

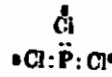
الباب السادس عشر

عناصر المجموعة الخامسة الرئيسية

النيروجين - الفوسفور - الزرنيخ - الالتيومون - البزموت

كما لوحظ في دراسة عناصر المجموعات السابقة فإن الخواص اللافلزية لعناصر المجموعة الخامسة تقل وتزداد الخواص الفلزية بازدياد الحجم الذري ، غير أنها تكون واضحة في المجموعات السابقة . ولا يتمتع النيروجين بأى خواص فلزية كذلك الحال مع الفوسفور بينما تظهر في الزرنيخ والالتيومون بعض الخواص الفلزية أما في البزموت فإن الخواص الفلزية له تغلب على خواص العنصر كلافلز .

وتحتوى ذرة كل من عناصر المجموعة الخامسة على خمسة اليكترونات في أقصى مدار خارجي مرتبة كما يلي ($ns^2 np^3$) . وعند الاتحاد مع العناصر الأخرى لا تميل ذرات عناصر هذه المجموعة إلى فقد اليكتروناتها الخمسة (ماعدا البزموت والالتيومون والزرنيخ في بعض الحالات) ، كذلك لا يمكنها اكتساب ثلاثة اليكترونات حتى تصل إلى تركيب الغاز الخامل الاليكترونى ، وبذلك فن الصعب لهذه العناصر تكوين ايونات سالبة (E^{-3}) . وتصل الذرة إلى حالة الثبات فأنها تشترك مع ذرات عناصر أخرى بواسطة روابط اشتراكية (تساهمية) كما في النشادر والفوسفين (PH_3) . وفي مثل هذه المركبات ذات التركيب (MX_3) تشترك ذرة العنصر بثلاثة اليكترونات فقط مع ذرات العناصر الأخرى كما يتضح ذلك من تركيب النشادر وثالث كلوريد الفوسفور .



ويقال في هذه الحالة أن النيتروجين ذو تأكسد + ٣ والفوسفور -٣. وذلك تبعاً لنوع الكهربية للعنصر الذي يتحد معه. ويلاحظ وجود اليكترونين غير مشتركين وبذلك يمكن لهذين الاليكترونين الارتباط مع عناصر أو أيونات أخرى غير مشبعة اليكترونيا مكونة الروابط التناسقية. أما في حالة بعض المركبات الأخرى مثل خامس كلوريد الفوسفور، فإن ذرة الفوسفور تشترك مع خمس ذرات من الكلور. ولاحتواء المدار الخارجى على عشرة اليكترونات يكون التركيب الاليكترونى في هذه المركبات هو



النيتروجين

يكون النيتروجين ٧٨٪ من الهواء الجوى حجماً و ٧٥٪ وزناً. كما يوجد على هيئة نترات الصوديوم والبوتاسيوم. ويدخل في تركيب الكائنات الحية على هيئة مركبات عضوية معقدة كما أنه يوجد في الفحم. ويعتبر النيتروجين من أكثر العناصر انتشاراً بعد الأكسجين.

تحضيره :

١ — يحضر النيتروجين من الهواء الجوى باستخلاص الأكسجين منه. ويتم استبعاد الأكسجين بإحدى الطرق التالية :

١ — التقطير التجزيئى للهواء : وقد سبق ذكر هذه الطريقة عند الكلام على تحضير الأكسجين ، غير أنها لا تعطى نيتروجيناً نقياً إذ يكون الغاز

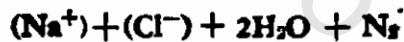
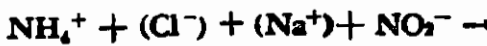
المحضر بهذه الطريقة محتويا على كمية من الاكسيجين وعلى الغازات الخاملة.

ب- يستخلص الاكسيجين بفعل كثير من العوامل المختزلة فالتحاس للسخن مثلا يتحول إلى اكسيد النحاس وذلك باتحاده مع اكسيجين الجو ويتبقى النيتروجين . وتتحد كثير من الغازات مع اكسيجين الجو وبسرعات متفاوتة . فبحرق المغنسيوم مثلا في كمية محدودة من الهواء، يتبقى النيتروجين ويحتوى الغاز في هذه الحالة على الغازات الخاملة فقط .

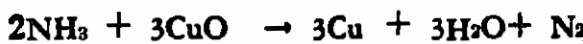
٢- يحضر النيتروجين النقي بالتفكك الحرارى أو اوكسدة أو اختزال بعض المركبات النيتروجينية . فعند تسخين نترات الامونيوم تنحل إلى نيتروجين وماء تبعا للمعادلة



ونظرا لعدم ثبات نترات الامونيوم فيستخدم عادة مخلوط من نترات الصوديوم وكوريد الامونيوم حيث يحدث تبادل مزدوج أولا ثم يتحلل نترات الامونيوم للتكون .



كذلك يحضر النيتروجين من النشادر بامرارها على اكسيد النحاس للسخن لدرجة الاحمرار



ومن الطرق المستخدمة في العمل احراق الفوسفور في حيز محدود من الهواء فوق الماء فيتكون خامس اكسيد الفوسفور (P_2O_5) الذى يذوب

في الماء تاركاً النيتروجين .

خواص النيتروجين :

النيتروجين غاز عديم اللون والطعم والرائحة ، يغلي عند -196° وهو أخف قليلاً من الهواء لأن الهواء يحتوي على الأكسجين الأثقل من النيتروجين . وهو يذوب بقله في الماء عند م.ص.د ($23 \text{ سم}^3 / \text{ لتر}$)

ويتركب جزئياً النيتروجين من ذرتين مرتبطتين برابطة اشتراكية ثلاثية $\text{N} \equiv \text{N}$ وهو يعتبر أثبت الغازات ثنائية الذرة وذلك لقوة الرابطة الثلاثية ، فتفكك جزئياً النيتروجين يحتاج إلى طاقة قدرها 274000 سعرا وإلى ذلك يعزى الحمول الشديد المتصف به النيتروجين تحت الظروف العادية ، غير أنه يتفاعل عند درجات الحرارة المرتفعة مع بعض الفلزات النشطة مكوناً توريدات أيونية تحتوي على الأيون (N^{3-}) مثل توريدات البثيوم والكالسيوم والمغنسيوم ومع الأكسجين مكوناً أكسيد النيتريك . ولا يستازم حدوث التفاعل عند درجات الحرارة المرتفعة تفكك الرابطة الثلاثية قبل حدوث التفاعل ، ولكن قد يتضمن التفاعل حدوث اتحاد مع جزيئات منشطة ، ثم تنشيطها بانتقال اليكترون أو أكثر من الاليكترونات الرابطة ، إلى مستويات طاقة أعلا . ويتبع ذلك تفكك الرابطة الثنائية أو الأحادية التي تبقى لأنها أقل كثيراً من حيث ثباتها إذا قورنت بالرابطة الثلاثية الأصلية .

