

الباب العاشر الاكسجين والاوزون

الاكسجين

== ٣٢

تاريخه

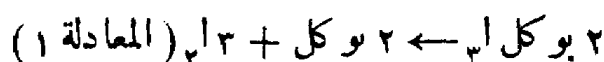
اكتشفه كل من (بريستلي - Priestley) سنة ١٧٧٤ وحصل عليه بتسخين أكسيد الزئبق الأحمر . كذلك حضره في ذلك الوقت (شيل - Scheele) . ودرس لافوازيه خواصه المهمة وهو الذي بين فعل الأكسجين في عمليات الاحتراق وفي التنفس وسماه بالأكسجين

وجوده

يوجد الأكسجين في الهواء الجوي بنسبة ٢٠,٨١ ٪ بالحجم أو ٢٣,٠١ ٪ بالوزن . ويوجد متحداً بعناصر أخرى في الماء والصخور ، والحامات المعدنية وفي أنسجة النبات والحيوان . ونسبة الأكسجين في القشرة الأرضية أكبر من نسبة أى عنصر آخر ، اذ يكون نحو ٥٠ ٪ منها . ونسبته في الماء =

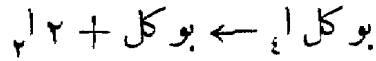
تحضير الاكسجين

(١) يحضر الأكسجين عادة في المعمل بتسخين كلورات البوتاسيوم مع ثاني أكسيد المنجيز بنسبة ٥ : ١ . مع ملاحظة الاحتراس في التسخين لتحلل كلورات البوتاسيوم بالتسخين (٢٨٠ °) : —

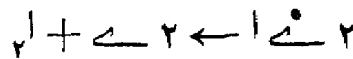


ولسكن يلاحظ أثناء التسخين أن قوام الملح يصبح كالعجين وإن تصاعد الأكسجين منه يصبح بظيئاً ، وينسب ذلك الى عدم تحلل الكلورات تحللاً

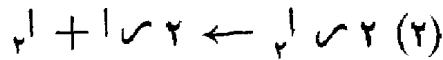
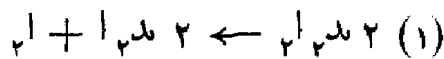
كاملا ، اذ يتكون منها كلوريد وفوق كلورات بوتاسيوم : -
 $2 \text{ بو كل } \text{ا} \leftarrow \text{بو كل} + \text{بو كل } \text{ا} + \text{ا} \text{ (المعادلة ٢)}$
 ويلزم رفع درجة الحرارة كثيراً ($< 600^\circ$) لاصهار فوق الكلورات
 وتحليلها : -



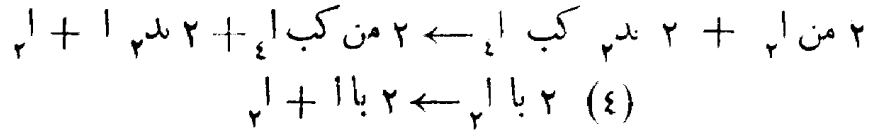
بحيث يكون الناتج النهائي كما في المعادلة (١)
 ويمكن جعل تحليل كلورات البوتاسيوم كاملا بدون تسخين شديد، وذلك
 بمزجها بكمية من ثاني أكسيد المنجنيز الذي يعمل كعامل ملاسة .
 يكون الأكسجين المحضر بهذه الطريقة غير نقى اذ يكون به ثاني أكسيد
 الكربون ونيتروجين (من ثاني أكسيد المنجنيز) وبعض مركبات الكلور
 الأكسجينية ، فينقى بامرارته في محلول من البوتاسة الكاوية .
 ويحسن قبل الشروع في عملية التحضير اختبار ثاني أكسيد المنجنيز والتأكد
 من عدم وجود فحم ناعم مختلط به ، إذ قد ينشأ عن تسخينه مع كلورات
 البوتاسيوم فرقة خطيرة ، فيختبر بتسخين كمية قليلة منه مع كلورات البوتاسيوم
 في أنبوبة اختبار
 ويتكون الأكسجين من تسخين بعض الأكاسيد الفلزية، كأ أكسيد الزئبق
 والفضة ، والذهب ، والبلاطين : -



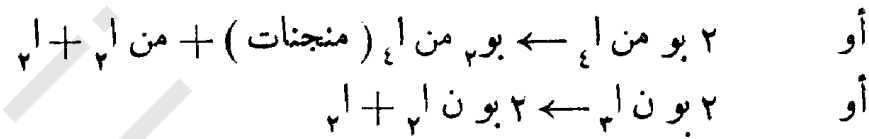
أو بعض الأكاسيد العالية للفلزات (ذات نسبة أكسجين مرتفعة) :-



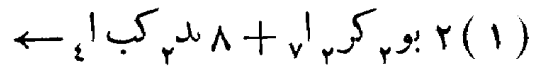
يحسن تسخين ثاني أكسيد المنجنيز مع حامض الكبريتيك المركز : -



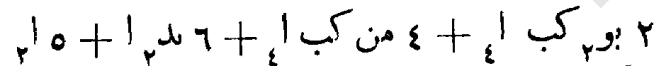
ويتكون الأكسجين بتسخين بعض أملاح المعادن القلوية الغنية في
الأكسجين ككلورات البوتاسيوم (المشار إليها سابقاً)؛



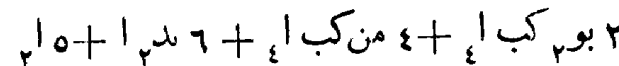
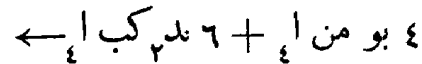
ويتكون أيضاً بتسخين بعض المركبات الغنية في الأكسجين مع حامض
الكبريتيك المركز :-



(٢) فوق منجنات البوتاسيوم، ولكن منعاً لخطر الفرقة التي قد تحدث
من تسخين فوق المنجنات مع حامض الكبريتيك المركز، يحسن خلطها بفوق
أكسيد الأيدروجين وتسخين المخلوط مع حامض الكبريتيك المركز :-

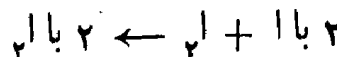


ويكون الأكسجين المتسكون نقياً . يلاحظ أن نصف الأكسجين المتسكون
ينتج من تحلل فوق المنجنات ، والنصف الآخر من تحلل فوق أكسيد
الأيدروجين فان تفاعل فوق المنجنات وحدها مع حامض الكبريتيك يكون :-

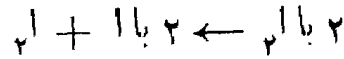


تحضير الأكسجين في الصناعة

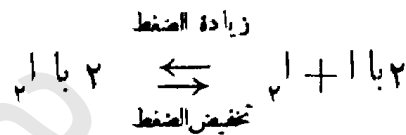
كان يستخدم أكسيد الباريوم صناعياً في تحضير الأكسجين ، وذلك
بتسخينه في تيار من الهواء (٥٠٠°)، فيتحد بالأكسجين الهواء :-



ويرفع درجة الحرارة إلى (١٠٠٠°) يتحلل فوق أكسيد الباريوم :-



فكان أكسيد الباريوم يعمل كواسطة فقط لعزل الأكسجين من الهواء (بوسينجولت - Boussingault) ثم وجد أنه بتكرار العملية جملة مرات يصبح أكسيد الباريوم غير صالح لامتصاص الأكسجين . وذلك من تأثير توالي درجات الحرارة المختلفة عليه فعدلت الطريقة الصناعية Brin بجعل درجة الحرارة ثابتة وتغيير الضغط على حالة الاتزان :



(٢) يحضر الأكسجين في الصناعة بالتحليل الكهربائي للماء بعد إضافة سودا كلوية اليه بنسبة ١٥٪ :-



ويباع في السوق بعد ضغطه تحت ١٢٠ جواً في اسطوانات أو زجاجات من الصلب .

