

الباب الحادى عشر

مركبات الايدروجين مع الاكسيجين

الماء ، فوق اكسيد الايدروجين

يكون الايدروجين مع الاكسيجين مركبين : - الماء (بدم ١) ، وفوق أكسيد الايدروجين (بدم ٢) ؛ والماء هو المركب الوحيد الذى يمكن تكوينه باتحاد عناصره المباشر .

الماء

$$\text{بدم ١} = 18,016$$

تاريخ

كان الماء يعتبر عنصراً لغاية آخر القرن الثامن عشر وبين (كافنديش - Cavendish) (سنة ١٧٨١) أن احتراق الايدروجين فى الهواء يكون ماء ، ولكنه علل ذلك إلى وجود الماء أصلاً فى الايدروجين وفى الهواء ^(١) . وفى سنة ١٧٨٥ أثبت لافوازيير أن تكوين الماء هو نتيجة اتحاد الايدروجين بالأكسيجين ، ثم عملت تجارب عديدة لتعيين نسبتي الايدروجين والأكسيجين فيه .

المياه الطبيعية

إن أنقى المياه الطبيعية هو ماء المطر . يتكون ماء المطر من تكاثف (١) على اساس نظرية الفلوجستون السائدة فى ذلك الوقت ، وهى تشير بأن المواد القابلة للاحتراق تحتوى على الفلوجستون ، ويفقد الفلوجستون عند احتراقها ، وعند تحويل المادة بعد ذلك إلى المادة الأصلية يعود اليها الفلوجستون . وعليه يكون : -

$$\text{بدم ٢} = \begin{cases} \text{الهواء المشتعل} = \text{ماء} + \text{فلوجستون} \\ \text{الهواء اللافلوجستون} = \text{ماء} - \text{فلوجستون} \end{cases}$$

بخار الماء الموجود في الجو ، فلا يشوبه سوى قليل من الغازات المذابة ونادراً آثار من حامض النتريك أو نترات الأمونيوم عند نزول المطر في حدوث صاعقة .

تحتوى المياه التي تبقى مدة ملاصقة للأرض (مياه الينابيع ، والأنهار ، والآبار) على غازات ومواد صلبة مذابة ؛ فمن الغازات : - النتروجين ، والأكسجين ، وثاني أكسيد الكربون ؛ ومن المواد الصلبة : - كبريتات الكالسيوم ، كبريتات المغنسيوم ، وكلوريدى الصوديوم والمغنسيوم ، بيكربونات المغنسيوم ، وأملاح النشادر ، والسليكا (المذابة في وجود ثاني أكسيد الكربون) ، ومواد عضوية .

(قد يكون بالمياه المحتوية على مواد عضوية ، نترات ، ونترينات)

ويحتوى ماء البحر على ٣,٦ ٪ تقريباً من أملاح مختلفة أهمها كلوريد الصوديوم .

يمكن إثبات وجود غازات مذابة في الماء بملء دورق منه وسده بسدادة تمر منها أنبوبة توصيل مملوء بالماء يغمر طرفها تحت مخبر مملوء بالزئبق منعكس على حوض به زئبق . فعند تسخين الماء للغليان تتصاعد الغازات منه (يقل ذوبانها بارتفاع الحرارة) وتتجمع فوق الزئبق .

ويثبت وجود المواد الصلبة المذابة في الماء بتبخيره للجفاف ، فتبقى هذه المواد ، وتختلف كميتها باختلاف نوع الماء . ويعين نوع هذه المواد باختبارات ملائمة :-

- (١) يغلى الماء فإذا تعكر ، دل ذلك على وجود بيكربونات كالسيوم أو مغنسيوم حيث تتحلل هاتين المادتين إلى (ك_٢) + (كا_٢) أو (مغ ك_٢)
- (٢) تعرف الكبريتات بتكوين راسب مع كلوريد الباريوم ، عديم الذوبان في الأحماض .

(٣) تعرف الكلوريدات بتكوين راسب مع نترات الفضة لا يذوب في الاحماض و يذوب في الامونيا .

(٤) تعرف النترات والنترينات بمعاملة الماء ببضعة نقط من البوتاسة الكاوية (أو ص اند) ، ثم تبخيره للجفاف تقريباً ، ثم بإضافة حامض كبريتيك وكبريتات حديدوز يتلون المحلول بلون وردي أو بني .

(٥) يستعمل كاشف نسلر للكشف على الامونيا ، فيتكون راسب بني أو لون أصفر بحسب كمية الامونيا التي بالماء .

(٦) بمعاملة الماء ببضعة نقط من حامض الحليك ثم بأكسالات الامونيوم ، يتكون راسب أبيض إذا كان بالماء كالسيوم .

(٧) يرشح المحلول بعد ترسيب أكسالات الكالسيوم ويضاف اليه كلوريد الامونيوم ثم أيديروكسيد الامونيوم ، ثم فوسفات ثنائي الصوديوم ، فيتكون راسب أبيض متبلور من فوسفات الامونيوم والمغنسيوم إذا كان بالماء مغنسيوم .

(٨) تعرف المواد العضوية في الماء بتسخينه مع كمية قليلة من محلول مخفف من فوق منجنات البوتاسيوم مضافا اليه بضعة نقط من حامض الكبريتيك فيقصر لونه .

وتشمل المياه الطبيعية :

(١) المياه الحلوة وهي التي تكون نسبة المواد المذابة فيها قليلة بحيث لا تؤثر على طعمها . والمياه الحلوة إما أن تكون يسرة أو عسرة ، والاخيرة لا تكون رغوة مع الصابون .

(٢) المياه المعدنية، وهي التي يكون بها نسبة كبيرة من المواد المذابة تكسبها طعماً خاصاً ، ويكون لها في كثير من الاحوال خواص طبية .

تستعمل المياه الحلوة للشرب ، ويشترط أن تكون صافية ، موهوة ، عديمة الرائحة غير قابلة للتعفن ، لذيدة الطعم ، وأن تكون قابلة لإذابة الصابون .

