

الباب السابع عشر

النروجين ومركباته

النروجين

$$N = 14.01$$

تاريخه

وجد (روثرفورد - Rutherford) سنة ١٧٧٢ أنه بترك الفيران تعيش في حيز مقفل (تحت ناقوس) ، ثم غسل الغاز المتبقى بالبو تاسة الكاوية (لامتصاص ثاني أكسيد الكربون) يتبقى غاز غير صالح للاحتراق وتحصل (بريستلي) على نفس الغاز باحراق الفحم في حيز مقفل من الهواء ثم امتصاص ثاني أكسيد الكربون بواسطة قلوى . وبين (شيل) سنة ١٧٧٢ أن الهواء مكون من مخلوط من غارين ، أحدهما (الهواء الناري) وهو الذي يصلح للاحتراق والتنفس ، والآخر (الهواء المتعادل - Foul air) . وفي سنة ١٧٧٥ إلى ١٧٧٦ بين (لافوازيير) أن النروجين عنصر ، وهو الذي درس خواصه وأعطاه اسمه .

تحضيره

يحضر النروجين من الهواء الجوى بفصل الأكسجين منه بطرق مختلفة ، والنروجين المحضر من الهواء الجوى لا يكون نقيا بل تبقى الغازات النادرة التي توجد في الهواء مختلطة به (هيليوم ، نيون ، كريبتون ، زينون) وتبلغ نسبتها نحو ١ ٪ فيه ، ولذا تكون كثافته أكبر من كثافة النروجين النقي ويستعمل الفوسفور لامتصاص الأكسجين من الهواء . فيوضع الماء في

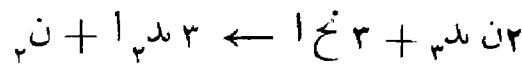
حوض ويوضع على سطحه فليئة كبيرة يثبت في وسطها بودقة صغيرة بها قطعة من الفوسفور . يشعل الفوسفور وينكس على الحوض ناقوس مملوء بالهواء ؛ فيستمر اشتعال الفوسفور ويذوب خامس أكسيده المتكون في الماء مكوناً حامض فوسفوريك . وعند ما ينطفئ الفوسفور يكون الغاز المتبقى تحت الناقوس عبارة عن نتروجين (والغازات النادرة) وكمية من الأكسجين . (ينطفئ الفوسفور في مخلوط مكون من نسبة كبيرة من النتروجين وقليل من الأكسجين)^(١) .

وللتخلص من الأكسجين كلية ، ينقل الغاز في مخبر ، ويدخل فيه أصبع من الفوسفور ، ويترك حتى يمتص جميع الأكسجين (يعرف ذلك عندما يصبح أصبع الفوسفور غير مضيء في الظلام) ، ثم يتخلص من أنبوبة الفوسفور التي تكون به بأمرار بضعة فقاعات من الكلور فيه ، حيث يتكون مع الماء حامض الأيدروكلوريك والفوسفوريك ؛ ويرج الغاز بعد ذلك مع محلول من البوتاسة الكاوية لامتصاص الكلور الزائد وثاني أكسيد الكربون ، ثم يحفف على حرض من الزئبق بواسطة كلوريد الكالسيوم .

يمكن فصل الأكسجين من الهواء أيضاً بواسطة بعض المعادن المسخنة ، ويفضل النحاس لأنه لا ينصهر بسهولة فتوضع كمية من خراطة النحاس في أنبوبة من الزجاج العسر السيجان وتسخن على فرن إحتراق ذي جملة مصايح ، ويمرر تيار بطيء من الهواء في الأنبوبة بعد غسله في البوتاسة الكاوية لامتصاص ثاني أكسيد الكربون منه . فيتأكسد النحاس بأكسجين الهواء ويخرج النتروجين من طرف الأنبوبة الآخر ويجمع في الماء .

(١) يمكن امتصاص الأكسجين من الهواء الجوى أيضاً بواسطة محلول حامض الهيدروكلريك والبوتاسة الكاوية فتوضع كمية من محلول الحامض في أنبوبة طويلة مقفل أحد طرفيها ثم يدخل في فوهتها قطعة من البوتاسة الكاوية وتسد الأنبوبة ثم ترج .

لا يمكن تحضير كمية كبيرة من النتروجين بهذه الكيفية لأن امتصاص النحاس الاكسيجين يقف عندما تشكون على سطح المعدن طبقة من الاكسيد ولمداركة ذلك يمرر تيار الهواء في الامونيا قبل امراره على النحاس المسخن ؛ فتمر أبخرة الامونيا مع الهواء وتحتزل اكسيد النحاس أول بأول :-



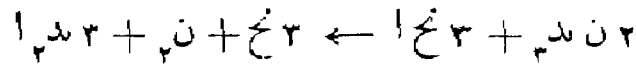
ويكون النتروجين المتجمع ناتجاً من الهواء ومن الامونيا المؤكسده .

وللتخلص من الامونيا التي تخرج كمية منها مع النتروجين يمرر الغاز بعد خروجه من أنبوبة الاحتراق في حامض الكبريتيك .

ويمكن فصل النتروجين من الهواء الجوى أيضاً بواسطة النحاس ومحلول الامونيا . يوضع في زجاجة كبيرة (سعتها ١٠ لتر تقريبا) كمية من خراطة النحاس بحيث تشغل نحو ثلث حجمها ، ويغلى المعدن بمحلول من الامونيا ، وتسد الزجاجة بسدادة ذات ثقبين يمر من أحدهما أنبوبة ذات صنبور ، ومن الثقب الآخر قمع طويل يصل ساقه لقاع الزجاجة . تترك الزجاجة بهذه الكيفية مدة يوم أو يومين ترج في أثناءها بضعة مرات ، فيمتص النحاس والامونيا الاكسيجين ، ويتحد حامض النتروز المتكون بالامونيا مكوناً نترت أمونيوم (ن د ن ا) ، وأما أكسيد النحاس المتكون فيذوب في الامونيا ويكسب المحلول لونا أزرق . ويحدث من امتصاص الاكسيجين انخفاض في الضغط بداخل الزجاجة فيندفع الهواء بداخلها من القمع الطويل الساق تدريجيا ، وعند ما يقف دخول الهواء في الزجاجة يكون الغاز الذي بداخلها قد أصبح خال من الاكسيجين . ولاخراج النتروجين من الزجاجة يفتح صنبور أنبوبة التوصيل ويصب في القمع ماء (خال من الاكسيجين المذاب بمعاملته بكمية من خراطة النحاس والامونيا) فيخرج النتروجين من أنبوبة التوصيل .

يكون النتروجين المحضر بهذه الطريقة مختلطاً بكمية من حامض النتروز ،

والأمونيا ، والرطوبة ، فيمرر في محلول من البوتاس الكاوية لامتصاص حامض النتروز ، ثم في حامض الكبريتيك لامتصاص الأمونيا والرطوبة .
(ب) يحضر النتروجين النقي (الخالي من الغازات النادرة) ، بأمرار غاز الأمونيا على اكسيد النحاس المسخن ، ويسخن الاكسيد في أنبوبة طويلة توضع على فرن الاحتراق :-



وتمرر الغازات الناتجة في محلول من البوتاس الكاوية لامتصاص ما قد يتكون من فوق اكسيد النتروجين ، ثم في حامض الكبريتيك لامتصاص الأمونيا التي لم تتأكسد ، والرطوبة .

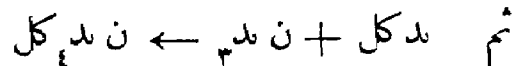
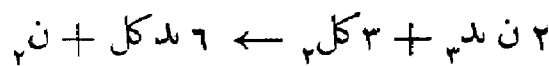
(ح) يحضر النتروجين أيضاً بتسخين محلول من نترات الأمونيوم :-



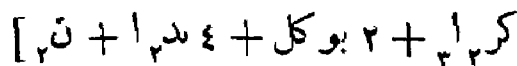
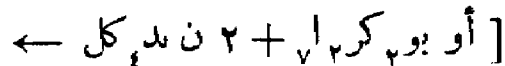
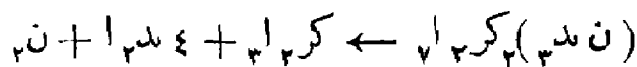
ويكون التفاعل سريعاً إذا حمض المحلول بكمية قليلة جداً من الحامض .
وبما أن محلول نترات الأمونيوم غير ثابت بل يتحلل بسهولة ، فلتحضير النتروجين في المعمل بهذه الطريقة ، يحسن استعمال مخلوط من نترات الصوديوم وكلوريد الأمونيوم .

(د) يتكون النتروجين في تفاعلات مختلفة :-

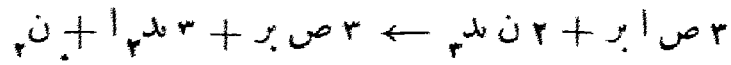
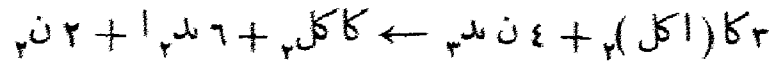
تأثير الكلور أو البروم في محلول الأمونيا :-



أو تسخين فوق كرومات الأمونيوم :-



أو معاملة تحت الكلوريتات أو تحت البرومينات بكلوريد الأمونيوم؛
ويستعمل في العادة محلول مركز من الأمونيا ويعامل بمستحلب كثيف من
مسحوق قصر الألوان مضافا إليه كمية من الجير :-



أو معاملة اليوريا بمحلول قلوئ من تحت بروميت الصوديوم :-



ويعمرر الغاز الناتج على النحاس المسخن لفصل أكسيد النتروز (١ ن ا)
الذي يكون به .

(هـ) يتكون النتروجين في عملية التقطير الجزئي للهواء المسال .

خواصه

النتروجين غاز عديم اللون والطعم والرائحة، وهو غير صالح للاحتراق
ولا للتنفس، كثافته بالنسبة للهواء الجوي ٩٧١٤، في درجة صفر وضغط
٧٦٠ مم، فيزن اللتر منه ١,٢٥٠٧ جم، يغلي النتروجين المسال في
درجة - ١٩٥,٨١° ويتبخره بسرعة تحت ضغط منخفض يتجمد في شكل
بلورات تشبه الثلج، تنصهر في درجة - ٢١٠,٥°

يذوب النتروجين بقليل في الماء، فلا يذيب اللتر الواحد من الماء في درجة
صفر سوى ٢٠ سم^٣ من الغاز .

يتحد النتروجين بالهيدروجين باحداث شرارات كهربائية في مخلوط من
الغازين، ولا تزيد نسبة ما يتحد منهما عن بضعة كسور مئوية من المخلوط؛
مالم يوجد حامض لامتصاص الأمونيا المتكونة أولا بأول. ويتحد النتروجين
بالهيدروجين بتأثير الحرارة، ولكنه يتولد من التفاعل حرارة شديدة

فيحسن استعمال عوامل ملامسة ؛ وبما أنه ينشأ عن اتحاد الغازين انكماش في الحجم :-

حجم نتروجين + ٣ أحجام أيديروجين ← حجمين من الأمونيا
فإن ارتفاع الضغط يساعد على التفاعل .

عند ضغط مخلوط مكون من أيديروجين و نتروجين بنسبة ٣ : ١ بالحجم تحت ٨٠٠ جو ، وفي وجود عامل ملامسة (كالأوسميوم أو الأورانيوم المكرين) ، يتكون ٨ ٪ أمونيا .

يتحد النتروجين بالأكسجين في حرارة مرتفعة جداً ؛ فيتكون أكسيد النتريك (ن ا) ، ويتحد هذا الأكسيد بالأكسجين — في درجة من الحرارة تكون أقل إرتفاعاً — مكوناً فوق أكسيد نتروجين . فإذا سخن مخلوط من النتروجين والأكسجين لدرجة حرارة مرتفعة ، يتكون أكسيد النتريك (ن ا) وبتبريد الغاز تدريجياً يتحلل الأكسيد إلى نتروجين وأكسجين ؛ وأما إذا برد الغاز فجأة ، فتبقى كمية من (ن ا) بدون تحلل وتتحد مع الأكسجين الزائد لتكوين فوق أكسيد النتروجين ويفسر ذلك سبب تكوين أبخرة حمراء من فوق أكسيد النتروجين عند أحداث شرارات كهربائية في مخلوط من النتروجين والأكسجين (تجربة كافنديش) (يمكن امتصاص فوق أكسيد النتروجين بواسطة البوتاسة الكاوية) .

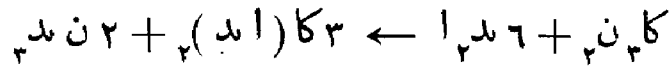
ويستفاد من هذا التفاعل في صناعة حامض النتريك حيث يسخن المخلوط الغازي لدرجة ٣٠٠٠ ° ثم يبرد فجأة .

يتحد النتروجين أيضاً بالكربون في حرارة مرتفعة بشرط وجود القلويات أو أيديروكسيد الباريوم أو كربوناته :-

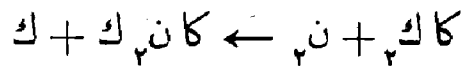
٢ ك + ٣ ن (ك ن) ← ٢ ن (ك ن) + ٣ ك (درجة ١٠٠٠ °)

ويتحد النتروجين بالتسخين مع كثير من العناصر الأخرى كالبورون والسليكون ، والباريوم ، والاسـترنشيوم ، والكالسيوم ، والمغنسيوم ،

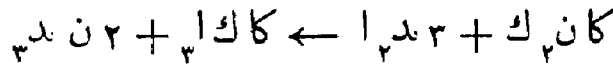
والألومنيوم ، والكروم . . . الخ مكوناً نتريدات nitrides (مثل كا ن
مغ ن_٣ ، ب ن ، الخ) ، ويتحد مع الليثيوم حتى بدون تسخين . تحلل النتريدات
الماء مكونة أمونيا :-



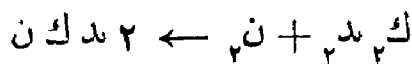
لا يؤثر النتروجين إلا في عدد قليل من المركبات . ومن تفاعلاته المهمة ،
تأثيره في كريد الكالسيوم ، إذ يستخدم هذا التفاعل صناعياً للاستفادة من
النتروجين على كريد الكالسيوم المسخن (درجة ١٠٠٠ °) يتكون سياناميد
الكالسيوم :-



ويحلل سياناميد الكالسيوم الماء مكوناً أمونيا :-



ويتحد النتروجين ببعض الايدروجينات المكونة ، فيكون مع الاستيلين
بتأثير الشرر الكهربائي حامض الايدروسيانيك :-



ايدريدات النتروجين

يكون النتروجين مع الايدروجين ثلاثة مركبات هي :-

الأمونيا ن د_٣

الهيدرازين ن_٢ د_٤

حامض الايدروزويك ن_٢ د

والاول هو أهمها كلها .