(٣) يحضر الأكسجين صناعياً أيضاً بتقطير الهواء الجوى المسال تقطيراً جزئياً . فان درجة غليان النيتروجين - ١٩٥,٧° وهو إذاً أكثر تطايراً من الأكسجين الذي يغلي على درجة - ١٨٢,٩° .

عند تعرض مخلوط السائلين للتبخير تتغير درجة حرارته باستمرار وكذا تركيبه (ا : ن) ، كما تتغير نسبة الأكسجين للنيتروجين في البخار المتكون ، فان البخار المتصاعد يحتوى دائماً على العنصر الأكثر تطايراً (النيتروجين) بنسبة أكبر من نسبتها في السائل المتبخر ، فترفع إذاً نسبة الأكسجين في هذا السائل تدريجياً حتى تصل الحرارة الى درجة - ١٨٢,٩° . وباستعمال أعمدة التجزئة وهي أعمدة طويلة ذات حواجز أفقية ، تمر فيها الغازات السائلة من أعلى إلى أسفل والابخرة المتصاعدة من أسفل إلى أعلى ، يمكن فصل الأكسجين من النيتروجين تماماً والحصول على كل منهما على حالة نقية تقريباً بطريقة

(كلود - Claude) . (يحتوى الأكسجين المحضر باسالة الهواء الجوى على نحو ٣ - ٥ ٪ نيتروجين)

خواصه

الأكسجين غاز عديم اللون والطعم والرائحة ، كثافته بالنسبة للهواء ١,١٠٥٦ ، ويزن اللتر منه في معدل الضغط والحرارة ١,٤٢٩ جراما وهو قليل الذوبان في الماء ، فيذيب اللتر الواحد من الماء ٤٨,٩ سم^٣ أكسجين على درجة صفر (يمكن جمعه على الماء) ، درجة غليانه - ١٨٢,٩° (سائل أزرق فاتح) ، ودرجة انصهاره - ٢١٩° ، يذوب الأكسجين في بعض المعادن المنصهرة كالفضة ويتطاير أثناء تجمدها ، فتذيب الفضة المنصهرة حوالى ٢٢ ضعف حجمها من الأكسجين يتحد الأكسجين مباشرة مع معظم العناصر ما عدا اللافلزات : الفلور ، والكلور ، والبروم ، واليود ، والنيتروجين ، وبعض الفلزات : كالذهب والبلاتين لا يتحد الأكسجين بالفضة تحت الضغط الاعتيادى ، ولكن على درجة ٣٠٠° وتحت ضغط مرتفع يتكون تحت أكسيد الفضة (ف ١) .

ويكون اتحاد الأكسجين ببعض العناصر كالفسفور ، والبوتاسيوم والحديد المجزء (الناعم) على الدرجة الاعتيادية ، ولكن كثير أما يحتاج التفاعل إلى تسخين ولو في منطقة واحدة لا ابتداء التفاعل فيستمر هذا بواسطة الحرارة المتولدة منه . وعندما يكون الأكسجين بكمية كافية يكون ناتج الاتحاد دائما هو المركب الأغنى في الأكسجين الذى يمكن للعنصر أن يكونه ، بشرط أن يكون هذا المركب ثابتاً على الحرارة التى تم التفاعل فيها . فاذا أحرق الفوسفور مثلاً في الأكسجين ، يتكون خامس أكسيد الفوسفور (ف٥ ا٥ وليس ف٥ ا٦) ، وباحراق الكربون يتكون ثانى أكسيد الكربون (ك٢ ا٦ وليس ك٢ ا٥) ، وباحراق الكبريت يتكون ثانى أكسيد الكبريت (ك٢ ا٦ وقليل جداً من ك٢ ا٥ وذلك لأن ثالث أكسيد الكبريت غير ثابت على حرارة مرتفعة) ، وباحراق الايدروجين يتكون ماء .

تحترق بعض الفلزات في الأكسجين . كالصوديوم ، والبوتاسيوم ،
والمغنسيوم ، والحديد ، والخاصين :-



تحترق في الأكسجين عادة المركبات التي تحتوى على عناصر قابلة للاحتراق
وإذا كانت كمية الأكسجين كافية فإن ناتج الاحتراق يكون كنتائج احتراق
العناصر المكونة للمركب كل على حدة . فعند احتراق مركب عضوى مثلاً
مكون من كربون وأيدروجين وأكسجين ونيتروجين ، يتكون ثنائى أكسيد
كربون ، وماء ، ونيتروجين .

الاهتمام

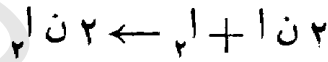
إن عمليات التأكسد التي ذكرت والتي تولد حرارة وضوء أسميت عمليات
احتراق combustion ؛ ويعتبر الأكسجين عنصر مساعد على الاحتراق .
توجد تفاعلات تأكسد أخرى تحدث بتوليد حرارة وضوء كاشتعال
الفوسفور في الكلور ، والأمونيا في الكلور ، والنحاس في بخار الكبريت .
ويغلب على الظن أن الاحتراق لا يحدث إلا بتوهج المادة المحترقة ؛ ولكن
هناك تفاعلات عديدة لإتحاد العناصر أو المركبات بالأكسجين تحدث بدون
ارتفاع محسوس في الحرارة ، فإن الحديد المعرض للهواء الرطب يتغطى تدريجياً
بطبقة بنية اللوق من (ح ا) الأيدرات ، ولو أن التفاعل يولد حرارة كبيرة
إلا أنه يحدث ببطء وعلى مسطح كبير فلا يكون ارتفاع الحرارة محسوساً .
وللتمييز بين نوعي الاحتراق ، سمي الأول — الذى يحدث بتوهج وارتفاع
محسوس في الحرارة — بالاحتراق السريع ، والثاني بالاحتراق البطيء .

وأمثلة الاحتراق البطيء عديدة في الطبيعة ، كتحويل الأمونيا إلى حامض
نتريك من تأثير الأكسجين وبمساعدة خمائر مختلفة ، وتحويل الكحول إلى
حامض خليك الخ . ومن أهم حالات الاحتراق البطيء عملية التنفس (لافازير) ،
فإن الدم الشريانى المحمل بالأكسجين الذى يأخذه من الرئتين ينقل هذا الغاز
إلى أجزاء الجسم المختلفة حيث تتأكسد الأنسجة تأكسداً بطيئاً من تأثيره ،

ويتكون ثاني أكسيد الكربون « ثم يحمل الدم الوريدي هذا الغاز الى الرئتين .
وعملية الاحتراق البطيء هذه تولد حرارة تكسب الجسم حرارته .

