

الباب السابع
عناصر المجموعة الخامسة

الباب السابع

عناصر المجموعة الخامسة

الصفات العامة للمجموعة :

تظهر عناصر المجموعة الخامسة التي تشتمل على النيتروجين N والفسفور P والزرنيخ As والانتيمون Sb والبيزموت Bi ، الترتيب الإلكتروني ns^2np^3 للحالة التكافؤية المستقرة.

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

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

وهكذا نجد أن هذه العناصر تحصل على الترتيب المستقر نتيجة لتكوين ثلاث روابط تساهمية وعندها يبقى لدى العنصر زوج الإلكترونات المنفردة فتصبح بالتالي مشابهة إلكترونيا لعناصر المجموعة الرابعة . ويتضمن الجدول التالي بعض الصفات الفيزيائية لعناصر مجموعة النيتروجين ويمكن أن تكون لهذه العناصر روابط مضاعفة لاتباع حالة التكافؤ فالنيتروجين مثلا يكون روابط مضاعفة مع ذرات أخرى كما فى NO_3 , HCN , N_2 وأما بقية العناصر فإنها تميل أيضا لتكوين روابط مضاعفة بواسطة استعمال مداراتها من النوع d .

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

بعض الصفات الفيزيائية لعناصر المجموعة الخامسة

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

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

وفى الحقيقة يوجد مركب لا مائي واحد فقط لعنصر البيزموت وهو ثالث فلوريد البيزموت BiF_3 الذى يتميز بصفات أيونية كاملة ويتكون من فلز ذى كهروموجيية أعلى من بين عناصر المجموعة الخامسة ولا فلز ذى أعلى كهروسلبية معروفة وكما يمكن أن يظهر كل من الانتيمون والبيزموت الايون الموجب الثلاثى الشحنة فى أملاح الأحماض الاوكسجينية القوية ولكن يصعب ظهور مثل هذه الايونات الموجبة البسيطة فى الماء نظراً لسهولة تحللها مائياً معطية الاملاح القاعدية المحتوية على الايونات BiO^+ , SbO^+ .

وتظهر عناصر المجموعة الخامسة حالات تأكسد متعددة ويحدث ذلك نتيجة استخدام أما جميع الكترونات التكافؤ الخمسة أو الكترونات المدار P الثلاثة فالنيتروجين مثلا يظهر جميع حالات التأكسد المعروفة من -3 (كما فى NH_3) وإلى +5 (كما فى HNO_3) ، ولابد من التأكيد هنا بأن النيتروجين يكون أكثر من أربع روابط تساهمية وذلك لأن غلافه التأكسد 2S - 2P لا يتسع لأكثر من ثمانية المترونات. أما الفوسفور فيظهر حالات التأكسد 3 + 2 + 1 + 6 + 4 + 5 كما فى المركبات التالية :



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

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

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

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

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

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

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

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

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



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

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



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

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

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

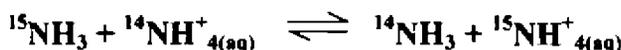
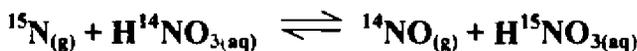
حيث أن خماسى هاليدات عناصر المجموعة الخامسة المعروفة والمدروسة
 جيدا تشمل PF_5 , BiF_5 , $SbCl_5$, SbF_5 , AsF_5 , PBr_5 , PCl_5 ويرجع غياب

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

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

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

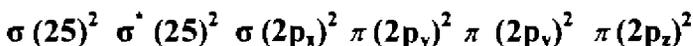
وفصل النيتروجين بواسطة التقطير التجزيئى للهواء المسال لدرجة غليان النيتروجين الاعتيادى إلى نظيرين هما ^{14}N , ^{15}N ونسبة وجودهما 99.62% ، 0.38% على التوالى ، ويستعمل النظير الاثقل بدرجة واسعة ككشاف فى دراسة ميكانيكية تفاعل مركبات النيتروجين. ويمكن الحصول على مركبات غنية بالنظير ^{15}N باستخدام طرق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



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



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

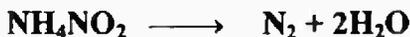


الذي يدل على أن رتبة رابطة ثلاثة وهكذا فإن جزيئة النيتروجين تشبه الكترويا جزيئة CO وأيون.

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

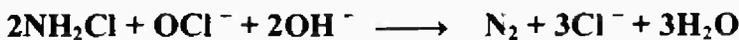


ويحضر النيتروجين في المعمل من تسخين مكون من محاليل مركزة نترات الصوديوم وكلوريد الامونيوم، ويتحرر النيتروجين نتيجة تفكك نترات الامونيوم المتكون أنيا في المحلول كما يلي :



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

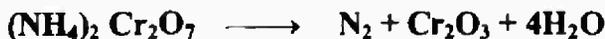
1- بأكسدة المحلول المائي للامونيا بواسطة هايپوكلوريت أو هايپوبروميت الصوديوم أو المسحوق القاصر، ويحتوى النيتروجين المتحرر على قليل من أكسيد النيتروز



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



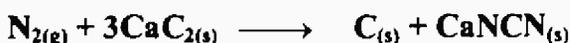
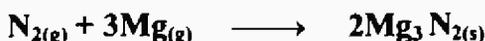
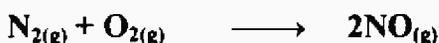
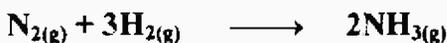
3- بتمخين دايكرومات الامونيوم حتى درجة تفككها



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

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

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



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

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

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

1- اكتساب الإلكترونات لتكوين أيون للنتريد N^+ مع الفلزات ذات الكهروموجبة العالية ومن الأمثلة على ذلك نتريدات الفلزات القلوية وعناصر القلوويات الترابية مثل نتريد الليثيوم والماغنسيوم Li_3N , Mg_3N_2

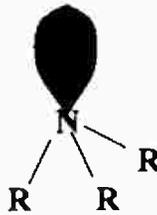
2- تكوين ثلاثة روابط تساهمية مفردة كما فى الامونيا NH_3 أو متعددة كما فى جزيئه النيتروجين $\text{N} \equiv \text{N}$ أو فى مركبات الازو $\text{N} = \text{N}$ - أو فى مركبات النيترو أو $\text{N} \equiv \text{C}$.

3- تكوين روابط تساهمية مع اكتساب الكترولن كما فى أيون الاميد NH_2

4- تكوين روابط تساهمية بواسطة فقدان الكترولن كما فى حالة الايونات الموجبة NH_4^+ و يمكن اعتبار هذه الايونات (أحياناً) مكونة من اتحاد البروتون مع زوج الكترولونات المنفردة :



وللنيتروجين أربعة مدارات قابلة للترباط ولذا يكون قادراً على تكوين أربعة روابط فقط كحد أقصى كما يرتبط النيتروجين فى أغلب مركباته بثلاثة روابط تساهمية تاركاً المدار الرابع زوج الكترولونات المنفردة وعندها يتحقق ترتيب الغلاف المغلق (أو ترتيب الغاز النادر) كما فى الامونيا NH_3 وبصورة أعم: R_3N تخذ هذه الجزئيات البنية الهرمية (رابعى السطوح) الموضحة فى الشكل التالى وتكون الزوايا بين الروابط أصغر مما هى فى حالة الميثان (باعتبار البنية رباعية السطوح بأخذ زوج الكترولونات المنفردة بنظر الاعتبار) ويعزى ذلك إلى التنافر الموجود بين زوج الكترولونات المنفرد وبقية المزدوجات الكترولونية فى هذه المركبات.

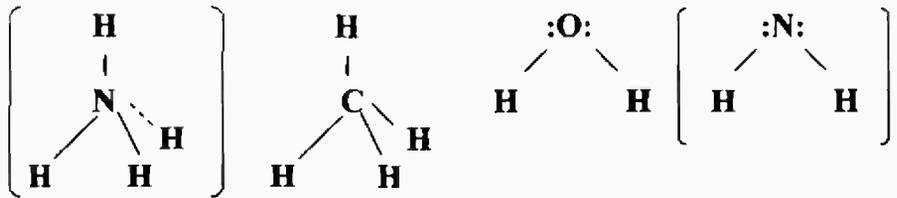


ويستطيع النيتروجين فى هذه المركبات أن يكون ربطة رابعة (رابطه زوج الكترولونات المنفردة وعندها يصل إلى حالته القصوى من الترباط. ويمكن أن نسم

عملية تكوين الروابط الاربع بإحدى الطريقتين التاليتين :

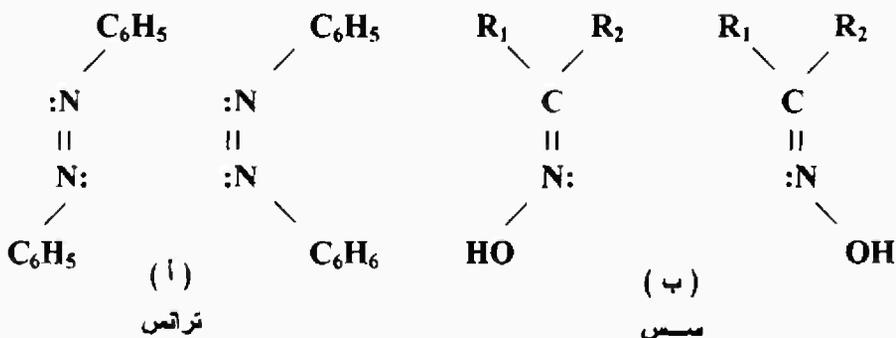
أولاً: بواسطة تكوين رابطة تناسقية بين R_3N وإحدى المركبات التي تعاني نقصاً الكترونياً مثل ثلاثى فلوريد البورون BF_3 تستج عنه معقدات الاضافة $F_3B \cdot N(CH_3)_3$ حيث يتم الترابط بين ذرتى النيتروجين والبورون فى هذا المركب نتيجة منح الذرة الأولى لزوج الكترونها المنفردة إلى الذرة الثانية ليستقر فى مدارها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

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



ووجد أن جميع مركبات النيتروجين التى تكون فيها ذرة النيتروجين مرتبطة برابطتين أو روابط تبقى محتفظة بزوجين للكترونين أو زوج للكترونى واحد على التوالى بصورة غير مترابطة تسمى بسزوج الالكترونات المنفردة ولهذه الأزواج الالكترونية غير المترابطة تأثير كبير فى الكيمياء الفراغية والصفات الكيميائية للمركبات المعينة .

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



إيزومرات الازوبنزين والاكسيمات

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

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

مركبات النيتروجين :-

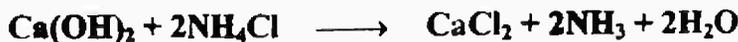
رغم أن النيتروجين غير فعال في درجات الحرارة العادية إلا أنه يتحد مع العديد من الفلزات واللافلزات في درجات الحرارة العالية مكوناً العديد من المركبات وفيما يأتي نتناول أهم مركبات النتروجين .

أولاً : هيدريدات النتروجين :

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

1- الامونيا :-

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



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



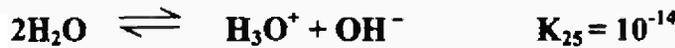
أما على النطاق التجارى فأنها تحضر بواسطة طريقة هابر بوشى من تفاعل النيتروجين المباشر مع الهيدروجين بوجود عامل مساعد كما يلى :



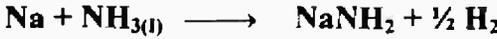
ويجرى هذا التفاعل عند ضغط قدرة $10^2 - 10^3$ جو ودرجة حرارة من $400 - 500$ °م وبوجود عامل حفاز مثل مسحوق الحديد الناعم المحتوى على قليل من الاوكسيد وذلك لتوسيع السطح البيني الفعال .

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

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



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



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



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



ويمكن إجراء هذا التفاعل في المعمل وذلك بإدخال رقاقة متوهجة من البلاتين في إناء مملوء بمزيج من غازى الأمونيا والأوكسجين . تستمر الرقاقة في التوهج نتيجة حرارة التفاعل على سطح الفلز وتتصاعدا بخرة بنية من ثنائى اوكسيد النيتروجين NO_2 نتيجة تفاعل اوكسيد النترين NO مع زيادة من الأوكسجين كما يلي :



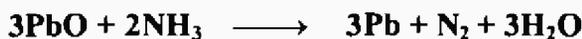
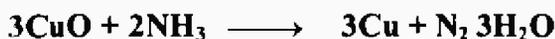
ويستفاد من هذه التجربة في الصناعة لتحضير حامض النترين وذلك بامرار مزيج من أكاسيد النيتروجين في الماء كما يلي :



وهكذا يحول للنيتروجين الجوى صناعيا إلى مواد نافعة حسب للتفاعل الآتى :



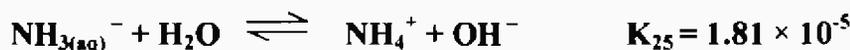
وتختزل الامونيا اوكسيد النحاس المسخن إلى النحاس ، واوكسيد الرصاص إلى الرصاص كما يلي :



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



ويفضل عدم التعبير عن المحاليل المائية للامونيا بأنها محاليل للقاعدة الضعيفة NH_4OH نظراً لعدم وجود دليل قاطع على وجود NH_4OH بصورة غير متايئة ولذلك يفضل التعبير عن محلول الامونيا في الماء بالصيغة $\text{NH}_3(\text{aq})$ وبالأتزان التالي :



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



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

بصورة تامة باعتبارها ملحاً لحامض قوى أما محلوله المائى فله تأثير حامضى ضعيف كما يلى :

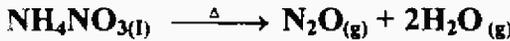
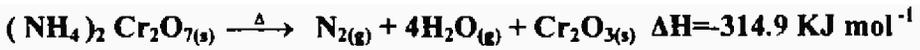


وبصورة عامة تشبة أملاح الأمونيوم $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, NH_4NO_3 , NH_4Cl و $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ أملاح البوتاسيوم والروبيديوم من حيث قابلية ذوبانها والشكل البلورى ويعزى هذا التشابه إلى التقارب فى قيم أنصاف أقطاراً أيوناتها الموجبة $K^+ = 1.33 \text{ \AA}$, $Rb^+ = 1.48 \text{ \AA}$, $NH_4^+ = 1.43 \text{ \AA}$ وتكون جميع هذه الأملاح غير ثابتة حرارياً حيث تتفكك عند تسخينها فى حدود 300 - 340 م° محررة الامونيا كما يلى :

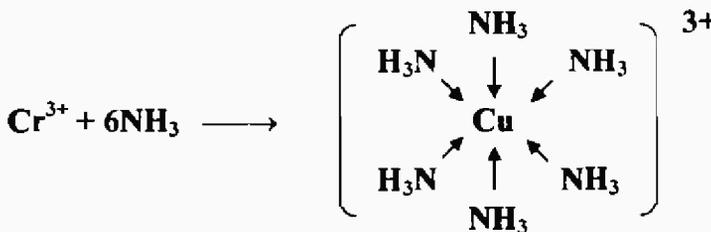
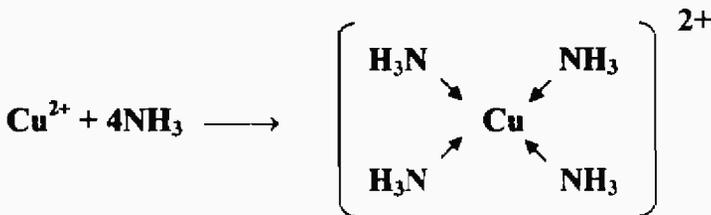


بعد أيون الامونيوم حامضاً ضعيفاً مقارنة بأيون H_3O^+ ولأيون الامونيوم تركيب شكل رباعى السطوح تحتل منه ذرة الهيدروجين المهجنة (sp^3) مركز هذا الشكل وتحتل ذرات الهيدروجين زوايا الأربع .

