

الباب السادس
المجموعة الخامسة

الباب السادس

" المجموعة الخامسة "

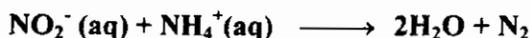
عناصر المجموعة الخامسة

البيزموت	الأتيمون	الزرنخ	الفسفور	النيتروجين	
Bi	Sb	As	P	N	الرمز
$6s^2.6p^3$	$5s^2.5p^3$	$4s^2.4p^3$	$3s^2.3p^3$	$2s^2.2p^3$	المدار الخارجي
5,3	5,3	5,3	5,3	5,4,3,2,1	حالة التأكسد
+780	+839	+972	+1060	+1400	طاقة التأين الأول
+1610	+1590	+1950	+1900	+2860	طاقة التأين الثاني
+2460	+2440	+2730	+2920	+4590	طاقة التأين الثالث
+4350	+4270	+4850	+4960	+7480	طاقة التأين الرابع
+5400	+5360	+6020	+6280	+9440	طاقة التأين الخامس
1.9	1.9	2.0	2.1	3.0	الكهروسالبية

الخواص العامة :

تبين أن الانتقال من الصفة اللافلزية إلى الصفة الفلزية عند النزول في المجموعة يحدث بتدرج أكبر في هذه المجموعة مما في المجموعتين III و IV. فالنيتروجين والفسفور لا فلزان ، وللزرنينخ والأنتمون بعض صفة فلزية ، أما البزموت فهو فلز .

والنيتروجين غازي وثنائي الذرة، وكنتيجة لانتالبي الرابطة العالي ($+944\text{KJmol}^{-1}$) فهو جزئية مستقرة جدًا. ويحضر عادة في المعمل بتدفئة محلول مائي لكوريد الأمونيوم ونترتيت الصوديوم كما يلي :



ويتم الحصول عليه تجاريًا بواسطة التقطير التجزيئي للهواء السائل . ووجد أنه عند درجة حرارة أقل من 700 مئوية، يتكون بخار الفوسفور من جزيئات P_4 رباعية الوجوه والتي تتكثف إلى مادة بلورية بيضاء تتكون من نفس الصيغة الجزيئية. وفوق درجة حرارة 700 مئوية، تتحلل الجزيئات الغازية إلى الوحدات P_2 وفي درجات حرارة أعلى إلى ذرات منفصلة. وهناك أربع هيئات أخرى على الأقل للفوسفور التي هي أكثر استقرارًا من المتأصل allotrope الأبيض شبه المستقر، وأكثرها شيوعًا هو الفوسفور الأحمر الخامل كيميائيًا نسبيًا .

والزرنينخ ثلاثي التأصل بهيئات صفراء وسوداء ورمادية. أما الأنتمون فهو ثنائي التأصل بهيئتين صفراء ورمادية. وفي كلتا الحالتين

يكون المتأصل الرمادي أكثر استقرارا وهو الأكثر شيوعًا. بينما البزموت وهو العنصر الأخير في المجموعة هو الآخر ثنائي التأصل ، لكن المتأصل الأبيض منهما هو الأكثر شيوعًا. ورغم امتلاكها لبعض صفة فلزية على الألف ، فإن جميع العناصر الثلاثة الصلبة الأخيرة موصلات ضعيفة للحرارة والكهربائية .

ونجد إن التركيب الإلكتروني الخارجي ns^2np^3 يجعل عناصر المجموعة الخامسة تظهر حالتَي التأكسد الرئيسيتين 3 , 5 . وباستثناء النيتروجين ، الذي ليس له مدارات d ، يتم بلوغ التكافؤ الأقصى 5 باستغلال جميع الإلكترونات الخمسة الخارجية في تكوين الروابط. وهذه العملية تشمل انفراد الإلكترونين s ونتيجة أحدهما إلى المستوى d .

	ns	np	nd
عنصر للمجموعة الخامسة في حالة السكون	↑↓	↑ ↑ ↑	
عنصر للمجموعة الخامسة في حالة إثارة	↑	↑ ↑ ↑	↑

ويمكن تفسير مساواة هذه الإلكترونات الخمسة بدلالة التهجين sp^3d . وعدم توفر مدارات d يحول دون تقبل ذرة النيتروجين لأزواج الإلكترونات .

وعند النزول في المجموعة يزداد ميل الإلكترون S للبقاء كزوج خامل وعند الوصول إلى البزموت تصبح هذه حقيقة دائمًا. وكنتيجة لذلك تكون حالة

التأكسد 3 هي الحالة التأكسدية العامة للزموث . وهذه الحقيقة تمثل بالقوة التأكسدية العالية لحالة التأكسد +5 للزموث ، وذلك في مركب مثل بزموثات الصوديوم NaBiO_3 وهي قادرة على تحويل المنجنيز Mn^{+2} إلى Mn^{+7} في المحلول الحامضي . وفي هذه العملية يختزل البزموث Bi^{+5} إلى حالة التأكسد الأكثر استقرارًا Bi^{+3} .

ولقد وجد أن الروابط التي تكونها هذه العناصر في غالبية مركباتها هي بصورة عامة ذات صفة تساهمية سائدة ، وهذا ميل يزداد بازدياد حالة التأكسد. وإن تكوين أيونات موجبة يصبح صعبًا بسبب طاقات التأين العالية، والعنصر الوحيد ذو الميل الحقيقي لتكوين أيونات موجبة A^{+3} هو البزموث، وحتى في هذه الحالة لا يكون هذا الأيون مستقرًا خاصة .

