الباب السابع عشر

النتروجين ومركباته

النتروجين

$ن_{٢} = ٢٨,٠٢$

تاريخه

وجد (روثرفورد - Rutherford) سنة ١٧٧٢ أنه بترك الفيران تعيش فى حيز مقفل (تحت ناقوس) ، ثم غسل الغاز المتبقى بالبوتاسة الكاوية (لامتصاص ثانى أكسيد الكربون) يتبقى غاز غير صالح للاحتراق وتحصل (بريستلى) على نفس الغاز باحراق الفحم فى حيز مقفل من الهواء ثم امتصاص ثانى اكسيد الكربون بواسطة قلوى . وبين (شيل) سنة ١٧٧٢ أن الهواء مكون من مخلوط من غازين ، أحدهما (الهواء النارى) وهو الذى يصلح للاحتراق والتنفس ، والآخر (الهواء المتعادل - Foul air) . وفى سنة ١٧٧٥ إلى ١٧٧٦ بين (لا فوازيه) أن النتروجين عنصر ، وهو الذى درس خواصه وأعطاه اسمه .

تحضيره

يحضر النتروجين من الهواء الجوى بفصل الاكسيجين منه بطرق مختلفة ، والنتروجين المحضر من الهواء الجوى لا يكون نقيا بل تبقى الغازات النادرة التى توجد فى الهواء مختلطة به (هيليوم ، نيون ، كريبتون ، زينون) وتبلغ نسبتها نحو ١ ٪ فيه ، ولذا تكون كثافته أكبر من كثافة النتروجين النقى

ويستعمل الفوسفور لامتصاص الاكسيجين من الهواء . فيوضع الماء فى

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

وللتخلص من الاكسيجين كلية ، ينقل الغاز فى مخبار ، ويدخل فيه أصبع من الفوسفور ، ويترك حتى يمتص جميع الاكسيجين (يعرف ذلك عندما يصبح أصبع الفوسفور غير مضىء فى الظلام) ، ثم يتخلص من أبخرة الفوسفور التى تكون به بأمرار بضعة فقاقيع من الكلور فيه ، حيث يتكون مع الماء حامضى الأيدروكلوريك والفوسفوريك ؛ ويرج الغاز بعد ذلك مع محلول من البوتاسة الكاوية لامتصاص الكلور الزائد وثانى أكسيد الكربون ، ثم يجفف على حرض من الزئبق بواسطة كلوريد الكالسيوم .

يمكن فصل الاكسيجين من الهواء أيضاً بواسطة بعض المعادن المسخنة ، ويفضل النحاس لأنه لا ينصهر بسهولة فتوضع كمية من خراطة النحاس فى أنبوبة من الزجاج العسر السيحان وتسخن على فرن إحتراق ذى جملة مصابيح ، ويمرر تيار بطىء من الهواء فى الأنبوبة بعد غسله فى البوتاسة الكاوية لامتصاص ثانى أكسيد الكربون منه . فيتأكسد النحاس بأكسيجين الهواء ويخرج النتروجين من طرف الأنبوبة الآخر ويجمع فى الماء .

---

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

لا يمكن تحضير كمية كبيرة من النتروجين بهذه الكيفية لأن امتصاص النحاس الاكسيجين يقف عندما تتكون على سطح المعدن طبقة من الاكسيد ولمداركة ذلك يمرر تيار الهواء فى الأمونيا قبل أمراره على النحاس المسخن ؛ فتمر أبخرة الأمونيا مع الهواء وتختزل اكسيد النحاس أول بأول : ـ

$$٢ن\ هـ_{٣} + ٣\ نح\ ا \longrightarrow ٣\ هـ_{٢}\ ا + ن_{٢}$$

ويكون النتروجين المتجمع ناتجاً من الهواء ومن الامونيا المؤكسده .

وللتخلص من الأمونيا التى تخرج كمية منها مع النتروجين يمرر الغاز بعد خروجه من أنبوبة الاحتراق فى حامض الكبريتيك .

ويمكن فصل النتروجين من الهواء الجوى أيضاً بواسطة النحاس ومحلول الأمونيا . يوضع فى زجاجة كبيرة (سعتها ١٠ لتر تقريبا) كمية من خراطة النحاس بحيث تشغل نحو ثلث حجمها ، ويغطى المعدن بمحلول من الأمونيا ، 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 فى أثنائها بضعة مرات ، فيمتص النحاس والأمونيا الاكسيجين ، ويتحد حامض النتروز المتكون بالأمونيا مكوناً نتريت أمونيوم (ن هـ$_{٤}$ ن ا$_{٢}$) ، وأما أكسيد النحاس المتكون فيذوب فى الأمونيا ويكسب المحلول لونا أزرق . ويحدث من امتصاص الاكسيجين انخفاض فى الضغط بداخل الزجاجة فيندفع الهواء بداخلها من القمع الطويل الساق تدريجيا ، وعند ما يقف دخول الهواء فى الزجاجة يكون الغاز الذى بداخلها قد أصبح خال من الاكسيجين . ولاخراج النتروجين من الزجاجة يفتح صنبور أنبوبة التوصيل ويصب فى القمع ماء (خال من الاكسيجين المذاب بمعاملته بكمية من خراطة النحاس والأمونيا) فيخرج النتروجين من أنبوبة التوصيل .

يكون النتروجين المحضر بهذه الطريقة مختلطاً بكمية من حامض النتروز ،

والأمونيا ، والرطوبة ، فيمرر فى محلول من البوتاسة الكاوية لامتصاص حامض النتروز ، ثم فى حامض الكبريتيك لامتصاص الأمونيا والرطوبة .

(ب) يحضر النتروجين النقى (الخالى من الغازات النادرة) ، بأمرار غاز الأمونيا على اكسيد النحاس المسخن ، ويسخن الاكسيد فى أنبوبة طويلة توضع على فرن الاحتراق : ـ

$$٢ \text{ ن } \text{بد}_٣ + ٣ \text{ نح ا} \longrightarrow ٣ \text{ نح} + \text{ن}_٢ + ٣ \text{ بد}_٢ \text{ ا}$$

وتمرر الغازات الناتجة فى محلول من البوتاسة الكاوية لامتصاص ما قد يتكون من فوق اكسيد النتروجين ، ثم فى حامض الكبريتيك لامتصاص الأمونيا التى لم تتأكسد ، والرطوبة .

(حـ) يحضر النتروجين أيضاً بتسخين محلول من نتريت الأمونيوم : ـ

$$(\text{ن } \text{بد}_٤) \text{ن ا}_٢ \longrightarrow \text{ن}_٢ + ٢ \text{ بد}_٢ \text{ ا}$$

ويكون التفاعل سريعاً إذا حمض المحلول بكمية قليلة جداً من الحامض .

وبما أن محلول نتريت الأمونيوم غير ثابت بل يتحلل بسهولة ، فلتحضير النتروجين فى المعمل بهذه الطريقة ، يحسن استعمال مخلوط من نتريت الصوديوم وكلوريد الأمونيوم .

(د) يتكون النتروجين فى تفاعلات مختلفة : ـ

تأثير الكلور أو البروم فى محلول الأمونيا : ـ

$$٢ \text{ ن } \text{بد}_٣ + ٣ \text{ كل}_٢ \longrightarrow ٦ \text{ بد كل} + \text{ن}_٢$$

$$\text{ثم } \text{بد كل} + \text{ن } \text{بد}_٣ \longrightarrow \text{ن } \text{بد}_٤ \text{ كل}$$

أو تسخين فوق كرومات الأمونيوم : ـ

$$(\text{ن } \text{بد}_٣)_٢ \text{كر}_٢ \text{ا}_٧ \longrightarrow \text{كر}_٢ \text{ا}_٣ + ٤ \text{ بد}_٢ \text{ ا} + \text{ن}_٢$$

$$[\text{ أو بو}_٢ \text{كر}_٢ \text{ا}_٧ + ٢ \text{ ن } \text{بد}_٤ \text{ كل} \longrightarrow$$

$$\text{كر}_٢ \text{ا}_٣ + ٢ \text{ بو كل} + ٤ \text{ بد}_٢ \text{ ا} + \text{ن}_٢]$$

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

$$٣\,كا(اكل)_٢ + ٤\,ن\,بد_٣ \longrightarrow كاكل_٢ + ٦\,بد_٢ا + ٢\,ن_٢$$

$$٣\,ص\,ا\,بر + ٢\,ن\,بد_٣ \longrightarrow ٣\,ص\,بر + ٣\,بد_٢ا + ن_٢$$

أو معاملة اليوريا بمحلول قلوى من تحت بروميت الصوديوم :-

$$ك\,ا(ن\,بد_٣)_٢ + ٣\,ص\,ابر \longrightarrow ٣\,ص\,بر + ك\,ا_٢ + ن_٢ + ٢\,بد_٢ا$$

ويمرر الغاز الناتج على النحاس المسخن لفصل أكسيد النتروز ($ن_٢ا$) الذى يكون به .