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

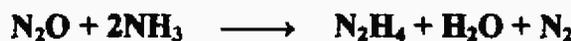
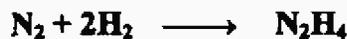


تسلك جزيئة الامونيا بسبب احتوائها على زوج الالكترونات المنفرد القابل للمنح كقاعدة لويس ، وفي هذا المحال تعد من المواد المهمة فى تكوين المعقدات الامينية كما هو موضح فى التفاعلات الآتية :



-2- الهيدرازين :-

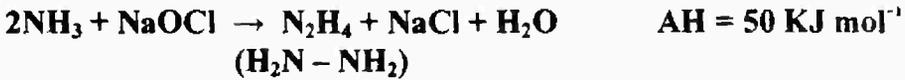
تتوفر طرق كثيرة لتحضير هذا المركب ولكن بعضها تعطى حصيله قليلة جداً ولذلك لا يمكن اعتبارها طرقاً عملية . وفيما يأتى نلخص طرق التحضير هذه بالمعادلات الكيميائية التالية :



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



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



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



وفي الثانية يتم تفاعل الكلورامين ببطء مع زيادة من الأمونيا .

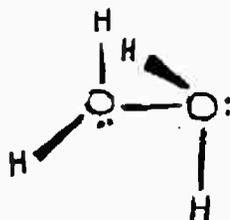


وهناك تفاعل مؤثر آخر وسريع جداً يقلل من كمية الهيدرازين الناتجة وهو :

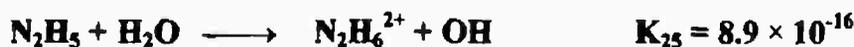


وللحصول على كميات مناسبة من الناتج يفضل إضافة قليل من المواد الجيلاتينية (وعادة يستخدم الفراء أو الجيلاتين) إلى مزيج التفاعل . ولقد أصبح الآن معروفاً أن هذه المواد تعمل أولاً على تحفيز التفاعل (1) وثانياً على فصل (أو عزل) أيونات لفلزات الثقيلة التي تحفز التفاعل (2) على حساب التفاعل (1) لأن وجود كميات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

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



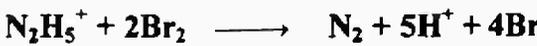
ويعد الهيدرازين أحد مشتقات الامونيا إذ يمكن تصوره وكأنه ناتج من تعويض إحدى ذرات الهيدروجين فى الأمونيا بمجموعة NH_2 ، ومن هذا تتجلى صفاته القاعدية ولو أنها أضعف بكثير من الأمونيا ذاتها . والهيدرازين كثير الذوبان فى الماء ومحلوله المائى قاعدى ضعيف وهو كقاعدة يعتبر ثنائى الحامضية إذ يكتسب بروتون أو بروتونين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



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



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

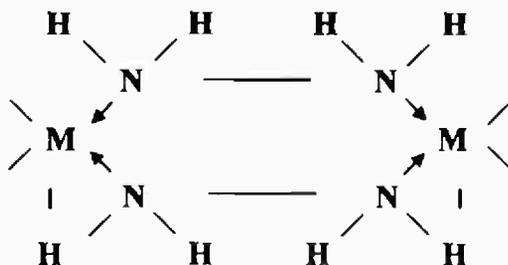


كما يشتعل الهيدرازين فى الهواء مولداً حرارة عالية كما يلى :



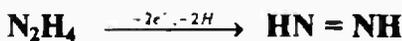
ويستفاد من هذه الظاهرة فى استعماله ، ومشتقاته الالكيلية ، وقوداً للصواريخ والهيدرازين باعتباره قاعدة لويس ، مثل الأمونيا يكون معقدات تناسقية أحماض لويس

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

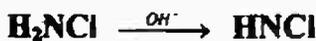


3- ثنائي الأمين (N₂H₂) :-

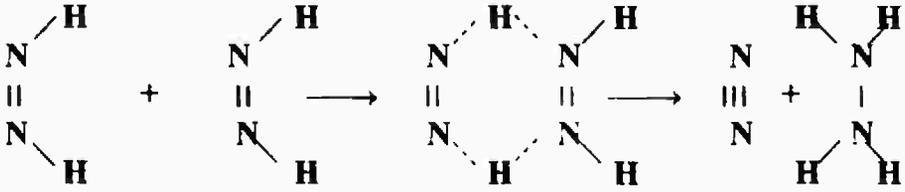
يقع المركب ثنائي الأمين $HN = NH$ ضمن مجموعة الأزو وبالرغم من صعوبة استخلاصه فإن هناك أدلة مقنعة على وجوده في الحالة الغازية وفي المحاليل ويمكن تحضير ثنائي الأمين بعدة طرق ولكنه بصورة عامة يحضر من أكسدة الهيدرازين بواسطة الأوكسجين الجزيئي أو البيروكسيدات .



وكذلك يتكون من انشطار الكلور أمين بتأثير الطويات كما يلي :



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



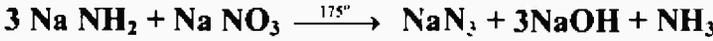
4- حامض الهيدرازويك والازيدات :-

يحضر هذا الحامض (أزيد الهيدروجين) من أكسدة الهيدرازين بواسطة حامض النيتروز الذى يحضر فى وسط التفاعل من تحميص نترات الصوديوم (NaNO_2) واستعمال محلول منظم فوسفاتى كما يلي :



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

وفى درجات الحرارة العالية للقريبة من 290°م° يتفكك الحامض مكوناً الأمونيا والنيتروجين والهيدروجين وحامض الهيدرازويك سهل الانحلال فى الماء وتقرب قوة حامضية محلوله للمائى من قوة حامضية محلول حامض الخليك ($K_{\text{HN}_3} = 1.8 \times 10^{-5}$) وتسمى أملاح هذا الحامض الازيدات HN_3 ويحضر ملحه الصوديومى المسمى بازيد الصوديوم بتسخين أميد الصوديوم مع نترات الصوديوم أو مع أكسيد النيتروز كما فى المعادلتين :



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

أما الازيدات الأيونية فهي مركبات ثابتة نسبياً بسبب طاقة التيار الرينى (الرزونانس) لأيون الازيد وتستخدم الازيدات أيضاً كجاند في معقدات الفلزات الانتقالية باعتبارها قواعد لويس . وبصورة عامة يشبه الأيون N_3^- أيون الهاليد وغالبا يطلق عليه بالهاليد الكاذب بالرغم من كون الهالوجين الكاذب المقابل $(\text{N}_3)_2$ غير معروف .

ولقد دلت الدراسات التركيبية لأيون الازيد (في ازيد الصوديوم أو البوتاسيوم) وللأزيدات التساهمية (حامض الهيدرازويك وازيد الميثيل) أن ذرات النيتروجين تكون خطية . وقد وجد أيضاً أن طول الرابطين $\text{N} - \text{N}$ في المركبات الأيونية يكون مساوياً (تقريباً 1.15 \AA) في حين وجد أن هاتين الرابطين يختلفان في طوليهما في حالة المركبات التساهمية ، فمثلا في HN_3 يكون طول الرابطين $\text{N} - \text{N}$ 1.24 \AA . 1.13 \AA وهذه القيم مقاربة جداً لطول الرابطة المزدوجة والثلاثية التي تساوي 1.20 \AA . 1.09 \AA على التوالي .

5- الهيدروكسيل أمين :-

يمكن تحضير الهيدروكسيل أمين بإحدى الطرق التالية :

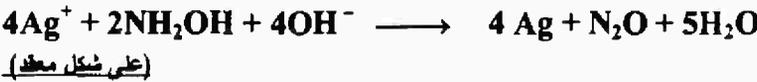
- 1- بالأختزال الإلكتروني لحامض النتريك عند الكاثود الرصاصى .
- 2- باختزال أيون النترات أو النتريتات بواسطة ثاني لوكسيد الكبريت " SO_2 " .
- 3- بالأختزال الهيدروجيني لمجموعة NO_2 في محلول حامض الهيدروكلوريك باستخدام الفحم الحيوانى الفعال المطلق بالبلاتين .

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



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

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



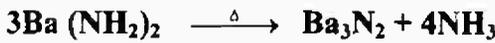
ويستخدم الهيدروكسيل أمين فى تحضير المشتقات المتبلورة للالديهيدات والكيتونات والمسماة بالاوكريمات فى مجال تشخيص المركبات العضوية . كذلك يستعمل كليجاندا (قاعدة لويس) فى تحضير المعقدات مثل $\text{Zn}(\text{NH}_2\text{OH})_2\text{Cl}_2$.

ثانياً : النتريدات :-

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

وتشتمل النتريدات الأيونية على مركبات بعض عناصر القلوية والقلوية الترابية وتعتمد صيغ هذه النتريدات على تكافؤ الأيون الفلزى الموجب المتحد مع أيون النتريد³⁻N وتكون جميعها أيونية وأمثلة طريقة لكتابتها هي $M_3^+N^{3-}$ في حالة فلزات المجموعة الأولى $M_3^{2+}N^{3-}$ في حالة فلزات المجموعة الثانية .

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



وتتحلل النتريدات الأيونية في الماء مكونة الأمونيا وهيدروكسيد الفلز .



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

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

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



وهى مركبات ذات نقطة انصهار عالية تشبه الكاربون فى تركيبها البلورى فنتريد البورون يمكن أن يتواجد بصورتين لاحدهما تركيب الماس وللأخرى تركيب الجرافيت ، كما أن نتريدات الكبريت S_4N_4 تكون تساهمية متطايرة . وكذلك يتحد السليكون مع النيتروجين عند درجة 1300م مكوناً النتريد Si_3N_4 فى حين تتكون نتريدات الجرمانيوم Ge_3N_4 والقصدير Sn_3N_4 بطرق غير مباشرة .

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

ثالثاً : هاليدات النيتروجين :-

1- الهاليدات الثنائية :-

تشمل هاليدات النيتروجين البسيطة والمختلطة على NFCl_2 . NF_2Cl NF و N_2F_4 . NC و N_2F_2 . NBr_3 . NI_3 ومن بين هذه الهاليدات فقد تم استخلاص عدد قليل منهما بصورة نقيه وخاصة NF_3 . NCl_3 وبامستثناء NF_3 تكون جميعها فعالة جداً وأحياناً متفجرة مثل الفلوريدات .

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

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



وينفجر مزيجه مع الهيدروجين عند درجة الاشتعال كما يلى :



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

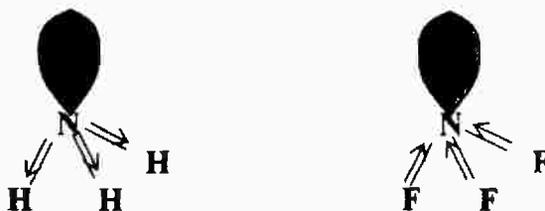


ويتحد الفلوريد بشدة مع الفلزات القلوية المسخنة فوق درجة انصهارها مكوناً النيتروجين وفلوريدات الفلزات القلوية .

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

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

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



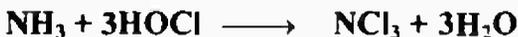
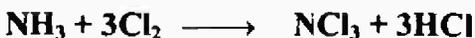
وثلاثى كلوريد النيتروجين NCl_3 سائل زيتى أصفر اللون يغلى فى درجة 71°م° متفجر وهديم الاستقرار جداً كما يلى :



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



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



ويذوب كلوريد النيتروجين في المذيبات العضوية ويتحلل بالماء مكونا

الامونيا و HOCl .