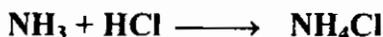
واكتساب ثلاثة إلكترونات هو عملية صعبة بالتساوي، وإن أكثر هذه العناصر كهروسالبية وهو النيتروجين يكون ذا ميل لا بأس به لتكوين الأيونات السالبة A^{+3} . وهناك في الحقيقة، عنصران فقط في الجدول الدوري وهما الفلور والأوكسجين يمتلكان كهروسالبية أعلى من النيتروجين ، والكهروسالبية هذه عامل مهم في قابليته النيتروجين لتكوين روابط هيدروجينية .

ومع العناصر الكهروموجيية في المجموعتين I و II تكون عناصر المجموعة V مركبات فلزية تشمل النتريدات والفوسفيدات والزرنيخات والانتمونيدات والبزموثيدات، والتي تميل لأن يكون لها تراكيب جزيئية عملاقة رغم امتلاكها لبعض درجة من الصفة الأيونية .

مركبات عناصر المجموعة الخامسة:

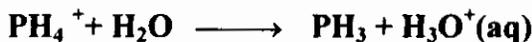
1- الهيدريدات :

جميع عناصر هذه المجموعة تكون هيدريدات غازية ، AH^3 ، ذات تراكيب هرمية، تمثل بتركيب جزيئة الأمونيا. وتتناقص قابلية عنصر المجموعة الخامسة في هذه الهيدريدات على وهب زوج الكترولواته المنفرد والعمل كقاعدة لويس، وتتناقص بصورة ملحوظة عند النزول في المجموعة. والأمونيا نموذج لقاعدة ضعيفة ، تتقبل البروتونات من الحوامض المعدنية ومن غاز كلوريد الهيدروجين كما يلي :

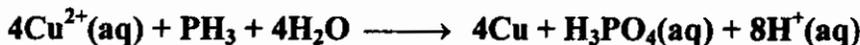


وفي المحلول المائي، تعاني هيئتها المائية تحلاً جزئياً لتعطي أيونات الأمونيوم. والفوسفين ، من ناحية أخرى، غير قابل للذوبان في الماء .

وتبين أن الصفات القاعدية التي تظهرها الأمونيا، هي ليست بمثل هذا ورغم أن الفوسفين يكون أملاح فوسفونيوم ، مثل PH_4Cl ، مع الأحماض المعدنية، إلا أن هذه تتجزأ بسرعة بواسطة الماء كما يلي :



وبينما تتطلب الأمونيا درجة الحرارة الحمراء لكي تختزل أكسيدات فلزية معينة فإن الفوسفين عامل مختزل قوي، قادر على ترسيب النحاس والفضة من محاليل مائية لأملاحهما كما يلي :



وينعكس الاستقرار الحراري للهيدريدات في نقصان انثالي الرابطة فالأمونيا مستقرة بصورة معقولة نحو الحرارة، غير أن كلا PH_3 و AsH_3 يتجزأ بالتسخين، أما المركبين BiH_3 و SbH_3 فغير مستقرين عند درجة حرارة الغرفة. وكلما تتضاءل قوة الرابطة A-H ، كلما يسهل استبدال ذرات الهيدروجين بذرات أو بمجموعات أخرى .

وبالإضافة إلى الأمونيا، يكون النيتروجين هايدريدن آخرين معروفين بصورة جيدة، وهما الهايدرازين، NH_2NH_2 وهيدروجين أزيد (حامض الهايدرازويك) ، NH_3 .

ورغم أن المركب الأخير مستقر في المحلول المائي ويسلك كحامض ضعيف، إلا أنه متفجر عندما يكون نقياً. والفوسفور يكون أيضاً ثنائي هايدريد الفوسفور، P_2H_4 ، والذي هو سائل متطاير و عديم اللون. وبخاره غير مستقر ويلتهب تلقائياً في الهواء. وما تبقى من عناصر هذه المجموعة يكون الهايدريدات أي كما يلي : الأرسين AsH_3 والستايين SbH_3 وهايدريد البزموت $\text{BiH}_3(\text{III})$.

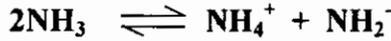
الأمونيا :

من بين جميع الغازات المألوفة، تعتبر الأمونيا، وإلى حد بعيد ، أكثرها نوباناً في الماء حيث أن حجم واحد من الماء في درجة الصفر المئوي يذيب 1300 حجماً من الأمونيا ، مكونة محلولاً يسلك كقاعدة ضعيفة. والدليل الفيزيائي يفترض أن هذا المحلول يحتوي على الأمونيا المائية ، $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ حيث يحتمل أن يرتبط النيتروجين هايدروجينياً مع جزئية ماء ، بدلاً من وجودها كجزئيات محددة من

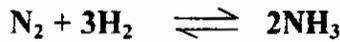
هيدروكسي الأمونيوم ، NH_4OH ، التي لا يمكن أن تفسر بنجاح بدلالة عدد
الالكترونات المنفردة على النيتروجين كما يلي :



والأمونيا السائلة النقية هي واحد من أكثر المذيبات اللامائية التي تمت
دراستها. وفي هذه الحالة السائلة، يرتبط جزئياتها معًا بواسطة روابط هيدروجينية
ويحدث بها التفاعل المتزن التالي:



ومن المعلوم أن تنتج الأمونيا صناعيًا بالتحضير المباشر من مكوناتها
بواسطة طريقة هابر ، وهذه هي أساس صناعة الأسمدة اللازمة لإنتاج الغذاء .
حيث أن الهيدروجين نحصل عليه من البترول ، والنيتروجين نحصل عليه من
الهواء ويمرران فوق برادة الحديد (عامل مساعد) الممزوجة بآثار من أوكسيد
الألمنيوم وأوكسيد البوتاسيوم . والتفاعل عكسي طارد للحرارة كما يلي :

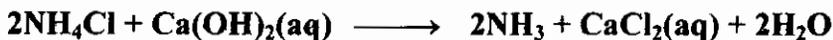


وبما أن التفاعل طارد للحرارة ، فإن رفع درجة الحرارة سيمنع تكون
الأمونيا ويسهل حدوث التفاعل بالاتجاه المعاكس، وما دام التفاعل بهذا الاتجاه
يمتص الحرارة ويخفض درجة الحرارة .