يلزم أن يحتوى الماء القابل للشرب على ٣٠ - ٦٠ سم^٣ من غازات ثاني

أكسيد الكربون (٥٠ ٪) والاكسيجين والنروجين في اللتر . وتكون المياه الخالية من الغازات غير قابلة للهضم فيلزم تهويتها . ولا يكون طعم الماء مقبولا إلا إذا كان به نسبة بسيطة من الاملاح المذابة ؛ فيشترط في ماء الشرب أن يحتوى اللتر منه على ٠,١٥ - ٠,٦٠ جم من الاملاح : - بيكربونات كالسيوم (٥٠ ٪) ، أملاح صوديوم وبوتاسيوم . ويكون الماء المحتوى على أكثر من ٠,٢ جم كبريتات كالسيوم أو مغنسيوم غير صالح للشرب ، كما يتجنب شرب الماء إذا احتوى على نترات بوتاسيوم (أكثر من ٤ ملليجرامات في اللتر) أو أقل أثر من النترت ، وأما وجود المواد العضوية في الماء فيجعلها قابلة للتعفن ؛ وقد يوجد بالماء كائنات دنيئة (ميكروبات وبكتيريا) تنشأ عنها أمراض مختلفة فيكشف عنها بالميكروسكوب . ويتخلص من الميكروبات الموجودة بالماء بترشيحه عادة بواسطة مرشحات خزفية . وأحيانا بغليانه (ثم تهويته) .

ويجب ضمانا لتنقية الماء - وخاصة الآتى من مصادر ملوثة - تعقيمه بالكلور . ويكفى عادة للتنقية ٣ أجزاء من الكلور لكل مليون جزء من الماء لقتل جميع البكتيريا في مدة قصيرة .

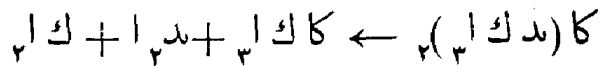
وللمحافظة على نقاوة الماء يجب عمل :

- (١) اختبار دورى لمصدر الماء
 - (٢) اختبار بكتيريولوجى للبكتيريا المسببة للأمراض
 - (٣) اختبار كيميائى للمواد العضوية النتروجينية التى تتغذى عليها البكتيريا (الالبومينات وغيرها) .
- ووجود الامونيا ونترات ونترت الامونيوم فى الماء يجعله عرضة للاشتباه .

الماء العسر

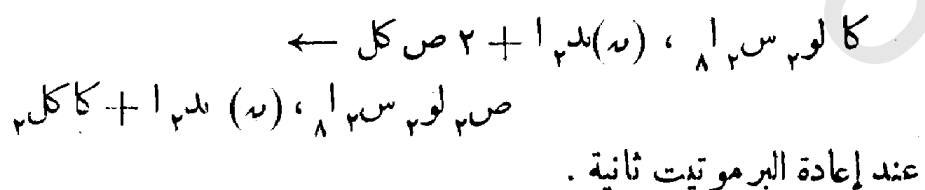
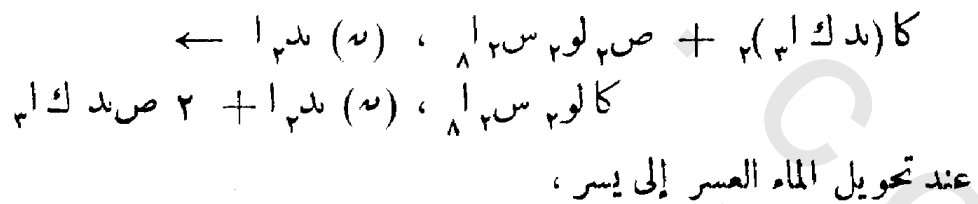
إذا احتوى الماء على نسبة مرتفعة من بيكربونات الكالسيوم أو

بيكربونات المغنسيوم فيسمى بالماء العسر ، ويعتبر عسر الماء في هذه الحالة مؤقتاً لأنه يزول بالغليان : -

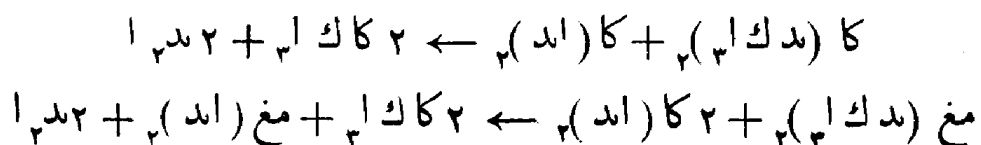


وتستعمل الآن في الصناعة طريقة البرموتيت permutit (أو تبادل القاعدة) بكثرة لإزالة عسر الماء وفيها يمرر الماء خلال طبقة من مسحوق زيوليت zeolite صناعي أو طبيعي (يسمى تجارياً بالبرموتيت) ويحضر من صهر مزيج من رمل الكوارتز وطين صيني ورمد صودي . تتفاعل أملاح الكالسيوم والمغنسيوم الموجودة في الماء مع الزيوليت مكونة زيوليت كالسيوم أو مغنسيوم عديم الذوبان وملح صوديوم ذائب . ويزال بهذه الطريقة كلا العسرين وأملاح الحديد والمغنسيوم . يمرر محلول كلوريد صوديوم مركز خلال زيوليت الكالسيوم والمغنسيوم الذي تكون فيتحول إلى زيوليت صوديوم ثانية .

ويمكن تمثيل التفاعلات بالمعادلات :

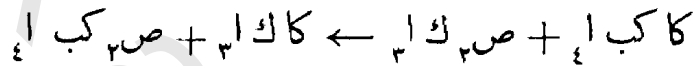


ويمكن إزالة عسر الماء المؤقت أيضاً بمعاملته بالكمية المناسبة تماماً من ماء أولين الجير : -



(مع ملاحظة أن يستعمل ليكربونات المغنسيوم ضعف كمية أيديروكسيد الكالسيوم) .