الأمونيا

$$\text{ن د م} = ١٧,٠٣٤$$

تاريخها

يعرف كلوريد الأمونيوم من عهد قديم ويظهر أنه كان يحضر قديما في مصر من المواد السكر بونية (الهاباب) التي تتكاثف عند أحراق روث الجمال وأحضر إلى أوروبا من مصر . وبمعاملة هذا الملح بقلوى تحصل (بازيل فالنتين - Basil Valentine) على محلول مائى سماه (جلوير - Glauber) فيما بعد بروح ملح الأمونيا المتطاير . وحضر (بريستلى - Priestley) سنة ١٧٧٤ غاز الأمونيا وسماه بالهواء القلوى وأشار إلى ازدياد حجم الغاز بتأثير التفريغ الكهربائى . وفى سنة ١٨٧٥ أثبت (برتوليه - Berthollet) تركيب الأمونيا من النروجين والهيدروجين وقدر نسبتهما فيه .

رموزها

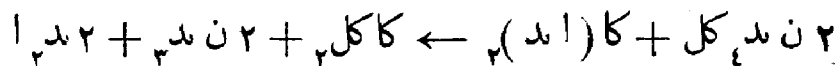
توجد آثار من الأمونيا فى الهواء الجوى ؛ فيحمل ماء المطر كمية قليلة منها على حالة نترات أو نترت أو كربونات ، ويوجد كلوريد وكبريتات الأمونيوم فى الأراضى البركانية . ويحتوى الجوانو guano على نسبة كبيرة من بيكربونات الأمونيوم .

تحتوى بعض السوائل النباتية والحيوانية ؛ كالدّم والبول ، على كمية قليلة من أملاح الأمونيوم .

تحضير الأمونيا

تحضيرها فى المعمل

تحضر الأمونيا فى المعمل بمعاملة أحد أملاحها بقاعدة . ويستعمل عادة كلوريد أو كبريتات الأمونيوم والجير المطفأ :-



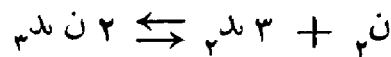
فيعمل مخلوط متجانس تقريبا من مسحوق كلوريد الأمونيوم والجير المطفأ بكمية زائدة ، ويوضع في دورق ثم يغطى المخلوط بقطع من الجير الحى لامتصاص معظم الماء المتكون من التفاعل ، ويجمع الغاز فوق الزئبق بعد أتمام تجفيفه بأمراره على قطع من البوتاسية الكاوية (يسخن الدورق تسخيناً هيناً) .

لا يحفف غاز الأمونيا بواسطة حامض الكبريتيك ولا كلوريد الكالسيوم لأنهما يمتصانه .

يسهل الحصول على غاز الأمونيا في المعمل بتسخين محلوله المائى بعد إضافة كمية قليلة من البوتاسية الكاوية اليه لتحليل كربونات الأمونيوم التى تكون به .

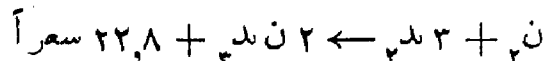
تفسيرها في الصناعة:

(١) تحضر الأمونيا في الصناعة باتحاد النتروجين بالأيديروجين . لا يتفاعل هذان الغازان في الظروف العادية ، ولكن إذا أحدثت شرارات كهربائية في مخلوط مكون من أيديروجين و نيتروجين بنسبة ٣ : ١ بالحجم فتتكون كمية من الأمونيا قد تبلغ نسبتها ٢ ٪ . وبالمثل إذا أحدثت شرارات كهربائية في غاز الأمونيا فان الأمونيا تتحلل ولا يبقى منها سوى ٢ ٪ وعلى ذلك فان حالة الاتزان في التفاعل :



تقع على بعد ما في الطرف الأيمن من المعادلة .

ويصحب تكوين الأمونيا من عناصرها توليد حرارة :—



ومن البديهي حينئذ — تبعاً لقانون (لى شاتيليه) (ص ١٤٧) — أن نسبة الأمونيا في حاله الاتزان تكون أكبر كلما ارتفع الضغط وكلما انخفضت الحرارة (لأن تكوين الأمونيا يصحبه نقص في الحجم وتوليد حرارة) .

ويبين الجدول الآتي النسبة المئوية للأمونيا في حالة الاتزان في ظروف مختلفة من الضغط والحرارة .

الضغط بالجو						الحرارة
٦٠٠	٣٠٠	١٠٠	٥٠	٣٠	١٠	بالدرجات المئوية
			٢٥,١١	١٧,٨٠	٧,٣٥	°٣٥٠
		١٤,٩١	١٥,١١	١٠,٠٩	٧,٨٥	°٤٠٠
٥٣,٦	٣٥,٥	١٦,٣٥	٩,١٧	٥,٨٠	٢,٠٤	°٤٥٠
٤٢,١	٢٦,٢	١٦,٤٠	٥,٥٨	٣,٤٨	١,٢	°٥٠٠

وعلى ذلك فانه يلزم عند محاولة تحضير الأمونيا من عناصرها مراعاة توفر الشروط المناسبة وهي ارتفاع الضغط وتخفيض الحرارة . ولكن تخفيض الحرارة يترتب عليه من جهة أخرى تقليل سرعة التفاعلات بصفة عامة ، فيلزم حينئذ إيجاد عامل لمسي مناسب بحيث تصبح معه سرعة التفاعل كافية في الحرارة التي تتكون فيها نسبة من الأمونيا تستحق الاستغلال .

كانت هذه الملاحظات كلها الأساس النظري الذي بنيت عليه طريقة (هابر - Haber) اصناعة الأمونيا من عناصرها . وفي هذه الطريقة يمرر مخلوط من النيتروجين والهيدروجين بنسبة ١ : ٣ على عامل الملامسة في حرارة ٥٠٠° وتحت ضغط ٣٠٠ جو .

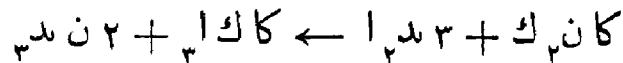
ويتحصل عادة على الهيدروجين اللازم لهذه العملية من الغاز المائي ، وعلى النيتروجين من التقطير الجزئي للهواء السائل أو باحتراق مخلوط من الهواء والهيدروجين . وأما عامل الملامسة فيتكون من الحديد النقي مضافا اليه نحو ١ ٪ أكسيد صوديوم أو بوتاسيوم و ١ ٪ سليكا أو ألومينا

وتبلغ نسبة الأمونيا المتكونة نحو ١٠ ٪ ، ويلزم فصلها بدون تخفيض

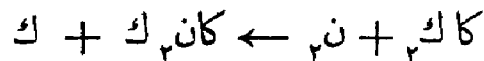
الضغط حتى ينسنى إعادة أمرار المخلوط الغازى على العامل اللبسى، وهى تفصل بالاسالة بإمرارها فى أنبوبة حلزونية مغمورة فى ماء بارد

(ب) تتكون الأمونيا أيضاً عند تقطير الفحم الحجري تقطيراً اتلافياً . يحتوى الفحم الحجري على نسبة من النتروجين تتراوح ما بين ١ — ٢ ٪ ، وتحلل المركبات النتروجينية بتأثير الحرارة مكونة سيانوجين (ك ن) ، و نتروجين منفرد ، وأملاح أمونيوم كالسكر بونات والكبريتيد والكبريتوسيانيد و يقطر الفحم الحجري عادة للحصول على غاز الاستصباح ، ثم تغسل الغازات الناتجة من التقطير فى الماء المحمض بحامض الكبريتيك وتستعمل مياه الغسيل هذه عادة لتحضير كبريتات الأمونيوم ، ويمكن معاملة بلبن الجير و تقطير المزيج تقطيراً جزئياً للحصول على محلول الأمونيا .

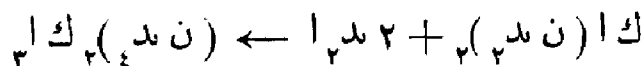
(ح) تتكون الأمونيا بمعاملة سياناميد الكالسيوم بالماء :-



وتحضر الأمونيا صناعياً بهذه الطريقة حيث يستفاد من النتروجين الجوى فيمرر النتروجين على كربيد الكالسيوم المسخن على درجة (١٠٠٠ — ١١٠٠ °) بواسطة أقطاب كهربائية من السكر بون ، فيتكون سياناميد الكالسيوم ويكون مختلطاً بالسكر بون الجرافيتى :-



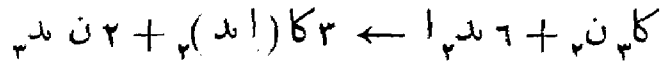
(د) تحضر الأمونيا صناعياً أيضاً من المياه المحتوية على البول المتخمر . فان اليوريا التى بالبول تتحلل تحليلًا مائياً بواسطة أنزيم اليورياز urease عند تعرض البول للجو :-



فيستخرج من هذه المياه أولاً محلول مركز نوعاً من كربونات الأمونيوم ويعامل هذا المحلول بلبن الجير فى خزانات مسخنة بواسطة حلزون يمر به بخار الماء ، فتنفرد الأمونيا ، وتمرر على الصودا الكاوية لتحليل ما قد تحمله من كربونات الأمونيوم ثم تمرر فى الماء للحصول على محلول منها .

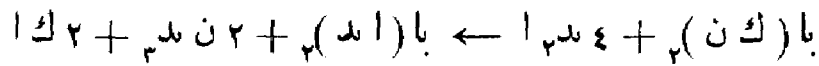
لا يكون محلول الامونيا المحضر في الصناعة نقياً ، بل يحتوى على شوائب مختلفة ككربونات وكلوريد الامونيوم وآثار من الاملاح المعدنية ، وينقى بتسخينه مع قليل من الصودا الكاوية واستقبال الامونيا المتصاعدة في الماء المقطر (يجعل أنبوبة التوصيل تصل إلى قاع الاناء المحتوى على الماء) ، ويلزم تبريد القابلة لأنه يتولد من ذوبان الغاز في الماء حرارة شديدة .

تتكون الامونيا بمعاملة نتريدات المعادن بالماء :-



يمكن تحضير النتريدات بالاستفادة من النتروجين الجوى .

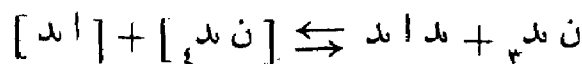
تتحلل بعض السيانيدات بفعل بخار الماء في حرارة مرتفعة وتكون أمونيا :-



خواص الامونيا

الامونيا غاز عديم اللون ، ذو رائحة مميزة وطعم كاو ، كثافة ٠,٥٩٦ ، بالنسبة للهواء الجوى في درجة صفر وضغط ٧٦٠ مم ؛ فيزن اللتر الواحد منه ٧٧١ جراما . وهو يسيل بسهولة (وهو أول غاز حضر على حالة سائلة ^(١)) تحت الضغط الاعتيادى بالتبريد لدرجة - ٤٠° ^(٢) ، فيتكون سائل عديم اللون ، يغلي في درجة - ٣٣,٤° ، ويتجمد على هيئة بلورات عديمة اللون تنصهر في درجة - ٧٨° .

والامونيا إحدى الغازات الأكثر ذوبانا في الماء ، فيذيب اللتر الواحد من الماء ١٠٥٠ لتراً من الامونيا في درجة صفر ، و ٧٢٧ لتراً في درجة ١٥° ويكون محلول الامونيا في الماء قلوياً :-



(١) Van Marum

(٢) بواسطة مزيج مبرد مكون من الثلج وكلوريد الكالسيوم المتبلور .

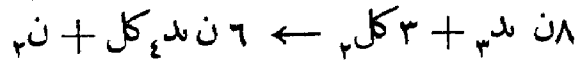
وبتبريد المحلول بشدة تتكون بلورات من أيدرات مختلفة، (ن د٣، د٣أ) و (٢ ن د٣، ٢ د٣أ) .

يحتوى المحلول المركز من الأمونيا على ١٩٤ جم من (ن د٣) فى اللتر ، وتكون كثافته ٩٢٢ . فى درجة صفر . ويتبع ذوبان الأمونيا فى الماء قانون (هنرى) ويمكن طرد جميع الغاز بغليان المحلول .

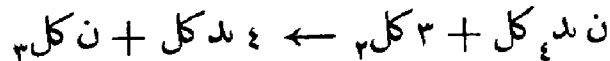
تذوب الأمونيا فى الكحول . فيذيب اللتر منه ٣٠ جم من الغاز فى درجة صفر .

تتحلل الأمونيا بتأثير الحرارة ، وخصوصا إذا مررت على أسلاك من الحديد أو من النحاس المسخنة ، فان هذه المعادن تمتص قليلا من النتروجين وتحلل الأمونيا أيضاً إلى عناصرها بواسطة الشرارات الكهربائية ، ولكن لا يكون التفاعل كاملاً لأن النتروجين والايديروجين يتحدان فى نفس الظروف لتكوين أمونيا .

يحتوى محلول الأمونيا على غاز أمونيا (ن د٣) ، مذاب وعلى أيدروكسيد الأمونيوم (ن د٣أ) ، ويعتبر هذا الأيدروكسيد قاعدة ضعيفة يتفاعل الكلور بشدة مع النشادر ؛ فيشتعل هذا الغاز إذا أمر من أنبوبة دقيقة الطرف فى زجاجة مملوءة بالكلور :-



إذا كانت كمية الكلور كبيرة ، يتفاعل مع كلوريد الأمونيوم ، ويتكون كلوريد نتروجين (مفرقع) :-

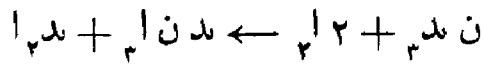


ويعمل البروم مثل الكلور ، وأما اليود فانه يكوّن مع محلول مائى من النشادر ؛ مادة سوداء مفرقة (غالباً ن د٣ ، ن د٣)

لا تحترق الأمونيا فى الهواء ، وتنطفئ الشمعة الموقدة عند غمرها فى الغاز

ولكن يمكن اشعال مخلوط الامونيا والاكسيجين النقي فانه ينفجر بشدة ، وتكون نتيجة الاحتراق نتروجين وماء وكمية قليلة من نترت و نترات الامونيوم . بين (برتلو وجودشون - Berthelot & Gaudechon) (إن) الأكسيجين يحول الامونيا إلى نترت أمونيوم في الحرارة الاعتيادية بتأثير الأشعة فوق البنفسجية .