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

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

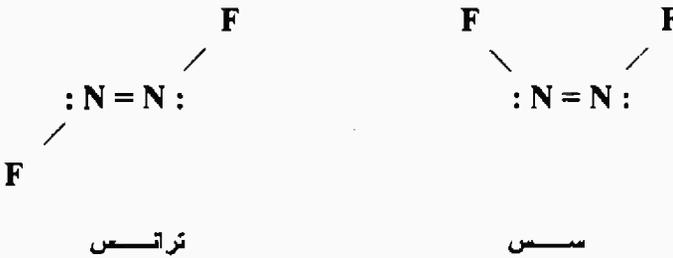


والناتج يذبل بالماء لازالة الامونيا الذائبة وبروميد الفلز حيث يمكن الحصول على ثلاثى هاليدات النيتروجين المختلطة مثل NF_2Cl . و NFCl_2 من تفاعل فلوريد الصوديوم مع كلوريد الامونيوم بوجود عوامل حفازة مناسبة وكذلك يمكن

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



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



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



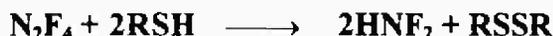
ويمكن الحصول على N_2F_2 أيضاً من ثلاثي فلوريد للنيتروجين NF_3 اما بتفاعله مع بخار الزئبق أثناء التفريغ الكهربائي أو باختزاله غير المتجانس بواسطة الفلزات للمسخنة .

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

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



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



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

2- الهالوأمينات :-

تعد هذه المركبات مشتقات هالوجينية للامونيا وهي من النوع HNX_2 , ويمكن استبدال الذرة H بمجموعات الكيل أيضاً . من مجموع هذه المركبات أمكن استخلاص الكلورامين H_2NCl والفلورامين H_2NF . HNF_2 . أما الهالوأمينات مثل HNBr_2 , H_2NBr , HNCl_2 فهي غير محضرة بصورة نقية ويعزى ذلك إلى عدم استقراريتها .

ويعتقد أنه عند كلورة محلول الامونيا فى مدى واسع من قيم pH يمكن استخلاص عدة مركبات من نوع $\text{H}_x\text{NCl}_{3-x}$ فمثلا عندما تكون pH أكبر من 8.5 يكون NH_2Cl وعندما تكون قيمة pH بين 4.5 و 5 يكون NHCl_2 فى حين يكون NCl_3 عندما تكون pH أصغر من 4.4 ويتضح من هذا صعوبة استخلاص هذه المشتقات بصورة نقية .

وثانى فلور أمين HNF_2 سائل قابل للانفجار عديم اللون يغلى فى درجة 23.6°C ويمكن الحصول عليه بنفس الطريقة المذكورة أعلاه . وكذلك يمكن تحضير الفلورأمين من تحميص محلول اليوريا المغلور بحامض الكبريتيك ويعتقد أن الناتج الأول هو $\text{CO}(\text{NH}_2)\text{NF}$ الذى بدروه يتحلل مائيا ليعطى ثنائى فلور أمين H_2NF_2 وعند تفاعل ثنائى فلور امين مع الكلور وقلوريد البوتاسيوم يتكون الكلور ثنائى فلور أمين ClNF_2 .

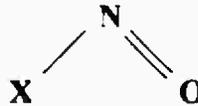
3- الهاليدات الاوكسجينية :-

هناك نوعان من الهاليدات الاوكسجينية يشمل النوع الأول هاليدات النتروسيل ذات الصيغة XNO ويشمل النوع الثانى هاليدات النتريل ذات للصيغة XNO_2 وبالرغم من كون هذه المركبات تساهمية لكنها تبدو كاملاح لأيونات النيترونيوم والنيتروسونيوم على التوالى .

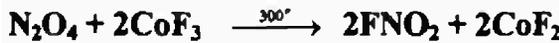
وتحضر جميع هاليدات النيتروسل بالاتحاد المباشر بين الهالوجينات وأوكسيد النترريك "NO" كما يتفكك كل من هاليد وبروميد النيتروسل (BrNO و ClNO) فى الظروف العادية (درجة حرارة الغرفة وضغط جوي واحد) الى الهالوجين وأوكسيد النترريك بنسبة 0.5 و 0.7 على التوالي .

وتكون جميع الهاليدات BrNO , ClNO , FNO فعالة جداً وتعد عوامل مؤكسدة قوية وتتحد مع فلزات عديدة ، وتتفكك عند إذابتها فى الماء مكونة حامض النترريك وحامض النتروز HNO₂ وأوكسيد النترريك "NO" وهاليد الهيدروجين "HX" .

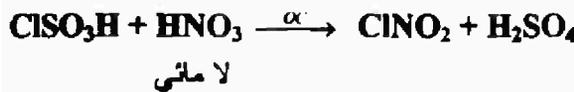
وبنية هاليدات النيتروسل تكون منحنية ويفسر الترابط فيها أساس نظرية المدارات الجزيئية حيث تكون اوريبيتالات النيتروجين الثلاثة الهجينية SP₁ P₁ رابطتين من نوع σ إحداهما تربط ذرة النيتروجين بذرة الهالوجين (X) والأخرى تربط ذرة النيتروجين بذرة الأوكسجين المدار الثالث يحمل زوجاً الكترونياً منفرداً غير مشترك ويكون المدار المتبقى P₂ رابطة π مع الأوكسجين كما يلى :



ويحضر فلوريد النتريل بواسطة امرار غاز رباعى اوكسيد ثنائى النيتروجين N₂O₄ على ثلاثى فلوريد الكوبلت المسخن إلى درجة 300م° كما يلى :



ويحضر كلوريد النترريك من التفاعل الآتى :



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



رابعاً : أكاسيد النيتروجين :-

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

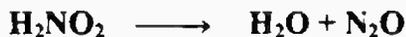
الخواص الفيزيائية لأكاسيد النيتروجين

الملاحظات	اللون	درجة الانصهار °م	درجة الغليان °م	الاسم	الصيغة
غير فعال إلى حد ما	عديم اللون	90.8 -	88.5 -	أوكسيد النتروز	N ₂ O
فعال بدرجة معتدلة	الغاز عديم اللون أما المسال والصلب فأزرق اللون	164 -	152	أوكسيد النتريك	NO
يتفكك بدرجة واسعة	مادة صلبة زرقاء	102	3.5	ثالث أوكسيد ثنائي النيتروجين	N ₂ O ₃
فعال	عديم اللون	11.2	21.2	ثنائي أوكسيد النيتروجين	NO ₂
يتفكك بدرجة واسعة إلى N ₂ O	عديم اللون		متناسفي	رابع أوكسيد ثنائي النيتروجين	N ₂ O ₄
غير مستقر في حالته الغازية	عديم اللون	41	32.5	خامس أوكسيد ثنائي النيتروجين	N ₂ O ₅
شهر منحصصة بصورة جيدة وغير مستقرة			متناسفي		N ₂ O ₆ , NO

1- أوكسيد النتروز N₂O :-

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

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



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

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



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

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

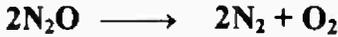


ثالثاً: من أختزال حامض النتريك HNO_3 بواسطة كلوريد القصدير $SnCl_2$ بوجود حامض الهيدروكلوريك HCl

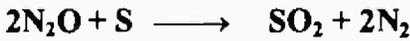


وغاز N_2O غير فعال كيميائياً فهو لا يتفاعل مع الهالوجينات أو الفلزات القلوية في الظروف العادية . ولكن عند رفع درجة الحرارة نجده يتفكك إلى النيتروجين والأوكسجين ويتفاعل مع الفلزات القلوية وعدد من المركبات العضوية

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



ويساعد N_2O على احتراق المواد المسخنة إلى درجة حرارية كافية لتفككه
ويمكن توضيح ذلك في المعدلات الآتية :



-2- اوكسيد النتريك NO :-

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

أولاً : اختزال النتريك المركز بواسطة فلز النحاس :



ثانياً : اختزال المحلول الحامضى بواسطة الزئبق :



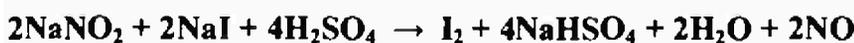
ثالثاً : اختزال نترات البوتاسيوم بواسطة كبريتات الحديدوز المحمضة بحامض
الكبريتيك :



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



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



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

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



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



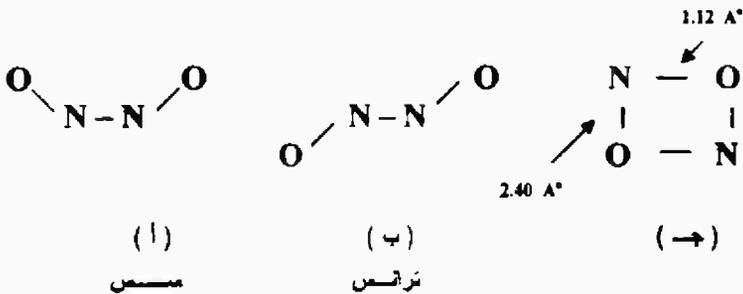
وتعد تفاعلات الاكسدة والاختزال من التفاعلات المهمة التي يتميز بها لوكسيد النترريك حيث يتحد بسهولة مع الأوكسجين مكوناً غاز ثنائي أوكسيد النترريك NO₂ البنى اللون :



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

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

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



ويتبين من الشكل الإلكتروني لجزيئه NO يشبه في ذلك جزيئه N₂ مع فاروق واحد هو أن جزيئة NO تحتوى على الكترون اضافى فى المدار π^{*} ضد الترابط ويتضح من مخطط الطاقة للمدارات الجزيئية ما يأتى :

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

2. والاهم من ذلك هو سهولة تكون كل من أيونى NO⁺ (بفقد الاكترون المنفرد) من الاوربيتال π^{*} . NO⁻ (اكتساب للكترون واحد) .

3. أن الرابطة N - O تكون أقوى فى NO مما هى اوكسيد النترك ولقد اثبتت التجارب العلمية صحة الاستنتاج الذى يمكن التوصل إليه بتطبيق نظرية المدارات الجزيئية فى سهولة تكون أيون NO⁺ وقوة رابطته وتوجد مركبات كثيرة تحتوى على أيون النتروزونيوم "NO" مثل (NO)AlCl₄(NO)ClO₄ ويتكون هذا الأيون أيضاً من إذابة N₂O₃ أو N₂O₄ فى حامض الكبريتيك المركز كما ينى :



ويمكن استخلاص المركب بايكبريتات النتروزونيوم NOHSO₄ والذى يعتبر مركباً وسطياً مهماً فى تحضير حامض الكبريتيك بطريقة الغرف الرصاصية .

3- ثلاثى اوكسيد ثنائى النيتروجين :

يوجد ثلاثى اوكسيد ثنائى النيتروجين N₂O₃ فى الحالة الصلبة ويتحلل عند درجة انصهاره - 110 م° إلى NO . NO₂ أما فى درجة الصفر فإنه يتحلل كلياً :



وأحسن طريقة لتحضيره هي بتفاعل مزيج NO و O₂ أو NO₂ و NO بنسب ثلاثم تكونه وعند درجة حرارية أقل من 100م° يعتبر هذا الاوكسيد بمثابة حامض النتروز اللامائي لأنه يكون مع الماء محلولاً أزرق فاتحاً يحتوى على حامض النتروز ويتحول بفعل القواعد كلياً إلى النتريتات كما يلي :



ويعتقد أن المركب N₂O₃ الصلب صورتين أحدهما غير مستقرة ذات البنية ONONO والثانية تتضمن رابطة N - N طويلة وشبيهة برابطة N - N فى N₂O₃ .

4- ثنائى أوكسيد النيتروجين ورباعى أوكسيد النيتروجين :-

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

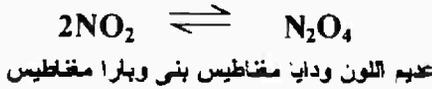


أو من تفاعل أوكسيد النتريك مباشرة مع الأوكسجين :



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

وتتناقص الصفات البارامغناطيسية عند التحول من الحالة الغازية إلى السائلة إلى أن تصبح الجزيئة في حالتها الصلابة دايا مغناطيسية وقد فسر هذا السلوك على اساس وجود اتزان بين المونومر NO_2 والدايمر N_2O_4 وحالة الاتزان هذه تتأثر كثيراً بالحرارة .

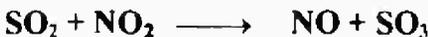


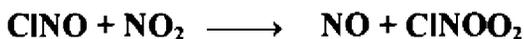
حيث يزاج الاتزان في الحالة الصلبة كلياً إلى جهة اليمين ويتكون N_2O_4 فقط أما في الحالتين السائلة (درجة انصهار $\text{N}_2\text{O}_4 = 11.2^\circ\text{C}$) (والغازية درجة الغليان 213°C) فيوجد N_2O بنسبة ضئيلة تقدر باقل من 1% بجوار N_2O_4 اما عند درجة 100°C فإن الغاز يحتوى على مزيج مكون من حوالى 90% NO_2 و 10% N_2O_4 وفوق درجة 140°C يتفكك جميع N_2O_4 إلى NO_2 وقد تمت محاولات عديدة لتفسير الفعالية الكيميائية للاوكسيدين NO_2 و N_2O_4 باستخدام طرق مختلفة .