(هـ) يتكون النتروجين فى عملية التقطير الجزئى للهواء المسال .

خواصه

النتروجين غاز عديم اللون والطعم والرائحة ، وهو غير صالح للاحتراق ولا للتنفس ، كثافته بالنسبة للهواء الجوى ٠,٩٧١٤ فى درجة صفر وضغط ٧٦٠ مم ، فيزن اللتر منه ١,٢٥٠٧ جم ، يغلى النتروجين المسال فى درجة — ١٩٥,٨١° وبتبخيره بسرعة تحت ضغط منخفض يتجمد فى شكل بلورات تشبه الثلج ، تنصهر فى درجة — ٢١٠,٥°

يذوب النتروجين بقلة فى الماء ، فلا يذيب اللتر الواحد من الماء فى درجة صفر سوى ٢٠ سم٣ من الغاز .

يتحد النتروجين بالايدروجين باحداث شرارات كهربائية فى 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 بالايدروجين بتأثير الحرارة ، ولكنه يتولد من التفاعل حرارة شديدة

فيحسن استعمال عوامل ملامسة ؛ وبما أنه ينشأ عن اتحاد الغازين انكماش فى الحجم : ـ

حجم نتروجين + ٣ أحجام أيدروجين ← حجمين من الأمونيا

فان ارتفاع الضغط يساعد على التفاعل .

عند ضغط مخلوط مكون من أيدروجين ونتروجين بنسبة ٣ : ١ بالحجم تحت ٨٠٠ جو ، وفى وجود عامـــل ملامسة (كالأوسميوم أو الأورانيوم المكربن) ، يتكون ٨ ٪ أمونيا .

يتحد النتروجين بالأكسيجين فى حرارة مرتفعة جداً ؛ فيتكون أكسيد النتريك (ن ا) ، ويتحد هذا الأكسيد بالاكسيجين ـ فى درجة من الحرارة تكون أقل إرتفاعا ـ مكونا فوق أكسيد نتروجين . فاذا سخن مخلوط من النتروجين والاكسيجين لدرجة حرارة مرتفعة ، يتكون أكسيد النتريك (ن ا) وبتبريد الغاز تدريجيا يتحلل الاكسيد إلى نتروجين وأكسيجين ؛ وأما إذا برد الغاز فجأة ، فتبقى كمية من (ن ا) بدون تحلل وتتحد مع الاكسيجين الزائد لتكوين فوق أكسيد النتروجين ويفسر ذلك سبب تكوين أبخرة حمراء من فوق اكسيد النتروجين عند احداث شرارات كهربائية فى مخلوط من النتروجين والاكسيجين (تجربة كافنديش) (يمكن امتصاص فوق اكسيد النتروجين بواسطة البوتاسة الكاوية) .

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

يتحد النتروجـــين أيضاً بالكربون فى حرارة مرتفعة بشرط وجود القلويات أو أيدروكسيد الباريوم أو كربوناته : ـ

با ك ا$_{٣}$ + ٤ ك + ن$_{٢}$ ← با (ك ن)$_{٢}$ + ٣ ك ا (درجة ١٠٠٠°)

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

والألومنيوم ، والكروم . . . الخ مكوناً نتريدات nitrides (مثل كا ن٢ ، مغ٣ ن٢ ، ب ن، الخ) ، ويتحد مع الليثيوم حتى بدون تسخين .تحلل النتريدات الماء مكونة أمونيا :-

كا٣ ن٢ + ٦ يد٢ ا ← ٣ كا (ا يد)٢ + ٢ ن يد٣

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

كا ك٢ + ن٢ ← كا ن٢ ك + ك

ويحلل سيانامید الكالسيوم الماء مكونا أمونيا :-

كا ن٢ ك + ٣ يد٢ ا ← كا ك ا٣ + ٢ ن يد٣

ويتحد النتروجين ببعض الايدروجينات المكربنة ، فيكون مع الاسيتيلين بتأثير الشرر الكهربائى حامض الايدروسيانيك :-

ك٢ يد٢ + ن٢ ← ٢ يد ك ن

ايدريدات النتروجين

يكون النتروجين مع الأيدروجين ثلاثة مركبات هى :-

الأمونيا ن يد٣

الهيدرازين ن٢ يد٤

حامض الأيدروزويك ن٣ يد

والأول هو أهمها كلها .

الامونيـــا

ن ١د٣ = ١٧,٠٣٤

تاريخها

يعرف كلوريد الأمونيوم من عهد قديم ويظهر أنه كان يحضر قديما فى مصر من المواد الكربونية (الهباب) التى تتكاثف عند أحراق روث الجمال وأحضر إلى أوربا من مصر . وبمعاملة هذا الملح بقلوى تحصل (بازيل فالنتين - Basil Valentine) على محلول مائى سماه (جلوبر - Glauber) فيما بعـــد 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 الامونيا من النتروجين والأيدروجين وقدر نسبتهما فيه .

وجودها

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

تحتوى بعض السوائل النباتية والحيوانية ، كالدم 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 :-

$$٢\,ن\,د_٤\,كل + كا(ا\,د)_٢ \longrightarrow كا\,كل_٢ + ٢\,ن\,د_٣ + ٢\,د_٢\,ا$$

فيعمل مخلوط متجانس تقريبا من مسحوق كلوريد الأمونيوم والجير المطفأ بكمية زائدة ، ويوضع فى 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 البوتاسة الكاوية (يسخن الدورق تسخينا هينا) .

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

يسهل الحصول على غاز الأمونيا فى المعمل بتسخين محلوله المائى بعد أضافة كمية قليلة من البوتاسة الكاوية اليه لتحليل كربونات الأمونيوم التى تكون به .

تحضيرها فى الصناعة

(ا) تحضر الأمونيا فى الصناعة باتحاد النتروجين بالأيدروجين .

لايتفاعل هذان الغازان فى الظروف العادية ، ولكن إذا أحدثت شرارات كهربائية فى مخلوط مكون من أيدروجين ونتروجين بنسبة ٣ : ١ بالحجم فتتكون كمية من الامونيا قد تبلغ نسبتها ٢ ٪ . وبالمثل إذا أحدثت شرارات كهربائية فى غاز الأمونيا فان الأمونيا تتحلل ولا يبقى منها سوى ٢ ٪ وعلى ذلك فان حالة الاتزان فى التفاعل :

$$ن_٢ + ٣ ﻫ_٢ \rightleftarrows ٢ ن ﻫ_٣$$

تقع على بعد ما فى الطرف الأيمن من المعادلة .

ويصحب تكوين الأمونيا من عناصرها توليد حرارة :—

$$ن_٢ + ٣ ﻫ_٢ \rightarrow ٢ ن ﻫ_٣ + ٢٢,٨ \text{ سعراً}$$

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

ويبين الجدول الآتى النسبة المئوية للأمونيا فى حالة الاتزان فى ظروف مختلفة من الضغط والحرارة .

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

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

كانت هذه الملاحظات كلها الأساس النظرى الذى بنيت عليه طريقة (هابر - Haber) لصناعة الأمونيا من عناصرها . وفى هذه الطريقة يمرر مخلوط من النتروجين والايدروجين بنسبة ١ : ٣ على عامل الملامسة فى حرارة ٥٠٠° وتحت ضغط ٣٠٠ جو .

ويتحصل عادة على الايدروجين اللازم لهذه العملية من الغاز المائى ، وعلى النتروجين من التقطير الجزئى للهواء السائل أو باحتراق مخلوط من الهواء والأيدروجين . وأما عامل الملامسة فيتكون من الحديد النقى مضافا اليه نحو ١ ٪ أكسيد صوديوم أو بوتاسيوم و ١ ٪ سليكا أو الومينا

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

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

(ب) تتكون الإمونيا أيضاً عند تقطير الفحم الحجرى تقطيراً اتلافيا . يحتوى الفحم الحجرى على نسبة من النتروجين تتراوح مابين ١ — ٢ ٪ ، وتتحلل المركبات النتروجينية بتأثير الحرارة مكونة سيانوجين ($ك ن)_٢$ ، ونتروجين منفرد ، وأملاح أمونيوم كالكربونات والكبريتيد والكبريتوسيانيد ويقطر الفحم الحجرى 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 معاملتها بلبن الجير وتقطير المزيج تقطيراً جزئيا للحصول على محلول الأمونيا .