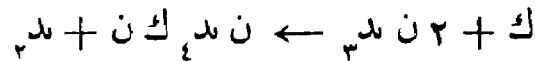
وبتمرير مخلوط من الامونيا والاكسيجين على (أسودالبلاطين) المسخن يتكون حامض نترك (كولمان - Kuhlmann) : -



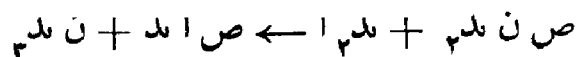
ويحدث مثل هذا التأكسد في الحرارة الاعتيادية في وجود النحاس والأكسيجين والرطوبة كما أنه يحدث تأكسد الامونيا (أو مركبات الامونيوم) في التربة إلى نترات بواسطة بعض المخائر .

تتأكسد الامونيا مباشرة بواسطة الأوزون ، مكونة نترت و نترات الامونيوم .

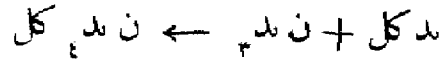
ويحلل الكربون الامونيا في حرارة مرتفعة ، مكوناً أيديروجين وسيانيد أمونيوم : -



تؤثر الامونيا في حرارة منخفضة على المعادن القلوية مكونة مركبات مثل (ن د_٢ ص) وعلى معادن الأراضي القلوية مكونا مركبات مثل [كا (ن د_٢)_٤] وهذه المركبات غير ثابتة بل تتحلل عند ما ترتفع الحرارة قليلا ، فتفقد كمية من الأيديروجين وتتحول الى (أميدات معادن) مثل (أميد الصوديوم) sodamide (ص ن د_٢) ، (وأميد الكالسيوم) calciumamide [كا (ن د_٢)_٢] وتحلل هذه المركبات الماء :



تتحد الأمونيا مباشرة بالأحماض الهالوجينية :-

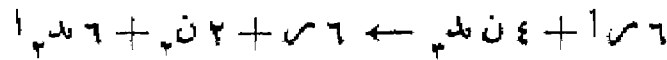


ويلزم وجود آثار من بخار الماء لحدوث التفاعل .

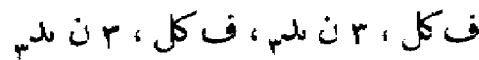
وتتحد الأمونيا أيضاً بأنديدات الأحماض كثاني أكسيد الكربون وثالث أكسيد الكبريت .

[لا يكون للركب الناتج في الحال خواص الملح المتوقع تكوينه ؛ إذ يتكون مع أنديد الكبريتيك في الأول مركب يسمى (سلفمات الأمونيوم) وهو لا يكون راسباً مع كلوريد الباريوم ؛ ويتكون مع ثاني أكسيد الكربون (كربمات الأمونيوم)] .

تتحول الأمونيا بالتسخين معظم أكاسيد الفلزات وينفرد النروجين وتتحد بعض الفلزات مع النروجين مكونة نديدات :-



يتمص عدد كبير من كلوريدات الفلزات غاز الأمونيا في الحرارة الاعتيادية ، وينفرد منها الغاز بالتسخين . وتسمى المركبات بالكلوريدات النشادرية مثل :-



التأزت

إن النروجين من العناصر التي لاغنى عنها لحياة النبات والحيوان . فالنباتات قادرة على الحصول على النروجين اللازم لها من التربة وتمتصه في حالة نترات وأما الحيوان فإنه لا يقدر على أخذ النروجين إلا إذا كان في حالة مركبات عضوية .

وتوجد بالتربة كائنات حية قادرة على أكسدة الأمونيا (أملاح الأمونيوم) إلى نريينات وكائنات حية أخرى قادرة على أكسدة النريينات إلى نترات .

ويمكن إثبات عمل هذه الكائنات الحية بملء أنبوبة طويلة بمخلوط من الرمل النقي و كربونات الكالسيوم ، ثم يرشح ييطء على هذا المخلوط ماء نشادري (ناتج من الاسطبل لكي يكون به الكائنات الحية العاملة) ، وباختبار السائل المترشح في الأيام الأولى توجد به نسبة الأمونيا بدون تغير ، وتظهر فيه بعد بضعة أيام نسبة من نترات الكالسيوم وتزداد هذه النسبة تدريجياً حتى لا يبقى في السائل المترشح بعد مدة أى أثر للأمونيا وإذا عومل المرشح بمادة معقمة — كـأبخرة الكلوروفورم مثلاً — أو سخن لدرجة ١١٠° ، يقف التأزت كلية .

ولبعض الكائنات الحية التى تنمو على جذور النباتات البقولية القدرة على تمثيل النتروجين الجوى وتكوين مركبات عضوية نيتروجينية منه (البكتيريا العقدية) .

استعمال الامونيا

تستعمل الامونيا بكثرة في المعامل ؛ وتستعمل كبريتات الامونيوم كسماد نيتروجيني ؛ وتدخل الامونيا (كربونات الامونيوم الحامضية) في صناعة كربونات الصوديوم بطريقة (سولفاى - Solvay) وللأمونيا بعض الاستعمال في الصيدلة . تستعمل الامونيا المسالة أيضا في الآلات المبردة للحصول على حرارة منخفضة .

رمز الامونيا الجزيئى

عند أمرار شرارات كهربائية في غاز الامونيا يتحلل حوالى ٩٨ ٪ منه إلى عناصره . وبأجراء هذه التجربة في أديومتر eudiometer يلاحظ أن حجم الغاز النهائى يصير ضعف حجم غاز الامونيا الاصلى . فإذا أضيف الأكسجين بعد ذلك ثم مررت شرارات كهربائية في المخلوط يتحد الايدروجين بالأكسجين مكونا ماء يتكشف ويشاهد أن حجم النتروجين المتبقى يكون

قريباً جداً من $\frac{1}{2}$ حجم غاز الامونيا الأصلي . وبالتفاضل عن مقدار غاز الامونيا (ضئيل جداً) الذى لم يتحمل وعن آثار أكاسيد النتروجين المتكونة أثناء فرقة الاكسجين نجد أن :

٢ حجم من الامونيا يكونان ١ حجم من النتروجين + ٣ حجوم من الايدروجين .

وتبعاً لفرض (أفوجادرو - Avogadro) يكون :

٢ جزيء أمونيا ← ١ جزيء نتروجين + ٣ جزيئات أيدروجين .

وحيث أن جزيئات النتروجين والايديروجين ثنائية الذرية .

٢ جزيء أمونيا ← ن_٢ + ٣ بد_٢

وعلى ذلك :

٢ ن بد_٢ ← ن_٢ + ٣ بد_٢

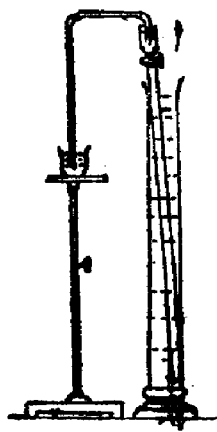
أى أن رمز الامونيا هو (ن بد_٢) . ويتضح من هذه التجربة أن الرمز

(ن بد_٢) هو رمزها الجزيئى .

ويمكن أظهار التركيب الحجمى للامونيا بالتجربة الآتية [وتعرف أحيانا

بتجربة (هوفمان - Hofmann)] . تملأ أنبوبة (١) (شكل ٣١) مقسمة إلى

ثلاثة أقسام متساوية بغاز الكلور ؛ ويسمح لمحلول أمونيا مركز أن يتساقط



(شكل ٣١)
جهاز (هوفمان)

من حنفية القمع إلى الانبوبة نقطة فنقطة حتى يقف

التفاعل بين الكلور والامونيا . تتفاعل أول نقطة مع

الكلور بتكوين لب أخضر مصفر ، وباستمرار إضافة

محلول الامونيا تتكون سحب كثيفة من كلوريد

الامونيوم وتتصاعد كمية كبيرة من الحرارة . ولذا فن

المستحسن أن تجرى مع وضع الانبوبة فى مخبر به ماء

وتعادل الامونيا الزائدة - إذا أضيفت زيادة منها -

بحامض الكبريتيك المخفف . كان ضغط الكلور فى أول

التجربة هو الضغط الجوى ، وأما الغاز المتبقى (النروجين) فهو الآن تحت ضغط منخفض ولجعل ضغطه مساويا للضغط الجوى يملأ القمع وأنبوبة طويلة منحنية بحامض أيديروكلوريك مخفف ويغمس طرفها الطويل فى كأس به حامض أيديروكلوريك مخفف ويتصل طرفها القصير بالقمع كما هو واضح فى (شكل ٣١) . وبفتح حنفية القمع يندفع الحامض إلى الأنبوبة حتى يصبح الغاز (النروجين) تحت الضغط الجوى ، ويشاهد أن السائل يصل فى الأنبوبة إلى القسم الثانى أى أن النروجين يملأ ثلث الأنبوبة ويفسر ما حدث بما يأتى :
يتحد الأيدروجين والكلور بحجوم متساوية لتكوين كلوريد أيدروجين ولذلك يلزم أن يكون أيدروجين الأمونيا الذى اتحد بالكلور فى الأنبوبة كافيا لملئها فقط . وكان هذا الأيدروجين متحداً أصلاً مع النروجين المتبقى فى الأنبوبة (١) ، ولذا تكون حجومات الأيدروجين والنروجين فى الأمونيا بنسبة ١ : ٣

وبما أن حجومات الأيدروجين والنروجين التى تتحد لتكوين الأمونيا هى بنسبة ١ : ٣ ، فتكون حسب فرض (أفوجادرو) ، عدد جزيئات النروجين والأيدروجين التى تتحد هى بنسبة ١ : ٣ .

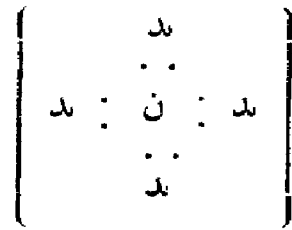
وبما أن جزيء كل من الأيدروجين والنروجين يحتوى على ذرتين . وعلى ذلك يكون رمز الأمونيا هو (ن_٢ د_٢) أو (ن_٢ د_٢) . الخ .
وحيث أن كثافتها البخارية تساوى (٨,٥) فيكون وزنها الجزيئى (١٧) .
فيتضح من هذا أن رمزها الجزيئى هو (ن د_٣) .

وتبين من التجارب التى أجريت على تحليل الأمونيا كيميا بالوزن أن ١٤,٠١ جزء من النروجين تتجدد مع ٣,٠٢٤ جزء من الأيدروجين .

ولا تدل نتيجة التحليل الكى بالوزن للأمونيا على أن رمزها الجزيئى هو (ن د_٣) أو مضاعفاته ، ولمعرفة ذلك يجب معرفة كثافتها البخارية .

أملاح الأمونيوم

تُعرف الأملاح التي تكونها الأمونيا مع الأحماض بأملاح الأمونيوم ، وهي مشتقة من الأصل المعروف (نظرياً) بالأمونيوم (ن د٤) . وأملاح الأمونيوم مواد صلبة بيضاء - إلا إذا احتوت على أصل حامضي ملون - تذوب بسهولة في الماء ما عدا فوق كلورات وكوبلتى فريت وكلوروبلاتينات الأمونيوم . تتحلل أملاح الأمونيوم أو تتطاير على درجة حرارة أقل من الاحمرار ، وعند معاملتها بالقلويات الكاوية تتصاعد الأمونيا . والتركيب الأليكترونى لأيون الأمونيوم هو :

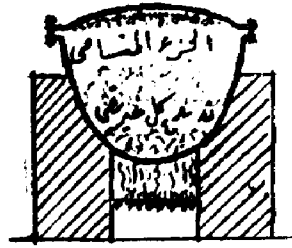


لأن للنيتروجين خمسة أليكترونات في المحيط النهائى ولكل ذرة ايدروجين أليكترون واحد . وعلى ذلك توجد تسعة أليكترونات منها أليكترون واحد يزيد عما يلزم لتكوين مجموعة ثابتة من ثمانية أليكترونات . ولهذا تكون مركبات الأمونيوم مواد ذات تكافؤ كهربائى ، ويكون التشابه واضحاً بينها وبين أيون الصوديوم ، الذى هو ذرة صوديوم فقدت أليكترون محيطها النهائى تاركة مجموعة كاملة من ثمانية أليكترونات .

كلوريد الأمونيوم (ن د٤ كل)

يحضر كلوريد الأمونيوم فى الصناعة من السائل النوشادى الناتج من مصانع غاز الاستصباح . يعادل السائل بحامض الأيدروكلوريك ويبخر المحلول الناتج حتى يحدث التبلور . وينقى الناتج بتسخين الجسم الصلب فى وعاء من الفخار أو الحديد يشبه القبة كما فى (شكل ٣٢) . يتسامى كلوريد الأمونيوم

ويتكشف داخل الغطاء في صورة كتلة بيضاء خيطية متبلورة . وتبقى معظم



(شكل ٣٢)

نمائي كلوريد الأمونيوم

الشوائب في الوعاء . وكلوريد الأمونيوم مادة

صلبة بيضاء محبة . متبلورة ، ذات مذاق مميز .

ويذوب الملح في الماء مصحوبا بانخفاض في

درجة الحرارة . ويستعمل كلوريد الأمونيوم

لماء بطاريات (لاكلانشيه - Leclanché) ،

وفي اللحام لحفظ المعادن من تأكسدها أثناء

عملية اللحام ، كما يستعمل أيضاً في جلفنة الحديد .

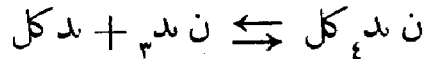
يتبخّر كلوريد الأمونيوم على حوالي ٣٤٠° ، وكثافته البخارية على ٣٥٠°

هي ١٤,٥٢ (د_٣ = ١) ، بينما أن الكثافة البخارية (نظرياً) للملح (ن د_٤ كل)

هي ٢٦,٧٥ ، أي أن مقدار الكثافة المشاهد أعلى قليلاً من ١/٣ المقدار المنتظر

ويقال تفسيراً لذلك بأن جزيء كلوريد الأمونيوم ينحل إلى أمونيا وكلوريد

أيدروجين :-



فإذا كان الانحلال كاملاً تكون الكثافة البخارية ١٣,٣٧٥ ولذا يظهر أنه

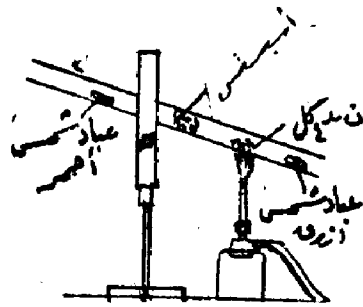
على ٣٥٠° يحتوي البخار على حوالي ١٧ ٪ كلوريد أمونيوم و ٨٣ ٪ من

مزيج من حجوم متساوية من الأمونيا وكلوريد الأيدروجين .