تحضير مركبات النيتروجين من النشادر أو حمض النيتريك أو أحد أكاسيد النيتروجين . وهي لا تحضر عادة بالاتحاد المباشر مع النيتروجين ، وفي أغلب الاحيان تكون مركبات النيتروجين غير ثابتة اذ تتحلل إلى العناصر المكونة له . وهذا يرجع إلى إرتفاع حرارة تكوين الرابطة الثلاثية

لجزء النيتروجين . والنيتروجين عنصر شديد السالبية الكهربائية إذ يأتي بعد الفلور والاكسجين كما يتضح من موقعة في الجدول الدوري .

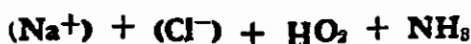
استخدام النيتروجين : يستخدم العنصر في تحضير مركبات النيتروجين وخاصة الاسمدة (تثبيت النيتروجين الجوى) . ويستخدم في التفاعلات الكيميائية التي تحتاج إلى جو خامل ، وفي ملء المصابيح الكربائية حيث يمنع تبخير الشعيرات ، كما يستعمل في ملء الترمومترات الزئبقية التي تزيد درجة حرارة قياسها عن ٣٥٠°م ، فترتفع درجة حرارة القياس إلى ٥٠٠°م ويفضل في بعض الاحيان لملىء العلب التي تحفظ فيها الاطعمه بدلا من الهواء .

مركبات النيتروجين والهيدروجين

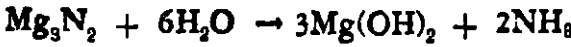
١ - التماسك : عند تحلل المواد العضوية (بفعل البكتريا أو بتأثير الحرارة) يعزل عن الهواء فانها تمطى النشادر اذا كان المركب العضوى محتويا على النيتروجين . وتستفيد النباتات من النشادر واملاحه ، ولذلك فان تحضير مثل هذه المركبات التي تستخدم كأسمدة تعتبر من الصناعات الهامة .

تحضير النشادر :

١ - الطرق العملية : تحضر النشادر بتفاعل الصودا الكاوية أو الجير المطلقاً مع أملاح الامونيوم . ويجمع بالأزاحة العلوية للهواء .



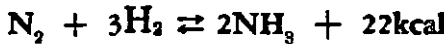
كذلك تحضر النشادر بتميو النيتريدات الايونية مثل نيتريد الليثيوم أو المغنسيوم



ب - فى الصناعة : يحضر النشادر فى الصناعة بطرق عديدة أهمها تثبيت النيتروجين الجوى على صورة تترات الجير أو كبريتات الامونيوم . واكثر الطرق شيوعا فى الوقت الحاضر هى طريقة هابر بوش (haber Bosch) ، كذلك يمكن الحصول عليه فى عمليات التقطير الاتلافي للفحم .

١ - محتوى الفحم على ١٪ من النيتروجين فى حالة اتحاد ، وينطلق خمس هذه الكمية على هيئة نشادر عند التقطير الاتلافي للفحم ، حيث تذوب النشادر فى الماء مكونة السائل النشادرى . وإذا عولج هذا السائل بالجير ، تصاعدت النشادر النقية ، التى تمتص فى حمض الكبريتيك مكونة كبريتات الامونيوم ويعطى الطن من الفحم حوالى عشرين رطلا من كبريتات الامونيوم .

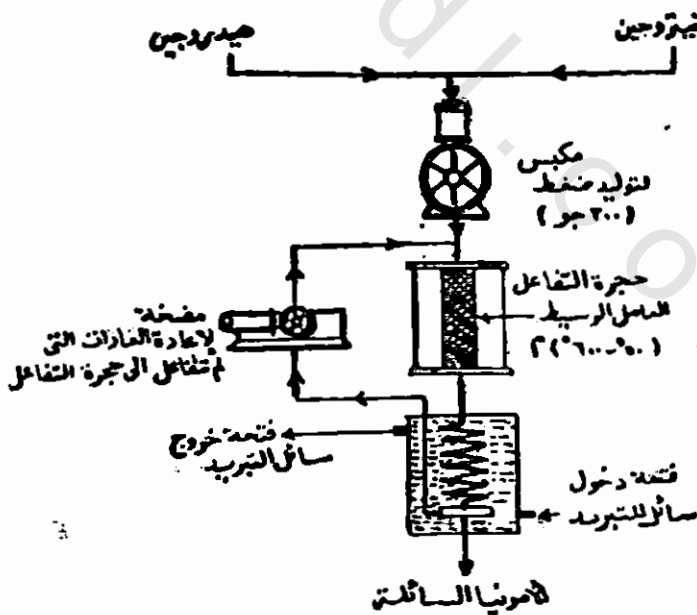
ب - طريقة هابر بوش (الطريقة التخليقية) : يحضر النشادر بالاتحاد المباشر بين العنصرين



وتفاعل الهيدروجين مع النيتروجين تفاعل عكسى وطارد للحرارة ، ولذلك تقل حصيلة النشادر كلما ارتفعت درجة الحرارة . غير أن التفاعل عند الدرجات المنخفضة يكون بطيئا . ولما كان التفاعل يحدث بنقص فى الحجم ، فان ارتفاع الضغط يؤدي إلى زيادة كمية النشادر المتكونة عند أى درجة حرارة . ومن ذلك نرى أنه يجب أن يجرى التفاعل عند أقل درجة حرارة مناسبة وتحت اعلى ضغط ممكن . ونظرا لبطء التفاعل عند درجات الحرارة المنخفضة ، فانه يلزم استخدام عامل حافز ، ومن أهم الحوافز المستخدمة

أكسيد الحديد والومينات البوتاسيوم. ويحصل على نسبة قدرها ١٥٪ من النشادر باستخدام ضغط قدره ٢٠٠ جو ودرجة حرارة ٥٠٠ م° أما في طريقة كلود فيستخدم ضغط قدره ١٠٠٠ جو فتبلغ نسبة النشادر ٥٠٪ عند نفس درجة الحرارة .

ويلزم استخدام غازات نقية حتى لا يتسم الحافز . ويحضر النيتروجين من الهواء السائل ، والهيدروجين من غاز الماء . وبعد ضغط الخليط الغازي يسخن إلى الدرجة المناسبة ثم يمرر على الحافز . وبعد التفاعل يزال النشادر المتكون بالاسالة ، أما الهيدروجين والنيتروجين المتبقيان فيعاد تسخينهما في حجرة الحافز . (شكل ٥٤) . ويعتمد نجاح هذه الطريقة وإتساع نطاق استخدامها على رخص المواد الأولية المستخدمة في تحضير النشادر .