(حـ) تتكون الأمونيا بمعاملة سيانامید الكالسيوم بالماء : —

$$كا ن_٢ ك + ٣ بد_٢ ا \leftarrow كا ك ا_٣ + ٢ ن بد_٣$$

وتحضر الأمونيا صناعيا بهذه الطريقة حيث يستفاد من النتروجين الجوى فيمرر النتروجين على كربيد الكالسيوم المسخن على درجة (١٠٠٠ — ١١٠٠°) بواسطة أقطاب كهربائية من الكربون ، فيتكون سيانامید الكالسيوم ويكون مختلطا بالكربون الجرافيتى : —

$$كا ك_٢ + ن_٢ \leftarrow كا ن_٢ ك + ك$$

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

$$ك ا (ن بد_٢)_٢ + ٢ بد_٢ ا \leftarrow (ن بد_٤)_٢ ك ا_٣$$

فيستخرج من هذه المياه أولا 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 فى الصناعة نقياً ، بل يحتوى على شوائب مختلفة ككربونات وكلوريد الامونيوم وآثار من الاملاح المعدنية ، وينتج بتسخينه مع قليل من الصودا الكاوية واستقبال الامونيا المتصاعده فى الماء المقطر (يجعل أنبوبة التوصيل تصل إلى قاع الأناء المحتوى على الماء) ،ويلزم تبريد القابلة لأنه يتولد من ذوبان الغاز فى الملء حرارة شديدة .

تتكون الأمونيا بمعاملة نتريدات المعادن بالماء :-

$$\text{كا}_3\text{ن}_2 + 6\ \text{ا}_2\text{د}_2 \leftarrow 3\ \text{كا}(\text{ا د})_2 + 2\ \text{ن د}_3$$

يمكن تحضير النتريدات بالاستفادة من النتروجين الجوى .

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

$$\text{با}(\text{ك ن})_2 + 4\ \text{ا}_2\text{د}_2 \leftarrow \text{با}(\text{ا د})_2 + 2\ \text{ن د}_3 + 2\ \text{ك ا}$$

خواص الامونيا

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

والأمونيا أحدى الغازات الأكثر ذوبانا فى الماء ، فيذيب اللتر الواحد من الماء ١٠٥٠ لتراً من الأمونيا فى درجة صفر، و ٧٢٧ لتراً فى درجة ١٥° ويكون محلول الأمونيا فى الماء قلوياً :-

$$\text{ن د}_3 + \text{د ا د} \rightleftarrows [\text{ن د}_4] + [\text{ا د}]$$

---

(١) Van Marum

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

وبتبريد المحلول بشدة تتكون بلورات من أيدرانات مختلفة،(ن بد$_{٣}$، بد$_{٢}$ ا) و (٢ ن بد$_{٣}$ ، ٢ بد$_{٢}$ ا) .

يحتوى المحلول المركز من الأمونيا على ١٩٤ جم من (ن بد$_{٣}$) فى اللتر ، وتكون كثافته ٩٢٢,٠ 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 الامونيا بتأثير الحرارة ، وخصوصا إذا مررت على أسلاك من الحديد أو من النحاس المسخنة ، فان هذه المعادن تمتص قليلا من النتروجين وتتحلل الأمونيا أيضاً إلى عناصرها بواسطة الشرارات الكهربائية ، ولكن لا يكون التفاعل كاملا لأن النتروجين والايدروجين يتحدان فى نفس الظروف لتكوين أمونيا .

يحتوى محلول الامونيا على غاز أمونيا (ن بد$_{٣}$)، مذاب وعلى أيدروكسيد الامونيوم (ن بد$_{٤}$ ا بد) ، ويعتبر هذا الايدروكسيد قاعدة ضعيفة

يتفاعل الكلور بشدة مع النشادر ؛ فيشتعل هذا الغاز إذا أمر من أنبوبة دقيقة الطرف فى زجاجة مملوءة بالكلور : ـ

$$٨ن\ بد_{٣} + ٣\ كل_{٢} \longrightarrow ٦\ ن\ بد_{٤}\ كل + ن_{٢}$$

إذا كانت كمية الكلور كبيرة ، يتفاعل مع كلوريد الامونيوم ، ويتكون كلوريد نتروجين (مفرقع) : ـ

$$ن\ بد_{٤}\ كل + ٣\ كل_{٢} \longrightarrow ٤\ بد\ كل + ن\ كل_{٣}$$

ويعمل البروم مثل الكلور ، وأما اليود فانه يكوّن مع محلول مائى من النشادر ؛ مادة سوداء مفرقعة (غالبا ن ى$_{٣}$ ، ن بد$_{٣}$)

لا تحترق الأمونيا فى الهواء ، وتنطفىء الشمعة الموقدة عندغمرها فى الغاز

ولكن يمكن اشعال مخلوط الأمونيا والأكسيجين النقى فانه ينفجر بشدة ، وتكون نتيجة الاحتراق نتروجين وماء وكمية قليلة من نتريت ونترات الأمونيوم . بين (برتلو وجودشون - Berthelot & Gaudechon) إن الأكسيجين يحول الأمونيا إلى نتريت أمونيوم فى الحرارة الاعتيادية بتأثير الأشعة فوق البنفسجية .

وبتمرير مخلوط من الأمونيا والأكسيجين على (أسود البلاتين) المسخن يتكون حامض نتريك (كولمان - Kuhlmann) : -

$$\text{ن ه}_3 + 2\,\text{ا}_2 \longrightarrow \text{ه ن ا}_3 + \text{ه}_2\text{ا}$$

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

تتأكسد الأمونيا مباشرة بواسطة الأوزون ، مكونة نتريت ونترات الامونيوم .

ويحلل الكربون الامونيا فى حرارة مرتفعة ، مكوناً أيدروجين وسيانيد أمونيوم : -

$$\text{ك} + 2\,\text{ن ه}_3 \longrightarrow \text{ن ه}_4\,\text{ك ن} + \text{ه}_2$$

تؤثر الامونيا فى حرارة منخفضة على المعادن القلوية مكونة مركبات مثل (ن ه$_2$ ص) وعلى معادن الأراضى القلوية مكونا مركبات مثل [كا (ن ه$_3$)$_4$] وهذه المركبات غير ثابته بل تتحلل عند ما ترتفع الحرارة قليلا ، فتفقد كمية من الأيدروجين وتتحول الى (أميدات معادن) مثل (أميد الصوديوم) sodamide (ص ن ه$_2$) ، (وأميد الكالسيوم) calciumamide [كا (نه$_2$)$_2$] وتحلل هذه المركبات الماء :

$$\text{ص ن ه}_2 + \text{ه}_2\text{ا} \longrightarrow \text{ص ا ه} + \text{ن ه}_3$$

تتحد الامونيا مباشرة بالأحماض الهالوجينية : ـ

بد كل + ن بد$_٣$ ← ن بد$_٤$ كل

ويلزم وجود آثار من بخار الماء لحدوث التفاعل .

وتتحد الأمونيا أيضاً بأندريدات الأحماض كثانى أكسيد الكربون وثالث أكسيد الكبريت .

[لايكون للمركب الناتج فى الحالى خواص الملح المتوقع تكوينه ؛ إذ يتكون مع أندريد الكبريتيك فى الأول مركب يسمى (سلفمات الأمونيوم) وهو لايكون راسباً مع كلوريد الباريوم ؛ ويتكون مع ثانى أكسيد الكربون (كربمات الأمونيوم)] .

تختزل الأمونيا بالتسخين معظم أكاسيد الفلزات وينفرد النتروجين وتتحد بعض الفلزات مع النتروجين مكونة نتريدات : ـ

٦ مر ا + ٤ ن بد$_٣$ ← ٦ مر + ٢ ن$_٢$ + ٦ بد$_٢$ ا

يمتص عدد كبير من كلوريدات الفلزات غاز الأمونيا فى الحرارة الاعتيادية ، وينفرد منها الغاز بالتسخين . وتسمى المركبات بالكلوريدات النشادرية مثل : ـ

ف كل ، ٣ ن بد$_٣$ ، ف كل ، ٣ ن بد$_٣$

النتروجين

إن النتروجين من العناصر التى لاغنى عنها لحياة النبات والحيوان . فالنباتات قادرة على الحصول على النتروجين اللازم لها من التربة وتمتصه فى حالة نترات وأما الحيوان فانه لا يقدر على أخذ النتروجين إلا إذا كان فى حالة مركبات عضوية .