وإذا احتوى الماء على كلوريدات أو كبريتات الكالسيوم أو المغنسيوم فيكون في هذه الحالة ذا عسر دائم . ويمكن إزالة عسر الماء الدائم بمعاملته بكاربونات الصوديوم (أو بالرماد الصودي وهو مخلوط من كربونات وأيديروكسيد الصوديوم) : -



وقد يكون بالماء ذى العسر الدائم بيكربونات كالسيوم أو مغنسيوم أيضاً (عسر مؤقت) ، وفي هذه الحالة يمكن معاملة بالرماد الصودي لإزالة العسر المؤقت أيضاً : -



لا يصلح الماء المعالج لإزالة عسره الدائم للشرب .

وأما المياه المعدنية فتختلف المواد المذابة فيها تبعاً لأصلها ؛ وقد تنبع من الأرض باردة أو ساخنة ، وكثير منها يكون ذا خواص طبية مفيدة . وتشمل المياه المعدنية : -

(١) المياه الغازية - وهي غنية في ثاني أكسيد الكربون (٣٠٠ - ١٠٠٠

سم^٣ في اللتر) مثل مياه St. Galmier , Seltzer

(٢) المياه القلوية - بها بيكربونات صوديوم مثل ماء Vichy

(٣) المياه الكبريتية - ذات رائحة كبريتيد الأيدروجين - وبها

كبريتيد أيديروجين وكبريتيدات المعادن القلوية (أو الكالسيوم) كما في ماء حلوان و Harrogate, Barréges - يرسب منها الكبريت بتعريضها للهواء

(٤) المياه الحديدية - بها بيكربونات الحديدوز كما في ماء Spa - يرسب

منها أيديروكسيد الحديدك بتعريضها للهواء

(٥) المياه المالحة — ذات أنواع عديدة ، فيكون بها كبريتات وكلوريد صوديوم (ماء Karlisbad , Marienbad) أو كبريتات مغنسيوم (ماء Sedlitz, Epon) وتحتوى بعض المياه المعدنية على سليكا مذابة وسليكات المعادن القلوية ، ويوجدات الحـ.

تقطير الماء

يتخلص من جميع الشوائب التى يحملها الماء بالتقطير ؛ يجرى التقطير عادة فى قزان من النحاس ذى غطاء محكم متصل بأنبوبة منحنية موصلة بمكثف حلزوني . ويكون الجزء الأول الناتج من التقطير محتوياً على المواد القابلة للتطاير كثاني أكسيد الكربون والأمونيا ؛ ويوقف التقطير عند ما يتبقى بالقزان نحو ثلثه من الماء (عند ما يتركز محلول كلوريد المغنسيوم ينشأ عنه بالتسخين كمية من حامض الأيدروكلوريك)

يتحصل على الماء النقي تماماً بإعادة تقطيره مرة ثانية بعد إضافة كمية من محلول قلوى من فوق منجنات البوتاسيوم اليه (لحجز الأحماض وإعدام المواد العضوية) ثم يعاد تقطيره مرة ثالثة بعد إضافة كمية قليلة من كبريتات البوتاسيوم الحامضية (لحجز الشادر) Stas — ويحسن إجراء التقطير تحت ضغط منخفض فتكون درجة الغليان منخفضة .

خواصه الطبيعية

سائل عديم اللون والطعم والرائحة ، ويكون أزرق اللون إذا شوهد تحت سمك كبير . قابليته للضغط ضئيلة فلا ينكمش إلا بنسبة ١ : ٢٠٠٠٠ كلما ازداد الضغط بجو واحد . ينكمش الماء بارتفاع درجة حرارته من درجة صفر إلى درجة ٣,٩٨ ° ، وإذا ارتفعت الحرارة عن ذلك يبدأ فى التمدد ؛ فتبلغ كثافته نهايتها العظمى فى درجة ٣,٩٨ ° ، ويكون حجم كيلو جرام واحد من الماء فى درجة ٤ ° يساوى ١,٠٠٠,٦٢٨ سنتيمتر مكعباً وتكون كثافة الماء :-

١	في درجة	°٤
٠,٩٩٩٣	°٥ —	
٠,٩٥٨٤	°١٠٠	

وتكون كمية الحرارة اللازمة لرفع حرارة جرام واحد من الماء درجة واحدة (من °١٤,٥ إلى °١٥,٥) تساوى سعراً صغيراً .

اعتبرت درجة تجمد الماء تحت الضغط الجوى قياساً لصفر مقياس الحرارة (السنتيجراد) ، وقد يكون الماء سائلاً في حالة أزان غير ثابت تحت هذه الدرجة . يصحب تجمد الماء تمدد في حجمه فتقل كثافته ولذا يطفو الثلج على الماء وكثافة الثلج ٠,٩١٦٨ على درجة صفر .

واعتبرت درجة غليان الماء تحت الضغط الجوى قياساً لدرجة °١٠٠ (سنتيجراد)

التزهيد والتجميد

تكون بعض الأملاح بلورات يكون بها نسبة ثابتة من الماء ، تسمى بماء تبلور مثل : — (نح ك ب ا ، د ب ا) . فاذا وضعت البلورات الزرقاء من هذا الملح في مجفف (على حامض الكبريتيك المركز) ، تفقد جزءاً من ماء التبلور وتتحول إلى مسحوق أبيض اللون تقريباً (نح ك ب ا ، د ب ا) ؛ وتعرض هذا الملح للجو الرطب أو بتنديته بالماء يزرق لونه ثانية . وتفقد بلورات بعض الأملاح الإيدراتية (المحتوية على ماء التبلور) ماء تبلورها أو جزءاً منه بمجرد تعرضها للجو وتسقط على هيئة مساحيق ؛ فتسمى هذه الخاصة بالتزهيد .

تزهيد البلورات عند ما يكون الضغط البخارى فوق الملح أكبر من ضغط بخار الماء في الجو . وفي الحالة العكسية قد يمتص الملح رطوبة من الجو كما يحدث بتعرض (كا كل ٢ ، ٢ د ب ا) ذى الضغط البخارى الضعيف للجو فيتحول إلى (كا كل ٢ ، ٦ د ب ا) ، ولذا يستعمل الأول لتجفيف الغازات .