ولكي يتم الحصول على كمية كبيرة يفضل نظريًا أن نتبنى أقل درجة
حرارية ممكنة. ولكن بالممارسة ثبت أن هذه الشروط تؤخر معدل سرعة التكوين
للناتج المطلوب، وقد تم تبني درجة حرارية مثلي تقع في حدود 350-400 مئوية .

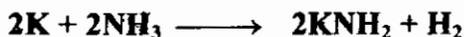
رغم أن هذه تتغير من نبات إلى نبات آخر. وبما أن التفاعل يتم مع نقصان في الحجم ، لذا يحبذ باستعمال ضغط عالٍ .

وتحضر الأمونيا في المعمل بواسطة تسخين كلوريد الأمونيوم مع هيدروكسيد الكالسيوم كما في التفاعل التالي :

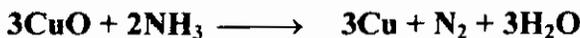


وبسبب تفاعلها مع حامض الكبريتيك المركز مكونة كبريتات الأمونيوم ، ومع كلوريد الكالسيوم مكونة المعقد $\text{CaCl}_2 \cdot 8\text{NH}_3$ ، فهي تجف بإمرارها خلال أوكسيد الكالسيوم (الجير الحي). وللأمونيا تفاعلات كيميائية كثيرة ، وهي كما يلي :

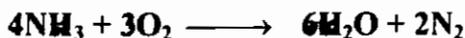
1- تكون الأميدات عند إمرارها فوق الفلزات الساخنة مثل البوتاسيوم والصوديوم والكالسيوم. مثلاً



2- تفاعل عدد من أوكسيدات الفلزات الساخنة عند درجات الحرارة الحمراء، مثل

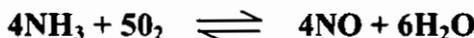


3- الاتحاد مع الأوكسجين (وليس الهواء). حيث تحترق فيه بلهب أصفر - أخضر.

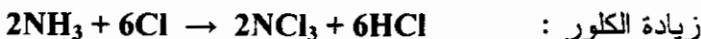


لكن وجود عامل مساعد من البلاتين الساخن عند 550°C يوجه مجرى

التأكسد بصورة مختلفة :



4- يعتمد تفاعلها مع الكلور على كمية الكلور الموجود كما يلي:

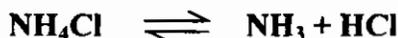


مادة متفجرة

والهيدرازين والهيدروكسيل أمين مشتقان مهمان للأمونيا وكلاهما قاعدة أضعف من الأمونيا. وقد استعمل الهيدرازين كوقود للصواريخ، وهو يصنع من تأكسد الأمونيا بواسطة كلورات الصوديوم (I) (الهيبوكلوريت) كما يلي :



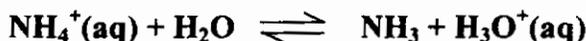
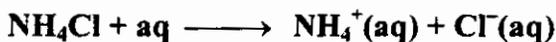
ولقد وجد أن الأمونيوم غير مستقرة حراريًا، وتعتمد نواتج تجزئها على نوع الأيون السالب. فإن كان الأيون السالب مقاومًا للاختزال ، تتكون الأمونيا كما يلي :



ولكن إذا كان للأيون السالب قابلية أكسدة عالية، يتكون ناتج التأكسد كما يلي :



ومركبات الأمونيوم هي لامائية أحيانًا وقابلة للذوبان في الماء، معانية تطلقًا مائيًا لتعطي محلولاً حامضيًا كما يلي :



2- الهاليدات :

أ- ثلاثي الهاليدات :

جميع عناصر المجموعة الخامسة تكون هاليدات ثلاثية ذات صفة تساهمية رئيسية. وتوجد جميع هذه الهاليدات باستثناء NI_3 و NBr_3 ، رغم أن معقدات هذين المركبين مع الأمونيا، مثل $\text{NBr}_3 \cdot 6\text{NH}_3$ و $\text{NI}_3 \cdot \text{NH}_3$ معروفة جيداً .

ومن هذه الهاليدات، ثلاثي كلوريد الفوسفور، PCl_3 ، وهو سائل عديم اللون داخن ، وهو الأكثر فائدة في المعمل ويستعمل في بعض الأوقات كمادة مكلورة (**Chlorinating**) ، وجميع ثلاثي هاليدات تعاني تحللاً مائياً مع الماء لتعطي حامض الفوسفورز والحامض الهالوجيني كما يلي :

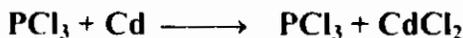


ونجد إن ثلاثي هاليدات **Bi, Sb, As** تمتلك على التوالي صفة أيونية متزايدة وهي أكبر من الصفة الأيونية لهاليدات النيتروجين والفوسفور المتفقة، وهاليدات العناصر الثلاثة الأخيرة في المجموعة تميل لأن تكون إما في حالة سائلة أو أكثر عموماً في حالة صلبة .

