل على أنها تساهمية! وثابت العزل

الكهربي يساوي 24.55 وهذا يعني أن تكوين الزوج الأيوني شاملا، ويحد من استخدامه كمذيب إلكتروليتي.



(٣, ١١)

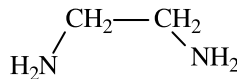
حقائق رئيسية

78.3°C	نقطة الغليان (bp)	-114.5°C	نقطة الانصهار (mp)
1.3614	معامل الانكسار (n_D)	24.55	ثابت ثنائي الكهربية (ϵ_r)
$1.35 \times 10^{-9} \text{ S cm}^{-1}$	التوصيل النوعي (K)	1.66 D	العزم ثنائي القطب (μ)
32	العدد المانح (DN)	$1.078 \times 10^{-4} \text{ Pa s}$	اللزوجة (η)
0.654	المتغير المتعادل (E_r^N)	37.9	العدد المستقبل (AN)
18.88	(pK_{auto}) الآلية		اللوغاريتم السالب لثابت تفاعلات انتقال البروتون الآلية

(٣, ٩) الإيثيلين ثنائي الأمين (١, ٢-ثنائي أمينو إيثان)

Ethylene diamine (1,2-diaminoethane)

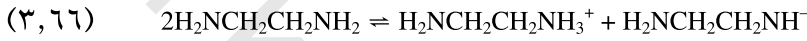
بينما سائل النشار مذب قاعدي جيد، إلا أن نقطة غليانه المنخفضة تسبب التعقيدات في استخدامها. الإيثيلين ثنائي الأمين، الذي مداه (٣, ١٢)، يكون مناسباً أكثر عند إضافة البروتون الآلية للإيثيلين ثنائي الأمين (المعادلة رقم ٣, ٦٦) بنفس درجة إضافته للماء ($pK_{\text{auto}} = 15.2$).



(٣, ١٢)

حقائق رئيسية

118°C	نقطة الغليان (bp)	8.5°C	نقطة الانصهار (mp)
1.4543	معامل الانكسار (n _D)	12.9	ثابت ثنائي الكهربية (ε _r)
3.8×10 ⁻⁶ S cm ⁻¹ (25°C)	التوصيل النوعي (K)	1.90 D	العزم ثنائي القطب (μ)
55	العدد المانح (DN)	1.26×10 ⁻³ Pa s	اللزوجة (η)
		0.35	المتغير المتعادل (E _r ^N)
15.2	اللوغاريتم السالب لثابت تفاعلات انتقال البروتون الآلية (pK _{auto})		



الإيثيلين ثنائي الأمين قاعدة أقوى من النشادر. في الماء، قيمة pK_b للإيثيلين ثنائي الأمين مقدارها 3.96، مقارنة مع 4.75 للنشادر. الإيثيلين ثنائي الأمين عامل ممتص للرطوبة من الهواء ويمتص الماء بسهولة من الهواء الجوي. ولكونه قاعدي فإنه يمتص ثاني أكسيد الكربون الجوي أيضا. عند استخدامه كمذيب لامائي، ينبغي أن يكون خاليا من مكونات الهواء الجوي ومحمي مقابلها. تذوب فلزات المجموعة الأولى في الإيثيلين ثنائي الأمين مثلما تذوب في النشادر. أظهرت قياسات التوصيل أن الصوديوم يذوب ليعطي أساسا مخلوط من Na⁺ و Na⁻ (المعادلة رقم ٣, ٦٧) بينما يعطي السيزيوم إلكترونات متداوبة (المعادلة رقم ٣, ٦٨).



يسبب الاختلاف في السلوك القدرة المختلفة على التعقيد لكل من Na⁺ و Cs⁺ مع المذيب. ولا يمكن تركيز محاليل الصوديوم في الإيثيلين ثنائي الأمين مثلما يمكن تركيزها في سائل النشادر، واختزال المذيب تفاعل جانبي غير مرغوب فيه. الإيثيلين ثنائي الأمين مذيب جيد التشويه، ومن ثم يمكن استخدامه كمذيب لمعايرة الأحماض وكأنها ضعيفة مثل الفينولات.

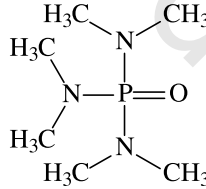
(٣, ١٠) سداسي ميثيل فسفور أميد

Hexamethylphosphoramide (HMPA)

سداسي ميثيل فوسفوريك ثلاثي أميد

Hexamethylphosphoric triamide (HMPT)

هذا المذيب، (٣, ١٣)، أكثر المذيبات القطبية شيوعاً في الاستخدام. له عزم ثنائي القطب عالٍ (5.54 D)، وله أعلى عدد مانح للمذيبات الجزيئية (DN = 38.8)، مكوناً النقطة المرجعية الأعلى لتدرج العدد المانح. له مدى سائل جيد، ومع قطبيته العالية يكون المذيب الإلكتروني الممتاز. إنه يُذيب المركبات الأيونية بسهولة. بينما الكثير من كاتيونات المذيبات سداسية التناسق، فإن HMPA المعاق فراغياً يكون أنواع معقدات رباعية السطوح. وهكذا فإن الخارصين الثنائي والكوبلت الثنائي والحديد الثنائي والنيكل الثنائي والكالسيوم الثنائي والمغنيسيوم الثنائي والألمنيوم الثلاثي جميعها تكون أيونات متداوية رباعية السطوح، تذاب الأيونون ضعيف جداً في كثير من المحاليل.