تمييزه من الغازات الاخرى

يميز الأكسجين من الغازات الأخرى بواسطة ثقاب على وشك الاطفاء
فيشتعل فيه ثانية . ولأول أكسيد النتروجين هذه الخاصة أيضاً ويمكن
التفريق بينهما بواسطة ثاني أكسيد النتروجين الذي يكون أجرة حمرة اللون
مع الأكسجين ، ولا يكون شيئاً مع أول أكسيد النتروجين : —



تمتص بعض المحاليل الأكسجين : بيروجلات البوتاسيوم ، كلوريد
النحاسوز النشادرى . . . الخ .

المشاهدات الذرية لهوكسين

كان يعتقد قبل سنة ١٩٢٩ أن الأكسجين عنصر نقي أى أن جميع ذراته
ذات تركيب واحد . وأظهر (جياوكو وجونستون — Giauque & Johnston)
في نفس العام أن أشعة الطيف الجوية الممتصة بينت وجود مشابه ذرى
كتلة = (١٨) ، ثم ذكر بعد ذلك مشابه ذرى آخر كتلته = (١٧) . ووجد
من الصعوبة تقدير نسبة وجود كل من هذين المشابهين الذريين . والأرقام
المعتمدة حالياً هي ٢ ٪ من المشابه الذرى ذى الكتلة (١٨) ، ٠٤ ٪ من الذى
كتلته (١٧) .

استعماره

يستعمل الأكسجين النقي فى البوريات للحصول على حرارة مرتفعة
لإصهار الكوارتز والبلاطين ، ولحام وقطع ألواح الصلب الخ . ويستعمل بقله
فى الطب فى معالجة الأمراض الرئوية .
ويكتفى باستعمال الهواء الجوى (أكسجين مخفف) فى عمليات التأكسد
المختلفة فى صناعة بعض الأكاسيد أو غيرها .

الأكاسيد

تسمى مركبات العناصر مع الأكسجين بالأكاسيد ويمكن تقسيمها إلى ست مجموعات وهي :-

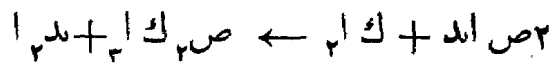
- ١ - أكاسيد متعادلة
- ٢ - أكاسيد حامضية
- ٣ - أكاسيد قاعدية
- ٤ - أكاسيد أمفوتيرية
- ٥ - فوق أكاسيد
- ٦ - أكاسيد مركبة

أكاسيد متعادلة

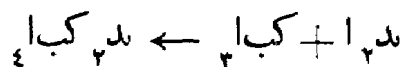
لا تظهر هذه الأكاسيد أى ميل للاتحاد مع الأحماض أو القواعد لتكوين أملاح مثل أكسيد النيتروز .

أكاسيد حامضية

وهي الأكاسيد التي تتحد مع القواعد لتكوين أملاح مثل ثاني أكسيد الكربون :-



تتفاعل غالباً هذه الأكاسيد مع الماء فتكون أحماضاً مثل ثالث أكسيد الكبريت الذي يتحد بشدة مع الماء بتكوين حامض كبريتيك ويستعمل فعلاً هذا التفاعل في تحضير الحامض في الصناعة .



وتسمى الأكاسيد التي تكون أحماضاً مع الماء بأنديدات الأحماض مثل ثالث أكسيد الكبريت وخامس أكسيد الفوسفور . فيسمى (ك ب ا)

بأندريد الكبريتيك و (فوم إ) بأندريك الفوسفوريك . الخ . ويمكن اعتبار الأنديريد بأنه المادة التي تبقى بعد إزالة عناصر الماء من الحامض . وأنديديات الأحماض الهامة الأخرى هي : — السليكا وثالث وخامس أكسيد النيتروجين وأكسيد الهالوجينات وثاني أكسيد الكبريت . ويتبين من ذلك أن أكسيد اللافلزات تكون عادة أكسيد حامضية .

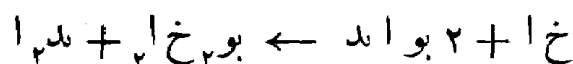
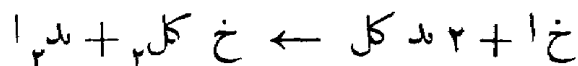
الأسيد قاعدية

يتحد كثير من الأكاسيد مع الأحماض بتكوين أملاح وماء فتسمى بالأكاسيد القاعدية وتتفاعل أكاسيد المعادن القلوية مع الماء فتكون أيدروكسيدات ذائبة تسمى بالقلويات مثل أيدروكسيد الصوديوم وأيدروكسيد البوتاسيوم ، وتتفاعل أكاسيد معادن الأرض القلوية بالماء فتكون أيدروكسيدات قليلة الذوبان في الماء مثل أيدروكسيد الكالسيوم وأيدروكسيد الباريوم

الأكاسيد القاعدية هي دائماً أكاسيد فلزات مثل أكسيد النحاس والكالسيوم والحديد

الأسيد أمفوتيرية

يوجد عدد كبير من الأكاسيد تعمل كأكسيد حامضية أو كأكسيد قاعدية تبعاً لظروف التفاعل ، فيتحد أكسيد الخارصين مع حامض الأيدروكلوريك ويكون كلوريد خارصين وفي هذه الحالة يعمل الأكسيد عمل القاعدة ، ويتحد أيضاً مع محلول مركز من أيدروكسيد البوتاسيوم ويكون خارصينات بوتاسيوم فيعمل في هذه الحالة عمل أكسيد حامضي :—

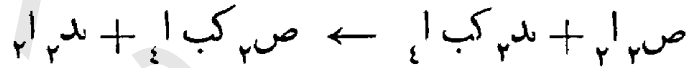


تسمى مثل هذه الأكاسيد بالأكاسيد الأمفوتيرية amphoteric oxides مثل أكسيد الألومنيوم والانتيمون والقصدير وأول أكسيد الرصاص .

فوق الأكاسيد

هي الأكاسيد التي تحتوي على نسبة عالية من الأكسجين ، وهي تنقسم إلى قسمين :-

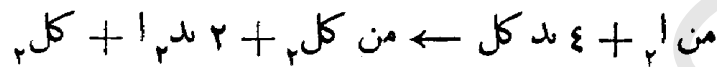
فوق أكاسيد حقيقية وهي التي تعطى فوق أكسيد أيروجين عند معاملةها بحامض مخفف مثل فوق أكسيد الباريوم وفوق أكسيد الصوديوم .