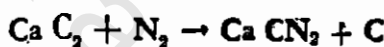


« طريقة هابر لصناعة النشادر من عنصريه »

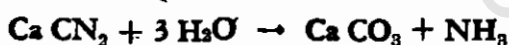
٥- طريقة السيناميد : ابتدع هذه الطريقة فرانك وكارو (Frank & Caro) ، وتعتمد هذه الطريقة على تحضير كبريد الكالسيوم بتسخين ختم الكوك مع الجير في فرن كهربائي .



ثم يمرر النتروجين على كبريد الكالسيوم المحروس والمخلوط مع بعض من فلوريد أو كلوريد الكالسيوم ، بعد تسخينه إلى ١١٠٠°م فيتكون سيناميد الكالسيوم .



ويستخدم السيناميد مباشرة كخصب ولكن يفضل تحويله إلى ملح الامونيوم . ومن أجل ذلك يقلب السيناميد مع الماء للتخلص من الكبريد الزائد ، ثم يعالج السيناميد البخار تحت ضغط فيتكون النشادر وكربونات الكالسيوم .



وتمتص النشادر للتصاعد في الماء أو تحول إلى كبريتات أمونيوم بامتصاصها في حمض الكبريتيك .

الخواص الطبيعية للنشادر :

النشادر غاز عديم اللون ذو رائحة مميزة نفاذة ، وهي منشطة للقلب ، وقد تؤدي كثرة استنشاقها إلى الوفاة ، والغاز أخف من الهواء ويمكن اسالته بسهولة . وحرارة تبخير النشادر السائله اكبر من أى سائل آخر

ماعداء الماء ، ومن ثم فإنها تستخدم في التبريد ، وهي تذوب بسهولة في الماء والكحول والإيثير .

الخواص الكيميائية :



النشادر مركب نشط كيميائياً وجزئته هرمي الشكل يشغل أحد أركانه زوج غير مشترك من الالبيكترونات . وجزء النشادر قطبي وإلى هذه الخاصية يعزى كثير

من منسك النشادر الكيميائي والطبيعي . واذا فورنت النشادر بالهيدريدات الأخرى لعناصر مجموعة النيتروجين لوجد أنها أكثرها تجمعا في الحالة السائلة وأقواها قاعدية وأكثرها ثباتا تجاه الانحلال بالحرارة . ونظر لاحتواء جزئ النشادر على اليكترونين غير مشتركين يمكنه الترابط مع أي ذرة أو أيون يحتوي على مدار غير مكتمل مكونة رابطة محورية (تناسقية) ولتستطيع النشادر استعمال البروتونات حتى من الماء وتعطى أيونات الامونيوم .

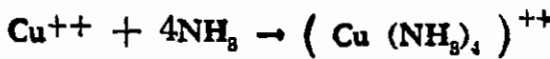


وهذا التفاعل عكسي وتقع نقطة الاتزان في اتجاه تكوين جزئيات النشادر والماء ، وبذلك فدرجة تأين النشادر صغيرة ويحتوى المحلول على عدد قليل من أيونات الهيدروكسيل . ومن ثم فإن محلول النشادر المائي ضعيف القلوية . وتستقبل النشادر أيونات الهيدروجين من الأحماض وايونات الهيدرونيوم مكونة أيونات الامونيوم .

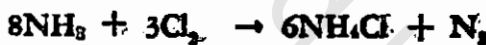


وتتفاعل النشادر الغازية مع كلوريد الهيدروجين معطيه سحب بيضاء تكون من بلورات صغيرة وتستخدم في عمل ستائر الدخان

وتتحد النشادر مع كثير من أيونات الفلزات مثل النحاس والفضة مكونة
ميتراكبات أمينية (ammines) وهو يشبه اتحاد الماء مع هذه الكاتيونات
لتكوين الايونات المماهة .



وتسلك النشادر الساخنة مسلك العامل المختزل فهي تختزل أكسيد النحاس
الساخن إلى الفلز وتتأكسد هي إلى النيتروجين والماء . ويستفاد من هذه
الخاصية في تحضير النيتروجين . وتحترق النشادر في الأكسجين إلى نيتروجين
وماء ، أما في وجود البلاطين وعند ٧٠٠°م فيتكون أكسيد النيتريك ، ويعتبر
هذا التفاعل الخطوة الأولى في تحضير حمض النيتريك من النشادر ، كما تتفاعل
مع الكلور أو البروم مكونة هاليد الامونيوم والنيتروجين .



وتنحل النشادر بالتسخين عند درجة الاحمرار وتؤدي الشرارة الكهربائية
إلى نفس النتيجة .

النشادر السائلة كإذيب

تشبه النشادر السائلة للماء إلى حد كبير فهي تذيب كثيرا من الأليكتروليات
ومحاليها جيدة التوصيل للكهرباء . ويرجع التشابه بين النشادر والماء إلى
تجمع جزيئاتها بروابط هيدروجينية ولكن نظرا لضعف الروابط بين ذرات
النيتروجين والهيدروجين عنها في حالة الماء فإن الخصائص التي تعتمد على
التجمع أقل وضوحا في النشادر عن الماء . كما أن النشادر السائلة أقل قدرة على
إذابة الأليكتروليات عن الماء نظرا لانخفاض ثابت العزل لها ، وهي ضعيفة
التوصيل للكهرباء كالماء كما أنها تتأين تبعا للمعادلة :



وتذيب النشادر السائلة الفلزات شديدة الايجابية كالصوديوم والبوتاسيوم والباريوم والكالسيوم . ويحصل على الفلزات المطلقة بتخير المحاليل وعند تركيز المحاليل فانها تتخذ لونا برتقيا وتوصل التيار الكهربائي كما في حالة الفلزات ، أما المحاليل المخففة فهي ذات لون ازرق باهت وتوصلها لتيار الكهربائي كالمحاليل للمائية للملاح . فاذا اذيب الصوديوم في النشادر تحول إلى الايون الموجب (Na^+) وينفصل الاليكترون ، ثم تنوب الايونات والاليكترونات الناتجة مكونة $\text{Na}(\text{NH}_3)_x^+$ و $\text{e}(\text{NH}_3)_y^-$. ويمر اللون الازرق وكذلك الخواص الاختزالية لهذه المحاليل - التي تستخدم في الكيمياء العضوية - إلى الاليكترون النشادرى .

استخدامات النشادر :

تستخدم النشادر في عمل الخصبات (كبريتات وتترات الامونيوم) كما تستخدم كميات كبيرة منها في صناعة النيتريك واليوربا وغيرها ، كما تستخدم في عمليات التبريد وفي ازالة العسر الدائم للماء .

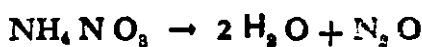
املاح الامونيوم :

يشبه أيون الامونيوم ايونات املاح وحاصه البوتاسيوم ، وذلك لتساوى الحجم الايوني والشحنة ، ويلاحظ ذلك في تشابه الاملاح شحيحة الذوبان لكل (انظر باب الاقلاء) ولكن أيون الامونيوم يختلف عن أيون البوتاسيوم في بعض الخواص .