ويسلك NO_2 في الحالة الغازية كعامل مؤكسد مع بعض من الفلزات واللافلزات إذ يحولها إلى الاكاسيد المقابلة كما يتضح كذا يتضح من المعادلات الكيميائية الآتية :

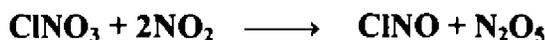
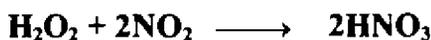
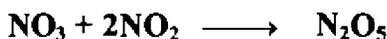


حيث تمثل X_2 كلاً من الكلور والبروم . وكذلك يؤكسد المركبات المحتوية على اللافلزات في حالاتها التأكسدية المنخفضة كما يلي :





وعند تفاعله (NO_2) مع عوامل مؤكسدة قوية تتكون اوكاسيد نيتروجين أعلى كما يلي :



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



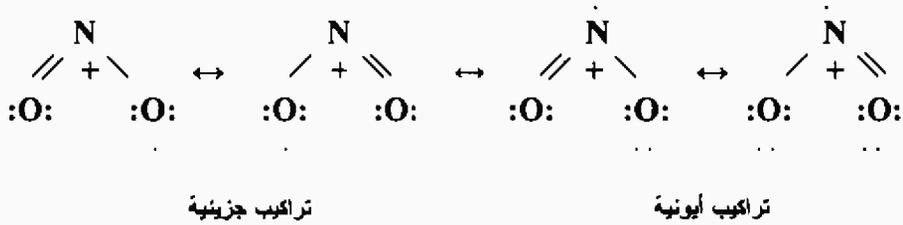
وفي تكوين مركبات الاضافة مع الهيدروكربونات غير المشبعة مثل :



ومن الدراسات التركيبية تبين أن لجزيئه NO_2 تركيباً زاوياً ولكنها متماثلة في الحالة الغازية وزاوية الرابطة تساوى 134 درجة وهى أكبر من زاوية الأوزون O_3 ، (117) ومن زاوية النترت NO_2 (116) ويعطى كبرها بوجود الكترون واحد فى المدار Sp_2 الذرى غير الترابطى للنيتروجين فى حين أن مثل هذا المدار يحصى على الكترونين فى حالة O_3 ، NO_2^- والالكترون الواحد كما هو معروف يشغل حيزاً أقل مما يشغله الكترونين عرطول الرابطة NO يساوى 1.197 Å .

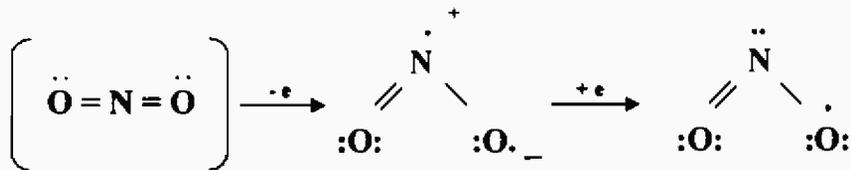
وانطلاقاً من أن هناك قيمة واحدة لطول الرابطة $\text{N} - \text{O}$ تم اقتراح اربعة رنينية لوصف بنية الجزيئة (كما بالشكل التالى) لثان منها جزيئية يتمركز الالكترون

المنفرد فيها على ذرة الاوكسجين والاثنان الاخران تراكيب أيونية يتمركز فيهما الاكترون الفردي على ذرة النيتروجين وبصيغة أخرى يعد التركيب الحقيقي لجزيئة NO_2 هجيناً رنينياً للتراكيب الالكترونية الاربعة الموضحة فى الشكل التالى :



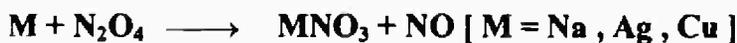
ويتبين من زاوية الرابطة فى NO_2 أن النيتروجين يستخدم مداراته الهجينية الثلاثة من نوع sp^2 فى الترابط وكما يمكن أن نتوقع من جزيئة NO_2 أن تكون أما أيوناً موجباً (بفقدان الكترونها المنفرد) أو أيوناً سالباً (باكتسابها الكترون واحد) وكما هو موضح فى الشكل التالى وأن هذين الايونين NO_2^+ , NO_2^- معروفان بصورة جيدة وقد تم تشخيصهما فى مركبات عديدة .

وبالإضافة إلى ذلك ، يتبين من نظرية تناظر أزواج الالكترونات أن جزيئة NO_2 عندما تفقد الكترونها تعطى أيوناً ذا شكل خطى وأكتسابها الكترون واحد يؤدى إلى صغر زاوية الرابطة ONO وهذا بالفعل يتفق والاستنتاج مع المعلومات المتوفرة والمبينة فى الشكل التالى :



ولقد وجد إن رباعى اوكسيد للنيتروجين N_2O_4 يختلف فى تفاعلاته عن ثنائى اوكسيد النيتروجين NO_2 وبالرغم من كونه عاملاً مؤكسداً أيضاً إذ يتكسب

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



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

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

ويتضح من نتائج تجارب الحيود الالكتروني والأشعة السينية بأن شكل N_2O_4 المستوى هو اكثر بنيات ثنائى اوكسيد النيتروجين استقرارا حيث أن طول الرابطة N-O فى الدايمر N_2O_4 البالغ 1.180 A هو فى الواقع قريب جداً من طول الرابطة N-O فى المونومر NO(1.197) بينما طول الرابطة N = N (A 1.750) هو لكبر من طول الرابطة N = N للعادية (A1.47) بالإضافة إلى ذلك .

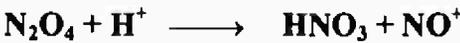
ولقد تم اقتراح شكلين آخرين لجزيئة N_2O_4 اعتماداً على نتائج دراسات الأشعة تحت الحمراء عند درجات حرارية منخفضة جداً وفى محيط خامل فعند درجة حرارة النيتروجين السائل وجد إن الشكل الذى تتخذه جزيئة N_2O_4 يكون ملتويا فى

حين عند درجة حرارة 269 م° تتخذ هذه الجزيئة الشكل ONONO₂ المستوى والمترايط أو كسجيناً .

وبالرغم من ثبوت فكرة كون التركيب المستوى NO₂ - O₂N أكثر تركيبات جزيئة N₂O₄ استقرار إلا أن وجود العديد من التفاعلات الكيميائية التي تشترك فيها هذه جزيئة تدفعنا إلى الاعتقاد بوجود تركيبات جسرية من ONONO₂ ولو بنسبة ضئيلة وهي تلعب دوراً بارزاً في طبيعة الناتج المتكون فمثلاً في جميع تفاعلات N₂O₄ السائل أو محلوله في الاثير أو خلاص الأثيل ، يسلك N₂O₄ وكأنه متأين :



وهذا التأين يتمشى منطقياً مع الصيغة المفترضة ONONO₂ وفي وجود مانحات البروتون القوية يكون N₂O₄ حامض النتريك وأيون النتروزونيوم كما يلي :



وهكذا فإن محلول N₂O₄ في حامض الكبريتيك عبارة عن كبريتات النتروزونيوم الهيدروجينية وحامض النتريك .



ومن الامثلة الأخرى هو المركب N₂O₄ . Zn(NO₃)₂ المتكون من خلط N₂O₄ و Zn(NO₃)₂ والذي يمكن كتابته بالصيغة : [(NO)₂Zn(NO₃)₄]

ويمكن تحفيز تأين N₂O₄ بازاحة أيونات النتروزونيوم "NO" من وسط التأين تكون قواعد لويس مثل الأمينات والنتريلات والايثرات مركبات إضافة

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

5- خماسى اوكسيد ثنائى النيتروجين :-

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



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



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



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



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

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

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



خامساً : أحماض النيتروجين الأوكسجينية :-

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

1- حامض الهيوننتروز :

يمكن تحضير هذا الحامض بإحدى الطريقتين التاليتين :

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

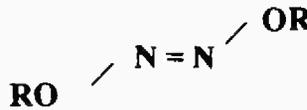


ويمكن الحصول على الحامض بصورة متبلورة بترشيح الراسب AgCl ومن تبخير الراشح لإزالة الايثر منه .

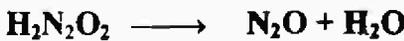
ثانياً : باكسدة الهيدروكسيل أمين بواسطة حامض النتروز أو الاكاسيد الفلزية مثل HgO , AgO , CuO أما أملاح هذا الحامض مثل هيبونترين الصوديوم فأنها تحضر من تفاعل الهيدروكسيل أمين مع نترت الأثيل (أو نترت الاميل) وأيثوكسيد الصوديوم الكحولى .



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



ووجد إن حامض الهيبونتروز وأملاحه يكونان متفجرين نظراً لعدم استقرارية محاليلهما وتحريرها غاز N_2O فى حالة الحامض و N_2 فى حالة ملحه كما يلي :



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

2- حامض النتروزو: =

يمكن تحضير محاليل حامض النتروزو المائية بسهولة وذلك بتحميض محاليل النتريتات وكما يمكن الحصول على محاليل خالية من الأملاح بمعاملة ثنائي نترت الباريوم مع كمية مناسبة من حامض الكبريتيك وحامض النتروزو HNO_2 حامض ضعيف والنقى منه غير معروف باستثناء وجوده في الحالة الغازية التي يكون فيها الحامض غير مستقر يتفكك بسرعة إلى من مزيج من أكاسيد النتروجين كما يلي :



والاوكسيدين NO , NO_2 يتكونان أيضاً من تفكك N_2O_3 وتكون محاليل حامض HNO_2 المائية غير مستقرة وتتفكك بسرعة عند التسخين . مسب المعادلة الآتية .



ويستعمل هذا التفاعل لكونه عكسياً كأساس في تحضير النتريتات فمثلاً تحضر نترينات الفلزات القلوية من تسخين النترات المقابلة مع عوامل مختزلة مثل الكاربون أو الرصاص أو الحديدويعد حامض HNO_2 عاملاً مؤكسداً تجاه العوامل المختزلة مثل $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, Fe^{2+} , I^- كما يلي :



وعاملاً مختزلاً في نفس الوقت تجاه العوامل المؤكسدة كما يلي :



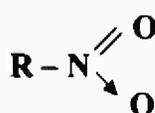
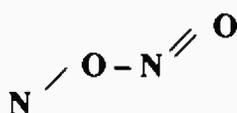
فمثلاً يتأكسد إلى حامض النتريك عند تفاعله مع برومات الفضة كما يلي :



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



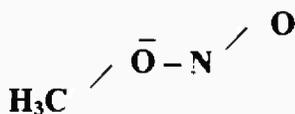
ويستخدم حامض النتروز لتحضير مركبات الديازونيوم ومشتقاته وهناك عدد كبير من المشتقات الاكيليية لمجموعة NO_2 وتكون عادة على نوعين نظراً لقابلية مجموعة NO_2 على الترابط بواسطة كلا الذرتين N , O يسمى النوع الأول بالنترينات التي يكون الترابط فيها عن طريق ذرة الاوكسجين RONO كما بالشكل التالي في حين يسمى النوع الثاني بمركبات النيترو عندما يكون رابطها عن طريق ذرة النيتروجين كما يلي :



وترتبط مجموعة NO_2 في المعقدات اللاعضوية بإحدى الطريقتين عندما تتفاعل كليجاندا باعتبارهما الذرتان المانحتان لزوج الالكترونات في هذه المجموعة .

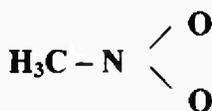
ويبين الشكل التالي نتائج التحليلات التركيبية لنتريت الميثيل والنيتروميثان . ويتضح منها أن بنية CON في كلا المركبين مستوية وبطول رابطة أقصر مما هو متوقع للرابطة الأحادية . وعلى أساس وجود ايزومرين لمشتقات RNO_2 يمكن أن نتوقع وجود حالتين أيضاً لحامض النتروز هما HON و HONO ونظرياً يجب أن يكون للتركيب HONO الايزومرين ميزوترانس . ولقد تبين من دراسات الأشعة

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



نتريت المثلث

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



نتروميثان

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

ولأيون النتريت NO_2 في النتريئات الأيونية بنية منحنية . ومن طول الرابطة
فيها تم اقتراح التركيبين الإلكترونيين كاشكال رئيسية للأيون NO^+ ويتضح من البنية
المنحنية أن ذرة النيتروجين يجب أن تستعمل مداراتها الهجينية SP^3 في تكوين
الروابط . ونجد أن إحدى هذه المدارات الثلاثة تآوى زوج الإلكترونات لذرة
النيتروجين والأنتان الآخران يكونان رابطتين من نوع σ مع ذرتي الأوكسجين في حين
يكون المدار الرابع والأخير p_2 رابطة π مع إحدى ذرتي الأوكسجين .

3- حامض النتريك :-

يعد حامض النتريك HNO_3 وأملاحه من أهم المركبات الأوكسجينية المعروفة
للنيتروجين ويحضر هذا الحامض تجارياً من النيتروجين الجوي بتحويله إلى الأمونيا
ومن ثم أكسدتها بوجود عامل حفاز إلى أوكسيد النتريك الذي يمتص الماء بوجود
الأوكسجين متحولاً إلى حامض النتريك .

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

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



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



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



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



وتستخدم محاليل حامض النتريك في حامض الكبريتيك في مجالات كثيرة كعوامل نترية ، وإن دور أيون النيترونوم NO_2^+ الفعال . في مثل هذه المحاليل فسي تفاعلات النترنة معروف جيداً وعند إذابة حامض النتريك في مواد أضعف منه فسي قابلية منح البروتون ، مثل الماء ، فإنه يتأين بصورة عادية ومنتوقعة كما يلي :



ويسلك المحلول المائي لحامض النتريك المحتوى على تركيز 0.1 M من حامض النتريك سلوك الأحماض القوية ويتفاعل مع الفلزات الفعالة محرراً لهيدروجين وعلى الرغم من كون الحامض HNO_3 في التراكيز العادية عديم اللون إلا أنه يتغير تدريجياً عند تعرضه إلى الضوء معطياً لوناً أصفر (علماً أن شدة اللون تتوقف على مدة التعريض للضوء) نتيجة تفككه الكيميائي الضوئي الذي يعطى NO_2 البنى اللون كما يلي :

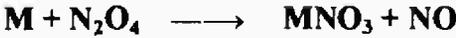


وهكذا نجد أن حامض النتريك المدخن يحتوى على نسبة معينة من NO_2 ذاتية فيه وهو ذو لون أصفر مائل إلى البنى اعتماداً على كمية NO_2 الذاتية فيه وحامض النتريك المركز عامل مؤكسد قوى ، وتزداد قوة اكسدته بزيادة تركيزه وارتفاع درجة الحرارة ويتفاعل مع جميع العناصر باستثناء الروديوم ، التنتلوم ، الإيزيديوم ، البلاتين والذهب وينتج عن ذلك نترات الفلز والهيدروجين ويمكن إذابة العنصرين الأخيرين في الماء الملكي المحضر من خلط ثلاثة حجوم HCl المركز مع حجم واحد حامض HNO_3 المركز .