ب- خماسي الهاليدات :

بسبب عدم توفر مدارات **d**، لا يكون النيتروجين خماسي هاليدات، لكن بقية العناصر في المجموعة تعطي أمثلة من هذه المركبات ذات الشكل ثنائي الهرم المثلي .

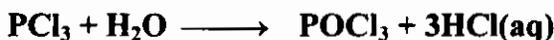
وتبين إن أكثر خماسي الهاليدات المألوفة هو خماسي كلوريد الفوسفور، والذي هو من ثلاثي الهاليد، مادة مكلورة (Chlorinating)، وهو يختزل بواسطة فلزات معينة عند التدفئة، كما يلي:



وعند التدفئة، يعاني خماسي كلوريد الفوسفور تحللاً حرارياً إلى ثلاثي الكلوريد:



كما يتفاعل مع الماء بشدة على مرحلتين:



وللمركب PCl_5 في هيئته البلورية، تركيب أيوني، $[\text{PCl}_4]^+[\text{PCl}_6]^-$ ، حيث يكون للفوسفور فيه وعلى التوالي تركيب رباعي الوجوه وثمانى الوجوه. والأيونان السالبان $[\text{PCl}_6]^-$ و $[\text{PF}_6]^-$ هما المثالات الوحيدان المعروفان اللذان يظهر فيهما الفوسفور عدد التناسق 6.

3- الأوكسيدات:

يكون النيتروجين خمسة أوكسيدات مستقرة، N_2O و NO و N_2O_3 و $(\text{NO}_2)\text{N}_2\text{O}_4$ و N_2O_5 ويتخذ فيها النيتروجين حالات الأكسدة +1، +2، +3، +4، +5 على التوالي. إن الأوكسيدات التي تتفق مع حالات الأكسدة الأقل ذات تأثير متعادل، بينما تلك التي تتفق مع حالات الأكسدة الأعلى (+3، +4، +5) هي حامضية. وباستثناء N_2O_5 الذي هو مادة سلبية ذات درجة انصهار منخفضة،

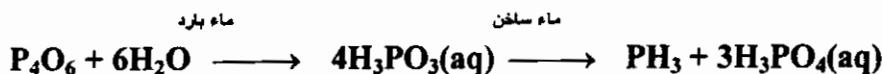
فهي جميعها غازات عند درجة حرارة الغرفة. وثلاثة من هذه الأوكسيدات، N_2O و NO و $(NO_2)_N_2O_4$ معروفة .

ولقد تبين أن للأوكسيدات الرئيسيين للفوسفور الصيغتان P_4O_6 و P_4O_{10} . والصفات الفيزيائية لأوكسيدات الفوسفور تختلف كثيرًا عن صفات أوكسيدات النيتروجين، وذلك يعزى - وإلى حد كبير - لميل الفوسفور لتكوين تراكيب بوليميرية مع الأوكسجين .

أما ثلاثي أوكسي الفوسفور، P_4O_6 مادة صلبة شمعية بيضاء. وتركيبه في الحالة البارية يتفق مع أربع ذرات فوسفور تشغل قمم شكل رباعي الوجوه حيث يكون شبيهاً بالتركيب العنصري للفوسفور مع ثلاث ذرات أوكسجين تكون جسورًا بين ذرتي الفوسفور .

ولكن خماسي أوكسيد الفوسفور، P_4O_{10} ، فهو متعدد الأشكال، ويوجد بثلاث هيئات بلورية وعلى الأقل بهيئة غير متبلورة واحدة. ومن الأشكال البلورية، واحد سداسي الوجوه، أما الهيئتان الأخريان فهما معينتان .

ووجد إن الشكل سداسي الوجوه يضم جزئيات منفصلة من P_4O_4 التي تشبه الوحدات P_4O_6 تركيبياً فيما عدا أن كل ذرة فوسفور ترتبط مع ذرة أوكسجين إضافية. وفي الحالة الغازية يحتوي خماسي الأوكسيد دائماً على وحدات P_4O_{10} . وعند تفاعل أوكسيد الفوسفور (III) مع الماء البارد ليعطي حامض الفوسفوروز، H_3PO_3 ، الذي عند معاملته بالماء الساخن يعطي عدة نواتج ، من بينها الفوسفين وحامض الفوسفوريك .

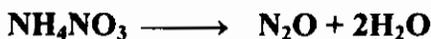


وعند تسخين P_4O_6 في الفراغ عند درجة حرارة 210 مئوية، يتحول إلى هيئة بوليمرية ، $(PO_2)_n$. كما أن أكسيد الفوسفور (V) يتفاعل بشدة مع الماء ليكون حامض الفوسفوريك وبعضاً من HPO_3 و $H_4P_2O_7$. وللمركب P_4O_{10} بصورة خاصة ألفة عالية نحو الماء ولهذا يستعمل كمادة مجففة وساحبة للماء .

أما أكسيد الزرنيخ (III) (أكسيد الزرنيخوز) فيوجد لحد درجة حرارة 800 مئوية بشكل جزيئات As_4O_6 ، وعند هذه الدرجة الحرارية يتجزأ إلى الهيئة الأحادية. وله صفات اختزالية وفي المحلول المائي يعمل كحامض ضعيف هو حامض الزرنيخوز، H_3AsO_3 . إن الأوكسيد As_4O_{10} ، بخلاف مثيله أكسيد الفوسفور، هو ذو صفات تأكسدية. ولأوكسيد الانتمون (III) (أوكسيد الانتيمونوز) Sb_2O_3 ، ولأوكسيد البزموت (III) Bi_2O_3 تركيب جزيئية عملاقة وهي ذات صفة انتقالية بين الشبكيات التساهمية النموذجية والشبكيات الأيونية .