١ - ينتمى أيون الامونيوم في المحلول المائى بينها لا يحدث ذلك مع أيون البوتاسيوم .



٢ - تفكك أملاح الامونيوم بالتسخين ، ويتوقف ناتج التفاعل على القوة المؤكسدة للشق الحامض . فينحل كلوريد الامونيوم إلى النشادر وحمض الهيدروكلوريك . أما نترات الامونيوم فتعطي اكسيد النيتروز .



ويستخدم هذا التفاعل في تحضير اكسيد النيتروز في المعمل . أما البيكرومات أو الكبريتات والنيترات فانها تعطي النيتروجين .



هذا ولم يتمكن العلماء من فصل مجموعة الامونيوم المتعادلة حيث أدت جميع المحاولات التي بذلت إلى تكون النشادر والهيدروجين . فعند امرار تيار كهربائي في محلول ملح أمونيوم أو نشادر يتكون مملغم نصف صلب صيغته $(\text{NH}_4 \cdot \text{Hg})$ ويمكن تحضير هذا للمغم بالتبادل المزدوج وذلك بوج محلول كلوريد الامونيوم مع مملغم الصوديوم . هذا المملغم غير ثابت ويتحلل بسرعة تبعاً للمعادلة :



ونظراً لتكون مملغم الامونيوم فإنه يعتقد أن مجموعة الامونيوم ذات خواص فلزية .

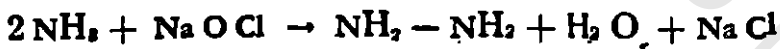
الكشف عن النشادر وتقديره : يكشف عن النشادر برائحتها للمروفة

النافذة وكذلك بتأثيرها القوي على عباد الشمس . ويكشف عن كميات الامونيوم الصغيرة للوجود في مياه الشرب بتكوينها لونا برتقاليا مع محلول نلر ، وهذا الكشف حساس جدا . ويكشف عن الامونيوم في الاملاح بتسخينها مع محلول هيدروكسيد الصوديوم وكذلك بتكوينها سحبا بيضاء مع حمض الهيدروكلوريك .

وتقدر النشادر عادة بمعايرتها مع محلول حمض قوي معروف التركيز وباستخدام الميثيل البرتقالي كدليل . وتعين كمية النشادر في أملاح الامونيوم بتقطير الملح مع زيادة هيدروكسيد الصوديوم ثم امتصاص الأبخرة المتصاعدة في كمية معروفة من حمض قوي ، وتعيين كمية الحمض المتبقية بعد تمام التفاعل . ويمطى الفرق بين الكيتين كمية الحمض المتفاعلة مع النشادر المتساعد من الملح .

٢ - الهيدرازين (Hydrazin)

كان كيرنس (Curtius) أول من حضر الهيدرازين من المواد العضوية . أما في الوقت الحالي فانه يحضر بأ كسدة النشادر بواسطة هيبوكلوريت الصوديوم في وجود هيدروكسيد الصوديوم أو الجيلاتين أو القراء .



ويتكون في مبدأ الامر الكلورامين ($\text{NH}_2 \text{Cl}$) الذي يتفاعل مع النشادر وأيونات الهيدروكسيل لتكوين الهيدرازين . ويلزم وجود النشادر بكمية وافرة ، وتمزج المواد المتفاعلة جيدا عند درجة حرارة منخفضة .

ويشبه الهيدرازين في تركيبه الأليكتروني تركيب فوق اكسيد

الهيدروجين :



بروكسيد الهيدروجين الهيدرازين

وتعرف هذه الظاهرة بالنشابة الاليكترونى للمركبات (Isosteric).

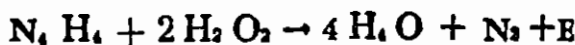
الهيدرازين سام ويذوب فى الماء والكحول كما يمتص الرطوبة وثانى اكسيد الكربون من الجو . ويكون الهيدرازين نوعين من الاملاح هى أحاديه الحضى وثنائيته



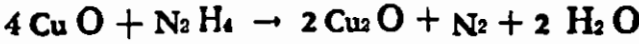
أحادى هيدروكلوريد الهيدرازين ثنائى هيدروكلوريد الهيدرازين

وتأين هذه الاملاح فى المحاليل المائية وتسمى بحاليلها الخففة .

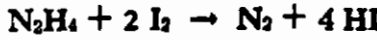
ولا يتأثر الهيدرازين الجاف بالحرارة ولكنه يحترق فى الهواء ويتفاعل بشدة مع الهالوجينات . والمحلل المائى للهيدرازين قسوى ضعيف . ويتأكسد الهيدرازين الجاف بواسطة فوق اكسيد الهيدروجين إلى نيتروجين وماء .



ولما كانت نتائج التفاعل عند درجة اجزائه كلها غازيه والتفاعل طاردا للحرارة ، فانه يكون مصحوبا بتغير كبير فى الحجم ، ولذلك فانه يستخدم فى قذف الصواريخ . والهيدرازين من العوامل المختزلة القوية وترسب أملاحه الفضة والذهب من أملاحها كما يثخزل أملاح النحاسيك القاعدية (محلول فهلنج) الى اكسيد النحاسوز .



وبقدر الهيدرازين في محاليله المائية بممارته بمحلول يود قياسي في وجود بيكربونات الصوديوم



أو أكسده بمحلول برمنجنات البوتاسيوم . وفي الوسط الحامضي تختزل البرمنجنات إلى أيون المنجنوز (Mn^{+2}) أما في الوسط القلوي فيتكون ثاني أكسيد المنجنيز (Mn O_2) .

٣ - الهيدروكسيلامين : (Hydroxylamine)

يعتبر هذا للركب إحدى مشتقات النشادر حيث حلت مجموعة هيدروكسيل محل ذرة من ذرات الهيدروجين . وفيما يلي التركيب الاليكتروني

لجزءه $\text{H}:\ddot{\text{N}}:\ddot{\text{O}}:\text{H}$ وهو يشبه للماء من حيث للسلك كذئب. والمادة النقية

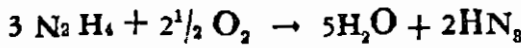
جسم صلب أبيض عديم النبات ينحلل فوق 10°C إلى النشادر وللماء ومخلوط من النيتروجين وأكسيد النيتروز ، وقد تنفجر إذا سخنت لدرجة عالية ، أما المحاليل للثانية فهي أكثر ثباتا . والركب أقل قاعدية من النشادر . ونظرا لعدم ثبات هذا المركب فانه يحضر ويتداول عادة على هيئة أحد أملاحه مثل ملح الكلوريد ($\text{H O.NH}_3^+ . \text{Cl}^-$) .

ويحضر الهيدروكسيلامين باختزال النيتريتات بواسطة ثاني أكسيد الكبريت أو بالتحليل الكهربائي .