وبالتبريد يتحد الغازان ثانية بتكوين كلوريد أمونيوم مرة أخرى ؛ ويمكن

فصل الغازين من البخار الساخن بالانتشار

ويعمل هذا بالجهاز المبين في (شكل ٣٣) .



(شكل ٣٣)

انحلال كلوريد الأمونيوم

يوضع قليل من كلوريد الأمونيوم

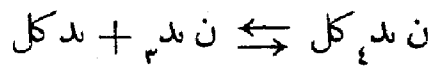
بالقرب من منتصف أنبوبة زجاجية مائلة

سمكة الجدران وتوضع قطعة من ورق عباد

الشمس الأزرق أسفل الملح قليلاً . ويوضع

حاجز من الأسبستس بين الملح وقطعة أخرى من ورق عباد الشمس الأحمر وبتسخين كلوريد الامونيوم تنتشر الامونيا بسرعة أكبر من سرعة كلوريد الايدروجين فتمر (خلال حاجز الأسبستس) قبله إلى الجزء العلوى من الانبوبة فتزرق ورقة عباد الشمس الأحمر ، وينتشر كلوريد الايدروجين ببطء إلى الجزء الأسفل من الانبوبة فيؤثر على ورقة عباد الشمس الأزرق فتحمر .

ويلاحظ أن هذه التجربة تبرهن على أنه حدث بعض الانحلال ، ولا تبين أنه حدث انحلال كامل وأن الاتزان : -

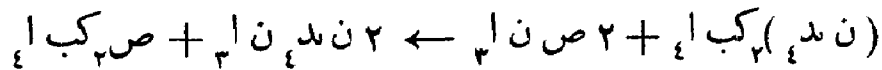


قد أختل .

لا تتحد الامونيا مع كلوريد الايدروجين إذا كانا تسمى الجفاف عند مزجهما ، وأظهر (بيكر - Baker) أن كلوريد الامونيوم المجفف تجفيفا تاما لا ينحل عند تسخينه . وكانت هناك بعض معارضات حول هذا الموضوع ويعتقد الآن أن كلوريد الامونيوم التام الجفاف يحدث له انحلال .

نترات الامونيوم (ن دى ن)

يحضر ملح نترات الامونيوم بمعادلة حامض النتريك بالامونيا أو بالتحليل المزدوج لكبريتات الامونيوم ونترات الصوديوم :



تبلور كبريتات الصوديوم من المحلول بعشرة جزيئات من ماء التبلور ويتحصل على نترات الامونيوم بالتبخير .

توجد نترات الامونيوم فى صورة بلورات عديمة اللون ذات أشكال عديدة . وهى تذوب بسرعة فى الماء بامتصاص حرارة كثيرة ولذا تستخدم كملح مبرد ، ويمكن الحصول على درجات حرارة منخفضة بأذابة كمية كبيرة من

الملح في قليل من الماء . وتستعمل أيضا في تحضير أكسيد النتروز وكادة مفرقة وتحتوى كل من المادتين أماتول amatol وأمونال ammonal ؛ اللتان استعملتا في الحرب الأخيرة ، على نترات أمونيوم بكثرة . فيتكون الأماتول من ٨٠٪ نترات أمونيوم ، ٢٠٪ نيتروتوليون الثلاثي trinitrotoluene ؛ ويتركب الأمونال أساساً من نترات أمونيوم مع كميات صغيرة من ألومنيوم وأحياناً فحم .

كبريتات الامونيوم [(ن د) ك ا]

كبريتات الامونيوم هو أهم ملح تجارى للأمونيا . وهو يحضر بمعادلة السائل المتحصل عليه من صناعة غاز الاستصباح بحامض الكبريتيك أو بتقطير الأمونيا من هذا السائل وأمرارها في حامض الكبريتيك ، ويتحصل على الملح [(ن د) ك ا] بالتبخير . وتحضر كبريتات الامونيوم أيضاً من الأمونيا المحضرة من مكوناتها بأمرار الغاز في جبس gygsum أو أندريت anhydrite (كبريتات كالسيوم) معلق في ماء يمر فيه تيار من ثاني أكسيد الكربون .

فترسب كربونات الكالسيوم وتبقى كبريتات الامونيوم في المحلول :



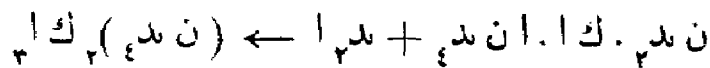
تكون كبريتات الامونيوم بلورات كبيرة شفافة تشابه بلوريا مع كبريتات البوتاسيوم . وهى كثيرة الذوبان في الماء ، وعند تسخينها تتصاعد منها الامونيا حتى على أقل من ١٠٠° وتكون كبريتات حامضية (ن د ك ا) .

تستعمل كبريتات الامونيوم بكثرة جداً كخصب وكمصدر لمركبات الامونيوم .

كربونات الامونيوم

ما يعرف بكربونات الامونيا يحضر تجارياً بتسامى مخلوط من الطباشير وكلوريد أو كبريتات الامونيوم من معوجات من الحديد إلى قابلات من

الرصاص . فتنج مادة تنزل إلى السوق ، بعد تسامياها مرة أخرى ؛ في صورة كتلة بيضاء نصف شفافة خيطية مغطاة بمسحوق أبيض معتم . وهذا المسحوق هو بيكربونات الأمونيوم (ن دى دى ك ا) . والمكون الأساسى للمادة المتبقية يعرف الآن بكمبات الأمونيوم ammonium carbamate (ن دى دى ك ا . ا ن دى) وتتفاعل كمبات الأمونيوم مع الماء مكونة كربونات أمونيوم :-



ولذا تحتوى محاليل المادة الصلبة الناتجة تجاريا على كربونات أمونيوم .

كبريتيدات الأمونيوم

لاحظ (بينو - Bineau) عام ١٨٣٩ تكوين أبر عديمة اللون عند مزج أحجام متساوية من الأمونيا وكبريتيد الأيدروجين ، ومن المحتمل أن تتركب هذه الأبر من أيدروكبريتيد الأمونيوم ammonium hydrosulphide (ن دى دى ك ب) . وإذا مرر كبريتيد الأيدروجين فى محلول أمونيا مركز نوعا نجد أن المحلول الناتج يحتوى على مزيج من الأيدروكبريتيد وكبريتيد الأمونيوم العادى [(ن دى دى ك ب)] . وكبريتيد الأمونيوم الأصفر هو محلول من كبريتيدات أمونيوم عديدة الكبريت مختلفة [(ن دى دى ك ب س)] ويحضر بمعاملة زهر الكبريت بالمحلول العديم اللون المتحصل عليه بتشيع محلول الأمونيا بكبريتيد الأيدروجين . ويحتمل أن يكون المكون الأساسى لكبريتيد الأمونيوم الأصفر هو خامس الكبريتيد [(ن دى دى ك ب)] . وتستعمل محاليل كبريتيد الأمونيوم (الأصفر والعديم اللون) فى التحليل الوصفى .

الهواء الجوى

تاريخه

دلت الابحاث الاولى التى عملت على الهواء الجوى أنه مكون من عنصرى الاكسجين والنيتروجين ، ثم قدرت نسبة كل منهما ، وقدرت بعد ذلك نسب المكونات الأخرى التى توجد بكمية قليلة فى الهواء كثنائى أكسيد الكربون وبخار الماء والاوزون ، ثم بين (لورد ريلى وسير وليم رمسى - Lord Rayleigh & Sir W. Ramsay) أن الغاز المتبقى بعد امتصاص الاكسجين وثنائى أكسيد الكربون وبخار الماء من الهواء ، عبارة عن مخلوط من النيتروجين وغازات أخرى عديدة التفاعل الكيميائى ، وسميت الغازات بالارجون argon (وهو أهمها إذ تبلغ نسبته فى الهواء نحو ١ ٪) والنيون neon والكربتون krypton والزينون xenon .

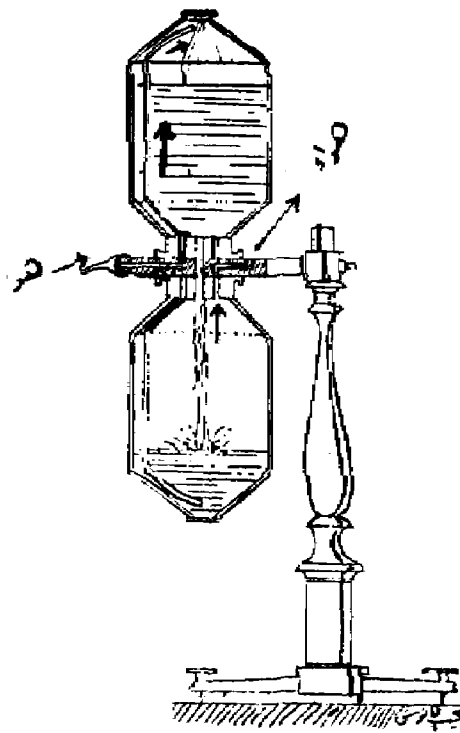
وأول من أشار إلى الهواء الجوى عبارة عن مخلوط (لافوازيير) و(شيل) سنة ١٧٧٥ ، واستنتج ذلك (لافوازيير) من التجربة التى أجراها بغليان الزئبق مدة طويلة فى حيز معين من الهواء ، فوجد أن سطح الزئبق تغطى بطبقة من الاكسيد الاحمر وأنه لم يتبقى من الهواء سوى $\frac{1}{10}$ من حجمه . وان هذا الغاز المتبقى لم يكن صالحاً للتنفس والاحتراق . ثم بتسخين أكسيد الزئبق انفصلت منه كمية من الغاز تساوى نحو $\frac{1}{10}$ حجم الهواء المستعمل فى التجربة الاولى ، وأنه بمزج هذا الغاز مع الغاز المتبقى من التجربة الاولى ، يتكون مخلوط ذو خواص مشابهة تماماً لخواص الهواء الجوى . ولم تكن هذه التجارب قاطعة إلا فيما يخص التركيب الوصفى للهواء ، ثم عملت تحليلات كمية عديدة كانت نتائجها تختلف عن بعضها ، مما دعى إلى الظن أن تركيب الهواء الجوى ليس ثابتاً بل يتغير تبعاً للجهات والفصول السنة . وأثبت (كافنديش) سنة ١٧٨٢ ثبات تركيب الهواء بعد تحليلات أجراها فى أيام مختلفة (٦٠ يوماً) .

تليد

تعيين نسب مكونات الهواء المختلفة بامتصاصها بمواد مناسبة .

(١) تقدير بخار الماء وثاني أكسيد الكربون :-

يمرر حجم معين من الهواء الجوى (بواسطة مستودع خاص aspirator



(شكل ٢٤) في جملة أنابيب على شكل

(U) بوضع في بعضها قطع من حجر

الخفاف مبللة بحامض الكبريتيك

لامتصاص بخار الماء ، وفي البعض

الآخر بوتاسة كاوية لامتصاص ثاني

أكسيد الكربون ويكون الفرق في

وزن هذه الانابيب قبل وبعد التجربة

عبارة عن وزن بخار الماء وثاني أكسيد

الكربون في كمية الهواء التي مر بها .

وليكن وزن بخار الماء (م)

ووزن ثاني أكسيد الكربون (م)

يكون وزن الهواء الجاف الخالى (شكل ٢٤)

من ثاني أكسيد الكربون الذى مر بالجهاز يساوى :-

$$و = ح \times ١,٢٩٢ \times \frac{ض - ض'}{٧٦٠} \times \frac{٢٧٣}{س + ٢٧٣}$$

مع العلم بأن ح = حجم الهواء (يستنتج من حجم المستودع)

ض = الضغط الجوى

ض' = ضغط بخار الماء في (س) .

س = درجة الحرارة .

ويكون وزن الهواء الجوى المحتوى على ثانى أكسيد الكربون وبخار الماء يساوى :-

$$و + م + م̄$$

$$\frac{م}{و + م + م̄} : \text{وتكون حينئذ نسبة بخار الماء :}$$

$$\frac{م̄}{و + م + م̄} : \text{ونسبة ثانى أكسيد الكربون :}$$

(ب) تقدير الأوكسيجين والنيتروجين .

قدرت نسبة كل من هذين العنصرين بطرق مختلفة مبنية على امتصاص الأوكسيجين بواسطة الفوسفور ، أو حامض البيروجليك مع البوتاسة الكاوية أو الأيدروجين ؛ أو النحاس ، ثم تقدير حجم النتروجين المتبقى .