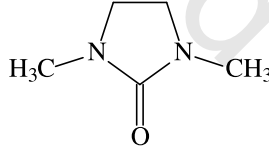
(٣, ١٣)

حقائق رئيسية

233°C	نقطة الغليان (bp)	7.2°C	نقطة الانصهار (mp)
1.457	معامل الانكسار (n_D)	30.0	ثابت ثنائي الكهربية (ϵ_r)
3.245 Pa s	اللزوجة (η)	5.54 D	العزم ثنائي القطب (μ)
0.315	المتغير المتبادل (E_r^N)	38.8	العدد المانح (DN)

HMPA مذيب غير مولد للبروتونات، وخصوصا المترددة ذات الخواص الحامضية والقاعدية، مع $pK_{\text{auto}} > 33.5$ ، لاحتوائه على ذرات النيتروجين والأكسجين، فإنه مستقبل للرابطة الهيدروجينية ولكنه غير مانح للرابطة الهيدروجينية. وحيث إن له مدى حامضية عريض فإنه مذيب مفيد للتفريق بين معايير الأحماض والقواعد. يُذيب HMPA فلزات المجموعة الأولى بطريقة مشابهة للنشادر، والأمينات والإثيرات، مكونا محاليل لونها أزرق غامق، ولكن يمكن تحضير التراكيز المنخفضة فقط للإلكترونات المتداوبة. ويسمح تجميد مثل هذه المحاليل لإجراء فحوصات ESR للإلكترونات المتداوبة.

HMPA له خواص قيّمة ولكن عيبه أنه يمكن أن يسبب السرطان ويدمر الجينات الوراثية. لذا ينبغي التعامل معه بعناية شديدة. الآن يوجد عدد من المذيبات الأخرى التي تشترك في نفس الخواص مع HMPA ولكنها أقل ضررا. أحد البدائل هو DMI، (٣، ١٤)، ١-٣-ثنائي ميثيل-٢-إيميدازوليدينون.



(٣، ١٤)

حقائق رئيسية

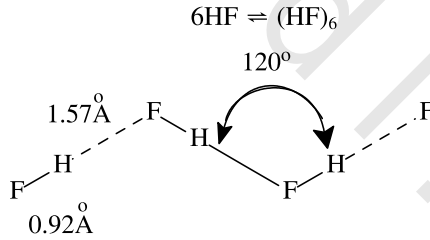
-83.36°C	نقطة الغليان (bp)	19.51°C	نقطة الانصهار (mp)
5.54 D	العزم ثنائي القطب (μ)	80	ثابت ثنائي الكهربائية (ϵ_r)
		3.245 Pa s	اللزوجة (η)
14.45	(pK_{auto}) الآلية		اللوغاريتم السالب لثابت تفاعلات انتقال البروتون الآلية

(٣, ١١) فلوريد الهيدروجين

Hydrogen fluoride

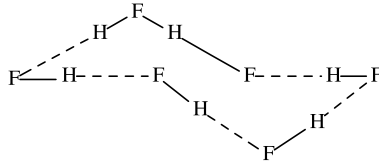
إن فلوريد الهيدروجين اللامائي مذيب حامضي مفيد جدا، على الرغم من أن حملة ونقله يتطلب استعمال جهاز خاص وقياسات آمنة. ويهاجم فلوريد الهيدروجين اللامائي الزجاج ومن ثم يجب وضعه في جهاز معدني أو بلاستيكي. ولا يتفاعل مع البلاتين، بينما مع النحاس والنيكل والمغنيسيوم والألمنيوم يكون طبقة حماية من الفلوريد غير الذائب، ومن ثم يصبح مقاوما. يمكن أيضا استخدام البولي إيثيلين، البولي برويلين، PTEF (التيفلون) و Kel-F (بولي فلورو ثلاثي فلورو إيثيلين). على الرغم من أنه سائل عند درجة حرارة الغرفة (نقطة الغليان = 19.5°C)، إلا أنه بالنظر إلى سميته الكبرى من الأفضل استعماله في خطوط تفريغ. ويرتبط فلوريد الهيدروجين بقوة بروابط هيدروجينية. تحتوي السلاسل المتعرجة (شكل رقم ٣, ٦) على وحدات F-H-F خطية. أمكن تفسير خواص فلوريد الهيدروجين السائل بمصطلحات توازن الأحادي/السداسي رقم (٣, ٦٩).

(٣, ٦٩)



الشكل رقم (٣, ٦). الروابط الهيدروجينية في فلوريد الهيدروجين HF.

يمكن بسهولة تشييد السداسي من السلاسل المتعرجة (شكل رقم ٣, ٧).

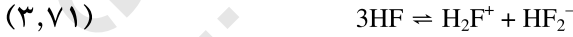


الشكل رقم (٣, ٧). السداسي HF.

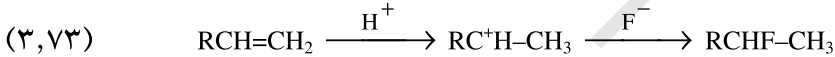
أبسط أشكال التآين الذاتي لفلوريد الهيدروجين معطاة في المعادلة رقم (٣,٧٠).



تم التحقق من البروتون المتداوب، H_2F^+ ، والأنيون المتداوب، HF_2^- ، بواسطة دراسات الأشكال البنائية، ومن الأدق أن نكتب تفاعل إضافة البروتون الآلي كما في المعادلة رقم (٣,٧١) أو رقم (٣,٧٢).



يُعد فلوريد الهيدروجين اللامائي مانح بروتون قوي مع دالة هامت الحامضية - 51.1 (انظر القسم ١,٢). ومن ثم HF اللامائي أفضل مانح بروتون من أي حامض في المحلول المائي. تحدث إضافة البروتون بسهولة للمركبات العضوية مثل RCH_2OH و RCO_2H ، معطية $\text{RCH}_2\text{OH}_2^+$ و RC(OH)_2^+ . يمكن أن يحدث أولاً إضافة البروتون للألكينات، ثم يُضاف أيون الفلوريد إلى كاتيون الكربون معطياً ناتج إضافة HF عبر الرابطة المضاعفة (المعادلة رقم ٣,٧٣).