والتميع هو امتصاص الأملاح الرطوبة لدرجة أن تصبح سائلة تماماً، ومن الأملاح المتميعة كلوريد الكالسيوم وكربونات البوتاسيوم، والأملاح المتميعة تذوب بنسبة كبيرة في الماء .

وبين الجدول الآتي هاتين الظاهرتين مع إعتبار أن ضغط بخار الماء الجزئي في الجو هو في حدود ١٠ مم من الزئبق ومن النادر أن يزيد على ١٥ مم .
ضغوط الإيدرات البخارية

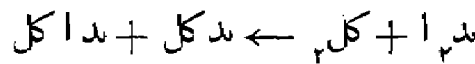
الملح	الضغط البخاري بالمليمتر	الخاصية
كاكل _٢ ، ٦ د _٢ أ	٣,٢	تميع
ح كل _٢ ، ٦ د _٢ أ	٦, -	تميع
ص _٢ كب أ ، ١٠ د _٢ أ	٢٧,٨	تزهـر
ص _٢ ك أ ، ١٠ د _٢ أ	٢٤,٢	تزهـر

فرواصد الكيمياء:

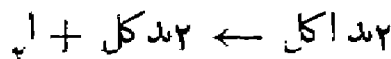
لا تتفاعل اللافلزات مع الماء ما عدا الفلور والكلور والكربون والسليكون ؛ ويكون تفاعل الفلور شديداً حتى في الظلام :-



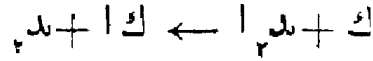
وإذا أمر الكلور في الماء فإنه يذوب فيه (ماء الكلور) وبمضي الزمن يتفاعل معه بتكوين حامض أيديروكلوريك وحامض تحت كلوروز :-



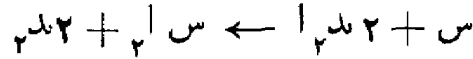
وإذا كان المحلول معرضاً لضوء الشمس فإن حامض تحت الكلوروز يتحلل بحيث يكون ناتج التفاعل النهائي حامض أيديروكلوريك وأكسجين :-



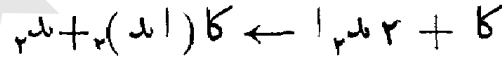
وبإمرار بخار الماء على الكربون المسخن للاهمرار يتحلل البخار ويتكون الغاز المائي :-



ويحدث مثل هذا التفاعل مع السليكون ولكنه يكون بطيئاً :-



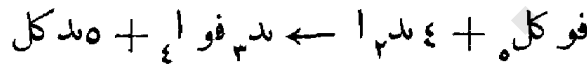
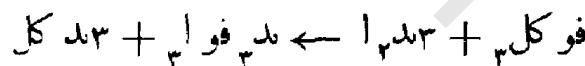
وأما الفلزات، فإن المعادن القلوية ومعادن الأرض القلوية تحلل الماء في الحرارة الاعتيادية بتكوين أيروكسيد وأيدروجين :-



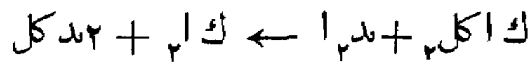
ويكون تأثير المغنسيوم ضعيفاً جداً في الماء البارد ولكنه يحلله بالتسخين؛ ويحلل المغنسيوم والخصيص والحديد بخار الماء بسهولة .

وأما النحاس والزنك والمعادن النفيسة فلا تأثير لها على الماء .

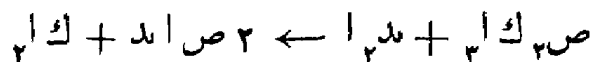
ومن التفاعلات الهامة للبناء تأثيره في بعض المركبات حيث يحدث انحلالاً فيها ، وتسمى مثل هذه التفاعلات بالتحليل المائي hydrolysis ؛ ومن أمثلتها تأثيره في كلوريدات الفوسفور :-



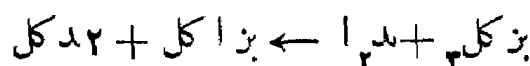
وفي كلوريد الكربونيل (الفوسجين) :-



ويحدث التحليل المائي أيضاً في الأملاح التي تكون مكونة من حامض وقاعدة مختلفين في القوة (حامض قوى وقاعدة ضعيفة أو العكس) :-



وقد يتكون ملح قاعدي في بعض حالات التحليل المائي للأملاح كما في كلوريد البزموت :-



المواد

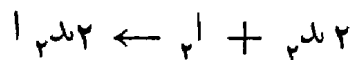
ينحل الماء إلى عناصره على حرارة مرتفعة وتكون نسبة الانحلال محسوسة ابتداء من درجة ١١٠٠°
ينحل الماء أيضاً تحت تأثير الأشعة فوق البنفسجية وأشعة الفاء للرايوم.

تركيبه

(١) تركيبه بالحجم

عملت تجارب عديدة لتحديد تركيب الماء بالحجم ، وكانت نتائج (كافنديش - Cavendish) بد : ١ = ٢٠١ : ١٠٠ (سنة ١٧٨١) ، ونتائج (جاى - لوساك وهنبولدت - Gay-Lussac & Humboldt) ١٩٩,٨٩ : ١٠٠ (سنة ١٨٠٥) ؛ ونتائج (بنسن - Bunsen) ٢ : ١ وتنسب أحدث وأدق النتائج إلى (بورت وادجار - Burt&Edgar) (سنة ١٩١٥) وهى : ٢٨٥,٢٠٠ : ١٠٠ .

يمكن تحديد تركيب الماء بالحجم بواسطة الأديومتر eudiometer ؛ يملأ الجهاز بالزئبق ويدخل فى الأنبوبة أكسجين نقي وجاف ويقرأ حجمه بالضغط ، ويحتسب هذا الحجم فى معدل الضغط والحرارة. ثم يدخل كمية من الأيدروجين توازى تقريباً خمسة أضعاف حجم الأكسجين ويقرأ الحجم الكلى، ويحتسب فى معدل الضغط والحرارة ، ويستنتج حجم الأيدروجين بالضغط . (يلزم ألا يشغل مخلوط الغازين أكثر من ثلث الأنبوبة) ويحدث شرر كهربائى فى الأديومتر يتفاعل الغازان ويتكون ماء :



وبعد تبريد الجهاز يقرأ حجم الأيدروجين المتبقى ، ويحتسب فى معدل الضغط والحرارة . فيوجد أن نسبتي الأيدروجين والأكسجين اللذين قد اتحدا لتكوين الماء تساوى ٢ : ١ تقريباً .