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

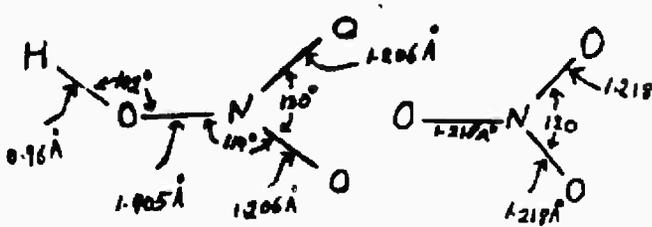
فعالية عنصرى الكروم Cr والحديد Fe والنحاس CU والالمنيوم Al فى حامض HNO_3 فيعتقد أنها مسببة من تكون طبقة اوكسيد الفلز عن سطحه لعزل العناصر عن الحامض .

ويستفاد فى الصناعة من هذه الخاصية لتحضير HNO_3 ونقله فى أنابيب مصنوعة من هذه الفلزات وتتأكسد اللافلزات فى HNO_3 متحولة إلى الاكاسيد الحامضية ، وتعتمد قابلية الحامض مع الأوكسدة كثيراً على تركيزه فهى تزداد بازدياد التركيز ونترات جميع الفلزات معروفة وموجودة بصورة متميأة أو غير متميأة ويمكن تحضيرها أما بمعادلة النتريك مع قواعد مناسبة أو بتفاعل الفلز مع N_2O_4 كما يلى :

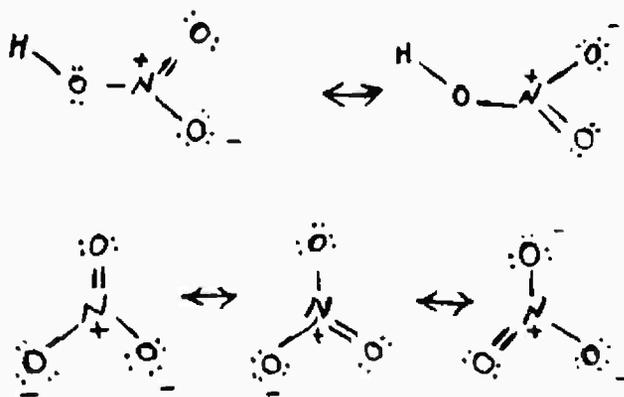


وعلى الرغم من تسامى نترات الفلزات بدون تفكك تحت ضغط مخلخل جداً ودرجة حرارة 350 - 500°م إلا أنها تتفكك عند درجات حرارية اعلى مكونة النتريتات أو الاكاسيد أو البيروكسيدات .

ولحامض النتريك بنية مستوية تتخذ فيها الروابط N - O أطوالاً مختلفة كما هو موضح فى الشكل التالى ، وبإزاحة البروتون من الحامض يتكون أيون النترات NO_3^- المستوى أيضاً والتي تتخذ الروابط NO فيه أطوالاً متساوية كما فى الشكل التالى :



ويمكن تفسير النتائج المبينة في اعلاه بالاستناد إلى نظرية رابطة التكافؤ
 بافتراض أن التركيب الإلكتروني الحقيقي هو هجين رنيني للصور المختلفة اثنان في
 حالة حامض النتريك وثلاثة في حالة أيون النترات NO_3^- ويمكن حسب مفهوم نظرية
 المدارات الجزيئية تفسير الترابط على أساس أن النتروجين يكون ثلاث روابط باستخدام
 مداراته الهجينة الثلاثة من نوع SP^2 واتحاد ذرة النيتروجين الرابع P_y مع مدارات
 نترات الأوكسجين الثلاثة لتكوين مدار جزيئي رابطة من نوع π يحسوي على زوج
 الإلكترونات .

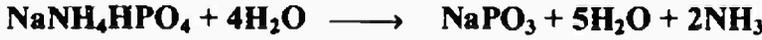


الأشكال المساهمة المقترحة لجزيئة حامض النتريك وأيون النترات

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

الفوسفور :-

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



ويوجد الفوسفور فى الطبيعة أما على شكل أملاح مثل أملاح حامض الأورتوفوسفوريك H_3PO_4 أو على شكل خامات ومن أشهر خاماته وأكثرها انتشارا هو الفوسفوريت $3\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \text{Ca}(\text{OH})_2$ والابيتيت CaCl_2Cl ويحضر الفوسفور صناعيا من اختزال الأملاح الفوسفاتية بتسخينها مع فحم الكوك والسليكا "SiO" فى فرن كهربائى حيث يتطاير الفوسفور على هيئة جزيئات P_4 والتي تتفكك عند تسخينها فوق درجة 700م° إلى جزيئات P_2 يمكن تكثيفها تحت الماء على شكل فوسفور صلب شمعى القوام أبيض اللون (درجة انصهاره 44.1م°).



وتبين أن هناك ثلاث صور رئيسية مختلفة للفوسفور وهى الأبيض والأحمر والأسود ولهذه الصور بنىات مختلفة بعضها تكون متبلورة فى حين تكون بنىات البعض الأخر وغير معلومة للفوسفور الأبيض التركيب المكعبى الذى يحتوى على وحدات P_4 الرباعية الأوجه وتكون المسافة P - P فى جزيئة P_4 2.21 أنغستروم والزلاوية p - p - p تساوى 60 درجة ويتضح من هذه الزواية وجود توتر ضمن للجزيئة طاقته فى حدود 23 كيلو سعر/ مول ويستدل من ذلك على كون الطاقة الكلية للروابط p - p الست فى الجزيئة أقل من مجموع الطاقة الكلية للروابط نفسها فيما لو كانت الزواية p - p - p اعتيادية وهكذا فان تركيب الجزيئة يفسر فعالية الفوسفور الأبيض p .

ويذوب الفوسفور الأبيض في البنترين رثناني كبريتيد الكاربور CS_2 وعند تسخينه في أنبوبة مغلقة عند درجة 530°م° يعطى ابخرة تتكثف عند درجة 400°م° مكونة بلورات بنفسجية على شكل مؤشر سناسي .

ويحضر الفوسفور الأحمر من تسخين الفوسفور الأبيض في جو من النيتروجين عند درجة حرارة 260°م° ولعدة ساعات تتألف بنية هذه الصور من وحدات P_8 , P_9 المترابطة بواسطة أزواج من ذرات الفوسفور . وللبنية الكلية مقطع عرضي خماسي الاضلاع أو الاوجه يتسامي الفوسفور الأحمر عند درجة حرارة 416°م° مكوناً جزيئات P_2 والتي سرعان ماتزدوج مكونة جزيئات P_2 .

ويمكن الحصول على الفوسفور الأسود من تسخين الفوسفور الأبيض عند درجة حرارة 200°م° وضغط 400 جو و تتألف بنية من صفائح متموجة ترتبط كل ذرة فوسفور فيها بثلاث ذرات مجاورة أما الذرات في الطبقات المتاخمة فيكون ارتباطها أضعف بكثير من ارتباطها ضمن الطبقة الواحدة ومكذا تكون البلورات هضرية المظهر .

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



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

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



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

الزرنخ والانتيمون واليزموث :-

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

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

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

271م° ويفلى عند 1560م° ويكون فى الحالة الغازية على هيئة خليط من جزيئات Bi , Bi_2 وتعد الفلزات الزرنيخ والانتيمون والبزموت مستقرة من الناحية الكيميائية فهى لا تتفاعل مع الهواء عند درجة الغرفة ولكنها تشغل فيه عند التسخين مكونة الاكاسيد Bi_2O_3 . Sb_4O_6 . As_4O_6 على التوالى .

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



ويتبين من تفاعل الزرنيخ والانتيمون والبزموت مع الاحماض المؤكسدة تزايد صفاتها الفلزية فمثلا يذوب الزرنيخ فى حامض النتريك المخفف أو حامض الكبريتيك المركز مكوناً حامض الزرنيخوز H_3AsO_3 فى حين عند ذوبانه فى حامض النتريك المركز يعطى حامض الزرنيخيك H_3AsO_4 .

أما تفاعل الانتيمون مع حامض النتريك فيعطى الاوكسيد Sb_4O_6 أو $\text{Sb}_2(\text{SO}_4)_3$ معتمداً على تركيز الحامض . ويتفاعل مع حامض الكبريتيك المركز مكوناً كبريتات الانتيمون $\text{Sb}_2(\text{SO}_4)_2$ يذوب البزموت فى حامض النتريك والكبريتيك المركزين والساخنين مكوناً أيون Bi المتميئ . ويذوب كل من الزرنيخ والانتيمون فى المحاليل القلوية المركزة للساخنة مكوناً أيونات الزرنيخ والانتيمون الموجبة Sb^{3+} , As^{3+} كما يلى :



مركبات مجموعة الفوسفور والزرنيخ والانتيمون واليزموث :-

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

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

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

الهيدريدات :-

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

كيلو سعر / مول $E_{P-H} = 77$

كيلو سعر / مول $E_{Sb-H} = 61$

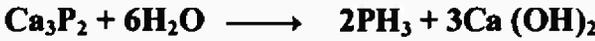
كيلو سعر / مول $E_{N-H} = 93$

كيلو سعر / مول $E_{As-H} = 59$

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

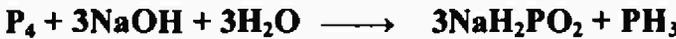
الهيدريدات هما الفوسفين PH_3 وثاني الفوسفين (P_2H_4) ويمكن تحضير الفوسفين بعدة طرق نذكر منها :

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



ويكون الفوسفين المتحرر غير نقي إذ يكون مختلطاً مع ثاني الفوسفين الذي يمكن التخلص منه بواسطة تجميده وذلك بامرار الغازات الناتجة من التفاعل خلال خليط متجمد .

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



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



رابعاً : اختزال ثالث كلوريد الفوسفور بواسطة هيدريد الليثيوم LiAlH_4 وتعد هذه الطريقة من أحدث طرق تحضير الفوسفين .



وبالرغم من كون الفوسفين أقل قاعدية من الامونيا بكثير إلا أنه أقوى منها
 كعامل مختزل . فهو يختزل محاليل أملاح النحاس والفضة والذهب إلى الفلزات
 المقابلة والفوسفين شحيح النوبان في الماء ولمحلوله تأثير متعادل على ورقة عباد
 الشمس ويشتعل في الهواء باستمرار عند تسخينه إلى درجة 150م° وخاصة عند
 احتوائه على نسبة ضئيلة من ثاني الفوسفين "P₂H₄" في حين تشتعل الامونيا فقط
 في الاوكسجين كما يلي :



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



وللفوسفين بنية الهرم الثلاثي شبيهة ببنية الامونيا وتكون فيها الروابط الثلاث
 P – H متساوية الطول (A 1.42) وزاوية الرابطة P- H تساوى 93.7° وهى
 أصغر من مثلها في الامونيا وتقارب في قيمتها الزاوية الناتجة من تلاحم مدارات
 P للفوسفور مع مدارات S للهيدروجين (90) دون أن يفترض تهجين لذرة
 الفوسفور Sp³ .

ولهذا فإن للالكترونين غير المترابطين لذرة الفوسفور طبيعة الكترونيات S
 موزعة بشكل كروى حول الذرة بما يعرقل امكانية الفوسفين للمساهمة بهذه
 الالكترونات كما يسلك كقاعدة لويس بعكس الامونيا التي يستدل من الزاوية HNH
 (107°) إن ذرة النيتروجين مهجنة Sp³ وأن زوج الالكترونات غير الترابطى موجود
 في المدار Sp³ المهجن المتجه من النيتروجين إلى أحد لركان الشكل الرباعي بما
 يسهل من امكانية مساهمة الامونيا الالكترونات ويجعلها من قواعد لويس القوية
 ويختلف الفوسفين أيضاً عن الامونيا في عدم قابليته على تكوين تجمعات جزيئية وهو
 في الحالة السائلة .

وأملح الفوسفونيوم PH_4X من تفاعل الفوسفين مع الأحماض القوية غير المؤكسدة مثل HI كما يلي :

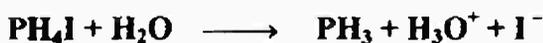


وإن كانت غير مستقرة وتتفكك إلى مكوناتها عند درجات الحرارة المنخفضة فمثلاً يقرب ضغط تفكك كلوريد الفوسفونيوم PH_4Cl من جو واحد عند درجة حرارة أقل من الصفر المئوى فى حين نجد أن ملح الامونيوم المقابل لا يصل إلى هذا الضغط إلا عند درجة 340 م°

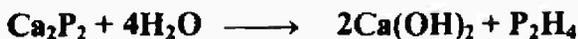
ويعد ملح اليوديد PH_4I من أكثر أملاح الفوسفونيوم استقراراً ويمكن تحضيره من اتحاد الفوسفين مباشرة مع يوديد الهيدروجين اللامانى وهناك طريقة أخرى وذلك بإضافة الماء بعناية إلى المادة المتخلفة من تبخير محلول الفوسفور الأبيض واليود فى Cs_2 وفى جو خامل حيث يتسامى يوديد الفوسفونيوم من مزيج التفاعل عند درجة 80 م° ويعتقدان طبيعة التفاعل الحاصل فى هذه العملية هى :



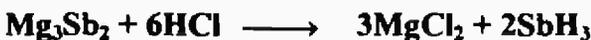
ويتحلل الملح مائياً حسب المعادلة الآتية :



ونجد أن ثنائى الفوسفين P_2H_4 مادة عديمة الاستقرار تشتعل باستمرار فى الهواء تتفكك حتى فى معزل عن الهواء إلى الفوسفين ومادة صلبة صفراء اللون غير معروفة جيداً وغير قابلة للذوبان ويعتقد أن صيغتها الوضعية يمكن ان يكون P_2H ويمكن تحضير ثنائى الفوسفين من تفاعل الماء مع فوسفيد الكالسيوم غير النقى والمحتوى على Ca_2P_2 كما فى المعادلة الكيميائية الآتية :



ولتحضير هيدريدات الزرنيخ والانتيمون والبيزموت باختزال مركبات هذه العناصر بواسطة الهيدروجين كما فى المعادلات الكيمائية الآتية :



ويكون BiH_3 أقل الهيدريدات الثلاثة استقراراً ويتكون بكميات ضئيلة جداً وهذه التفاعلات شبيهة بتفاعلات التحليل المائى للنتريدات والفوسفيدات ويمكن فصل الهيدريدات المتكونة عن الزيادة الهيدروجين بتجميدها بواسطة الهواء لمسأل إذ أنه عند أمرارها بتجميد هيدريد للزرنيخ عند 114°م و SbH_3 عند 88°م .