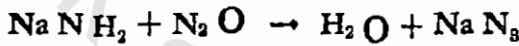
٤ - حمض الهيدرازويك : (Hydrazoic Acid)

يحضر هذا الحمض بأكسدة الهيدرازين باحتراس بواسطة حمض النيتروز

أو فوق أكسيد الهيدروجين في وجود حمض قوى مثل حمض الكبريتيك، ويستخلص حمض الهيدرازويك بعد ذلك بالتقطير .



كذلك يمكن الحصول على الحمض بتفاعل أكسيد النيتروز مع الصوداميد (Sodamide) الذي يتكون عند تفاعل فلز الصوديوم مع النشادر . وينتج في هذه الحالة أزيد الصوديوم .



وبمعالجة للحمض الكبريتيك المخفف يتعادل المحلول ويتكون حمض الهيدرازويك الذي يستخلص بالتقطير .

وينتج الحمض بتعرضه للصلحوات ، وهو سائل سام يغلي عند ٣٧°م . وهو حمض ضعيف يتفاعل مع العوامل المؤكسدة والمختزلة . وتعرف أملاحه بالازيدات (Azides) وهي كالحمض عديمة الثبات ، ويستخدم أزيد الرصاص كمفجر في للفرقات .

وتركيب الحمض الاليكتروني هو $\text{H}:\ddot{\text{N}}::\text{N}::\ddot{\text{N}}:$ حيث تقع ذرات النيتروجين الثلاث على خط مستقيم . ويكون الحمض وأملاحه مركبات ملونة مع كثير من أيونات الفلزات الثقيلة . ويرجع تكون هذه للتراكبات إلى تكوين وصلة تناسقية بين أيونات الفلز الغير مكتملة التركيب الاليكتروني والاليكترونات الغير المشتركة الموجودة على ذرة النيتروجين . وقد يتكون مع نفس الكاتيون متراكبات متعددة باختلاف عدد أيونات الازيد للترابطة مع أيون الفلز . ويستفاد من هذه الظاهرة في تقدير كميات صغيرة من

الفلزات في محاليلها بقياس درجة امتصاصها للضوء باستخدام جهاز المطياف (Spectrophotometer) .

مركبات النيتروجين الاكسيجينية

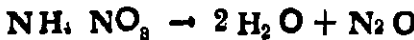
يعطى النيتروجين سلسلة من الاكاسيد والاحماض الاكسيجينية ، ويتحد النيتروجين ببطء مع الاكسيجين حتى عند درجات الحرارة المرتفعة . وتحضر معظم مركبات النيتروجين الاكسيجينية غالباً بالطرق غير المباشرة . فعند إمرار شرارة كهربائية ذات تردد عال خلال الهواء تكون كمية صغيرة من اكسيد النيتريك . ويعرف النيتروجين خمسة اكاسيد هامة وثلاثة أحماض اوكسيجينية .

الحالة التأكسدية	الاكسيد	الحض المنظر
١ +	اكسيد نيتروز $N_2 O$	حمض الهيونيتروز $H_2N_2O_2$
٢ +	اكسيد نيتريك NO	
٣ +	ثالث اكسيد النيتروجين N_2O_3	حمض النيتروز HNO_2
٤ +	ثاني أوفوق اكسيد النيتروجين NO_2	
٤ +	خامس اكسيد النيتروجين N_2O_5	حمض النيتريك HNO_3

اكاسيد النيتروجين Nitrogen Oxides

اكسيد النيتروز . Nitrous Oxide

يتكون اكسيد النيتروز عند تسخين تترات الامونيوم :

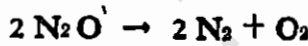


وهو تفاعل تأكسد إختزال ذاتي ، حيث يتأكسد النيتروجين في النشادر (حالة تأكسده - ٣) بواسطة النيتروجين في النترات (حالة تأكسده + ٥) ويلزم التسخين بحذر حتى لا يحدث انفجار

واكسيد النيتروز غاز عديم اللون ذو رائحة مفرحة ، وطعم حلو ، وإذا شم فانه يحدث شعوراً بالتخدير المصحوب بالضحك ولذلك يسمى بالغاز المضحك ويستخدم كخندر في العمليات الجراحية البسيطة. ويوجد الجزئ في صورتين تركيبها كما يلي



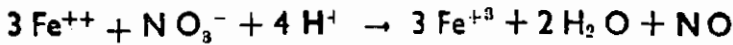
وهو يشبه الاكسجين في مسلكه كعامل مؤكسد مع المواد القابلة للاحتراق مثل الفوسفور والكربون . وإذا سخن الغاز فانه يتفكك إلى النيتروجين والاكسجين .



وحيث أن الاكسجين المنطلق يكون ثلث نواتج التفكك ، فان اكسيد النيتروز يساعد على الاحتراق اكثر من الهواء الجوي ، فالشظية المشتعلة تتوهج اذا ما أدخلت في غبار يحتوي على الغاز .

اكسيد النيتريك Nitric Oxide

يحضر هذا الاكسيد بطرق مختلفة ، منها تفاعل النحاس مع حمض النتريك المخفف (٢٣ ٪ وكثافته ١.٢) . ولكن الغاز المحضر بهذه الطريقة يكون مختلطاً مع اكسيد أخرى للنيتروجين . ويمكن الحصول على الغاز النقي باختزال حمض النتريك بكبريتات الحديدوز في وجود حمض الكبريتيك المخفف .



ويحضر اكسيد النيتريك في الصناعة بطريقة استفالد (Ostwald) كما

كان يحضر قديماً بطريقة القوس الكربائي لبركلاند وأيد (Berkland & Eyde) بالاتحاد للباشر بين النيتروجين والاكسيجين .



وهو تفاعل انعكاسي ماص للحرارة ولذلك يزداد حصيلته بارتفاع درجة الحرارة ، ولكن نظراً لارتفاع سعر الكهرباء وانخفاض نسبة اكسيد النيتريك المتكونة فقد توقف استخدام هذه الطريقة وحلت محلها طريقة استفالد (أنظر تحضير حمض النيتريك) . ويتكون اكسيد النيتريك في الهواء بواسطة البرق ، وقد قدرت كمية النيتروجين التي تثبت طبيعياً عن هذا الطريق بمقدار ٤٠ مليون طن سنوياً .

وهذا الاكسيد غاز عديم اللون ويذوب بقله في الماء ، وهو اكثر اكاسيد النيتروجين ثباتاً تجاه التسخين وله صورتان اليكترونيتان . وتحتوي هذه الصيغ على اليكترونات غير مزدوجة . $\cdot \ddot{\text{N}}::\ddot{\text{O}}:$ $:\ddot{\text{N}}::\ddot{\text{O}}:$ ولذلك يتصف اكسيد النيتريك بخواص مغناطيسية . وهو يسلك مسلك العامل المؤكسد إذا اشعل فيه الفوسفور ومسلك العامل المختزل لأنه يميل إلى التأكسد إلى حالات تأكسد اعلا . ويتحد اكسيد النيتريك مع كبريتات الحديدوز مكوناً متراكباً بنياً يحتوي على الايون ($\text{Fe}^{++} \text{NO}$) ، ويستخدم هذا التفاعل في الكشف عن النيتريت والنترات ، بتفاعلها مع حمض الكبريتيك في وجود ملح حديدوز .