(ب) تركيبة بالوزن

عين (برزليوس ودولونج) (سنة ١٨٢٠) تركيب الماء بالوزن بتمرير الأيدروجين على أكسيد النحاس المسخن . واستنتج من وزن الماء المتكون ومن الفرق في وزن أكسيد النحاس قبل التجربة وبعدها نسبة الأيدروجين للأكسجين في الماء . وأعاد هذه التجارب « دوماس » بدقة واحتياطات خاصة .

عين « دوماس » (سنة ١٨٤٢) تركيب الماء بالوزن بدقة (شكل ١٥) فحضر الأيدروجين بمعاملة الحارصين بحامض الكبريتيك ونقى الغاز الناتج بتمريره في سبعة أنابيب على شكل (U) بها :-

- (١) محلول نترات الرصاص لحجز كبريتيد الأيدروجين .
- (٢) محلول كبريتات الفضة لحجز الأيدروجين المزنخ .
- (٣) و (٤) و (٥) بوتاسية كاوية لحجز الأبخرة الحامضية .
- (٦) و (٧) حامض كبريتيك مبرد في الثلج أو خامس أكسيد الفوسفور لتجفيف الغاز .

ومرر الغاز النقي الناتج على كمية من أكسيد النحاس موضوعة في فقاعة كبيرة من الزجاج ذات رقبة طويلة ، سبق وزنها بعد تفريغ الهواء منها ؛ واستمر في تمرير الأيدروجين على أكسيد النحاس المسخن لمدة ١٠ - ١٢ ساعة ، ثم جمع الماء المتكون في فقاعة صغيرة ذات رقبة بها كلوريد الكالسيوم متصلة بأربعة أنابيب تجفيف مملوءة بحامض الكبريتيك (على حجر الخفاف) أو خامس أكسيد الفوسفور . (تتصل الأنبوبة الأخيرة بوعاء مملوء بحامض الكبريتيك لتساعد الأيدروجين الزائد) . وبعد انتهاء التجربة ، ترك الجهاز ليبرد مع استمرار تمرير تيار الأيدروجين ، ثم مرر تيار من الهواء في الجهاز ووزن فقاعة النحاس بعد تفريغها من الهواء ، ووزن أيضاً أنابيب امتصاص الماء . فكانت نسبة الأكسجين للأيدروجين المستنتجة من ١٩ تجربة :-

$$١٠٠ : ٧,٩٨ \text{ أو } ١١,١٣٦ : ٨٨,٨٦٤ \%$$

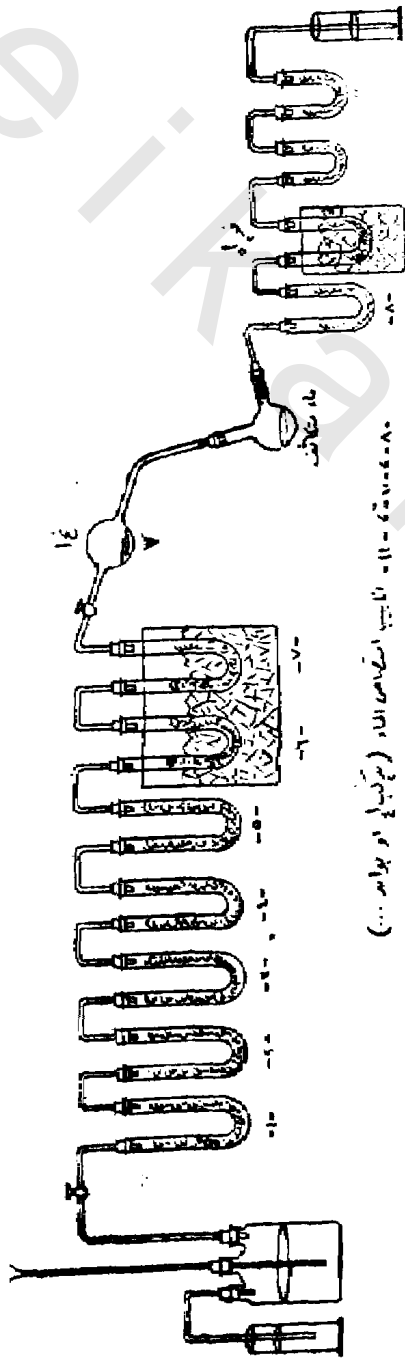
ولم تسلم طريقة دو ماس من بعض الخطأ إذ أن الأيدروجين أثناء مروره في حامض الكبريتيك كان يحمل معه كمية صغيرة من الأكسجين الموجود على حالة ذوبان في الحامض .
فأعيدت التقديرات بمعرفة الكيميائي الأمريكي (مورلي - Morley) (سنة ١٨٩٥) الذي وجد النسبة الآتية :-

أكسجين : أيدروجين = ١٧,٩٣٩٦

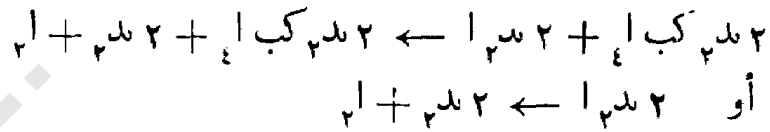
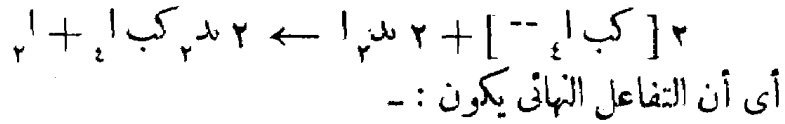
التحليل الكهربائي للماء

يوصل الماء التيار الكهربائي عندما تذاب فيه أحماض أو قواعد أو أملاح ، والمادة المذابة هي التي تتحلل أثناء مرور التيار إلى أيوناتها ، ولكن في كثير من الأحوال تتكون تلك المادة ثابته في المحلول من تأثير الماء على الأيونات ؛ ويكون ناتج تمرير التيار تحليل الماء إلى عناصره فعند تحليل ماء محتو على كمية من حامض الكبريتيك تحللاً كهربائياً ينحلل الحامض :

[بدم كب ا ← بدم (القطب السالب) + كب ا -- (القطب الموجب) .