وفوق أكاسيد لا تفتح فوق أكسيد أيروجين عند معاملةها بالاحماض المخففة بل تنتج أكسجيناً وملحاً مشتقاً من الأكسيد العادي (الذي يحتوي على نسبة أقل من الأكسجين) ومن أمثلتها ثاني أكسيد المنجنيز وفوق أكسيد الرصاص :-



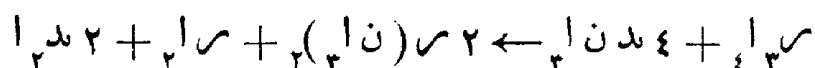
ولذا استعمل حامض الأيدروكلوريك المركز فيكون كلور بدل الأكسجين :-



أكاسيد مركبة

هي التي تعمل كأنها مركبة من أكسجينين مثل أكسيد الرصاص الأحمر (Pb_2O_3) وأكسيد الحديد المغناطيسي (Fe_3O_4) .

فيعتبر أكسيد الرصاص الأحمر مثلاً كأنه مكون من (PbO) و (Pb_2O_3) ويتبين ذلك من تفاعله مع حامض النتريك حيث يتكون نترات رصاص [ملح مشتق من (PbO)] وفوق أكسيد الرصاص :-



تخليق العناصر

تتلخص الطرق الأساسية لتحضير الأوكاسيد فيما يأتي : — احتراق العنصر في الهواء أو الأوكسجين مثل (ك ، هـ ، ف ، ج ، د ، م ، ن) ؛ احتراق العنصر في بخار الماء مثل (م ، ن) ؛ تأثير بخار الماء على العنصر في درجة الاحمرار مثل (ح ، ط ، ز) ؛ تحليل الأيدروكسيد بالنسخين مثل (م ، ن) ؛ تحليل الكربونات بالنسخين مثل (ك ، ا) ؛ تحليل النترات بالنسخين مثل (ك ، ا ، خ) ؛ التأكسد بحامض النتريك مثل (ق ، ا) ؛ اختزال الأوكاسيد العالية مثل (ك ، ا) ؛ وتحلل أوكسيد مركب مثل (م ، ن) من (م ، ن) .

الأحماض والقواعد والأملاح

الأحماض

لاحظ (لافوازيير - Lavoisier) سنة ١٧٧٧ أن الأوكاسيد التي تفتج عند احتراق بعض العناصر كالكربون والكبريت والفوسفور في الأوكسجين تكون أحماضاً مع الماء . فاستنتج من ذلك أن الأوكسجين يدخل في تركيب جميع الأحماض وأن خاصية الحموضة تنسب إليه واستبعدت هذه النظرية فيما بعد عند ما وجد أن بعض الأوكاسيد مثل أوكسيد الصوديوم والبوتاسيوم والكالسيوم تكون مع الماء قلويات ولا تكون أحماضاً وأن بعض الأحماض لا تحتوي على أوكسجين .

أثبت (برثلوت - Berthelot) في سنة ١٧٨٧ أن حامض الأيدروسيانيك (البروسيك prussic) يتركب من كربون ونيتروجين وأيدروجين ، وبرهن (همفري دافي - Humphrey Davy) سنة ١٨١٠ - ١٨١١ أن حامض الأيدروكلوريك يتركب من أيدروجين وكلور ولا يحتوي على أوكسجين ،

وفي سنة ١٨١٣ أن حامض الأيدروبيديك يحتوى على أيدروجين ويود فقط
وفي سنة ١٨١٥ أشار (دافى) بأنه من المحتمل أن الأيدروجين وليس
الأكسجين هو الذى يكسب الأحماض الخواص الحامضية .

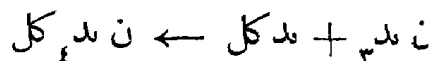
أعطى للحامض تعاريف كثيرة ولكن معظمها ينطبق على بعض الأحماض
دون أن ينطبق على البعض الآخر ، وأوفى تعريف للأحماض هو تعريفها من
حيث النظرية الأيونية حيث يعرف الحامض بأنه مادة تنتج عند إذابتها فى الماء
(أو فى مذيب يحدث تأيئاً فى جزيئاتها) أيونات أيدروجين ولا تنتج أيونات
موجبة أخرى غير الأيدروجين .

القواعد

القاعدة هى المادة التى تتفاعل مع الحامض وتكون ملحاً وماء فمثلاً
يتفاعل أكسيد الخارصين مع حامض الكبريتيك ويتكون كبريتات خارصين
وماء : —

خ ١ + بد_٣ ك ب ا_١ ← خ ك ب ا_١ + بد_٣ ا_١
ويتفاعل أيدروكسيد الصوديوم مع حامض الكبريتيك بتكوين كبريتات
صوديوم وماء : —

٢ ص ا ند + بد_٣ ك ب ا_١ ← ص_٣ ك ب ا_١ + بد_٣ ا_١
وتشمل القواعد أكاسيد وأيدروكسيدات المعادن وبعض مجموعات من
العناصر تعمل كأنها فلزات ، ولسهولة التعبير تدرج بعض مجموعات من
العناصر مثل (ن بد_٣) وأمين الأيدروكسيل hydroxylamine (ن بد_٣ ا ند)
وفوسفيد الأيدروجين (فو بد_٣) . . . الخ ضمن القواعد ولو أنها تكون
أملاحاً مع الأحماض بدون انفصال ماء ، فإن الأمونيا وكلوريد الأيدروجين
يتحدان بتكوين كلوريد أمونيوم : —



كل قلوئ قاعدة وليست كل قاعدة قلوئ ، والقواعد القابلة للذوبان هي قلوئيات .

مثل الرموز الآتية تركيب أيديروكسيدات الصوديوم والرصاص والبرموت :

ص ا ند س (ا ند) ب ز (ا ند)

وبفحص هذه الرموز يتضح أنه يوجد نوع من التشابه بينها وبين رموز الأحماض مثل الأيديروكلوريك والكبريتيك والفوسفوريك وذلك في أن الأيديروكسيدات المذكورة تحتوى على مجموعة أو مجموعتين أو ثلاثة مجموعات من الأيديروكسيل على التوالى وأن الأحماض المشار إليها تحتوى على ذرة أو ذرتين أو ثلاثة ذرات من الأيديروجين على التوالى .