وتتفكك هيدريدات الزرنيخ والانتيمون عند امرارهما خلال انبوب ساخن تاركه راسباً رصاصى اللون من الفلز على هيئة مرآة ، ومن الجدير بالذكر هو أن المرآة الزرنيخية تنوب فى محلول هيبوكلوريت الصوديوم فى حين لا تنوب المرآة الانتيمونية المتكونة بهذا المحلول ويستفاد من ظاهرة تفكك AsH_3 بالتمخين فى الكشف عنه . وهذه الهيدريدات أيضاً عوامل مختزلة قوية تتفاعل مع محاليل أيونات عدد من الفلزات مثل الفضة والنحاس فمثلا عند امرارها على ورقة ترشيح مبللة بمحلول نترات الفضة تتكون عليها بقعة سوداء من الفضة كما يلى :



الهاليدات :-

تكون عناصر مجموعة الفوسفور مع الهالوجينات سلستان من المركبات هي ثلاثي الهاليدات وخماسي الهاليدات بالإضافة إلى ذلك فإن عناصر مجموعة الفوسفور تكون أيضاً هاليدات مختلطة مدروسة ومشخصة بصورة جيدة وتبين الجداول التالية ثلاثي هاليدات وخماسي هاليدات عناصر مجموعة الفوسفور المعروفة والمشخصة جيداً وثلاثي هاليدات وخماسي هاليدات عناصر مجموعة الفوسفور المختلطة المشخصة بواسطة الدراسات الطيفية والرنين النووي المغناطيسي .

ثالث هاليدات الفوسفور ، الزرنيخ ، الأنتيمون ، والبزموت

البزموت	الانتيمون	الزرنيخ	الفوسفور
BiF_3	SbF_3	AsF_3	PF_3
BiCl_3	SbCl_3	AsCl_3	PCl_3
BiBr_3	SbBr_3	AsBr_2	PBr_3
BiI_3	SbI_3	AsI_3	PI_3

خماسي هاليدات عناصر مجموعة الفوسفور المعروفة والمشخصة جيداً

البزموت	الانتيمون	الزرنيخ	الفوسفور
BiF_5	SbF_5	AsF_5	PF_5
-	SbCl_5	-	PCl_5
-	-	-	PBr_3

ثلاثي هاليدات عناصر مجموعة الفوسفور المختلطة

البزموت	الانتيمون	الزرنيخ	الفوسفور
BiCl_2I	SbBrI_2	AsF_2Cl	PF_2Cl
BiClI_2	AsFCl_2	PFCl_2	PF_2Br
BiBrCl	—	AsCl_2Br	PFB_2
BiBrCl_2	—	AsClBr_2	PCl_2Br
—	—	—	PClBr_2
—	—	—	PFCIBr
—	—	—	PCl_2I
—	—	—	PClI_2
—	—	—	PBr_2I
—	—	—	PBrI_2

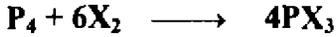
هاليدات عناصر مجموعة الفوسفور المختلطة المشخصة جيداً

الانتيمون	الفوسفور
SbF_3Cl_2	PF_4Cl
SbF_2Cl_3	PF_3Cl_2
SbFCl_4	PF_2Cl_3
SbF_3Br_2	PFCl_4
—	PF_3Br_2
—	PF_2Br_3
—	PFB_4
—	PClBr_4

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

1- ثلاثي هاليدات الفوسفور :-

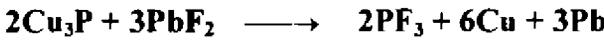
يكون الفوسفور ثلاثي هاليدات بسيطة من النوع PX_3 ($I, Br, Cl, F = X$) ومختلطة من النوع PX_nY_{3-n} (حيث $I, Br, Cl, F = Y, X$) مع جميع الهالوجينات تتكون جميع الهاليدات البسيطة باستثناء الكلوريدات - من الاتحاد المباشر بين الفوسفور الأبيض والهالوجين .



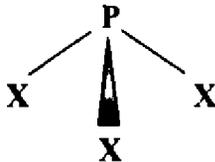
ولكن الفلوريدات فيمكن الحصول عليها بصورة غير مباشرة من فلورة هاليدات الفوسفور الأخرى باستعمال عوامل مفلورة مثل ZnF_2 أو AsF_3 كما في التفاعلات الآتية :



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

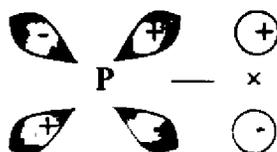


لثلاثي هاليدات الفسفور بنية هرمية موضحة في الشكل أدناه :



الزاوية $X^o - P - X$	المسافة $A^o P X$	ذرة الهالوجين
104	1.52	F
102	2.00	Cl
100	2.23	Br
98	2.47	I

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



تكون روابط $P\pi - d\pi$

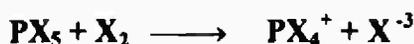
وتشبه الرابطة $d_n - P$ المتكونة في هذه الحالة الرابطة المتكونة في مركبات السيلكون وتقل أهمية الرابطة π بازدياد العدد الذري للهالوجين بسبب ضعف التداخل بين المدارات المعنية (d_2P) نتيجة فرق الطاقة بينهما .

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



ويتم التفاعل في أقل من خمسة عشر دقيقة وعند درجة 25° م . وكذلك تتكون الهاليدات المختلطة بواسطة التبادل مع المذيبات المحتوية على الهالوجينات . ومن

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



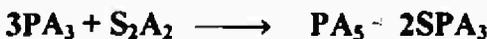
ويعد PF_3 أقل هاليدات الفوسفور فعالية . وتتفاعل جميع الهاليدات PX_3 مع الكحولات أو المركبات المحتوية علي مجموعة الهيدروكسيل لتكوين H_3PO_3 أو مشتقاته المسماه بالألكوكسيدات :



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



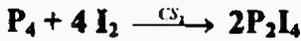
وبالضافة الي كل ذلك فان ثلاثي هاليدات الفوسفور تملك كعوامل مختزلة عند تفاعلها مع O_2 ، S_2A_2 ، SO_3 اذ تتأكسد الي الحالة الخماسية التكافؤ كما في المعادلات الآتية :



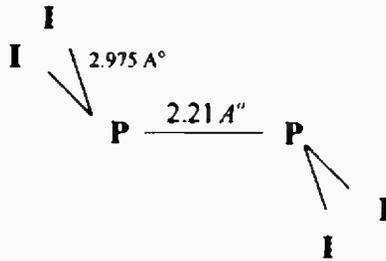
وبالرغم من كون ثلاثي هاليدات الفوسفور قواعد لويس ضعيفة الا أنها تكون معقدات مع بعض العناصر الامتقالية مثل $Cr(PF_3)$.

2- خماسى هاليدات الفوسفور :-

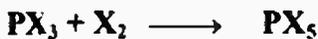
توجد عدة مركبات هالوجينية للفوسفور تحتوى على روابط P-P مثل P_2I_4 .
 P_2Cl_4 , P_2F_4 ويحضر رباعى كلوريد ثنائى الفوسفور P_2Cl_4 بواسطة التفريغ الكهربائى لخليط من ثلاثى كلوريد الفوسفور والهيدروجين و P_2Cl_4 سائل زيتى القوام عديم اللون ويغلى فى درجة 180م° وينصهر عند -28م° ، أما P_2I_4 فهو مادة صلبة برتقالية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



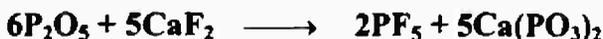
لقد تبين من دراسات حيود الاشعة السينية أن المركب P_2I_4 البنية تراسى الموضحة فى الشكل التالى التى يمكن تصورها وكأنها شبيهة ببنية PI_3 الهرمية بحيث تقع كل ذرة فوسفور فى القمة الهرم وكما يتضح من طول الرابطة p - p والسدى يساوى ضعف نصف قطر الرابطة الاحادية عدم اشتراك زوج الالكترونات المنفردة لاي ذرة فوسفور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



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



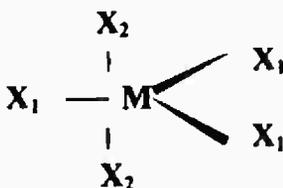
ويمكن تحضير PF_5 بفلورة اما خماسى اوكسيد الفوسفور اوخماسى كلوريد الفوسفور كما فى التفاعلات الآتية :



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



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



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

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

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

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

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

من أيونات PCl_4^+ ذات التركيب رباعي الأوجه وأيونات PCl_6^- ذات التركيب ثماني الأوجه وتكون الروابط في PCl_4^+ (A 1.98) أقصر بقليل مما هي عليه في أيون PCl_6^- والروابط في PCl_4^+ تكون من نوع σ ونتيجة من اشتراك مدارات الفوسفور من نوع sp^3 المهجنة في حين أن الترابط في الأيون PCl_6^- يتطلب وجود التهجين من نوع ds^2p^3 وكذلك لخماسى بروميد الفوسفور (PBr_5) المتبلور بنية أيونية ولكن تتألف من الأيون الموجب PBr_4^+ والأيون السالب Br^- .

ويعتمد سلوك خماسى كلوريد - وخماسى بروميد - الفوسفور على نوع وطبيعة المذيب الذى يذاب فيه . ففي المذيبات القطبية مثل الاستيونيتريل والنيترو بنزين يعانى PCl_5 تفككاً أيونياً حسب المعادلة الآتية :



في حين يعانى تفككاً جزيئياً في المذيبات غير القطبية مثل CS_2 . CCl_4 .



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

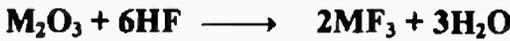
هاليدات الزرنيخ والانتيمون والبيزموت :-

جميع ثلاثى الهاليدات البسيطة والمختلطة لكل من الزرنيخ والانتيمون والبيزموت معروفة باستثناء ثلاثى فلوريد البيزموت BiF_3 الذى هو عبارة عن مادة صلبة صعبة الانصهار وتكون جميع ثلاثى الهاليدات المائلة منها والصلبة تساهمية فى

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



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



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



ولقد تم استخدام ثلاثي كلوريد الانتيمون $SbCl_3$ كمنزيب مؤين لعدد من المواد تتفاعل هاليدات الانتيمون والبيزموث الثلاثية مع هاليدات العناصر القلوية مكونة مركبات معقدة مثل $KBiCl_4$, $NaSbCl_3Br$, K_2SbF_5 .

وتكون جميع هذه الهاليدات أحادية الجزيئة في الحالة الغازية وفي المذيبات العضوية ويتضح من المعلومات التركيبية المبينة في الجدول التالي بأن لجميعها البنية الهرمية الشبيهة ببنية ثلاثي هاليدات الفوسفور ولكن بزوايا أصغر .

معلومات تركيبية لثلاثي هاليدات الزرنيخ والانتيمون والبيزموث

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

الزرنيخ والانتيمون والبيزموث :-

مقارنة بخماسي هاليدات الفوسفور البسيطة والمختلطة فإن عدد خماسي هاليدات هذه العناصر المعروفة البسيطة منها والمختلطة قليلة جداً . وإضافة لذلك فإن هناك اعتقاداً بوجود AsCl₃ في درجات الحرارة المنخفضة وليس غياب خماسي هاليدات البيزموث غربياً بسبب ميله الشديد لتكوين الحالة التكافؤية الثلاثية الموجبة أما عدم وجود خماسي هاليدات الزرنيخ والانتيمون فقد يعزى للمؤثرات الفراغية وقابلية الأكسدة في حالة تكافؤهما الخماسية .

ويحضر AsF₃ , SbCl₃ من الاتحاد المباشر بين العناصر ، واحسن طريقة لتحضير خماسي فلوريد الانتيمون تتم بواسطة التبادل الهالوجيني بين SbCl₃ و HF أما BiF₃ فإنه يحضر من تفاعل الفلور مع BiF₃ عند درجة 460 - 500 م وتكون جميع الفلوريدات متطايرة وتشبه خماسي فلوريد الفوسفور من حيث استقرارها الحراري وخماسي فلوريد البيزموث عامل مؤكسد قسوى جداً ويكون تفاعله مع الهيدروجين مصحوب بانفجار عند درجة حرارة نون 100 م

ويستعمل خماسى فلوريد الانتيمون كعامل مفلور لعدد من المركبات اللاعضوية
مثل $\text{CrO}_2 \text{Cl}_2$, P_2O_{10} . WCl_6 . MoCl_5 .

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

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

اكاسيد عناصر مجموعة الفوسفور :-

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



والتغيرات فى الصفات العامة لهذه الاكاسيد يمكن تلخيصها بالنقاط الآتية :
أولاً : تكون اكاسيد العناصر ذات الصيغة العمة M_4O_{10} أشد حامضية وأقل ثباتاً من
الاكاسيد ذات الصيغة M_4O_6 فأوكسيد الزرنيخ As_4O_6 مثلاً امفوتيرياً ومستقراً فى
حين يكون As_4O_{10} حامضياً وسريع التآكل .