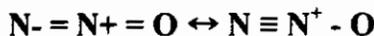
أ- أكسيد ثنائي نيتروجين ، N_2O :

يحضر هذا الأوكسيد عادة بواسطة التحلل الحراري لنترات الأمونيوم كما يلي :

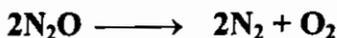


وعندما يكون التسخين سريعاً جداً، تحدث جانبية بصورة سريعة جداً قد تؤدي إلى حدوث انفجار. وكطريقة بديلة يسخن مزيج من كلوريد الأمونيوم و نترات الصوديوم. وأوكسيد ثنائي نيتروجين ذو تأثير متعادل ويستعمل في بعض الأوقات كمنعش لا هوائي معتدل وهو الغاز المضحك . وهو ذو تركيب خطي، حيث

أظهرت التحاليل أن جزئياته غير متناظرة ويحتمل أن يكون تركيبها كهجين رنيني للصيغتين القانونيتين كما يلي :



وهذا الغاز يتحلل عند حوالي 500-600 درجة مئوية إلى النيتروجين والأكسجين :



وهذا الغاز، مثل الأكسجين، قادر على إعادة اشتعال شظية متوهجة وذلك كنتيجة لدرجة الحرارة العالية. ويسهل التمييز بين الغازين وذلك بواسطة حقيقة أن أكسيد ثنائي نيتروجين يختزل إلى النيتروجين عند إمراره على برادة النحاس الساخنة، وهو أيضاً أكثر ذوباناً في الماء بقليل، ولا يعطي تفاعلاً مع أكسيد النيتروجين .

ب- أكسيد نيتروجين ، NO :-

أكسيد النيتروجين أو أكسيد النتريك هو أكسيد متعادل، نحصل عليه تجارياً بالتحضير المباشر من العناصر المكونة، ويحضر عادة في المعمل بتأثير محلول من حامض لنتريك تركيزه 50% على برادة النحاس كما يلي :



إن نريته المكونتين للجزيئية الأحادية (Monomer) تمتلكان بينهما أحد عشر إلكترون تكافؤ، وبالنتيجة فإن أحد هذه الإلكترونات يجب أن يكون منفرداً مسبباً للجزيئية صفات بارامغناطيسية ونادراً ما تصادف مثل هذه التراكيب ويشار

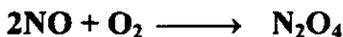
إليها بالجزئيات ذات الإلكترون المفرد. يمثل الترابط في أوكسيد النتروجين بأنه يحتوي على رابطة ثلاثية الإلكترون كما يلي :



وفي الحالة الصلبة يتبلر الأوكسيد إلى N_2O_2 حيث تلغى فيها الصفات المغناطيسية التي تعزي إلى الإلكترون المفرد وتكون الجزيئة ديامغناطيسية .

وتفقد جزيئة NO أحد الكترونات الرابطة ثلاثية الإلكترون بسهولة لتكون أيون النتروزيل (النتروزونيوم) ، NO^+ . وهذا يقوي الرابطة نيتروجين - أوكسجين ويتخزل طولها من 0.155nm في جزيئة NO إلى 0.016nm في الأيون NO^+ . وتعرف أملاح تحتوي على أيون النتروزيل منها $\text{NO}^+\text{HSO}_4^-$ و NO^+BF_4^- و $\text{NO}^+\text{ClO}_4^-$.

ووجد أن المركبات ذات الإلكترون المنفرد شديدة الفعالية عادة، وبالمقارنة مع مركبات أخرى من هذا النوع ، تعتبر جزيئة NO مستقرة لدرجة جيدة. ومع كل ذلك ، فهي تتفاعل ذاتياً مع الهواء (والأوكسجين) مكونة دخاناً بيئياً من ثنائي نيتروجين رباعي أوكسيد كما يلي :



وهو يتحد مباشرة مع الهالوجينات ليكون هاليدات النتروزيل. كما يلي:



كما أنه حراريًا من أكثر أوكسيدات النيتروجين استقرارًا، حيث يبدأ بالتحلل فوق درجة حرارة 1000 مئوية فقط، وبالنتيجة فهو يحتمل احتراق العناصر ذات اللهب البراق مثل الفوسفور والمغنسيوم .

ولقد تبين أن أحد أكثر التفاعلات المألوفة هو التفاعل مع كبريتات الحديدوز وذلك في اختبار الحلقة البنية عن أيونات النترات . ومركب الحلقة البنية، $[Fe(H_2O)_5NO]^{+2}$ وهو غير مستقر للغاية ويتجزأ بسرعة بارتفاع قليل في درجة الحرارة. أما طرد NO من هذا المركب المعقد فيهيئ وسيلة في الحصول على كميات قليلة من هذا الغاز بالحالة النقية .

وأوكسيد النتروجين يستطع أيضًا إزاحة أيون سيانيد من الأيون سداسي سيانو حديدات (III)، $[Fe(CN)_6]^{-2}$ ليعطي خماسي سيانو نتروزيل حديدات (III) (أيون النتروبروسيد) ، $[Fe(CN)_5NO]^{-2}$ الذي يستعمل للاستدلال على الكبريت .