[ويتفاعل أيون (كـ بـ) مع الماء]



الماء كعامل مهم:

ظهر من تجارب عملت فى النصف الثانى من القرن الثامن عشر بأن سرعة بعض التفاعلات الكيميائية تزداد فى وجود الماء . وفى عام ١٨٨٠ لاحظ (ديكسون - Dixon) أنه لم تحدث فرقة عند أمرار شرارة كهربائية فى مزيج من أول أكسيد كربون وأكسجين جففا فوق حامض كبريتيك مدة طويلة ، بينما حدثت الفرقة فى وجود آثار ضئيلة جداً من الماء .

وبينت التجارب التى قام بها (هـ . بيكر - H. Baker) أن للجفاف الشديد تأثير ظاهر على الخواص الطبيعية للمواد . كما أوضحت أن الجفاف التام للمواد ليس سهلاً وخاصة أن أسطح الأوعية الزجاجية التى تعمل فيها التجارب تحفظ آثاراً ضئيلة من الماء ، ويجب للتخلص من هذه الآثار تسخينها فى تيار هواء جاف تماماً . ويتطلب التجفيف الشديد للحصول على نتائج (بيكر) وضع الغازات أو السوائل (المراد تجفيفها) مع خامس أكسيد الفوسفور فى أنابيب مغلقة لبضعة أشهر أو سنين .

ومن التفاعلات التى قلت سرعتها كثيراً وقت تفاعلها بالتجفيف التام :

(١) اتحاد الكربون مع الأكسجين بالتسخين ، (٢) عدم اتحاد الأمونيا مع كلوريد الأيدروجين عند مزجهما ، (٣) يمكن تقطير الكبريت والفوسفور فى أكسجين تام الجفاف ، (٤) عند مزج الأيدروجين والكلور أو الأيدروجين والأكسجين لا تحدث فرقة فى حالة الجفاف التام .

أظهر (بيكر) أنه عند أمرار شرارة كهربائية فى مزيج من أيدروجين

وأكسيجين جافين تماماً يتم الاتحاد لحد محدود بدون فرقة ، وترى جوانب الأنوبة بعد تمرير الشرارة الكهربية منددة بالماء . ويظن أن الماء المتسكون يكون نقياً جداً لدرجة أنه لا يعمل كعامل ملامسة .

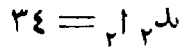
وبين (بيكر) أن ملح كلوريد الأمونيوم الذي ينحل عند تسخينه يتبخر بدون انحلال إذا جفف تجفيفاً شديداً . وأوضح كل من (روديبوش - Rodebusch) و (ميشاليك - Michalek) سنة ١٩٢٩ أن ما حصل عليه (بيكر) راجع إلى خطأ في تقدير الكثافة .

ووجد (بيكر) بالنسبة لتأثير الرطوبة على الخواص الطبيعية للمواد أن كثيراً من السوائل قل ضغطها البخارى بعد تجفيفها عدة سنوات مع خامس أكسيد الفوسفور ، بينما ارتفعت درجة غليانها وزاد جاذبها السطحي . كما ارتفعت درجة أنصهار بعض المواد الصلبة مثل اليود والكبريت .

واعترضت بعض الأوساط العلمية على هذه النتائج ولا يزال الموضوع تحت البحث ، ولكن من الضروري الآن قبول صحة تجارب (بيكر) ولو أنه ليس من السهل تفسير نتائجها .



فوق اكسيد الايدروجين



تاريخه

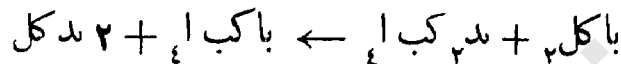
اكتشفه (تينار - Thenard) سنة ١٨١٨

مضمره

(١) تستعمل طريقة تينار لتحضير فوق اكسيد الايدروجين المركز ، وذلك بمعاملة فوق اكسيد الباريوم بحامض الايدروكلوريك :-



فيوضع حامض الايدروكلوريك المخفف في كأس ويحاط بالثلج لتبريده ، ثم يصب فيه بالتدريج مع استمرار التحريك مسنجلب من فوق أكسيد الباريوم في الماء حتى يصير المحلول ضعيف الحموضة . ويكون فوق اكسيد الايدروجين المتحصل عليه بهذه الطريقة مخففاً جداً ، فيعامل المحلول بحامض الكبريتيك المركز نقطة فنقطة مع مراعاة عدم ارتفاع الحرارة :-



فترسب كبريتات الباريوم ويتكون حامض الايدروكلوريك ثانية ، فيعامل بكمية جديدة من فوق اكسيد الباريوم ؛ وتعاد هذه العملية جملة مرات (١٠ مرات) بعد فصل كبريتات الباريوم من آن لآخر . ويتحصل هكذا على محلول مركز من فوق اكسيد الايدروجين (٣٠ حجماً) .

ويكون محلول فوق اكسيد الايدروجين المتكون غير نقي إذ أنه يحتوي

على شوائب من كلوريدات السليكون ، والالومنيوم ، والحديد ، والمنجنيز ، ... الخ . الناتجة من أكسيد الباريوم ، فيعامل بماء البارييت (محلول أيدروكسيد الباريوم) حتى يصير تأثيره قلوباً خفيفاً ويرشح ثم يضاف اليه بضعة نقط من حامض الايدروكلوريك لجمعه حامضياً . وللتخلص من كلوريد الباريوم

الذى يوجد بالمحلول ؛ يعامل بكبريتات الفضة فيتكون كبريتات الباريوم وكلوريد الفضة وكلاهما عديم الذوبان ، يفصلان بالترشيح .