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

ويمكن إثبات عمل هذه الكائنات الحية بملء أنبوبة طويلة بمخلوط من الرمل النقى وكربونات الكالسيوم ، ثم يرشح ببطء على هذا المخلوط ماء نشادرى (ناتج من الاسطبل لكى يكون به الكائنات الحيةالعاملة) ، وباختبار السائل المترشح فى الأيام الأولى توجد به نسبة الأمونيا بدون تغير ، وتظهر فيه بعد بضعة أيام نسبة من نترات الكالسيوم وتزداد هذه النسبة تدريجياً حتى لا يبقى فى السائل المترشح بعد مدة أى أثر للأمونيا وإذا عومل المرشح بمادة معقمة — كأبخرة الكلوروفورم مثلا — أو سخن لدرجة ١١٠° يقف التأزت كلية .

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

استعمال الامونيا

تستعمل الامونيا بكثرة فى المعامل ؛ وتستعمل كبريتات الأمونيوم كسماد نتروجينى ؛ وتدخل الأمونيا (كربونات الامونيوم الحامضية) فى صناعة كربونات الصوديوم بطريقة (سولفاى - Solvay)

وللأمونيا بعض الاستعمال فى الصيدلة . تستعمل الامونيا المسالة أيضا فى الآلات المبردة للحصول على حرارة منخفضة .

رمز الامونيا الجزيئى

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

قريبا جدا من ½ حجم غاز الامونيا الأصلى . وبالتغاضى عن مقدار غاز الامونيا (ضئيل جداً) الذى لم يتحلل وعن آثار أكاسيد النتروجين المتكونة أثناء فرقعة الاكسيجين نجد أن :

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

وتبعا لفرض (أفوجادرو - Avogadro) يكون :

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

وحيث أن جزيئات النتروجين والايدروجين ثنائية الذرية .

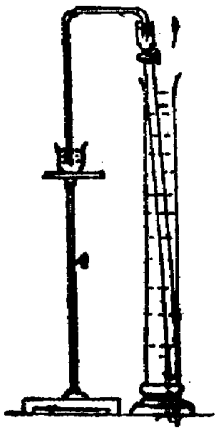
$$\text{٢ جزىء أمونيا} \longrightarrow \text{ن}_٢ + ٣\,\text{يد}_٢$$

وعلى ذلك :

$$٢\,\text{ن يد}_٣ \longrightarrow \text{ن}_٢ + ٣\,\text{يد}_٢$$

أى أن رمز الامونيا هو (ن يد$_٣$) . ويتضح من هذه التجربة أن الرمز (ن يد$_٣$) هو رمزها الجزيئى .

ويمكن أظهار التركيب الحجمى للامونيا بالتجربة الآتية [وتعرف أحيانا بتجربة (هوفمان - Hofmann)] . تملأ أنبوبة (ا) (شكل ٣١) مقسمة إلى ثلاثة أقسام متساوية بغاز الكلور ؛ ويسمح لمحلول أمونيا مركز أن يتساقط من حنفية القمع إلى الانبوبة نقطة فنقطة حتى يقف التفاعل بين الكلور والامونيا . تتفاعل أول نقطة مع الكلور بتكوين لهب أخضر مصفر ، وباستمرار أضافة محلول الامونيا تتكون سحب كثيفة من كلوريد الامونيوم وتتصاعد كمية كبيرة من الحرارة . ولذا فمن المستحسن أن تجرى مع وضع الأنبوبة فى مخبار به ماء وتعادل الامونيا الزائدة - إذا أضيفت زيادة منها - بحامض الكبريتيك المخفف . كان ضغط الكلور فى أول



(شكل ٣١)
جهاز (هوفمان)

التجربة هو الضغط الجوى ، وأما الغاز المتبقى (النتروجين) فهو الآن تحت ضغط منخفض ولجعل ضغطه مساويا للضغط الجوى يملأ القمع وأنبوبة طويلة منحنية بحامض أيدروكلوريك مخفف ويغمس طرفها الطويل فى كأس به حامض أيدروكلوريك مخفف ويتصل طرفها القصير بالقمع كما هو واضح فى (شكل ٣١) . وبفتح حنفية القمع يندفع الحامض إلى الأنبوبة حتى يصبح الغاز (النتروجين) تحت الضغط الجوى ، ويشاهد أن السائل يصل فى الأنبوبة إلى القسم الثانى أى أن النتروجين 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 أصلا مع النتروجين المتبقى فى الأنبوبة (ا) ، ولذا تكون حجوم الأيدروجين والنتروجين فى الأمونيا بنسبة ١ : ٣

وبما أن حجوم الأيدروجين والنتروجين التى تتحد لتكوين الأمونيا هى بنسبة ١ : ٣ ، فتكون حسب فرض (أفوجادرو) ، عدد جزيئات النتروجين والأيدروجين التى تتحد هى بنسبة ١ : ٣ .

وبما أن جزىء كل من الأيدروجين والنتروجين يحتوى على ذرتين .

وعلى ذلك يكون رمز الأمونيا هو (ن$_{٢}$ يد$_{٦}$) أو (ن$_{٣}$ يد$_{٩}$) . . . الخ .

وحيث أن كثافتها البخارية تساوى (٨,٥) فيكون وزنها الجزيئى (١٧) . فيتضح من هذا أن رمزها الجزيئى هو (ن يد$_{٣}$) .

وتبين من التجارب التى أجريت على تحليل الأمونيا كميا بالوزن أن ١٤,٠١ جزء من النتروجين تتحد مع ٣,٠٢٤ جزء من الأيدروجين .

ولا تدل نتيجة التحليل الكمى بالوزن للأمونيا على أن رمزها الجزيئى هو (ن يد$_{٣}$) أو مضاعفاته ، ولمعرفة ذلك يجب معرفة كثافتها البخارية .

املاح الأمونيوم

تعرف الأملاح التى تكونها الأمونيا مع الأحماض بأملاح الأمونيوم ، وهى مشتقة من الأصل المعروف (نظريا) بالأمونيوم (ن بد٤) . وأملاح الأمونيوم مواد صلبه بيضاء — إلا إذا احتوت على أصل حامضى ملون — تذوب بسهولة فى الماء ما عدا فوق كلورات وكوبلتى نتريت وكلوروبلاتينات الأمونيوم . تتحلل أملاح الأمونيوم أو تتطاير على درجة حرارة أقل من الأحمرار ، وعند معاملتها بالقلويات الكاوية تتصاعد الأمونيا . والتركيب الأليكترونى لأيون الأمونيوم هو :

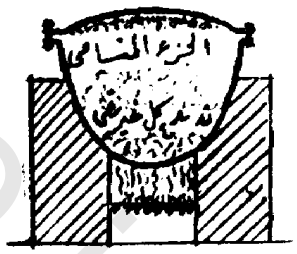
$$\left[\begin{array}{ccc} & \text{بد} & \\ & \vdots & \\ \text{بد} : & \text{ن} & : \text{بد} \\ & \vdots & \\ & \text{بد} & \end{array}\right]$$

لأن للنتروجين خمسة أليكترونات فى 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 الامونيوم (ن بد٤ كل)

يحضر كلوريد الأمونيوم فى الصناعة من السائل النوشادرى 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

ويتكثف داخل الغطاء فى صورة كتلة بيضاء خيطية متبلورة . وتبقى معظم الشوائب فى الوعاء . وكلوريد الأمونيوم مادة صلبة بيضاء محببة . متبلورة ، ذات مذاق مميز . ويذوب الملح فى الماء مصحوبا بأنخفاض فى درجة الحرارة . ويستعمل كلوريد الامونيوم لملء بطاريات (لاكلانشيه - Leclanché) ، وفى اللحام لحفظ المعادن من تأكسدها أثناء عملية اللحام ، كما يستعمل أيضاً فى جلفنة الحديد .



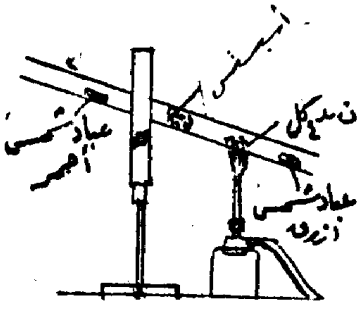
(شكل ٣٢)
تسامى كلوريد الأمونيوم

يتبخر كلوريد الامونيوم على حوالى ٣٤٠° ، وكثافته البخارية على ٣٥٠° هى ١٤,٥٢ (بد$_{٢}$ = ١) ، بينما أن الكثافة البخارية (نظريا) لملح (ن بد$_{٤}$ كل) هى ٢٦,٧٥ ، أى أن مقدار الكثافة المشاهد أعلى قليلا من $\frac{١}{٢}$ المقدار المنتظر ويقال تفسيراً لذلك بأن جزىء كلوريد الأمونيوم ينحل إلى أمونيا وكلوريد أيدروجين : -

$$\text{ن بد}_{٤}\text{ كل} \rightleftarrows \text{ن بد}_{٣} + \text{بد كل}$$

فإذا كان الأنحلال كاملا تكون الكثافة البخارية ١٣,٣٧٥ ولذا يظهر أنه على ٣٥٠° يحتوى البخار على حوالى ١٧ ٪ كلوريد أمونيوم و ٨٣ ٪ من مزيج من حجوم متساوية من الامونيا وكلوريد الايدروجين .