فيمكن إجراء التقدير الحجمى بواسطة (الأديومتر eudiometer) (دى هامبولدت وجاى لوساك - De Humboldt & Gay - Lussac) يدخل فى الجهاز ٢٠٠ حجما من الهواء الجوى و ٢٠٠ حجما من الأيدروجين ، وبأحداث شرر كهربائى يلاحظ أن المخلوط الغازى لا يشغل سوى ٢٧٤ حجما أى أنه نقص ١٢٦ حجما ، ويكون حجم الأوكسيجين :-

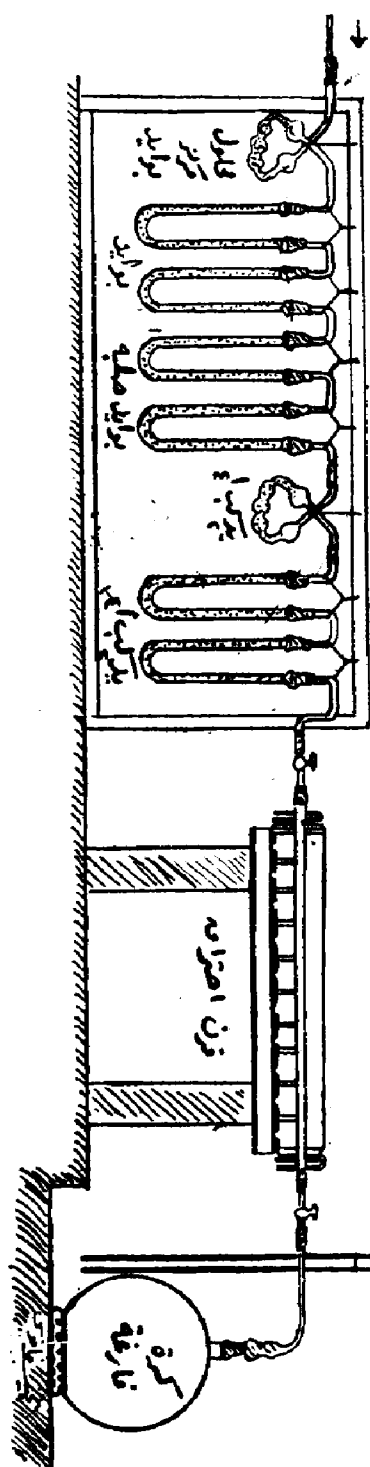
$$\frac{١٢٦}{٣} = ٤٢ \text{ حجما .}$$

وعمل (بنسن) تقديرات دقيقة بواسطة الأديومتر فوجد تركيب الهواء بالحجم :-

$$٧٩,٠٤ : ٢٠,٩٦ = ن : هـ$$

وقدر تركيب الهواء بالوزن (دوماس وبوسنجو - Dumas & Boussingault) سنة ١٨٤١ بأمرار تيار منه بعد اخلائه من الرطوبة وثانى أكسيد الكربون على النحاس المسخن للاحمرار ، فيمتص النحاس الأوكسيجين ويزداد وزنه

بنسبة ما امتصه من الغاز ، وأما النتروجين فيجمع في كرة زجاجية كبيرة فارغة (سعتها ١٠ لتر) توزن قبل وبعد التجربة (شكل ٣٥) .



(شكل ٣٥)

يتركب الجهاز من أنبوبة طويلة من الزجاج العسر السيجان ذات صنبور في كل من طرفيها ؛ تملأ الأنبوبة بخراطة النحاس وتوضع على فرن الاحتراق ، ثم يوصل أحد طرفيها بكرة زجاجية كبيرة ذات صنبور بعد تفريغها من الهواء ووزنها ، ويوصل الطرف الآخر للأنبوبة بأنابيب الامتصاص كالمبين في الشكل ، والتي تحتوى على محلول مركز من البوتاسية الكاوية ، وبوتاسية كاوية صلبة ، وحامض كبريتيك مركز ، وذلك لامتصاص الرطوبة وثنائي أكسيد الكربون الموجودين في الهواء قبل مروره على النحاس .

تفرغ الأنبوبة المملوءة بالنحاس من الهواء وتوزن ، ثم توضع على الفرن وتوصل بالقطع الأخرى للجهاز ، وتسخن للاحمرار . ثم تفتح الصنابير باحتراس بحيث يمر تيار بطيء من الهواء على النحاس ، فيتأكسد النحاس ويجمع النتروجين في الكرة

الزجاجية . وعندما تملأ الكرة (يعرف ذلك بملاحظة فقاعات الهواء التي تمر بداخل أنابيب الأمتصاص) ، تقفل الصنابير ويبرد الجهاز وتوزن الكرة فيقدر وزن النتروجين . وتوزن أنبوبة الاحتراق (التي تكون محتوية على نحاس ، و نتروجين) ، ثم تفرغ من النتروجين بواسطة مضخة وتوزن ؛ ويكون الفرق بين وزنها هو وزن النتروجين الذي كان بها ؛ ويضاف هذا الوزن إلى وزن النتروجين الذي وجد بالكرة الزجاجية .

وأما وزن الأوكسيجين فيكون عبارة عن الفرق بين وزن أنبوبة الاحتراق بعد تفرغها من النتروجين ؛ ووزنها في ابتداء العملية .

وكان متوسط نتائج التجارب العديدة التي أجراها (دوماس وبوسانجو) :

$$٢ : ن : بالوزن = ٢٣,٠١٠ : ٧٦,٩٩٠$$

يمكن احتساب تركيب الهواء بالحجم من هذه النسبة :

$$٢٣,٠١ = ح \times ١,١٠٥٦ \times ١,٢٩٣$$

$$٧٦,٩٩ = ح \times ٩,٧١٤ \times ١,٢٩٣$$

$$\frac{٢٠,٨١}{٧٩,١٩} = \frac{٩,٧١٤ \times ٢٣,٠١}{١,١٠٥٦ \times ٧٦,٩٩} = \frac{ح}{ح}$$

عملت تجارب أخرى بواسطة (لدوك - Leduc) استعمل فيها الفوسفور لامتصاص الاكسيجين وذلك لأنه وجد أن النحاس يكون به قليل من الأيدروجين يخل بدقة التقدير ، فكانت النسبة :

$$٢ : ن : بالوزن :: ٢٣,٢٣ : ٧٦,٧٧$$

وهي تناسب ٢١,٠٢ : ٧٨,٩٨ بالحجم

(ح) تحليل النتروجين الجوى

كان (كافنديش) قد أشار سنة ١٧٨٨ إلى احتواء الهواء الجوى على نسبة صغيرة ($\frac{١}{٢٢}$) من غاز يختلف خواصه عن خواص (النتروجين) حيث أنه

لم يكن قابلاً لتكوين حامض نيتريك . ثم لاحظ (لورد ريلي) اختلافات في كثافة النتروجين المحضر بطرق مختلفة فتوصل بالاشتراك مع (سيروليم رمسي) إلى اكتشاف عنصر الأرجون .

يفصل الأرجون من النتروجين الجوي بخلطه بكمية زائدة من الأكسجين واحداث شرارات كهربائية تجعل العنصرين يتحدان لتكوين أكسيد نتروجين ثم امتصاص هذه الأكاسيد بالبو تاسة السكاوية ؛ فيتبقى الأرجون ومعه الغازات النادرة الأخرى . (تمتص الكمية المتبقية من الأكسجين بواسطة الفوسفور أو النحاس المسخن)

ويمكن فصل الغازات النادرة من النتروجين الجوي أيضاً بتخفيفه وأمراره على مسحوق المغنسيوم المسخن للاحمرار ، فيتحد المغنسيوم بالنتروجين مكوناً نيتريد المغنسيوم .

تركيب

يستنتج من التحليلات المذكورة أن الهواء الجوي مخلوط من غازات عديدة ، بعضها ذو نسبة ثابتة تقريباً والبعض الآخر ذو نسبة قابلة للتغير . فتختلف نسبة بخار الماء باختلاف الموقع ، والارتفاع ، ودرجة الحرارة ، وفصول السنة ، ولا تختلف نسبة ثاني أكسيد الكربون كثيراً ، ولو أنها تزداد قليلاً ليلاً عما في النهار ، كما أنها تزداد قليلاً في هواء المدن الكبيرة . وأما الأكسجين والنتروجين فتعتبر نسبة كل منهما ثابتة .

وقد توجد بالهواء الجوي أيضاً - تبعاً للظروف - كمية قليلة من الأيدروجين والأزوت ، وكبريتيد الأيدروجين والأمونيا ، وحامض النتريك ، وأيدروجينات مكرنة الخ ، كما أنه يكون به مواد صلبة دقيقة معلقة . ويكون به أيضاً أنواع مختلفة من الكائنات الحية الدقيقة .

يبين الجدول الآتي التركيب المتوسط للهواء بالحجم بعد إخلائه من بخار الماء :-

نروجين	:	٨٧,٠٣	نيون	:	٠,٠٠١٨
أكسجين	:	٢٠,٩٩	هيليوم	:	٠,٠٠٠٥
أرجون	:	٩٣,٢٣	كريبتون	:	٠,٠٠٠١
ثاني أكسيد كربون	:	٠,٠٣	أوزون	:	٠,٠٠٠٠٦
أيدروجين	:	٠,٠١	زينون	:	٠,٠٠٠٠٠٩

وتثبت الملاحظات الآتية أن الهواء الجوى عبارة عن مخلوط من الغازات:

(أ) أن نسبة النروجين للأكسجين في الهواء الجوى تختلف كلية عن نسبتها إذا كان العنصران على حالة اتحاد . ففي هذه الحالة الأخيرة تكون النسبة مساوية لنسبة وزنيهما الذريين أو لأحد مضاعفاتها البسيطة .

(ب) يمكن تكوين مخلوط من النروجين والأكسجين عملياً ؛ فيكون مشابهاً في خواصه للهواء الجوى ، ولا يحدث من خلط العنصرين تولد أو امتصاص حرارة مطلقاً .

(ح) يذوب نروجين وأكسجين الهواء في السوائل بنسبة تساوى نسبة ذوبانها الفردية (مع مراعاة الضغط النسبي لكل منهما في الهواء) .

(د) يمكن فصل النروجين من الأكسجين بالتقطير الجزئى للهواء المسال

(هـ) يمكن فصل مكونات الهواء الجوى جزئياً بواسطة أنبوبة خزفية في الفراغ فيمر النروجين بسرعة أكبر من الأكسجين .

(و) أن الكثافة النسبية لمركب مكون من نروجين وأكسجين بنسبة وجودهما في الهواء الجوى (٤ : ١ تقريباً) تكون حسابياً ٣٦ ، بينما الكثافة النسبية للهواء الجوى ١٤,٤ .

خواصه

يكون الهواء الجوى عديم اللون تحت سمك ضعيف ولكنه يظهر مزرق

اللون بالانعكاس . يزن اللتر الواحد منه في معدل الضغط والحرارة ١,٢٩٢ جم وهو موصل رديء للحرارة والكهرباء وخصوصاً عندما يكون جافاً .
 يذوب الهواء في الماء ، ولكن يعمل كل من مكوناته كأنه منفرداً ، فوجد بالهواء المذاب في الماء ٣١,٩ ٪ أكسجين .
 (يمكن إيجاد هذه النسبة حسابياً أيضاً بتطبيق قوانين ذوبان مخاليط الغازات) .

يسال الهواء صناعياً الآن بطرق مختلفة (ليندا وكلود وبيكتيه - Linde, Claude & Pictet) للحصول على الأكسجين والنيتروجين ويستعمل الهواء المسال أيضاً في المعامل للحصول على حرارة منخفضة .

أكسيد النيتروجين وأحماضه الأكسيجينية

يكون النيتروجين مع الأكسجين جولة أكسيد ، ومع الأكسجين والأيديروجين أحماضاً أكسيجينية :-

الأحماض الأكسيجينية

الأكاسيد

أكسيد النيتروز (ن_٢ا) ← حامض تحت النيتروز (ن_٢ا_٢) (ن_٢ا_٢ = ن_٢ا_٢)

أكسيد النتريك (ن_٢ا) ← حامض نيتروأيدروكسيل أمينيك (ن_٢ا_٢ = ن_٢ا_٢)

ثالث أكسيد النيتروجين

(أو أندريد النيتروز) (ن_٢ا_٢) ← حامض النيتروز (ن_٢ا_٢)

فوق أكسيد النيتروجين
 (ورابعه ن_٢ا_٢)
 (ن_٢ا_٢) -

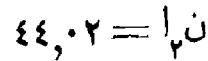
خامس أكسيد النيتروجين (ن_٢ا_٢)

(أو أندريد النتريك) ← حامض النتريك (ن_٢ا_٢)

سادس أكسيد النيتروجين (ن_٢ا_٢) ← حامض فوق النتريك (ن_٢ا_٢)

تتكون جميع هذه المركبات على الحالة الغازية بامتصاص حرارة ، فهي غير ثابتة في الحرارة والضغط الاعتياديين . وجميع مركبات النتروجين الاكسিজينية تختزل بواسطة الايدروجين الناشئ ، أو الايدروجين المنفرد مع وجود عامل ملامسة (أسود البلاتين) إلى أمونيا .

أكسيد النتروز

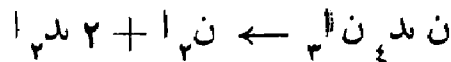


تاريخه

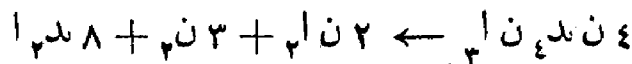
اكتشفه (بريستلي) سنة ١٧٧٢ باختزال أكسيد النتريك وحضره (برتوليه) سنة ١٧٨٥ بتسخين نترات الأمونيوم ، ودرس (ديفي) سنة ١٧٩٩ خواصه وتأثيره الفسيولوجي وهو يسمى بالغاز المضحك laughing gas .

تحضيره

(١) يحضر أكسيد النتروز بتسخين نترات الأمونيوم :-



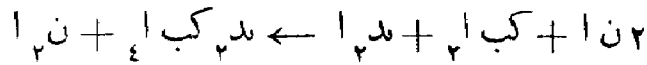
وتجرى العملية في معوجة متصلة بأنبوبة توصيل ؛ ويجمع الغاز فوق الماء الساخن أو الزئبق ، ويلاحظ أنه يلزم عدم تعدى درجة ٢٥٠° ، لأنه يتكون من تحال نترات الأمونيوم في حرارة مرتفعة (٥٠٠°) نتروجين وفوق أكسيد نتروجين (وقد يحدث انفجار) .



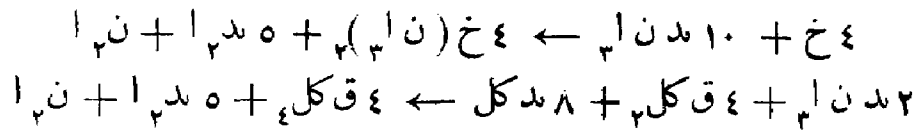
(وفي حرارة مرتفعة جداً لا يتكون سوى نتروجين وأكسجين وماء)
ينقى الغاز بأمراره في محلول فوق منجنات البوتاسيوم (لامتصاص
أكسيد النتروجين الأخرى) ، وفي الصودا الكاوية (لامتصاص أبخرة

حامض النتريك والكلور الناتجة من شوائب كلوريد الأمونيوم) ، وفي حامض الكبريتيك (لامتصاص الأمونيا) .

(ب) يتكون أيضاً باختزال أكسيد النتريك الرطب بثاني أكسيد الكبريت أو بواسطة الكبريتات :-



(ح) أو باختزال حامض النتريك المخفف بالخارصين أو بكلوريد القصديروز (في ظروف خاصة) :-

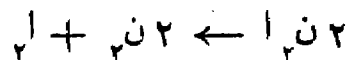


خواصه

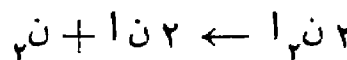
أكسيد النتروز غاز عديم اللون ، ذو رائحة خفيفة وطعم قليل الحلاوة ؛ كثافته ١,٥٢٩ في معدل الضغط والحرارة ، ويزن اللتر منه ١,٩٧٧ جم . ويغلي الغاز المسال في درجة -٨٨,٧° ؛ ويكون عندما يتجمد بلورات شفافة تنصهر في درجة -١٠٢,٣° .