ويركز محلول فوق أكسيد الأيدروجين بعد تنقيته بوضعه في حيز مفرغ من الهواء ؛ بجانب جفنة مملوءة بحامض الكبريتيك المركز (أو بتقطير تحت ضغط منخفض) .

لا يستعمل حامض الكبريتيك في تحضير فوق أكسيد الأيدروجين لأنه يكون حول حبيبات فوق أكسيد الباريوم طبقة عديمة الذوبان من كبريتات الباريوم ، ويمكن استعماله بمزجه مع كمية من حامض الأيدروكلوريك .

(ب) يحضر في الصناعة بمعاملة فوق أكسيد الباريوم بحامض يكون معه ملحاً عديم الذوبان ، ويستعمل في العادة حامض الأيدروفلوريك أو الفوسفوريك . يفصل فلوريد أو فوسفات الباريوم بالترشيح ، ويمكن الحصول على الحامض ثمانية من هذين الملحين بمعاملة ما بحامض الكبريتيك .

(ج) يتكون فوق أكسيد الأيدروجين أيضاً بمعاملة فوق أكسيد الصوديوم بحامض الكبريتيك :-



وتتكون كمية قليلة من فوق أكسيد الأيدروجين أثناء تأكسد الفوسفور تأكسداً بطيئاً ، وتأكسد المعادن بواسطة الأكسجين مع وجود الرطوبة .

مواصفـة

سائل عديم اللون ، ذو طعم غير مقبول ورائحة ضعيفة تشبه قليلاً رائحة حامض النتريك (يكون فوق أكسيد الأيدروجين النقي تماماً عديم الرائحة) ، شرابى القوام عندما يكون مركزاً جداً . لا يسهل تركيزه كثيراً فإنه يبدأ بالتحلل ، وقد تمكن تينار من الحصول على سائل يكون ٧٥ ٪ حجماً من الأكسجين ، وكانت كثافته في درجة صفر ١.٤٥٢ . يزداد ثبات محاليل فوق

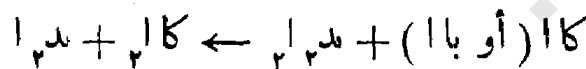
أكسيد الأيدروجين بإضافة كمية قليلة من الحامض إليها . يغلي على درجة $84^{\circ} - 85^{\circ}$ تحت ضغط ٦٨ ملليمترًا ، وإذا سخن تحت الضغط الجوى فإنه يغلي على درجة 151° ولكن ينفجر بشدة . تأثيره حامضى على ورق عباد الشمس ولكنه محاليله المخففة تكون متعادلة . يتحلل بملامسة سطح خشن :-



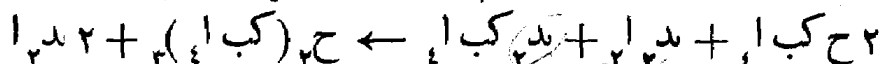
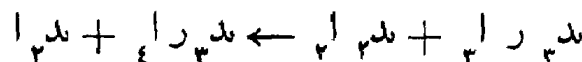
فيحفظ فى زجاجات ناعمة بعيداً عن الضوء ، ويتحلل أيضاً بملامسة بعض المعادن التى تكون على حالة جزيئات دقيقة كالذهب والفضة والبلاتين وقد يحدث من تأثيرها فرقة ، وهو يتحلل أيضاً فى وسط قلوئى .

عمل فوق أكسيد الأيدروجين كمؤكسد :-

يؤثر فوق أكسيد الأيدروجين على بعض العناصر كالزئبق فيؤكسده إلى حامض زرنيخيك . وجميع الفلزات التى تحلل الماء على الدرجة الاعتيادية تحلل فوق أكسيد الأيدروجين أيضاً ، كالصوديوم والبوتاسيوم . ويؤكسد فوق أكسيد الأيدروجين أكاسيد بعض المعادن فيحولها إلى فوق أكسيد :-



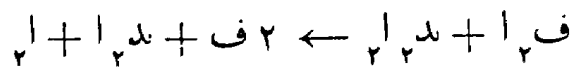
يتكون مع أكسيد الباريوم ، فوق أكسيد الباريوم الأيدراتى (با ٨ ، ٨) ومن أمثلة التأكسد بواسطة فوق أكسيد الأيدروجين أيضاً :-



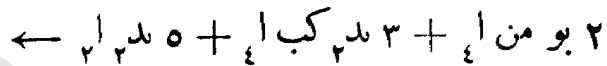
ينسب فعل فوق أكسيد الأيدروجين المؤكسد إلى سهولة فصل ذرة أكسجين منه لأنها على حالة غير ثابتة :-

عمل فوق أكسيد الأيدروجين كمنزل

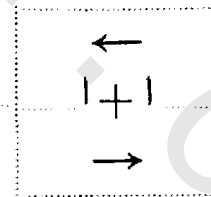
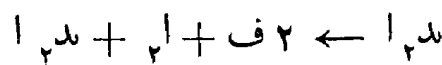
يختزل محلول فوق أكسيد الأيدروجين بعض المركبات السهلة الاختزال
كأكسيد الفضة :-



ويختزل محلول فوق منجنات البوتاسيوم المحمض بحامض الكبريتيك
فيقصر لونه :



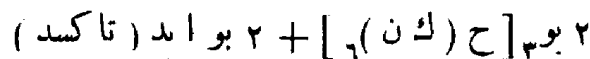
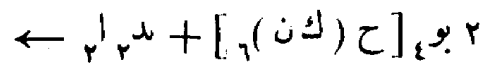
كذلك صا بر + $H_2O \leftarrow$ ص بر + H_2O (وكذا مع صا كل) ^(١)
ينسب فعل فوق أكسيد الأيدروجين المختزل إلى أن إحدى ذرتي
الأكسجين في جزيئه تنفصل بسهولة لعدم ثباتها ، فإذا عومل بمركب يكون به
أيضاً ذرة أكسجين سهلة الفصل ، تتحد ذرتا الأكسجين ببعضهما وتكون
غازاً بينما يختزل المركب ويتحول فوق أكسيد الأيدروجين إلى ماء .