ثالث اكسيد النيتروجين : Nitrogen trioxide

يتكون ثالث اكسيد النيتروجين عند تبريد مخلوط متشكافيء من اكسيد النيتريك وثاني اكسيد النيتروجين إلى - ٢١ م° على هيئة سائل أزرق ، وصيغة السائل (N₂O₃) وإذا سخن السائل فإنه يكون مخلوط إيزان بنى من الغازات المكونة للأكسيد:



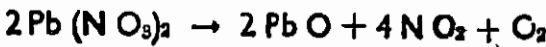
وثالث اكسيد النيتروجين هو أنهيدريد حمض النيتروزو تركيبه الاليكترونى كما هو مبين :



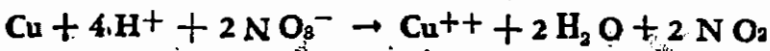
ثانى ورابع اكسيد النيتروجين : (Nitrogen di-and tetraoxide)

يمكن الحصول على ثانى اكسيد النيتروجين فى للعمل بطريقتين هما

١ - تسخين تترات الفلزات الثقيلة مثل تترات الرصاص .



بتفاعل فلز النحاس مع حمض النيتريك المركز

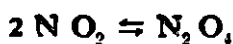


ويحضر الاكسيد على مقياس تجارى باتحاد اكسيد النيتريك مع

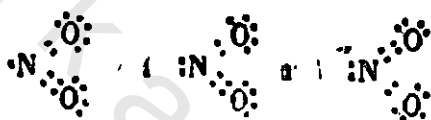
اكسجين الهواء .

ويكون لون ثانى اكسيد النيتروجين بيا قاتما عند درجة ١٤٠ م° ،

وتقابل كثافته الصيغة (NO₂) ولكن اللون يكاد يختفي تماما عند الدرجات المنخفضة، ويكون تركيبه الجزيئي (N₂O₄). وعند درجات الحرارة العادية يكون هناك أوزان بين المركبين الملون وعدم اللون:



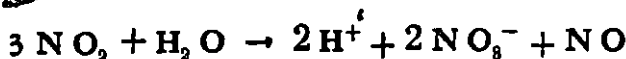
ويحتوي ثاني أكسيد النيتروجين على عدد مفرد من الأليكترونات ومن ثم على اليكترون غير مزدوج كما يتضح من الصيغ الأليكترونية التالية:



ويفسر وجود هذا الأليكترون غير المزدوج الخاصية للمغناطيسية واللون القائم للأكسيد. ويشترك جزيئين من الأكسيد بواسطة الأليكترون غير المزدوج لتكوين رابع أكسيد النيتروجين الذي يفقد الخواص المغناطيسية. وعند إذابة ثاني أكسيد النيتروجين في الماء البارد يتكون مخلوط من حمض النيتريك والنيتروز:

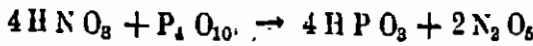


أما إذا استخدم الماء الساخن تكون حمض النيتريك و أكسيد النيتريك:

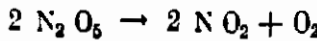


خامس أكسيد النيتروجين : (Nitrogen Pentoxide)

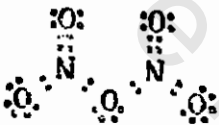
وهو مركب صلب أبيض يتكون بإزالة الماء من حمض النيتريك النقي بواسطة خامس أكسيد الفوسفور .



ويتحلل خامس أكسيد النيتروجين عند درجات الحرارة المرتفعة التي تزيد عن ٣٠°م إلى فوق أكسيد النيتروجين والأكسجين



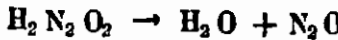
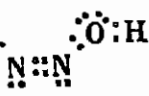
وهو انهيدريد حمض النيتريك وتركيبه الاليكترونى فى الحالة الغازية كما هو مبين.



الأكماس الأكسيجينية للنيتروجين .

١ - حمض الهيونيتروز والهيونيتريتات . (Hyponitrous Acid)

حمض الهيونيتروز جسم صلب متبلر تركيبه الاليكترونى كما هو موضح . وهو غير ثابت سواء كان فى الحالة الصلبة أو المحلول ، إذ ينحل إلى الماء و أكسيد النيتروز .

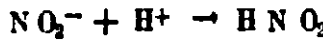


وعند تسخين الحمض يحدث التفكك بانفجار ، ولا يمكن حدوث التفاعل العكسى . والحمض ضعيف وأملاحه تتبلمأ بشدة فى المحلول اللائى . ويحضرمالصح الصوديومى باخذال ملح النيتريت أو النترات بواسطة مملغم الصوديوم . ويحضرمالصح للنفرد بمعالجة ملح الفضة بكوريد الهيدروجين للذاب فى الايثير ثم تبخير المحلول الايثيرى الناتج .

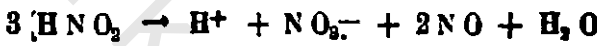


حمض النيتروز والنيتريتات : (Nitrous Acid)

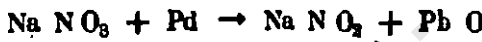
ويحضر حمض النيتروز في محلوله (لونه أزرق باهت) عند إضافة حمض الكبريتيك المخفف إلى محلول نيتريت



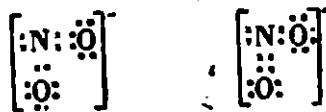
وهو حمض ضعيف ولا يعرف إلا في المحلول وينحل ببطء عند درجة الحرارة العادية وبسرعة إذا سخن إلى حمض نيتريك وأكسيد النيتريك .



ويستخدم الحمض كعامل مؤكسد تجاه العوامل المختزلة القوية ، وفي نفس الوقت يتأكسد حمض النيتريك بواسطة العوامل للأكسدة . وأهم أملاح حمض النيتروز نترات الصوديوم وهو يحضر باختزال نترات الصوديوم بالرصاص وذلك بصهر الخليط وتقليبه جيدا .



والنيتريتات أكثر ثباتا من الحمض وهي كالنترات تنوب في الماء (معدا ملح الفضة فهو شحيح الذوبان ، ولأيون النترت صورتان هما :

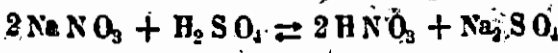


حمض النيتريك . (Nitric Acid)

تحضيره : يحضر حمض النيتريك بعدة طرق منها .