ج- ثنائي نيتروجين رباعي أوكسيد، N_2O_4 :

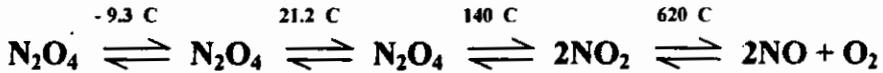
يصنع ثنائي نيتروجين رباعي أوكسيد بواسطة السماح لأوكسيد النيتروجين بالتفاعل مع الهواء ، ويحصل عليه في المعمل بتأثير الحرارة على عدد من نترات الفلزات، مثل :



ووجد أن N_2O_4 يتصلب ويصبح مادة صلبة عديمة اللون تتصهر عند 9.3- درجة مئوية إلى سائل ذي لون أصفر شاحب. ويعزي اللون الأصفر إلى وجود بعض من الأوكسيد NO_2 ذي اللون البني. وهذا يجعل السائل المحضر في

المعمل ذا لون أخضر. وعند درجة الغليان التي مقدارها 21.2 درجة مئوية دلت قياسات الكثافة البخارية أن جزيئات N_2O_4 تتحلل بحوالي 15% إلى جزيئات NO_2 .

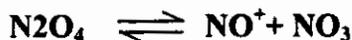
وعند رفع درجة الحرارة أكثر، يستمر التحلل ويكون مصحوبًا بزيادة تدريجي في شدة اللون إلى أن يصبح التحلل كاملاً عند حوالي 140 درجة مئوية. وفوق درجة حرارة 140 مئوية تتحلل جزيئات ثنائي أكسيد إلى أكسيد النيتروجين عديم اللون والأكسجين. وكنتيجة لذلك يصير اللون البني إلى الشحوب باستمرار، وإلى أن تصل درجة الحرارة إلى 620 مئوية تصبح العملية كاملة والمزيج عديم اللون كما يلي :



ولكن المركب الدايمر N_2O_4 فهو ذو تركيب مستو وهو دايامغناطيسي. وإن ضعف الرابطة N-N في الدايمر تعزي إلى كبر طولها نسبياً (0.175nm). ومثل NO ، فإن NO_2 هو جزيئة مفردة الإلكترون بها 17 إلكترون وهي ذرات صفات بارامغناطيسية. والجزيئة N_2O_4 ربما تنتج من ازدواج الإلكترونين المنفردين لجزيئتي NO_2 : كما بالشكل التالي .



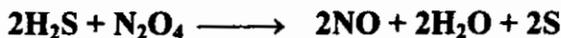
وفي الحالة السائلة ، يميل N_2O_4 للتأين (مذيب لا مائي) كما يلي :



ووجد إن ثنائي نيتروجين رباعي أوكسيد هو مزيج الاندريد لحامضي النترك والنتروز كما يلي :



وهو عامل مؤكسد قوي ، يؤكسد محلول أيونات الأيوديد إلى اليود ويؤكسد كبريتيد الهيدروجين إلى الكبريت كما يلي :



ولكنه ، مع عوامل مؤكسدة أقوى، مثل محلول البرمنجنات الحامضي ، يسلك كعامل مختزل، حيث يتحول إلى أيون النترات ، ويزيل لون البرمنجنات البنفسجي .



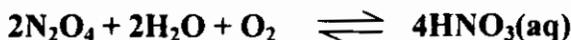
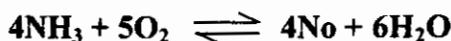
وهو يساعد على احتراق الفوسفور والكربون والمغنسيوم لتكوين أوكسيداتها ، وهو قادر على إعادة اشتعال شظية متوهجة .

الأحماض الأوكسجينة للنتروجين :

أ- حامض النترك ، HNO_3 :

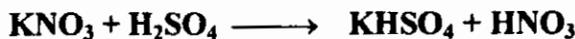
إن حامض النترك عندما يكون نقيًا فهو عديم اللون وهو سائل مدخن، رغم ظهوره أحيانًا بلون أصفر وذلك بسبب ثنائي أوكسيد النيتروجين المذاب والذي ينتج

بواسطة التحلل الضوئي. وهو يصنع تجارياً بواسطة أكسدة الأمونيا المحفزة بواسطة زيادة الهواء عن أكسيد النتروجين. وهذا يتحد مع زيادة الأوكسجين ليعطي ثنائي نيتروجين رباعي أكسيد، والذي يمتص بعد ذلك في الماء بوجود الأوكسجين والبلاطين كعامل مساعد يسخن كهربائياً لكي يبدأ التفاعل، ولكن بمجرد ابتدائه تجري العملية عند درجة حرارة 800-900 مئوية بواسطة الحرارة الناتجة من التفاعل كما يلي :

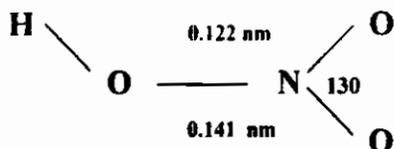


ونحصل على حامض النتريك المركز التجاري بواسطة التقطير من الماء باعتباره مزيجاً ذا درجة غليان ثابتة يحتوي على 68% من الحامض. وهذا يمكن تركيزه أكثر بواسطة التقطير مع حامض الكبريتيك المركز .