وبالتبريد يتحد الغازان ثانية بتكوين كلوريد أمونيوم مرة أخرى ؛ ويمكن فصل الغازين من البخار الساخن بالانتشار ويعمل هذا بالجهاز المبين فى (شكل ٣٣) .



(شكل ٣٣)
أنحلال كلوريد الأمونيوم

يوضع قليل من كلوريد الامونيوم بالقرب من منتصف أنبوبة زجاجية مائلة سميكة الجدران وتوضع قطعة من ورق عباد الشمس الأزرق أسفل الملح قليلا . 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 الازرق فتحمر .

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

$$\text{ن بد}_{٤}\text{ كل} \rightleftarrows \text{ن بد}_{٣} + \text{بد كل}$$

قد أختل .

لا تتحد الامونيا مع كلوريد الايدروجين إذا كانا تامى 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 بد$_{٤}$ ن ا$_{٣}$)

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

$$(\text{ن بد}_{٤})_{٢}\text{كب ا}_{٤} + ٢\ \text{ص ن ا}_{٣} \longleftarrow ٢\ \text{ن بد}_{٤}\ \text{ن ا}_{٣} + \text{ص}_{٢}\text{كب ا}_{٤}$$

تتبلور 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 فى قليل من الماء . وتستعمل أيضا فى تحضير أكسيد النتروز وكمادة مفرقعة وتحتوى كل من المادتين أماتول amatol وأمونال ammonal ؛ اللتان استعملتا فى الحرب الأخيرة ، على نترات أمونيوم بكثرة . فيتكون الأماتول من ٨٠٪ نترات أمونيوم ، ٢٠ ٪ نتروتوليوين الثلاثى trinitrotoluene ؛ ويتركب الأمونال أساساً من نترات أمونيوم مع كميات صغيرة من ألومنيوم وأحيانا فحم .

كبريتات الامونيوم [(ن بد٤)٢ كب ا٤]

كبريتات الأمونيوم هو أهم ملح تجارى للأمونيا . وهو يحضر بمعادلة السائل المتحصل عليه من صناعة غاز الأستصباح بحامض الكبريتيك أو بتقطير الأمونيا من هذا السائل وأمرارها فى حامض الكبريتيك ، ويتحصل على الملح [(ن بد٤)٢ كب ا٤] بالتبخير . وتحضر كبريتات الأمونيوم أيضاً من الأمونيا المحضرة من مكوناتها بأمرار الغاز فى جبس gygsum أو أندريت anhydrite (كبريتات كالسيوم) معلق فى ماء يمر فيه تيار من ثانى أكسيد الكربون . فترسب كربونات الكالسيوم وتبقى كبريتات الأمونيوم فى المحلول :

٢ ن بد٣ + كا كب ا٤ + ك ا٢ ← (ن بد٤)٢ كب ا٤ + كا ك ا٣

تكون كبريتات الأمونيوم بلورات كبيرة شفافة تتشابه بلوريا مع كبريتات البوتاسيوم . وهى كثيرة الذوبان فى الماء ، وعند تسخينها تتصاعد منها الامونيا حتى على أقل من ١٠٠° وتكون كبريتات حامضية (ن بد٤ بد كب ا٤) .

تستعمل كبريتات الأمونيوم بكثرة جـــداً كمخصب وكمصدر لمركبات الأمونيوم .

كربونات الامونيوم

ما يعرف بكربونات الأمونيا يحضر تجاريا بتسامى مخلوط من الطباشير وكلوريد أو كبريتات الأمونيوم من معوجات من الحديد إلى قابلات من

الرصاص . فتنتج مادة تنزل إلى السوق . بعد تساميها مرة أخرى ؛ فى صورة كتلة بيضاء نصف شفافة خيطية مغطاة بمسحوق أبيض معتم. وهذا المسحوق هو بيكربونات الأمونيوم (ن بد$_٤$ بد ك ا$_٣$) . والمكون الأساسى للمادة المتبقية يعرف الآن بكربمات الأمونيوم ammouinm carbamate (ن بد$_٢$. ك ا . ا ن بد$_٤$)

وتتفاعل كربمات الأمونيوم مع الماء مكونة كربونات أمونيوم :-

ن بد$_٢$. ك ا . ا ن بد$_٤$ + بد$_٢$ ا ← (ن بد$_٤$)$_٢$ ك ا$_٣$

ولذا تحتوى محاليل المادة الصلبة الناتجة تجاريا على كربونات أمونيوم .

كبريتيدات الامونيوم

لاحظ (بينو - Bineau) عام ١٨٣٩ تكوين أبر عديمة اللون عند مزج حجوم متساوية من الأمونيا وكبريتيد الأيدروجين ، ومن المحتمل أن تتركب هـذه الأبر من أيدروكبريتيد الأمونيوم ammonium hydrosulphide (ن بد$_٤$ بد كب) . وإذا مرر كبريتيد الايدروجين فى محلول أمونيا مركز نوعا نجد أن المحلول الناتج يحتوى على مزيج من الايدروكبريتيد وكبريتيد الامونيوم العادى [(ن بد$_٤$)$_٢$ كب] . وكبريتيد الامونيوم الاصفر هو محلول من كبريتيدات أمونيوم عديدة الكبريت مختلفة [(ن بد$_٤$)$_٢$ كب$_س$] ويحضر بمعاملة زهر الكبريت بالمحلول العديم اللون المتحصل عليه بتشبيع محلول الامونيا بكبريتيد الايدروجين . ويحتمل أن يكون المكون الاساسى لكبريتيد الامونيوم الاصفر هو خامس الكبريتيد [(ن بد$_٤$)$_٢$ كب$_٥$] . وتستعمل محاليل كبريتيد الامونيوم (الاصفر والعديم اللون) فى التحليل الوصفى.

الهواء الجوى

تاريخه

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

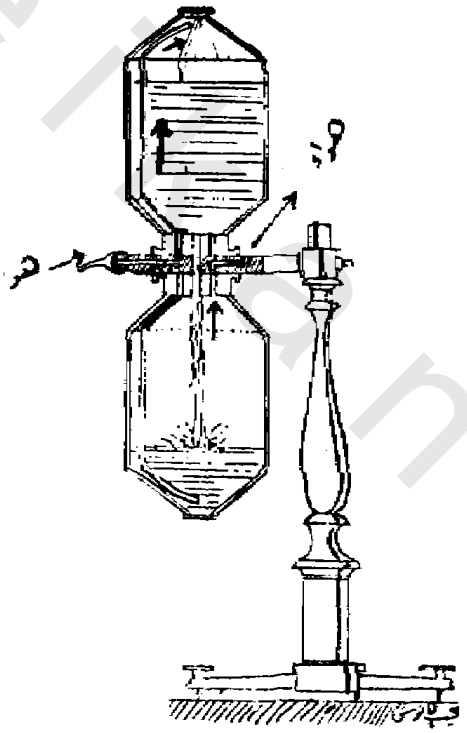
وأول من أشار إلى الهواء الجوى عبارة عن مخلوط (لافوازير) و (شيل) سنة ١٧٧٥ ، واستنتج ذلك (لافوازير) من التجربة التى أجراها بفليان الزئبق مدة طويلة فى حيز معين من الهواء ، فوجد أن سطح الزئبق تغطى بطبقة من الاكسيد الاحمر وأنه لم يتبق من الهواء سوى $\frac{4}{5}$ من حجمه . وان هذا الغاز المتبقى لم يكن صالحا للتنفس والاحتراق . ثم بتسخين أكسيد الزئبق انفصلت منه كمية من الغاز تساوى نحو $\frac{1}{7}$ حجم الهواء المستعمل فى التجربة الاولى ، وأنه بمزج هذا الغاز مع الغاز المتبقى من التجربة الاولى ، يتكون مخلوط ذو خواص مشابهة تماما 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 ثابتا بل يتغير تبعاً للجهات ولفصول السنة . وأثبت (كافنديش) سنة ١٧٨٣ ثبات تركيب الهواء بعد تحليلات أجراها فى أيام مختلفة (٦٠ يوماً) .