١ - من النترات : كان حمض النيتريك يحضر قديما من نترات الصوديوم

وحض الكبريتيك

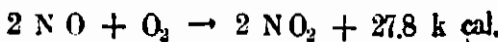


ومن معادلة التفاعل يتضح أن التفاعل يكون إنكاسيا عند درجات الحرارة العادية ، ويمكن التخلص من حمض النيتريك من وسط التفاعل بالتسخين حيث أنه أكثر تطايرا من حمض الكبريتيك ، وبذلك يختل الأتزان ويسير التفاعل في اتجاه تكون حمض النيتريك . ويجرى هذا التفاعل في للعمل باستخدام معوجة من الزجاج أما في الصناعة فتستخدم للموجات من الحديد ومكثفات من الزجاج أو الكوارتز أو الدوريرون . ونظرا لأن الحمض يتحلل جزئيا بالتسخين فإن هذه الطريقة لا تستخدم حاليا بعد أن عرفت طرق أخرى أقل من حيث التكاليف .

ب - طريقة استبالد (Ostwald) : تستخدم هذه الطريقة في مصانع الاسمدة وتتضمن أكسدة النشادر إلى أكسيد النيتريك ، ثم أكسدة أكسيد النيتريك إلى ثاني أكسيد النيتروجين الذي يتحول في النهاية إلى حمض النيتريك . وتم الاكسدة بخلط النشادر بمشعة أمثال حجمها من الهواء ، ويسخن المخلوط إلى ٦٠٠°م ويمرر على شبكة من البلاتين تعمل كحافز والتفاعل طارد للحرارة ويرفع درجة الحرارة في النظام إلى ١٠٠٠°م .



ثم يدخل هواء إضافي لحجرة التفاعل لتبريد المخلوط ولا أكسدة أكسيد النيتريك إلى ثاني أكسيد النيتروجين .



يمرر المخاطو الغازى خلال رذاذ من الماء فى برج امتصاص حيث يتكون حمض النيتريك واكسيد النيتريك .



ويتحد اكسيد النيتريك ثانية مع الاكسجين ثم يعاد إلى برج الامتصاص مرة أخرى ، ويسحب حمض النيتريك من البرج لتكيزه .
 الخواص الطبيعية لحمض النيتريك :

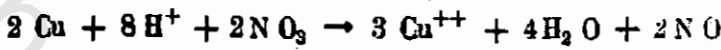
الحمض النقى سائل عديم اللون ويفى عند درجة ٨٦° م ، وهو يدخن فى الهواء الرطب لتكون سحب من قطرات دقيقة من الحمض المائى . ويحتوى المحلول ثابت الغليان على ٦٨ ٪ من الحمض ويفى عند ١٢٠,٥° م تحت الضغط الجوى .

الخواص الطبيعية لحمض النيتريك :

حمض النيتريك النقى غير ثابت وينحل اذا سخن إلى ثانى اكسيد نيتروجين وماء واكسجين . وهو ثابت فى المحلول المائى ويسلك مسلك الاحماض القوية ويعمل كعامل مؤكسد . وإذا لمس الجلد يسبب حروقا مؤلمة كما يصبغ الحمض المخفف الجلد بلون أصفر يتحول إلى برتقالى بواسطة النشادر وتعالج حروق حمض النيتريك بيكربونات الصوديوم . ويمكن تصور التركيب الالىكترونى لحمض النيتريك كما هو مبين .

$$\begin{array}{c} \text{:O:} \\ \text{:O:} \text{N:} \text{:O:} \text{H} \end{array}$$
 ومن هذا التركيب ويتضح أن جزيء الحمض لا يظهر تماثلا على عكس أيون التترات الذى يظهر بعض صفات التماثل نتيجة لحدوث ظاهرة التذبذبة أو الرنين (Resonance) فى توزيع الالىكترونات التى تربط ذرات الاكسجين بذرة النيتروجين .

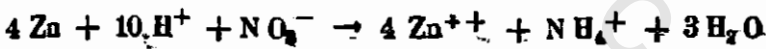
١ - تفاعل الحمض مع الفلزات : تعتمد تفاعلات الحمض مع الفلزات على تركيز الحمض ونشاط الفلز ودرجة الحرارة . فالفلزات القليلة النشاط كالنحاس والفضة والرصاص تحترق الحمض للركز إلى ثاني أكسيد النيتروجين أما الحمض المخفف فيتحول إلى أكسيد النيتريك كما يتضح من المعادلة :



أما الفلزات الأكثر نشاطا مثل الحديد والزنك فإنها تحترق الحمض المخفف إلى أكسيد النيتروز ، ويوضح تفاعل الحارصين بالمعادلة :



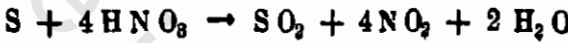
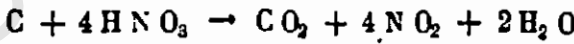
وإذا استخدمت محاليل شديدة التخفيف فقد يتكون النيتروجين أو النشادر .



وتنفصل ثمرات الفلز بتبخير المحلول وتركه يتبلور .

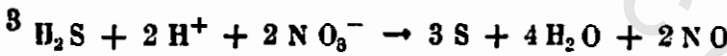
ويندر أن يتصاعد الهيدروجين ضمن نواتج التفاعل بين الفلزات وحمض النيتريك ، إذ أن هذا الأخير يؤكسد الهيدروجين إلى الماء ويحترق الحمض إلى أكسيد نيتروجينية . ويتضح من جميع التفاعلات السابقة أنه يصعب التأكيد من تكون نوع واحد من النواتج وعلى العكس ينتظر تكون مخلوط منها . ويمرغ المخلوط من حمض النيتريك والهيدروكلوريك بالماء الملكي (Aqua regia) وهي تتفاعل بشدة مع الفلزات وتذيب اللاتين والذهب .

التفاعل مع اللافلزات . تتأكسد بعض العناصر اللافلزية مثل الكبريت والكربون والفوسفور واليود بواسطة حمض النيتريك المركز إلى الحمض الأوكسجيني للناظر . وتحدث تفاعلات الكربون والكبريت تبعاً للمعادلات التالية :



٣ - التفاعل مع المركبات غير العضوية .

تتأكسد كثير من المركبات غير العضوية بحمض النيتريك المركز ، فيتحول حمض الهيدروكلوريك إلى الكلور أو ثاني أكسيد الكلور . كذلك يؤكسد حمض النيتريك كبريتيد الهيدروجين إلى كبريت وماء ولذلك يلزم استبعاد الحمض من المحاليل المستخدمة في التحليل الوصفي أثناء الكشف عن عناصر المجموعة الثانية بكبريتيد الهيدروجين :

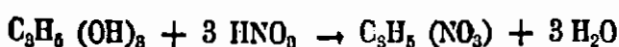


كما يتأكسد ثاني أكسيد الكبريت إلى حمض الكبريتيك .