وبسبب ثابت ثنائي الكهربية العالي له، فإن فلوريد الهيدروجين اللامائي مذيب جيد للمركبات الأيونية. عملية التداوب شائعة. الكثير من فلوريدات الفلزات MF و MF2 و MF3 ذائبة، مع ذوبانية أعلى منها في الماء بسبب تداوب أيون الفلوريد (المعادلة رقم ٣,٧٤).



تتداوب أيونات الفلزات M^{2+} و M^{3+} لتعطي M(HF)_6^{2+} و M(HF)_6^{3+} . تتداوب الكلوريدات والهالوجينات الأخرى بسهولة إلى الفلوريدات (المعادلة رقم ٣,٧٥).



سوف تتفاعل الفلوريدات التساهمية حيث تعمل كمانحات لأيون الفلوريد ليعطي الأيون HF_2^- (المعادلة رقم ٣,٧٦).



سوف تقبل أحماض لويس القوية جدا مثل SbF_5 و BF_3 أيون الفلوريد من HF (انظر الأحماض فائقة الحمضية، القسم ١٤, ٣) (المعادلتان رقم ٣,٧٧ ورقم ٣,٧٨).



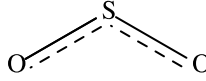
من السهل اختزال HF إلى الهيدروجين مثل اختزال الماء إلى الهيدروجين. ومن ثم، الفلزات الموجبة كهربيا سوف تفعل ذلك بسهولة، مثل الأيونات الأخرى، على سبيل المثال، Cr^{2+} ، الذي يختزل الماء. يصعب أكسدة HF إلى الفلور، حيث جهد القطب القياسي 1.5 V أعلى من تأكسد الماء إلى أكسجين (المعادلة رقم ٣,٧٩) ولهذا فإن أكسدة المذيب غير محدودة.



وهكذا، فإن المركبات التي سوف تؤكسد الماء تكون ثابتة في HF. على سبيل المثال، يمكن تحضير NiF_3 في HF بتعامل حذر من K_3NiF_6 مع SbF_5 . وتنتج الأكسدة المهبطية في HF الفلور F_2 الذي يمكن استخدامه لإجراء الفلورة. وهكذا، فإن أكسدة NMe_3 المهبطية في HF تعطي $\text{N}(\text{CF}_3)_3$ ، بينما أكسدة $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ المشابهة تعطي $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$.

(٣, ١٢) ثاني أكسيد الكبريت

Sulfur dioxide

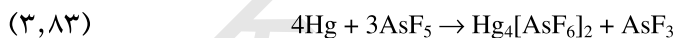
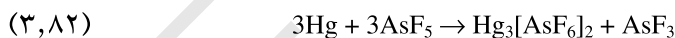
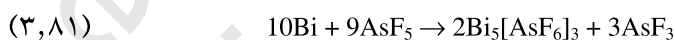
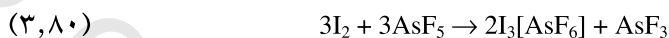


(٣, ١٥)

يغلي ثاني أكسيد الكبريت، (٣, ١٥)، عند 10.1°C - ويمكن استخدامه في محيط (أو محتوى) ديور Dewar ذات بيئة جيدة التهوية، ولكن من الأفضل استخدامه في خطوط تفريغ مجهزة بتجهيزات خالية من الشحوم أو الدهون. ومع درجة غليانه المنخفضة يمكن بسهولة إزالة الزيادة منه. قيمة ϵ_r له 15.4 عند صفر م، ومن ثم قطبية أقل من النشادر. ويوجد مدى واسع من الكحولات والألدهيدات والأمينات والأسترات والمركبات الأروماتية والأحماض قابلة للذوبان. إن الهيدروكربونات الأليفاتية غير قابلة للذوبان عموماً، الأملاح غير قابلة للذوبان، ولكن الأملاح مع أنيونات قابلة للاستقطاب مثل اليوديد I^- والثيوسيانات SCN^- تكون غالباً قابلة للذوبان. يعمل ثاني أكسيد الكبريت كحامض لويس، ومن ثم فإنه مذيب مستقبل للزوج الإلكتروني. ويُعد ثاني أكسيد الكبريت السائل وسط تفاعل خامل نوعاً ما. لقد استخدم بنجاح لتفاعلات SO_3 وتفاعلات أكاسيد النيتروجين. استخدم كمذيب لعمليات البلمرة، حيث يمكن إزالته بسهولة من البوليمر. إنه مُحفّف جيد للأحماض فائقة الحمضية وأحماض لويس الأخرى، حيث لا يمكن انتقال بروتون له بسهولة. هذا، ويسهل تفكك الكاتيونات غير العادية مثل I_3^+ و Bi_5^{3+} و Hg_4^{2+} ، في المذيبات الأكثر قاعدية، ويمكن تحضيرها في ثاني أكسيد الكبريت بأكسدة العناصر بواسطة AsF_5 (المعادلات من رقم ٣, ٨٠ إلى رقم ٣, ٨٣).

حقائق رئيسية

-10.1°C	نقطة الغليان (bp)	-75.5°C	نقطة الانصهار (mp)
1.357 (13°C)	معامل الانكسار (n _D)	1.62 D	العزم ثنائي القطب (μ)
		20 (-40°C)	ثابت ثنائي الكهربية (ε _r)



اعتقد الباحثون القدامى أن ثاني أكسيد الكبريت ذاتي التآين (المعادلة رقم ٣,٨٤).



ودونوا التفاعل بين كلوريد الثيونيل وكبريتيت الصوديوم (المعادلة رقم ٣,٨٥)

كدليل على ذلك.