تعليل

تعين نسب مكونات الهواء المختلفة بامتصاصها بمواد مناسبة .

(ا) تقدير بخار الماء وثانى أكسيد الكربون : ـ

يمرر حجم معين من الهواء الجوى (بواسطة مستودع خاص aspirator (شكل ٣٤) فى جملة أنابيب على شكل (U) بوضع فى بعضها قطع من حجر الخفاف مبللة بحامض الكبريتيك لامتصاص بخار الماء ، وفى البعض الآخر بوتاسة كاوية لامتصاص ثانى أكسيد الكربون ويكون الفرق فى وزن هذه الانابيب قبل وبعد التجربة عبارة عن وزن بخار الماء وثانى أكسيد الكربون فى كمية الهواء التى مر بها .



(شكل ٣٤)

وليكن وزن بخار الماء (م) ووزن ثانى أكسيد الكربون (مَ)

يكون وزن الهواء الجاف الخالى من ثانى أكسيد الكربون الذى مر بالجهاز يساوى : ـ

$$\text{و} = \text{ح} \times ١,٢٩٣ \times \frac{\text{ض} - \text{ضَ}}{٧٦٠} \times \frac{٢٧٣}{\text{ء} + ٢٧٣}$$

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

ض = الضغط الجوى

ضَ = ضغط بخار الماء فى (ء) .

ء = درجة الحرارة .

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

$$و + م + مَ$$

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

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

(ب) تقدير الأكسيجين والنتروجين .

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

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

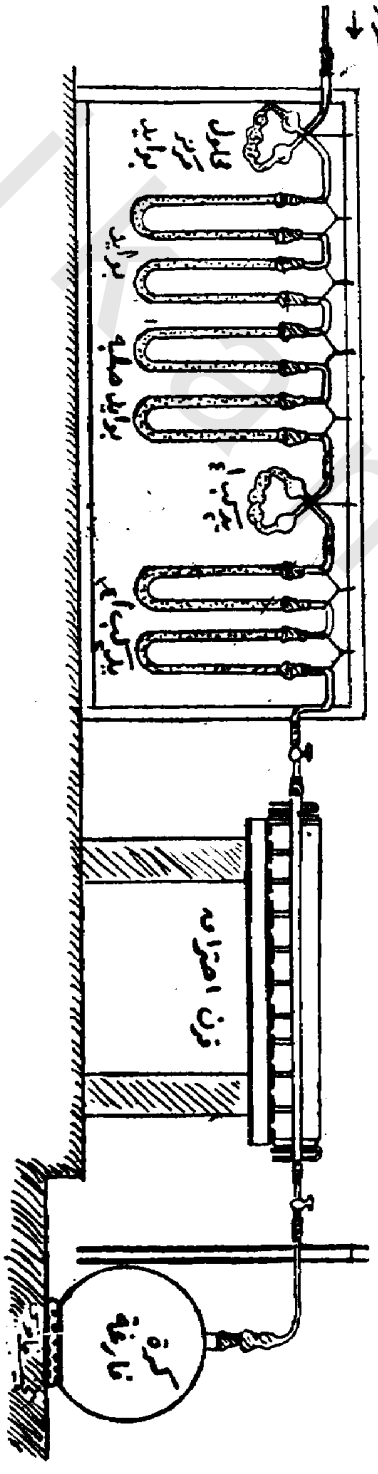
$$\frac{١٢٦}{٣} = ٤٢ \text{ حجما .}$$

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

$$ا_٢ : ن_٢ = ٢٠,٩٦ : ٧٩,٠٤$$

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

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



(شكل ٣٥)

يتركب الجهاز من أنبوبة طويلة من الزجاج العسر السيحان ذات صنبور فى 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 فى الشكل ، والتى تحتوى على محلول مركز من البوتاسة الكاوية ، وبوتاسة كاوية صلبة ، وحامض كبريتيك مركز ، وذلك لامتصاص الرطوبة وثانى أكسيد الكربون الموجودين فى 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 بطىء من الهواء على النحاس ، فيتأكسد النحاس ويجمع النتروجين فى الكرة

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

وأما وزن الأكسيجين فيكون عبارة عن الفرق بين وزن أنبوبة الاحتراق بعد تفريغها من النتروجين ، ووزنها فى ابتداء العملية .

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

$$\text{ا}_{٢} : \text{ن}_{٢} \text{ بالوزن} = ٢٣,٠١٠ : ٧٦,٩٩٠$$

يمكن احتساب تركيب الهواء بالحجم من هذه النسبة :

$$٢٣,٠١ = \text{ح} \times ١,١٠٥٦ \times ١,٢٩٣$$

$$٧٦,٩٩ = \text{ح}' \times ,٩٧١٤ \times ١,٢٩٣$$

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

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

$$\text{ا}_{٢} : \text{ن}_{٢} \text{ بالوزن} : : ٢٣,٢٣ : ٧٦,٧٧$$

وهى تناسب ٢١,٠٢ : ٧٨,٩٨ بالحجم

(ح) تحليل النتروجين الجوى

كان (كافنديش) قد أشار سنة ١٧٨٨ إلى احتواء الهواء الجوى على نسبة صغيرة ($\frac{١}{١٢٠}$) من غاز تختلف خواصه عن خواص (النتروجين) حيث أنه

لم يكن قابلا لتكوين حامض نتريك . ثم لاحظ (لوردريلى) اختلافات فى كثافة النتروجين المحضر بطرق مختلفة فتوصل بالاشتراك مع (سيروليم رمسى) إلى اكتشاف عنصر الأرجون .

يفصل الارجون من النتروجين الجوى بخلطه بكمية زائدة من الاكسيجين واحداث شرارات كهربائية تجعل العنصرين يتحدان لتكوين أكاسيد نتروجين ثم امتصاص هذه الاكاسيد بالبوتاسة الكاوية ؛ فيتبقى الارجون ومعه الغازات النادرة الاخرى . (تمتص الكمية المتبقية من الاكسيجين بواسطة الفوسفور أو النحاس المسخن)

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

تركيبه

يستنتج من التحليلات المذكورة أن الهواء الجوى 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 ثانى أكسيد الكربون كثيراً ، ولو أنها تزداد قليلا ليلا عما فى النهار ، كما أنها تزداد قليلا فى هواء المدن الكبيرة .

وأما الاكسيين والنتروجين فتعتبر نسبة كل منهما ثابتة .

وقد توجد بالهواء الجوى أيضاً — تبعاً للظروف — كمية قليلة من الايدروجين والأزون ، وكبريتيد الايدروجين والأمونيا ، وحامض النتريك ، وأيدروجينات مكربنة الخ ، كما أنه يكون به مواد صلبة دقيقة معلقة . ويكون به أيضاً أنواع مختلفة من الكائنات الحية الدنيئة .

يبين الجدول الآتى التركيب المتوسط للهواء بالحجم بعد إخلائه من بخار الماء : —

نتروجين	:	٨٧,٠٣	نيون	: ,٠٠١٨
أكسيجين	:	٢٠,٩٩	هيليوم	: ,٠٠٠٥
أرجون	:	,٩٣٢٣	كريبتون	: ,٠٠٠١
ثانى أكسيد كربون	:	,٠٣	أوزون	: ,٠٠٠٠٦
أيدروجين	:	,٠١	زينون	: ,٠٠٠٠٠٩

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

(ا) أن نسبة النتروجين للاكسيجين فى الهواء الجوى تختلف كلية عن نسبتها إذا كان العنصران على حالة اتحاد . فى هذه الحالة الأخيرة تكون النسبة مساوية لنسبة وزنيهما الذريين أو لأحد مضاعفاتها البسيطة .

(ب) يمكن تكوين مخلوط من النتروجين والأكسيجين عملياً ؛ فيكون مشابها فى خواصه للهواء الجوى ، ولا يحدث من خلط العنصرين تولد أو امتصاص حرارة مطلقا .

(ح) يذوب نتروجين وأكسيجين الهواء فى السوائل بنسبة تساوى نسبة ذوبانهما الفردية (مع مراعاة الضغط النسبى لكل منهما فى الهواء) .

(ى) يمكن فصل النتروجين من الأكسيجين بالتقطير الجزئى للهواء المسال

(هـ) يمكن فصل مكونات الهواء الجوى جزئيا بواسطة أنبوبة خزفية فى الفراغ فيمر النتروجين بسرعة أكبر من الأكسيجين .

(و) أن الكثافة النسبية لمركب مكون من نتروجين وأكسيجين بنسبة وجودهما فى الهواء الجوى (٤ : ١ تقريبا) تكون حسابيا 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 فى معدل الضغط والحرارة ١,٢٩٢ جم وهو موصل ردىء للحرارة والكهرباء وخصوصاً عندما يكون جافا .