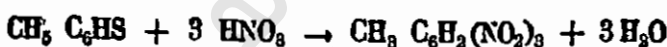


٤ - تفاعل حمض النيتريك مع المركبات العضوية :

يستخدم حمض النيتريك في إدخال مجموعة النيترو (NO_2) في المركبات العضوية بتفاعلهم مع مخلوط الحمض وحمض الكبريتيك (تعرف بعملية النترنة) فالجلسرين يتحول إلى ثلاثي نيترو الجلسرين .



وفي مثل هذه التفاعلات يتحد حمض الكبريتيك مع الماء للتكون وبذلك يمنع تخفيف حمض النتريك . وثلاثي نيترو الجلسرين سائل يتحول بسهولة إلى مخلوط من الغازات مثل ثاني اكسيد الكربون والنتروجين وبخار الماء . ويستخدم هذا المركب في صناعة بعض المفرقات مثل الـ ساميت ، حيث يشرب السائل في مادة مسامية مثل لب الخشب ، وهو يستخدم في الطب لعلاج بعض أمراض القلب . والنترو سليولوز يتكون بنترتة القطن ، وثلاثي نيترو التولوين (T.N.T.) وهو مفرق هام ويحضر بنترتة التولوين .

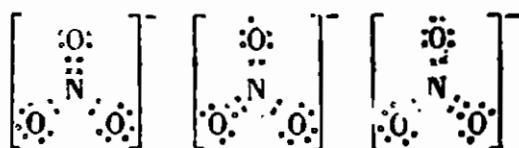


استخدامات حمض النتريك

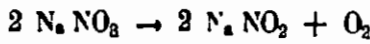
تستخدم كميات كبيرة من الحمض في المعمل كعامل مؤكسد وكمض قوي وكذلك في صناعة المرقعات والأصبغ والبلاستيك وبعض الادوية كما أن بعض أملاحه تعتبر من المخصبات الهامة .

النترات

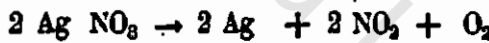
يتميز أيون النترات بتركيب مستو (Planer) وفيه ترتبط ذرة النتروجين بذرات الاكسيجين بثلاثة روابط مختلفة احداها مفردة والاخرى مزدوجة والثالث محورية (تناسقية) . ويوجد لايون النترات ثلاثة صور نتيجة لحدوث ظاهرة الرنين وهذا يؤدي إلى تشابه الروابط الثلاث اذ يكون التركيب الممثل للجزيء تركيب متوسط بين هذه الاوضاع .



وتحضر الاملاح بمعالجة الفلزات أو الاكاسيد أو الهيدروكسيدات أو الكربونات بحض النيتريك . وهذه جميعها قابلة للذوبان في الماء أما النترات القاعدية (الاكسيجينية) فانها تذوب في حمض النترك (مثل نترات البزموت والزرنيق) . ونحل جميع النترات بالحرارة ، فنترات الاقلاء أو الاقلاء الارضية تتحول إلى النيتريت وتفقد الاكسجين :



أما نترات الامنيوم فتكون اكسيد النيتروز والماء . وتنحل نترات الفلزات الثقيلة إلى اكسيد الفلز أو الفلز نفسه وثاني اكسيد النيتروجين والاكسجين .



للمركبات الاخرى للنيتروجين

١ - هاليدات النيتروجين : يعطى النيتروجين هاليدات ثلاثية مع الفلور والكلور مثل NF_3 و NCl_3 ولا يعرف مركبات بروتوم واليود ولكن تعرف بعض للمركبات الامينية مثل $(\text{NBr}_3 \cdot 6 \text{NH}_3)$ و $(\text{NI}_3 \cdot 6 \text{NH}_3)$.

ويحضر NF_3 بالتحليل الكهربائي لمصهور فلوريد الامونيوم الهيدروجيني في خلية من النحاس وهو مركب ملحوظ النبات . أما مركب الكلور فيمكن الحصول عليه باستمرار الكلور لمدة طويلة في تحلل كلوريد الامونيوم .

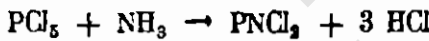
٢ - مركبات النيتروزيل : تحتوي هذه المركبات على المجموعة (NO) ومن أمثلة هذه المركبات NOCl و NOBr و NOI و NOHS حيث يمثل

NO^+ أيون النتروزيل الموجب وقد تكون بفقدان اليكترون من جزيء أكسيد النيتريك . وتركيب هذا الأيون الاليكترونى هو $[\text{N}:::\text{O}]^+$

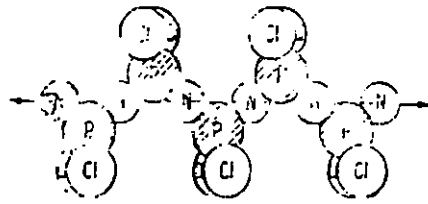
ويحضر كلوريد النيتروزيل بالتفاعل للبائشر بين الكلور واكسيد النيتريك ، وتعتبرها أكسيدات النيتروزيل من المركبات التساهمية القطبية . وتتكون كبريتات النيتروزيل كركب متوسط في الحجر الرصاصية أثناء تحضير حمض الكبريتيك .

مركبات النيتروجين مع الفوسفور

أهم مركبات الفوسفور والنيتروجين المعروفة المركب المسمى ثانى كلوريد الفوسفونيتريليك (PNCl_2 phosphonitric di - chloride) . ويحضر هذا المركب بتسخين خامس كلوريد الفوسفور مع النشادر عند 120°C أو بإجراء التفاعل في محلول رابع كلور والايثان عند 135°C .



ويميل هذا المركب إلى التجمع (البلمرة Polymerisation) وذلك لأن ذرة الفوسفور في هذا المركب غير مشبعة اليكترونيا ، إذ تحاط ذرة الفوسفور في الجزيء بستة اليكترونات فقط ولذلك فإنها تكون بسهولة رابطة تناسقية مع ذرة نيتروجين من جزيء آخر وبذلك تتكون سلاسل لها التركيب $(\text{PNCl}_2)_n$. وإذا كانت قيمة n تتراوح بين ٣ - ٧ فإن طرفي السلسلة المكونة للجزيء يتحدان معا ويتكون مركب حلقي . وإذا سخن ثانى كلوريد الفوسفونيتريليك تكون مركب يشبه المطاط في خواصه (يعرف بالمطاط غير المضوى) . وترجع خاصية هذا المركب المشابهة للمطاط إلى طريقة ترابط الجزيئات مع بعضها في السلسلة الطويلة كما هو موضح في شكل (٧٥) .



(شكل ٥٥ أ، ب)

ويميئاً ثاني كلوريد انفسونيتريليك مكو نا حمض الفوسفوريك كنتاج
 ئي وتتكون مركبات اخرى متعددة كنواتج متوسطة كما يلي :