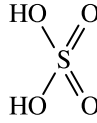
وقد أظهرت قياسات التوصيل الدقيقة أنه لا يوجد تآين ذاتي يمكن التحقق منه في ثاني أكسيد الكبريت، بينما أظهرت النظائر المعلّمة (الموسومة) أنه ليس هناك تبادل إما بين S^* أو ^{18}O في $^{18}OCl_2^*$ وثاني أكسيد الكبريت السائل. إذا أذيب $SOCl_2$ في SO_2 ليعطي SO^{2+} و Cl^- ، نشاهد تبادل سريع بين S^* و ^{18}O .

(٣,١٣) حامض الكبريتيك

Sulfuric acid

حامض الكبريتيك النقي، (٣,١٦)، سائل كثيف لزج موجود في مدى درجة حرارة ثلاثة أضعاف الماء تقريبا. تفاعله مع الماء طارد جدا للحرارة ($\sim 880 \text{ kJ mol}^{-1}$)

ومعروف جيدا. يُنتج بالأكسدة الحفزية لثاني أكسيد الكبريت إلى ثالث أكسيد الكبريت. واستخدامه الرئيسي في إنتاج الأسمدة (الفوسفات وكبريتات النشادر).



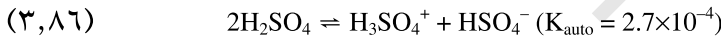
(٣, ١٦)

حقائق رئيسية

-290°C	نقطة الغليان (bp)	10.4°C	نقطة الانصهار (mp)
24.6×10 ⁻³ Pa s (25°C)	اللزوجة (η)	100	ثابت ثنائي الكهربية (ε _r)
		1.044×10 ⁻² S cm ⁻¹ (25°C)	التوصيل النوعي (K)
3.6	(pK _{auto})		اللوغاريتم السالب لثابت تفاعلات انتقال البروتون الآلية

وقد أظهرت دراسات التوصيل أن تفاعل انتقال البروتون الآلي (المعادلة رقم

(٣, ٨٦) شامل.

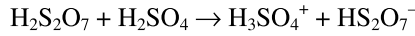


بالمقارنة مع الماء النقي، التركيز الكلي للأنواع الأيونية $\sim 2 \times 10^{-7} \text{ M}$ ، في حامض الكبريتيك النقي يكون تركيز الأيونات $\sim 0.04 \text{ M}$.

تحدث تفاعلات جانبية في حامض الكبريتيك. يمكن أن يُنتزع منه الماء ليعطي حامض البيروكبريتيك، $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7$. يمكن إضافة بروتون إلى الماء الناتج بواسطة حامض الكبريتيك، بينما يفقد $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7$ بروتونا (المعادلات من رقم ٣, ٨٧ إلى رقم ٣, ٨٩).



(٣,٨٩)



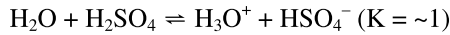
النتيجة النهائية في المعادلة رقم (٣,٩٠).

(٣,٩٠)

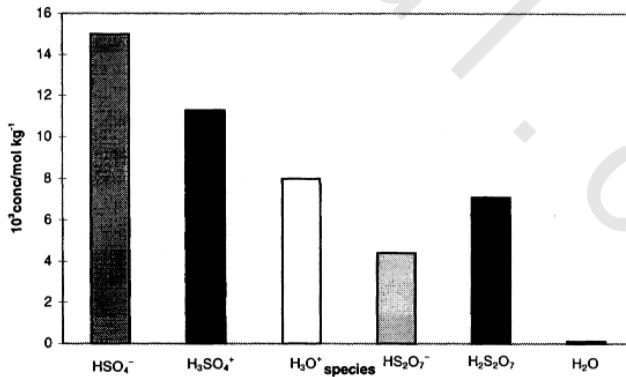


من الصعب الحصول على حامض كبريتيك نقي. ويؤدي تكالبه على الماء إلى زيادة ملموسة في توصيله للكهرباء.

(٣,٩١)



سوف تتفاعل الزيادة الطفيفة من SO_3 مع H_2SO_4 لتعطي حامض البيروكبريتيك، $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7$ ، الذي يتفاعل كما هو موضح آنفاً في المعادلة رقم (٣,٨٩). تلخيصاً، لا يحتوي حامض الكبريتيك النقي على H_2SO_4 و HSO_4^- و H_3SO_4^+ فقط، كما هو متوقع من التآين الذاتي البسيط، ولكنه يحتوي أيضاً على H_3O^+ و $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7$ و HS_2O_7^- و H_2O . ويوضح الشكل رقم (٣,٨) تراكيز تلك الأصناف في حامض الكبريتيك.



الشكل رقم (٣,٨). تراكيز الأصناف في حامض الكبريتيك.

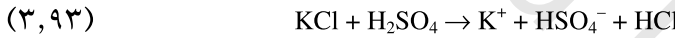
تُعقد الأنواع الإضافية الدراسات في حامض الكبريتيك النقي، ولكن السمات الأساسية لكيمياء الأحماض والهواء تتعلق بالتأين الذاتي (المعادلة رقم ٣,٨٦).

(٣,١٣,١) الذوبانية والتفاعلات Solubility and reactions

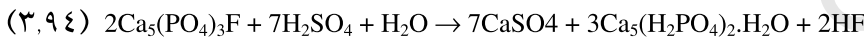
لا تذوب العديد من المركبات الأيونية في الماء ولكنها تذوب في حامض الكبريتيك. إن المركبات ذات المحتوى الحراري (الإنتالبي) العالي جدا، مثل كبريتات الباريوم وفوسفات الكالسيوم، اللذين لا يذوبان في الماء، يذوبان في حامض الكبريتيك. كما أن كبريتات الفلز الهيدروجينية، مثل كبريتات الصوديوم الهيدروجينية (المعادلة رقم ٣,٩٢)، التي تذوب لتعطي الأيونات الأصلية، معظم المركبات الذاتية الأخرى تتفاعل مع المذيب.