يذوب الهواء فى الماء ، ولكن يعمل كل من مكوناته كأنه منفرداً ، فوجد بالهواء المذاب فى الماء ٣١,٩ ٪ أكسيجين .

(يمكن إيجاد هـــذه النسبة حسابيا أيضا بتطبيق قوانين ذوبان مخاليط الغازات) .

يسال الهواء صناعيا الآن بطرق مختلفـــة (ليندا وكلود وبيكتيه - Linde, Claude & Pictet) للحصول على الأكسيجين والنتروجين ويستعمل الهواء المسال أيضا فى المعامل للحصول على حرارة منخفضة .

اكاسيد النتروجين واحماضه الاكسيجينية

يكون النتروجين مع الأكسيجين جمـــلة أكاسيد ، ومع الاكسيجين والأيدروجين أحماضاً أكسيجينية :-

الأكاسيد	الأحماض الأكسيجينية

أكسيد النتروز ($ن_٢ا$) ← حامض تحت النتروز ($بد_٢ن_٢ا_٢$) (بد ا ـن = ن ـ ا بد)

أكسيد النتريك ($ن ا$) ← حامض نتروأيدروكسيل أمينيك بد ان = ن ا بد)

ثالث أكسيد النتروجين

(أو أندريد النتروز ($ن_٢ا_٣$) ← حامض النتروز ($بد ن ا_٢$)

فوق أكسيد النتروجين (ورابعه $ن_٢ا_٤$) ($ن ا_٢$) — ↗ ↙

خامس أكسيد النتروجين ($ن_٢ا_٥$)

(أو أندريد النتريك) ← حامض النتريك ($بد ن ا_٣$)

سادس أكسيد النتروجين ($ن_٢ا_٦$) ← حامض فوق النتريك ($بد ن ا_٤$)

تتكون جميع هذه المركبات على الحاله الغازية بامتصاص حرارة ، فهى غير ثابتة فى الحرارة والضغط الاعتياديين . وجميع مركبات النتروجين الاكسيجينية تختزل بواسطة الايدروجين الناشىء ، أو الايدروجين المنفرد مع وجود عامل ملامسة (أسود البلاتين) إلى أمونيا .

أكسيد النتروز

$$ن_٢ا = ٤٤,٠٢$$

تاريخه

اكتشفه (بريستلى) سنة ١٧٧٢ باختزال أكسيد النتريك وحضره (برتوليه) سنة ١٧٨٥ بتسخين نترات الأمونيوم ، ودرس (ديفى) سنة ١٧٩٦ خواصه وتأثيره الفسيولوجى وهو يسمى بالغاز المضحك laughing gas .

تحضيره

(ا) يحضر أكسيد النتروز بتسخين نترات الأمونيوم : ـ

$$ن بد_٤ ن ا_٣ \longrightarrow ن_٢ا + ٢ بد_٢ا$$

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

$$٤ ن بد_٤ ن ا_٣ \longrightarrow ٢ ن ا_٢ + ٣ ن_٢ + ٨ بد_٢ا$$

(وفى حرارة مرتفعة جداً لا يتكون سوى نتروجين وأكسيجين وماء)

ينقى الغاز بأمراره فى محلول فوق منجنات البوتاسيوم (لامتصاص اكاسيد النتروجين الأخرى) ، وفى الصودا الكاوية (لامتصاص أبخرة

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

(ب) يتكون أيضاً باختزال أكسيد النتريك الرطب بثانى أكسيد الكبريت أو بواسطة الكبريتيتات : -

$$٢\,ن\,ا + كب\,ا_{٢} + بد_{٢}\,ا \leftarrow بد_{٢}\,كب\,ا_{٤} + ن_{٢}\,ا$$

(حـ) أو باختزال حامض النتريك المخفف بالخارصين أو بكلوريد القصديروز (فى ظروف خاصة) : -

$$٤\,خ + ١٠\,بد\,ن\,ا_{٣} \leftarrow ٤\,خ\,(ن\,ا_{٣})_{٢} + ٥\,بد_{٢}\,ا + ن_{٢}\,ا$$

$$٢\,بد\,ن\,ا_{٣} + ٤\,ق\,كل_{٢} + ٨\,بد\,كل \leftarrow ٤\,ق\,كل_{٤} + ٥\,بد_{٢}\,ا + ن_{٢}\,ا$$

خواصه

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

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

يبدأ انحلال أكسيد النتروز فى درجة ٥٢٠° ، ويكون كاملا فى درجة ٩٠٠° : -

$$٢\,ن_{٢}\,ا \leftarrow ٢\,ن_{٢} + ا_{٢}$$

وفى حرارة ١٣٠٠° يحدث أيضاً انحلال بالكيفية الآتية : -

$$٢\,ن_{٢}\,ا \leftarrow ٢\,ن\,ا + ن_{٢}$$

أن اكسيد النتروز عامل مؤكسد قوى فى 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 ناتجات 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 محمرة اللون من فوق اكسيد النتروجين . ويمتص الفوسفور الأكسيجين أيضاً فى الدرجة الأعتيادية بينما لا يؤثر فى اكسيد النتروز ، كما أن هذا الأكسيد يذوب فى الماء وفى الكحول بنسبة أكبر من ذوبان الأكسيجين يحدث استنشاق اكسيد النتروز تخديراً عاما (مثل الايثير والكلوروفورم)

اكسيد النتريك

$$\text{ن ا} = ٣٠,٠١$$

تحضيره

(ا) يحضر أكسيد النتريك باختزال حامض النتريك اختزالا جزئياً . ويستعمل لأختزاله أحد الفلزات التى لا تتأكسد بسهولة كالفضة والزئبق .

(الفلزات التى تتأكسد بسهولة كالحديد والخارصين تختزل حامض النتريك اختزالا شديداً بحيث يتكون مع أكسيد النتريك كمية من أكسيد النتروز ومن النتروجين) .

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

$$٣ \text{ نح} + ٨ \text{ بد ن ا}_{٣} \leftarrow ٢ \text{ ن ا} + ٣ \text{ نح} (\text{ن ا}_{٣})_{٢} + ٤ \text{ بد}_{٢} \text{ ا}$$

ولا يكون الغاز الناتج نقياً ، بل يكون به قليل من أكسيد النتروجين ومن النتروجين ، فيحسن تبريد الزجاجة التى يجرى فيها التفاعل بالماء البارد حتى لا ترتفع حرارتها وينقى الغاز بأمراره فى محلول مركز من كبريتات الحديدوز الذى يذيب أكسيد النتريك ولا يؤثر فى أكسيد النتروز . ثم بتسخين محلول كبريتات الحديدوز ينفصل منه أكسيد النتريك .

(ب) يحضر أكسيد النتريك النقى باختزال حامض النتريك بكبريتات الحديدوز بالتسخين ، فيوضع محلول مركز من كبريتات الحديدوز مع قليل من حامض الكبريتيك فى دورق ، ويصب فيه حامض النتريك تدريجيا : ـ

$$٦\,ح\,كب\,ا_{٤} + ٣\,بد_{٢}\,كب\,ا_{٤} + ٢\,بد\,ن\,ا_{٣} \leftarrow$$
$$٣\,ح_{٢}(كب\,ا_{٤})_{٣} + ٤\,بد_{٢}\,ا + ٢\,ن\,ا$$

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

$$٣\,ح\,كل_{٢} + ٣\,بدكل + بد\,ن\,ا_{٣} \leftarrow ٣\,ح\,كل_{٣} + ٢\,بد_{٢}\,ا + ن\,ا$$

(ح) ويحضر أكسيد النتريك النقى أيضاً بمعاملة مخلوط من حديد وسيانيد البوتاسيوم ونتريت البوتاسيوم بحامض الخليك ، فيتأكسد الحديد وسيانيد إلى حديدى سيانيد البوتاسيوم : ـ

$$٢\,بو_{٤}[ح(ك\,ن)_{٦}] + ٢\,بو\,ن\,ا_{٢} + ٤\,ك\,بد_{٣} - ك\,ا\,ا\,بد \leftarrow$$
$$٢\,بو_{٤}[ح(ك\,ن)_{٦}] + ٤\,ك\,بد_{٣} - ك\,ا\,ا\,بو + ٢\,بد_{٢}\,ا + ٢\,ن\,ا$$

(د) يتكون أكسيد النتريك باتحاد الأكسيجين بالنتروجين فى حرارة مرتفعة :ـ

$$ن_{٢} + ا_{٢} \rightleftarrows ٢\,ن\,ا$$

وفى حالة وجود كمية كافية من الأكسيجين ، يتكون فوق اكسيد النتروجين عندما يبرد المخلوط :ـ

$$٢\,ن\,ا + ا_{٢} \leftarrow ٢\,ن\,ا_{٢}$$

يذوب فوق أكسيد النتروجين فى الماء مكونا حامضى النتروز والنتريك :-

$$٢\,ن_{٢}\,ا_{٤} + بد_{٢}\,ا \rightleftarrows بد\,ن\,ا_{٢} + بد\,ن\,ا_{٣}$$

وبما أن حامض النتروز غير ثابت ، فانه يكون ثالث أكسيد نتروجين ($ن_{٢}\,ا_{٣}$) ويتحلل هذا الأكسيد إلى اكسيد نتريك وفوق اكسيد نتروجين :-

$$ن_{٢}\,ا_{٣} \rightleftarrows ن\,ا_{٢} + ن\,ا$$

ثم يتأكسد أكسيد النتريك إلى فوق أكسيد نتروجين الخ ، 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 فى معدل الضغط والحرارة ، فيزن اللتر منه ١,٣٣٩ جم ، يغلى أكسيد النتريك المسال فى درجة — ١٥١,٧° ، وتنصهر بلوراته فى درجة — ١٦٣,٦° .