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

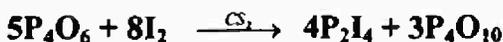
ثالثاً : تزداد الصفة القاعدية (وتتناقص الصفة الحامضية) لجميع كاسيد بازدياد العدد الذرى وبذا فإن P_4O_6 حامضيا أما As_4O , Sb_4O_6 أمفوتيريين فى حين يكون Bi_2O_3 قاعدياً ويعد اوكسيد الفوسفور P_4O_{10} المسمى غالبا خماسى اوكسيد الفوسفور من أهم الاكاسيد السبعة المذكورة اعلاه واكثرها دراسة واهتمام .

سداسى اوكسيد رباعى الفوسفور :-

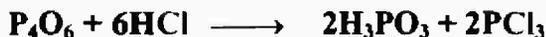
ويسمى هذا الاوكسيد غالباً بثلاثى اوكسيد ثنائى الفوسفور ، وهو مادة صلبة تتصهر فى درجة $23.8^{\circ}C$ وتغلى عند درجة $175.4^{\circ}C$ ويمكن الحصول عليه من احتراق الفوسفور الأبيض فى كمية محدودة من الأوكسجين . ويمكن ازالة الفوسفور غير المتفاعل بتحويله إلى الفوسفور الاحمر غير الذائب وذلك بتعرض محلول ناتج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



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



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



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

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

اوكسيد الفوسفور (π) P_4O_{10} :-

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

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

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

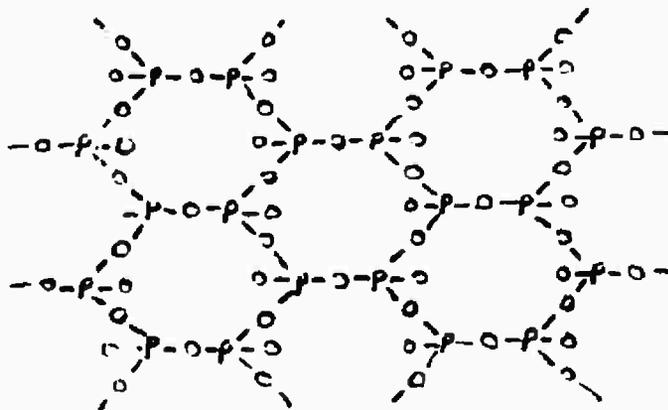


ويتبين من تجارب ايجاد الوزن الجزيئي بأن للاوكسيد في الحالة الغازية بين (670 - 1100) ° م وزناً جزيئياً يعزى إلى الصيغة المضاعفة للصيغة P_2O_5 ويتضح من نتائج دراسات الحبيد الالكتروني لغاز الاوكسيد P_4O_{10} بنيته . ويتبين من هذه البنية أن وحدات P_4 الاساسية هي نفسها الموجودة في الفوسفور الأبيض P_4O_6 ولا تختلف هذه البنية عن بنية P_4O_6 . سوى أن كل ذرة فوسفور ترتبط بذرة أوكسجين إضافية لتكوين البنية P_4O_{10} وكذلك عند مقارنة أطوال روابط الأوكسجين الجسرية وقيم زوايا الروابط في البنيتين نجد أنها متقاربة جداً ويتضح منها أيضاً حقيقة بقاء رتبة الرابطة $\text{P} - \text{O}$ أكثر من واحد (أي ظهور صفات الرابطة المزدوجة) .

وترتبط ذرات الأوكسجين الطرفية بالفوسفور بواسطة زوج الكتروناتهما المنفردة ويلاحظ أن طول هذه الروابط أقصر بكثير من بقية أطوال الروابط $\text{P} - \text{O}$ في بنية P_4O_{10} نتيجة تكون رابطة إضافية من نوع $\text{P}_R - d_R$ التي تكون فيها ذرة الأوكسجين هي الذرة المانحة للإلكترونات وذرة الفوسفور هي الذرة المستقبلة وهذا يعزز التفسير السابق لقصر الروابط $\text{P} - \text{O}$ في بنية P_4O_6 .

وبالنظر إلى البنية يبدو كأنها تتكون من أربع وحدات PO_4 تشترك كل منها بثلاث ذرات أوكسجين يظهر الاوكسيد P_4O_{10} بثلاثة أنواع بلورية ونوع رابع غير متبلور تحتوي إحدى هذه الأنواع المتبلورا بهيئة منشور سداسي على جزيئات P_4O_{10} في حين يتألف النوعان المتبلوران المعينيان من وحدات PO_4 الرباعية الأوجه والتي تشترك بواسطة ثلاث ذرات أوكسجين مع رباعية الأوجه الأخرى المجاورة لتعطي متبلورات مستوية ذات مدى غير .

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



بنية أحد الأنواع المتعددة الشكل للأوكسيد P_4O_{10}

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

أكاسيد الزرنيخ :-

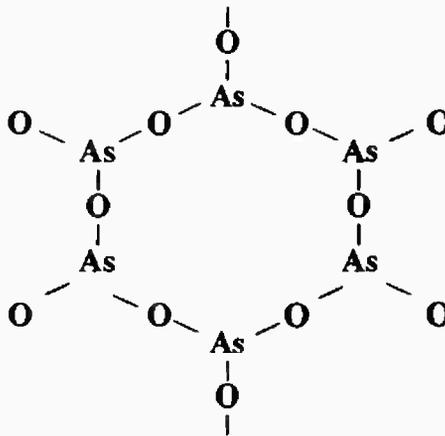
يعرف للزرنيخ ثلاثة أكاسيد هى As_2O_3 , As_4O_6 , As_4O_{10} ويمكن الحصول على As_4O_6 من اشتعال الزرنيخ فى وفرة من الهواء وهو يوجد على ثلاثة أنواع بلورية تكون إحدى الحالات البلورية بشكل مكعب ويتسامى فى درجة $135^{\circ}C$ وهى شبه مستقرة تتحول ببطء إلى الأوكسيد الاحادى As_2O_3 .

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



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

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



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



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

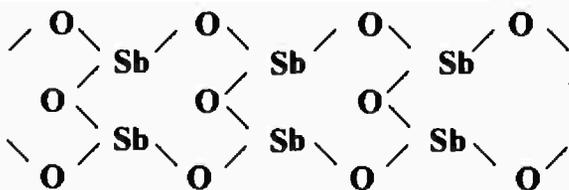


ويتميز As_4O_{10} عن P_4O_{10} فى قلة استقراره فهو يتكك عند التسخين إلى اوكسيد أقل هو As_4O_6 . والأوكسجين وفي كونه عاملاً مؤكسداً حيث يحرر Cl_2 من كلوريد الهيدروجين HCl على سبيل المثال .

أكاسيد الأنتيمون :-

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

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



ويمكن تحضير Sb_4O_6 الطرق الآتية :

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

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

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

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

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

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

ثلاثى اوكسيد البزموت :-

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

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

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

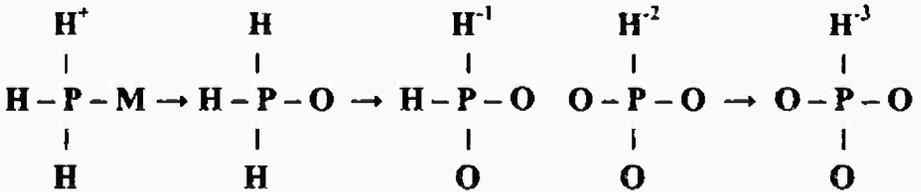
أو الانتيمون لا تكون مثل هذا المركب . و $\text{Bi}(\text{OH})_3$ مثل الاوكسيد Bi_2O_3 قاعدي تماماً في طبيعته وعند تسخينه إلى درجة 100°C يتحول إلى المركب آخر ذي صيغة تقريبية $\text{BiO}(\text{OH})$.

الاحماض الاوكسجينية :-

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

أحماض الفوسفور الاوكسجينية :-

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



اوكسيد الفوسفين

فوسفينات

فوسفونات

فوسفات

ويبين الجدول التالي أحماض الفوسفور الأوكسجينية كما يلي :

أحماض الفوسفور الأوكسجينية

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

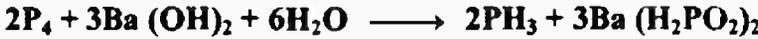
1- حامض الفوسفونيك H_3PO_4 :-

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

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



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



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

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



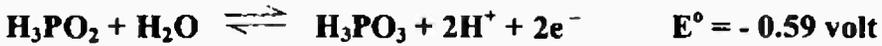
وإما أملاح حامض الفوسفونيك فيمكن الحصول عليها بغلى الفوسفور الأبيض فى محلول مائى لهيدروكسيدات الفلزات القلوية كما فى المعادلة الآتية :



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



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



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



2- حامض الفوسفونيك H_3PO_3 :-

وهو مادة صلبة بلورية متميعة تتصهر عند درجة حرارة 73.5°C كما يحضر حامض الفوسفونيك عادة بواسطة التحلل المائى لثالث كلوريد الفوسفور كما يلي :

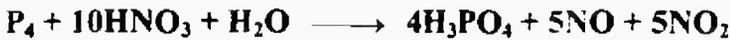


وفى المعمل يحضر بدرجة عالية من النقاوة وذلك بإضافة الماء تدريجياً إلى محلول مبرد (باستعمال حمام ثلجى) من PCl_3 فى رابع كلوريد الكربون CCl_4 ثم تفضل الطبقة المائية وتسخن تحت ضغط مخلخل عند درجة 60°C لإزالة الماء المتكون وكذلك يمكن تحضير الحامض من إذابة P_4O_6 المحضر بواسطة أكسدة الفوسفور فى الماء .

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

3- حامض الفوسفوريك :-

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

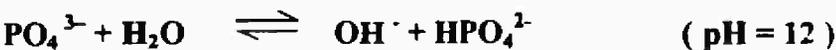
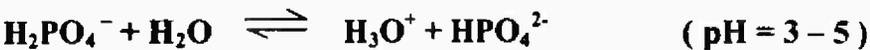


ويمكن تحضيره بصورة نقية في المعمل وذلك بتبخير الفوسفور الاحمر فى حامض النتريك المركز وبتبخر المحلول الزجاج الناتج من التفاعل فوق حامض H_2SO_4 المركز ومن ثم تبريده تظهر بلورات منشورية الشكل من حامض H_3PO_4 وتتصهر فى درجة 42 م° .

ويحضر هذا الحامض تجاريا على شكل سائل لزج جداً يتفاعل الصخور الفوسفاتية مع H_2SO_4 المركز ، وتعزى لزوجة محاليله إلى قابليته على تكوين روابط هيدروجينية وحامضى الفوسفوريك ثلاثى القاعدية يتأين على ثلاث مراحل وهكذا يكون ثلاثة أنواع من الأملاح وأشهرها أملاح الصوديوم ، $Na_2HPO_4 \cdot 2H_2O$ ، $NaH_2PO_4 \cdot H_2O$ ، $NMA_3PO_4 \cdot 12H_2O$ كما يلي :



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



وهكذا فعند معايره حامض الفوسفوريك مع هيدروكسيد الصوديوم يتغير لون صبغة الميثيل البرتقالي عند تكسون NaH_2PO_4 ولون الفينولفتالين عند تكسون Na_2HPO_4 وعند تسخين H_3PO_4 إلى درجة 250م° يتكون حامض البايروفوسفوريك كنتاج أساسي كما يلي :



وللحامض النقي (H_3PO_4) توصيل محسوس أدى إلى الاعتقاد بأنه يعانى تأيناً ذاتياً كما فى المعادلة :



ومما يؤيد هذا الاعتقاد تكون الأيون H_4PO_4^+ عند معاملة H_3PO_4 مع حامض البيركلوريك .

واملاح حامض الفوسفوريك الدائبة مهمة فى المجالات الزراعية لاستخدامها كاسمدة كيميائية فمثلا تستخدم فوسفات الكالسيوم الهيدروجينية $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ بكثرة سمادا كيميائياً للنباتات . ويمكن الحصول على هذا النوع من السماد بمعاملة الصخور الفوسفاتية $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ مع H_2SO_4 التجارى ومن الأملاح المهمة الأخرى هى فوسفات الامونيوم المغنسيوم (MgNH_4PO_4) المعروفة بالأملاح المزدوجة .

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

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

يحضر هذا الحامض من تسخين حامض الاورثوفوسفوريك ذاته أو مع اوكسى كلوريد الفوسفور POCl_3 كما يلي :



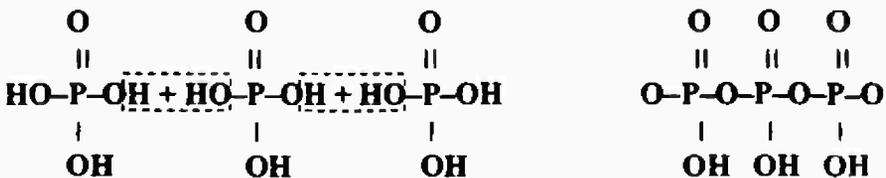
ويتحول هذا الحامض بالتسخين الشديد إلى كتلة لزجة من حامض الميتافوسفوريك $(\text{HPO}_3)_n$ أن حامض البايروفوسفوريك رباعى القاعدية وهو حامض أقوى من حامض الاورثوفوسفوريك كما يلي :



وتعرف املاح متعددة لهذا الحامض منها $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_4\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$ ، $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ ويمكن الحصول على الملح الأخير ($\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$) من تسخين فوسفات الامونيوم المغنيسيوم MgNH_4PO_4 .