يذوب بقلّة في الماء ، فيذيب الحجم الواحد من الماء ١,٣٠ حجماً من الغاز في درجة صفر ، ويذوب بنسبة أكبر في الكحول (٤,١٧٨ حجماً في درجة صفر) . لا يؤثر محلوله في عباد الشمس .

يبدأ انحلال أكسيد النتروز في درجة ٥٢,٠° ، ويكون كاملاً في درجة ٩٠,٠° :-



وفي حرارة ١٣٠,٠° يحدث أيضاً انحلال بالكيفية الآتية :-



أن أكسيد النتروز عامل مؤكسد قوى في حرارة مرتفعة لأن المخلوط

الغازى الذى ينتج من تحلله يكون به نسبة مرتفعة من الأكسيجين ، فتحترق المواد القابلة للاحتراق فى جو من أكسيد النتروز بشدة عما تحترق فى الهواء ، كالكبريت ، والفوسفور ، والكربون ، بشرط رفع حرارتها قبل ادخالها فيه (لكى يتحلل الغاز) وتكون ناتجيات الاحتراق هى نفس المركبات التى تتكون مع الأكسيجين ، ويبقى النتروجين على حالة إنفراد .

يمكن تمييز أكسيد النتروز من الأكسيجين بادخال بضعة فقاعات من أكسيد النتريك فى كل منهما ، فيتفاعل هذا الأكسيد مع الأكسيجين مكوناً أبخرة حمرة اللون من فوق أكسيد النتروجين . ويمتص الفوسفور الأكسيجين أيضاً فى الدرجة الاعتيادية بينما لا يؤثر فى أكسيد النتروز ، كما أن هذا الأكسيد يذوب فى الماء وفى الكحول بنسبة أكبر من ذوبان الأكسيجين . يحدث استنشاق أكسيد النتروز تخديراً عاماً (مثل الايثيروالكلوروفورم)

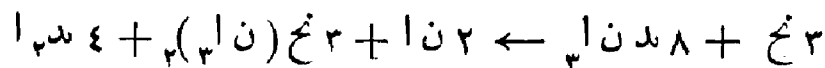
أكسيد النتريك

$$N = 14.01$$

تحضيره

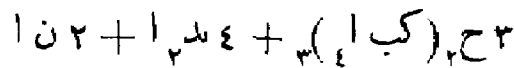
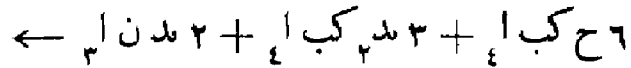
(١) يحضر أكسيد النتريك باختزال حامض النتريك اختزالاً جزئياً . ويستعمل لأختزاله أحد الفلزات التى لا تتأكسد بسهولة كالفضة والزنك . (الفلزات التى تتأكسد بسهولة كالحديد والخارصين تختزل حامض النتريك اختزالاً شديداً بحيث يتكون مع أكسيد النتريك كمية من أكسيد النتروز ومن النتروجين) .

ولكن نظراً لارتفاع ثمن الفضة والزنك ، يستعاض عنهما بالنحاس ، وتجرى العملية فى هذه الحالة بدون تسخين ، فتوضع خراطة النحاس فى زجاجة (وولف) (كما فى تحضير الايدروجين) ويضاف الحامض شيئاً فشيئاً :-

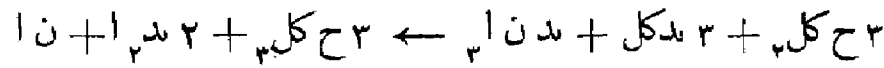


ولا يكون الغاز الناتج نقياً ، بل يكون به قليل من أكسيد النروجين ومن النروجين ، فيحسن تبريد الزجاجة التي يجرى فيها التفاعل بالماء البارد حتى لا ترتفع حرارتها وينتج الغاز بأمراره في محلول مركز من كبريتات الحديدوز الذي يذيب أكسيد النترك ولا يؤثر في أكسيد النروز . ثم بتسخين محلول كبريتات الحديدوز ينفصل منه أكسيد النترك .

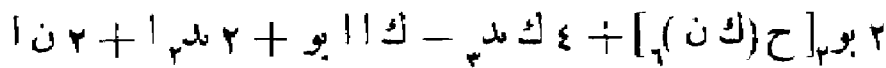
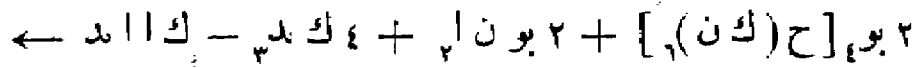
(ب) يحضر أكسيد النترك النقي باختزال حامض النترك بكبريتات الحديدوز بالتسخين ، فيوضع محلول مركز من كبريتات الحديدوز مع قليل من حامض الكبريتيك في دورق ، ويصب فيه حامض النترك تدريجياً :-



يمكن استعمال كلوريد الحديدوز مع حامض الايدروكلوريك بدلا من كبريتات الحديدوز .

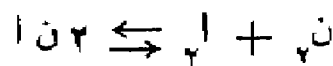


(ح) ويحضر أكسيد النترك النقي أيضاً بمعاملة مخلوط من حديد وسيانيد البوتاسيوم ونترت البوتاسيوم بحامض الخليك ، فيتأكسد الحديد وسيانيد إلى حديد سيانيد البوتاسيوم :-

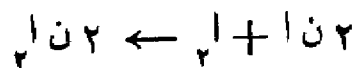


(د) يتكون أكسيد النترك باتحاد الأكسجين بالنروجين في حرارة

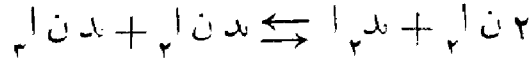
مرتفعة :-



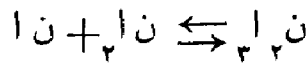
وفي حالة وجود كمية كافية من الأكسجين ، يتكون فوق أكسيد النروجين عندما يبرد المخلوط :-



يذوب فوق أكسيد النتروجين في الماء مكوناً حامضى النتروزوالنتريك :-



وبما أن حامض النتروز غير ثابت ، فإنه يكون ثالث أكسيد نتروجين (N_2O_5) ويتحلل هذا الأكسيد إلى أكسيد نتريك وفوق أكسيد نتروجين :-



ثم يتأكسد أكسيد النتريك إلى فوق أكسيد نتروجين الح ، إلى أن يصير الناتج النهائى كله حامض نتريك .

خواصه

أكسيد النتريك غاز عديم اللون ؛ غير معروف الطعم والرائحة لأنه يتحول إلى فوق أكسيد نتروجين بمجرد اختلاطه بالهواء ، كثافته بالنسبة للهواء ١,٠٣٦٧ ، في معدل الضغط والحرارة ؛ فيزن اللتر منه ١,٣٣٩ جم ، يغلى أكسيد النتريك المسال في درجة - ١٥١,٧° ، وتنصهر بلوراته في درجة - ١٦٣,٦° .

يذوب بقله في الماء ، فيذيب اللتر الواحد من الماء ٥١ سم^٣ من الغاز في درجة صفر .

يتوقع من تركيب أكسيد النتريك أن يكون مؤكسدا أقوى من أكسيد النتروز ، وأن احتراق المواد فيه يكون أشد مما هو في هذا الأكسيد ، ولكن الواقع عكس ذلك لأن أكسيد النتريك لا يتحلل بفعل الحرارة إلا تدريجياً ، وأن الأكسيجين الناتج من تحلله يتحد بما يتبقى من أكسيد النتريك لتكوين فوق أكسيد نتروجين . ولذلك لا يستمر اشتعال شظية مشتعلة عند غمرها في أكسيد النتريك ، ولا يستمر اشتعال الفوسفور والكبريت في أكسيد النتريك إلا إذا كانا مشتعلين بشدة لتوليد الحرارة الكافية لتحليل الأكسيد .

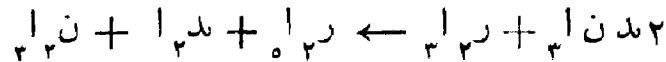
(١٠٠٠ حوالى) $2\text{N} + \text{I} \leftarrow 2\text{N} + \text{I}$
 $\text{فوق} + 5\text{I} \leftarrow 2\text{فوق} + \text{I}$
 و $2\text{N} + \text{I} \leftarrow 2\text{N} + \text{I}$
 يشتعل مخلوط من أكسيد النتريك وأبخرة كبريتيد الكربون بلمب أزرق
 كثير الأشعة البنفسجية .
 وأما مخلوط أكسيد النتريك والايديروجين ، أو هو وأول أكسيد
 الكربون فلا يشتعل إلا إذا وجدت به كمية من الأكسيجين الجوى .
 يذوب أكسيد النتريك فى محلول بارد من كبريتات الحديدوز مكونا
 (ح ك ب ا ، ن ا) ويسود لون المحلول :
 $\text{ح ك ب ا} + \text{ن ا} \leftarrow \text{ح ك ب ا} ، \text{ن ا}$
 وهو يذوب أيضاً فى محلول من كلوريد الحديدوز ، وبسخن المحاليل
 ينفرد منها الأكسيد .
 تمتص المحاليل الحامضية لفوق منجنات البوتاسيوم أكسيد النتريك : -
 $6\text{بو من ا} + 10\text{ن ا} + 9\text{ب د} \leftarrow \text{ح ك ب ا}$
 $3\text{بو} + \text{ح ك ب ا} + 6\text{من ك ب ا} + 10\text{ب د ن ا} + 4\text{ب د} \leftarrow$
 وأما القلويات فلا تمتص أكسيد النتريك (ولكنه يذوب فى محلول قلوى
 من الكبريتيت) .
 ويتحد أكسيد النتريك بالأكسيجين بسهولة مكوناً أبخرة حمرة اللون من
 فوق أكسيد النتروجين : -

$2\text{N} + \text{I} \leftarrow 2\text{N} + \text{I}$
 وإذا كانت الحرارة منخفضة جداً فيتكون سائل مخضر اللون ، وهو
 مخلوط من أنديريد النتروز (ن ا) وفوق أكسيد النتروجين (ن ا) .
 يذوب أكسيد النتريك فى حامض النتريك ؛ فإذا كان الحامض مركزاً
 يصبح مصفر اللون لتكوين فوق أكسيد نتروجين مذاً با فيه ، وإذا كان
 مخففاً يصير مزرق اللون (لتكوين ن ا) أو مخضر اللون (ن ا + ن ا)

ثالث أكسيد النتروجين (ن_٢ ا)

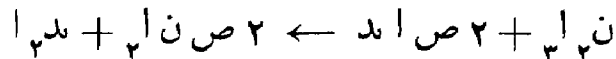
(أندريد النتروز)

إذا سخن حامض النتريك مع مواد سهلة التأكسد كأكسيد الزرنيخوز أو الفشاء ، تتصاعد أبخرة حمراء يمكن تمكثفها ، بتبريدها في مزيج من الثلج والملح ، إلى سائل ذى لون أخضر مزرق قابل للتطاير ، وهو عبارة عن أندريد النتروز مختلط بكمية من فوق أكسيد النتروجين .



وبأمرار الغازات المتصاعدة في الصودا الكاوية يتكون نترت

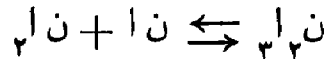
صوديوم :-



فبدل ذلك على أن الغاز يعمل كأندريد حامض النتروز .

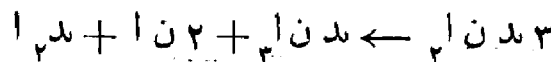
وأمكن حديثاً تحضير أندريد النتروز على حالة نقية بأحداث عدة شرارت كبرائية في الهواء المسال فيتحد الأكسيجين بالنتروجين ويظهر على هيئة بقع زرقاء اللون في وسط الهواء السائل ، وبتبخير المخلوط بسرعة في الفراغ يتبقى الاندريد . ويتحول الاندريد بالتبريد إلى مسحوق ذى لون أزرق باهت .

يتحلل أندريد النتروز بسهولة إلى أكسيد نترك وفوق أكسيد نتروجين :-



حامض النتروز (ن د ن ا) والنترينات

يتحول أندريد النتروز بمعاملته بالماء المثلج إلى حامض نتروز ولكن لا يكون المحلول المتحصل عليه ثابتاً إذ أنه يتحلل بسهولة إلى حامض نترك وأكسيد نترك :-

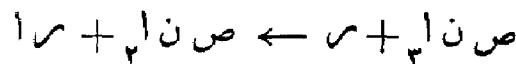


وعلى ذلك فإن حامض النتروز النقي غير معروف .
وأما أملاح حامض النتروز - النتريتات - فهي أملاح ثابتة ، وهي
تحضر عادة من النتراتات : -

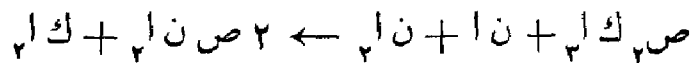
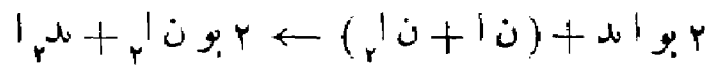
فإن تسخين نترات البوتاسيوم لدرجة الاحمرار ينتج نتريت : -



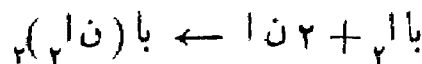
ويمكن إجراء هذا التحليل على درجة حرارة متهاودة بخلط النترات بكمية
من الرصاص أو النحاس : -



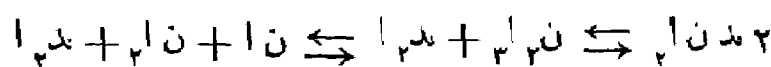
تتكون النتريتات أيضاً بتسخين حامض النتريك مع أكسيد الزرنيخوز
وبأمرار الأبخرة المتصاعدة (ن ا + ن ا) في محلول أيديروكسيد قلوئى أو
كربونات قلوئى فى عدم وجود الهواء : -



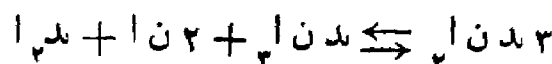
ويمكن تحضير نتريت الباريوم بأمرار أكسيد النتريك على فوق أكسيد
الباريوم المسخن للأحمرار : -



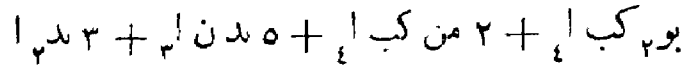
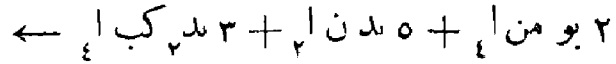
إن نتريتات الصوديوم والبوتاسيوم والفضة ذات لون مصفر ، وبمعاملة
النتريتات عموماً بحامض مخفف ؛ حتى حامض الخليك ، ينفرد منها حامض
النتروز ويتحلل هذا إلى أكاسيد نتروجين . ويكون التحليل فى المحاليل المركزة
بالكيفية الآتية : -



وفى المحاليل المخففة : -



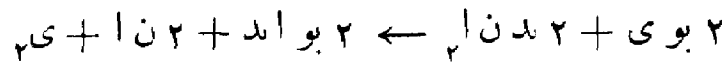
تعتبر النتريجات مواد مختزلة . فانها تختزل فوق المنجنات والكرومات :-



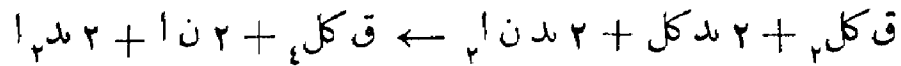
ولكنها تعمل في بعض الظروف كمواد مؤكسدة لأنها تتحلل كالاتي :-



فإنها تؤكسد يوديد البوتاسيوم :-



وتؤكسد كلوريد القصديروز :-

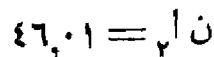


وترسب الكبريت من كبريتيد الايدروجين ، وتؤكسد ثاني أكسيد الكبريت إلى حامض كبريتيك .