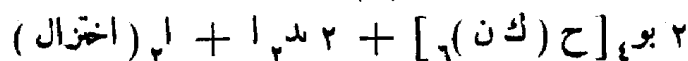
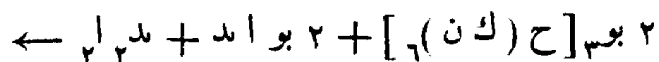
(١) اكتشف (برودي - Brodie) حالة مهمة في العمل المؤكسد والمختزل

لـفوق أكسيد الأيدروجين

في محلول حامضي :-

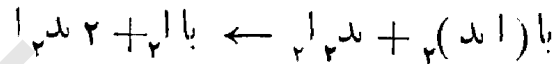


في محلول قلوي :-



عمل فوق أكسيد الأيدروجين كفوق مؤكسد

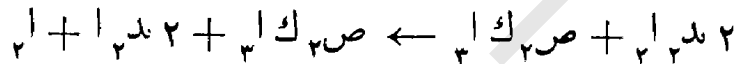
عند معالجة أيدروكسيدات القلويات أو القلويات الأرضية بفوق أكسيد الأيدروجين يتكون فوق الأكسيد المقابل . فيكون مثلاً مع أيدروكسيد الباريوم :



وأشار (و . سبرنج - W. Spring) عام ١٨٩٥ بأن فوق أكسيد الأيدروجين يسلك في هذه التفاعلات سلوك الأحماض . وتأكيذاً لذلك إذا أضيف ملح كربونات الصوديوم إلى فوق أكسيد الأيدروجين يتكون فوق أكسيد الصوديوم ويتصاعد ثاني أكسيد الكربون :

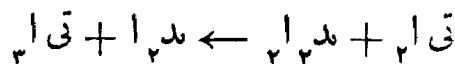


أما إذا أضيف فوق أكسيد الأيدروجين إلى محلول كربونات الصوديوم يتصاعد الأكسجين :



فتعمل كربونات الصوديوم في الحالة الأخيرة كعامل ملامسة . وليس من المألوف وجود تفاعلات يختلف سيرها باختلاف الطريقة التي تمزج بها المواد الداخلة في التفاعل .

ويعطى فوق أكسيد الأيدروجين مع أملاح التتانيوم لونا أصفر برتقالى يظن أنه يعزى إلى تكوين حامض فوق التتانيك :



ويتوقف اللون على كمية التتانيوم الموجودة ولذا يستعمل هذا التفاعل في تقدير كمية التتانيوم في المواد المختلفة .

ويستعمل هذا التفاعل أيضاً في الكشف عن فوق أكسيد الأيدروجين ويقال أن الجزء الواحد من التتانيوم في ١٨٠٠ جزء من الماء يعطى لونا أصفر

غامق ، ويعطى الجزء الواحد في ١٨٠٠٠٠ جزء من الماء لونا أصفر خفيف . وتعطى أملاح الفاناديوم والسيريوم لونا أحمر طوبى وأملاح اليورانيوم لونا مزرقا ولكن هذه التفاعلات ليست حساسة بالدرجة التي عليها التفاعلات مع أملاح التتانيوم .

ويكون فوق أكسيد الأيدروجين مع حامض الكروميك (بدم كرا) محلولاً أزرق يبتدىء في التحلل مباشرة معطياً أكسجيناً . والمركب الناتج هو فوق أكسيد الكروميك (كرا) وهو أكثر ذوباناً في الأثير منه في الماء ، بدرجة أنه إذا رج مزيج من حامض الكروميك وفوق أكسيد الأيدروجين في أنبوبة اختبار مع الأثير يطفو محلول فوق الأكسيد الأثيرى الأزرق على سطح طبقة الماء . ويتحلل المركب عند تبخير الأثير . ويستعمل هذا التفاعل للكشف عن الكرومات ، ويقال أن هذه الطريقة تبين جزء من فوق أكسيد الأيدروجين في ٨٠٠٠٠ جزء من الماء .

كشف

(أ) بمعاملته بمحلول من يوديد البوتاسيوم ، ينفرد اليود فيزرق ورق النشاء :



وهو اختبار حساس جداً إلا أنه يحدث ببطء ، ويمكن إسناعه بإضافة كمية قليلة من كبريتات الحديدوز . ويشترك مع فوق أكسيد الأيدروجين في هذا الاختبار : الأوزون والنترات .

(ب) يعامل محلول مخفف من فوق أكسيد الأيدروجين بمحلول من بيكرومات البوتاسيوم المحمض بحامض الكبريتيك (تكوين حامض كروميك) ثم تضاف كمية من الأثير ويرج المحلول بسرعة ، فيتكون فوق أكسيد الكروميك ويزوب هذا في الأثير الذى يتجمع في الطبقة العليا ويكسبه لونا أزرق .

استعمال

يستعمل فوق أكسيد الأيدروجين في عمليات التبييض في الصناعة ،
كتبييض العاج والعظم والصوف والحريز والريش والأسفنج الخ. ويستعمل
لإزالة زيادة الكلور من المواد التي تبيض به :-



وهو عامل مطهر قوى ، ويستعمل أيضاً في إزالة لون الشعر .

والمواد التي تظلي بدهان يدخل في تركيبه الرصاص الأبيض تسود من فعل
غاز كبريتيد الأيدروجين لتكوين كبريتيد الرصاص ، فتعامل بفوق أكسيد
الأيدروجين لإعادة لونها ، وذلك لتأكسد الكبريتيد إلى كبريتات رصاص
أبيض اللون .

يباع فوق أكسيد الأيدروجين في تركيز ٣ ٪ عادة ويسمى ذا قوة عشرة
أحجام أى أن الحجم الواحد منه ينتج عشرة أحجام أكسجين . وأما المحلول
المركز فيكون ذا ١٠٠ حجم (٣٠ ٪) ويوضع في زجاجات مغطاة بالبرافين