أملاح الأحماض الأضعف من حامض الكبريتيك ينتقل بروتونها إلى الحامض (المعادلة رقم ٣,٩٣).

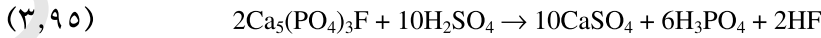


ويستخدم حامض الكبريتيك على نطاق واسع في إنتاج أسمدة الفوسفات حيث يتحول خام أباتيت الفسفور الأحمر الموجود في الطبيعة (الصخر الفسفوري، فلورو أباتيت)، $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$ ، والهيدروكسي أباتيت و $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$ ، إلى سماد السوبر فوسفات بمعادلة الصخر الأرضي بحامض الكبريتيك 71% (المعادلة رقم ٣,٩٤).



الخلاصة أن أنيون الفوسفات PO_4^{3-} يُضاف إليه البروتون بواسطة حامض الكبريتيك ليعطي H_2PO_4^- . بينما لا يذوب غالبا صخر الفوسفات، $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$ ، في الماء، أما السوبر فوسفات، $\text{Ca}_5(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ، فيذوب بدرجة كافية (0.007 M) عند

٣٠م) ويسهل استخلاصه من التربة. وعند درجات حرارة أعلى، وباستخدام حامض كبريتيك أكثر تركيزاً، يمكن أن تعطي نفس المتفاعلات حامض الفسفوريك، حيث يسهل إضافة البروتون إلى PO_4^{3-} (المعادلة رقم ٣,٩٥).



وفي وجود حامض الكبريتيك المركز يكون حامض الفسفوريك H_3PO_4 قاعدة، وينتقل إليه بروتون ليصبح $[P(OH)_4]^+$ (المعادلة رقم ٣,٩٦) ولكن H_3PO_4 الجزيئي يُزال بالتقطير من H_3PO_4/H_2SO_4 .

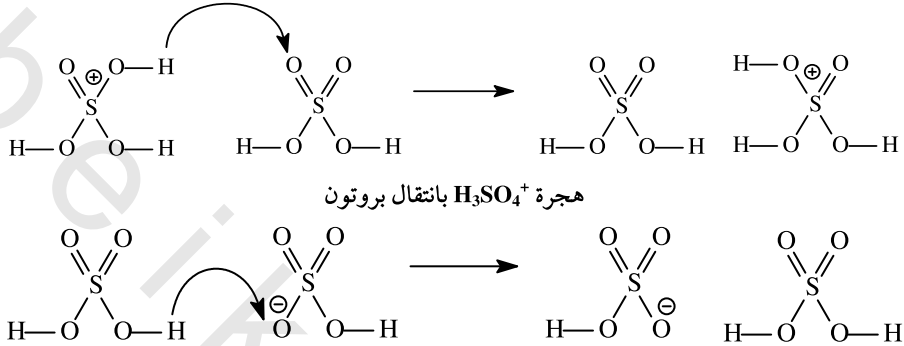


حامض الكبريتيك مذيب صعب حيث يصعب إجراء قياسات دقيقة للتعرف على الأنواع الموجودة. هناك تقنيتان تستخدمان بكثرة هما تحديد نقطة تجمد السوائل (أو انصهار الجوامد) *crucoscopy* والتوصيل *conductance*.

تحديد نقطة تجمد السوائل (أو انصهار الجوامد) *cryoscopy*. تنخفض نقطة تجمد المحلول لأقل من المذيب النقي طردياً مع عدد جزيئات المذيب فيه. عندما يذوب مول واحد من $NaHSO_4$ في حامض الكبريتيك، ينتج مول واحد من أيونات Na^+ ومول واحد من أيونات HSO_4^- . الانخفاض في نقطة تجمد المحلول ضعف المتوقعة من عدد مولات $NaHSO_4$ المأخوذة. عدد الأنواع لكل مول من المذاب، v ، تكون بذلك ٢.

التوصيل *conductance*. الأنواع الرئيسية الموصلة للكهرباء في حامض الكبريتيك هي أيون الليونيوم $lyonium$ ، $H_3SO_4^+$ وأيون الالات $lyate$ ، HSO_4^- . توصل تلك الأيونات الكهرباء بميكانيكية انتقال بروتون مشابهة لميكانيكية H_3O^+ و OH^- في الماء، انظر الشكل رقم (٣,٩)، مع توصيل أيوني أعلى بكثير من الأيونات الأخرى في المحلول. عندما يهيمن التوصيل من $H_3SO_4^+$ و HSO_4^- ، فإن قياسات التوصيل يمكن

أن تعطي العدد، γ ، للأيونات الموصلة (على سبيل المثال، H_3SO_4^+ و HSO_4^-) المنتجة لكل مول من المذاب.

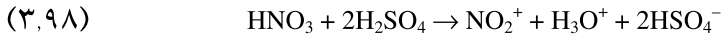


الشكل رقم (٣، ٩). هجرة H_3SO_4^+ و HSO_4^- بانتقال البروتون.

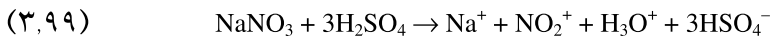
يذوب حامض النيتريك في حامض الكبريتيك وتكون $v = 4$ بينما $\gamma = 2$. في حامض الكبريتيك، ينتقل بروتون إلى حامض النيتريك (المعادلة رقم ٣، ٩٧).



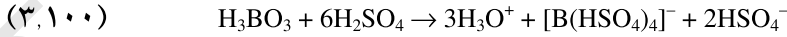
ينشطر H_2NO_3^+ إلى H_2O و NO_2^+ ويضاف المزيد من البروتونات إلى H_2O لتعطي H_3O^+ . ومن ثم يكون التفاعل الكلي رقم (٣، ٩٨).