وفي المعمل ، يحضر النتريك بواسطة تقطير نترات البوتاسيوم مع حامض الكبريتيك المركز كما يلي :

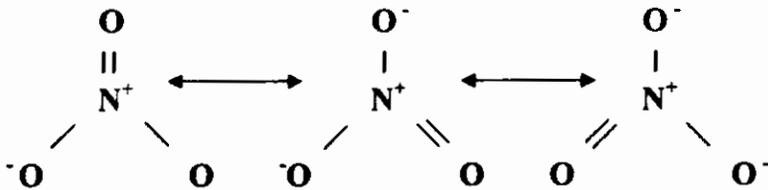


ولقد تبين أن جزئية حامض النتريك مستوية ولها التركيب التالي :

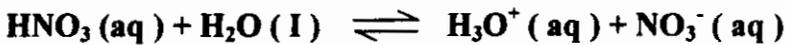


وإضافة إلى أنه كحامض قوي أحادي القاعدية الذي تعتبر أملاح النترات جميعها قابلة للذوبان في الماء، فإن حامض النترريك عامل مؤكسد قوي جدًا. له القابلية على أكسدة بعض اللافلزات المعينة (مثل I, S, P) وكلوريد القصدير (II) إلى كلوريد القصدير (IV)، والترينتين إلى الكربون .

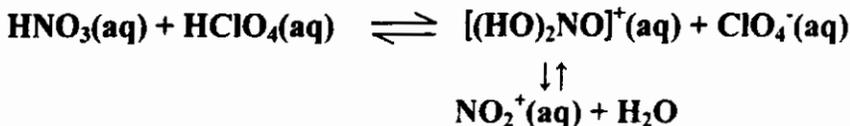
ويمكن اعتبار ذرة النيتروجين في أيون النترات ، NO_3^- ، بأنها ذات تهجين sp^2 ، حيث يكون هذا الأيون متناظرًا ولذراته ترتيب مستو. يمكن تمثيل تركيبه بواسطة الأشكال التالية :



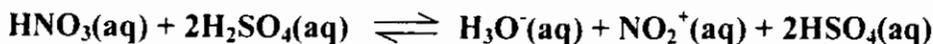
ورغم أن حامض النترريك يسلك كحامض قوي، إلا أن تفاعلاته تصبح أكثر تعقيدًا نتيجة لقدرته التأكسدية. ومع الأحماض الأضعف ، يعمل حامض النترريك كمانح للبروتون كما يلي :



ومع الأحماض الأقوى ، يعمل كمتقبل للبروتون (أي كقاعدة). يحدث الاتزان الآتي بتفاعله مع حامض البروكلووريك كما يلي :



ويعتبر مزيج حامض الكبريتيك والنتريك المركزين والذي يسمى عادة بمزيج النترتة، هو ذو أهمية كمصدر لأيون النتريل (النترونيوم) ، NO_2^+ ، كما يلي:

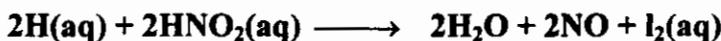


ب- حامض النتروز (حامض النتريك (III) ، HNO_2 :

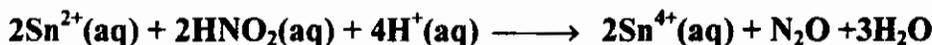
يمكن الحصول على حامض النتروز بمعاملة محلول يحتوي على أيونات النتريت مع حامض مخفف. والمحلول الناتج (والذي هو ذو لون أزرق شاحب بسبب وجود N_2O_3) غير مستقر ويتجزأ ليعطي حامض النتريك كما يلي :



كما يمكن استخدام محاليل مائية لحامض النتروز كعامل مؤكسد وكعامل مختزل. فهو يختزل العوامل المؤكسدة القوية، مثل برمنجيات البوتاسيوم، في المحلول الحامضي وليس القاعدي ، وكذلك يختزل ثنائي كرومات البوتاسيوم، وبيروكسيد الهيدروجين وماء البروم . وكعامل مؤكسد ، فهو يتفاعل مع محلول حامضي لايوديد البوتاسيوم كما يلي :



ومع أيونات Sn^{+2} ليعطي الأيونات Sn^{+4} كما يلي :



ومع أيونات Fe^{+2} يعطي الأيونات Fe^{+3} ، ومع كبريتيد الهيدروجين يرسب الكبريت، ومع ثاني أوكسيد الكبريت يعطي حامض الكبريتيك .

ج- حامض الهيبونتروز، $H_2N_2O_2$:

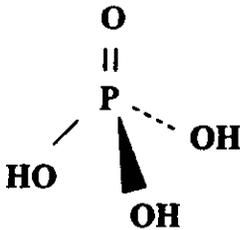
وهو مادة صلبة ، وحامض ثنائي قاعدية ضعيف، يحضر بتأثير حامض النتروز على الهيدروكسيل أمين كما يلي :



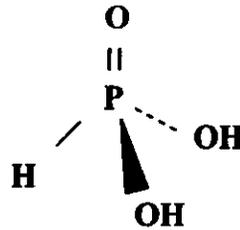
ووجد إن أملاح الهيبونترينات عوامل مختزلة، تتأكسد بواسطة محلول حامضي من برمنجنات البوتاسيوم إلى حامض النتريك وكذلك بواسطة محلول قلوي للبرمنجنات إلى النتريت .