وبما أن أكسيد النتريك المتسكون يتأكسد بسهولة بواسطة أكسيجين الجو ويكون كمية جديدة من حامض النتروز ، فيكفي وجود كمية قليلة جداً من النتريت في الأصل حيث تعمل هذه كواسطة لنقل الأكسيجين للبادء القابلة للتأكسد ، أى أنها تعمل كعامل مساعد على التأكسد .

يعتبر فصل اليود من يوديد البوتاسيوم كواسطة لأختبار النتريجات (في محلول حامضى) .

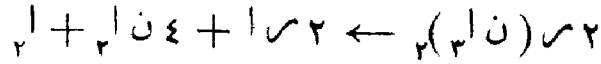
ثاني او فوق أكسيد النتروجين (ورابعه)



تحضيره

(١) يحضر فوق أكسيد النتروجين في المعمل بتسخين مسحوق جاف تماماً من نترات الرصاص في أنبوبة من الزجاج العسر الأنصهار ، وتوصيل

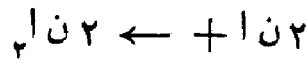
الابخرة المتصاعدة في أنبوبة منحنية على شكل (U) مبردة في مريخ من الثلج والملح :-



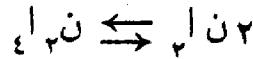
فيتكاثف في الأنبوبة سائل أصفر اللون .

(تتحلل بعض النترات الأخرى كنترات النحاس بهذه الكيفية ، إلا أنها لا تستعمل لأنه لا يسهل تجفيفها ، فإن الماء الذي يتبقى بها يحلل فوق أكسيد النتروجين المتكون) .

(ب) يتكون فوق أكسيد النتروجين باتحاد أكسيد النتريك بالأكسجين (أو أكسجين الهواء) :-

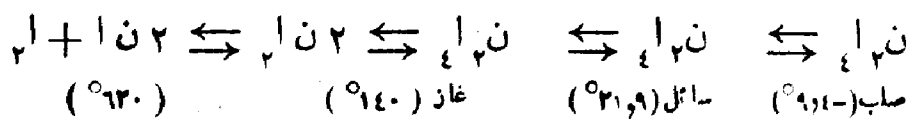


وعندما تكون درجة الحرارة أقل من ١٤٠° ، يتحول جزء من فوق أكسيد النتروجين إلى رابع أكسيده :-

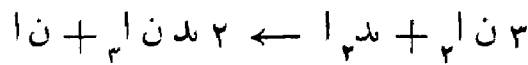


خواصه

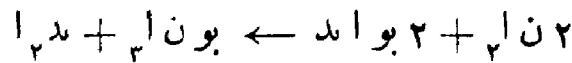
يكون فوق أكسيد النتروجين سائلا أصفر اللون في الدرجة الاعتيادية ، وهو يتجمد بالتبريد مكونا بلورات ذات لون أصفر باهت تنصهر في درجة - ٩,٤° ويظهر أن البلورات مكونة من (ن٢ او) وأنه عند انصهارها تتحلل جزئياً إلى (ن٢ او) وهذا ما يكسب السائل لونه ، وكلما ارتفعت درجة الحرارة يغمق اللون فيصير برتقاليا على درجة ١٥° وبني محمر أعلى درجة ٢١,٩° حيث يغلي السائل وتتصاعد منه أبخرة حمراء ، وتغمق لون الابخرة بارتفاع الحرارة حتى تصير سوداء ، ولكنه يتحلل بالتسخين الشديد :-



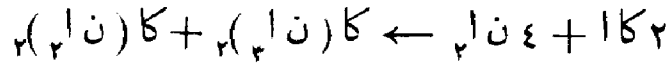
بمعاملة فوق أكسيد النتروجين بالماء المثلج يتحلل وتشكون طبقتان منفصلتان : طبقة سفلى زرقاء اللون بها خصوصاً حامض نتروز ؛ وأخرى عليها مخضرة اللون بها خصوصاً حامض نترك . وأما إذا عومل بالماء على الدرجة الاعتيادية فإنه يتحلل إلى حامض نترك وأكسيد نترك : -



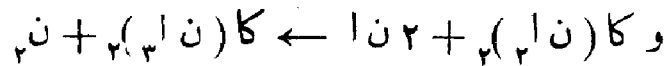
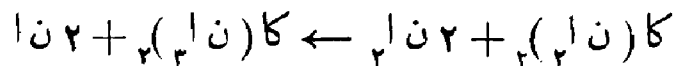
وتأثيره على القواعد كالصودا أو البوتاسة الكاوية كتأثيره على الماء المثلج : -



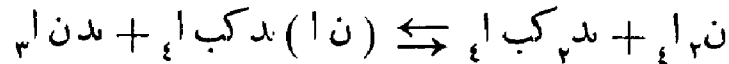
تمتص أكسيد الكالسيوم والخارصين والألومنيوم والرصاص فوق أكسيد النتروجين على درجة حرارة مرتفعة : -



ولكن النتريت المتكونة تتحلل : -



(ح) يمتص حامض الكبريتيك المركز فوق أكسيد النتروجين : -

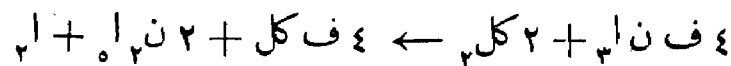


خامس أكسيد النتروجين أو اندريد النتريك

اكتشف (ه . سانت كلير ديفيل H. Sainte - Claire Deville) خامس

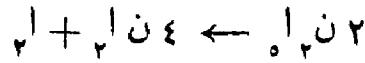
أكسيد النتروجين (ن ا) سنة ١٨٥٠ ، وحضره بأمرار تيار بطيء من

الكلور الجاف على نترات الفضة المجففة والمسخنة تسخيناً هيناً : -



[تجرى العملية في أنبوبة على شكل (U) توضع في حمام مائى ويجمع خامس اكسيد النتروجين في أنبوبة مثلها متصلة بها ومغمورة في مزيج مبرد].
وحضرة (برتوليه) أيضاً من حامض النتريك المتبخر بوضعه في كأس محاط بمزيج مبرد (ثلج وملح) ثم معاملته شيئاً فشيئاً بخامس اكسيد الفوسفور مع استمرار التحريك لمنع ارتفاع الحرارة ، ثم تنقل المادة الهلامية التي تتكون إلى معوجة (ذات سدادة زجاجية) وتسخن تسخيناً هيناً ويجمع خامس اكسيد النتروجين المتقطر في وعاء مبرد .

يكون خامس اكسيد النتروجين بلورات عديمة اللون ، ينصهر في درجة ٣٠° ويتقطر ما بين ٤٥° و ٥٠° بحدوث بعض التحلل فيه . وهو سريع التحلل حتى في الحرارة الاعتيادية (ويخشى حفظه في أنابيب مقفلة لأنه يحدث انفجاراً) :-



يتحول في الهواء الرطب إلى حامض نترك ، وهو عامل مؤكسد شديد فيجعل الفوسفور والبوتاسيوم يشتعلان بلامسته ، ويتلف المواد العضوية بسرعة .

حامض النتريك (ن د ن)

تاريخه

ذكر الكيميائى العربى (جابر) حامض النتريك فى القرن التاسع عشر ، ويحصل عليه بتقطير مخلوط من نترات البوتاسيوم والشب وكبريتات النحاس وكان يستعمله الكيميائيون بكثرة لفصل الذهب والفضة . وفى سنة ١٧٨٤ عرف (كافنديش) العناصر التي يتكون منها ثم عين (جاى لوساك) نسبة هذه العناصر فيه .

لا يوجد حامض النتريك منفرداً في الطبيعة بل في حالة نترات ، ويحتوى ماء المطر - في حدوث الصواعق - على قليل من نترات الأمونيوم . وتوجد في الشيلي والبيرو كميات كبيرة من نترات الصوديوم يغلب أن يكون مصدرها المواد العضوية النتروجينية التي توجد في الأعشاب البحرية المتراكمة ، والتي تحولت إلى نترات بفعل بعض الحماض ، ويصدر من هاتين المملكتين نحو ٢٥٠٠٠٠ طنًا من نترات الصوديوم سنوياً . وتوجد نترات البوتاسيوم في الهند وفي مصر .

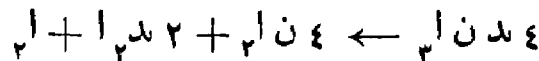
تحضير حامض النتريك

تحضيره في المعمل

(١) يحضر حامض النتريك في المعمل بتقطير نترات الصوديوم (أو البوتاسيوم) مع حامض الكبريتيك المركز :-

ص ن ا + ص د ك ا ← ص د ك ا + د ن ا
إذا استعملت كمية زائدة من النترات ورفعت الحرارة ، يحدث التفاعل الآتى :-

ص ن ا + ص د ك ا ← ص د ك ا + د ن ا
ولكن يتحلل جزء من حامض النتريك في الحرارة المرتفعة هذه ، وتكون أكاسيد نتروجين تذوب في حامض النتريك وتكسبه لوناً أصفر :-



صناعة حامض النتريك

يحضر حامض النتريك حالياً في الصناعة بثلاثة طرق هي :

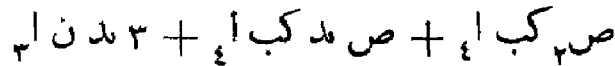
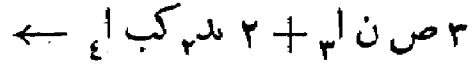
(ا) من حامض الكبريتيك ونترات الصوديوم (ملح شيلي)

(ب) باتحاد نتروجين وأكسجين الهواء الجوى .

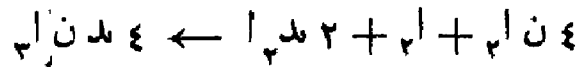
(ح) بأكسدة الأمونيا .

(١) صناعة حامض النتريك ونترات الصوديوم

يحضر حامض النتريك بكمية كبيرة في الصناعة باستعمال نترات الصوديوم وحامض الكبريتيك المركز (٩٣ ٪) بنسبة ١,٥ : ١ (جزيئياً) مع مراعاة عدم رفع درجة الحرارة كثيراً (٢٠٠ °) . ويجرى التقطير في معوجة كبيرة من الحديد (لا تؤثر أبخرة حامض النتريك في الحديد بينما يؤثر فيها الحامض السائل) محاطة ببناء من الطوب لجعل حرارتها منتظمة . ويكون التفاعل بالكيفية الآتية :-



وتمرر أبخرة حامض النتريك المتصاعدة في حلزون من السليكا الزجاجية مبرد في الماء (أو نوع آخر من المكشفات) ويكون تركيب الحامض المتكاثف (د ن ا م) ويسمى بالحامض المتبخر ، وتكون كثافته ١,٣٥ أو تركيزه نحو ٦٠ ٪ وتمرر أكاسيد النتروجين التي تكونت في برج من الفخار مملوء بقطع من الفخار يتساقط فيه رشاش الماء ، ويتكون في هذا البرج حامض نتريك مخفف .



(وقد يجرى التقطير تحت ضغط منخفض في حرارة ١٠٠° - ١٥٠° بحيث يحدث التفاعل بسرعة أكبر ويضمن عدم تحلل الحامض كما في (طريقة فالنتير - Valentiner process) .

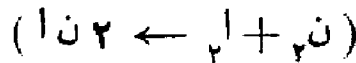
يصب المزيج المنصهر المتبقى في المعوجة ويترك حتى يتجمد ، وهو عبارة عن مخلوط من كبريتات الصوديوم الأيدروجينية والمتعادلة بنسبة متساوية جزيئياً .

يحتوي حامض النتريك المحضر بهذه الطريقة على عدة شوائب :- حامض

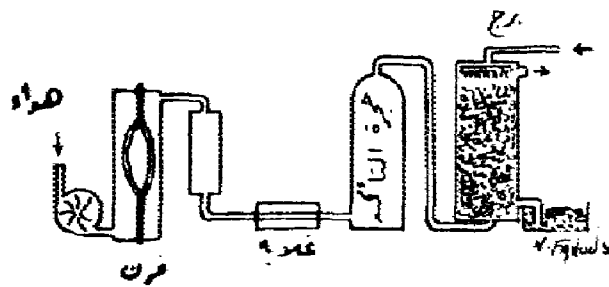
كبريتيك ، حامض أيديروكلوريك (مصدره الكلوريدات التي توجد في نترات الصوديوم) ، يود (مصدره اليوديدات التي توجد في نترات الصوديوم) ، نترات حديد (تأثير الحامض في المعوجة) ، بعض الأملاح الأخرى ، وينقي الحامض بمعاملته بنترات الفضة وفصل كلوريد الفضة الذي يرسب ، ثم يعامل بنترات الباريوم وتفصل كبريتات الباريوم التي ترسب ، ثم يقطر السائل الرائق في معوجة من الزجاج مع مراعاة جمع الأجزاء الأولى والأخيرة من التقطير على حدة .