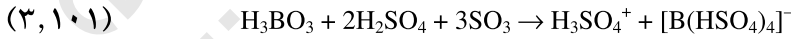
ينتج أربعة شطور ($v = 4$) مع أيوني ليات ($\gamma = 2$). وبطريقة مشابهة يعطي نترات الصوديوم $v = 6$ و $\gamma = 3$. تتحول أيونات النترات أولاً إلى حامض نيتريك، الذي يتفاعل كما هو موضح في المعادلة رقم (٣، ٩٩).



يذوب حامض اليوريك في حامض الكبريتيك بقيمة $\nu = 6$ و $\gamma = 2$ (المعادلة رقم (٣, ١٠٠)).



الحامض الوحيد معتدل القوة في H_2SO_4 هو $\text{H}[\text{B}(\text{HSO}_4)_4]$. يُحضَّر محلول منه من الزيت (SO_3 مذاب في H_2SO_4) وحامض اليوريك (المعادلة رقم (٣, ١٠١)).



الجدول رقم (٣, ٥). المذابات في حامض الكبريتيك.

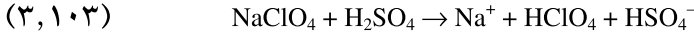
المادة المتفاعلة	عدد H_2SO_4 المستخدم	γ	ν	النواتج
HNO_3	2	4	2	$\text{NO}_2^+ + \text{H}_3\text{O}^+ + 2\text{HSO}_4^-$
HCl	1	3	1	$\text{HSO}_3\text{Cl} + \text{H}_3\text{O}^+ + \text{HSO}_4^-$
H_3BO_3	6	6	2	$3\text{H}_3\text{O}^+ + [\text{B}(\text{HSO}_4)_4]^- + 2\text{HSO}_4^-$
HOAc	1	2	1	$\text{H}_2\text{OAc}^+ + \text{HSO}_4^-$
NaNO_3	3	6	3	$\text{Na}^+ + \text{NO}_2^+ + \text{H}_3\text{O}^+ + 3\text{HSO}_4^-$
K_2SO_4	2	4	2	$2\text{K}^+ + 2\text{HSO}_4^-$
Ph_3COH	2	4	2	$\text{Ph}_3\text{C}^+ + \text{H}_3\text{O}^+ + 2\text{HSO}_4^-$
EtOH	2	3	1	$\text{EtHSO}_4 + \text{H}_3\text{O}^+ + \text{HSO}_4^-$

على الرغم من أن حامض الكبريتيك مصدر قوي للبروتونات، إلا أن حامض البيركلوريك HClO_4 ، القوي في الماء، يتصرف كحامض ضعيف جدا في حامض الكبريتيك (المعادلة رقم (٣, ١٠٢)).



(التوازن نحو الجانب الأيسر)

أملاح الأحماض التي تكون قوية في الماء، مثل NaClO_4 ، تعمل كقواعد (المعادلة رقم (٣, ١٠٣)).

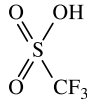


هاليدات الهيدروجين HF و HCl تعمل كقواعد معطية نواتج حامض كبريتيك مهلجنة (المعادلة رقم ٣, ١٠٤).

(٣, ١٤) الأحماض فائقة الحمضية

Superacids

عرّف Gillespie الأحماض فائقة الحمضية بأنها أي نظام حامضي درجة الحموضة أعلى حامضية من حامض الكبريتيك النقي، على سبيل المثال، لديه دالة هامت حمضية (القسم ١,٢) $H_0 \leq -11.9$. يُعد حامض الفلوروسلفونيك، (٣, ١٧)، ($H_0 = -15.1$) وثلاثي فلورو ميثيل حامض السلفونيك (حامض الترايفيليك)، (٣, ١٨)، ($H_0 = -14.1$)، وفلوريد الهيدروجين ($H_0 = -15$) أمثلة لأحماض برونستد وأحماض ذات درجة حموضة عالية أيضا (الجدول رقم ٣, ٦). كل من هذه الأحماض فائقة الحمضية يحدث لها تآين ذاتي. ويمكن التعبير عن توازنات التآين الذاتي بالمعادلة رقم ٣, ١٠٥).



(٣, ١٨)

حامض التريفيليك





(٣, ١٧)

حامض الفلوروسلفونيك

ولعمل محاليل لأحماض نقية أقل حمضية (H_0 موجبة أكثر) من الضروري فقط إضافة S^- . ومن ثم في HF النقي، إضافة KF سوف تجعل المحلول أكثر قاعدية.

الجدول رقم (٣, ٦). ثلاثة أحماض فائقة الحمضية وتفاعلاتها.

		H—F	
-14.1	-15.1	-15.1	الحمضية (H ₀ للنقي)
SbF ₅	SbF ₅	SbF ₅	مثال لحامض لويس
KSO ₃ CF ₃	KSO ₃ F	KF	مثال لقاعدة لويس
لا يوجد	لا يوجد	لا يوجد	مثال لحامض برونستد
H ₂ O	H ₂ O	H ₂ O	مثال لقاعدة برونستد
	7.4	12.3	pK _{auto}

لعمل محاليل من الأحماض النقية أكثر حمضية (H₀ سالبية أكثر)، ينبغي أن يزداد H₂S⁺، ولسوء الحظ، لا توجد أحماض برونستد يمكنها أن تمنح بروتون للحامض ذات درجة حموضة عالية. الطريقة الأسهل لعمل ذلك بإضافة حامض لويس الذي سيكون ناتج من S⁻. حامض لويس الأكثر شيوعاً في الاستخدام SbF₅. ومن ثم، للمذيب HF نحصل على المعادلة رقم (٣, ١٠٦).