وكما أنه يمكن تحضير أملاح حامضية ومتعادلة باستبدال جزء أو كل أيديروجين الحامض القابل للاستبدال بقاعدة فيمكن أيضاً الحصول على أملاح قاعدية ومتعادلة باستبدال جزء أو جميع أيديروكسيل القاعدة بمجموعة حامضية [مثل (— ن ا)] وهى المجموعة الحامضية لحامض النتريك [مثل : —

س (ا ند) — أيديروكسيد رصاص

س (ا ند) ن ا — نترات الرصاص القاعدية

س (ن ا) — نترات رصاص

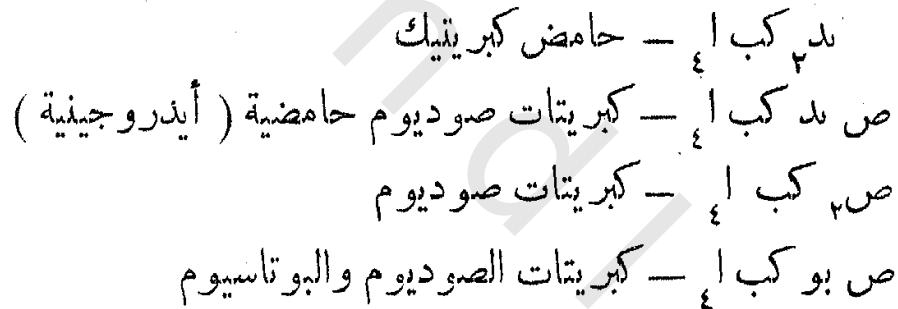
ويطلق على عدد مجموعات الأيديروكسيل التى يمكن استبدالها بحامض فى جزء واحد من القاعدة الاصطلاح (حامضية القاعدة acidity of the base) فتعتبر مثلاً أيديروكسيدات الصوديوم والرصاص والبرموت قواعد أحادية وثنائية وثلاثية الحامضية على التوالى . وتعرف القاعدة حسب النظرية الأيونية بأنها المادة التى تعطى عند إذابتها فى الماء (أو فى أى مذيب يحدث تأيناً فى جزيئاتها) أيونات أيديروكسيل ولا تنتج أيونات سالبة أخرى غير أيونات الأيديروكسيل .

الأملاح

يتكون الملح باستبدال جزء أو كل أيديروجين الحامض بمعدن أو بأصل قاعدي فمثلا يحل الخارصين محل أيديروجين حامض الكبريتيك : -



وفي الأملاح العادية normal salts يستبدل جميع أيديروجين الحامض القابل للاستبدال بقاعدة ، مثل كبريتات الصوديوم (ص بد ك ب ا) ، وفي الأملاح الحامضية تحل القاعدة محل جزء من أيديروجين الحامض الذي يمكن استبداله مثل كبريتات الصوديوم الحامضية (ص بد ك ب ا) . وليس من الضروري أن تستبدل جميع ذرات أيديروجين الحامض القابلة للاستبدال بعنصر واحد فمثلا :



تسمى الأملاح الحامضية في بعض الأحيان بالأملاح الأيديروجينية وقد يضاف لفظ ثاني bi or di لاسم الملح فتسمى كبريتات الصوديوم الحامضية مثلا كبريتات الصوديوم الأيديروجينية أو بيكبريتات الصوديوم . وتسمى الأملاح العادية أحيانا بالمتعادلة neutral salts باعتبار أن جميع أيديروجين الحامض عودل أو استبدل . وليس من الضروري أن تكون هذه الأملاح متعادلة لعباد الشمس فمثلا تكون كبريتات الخارصين أو كبريتات النحاس ذات تأثير حامضي على عباد الشمس وتكون أملاح البوراكس ونترت الصوديوم و كربونات الصوديوم العادية ذات تأثير قلوي .

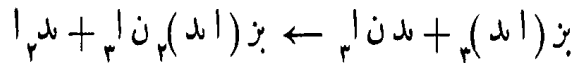
تستعمل الألفاظ « أحادي » mono و « ثنائي » di و « ثلاثي » tri . الخ

للتمييز بين أملاح الحامض الواحد عند ما يحتوى على جملة ذرات إيدروجين قابلة للاستبدال مثل :-

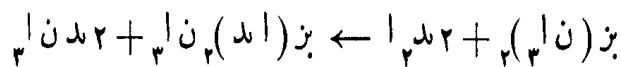
- د_١ فوا_١ - حامض فوسفوريك
 ص د_١ فوا_١ - فوسفات أحادية الصوديوم
 ص_٢ د_١ فوا_١ - فوسفات ثنائية الصوديوم
 ص_٣ فوا_١ - فوسفات ثلاثية الصوديوم

ويطلق اصطلاح « قاعدية الحامض » basicity of the acid على عدد ذرات الأيدروجين التي تكون قابلة للاستبدال بفلز (أو بأصل) في جزيء واحد من الحامض فتكون أحماض الأيدروكلوريك (د_١ كل) والخليك (ك_٢ د_١ ا_١) أحادية القاعدية ويكون حامض الكبريتيك (د_٢ ك_٢ ا_١) ثنائي القاعدية وحامض الفوسفوريك (د_٣ فوا_١) ثلاثي القاعدية وحامض السيليسيك (د_٤ س ا_١) رباعي القاعدية .

وأما الأملاح القاعدية فإن بعضها يتكون عند معاملة القاعدة بكمية من الحامض تكون غير كافية لتحويل كل القاعدة إلى ملح عادي : فمثلا عند معاملة جزيء من إيدروكسيد البرموت بجزيء من حامض النتريك تستبدل مجموعة إيدروكسيل بمجموعة (ن ا_١) :-



وتتكون بعض الأملاح القاعدية بمعاملة الملح العادي بالماء حيث يتحلل الملح تحليلا مائياً كما في حالة نترات البرموت :-

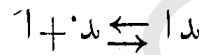


وتعتبر الأملاح القاعدية مركبات من الملح العادي مع القاعدة . فمثلا يرمز لكربونات الرصاص القاعدية (الرصاص الأبيض) بالرمز [٢ مرك_٢ + ص (ا د)] وكبريتات الزئبق القاعدية بالرمز (٢ ك_٢ ا_١ + ٢ ع ا)

الاصحاح والخواص والاملاح تبعاً للنظرية الايونية

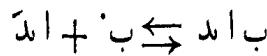
أشير فيما سبق أن محاليل بعض المواد توصل التيار الكهربائي بخلاف محاليل بعض المواد الأخرى ، وسميت الأولى « اليكتروليات » ، والثانية « غير اليكتروليات » ، وأشير إلى التغير الذي يحدث أثناء مرور التيار الكهربائي وهو « التحليل الكهربائي » إلى « أنيونات » و « كاتيونات » كما أنه أشير إلى أن جميع الأليكتروليات عندما توجد في المحلول تنقسم بدرجة كبيرة أو صغيرة إلى أنيونات وكاتيونات وهو أساس النظرية الأيونية . وبفحص المواد التي تتأين يتضح أنها تدخل جميعها في مجموعة الأحماض والقواعد والأملاح . وبناء على ذلك يمكن تعريف كل من هذه المركبات كالآتي :-

(١) الحامض هو مادة تعطي أيونات ايدروجين في محلولها المائي ، ويمثل هذا بالمعادلة الآتية :-



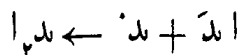
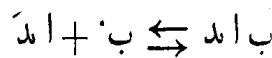
حيث يرمز (أ) للأصل الحامضي

(٢) وبالمثل تعرف القاعدة أو القلوي بأنها مادة تعطي أيونات ايدروكسيل في محلولها ويمثل هذا أيضاً بالمعادلة الآتية :-

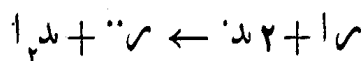


حيث يرمز (ب) للأصل القاعدي

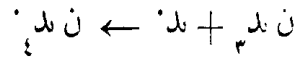
ويمكن التوسع في تعريف القاعدة بأنها المادة التي تتحد مع أيون الأيدروجين ، وعلى هذا الأساس لا يقتصر هذا التعريف على القلويات التي يمكن تمثيل عملها كالآتي :-