الأحماض الأوكسجينية للفسفور:

هناك بضعة الأحماض أوكسجينية للفسفور مميزة بصورة جيدة، لكن اثنين منهما وهما حامض الفوسفوروز، H_3PO_3 وحامض الفوسفوريك ، H_3PO_4 قد تمت دراستهما في الحالة البلورية. وفي كليهما تحاط نرة الفسفور بشكل رباعي الوجوه، لكن في حامض الفوسفوروز هناك الرابطة P-H التي تمكن الحامض من إظهار صفات اختزالية، بينهما في حامض الفوسفوريك هنالك الروابط P-O فقط كما بالشكل التالي :



(ب) حامض الفوسفوريك



(أ) حامض الفوسفوروز

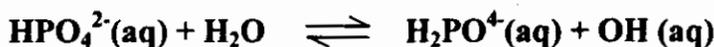
وحامض الفوسفوروز أو الفوسفونيك ، H_3PO_3 مادة بلورية بيضاء متميعة. وهو حامض ثنائي القاعدية، يكون سلسلتين من أملاح حامضية ، وهما الفوسفات ثنائية الهيدروجين، H_2PO_3^- ، والفوسفات أحادية الهيدروجين ، HPO_3^{2-} . وهو حامض قوي معتدل في المحلول المائي، لكنه معروف كعامل مختزل ، وعند تدفئته ، يتجزأ إلى الفوسفين وحامض الفوسفوريك والمعادلة التالية تبين أنه عامل مختزل كما يلي :



ووجد أن حامض الفوسفوريك مركب بلوري عديم اللون ومتميع وهو ذو قوة حامضية تشابه قوة حامضية حامض الفوسفوروز . فجميع ذرات الهيدروجين الثلاثة بالنسبة لهذا الحامض قابلة للاستبدال . وهو يعطي سلسلتين من أملاح حامضية ، تحتويان أيون الفوسفات ثنائية الهيدروجين، H_2PO_4^- ، وأيون الفوسفات أحادية الهيدروجين ، HPO_4^{2-} ، وملح اعتيادي يحتوي على أيونات الفوسفات ، PO_4^{3-} . وفي جميع هذه الأيونات الثلاثة يكون الشكل رباعي الوجوه . كما نلاحظ إن الأيون H_2PO_4^- في المحلول المائي حامضي ضعيف كما يلي :



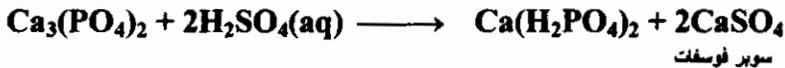
بينما الأيونان HPO_4^{2-} و PO_4^{3-} كلاهما يعاني تحللاً مائياً ليعطي محلولاً قاعدياً كما يلي :



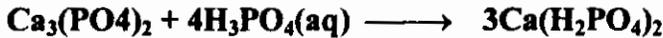
ولحامض الفوسفوريك المتبلور تركيب قشري ، وضمن كل قشرة ترتبط المجموعات PO_4^{-3} المنفردة بست مجموعات أخرى بواسطة روابط هيدروجينية. وهذا التركيب موجود أيضاً في المحلول المركز .

الفوسفات (V) :

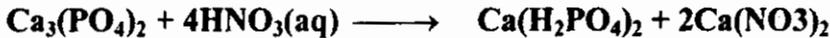
توجد فوسفات الكالسيوم في الطبيعة كصخور فوسفاتية وهي المصدر الرئيسي للفوسفور. وهي غير قابلة للذوبان بحيث تستعمل كسماد فوسفاتي، ولكن يمكن تحويلها إلى السوبر فوسفات وذلك بمعاملتها مع محلول من حامض الكبريتيك تركيزه 70% كما يلي :



ومع حامض الفوسفوريك في المحلول المائي تعطي الفوسفات الثلاثية كما يلي :



ومع حامض النتريك ، يكون النيتروفوسفات (nitrophos) والتي هي مزيج من سماد فوسفاتي ونيتروجيني كما يلي :



" الأستلثة "

- 1- تكلم باختصار عن عناصر المجموعة الخامسة من حيث:
 - أ- المدار الأخير
 - ب- حالة التأكسد
 - ج- الكهروسالبية
- 2- أذكر بالتفصيل الخواص العامة لعناصر المجموعة الخامسة .
- 3- وضح بالرسم مع الشرح كيف يمكن لعناصر المجموعة الخامسة أن تظهر حالتى التأكسد 3 ، 5 ؟
- 4- تكلم عن هيدريدات عناصر المجموعة الخامسة ؟
- 5- بين بالشرح والمعادلات كيف أن الأمونيا السائلة قاعدية، وكيف يمكن تحضيرها بطريقة هاء، وكذلك طريقة تحضيرها في المعمل .
- 6- أذكر أهم التفاعلات الكيميائية الخاصة بالأمونيا ؟
- 7- وضح بالشرح والمعادلات هاليدات المجموعة الخامسة ؟
- 8- أكتب مذكرات مختصرة عن:
 - أ- ثلاثى هاليدات المجموعة الخامسة .
 - ب- خماسى هاليدات المجموعة الخامسة .
- 9- تكلم عن أوكسيدات المجموعة الخامسة من حيث التراكيب وحالات التأكسد موضحًا ذلك على كل من P_4O_6 و P_4O_{11} .
- 10- أذكر بالمعادلة كيف يمكن تحضير أوكسيد ثنائى نيتروجين N_2O ، ثم بين تركيب جزيئية .
- 11- بين تركيب أوكسيد النتروجين NO وكيفية تحضيره وتفاعلاته ؟

- 12- تكلم بالتفصيل عن ثنائي نيتروجين رباعي أكسيد N_2O_4 من حيث تركيبه .
ثم وضح بالمعادلات خاصية التأكسد فيه ؟
- 13- بين كيف يمكن تحضير حمض النترريك ؟ وكذا تركيبه ، وخواصه الكيميائية .
- 14- أكتب مذكرات بالمعادلات فقط عن :
أ- حامض النتروز HNO_2 .
ب- حامض الهيونتروز $H_2 N_2 O_2$.
- 15- أشرح بالمعادلات تحلل الأحماض الأوكسجينية للفسفور، ثم بين تركيبه ،
وتكلم عن الفوسفات ؟