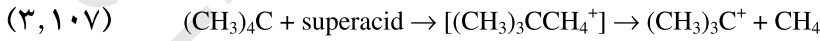


يزداد تركيز H₂F⁺ محلول تركيزه 0.05 mol% في SbF₅ في HF يرفع الحمضية (تقل H₀ من 15.1 إلى -19.3). كلما ازداد تركيز SbF₅ ازدادت درجة الحموضة، مع توقع 30- لمخلوط HF/SbF₅ بنسبة 1:1. في هذه المحاليل المركزة، تتكون أنيونات جسرية ثنائية النواة، Sb₂F₁₁⁻، وكذلك SbF₆⁻ يزيد SbF₅ من حمضية حامض الفلورو سلفونيك وثلاثي فلورو ميثيل حامض السلفونيك بطريقة مشابهة.

الحامض H[B(HSO₄)₄] (مكون من H₃BO₃/SO₃ في H₂SO₄، المعادلة رقم (٣, ١٠١) يمكن أن يجعل حامض الكبريتيك أكثر حموضة. بإضافة حتى 30 mol% منه، يمكن أن تتغير درجة الحموضة H₀ من 11.9- (للمذيب النقي) إلى حوالي 13.5-.

Reactions in superacids (٣, ١٤, ١) التفاعلات في الأحماض فائقة الحمضية

وجدير بالذكر أن استخدام الأحماض ذات درجة الحموضة العالية كمذيبات في خواصها القوية لانتقال البروتون. إن المركبات، مثل الألكانات، لا يُعتقد أنها تعمل طبيعياً كقواعد في الأحماض فائقة الحمضية. الألكان نيوبنتان، $(CH_3)_4C$ ، يُضاف له بروتون أولاً، ثم يتفكك ليعطي كاتيون البيوتايل الثالثي (المعادلة رقم ٣, ١٠٧).



حقاً، يسمى أحياناً الحامض فائق الحمضية SbF_5/HSO_3F بالحامض السحري بسبب ذوبان الإفراز الشمعي للشمع فيه (ألكان طويل السلسلة) يذوب فيه. يُضاف البروتون إلى الألكينات، $RCH=CH_2$ ، لتعطي كاتيون الكربون (المعادلة رقم ٣, ١٠٨).



ومع مثل هذا المصدر من كاتيون الكربون، استخدم العاملون في مجال الكيمياء العضوية الأحماض ذات درجة الحموضة العالية. وفصل كاتيون البنزين البروتوني، $C_6H_7^+$ ، كملح مع أنيون كربوران من الأحماض فائقة الحمضية.

تتفاعل الهالوجينات I_2 و Br_2 مع الأحماض فائقة الحمضية (في وجود العامل المؤكسد بير أوكسو ثنائي سلفوريل ثنائي فلوريد $S_2O_6F_2$) ليعطي الكاتيونات I_3^+ و I_2^+ و I_4^{2+} و Br_3^+ ، بينما الكبريت، S^8 ، مع نفس العامل المؤكسد يعطي S_8^{2+} و S_4^{2+} و S_{19}^{2+} . يتصرف السيلينيوم بطريقة مماثلة. تتطلب هذه الكاتيونات للمجموعات الرئيسية المتسلسلة ظروف حامض فائق الحمضية، على سبيل المثال، تركيز منخفض جداً لأي قاعدة، حيث يكون ثابتاً بدرجة تكفي لفصله.

(٣, ١٥) رباعي هيدروفيوران

Tetrahydrofuran

رباعي هيدروفيوران، (٣, ١٩)، مذيب مفيد منخفض القطبية ($\epsilon_r = 7.58$) وله خواص مائحة حقيقية. ومع جميع الإشارات ينبغي أن يكون خاليا من فوق الأكاسيد قبل استخدامه. نقطة غليانه أعلى من 30°C من ثنائي إيثيل الإيثر، ومن ثم يكون التعامل معه أكثر سهولة. إنه يمكن أن يعمل كمستقبل للرابطة الهيدروجينية، ولكن ليس لديه القدرة على منح الرابطة الهيدروجينية. فلزات المجموعة الأولى مثل الصوديوم شحيحة الذوبان (K يعطي محلول 10^{-4} M في THF لتعطي محاليل زرقاء تحتوي على إلكترونات متداوبة (المعادلة رقم ٣, ١٠٩).

(٣, ١٠٩)



(٣, ١٩)

حقائق رئيسية

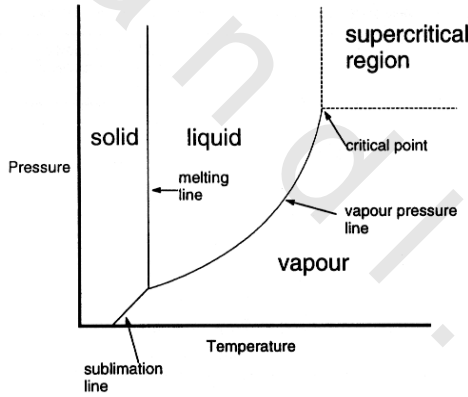
66.0°C	نقطة الغليان (bp)	-108.4°C	نقطة الانصهار (mp)
1.4072	معامل الانكسار (n_D)	7.58	ثابت ثنائي الكهربية (ϵ_r)
$0.460 \times 10^{-3} \text{ Pa s}$	اللزوجة (η)	1.75 D	العزم ثنائي القطب (μ)
8.0	العدد المستقبل (AN)	20	العدد المانح (DN)
		0.207	المتغير المتعادل (E_r^N)
>33	اللوغاريتم السالب لثابت تفاعلات انتقال البروتون الآلية (pK_{auto})		

كما يعمل على تذاوب كواشف جرينارد بتكوين مركبات تشبه $\text{MeMgBr}(\text{THF})_3$ ، وهو مذيب ذو قيمة عند استخدام كواشف الليثيوم العضوية. وكذلك كاتيونات التعقيد، إنها ترتبط بغير إحكام كأنها متداوية في الأشكال البنائية العضوية والعضومعدنية.