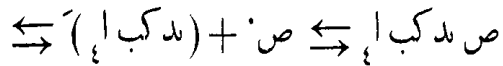
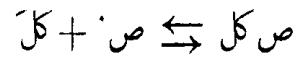
بل يشمل أيضاً أكاسيداً قاعدية مثل الليثارج (مر أ) :



ومواد مثل الأمونيا :

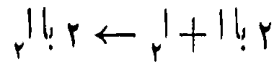


(٣) وأما الملح فهو مادة تعطى محلولاً موصلاً للكهرباء لا تقتصر أيوناته الموجبة على أيونات ايدروجين ولا تقتصر أيوناته السالبة على أيونات ايدروكسيل ، ويشمل هذا التعريف الأملاح العادية والحامضية والقاعدية ،
مثل : -



التأكسد والاختزال

يعرف التأكسد في أبسط حالاته بأنه عملية تحدث عندما يضاف الأكسجين إلى عنصر أو إلى مركب ما في حالة اتحاد ، ومن أمثلته تسخين الكالسيوم في الهواء يتكون أكسيد الكالسيوم أو تسخين أكسيد الباريوم في الهواء في حرارة مناسبة حيث يتحول إلى فوق أكسيد باريوم :-

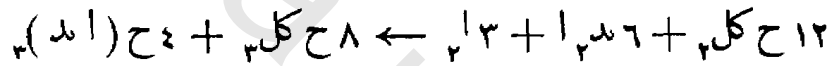


وتسمى العملية العكسية أي سلب الأكسجين من أحد مركباته بالاختزال ومن أمثلتها إمرار الايدروجين على أكسيد النحاس الساخن حيث يتحول إلى نحاس .

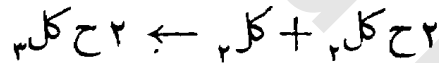
وأصبح بديهي بعد ذلك أن عملية سلب الايدروجين من مركب يحتوى على هذا العنصر تماثل ظاهرة التأكسد كما أن عملية إضافة الايدروجين تماثل ظاهرة الاختزال .

وتبين فيما بعد أن هناك تفاعلات أخرى لا يدخل فيها الايدروجين أو الأكسجين ولكنها تشبه كثيراً عمليات التأكسد والاختزال من حيث نسبة

الأكسجين أو الأيدروجين التي قد يحتوى عليها المركب ، فأتسع معنى التأكسد والاختزال لكي يشمل هذه التفاعلات أيضاً . وبوضوح ذلك المثال الآتى :-
تشتق أملاح الحديدوز من أكسيد الحديدوز (ح ١) ، ويمكن أكسدة أكسيد الحديدوز بأكسجين الهواء إلى أكسيد حديدك (ح ٢) ، وتشتق من هذا الأكسيد أملاح تسمى أملاح الحديدك . وبناء على ما تقدم فإن التناسب بين أملاح الحديدوز والحديدك هو نفس التناسب بين أكسيد الحديدوز وأكسيد الحديدك . وعندما يعرض محلول من كلوريد الحديدوز للهواء فإنه يتأكسد بفعل الأكسجين إلى ملح حديدك :-



وتعتبر هذه العملية حالة تأكسد واضحة ، ولكنه يمكن أيضاً تحويل كلوريد الحديدوز إلى كلوريد حديدك بمجرد تأثير الكلور وبدون استعمال الأكسجين :-



وعلى ذلك فإن تحويل ملح حديدوز إلى ملح حديدك مثلاً يعتبر عملية تأكسد بالرغم من عدم استعمال الأكسجين فيها .

وعلى نفس هذا القياس فإن معنى الاختزال اتسع أيضاً لكي يشمل عمليات كهذه لا يدخل فيها الأيدروجين مثل تحويل كلوريد الزئبقك إلى كلوريد زئبقوز :-



ففي هذا التفاعل حدث اختزال كلوريد الزئبقك إلى كلوريد زئبقوز كما أنه حدث تأكسد كلوريد القصديروز إلى كلوريد قصديريك . وبصفة عامة فإن عمليات التأكسد والاختزال عمليات متبادلة حيث تتأكسد إحدى المواد بينما تختزل الأخرى .

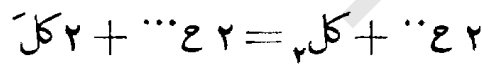
وعلى ذلك فإن اصطلاح « التأكسد » يتضمن كل عملية تحويل مركب يمثل

حالة اتحاد بالأكسجين منخفضة إلى مركب يمثل حالة اتحاد بالأكسجين أكثر ارتفاعاً كما أشير إلى ذلك في المثال المذكور حيث تحول كلوريد الحديدوز (وهو يمثل حالة اتحاد بالأكسجين تساوى ذرة أكسجين لكل ذرة حديد) إلى كلوريد حديدك (وهو يمثل حالة اتحاد بالأكسجين تساوى ذرتين من الحديد لكل ٣ ذرات من الأكسجين). ويجرى التأكسد إما بإضافة أكسجين أو بإضافة ذرة (أو أصل radical) ذات شحنة سالبة، أو بسلب أيديروجين أو سلب ذرة (أو أصل) موجبة الشحنة. والاختزال عكس التأكسد.

ومن حيث النظرية الأيونية يعتبر التأكسد والاختزال مجرد انتقال شحنات كهربائية فإن تحويل كلوريد الحديدوز إلى كلوريد حديدك مثلاً يعبر عنه بالكيفية الآتية (من حيث الأيونات) :-

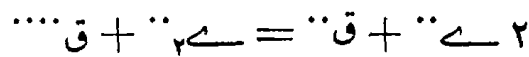


وبحذف المشترك من طرفي المعادلة ينتج :



أى أن كل أيون حديدوز يفقد شحنة سالبة (اليكترون) واحدة ويصبح أيون حديدك بينما تكتسب كل ذرة من جزيء الكلور شحنة سالبة (اليكترون) واحدة.

ويمثل اختزال كلوريد الزئبق على صورة ايونات بالمعادلة الآتية :



وعلى ذلك فالاختزال هو الحالة التي تقل فيها عدد الشحنات الموجبة على الايون والتأكسد هو زيادتها.

العامل المؤكسد هو المادة التي يمكنها ان تحدث تأكسداً حسب التعريف السابق والعامل المختزل هو العكس.