(ب) صناعة من الهواء الجوى

يحضر حامض النتريك في الصناعة أيضاً بطريقة القوس الكهربائي arc process (بركلند وأيدى - Birkeland & Eyde) بالاستفادة من نتروجين وأكسجين الهواء . يمرر الهواء في فرن مستدير مجهز بقطبين كهربائيين من النحاس مبردين بالماء يحدث بينهما القوس الكهربائي (٣٠٠٠ °) ، وبقطبين مغنطيسيين قويين لتوسيع حجم القوس الكهربائي (شكل ٣٦) ، فيتحصد أكسجين ونتروجين الهواء ويتكون أكسيد النتريك .



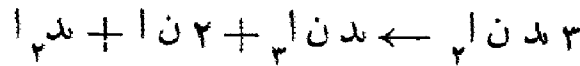
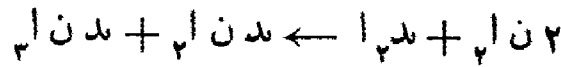
يكون إنتاج أكسيد النتريك نحو ٥ ٪ بالحجم في درجة ٣٠٠٠ ° ونحو ٤٠ ٪ فقط في درجة ١٥٠٠ ° لأن التفاعل يحدث بامتصاص حرارة فتبرد الغازات بسرعة لحفظ أكبر كمية ممكنة من أكسيد النتريك بدون تحلل ،



(شكل ٣٦)

وتكون حرارة الغازات عند تركها الفرن نحو ١٠٠٠ ° ويكون بها ١ ٪ من (ن) ، ثم تمرر في غلاية حيث يستفاد من حرارتها في توليد بخار الماء وتبرد الغازات حينئذ حتى تبلغ

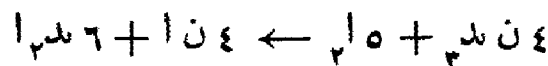
حرارتها ١٥٠°. وعندما تكون حرارة الغازات ٦٠٠° فأقل ، يبدأ اتحاد النترك بالأكسجين بتكوين فوق أكسيد نروجين (٢ ن ١ + ١ ن ٢ ← ٢ ن ٢) ويتم هذا التفاعل في حجرة فارغة من الحديد تسمى بحجرة التأكسد ، ثم تمرر في أبراج الامتصاص (عددتها ٣ - ٤) وهي أبراج من الجرانيت مملوءة بقطع من الكوارتز يسيل عليها تيار ضعيف من الماء ويتكون فيها حامض النترك :-



ويتأكسد أكسيد النترك ثانية إلى فوق أكسيد نروجين ، الخ . ويركز حامض النترك الناتج (٣٠ ٪ أو أكثر) بتقطيره مع حامض الكبريتيك المركز ، أو يعادل بحجر الجير لتحضير سماد نترات الكالسيوم .

(ح) مناهضة من الامونيا

وجد (كولمان - Kuhlmann) أنه يمكن أكسدة غاز الامونيا بأمراره مع الهواء على البلاتين المسخن (عامل لمسى) :-



وعندما تبرد الغازات يتأكسد أكسيد النترك إلى فوق أكسيد نروجين ويحول إلى حامض نترك بمعاملته بالماء .

محاليل المائية

تسلك محاليل حامض النترك المائية من حيث ظواهر التجلد والتقطير مسلك مغاير أنديد النترك والماء ، فيمكن تبريد المحاليل المركزة فصل أيدرات صلب (ن ٢ ا ، ١ ن ٢ ا) ومن المحاليل الأقل تركيزاً أيدرات صلب آخر (ن ٢ ا ، ١ ن ٢ ا أى ن ٢ ا) . وعند تسخين محاليل حامض النترك وبخار الماء في الأبخرة المتصاعدة باختلاف تركيز المحلول ، وتختلف على هذا القياس درجات غليان المحاليل باختلاف تركيزها ، فيغلي الحامض المحتوى

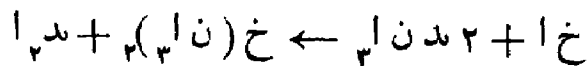
على ٩٨,٦٢ ٪ (بدن أ) في درجة ٨٦ ، بينما تكون درجة الغليان القصوى ١٢٠,٥° وهي تناسب محلولاً يحوى ٦٨ ٪ (ن أ) . وتكون درجة غليان هذا المحلول ثابتة ، وهو المحلول الذى يتكون دائماً عند تقطير محاليل حامض النتريك المخففة ، فتثبت درجة غليانها بعد مدة في درجة ١٢٠,٥° .

وعند تقطير محلول مركز من حامض النتريك يتصاعد منه أبخرة حمراء اللون (لا تشاهد في حالة المحاليل المخففة) ، وهي عبارة عن فوق أكسيد نتروجين ناتج من تحليل أنديريد النتريك بفعل الحرارة .

خواص حامض النتريك

حامض النتريك النقي سائل عديم اللون ، كثافته ١,٥٢ ، يتحلل ببطء في الحرارة الاعتيادية (٢ بدن أ ← ن أ + بد أ) وبسرعة بالتسخين . ويتحلل بخار حامض النتريك بفعل الضوء بتكوين فوق أكسيد نتروجين . ولذلك يتلون الحامض باللون الأصفر عند حفظه في زجاجات تكون غير مملوءة تماماً (ويمكن إزالة اللون الأصفر بتسخين الحامض لدرجة ٦٠° — ٨٠° وتمرير فقاعات من الهواء فيه أو بإضافة قليل من فوق أكسيد الرصاص اليه) تختلف كثافة محاليل حامض النتريك باختلاف تركيبها ؛ فتكون ١,٠٥٠ ؛ ١,٤٠٠ ، ١,٥١ محاليل تحتوى على ٩ ٪ ، ٦٥,٣ ٪ ، ٩٨,١ ٪ من (بدن أ) في درجة ١٥° .

وحامض النتريك حامض قوى جداً وشديد التأين . وهو يتفاعل مع الأكاسيد القاعدية والأيديروكسيدات والكربونات مكوناً نترات . فيتفاعل مثلاً مع أكسيد الخارصين بتكوين نترات خارصين :-



وتتأكسد أملاح الحديدوز مكونة أملاح حديدك :-

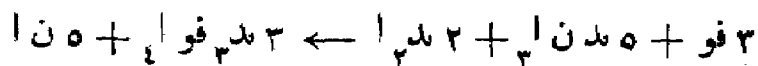
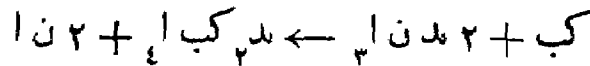


و تأثير حامض النتريك على الفلزات معقد بما يحدث من فعل الأكسدة فيعمل الحامض كعامل مؤكسد وكحامض .

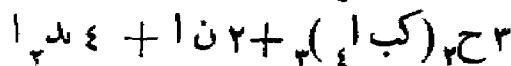
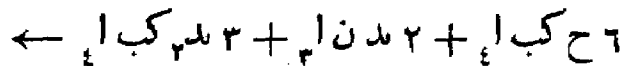
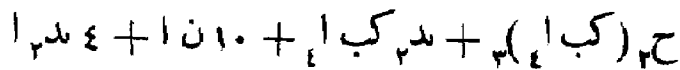
وحامض النتريك قابل للتطاير ولذا تطرده الأحماض الأقل منه قوة ولكنها أقل منه تطايراً من أملاحه مثل استعمال حامض الكبريتيك في تحضيره في المعمل .

حامض النتريك كعامل مؤكسد

يعتبر حامض النتريك عاملاً مؤكسداً قوياً لنسبة الأكسجين الكبيرة التي يحتوى عليها وللسهولة التي يتحلل بها ، فيؤكسد اليود إلى حامض يوديك ، ويستمر احتراق الفحم في الحامض المركز . لا يؤكسد حامض النتريك كبريتيد الأيدروجين إلا إذا احتوى الحامض على أكسيد نتروجين فيرسب حينئذ الكبريت . ويؤكسد الحامض أيضاً الكبريت والفوسفور إلى حامض كبريتيك وفوسفوريك على التوالي :-



كما يؤكسد كثيراً من كبريتيدات الفلزات إلى كبريتات وكبريتات الحديدوز إلى كبريتات حديدية :-



ويذوب أكسيد النتريك المتكون في كبريتات الحديدوز بتكوين مركب أسود اللون يفصل منه الغاز بالتسخين [يستعمل هذا الاختبار في كشف النتراتات (الحلقة)] .

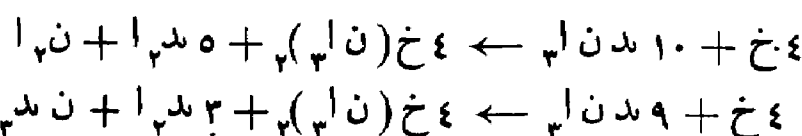
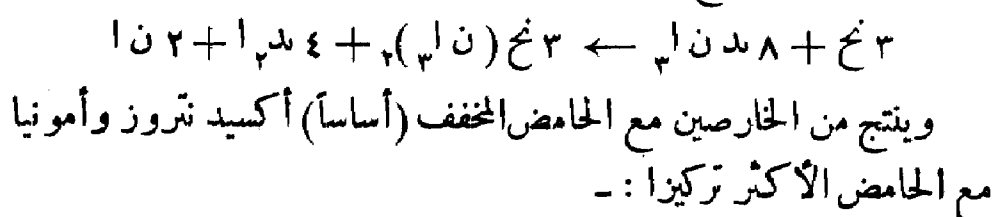
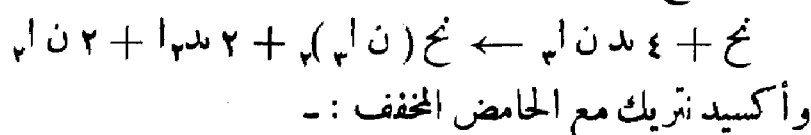
يؤثر حامض النتريك في معظم المركبات العضوية ، فيحول السكر

والنشاء إلى حامض أكساليك ، ويشتعل عطر التربنتين بأضافة الحامض المتبخر إليه [أو مخلوط من (بدن ا٣) ، (بدن كب ا٤)]

تأثير حامض النتريك على الفلزات

يؤثر حامض النتريك ، في ظروف مناسبة ، في جميع الفلزات ما عدا الذهب والبلاتين والأيريديوم iridium والتتانيوم titanium والتنتالوم tantalum والروديوم rhodium . وتكتسب بعض الفلزات (مثل الحديد) مقاومة سلبية عند معاملتها بحامض نتريك مركز ، ويختلف تفاعل الحامض مع الفلزات باختلاف الفلز ، والحرارة والتركيز .

ويكون التفاعل معقدا ولذا لا يتصاعد الايدروجين بفعل حامض النتريك البارد على الفلزات إلا في حالة تأثيره على المغنسيوم وحتى في هذه الحالة يجب أن تكون الظروف مهيأة تماما . وتتصاعد في جميع الحالات الأخرى نواتج ، محتملة من اختزال الحامض ، تتوقف طبيعتها على الفلز وظروف التفاعل . فينتج فوق أكسيد نتروجين (أساساً) من تفاعل فلزات مثل النحاس مع حامض النتريك القوي :-



وتتفاعل الأمونيا مع الزيادة من حامض النتريك مكونة نترات أمونيوم وقد يتكون أيضاً حامض تحت النتروز أو الأكسيجين بفعل حامض النتريك على بعض الفلزات .

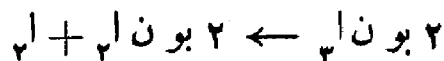
اقترح تفسيران مختلفان لهذه النتائج . فتبعاً لأحدهما يتكون الأيدروجين أولاً ويختزل الحامض ؛ والتفسير الآخر أن الفلز يتأكسد . (ويختزل الحامض تبعاً لذلك) أولاً ثم يتكون الملح من فعل الحامض الزائد على أكسيد الفلز . وفي عام ١٨٩٠ برهن (ف . ه . فيلي - V. H. Veley) أن ليس لفلزات النحاس والفضة والزنك والبرصوت أى تأثير على حامض النتريك المخفف وهو غير ساخن ألا في وجود آثار من حامض نتروز أو وجود أكسيد نتروجين نسبة الاكسيجين فيه منخفضة . وقد يوجد حامض النتروز في حامض النتريك كشوائب أو قد يتكون بتحليل حامض النتريك عند تسخينه . فإذا ابتدأ التفاعل فإنه يستمر ويكون تصاعد أكسيد النتريك وتكوين النترات سريعاً .

استعمالات

يستعمل حامض النتريك في صناعة حامض الكبريتيك وعدد كبير من النترات وفي صناعة معظم المواد المفرقة ، وفي الحفر على المعادن .

النترات

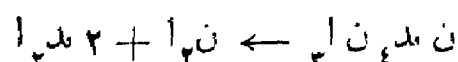
تعرف أملاح حامض النتريك بالنترات وهى عادة سريعة الذوبان في الماء وتكون بلورات ذات أشكال محددة . وتتحلل النترات بالتسخين ويختلف تحللها تبعاً عما إذا كان (١) لفلز قلوى أو (٢) لمعدن ثقيل أو (٣) ملح أمونيوم . فتتحلل نترات الفلزات القلوية عند تسخينها إلى النتريت المقابل وأكسيجين :-



وتعطى نترات المعادن الثقيلة أكسيجين وفوق أكسيد نتروجين وأكسيد الفلز مثل :

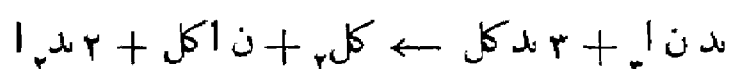


وعند تسخين نترات الأمونيوم تتحلل إلى أكسيد نتروز وماء :



الماء الملكي

يستعمل هذا الماء لإذابة المعادن النفيسة، وهو مخلوط من حامض الأيدروكلوريك والنتريك المركزين . وهو يكون عديم اللون عند تحضيره ، ولكنه يتلون تدريجياً - وخصوصاً بفعل الحرارة - باللون الأصفر ويكون به حينئذ كلوروكوريد النتروزيل :-



سادس أكسيد النتروجين (ن ا١)

يتكون هذا المركب بفعل التفريغ الكهربائي الصامت في مخلوط من الأكسجين والنتروجين ، أو فوق أكسيد النتروجين ، ويساعد التبريد على حدوث التفاعل (كما في الأوزون) . وهو يتحلل بفعل الماء إلى حامض النتروز والنتريك وأكسجين .