(٣, ١٦) السوائل فوق الحرجة

Supercritical fluids

تكون المادة فوق الحرجة عندما تكون درجة حرارتها وضغطها فوق قيم النقطة الحرجة. يوضح مخطط الطور في الشكل رقم (٣, ١٠) ظروف درجة الحرارة والضغط حيث تكون المادة فوق الحرجة.



الشكل رقم (٣, ١٠). مخطط الطور موضحا المنطقة فوق الحرجة.

تشغل السوائل فوق الحرجة الحجم التام لأوعيتها، وعلى نحو صارم غازات. المذيبات السائلة فوق الحرجة لها بعض مميزات كل من السوائل والغازات. وتعتمد ذوبانية المذيبات على كثافة السائل فوق الحرج. ويمكن التحكم في المسافة بين الجزيئات، ومن ثم الكثافة، بالضغط المطبق. يُظهر الجدول رقم (٣, ٧) درجات

الحرارة الحرجة والضغط الحرج لبعض المواد شائعة الاستخدام كمذيبات سائلة فوق الحرجة. يوضح الجدول رقم (٣,٨) كيف أن خواص السوائل فوق الحرجة لها علاقة بالسوائل المثالية والغازات*.

الجدول رقم (٣,٧). درجات الحرارة الحرجة، T_c ، والضغط، P_c ، للمواد المستخدمة كسوائل فوق الحرجة.

المادة	T_c , °C	P_c , bar
CO ₂	31.0	73.7
N ₂ O	36.4	72.5
Propane	96.7	42.5
CCl ₂ F ₂	111.8	41.4
Xe	16.6	58.4
H ₂ O	374.0	220.6
SF ₆	45.5	37.7

الجدول رقم (٣,٨). خواص مقارنة للغازات والسوائل فوق الحرجة والسوائل.

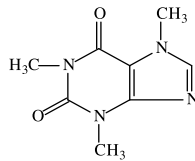
معامل الانتشار cm ² s ⁻¹ / (جزيئات صغيرة)	اللزوجة / Pa s $10^3 \times \eta$	الكثافة / kg m ⁻³	
0.1	0.02	1	غاز مثالي
10^{-4}	0.03-0.1	300-800	سائل فوق الحرج
10^{-5}	1	1000	سائل

* بعض استخدامات السوائل فوق الحرجة:

- مذيب بلمرة.
- كروماتوجرافيا سائلة.
- استخلاص العطور والنكهات.
- استخلاص النيكوتين من التبغ.
- استخلاص المذيبات والأحاديات المتبقية من البوليمرات.

واستخدم ثاني أكسيد الكربون كمذيب سائل فوق الحرج يتخطى كثيرا استخدام جميع المذيبات الأخرى. ثاني أكسيد الكربون مذيب غير قطبي، وكما هو متوقع، يُذيب الجزيئات العضوية غير القطبية كأفضلهم جميعا. كما أن إدخال مجموعات هيدروكسي وأمينو ونيترو تقلل درجة الذوبان. عند درجة حرارة معطاة (عادة في المدى ٣٠-١٥٠ م°) تتغير الذوبانية على مدى خمسين ضعفا بضبط الضغط. وينتج عن تقليل الضغط مذاب خالٍ من المذيب المصهور.

إزالة الكافيين، (٣،٢٠)، من البن بواسطة ثاني أكسيد الكربون فوق الحرج يُظهر مميزات المذيب السائل فوق الحرج. خواص المذيب لثاني أكسيد الكربون فوق الحرج تشبه تلك الخواص للهكسان (ويعكس ذلك الطبيعة غير القطبية) وخلات الإيثيل (ويعكس ذلك خواص حامض لويس). ويمكن أن تمتد خواص المذيب لثاني أكسيد الكربون فوق الحرج لتذيب الجزيئات الأكثر قطبية بإضافة كميات صغيرة (عادة حتى 5 mol%) من المذيب المشترك الأكثر قطبية. يُفضّل الميثانول والأسيتون كمذيبات مشتركة. ومع ضغط التشريعات البيئية لتقليل كميات المذيبات العضوية المستخدمة، ومن المحتمل انطلاقها إلى الغلاف الجوي، فقد استخدم ثاني أكسيد الكربون فوق الحرج كمذيب لألكلة فريدل-كرافت، بدلاً من المذيبات العضوية والنواتج التي تحقق الربح العظيم. إنه مقترح أيضا كمذيب لاستخلاص المذيب من المعقدات الفلزية في إعادة معالجة الوقود النووي.*



(٣،٢٠)

* استخدام ثاني أكسيد الكربون بهذه الطريقة طبيعي للبيئة. يُزال ثاني أكسيد الكربون من الغلاف الجوي، ويستخدم، ثم يُعاد إلى الغلاف الجوي عند الانتهاء من استخدامه. لا توجد محصلة إنتاج لثاني أكسيد الكربون.

(٣, ١٧) مسائل

Problems

(٣, ١) عندما يُذاب N_2O_4 في حامض الكبريتيك $v = 6$ و $\gamma = 3$ (انظر القسم (٣, ١٣))

لتعريف كل من v و γ . كم سترتفع قيمتها؟

(٣, ٢) ما المركبات المشابهة في نظام النشادر لكل من H_2O_2 و HNO_3 و HgO و CH_3OH

و H_2CO_3 و $[Cr(H_2O)_6]Cl_3$ في نظام الماء؟

(٣, ٣) إلى أي مدى سوف يتفاعل $EtOH$ و NH_3 و $PhCO_2H$ في HF النقي؟