العوامل المؤكسدة

من أهم عوامل التأكسد : - الأكسجين ، الأوزون ، فوق الأكاسيد ، الأحماض الأكسجينية (النتريك ، النتروز ، الكروميك ، الكلوريك ، الأحماض الأكسجينية للهالوجينات) وأملاحها ، الهالوجينات (الكلور ، البروم ، اليود) ، حامض فوق المنجانيك وأملاحه . . الخ

العوامل المختزلة

من أهم عوامل الاختزال : - الأيدروجين ، كبريتيد الأيدروجين ، حامض الأيدروبوديك ، الفوسفين ، الأرسين ، الكربون ، أول أكسيد الكربون ، ثاني أكسيد الكبريت والكبريتات ، حامض الفوسفوروز وأملاحه ؛ حامض تحت الفوسفوروز وأملاحه ، أملاح الحديدوز والقصديروز والكروموز ، معادن الصوديوم والبوتاسيوم والمغنسيوم . . . الخ



الاوزون

$$٣ = ٤٨$$

تاريخه

لاحظ (فان مارم - Van Marum) (سنة ١٧٨٥) رائحة خاصة للهواء عندما تمرر فيه شرارات كهربائية تشبه رائحة الفوسفور وأنه يصبح قادراً على التأثير على الزئبق ، وبين (شونباين - Schoenbein) (سنة ١٨٤٠) أن هذه الرائحة ترجع إلى تكوين مادة خاصة سماها أوزون ، وأثبت (فريمي وبيكريل - Fermy & Becquerel) أن الأوزون ما هو إلا حالة تأصلية للأكسجين .

وجوده

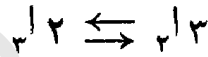
يوجد الأوزون بكمية أثرية في الجو خصوصاً بقرب البحر ، ودل التحليل الطيفي على وجود الأوزون في الطبقات الجوية العليا ، حيث يتكون من تأثير أشعة الشمس فوق البنفسجية على الأكسجين ، لا تزيد نسبة الأوزون في الهواء عن ١ : ٧١٠ .

يتكون الأوزون بكمية قليلة في الأكسجين المحضر بالتحليل الكهربائي ، ومن تأثير غاز الفلور على الماء ، ومن معاملة فوق أكسيد الباريوم بحامض الكبريتيك المركز . وتكون بعض عمليات التأكسد التي تحدث على حرارة منخفضة كمية قليلة من الأوزون : كالتأكسد البطيء للفوسفور في الهواء الرطب ، واحتراق الأيدروجين في الهواء المسال .

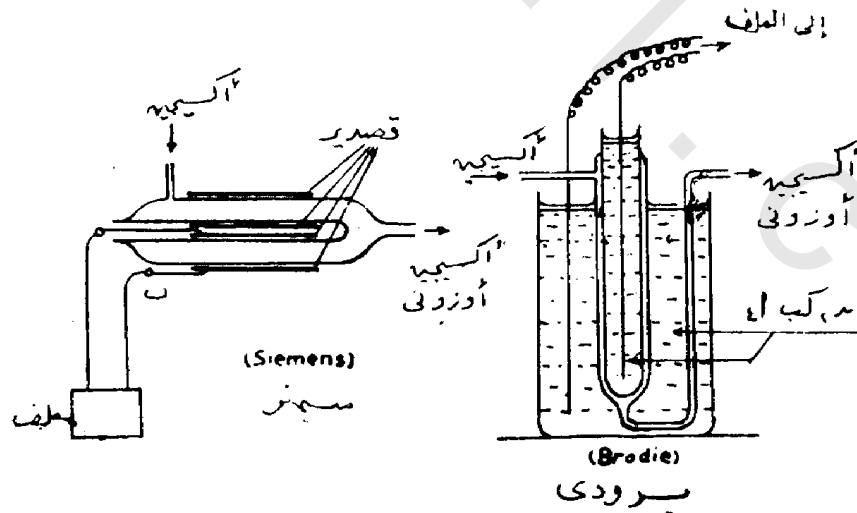
فصله

يقتصر على تحضير هواء أوزوني أو أكسجين أوزوني (أى به نسبة من الأوزون) ، وذلك بتعريض الهواء أو الأكسجين الجاف لتأثير التفريغ الكهربائي الصامت silent electric discharge . توجد أجهزة متنوعة لتحضير الأوزون ، منها جهاز (و . فون سيمنز - W. Von Siemens) وهو

يتكون من أنبوبتين إحداها بداخل الأخرى كما في (شكل ١٤) ،
ويكسو السطح الداخلي للأنبوبة الداخلية صفيحة من القصدير متصلة
بالسلك (١) كما أن السطح الخارجي للأنبوبة الخارجية تكسوه أيضا صفيحة
من القصدير متصلة بالسلك (ب) . يوصل السلكان (١ ، ب) بملف كهربائي
ويعمرر تيار بطيء من الأكسجين الجاف في الفراغ الحلقى بين الأنبوبتين حيث
يتعرض لتأثير التفريغ الكهربائي الصامت فيتحول جزء منه إلى أوزون ،
فيخرج من الجهاز غاز به نسبة من الأوزون تتراوح بين ٣ ، ٨ ٪ .



وفي جهاز (برودى - Brodie) أو (برتلوه - Berthelot) يستعاض عن
صفائح القصدير بمحلول من حامض الكبريتيك (شكل ١٤) .
وتكون كمية الأوزون المتكونة أكبر كلما كانت درجة الحرارة منخفضة
لأن التفاعل يسير في الاتجاه (→) في حرارة مرتفعة .



(شكل ١٤)

ومن وقت استعمال الأوزون بكثرة في الصناعة عملت أجهزة قوية
لتحضيره يستعمل فيها التيار الكهربائي المتغير alternative current

خواص الاوزون

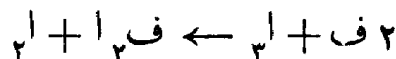
غاز يظهر عديم اللون على سمك ضعيف ، ولكنه يكون مائلاً للزرقة على سمك كبير ، ويظهر اللون الازرق بوضوح عند ضغط الغاز . وللأوزون رائحة قوية مميزة تشبه رائحة الفوسفور عندما يتأكسد في الهواء الرطب . كثافته ١,٦٥٨ ، يذوب في الماء بقلّة إنمّا بنسبة أكبر من الأكسجين ، يذوب في حامض الخليك الثلجي وفي رابع كلوريد الكربون بنسبة أكبر من ذوبانه في الماء ، وتكون محاليله زرقاء اللون . تمتص بعض الزيوت العطرية الاوزون كعطر التريبتين وزيت القرقة فتكتسب خواصه المؤكسدة . درجة غليانه - ١١٢,٤ ° ، وبتبريد السائل تتكون بلورات من الاوزون ذات لون بنفسجي مسود تنصهر على درجة - ٢٤٩,٠ ° .

يتحلل الاوزون تدريجياً على الحرارة الاعتيادية ، وتزداد سرعة التحلل بارتفاع الحرارة كما تزداد ايضاً في وجود الرطوبة أو أكاسيد النتروجين أو خامس أكسيد الفوسفور . ومن المواد التي تساعد على تحلل الاوزون بفعل الملامسة : الفضة ، والبلاتين ، والبلاديوم ، وأكاسيد المنجنيز ، والكوبلت والحديد ، والرصاص ، ومسحوق الزجاج .

والأوزون من أهم عوامل التأكسد المعروفة ، وخصوصاً في وجود الرطوبة . وبخلاف تفاعلات التأكسد المختلفة التي يمكن إحداثها بواسطة الأكسجين ، فإن الأوزون يؤكسد بعض المواد التي لا يؤثر فيها ذلك العنصر :-

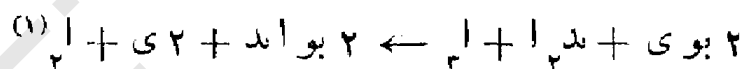
(١) يؤكسد الزئبق والفضة على الدرجة الاعتيادية .