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

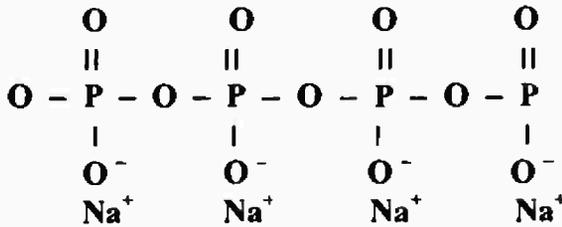
يمكن الحصول على هذا الحامض بشكل كتلة شرابية كثيفة من تسخين حامض الفوسفوريك H_3PO_4 أو حامض البايروفوسفوريك $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$ فوق درجة 300°C وللحامض طبيعة بوليميرية تتألف من مزيج من سلاسل خطية وحلقية كما هو موضح فى الشكل التالى :



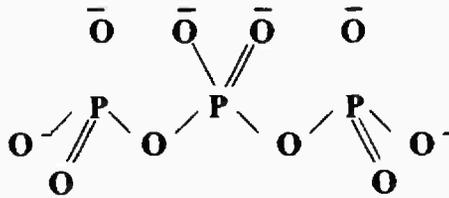
ويتكون ملح الصوديوم على هيئة زجاجية من تسخين NaH_2PO_4 كما فى التفاعل الآتى :



وكان هذا الملح يعرف سابقاً بالصيغة (NaPO₃) ولكن الآن أصبح معروفاً بأنه يتكون من سلاسل طويلة لمجموعات PO₄ المرتبطة مع بعضها بواسطة ذرات الأوكسجين كما هو مبين في الشكل التالي ويستخدم ثالث فوسفات الصوديوم Na₅P₃O₁₀ (Na₄P₂O₇ · NaPO₃) في التنظيف وذلك بمزجه مع مساحيق التنظيف والصابون وهو يحضر من تسخين خليط من Na₂HPO₄ , NaH₂PO₄ أن بنية الأيون P₃O₁₀⁵⁻ موضحة في الشكل التالي (ب) .



(أ) الملح الصوديومي لحمض الميتافوسفوريك



(ب) بنية الأيون [P₃O₁₀⁵⁻]

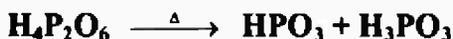
6- حامض الهايوفوسفوريك H₄P₂O₆ :-

يتكون هذا الحامض من كمدة حامض الفوسفونيك H₃PO₃ بواسطة اليود كما

يلي :



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



ومن لملاحه المعروفة هو ملح الصوديوم :



أحماض الزرنيخ الأوكسجينية :-

يمكن الحصول على محلول الحامض HAsO_2 أو H_3AsO_3 من إذابة As_2O_3 فى الماء وهو حامض ضعيف جداً ($K = 5 \times 10^{-10}$) وعند تبخير هذا المحلول تكون مادة صلبة بلورية من الأوكسيد المتمى ومحاليل HASO_2 سريعة التأكسد إلى H_3AO_4 :



ويتكون حامض الزرنيخيك H_3AsO_4 الثلاثى القاعدية من تسخين العنصر (As) نفسه مع حامض النتريك المركز ومع أن هذا الحامض أضعف من الحامض المقابل H_3PO_4 إلا أنه عامل مؤكسد أقوى إذ يجرد اليود من محلول يوديد البوتاسيوم كما يلي :



وعند محاولة الحصول على H_3AsO_4 بصورة متبلورة يتكون ناتج متمى من $\text{H}_3\text{AsO}_4 \cdot \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$ وعند تسخينه يفقد الماء مكوناً الأحماض H_3AsO_4 ، HASO_3 ، $\text{H}_4\text{As}_2\text{O}_7$ الشبيهة بسلسلة الأحماض الفوسفورية المقابلة ويعتقد أن بنياتها لا تختلف مثيلاتها الأحماض الفوسفورية أما الأملاح فأنها أساساً تحتوى على وحدات AsO_4 الرباعية الأوجه وإن طول As-O يساوى 1.75 أنجستروم .

كبريتيدات عناصر مجموعة الفوسفور :-

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

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

المعلومات التركيبية وبنيات كبريتيدات الفوسفور

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



ولا يذوب ثلاثي كبريتيد الزرنيخ As_4S_6 فى الماء والاحماض ولكنه يذوب فى المحاليل القاعدية مثل هيدروكسيد الصوديوم وكذلك فى كبريتيدات الفلزات القلوية كما يلى :

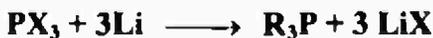


وعند تجميع هذه المحاليل يترسب As_4S_6 مرة ثانية ورغم مشابهة خماسى كبريتيد الزرنيخ As_4O_6 وفيها طول الرابطة $\text{As} - \text{S}$ يساوى 2.25 \AA وزاوية $\text{S} - \text{As} - \text{S}$ تساوى 114° أما As_4S_6 فلحالته البلورية بنية مستوية شبيهة ببنية As_2O_3 .

و As_4S_6 مادة صلبة برتقالية اللون تتصهر فى درجة 307° وتغلى عند 565° م وتتحول إلى مادة سوداء عند درجة 267° م وعند تعرضها إلى الضوء (فى الهواء) تتحول إلى خليط من As_4O_6 و As_4S_6 ونظراً لاشتعاله (As_4S_4) عند تسخينه مع KNO_3 فإنه يستعمل فى الألعاب النارية .

ويستدل من دراسات الحيود الالكتروني بأن لكبريتيد الزرنيخ As_4S_4 فى الحالة الغازية بنية تحتوى على ترتيب محور لشكل رباعى الأوجه لنوات الزرنيخ والموضح فى الشكل التالى وهو يحتوى على أربعة جسور كبريتينية وطوله رابطة $\text{S} - \text{As}$ يساوى 2.23 \AA وعلى رابطتين $\text{As} - \text{As}$ بطول 2.49 \AA ولو أن بنية As_4S_4 فى الحالة الصلبة تكون مشابهة لبنية الحالة الغازية إلا أن الروابط $\text{As} - \text{As}$ تكون اطول بقليل (1.54 \AA) وهذه أطول من الرابطة نفسها فى جزيئة As_4 .

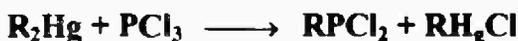




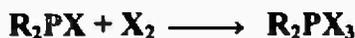
وكذلك يمكن تحضير مركبات الفوسفور العضوية من تسخين الفوسفور مع يوريدات الالكيل والزنك أويوريدات الالكيل والصوديوم أو الكحولات حيث يتفاعل يوريد الالكيل مع فوسفيد الفلز مكونا ثالث الكيل الفوسفور R_2Hg



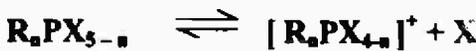
أما هاليديات الفوسفين المختلطة فيمكن تحضيرها من تفاعل ثلاثى كلوريد الفوسفور مع ثنائى الكيل الزئبق كما يلى :



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



ومن دراسة المعايير التوصيلية لهذه التفاعلات في مذيبات قطبية مثل مسيانيد CH_3CN أو النيتروبنزين $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$ تبين أن هذه المركبات أيونية ومحاليلها تحتوي على الأيونات المبينة في تفاعل التآين الآتي :

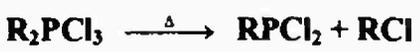
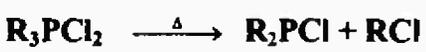


($n = 3, 2, 1$; $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$)

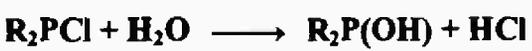
ولكى نوضح التفاعل العام اعلاه نعرف أن قيمة n تساوى 3 فتصبح معادلة التآين عندئذ كالآتي :

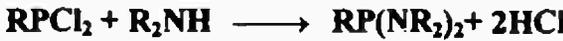


ويتبين من دراسة أطراف الأشعة فوق البنفسجية بالإضافة إلى ذلك بأن لمحاليل هذه المركبات في المذيبات القطبية القابلة على إضافة جزئية أخرى من الهالوجين لتكون مركبات متآينة تحتوي على أيون الهاليد المتعدد . وأن الهاليدات الخماسية التكافؤ مثل R_3PCl_2 ، R_2PCl_3 غير مستقرة حرارياً وتفقد عند تسخينها كلوريد الكل كما يلي :



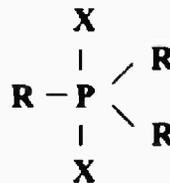
وتتفاعل الفوسفينات الأولية RPH_2 مع العوامل المؤكسدة الضعيفة مكونة الحامض في حين يؤدي تفاعلها مع العوامل المؤكسدة القوية إلى تكون حامض الفوسفونيك $\text{RPO}(\text{OH})_2$ كما تتفاعل هاليدات الفوسفين مثل R_2PCl ، RPCl_2 مع الماء والأمينات والكحولات مكونة الأحماض للمقابلة أو مشتقاتها كما في المعادلات الآتية :



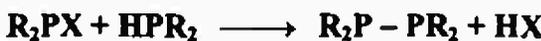


وهكذا نجد أن هذه المركبات حساسة جداً للماء والهواء لذا يجب حفظها دائماً في معزل عن الرطوبة والهواء وحتى عند تفاعلاتها .

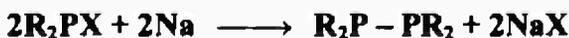
ولقد وجد أن بنية ثلاثى الكيليات للفوسفين وهاليداته شبيهة ببنية ثلاثى هاليد الفوسفور حيث تكون هرمية وبزاوية تتراوح بين 93-102 ° أما هاليدات الفوسفين التى يكون فيها الفوسفور خماسى التكافؤ ذات الصيغة R_2PX فلها بنية ثنائية الهرم المثلى وفيها تشغل ذرات الهالوجين (الأعلى كهروسالبية من المجموعات الأخرى المرتبطة بالفوسفور) المواقع المحورية كما فى الشكل التالى وكما تكون الروابط المحورية X-P أطول من الروابط الاستوائية R-P وبالتالي تكون أقل طاقة ولا بد من الإشارة هنا إلى أن المواقع المحورية فى مثل هذه البنية دائماً تشغلها الذرات الأكثر كهروسالبية .



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

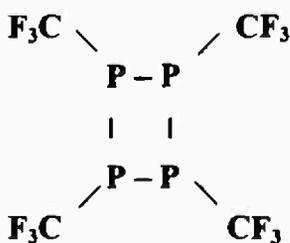


ويمكن تحضيرها أيضا باستعمال تفاعل فورترز وذلك من تفاعل فلز الصوديوم مع الكيل الفوسفين احادي الهالوجين كما في التفاعل .

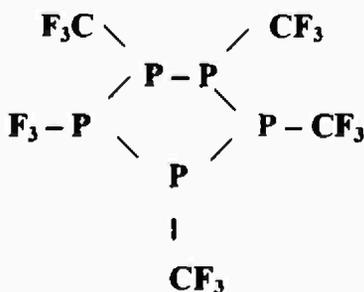


وتشابه هذه المركبات في خواصها المركبات R_3P إلى حد ما. فمثلا عند تفاعلها مع الكبريت تتكون الكبريتيدات $R_2P(S)P(S)R_2$ ويعتقد أيضا إنها عند الاكسدة المعتدلة قد تتكون $R_3PR_2P(O)P(O)P_2$ ولكن في الغالب تؤدي الاكسدة إلى انكسار الرابطة ويؤدي تسخينها مع الهالوجينات إلى كسر الرابطة $P-P$ وتكوين $R_2P-(CH_2)_n-PR_2$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

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



(ب)



(ا)

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



وكذلك من تفاعل زرنيخيد الصوديوم مع يوريد الالكيل :



ويشابه ثلاثى الكيل الزرنيخ فى تفاعلاته ثلاثى الكيل الفوسفور فهو مثلاً سريع التأكسد فى الهواء وهو يتفاعل مع جزئية واحدة من الهالوجينات مكونا R_3AsX_2 ومع جزيتين مكونا R_3AsX_3 وكذلك يتحلل فى الماء مكونا الاحماض المقابلة وتستخدم مركبات الزرنيخ العضوية من النوع R_3As بكثرة كجاندات فى تحضير معقدات العناصر الانتقالية باعتبارها قواعد لويس التى لها القابلية على منح زوج الالكترونات المنفردة التى تحملها ذرة الزرنيخ كما يلي :

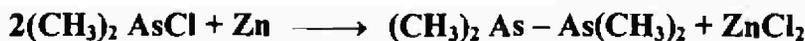
ويتفاعل ثنائى مثيل الزرنيخ $(\text{CH}_3)_2\text{AsH}$ مع هاليد الهيدروجين مكونا هاليد ثنائى مثيل الزرنيخ.



فى حين يتفاعل اكسيد الزرنيخ CH_3AsO مع هاليد الهيدروجين مكونا مثيل ثنائى كلوريد الزرنيخ كما يلي :



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

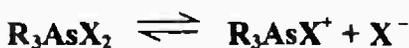


وتعرف للزرنيخ أيضا مركبات $\text{R}_2\text{As}(\text{CH}_2)_n\text{AsR}_2$ وتستخدم بكثرة في تحضير المركبات العضوية الفلزية وخاصة فلزات العناصر الانتقالية .

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

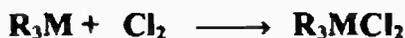


وجميع هذه المركبات تسلك سلوكاً أيونياً في المذيبات القطبية مكونة أيون الارسونيوم الموجب (R_3AsX^+) وأيون الهاليد السالب الذي بإمكانه إضافة جزئية أخرى من الهالوجين لتكوين أنيون الهاليد المتعدد

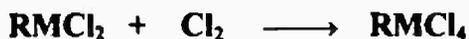


وتكون هذه المركبات سريعة التحلل في الماء والتأكسد في الهواء لذلك يجب حفظها. كما هو الحال في مركبات الفوسفور ، في معزل عن الرطوبة والهواء ومركبات الزرنيخ العضوية ومشتقاته الهالوجينية نفس بنية مركبات الفوسفور العضوية.

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



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



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