لأكسدة الفضة بالأوزون يلزم ألا يكون سطح المعدن أملس تماماً ، فيحسن تسخينه ثم تعريضه وهو دافئ للأوزون .

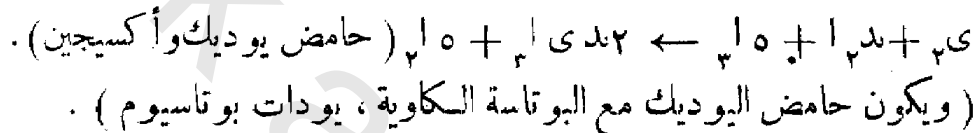


(وقد يحدث بعد ذلك : $\text{ف}_٢ + \text{ا} \rightarrow ٢\text{ف} + \text{ا}_٢$)

وجوده بواسطه



وإذا كانت كمية الأوزون كافية فيتم أكسدة اليود المتكون :-



(ج) يوكسد كبريتيد الأيدروجين وحامض الفوسفوروز وحامض الزرنيخوز إلى حامض كبريتيك ، وحامض فوسفوريك وحامض زرنيخيك .

(د) يوكسد الأمونيا فيكون معها نترت ونترات أمونيوم .

(هـ) تتأكسد المواد العضوية بسرعة عند معاملتها بالأوزون ، فيقتصر لون عباد الشمس والنيلة . ويتلف المطاط (ولذا لا تستعمل سدادات من المطاط في أجهزة الأوزون) .

[محلول الأوزون يحمر ورقة عباد الشمس الزرقاء ، ويظن أنه يتكون في المحلول حامض أوزونيك (H_2O_2)] .

• مزه الجزیئی :

الاوزون عبارة عن حالة تأصلية للأكسجين وعملت تجارب عديدة
لتعيين تكوين الاوزون (Sorel, Andrews & Tait, Fermi & Becquerel)
استنتج منها :-

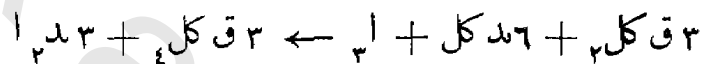
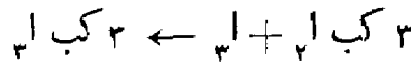
(١) يتبع تحول الأكسيجين إلى أوزون انكماش في الحجم .

(١) وتوجد مواد أخرى قادرة على أكسدة يوديد البوتاسيوم وهي : فوق
أكسيد الايدروجين ، الهالوجينات ، (ن_٢ أ) ، (ن أ) ، (ن_٢ ا)

(ب) يتبع تحلل الأوزون بالحرارة ازدياد في الحجم يساوى تماماً مقدار الانكماش الذى حدث عند تكوينه .

(ح) لا يشاهد في عمليات التأكسد التى تجرى بواسطة الأكسجين الأوزونى أى تغير في حجم الغاز .

بمراجعة تفاعلات التأكسد المختلفة بواسطة الأوزون يلاحظ أنه يتكون من التفاعل جزئى أكسجين من كل جزئى أوزون يستعمل . ما عدا في التفاعلين الآتين حيث يعمل جزئى الأوزون بأكمله في التأكسد :



(د) عند تحويل حجم (ع) من الأكسجين إلى أكسجين أوزونى ، يحدث انكماش في الحجم يساوى (ح) ، فيكون حجم الأكسجين الأوزونى (ع - ح) ؛ وبمعاملة هذا الغاز بزيت القرقة (مادة تمتص الأوزون) ، يقل حجم الأكسجين الأوزونى (ع - ٣ ح) .

فاعتبر بناء على ذلك أن جزئى الأوزون مكون من ثلاث ذرات أكسجين (١١) ، ذرة واحدة منها فعالة ؛ ولذلك لا يتغير الحجم الكلى للغاز بعد استعماله في التأكسد لانه يتكون جزئى أكسجين من كل جزئى أوزون بعد انفصال الذرة الفعالة التى تستعمل في التأكسد .

وأثبت (سوريه - Soret) بمقارنة سرعة انتشار الأوزون بسرعة انتشار بعض الغازات الأخرى ذات تركيب جزيئى وكثافة معلومين بأن كثافة الأوزون تساوى مرة ونصف الأكسجين ، فيكون جزئى الأوزون (١١) . وأثبت سوريه أيضاً أن نسبة سرعة انتشار غاز الأوزون إلى سرعة انتشار غاز الكلور = $\frac{1}{3}$.

ومن قانون (جراهام - Graham) لانتشار الغازات الذى يشير بأن سرعة انتشار الغازات تتناسب عكسياً مع الجذر التربيعى لكثافتها البخارية ، يتضح أن :

$$\frac{1}{\sqrt{\Delta \text{ الكلور}}} : \frac{1}{\sqrt{\Delta \text{ الأوزون}}} = \frac{6}{5}$$

حيث Δ رمز للكثافة البخارية

$$\frac{35,5}{\Delta \text{ الأوزون}} = \frac{6}{5} \therefore$$

$$\frac{35,5}{\Delta \text{ الأوزون}} = \frac{36}{25} \therefore$$

$$\therefore \text{الكثافة البخارية للأوزون} = \frac{25 \times 35,5}{36} = 24,6$$

$$\therefore \text{الوزن الجزيئي للأوزون} = 49,2$$

$$\therefore \text{عدد ذرات الأكسجين في جزيء أوزون} = \frac{49,2}{16} = 3$$

$\therefore$ الرمز الجزيئي للأوزون هو O_3

كشف :

يعرف الأوزون برائحته المميزة والتي تكون محسوسة عند ما لا تقل نسبته في الجو عن ١ : ٥٠٠٠٠٠ . وهو يزرق الورق المبلل بيوديد البوتاسيوم ثم بمحلول النشاء ؛ ويشترك الكلور وأكاسيد النتروجين معه في هذه الخاصة ، ولذا يعرض للغاز بعد ذلك ورقة مبللة بيوديد البوتاسيوم + محلول عباد الشمس الأحمر (أو فينول فثالين) ؛ فان الكلور وأكاسيد النتروجين لا تؤثر عليها بينما يتسكون مع الأوزون بوتاسة كاوية تزرق عباد الشمس (أو تحمر الفينول فثالين) يستعمل لكشف الأوزون أيضاً ورق مبلل بأول أكسيد التالسيوم فيصير لونه بني (ولكن الكلور والبروم وأكاسيد النتروجين تعمل مثله) .

استعماره

يستعمل الأوزون في تبييض ألياف النسيج وتبييض الشمع ، وفي تحضير بعض المركبات العضوية كأكسيد ، وعلى الأخص كمطهر للهواء (في الطرق تحت الأرض) وللنماء (يطهر بالأوزون حوالي ٢٤ مليون جالون ماء في باريس يومياً) .