يذوب بقلة فى الماء ، فيذيب اللتر الواحد من الماء ٥١ سم٣ من الغاز فى درجة صفر .

يتوقع من تركيب أكسيد النتريك أن يكون مؤكسدا أقوى من أكسيد النتروز ، وأن احتراق المواد فيه يكون أشد مما هو فى 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 فى أكسيد النتريك ، ولا يستمر اشتعال الفوسفور والكبريت فى أكسيد النتريك إلا إذا كانا مشتعلين بشدة لتوليد الحرارة الكافية لتحليل الاكسيد .

$$٢\,ن\,ا \rightarrow ن_{٢}\,ا_{٢} \quad (\text{حوالى } ١٠٠٠)$$

$$فو_{٤} + ٥\,ا_{٢} \rightarrow ٢\,فو_{٢}\,ا_{٥}$$

$$و \quad ٢\,ن\,ا + ا_{٢} \rightarrow ٢\,ن\,ا_{٢}$$

يشتعل مخلوط من أكسيد النتريك وأبخرة كبريتيد الكربون بلهب أزرق كثير الأشعة البنفسجية .

وأما مخلوط أكسيد النتريك والايدروجين ، أو هو وأول أكسيد الكربون فلا يشتعل إلا إذا وجدت به كمية من الاكسيجين الجوى .

يذوب أكسيد النتريك فى محلول بارد من كبريتات الحديدوز مكونا (ح كب $ا_{٤}$ ، ن ا) ويسود لون المحلول :

$$ح\,كب\,ا_{٤} + ن\,ا \rightleftarrows ح\,كب\,ا_{٤}\,،\,ن\,ا$$

وهو يذوب أيضاً فى محلول من كلوريد الحديدوز ، وبتسخين المحاليل ينفرد منها الأكسيد .

تمتص المحاليل الحامضية لفوق منجنات البوتاسيوم أكسيد النتريك : ـ

$$٦\,بو\,من\,ا_{٤} + ١٠\,ن\,ا + ٩\,بد_{٢}\,كب\,ا_{٤} \rightarrow$$

$$٣\,بو_{٢}\,كب\,ا_{٤} + ٦\,من\,كب\,ا_{٤} + ١٠\,بد\,ن\,ا_{٣} + ٤\,بد_{٢}\,ا$$

وأما القلويات فلا تمتص أكسيد النتريك (ولكنه يذوب فى محلول قلوى من الكبريتيت) .

ويتحد أكسيد النتريك بالاكسيجين بسهولة مكونا أبخرة محمرة اللون من فوق أكسيد النتروجين : ـ

$$٢\,ن\,ا + ا_{٢} \rightarrow ٢\,ن\,ا_{٢}$$

وإذا كانت الحرارة منخفضة جداً فيتكون سائل مخضر اللون ، وهو مخلوط من أندريد النتروز ($ن_{٢}\,ا_{٣}$) وفوق أكسيد النتروجين ($ن\,ا_{٢}$) .

يذوب أكسيد النتريك فى حامض النتريك ؛ فاذا كان الحامض مركزاً يصبح مصفر اللون لتكوين فوق اكسيد نتروجين مذابا فيه ، وإذا كان مخففاً يصير مزرق اللون (لتكوين $ن_{٢}\,ا_{٣}$) أو مخضر اللون ($ن\,ا_{٢} + ن_{٢}\,ا_{٣}$)

ثالث اكسيد النتروجين (ن$_{٢}$ ا$_{٣}$)

(أندريد النتروز)

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

$$٢ \text{ بد ن ا}_{٣} + \text{ر}_{٢} \text{ ا}_{٣} \longleftarrow \text{ر}_{٢} \text{ ا}_{٥} + \text{بد}_{٢} \text{ ا} + \text{ن}_{٢} \text{ ا}_{٣}$$

وبأمرار الغازات المتصاعدة فى الصودا الكاوية يتكون نتريت صوديوم : ـ

$$\text{ن}_{٢} \text{ ا}_{٣} + ٢ \text{ ص ا بد} \longleftarrow ٢ \text{ ص ن ا}_{٢} + \text{بد}_{٢} \text{ ا}$$

فيدل ذلك على أن الغاز يعمل كأندريد حامض النتروز .

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

يتحلل أندريد النتروز بسهولة إلى اكسيد نتريك وفوق اكسيد نتروجين :ـ

$$\text{ن}_{٢} \text{ ا}_{٣} \rightleftarrows \text{ن ا} + \text{ن ا}_{٢}$$

حامض النتروز (بد ن ا$_{٢}$) والنتريتات

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

$$٣ \text{ بد ن ا}_{٢} \longleftarrow \text{بد ن ا}_{٣} + ٢ \text{ ن ا} + \text{بد}_{٢} \text{ ا}$$

وعلى ذلك فان حامض النتروز النقى غير معروف .

وأما أملاح حامض النتروز — النتريتات — فهى أملاح ثابتة ، وهى تحضر عادة من النتراتات : —

فان تسخين نترات البوتاسيوم لدرجة الأحمرار ينتج نتريت : —

$$٢\ بو\ ن\ ا_{٣} \longrightarrow ٢\ بو\ ن\ ا_{٢} + ا_{٢}$$

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

$$ص\ ن\ ا_{٣} + ر \longrightarrow ص\ ن\ ا_{٢} + ر\ ا$$

تتكون النتريتات أيضاً بتسخين حامض النتريك مع أكسيد الزرنيخوز وبأمرار الأبخرة المتصاعدة (ن ا + ن ا$_{٢}$) فى محلول أيدروكسيد قلوى أو كربونات قلوى فى عدم وجود الهواء : —

$$٢\ بو\ ا\ بد + (ن\ ا + ن\ ا_{٢}) \longrightarrow ٢\ بو\ ن\ ا_{٢} + بد_{٢}\ ا$$

$$ص_{٢}\ ك\ ا_{٣} + ن\ ا + ن\ ا_{٢} \longrightarrow ٢\ ص\ ن\ ا_{٢} + ك\ ا_{٢}$$

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

$$با\ ا_{٢} + ٢\ ن\ ا \longrightarrow با\ (ن\ ا_{٢})_{٢}$$

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

$$٢\ بد\ ن\ ا_{٢} \rightleftarrows ن_{٢}\ ا_{٣} + بد_{٢}\ ا \rightleftarrows ن\ ا + ن\ ا_{٢} + بد_{٢}\ ا$$

وفى المحاليل المخففة : —

$$٣\ بد\ ن\ ا_{٢} \rightleftarrows بد\ ن\ ا_{٣} + ٢\ ن\ ا + بد_{٢}\ ا$$

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

٢ بو من ا٤ + ٥ بد ن ا٢ + ٣ بد٢ كب ا٤ ←

بو٢ كب ا٤ + ٢ من كب ا٤ + ٥ بد ن ا٣ + ٣ بد٢ ا

ولكنها تعمل فى بعض الظروف كمواد مؤكسدة لأنها تتحلل كالآتى :-

٢ بد ن ا٢ ← ٢ ن ا + ا + بد٢ ا

فإنها تؤكسد يوديد البوتاسيوم :-

٢ بو ى + ٢ بد ن ا٢ ← ٢ بو ا بد + ٢ ن ا + ى٢

وتؤكسد كلوريد القصديروز :-

ق كل٢ + ٢ بد كل + ٢ بد ن ا٢ ← ق كل٤ + ٢ ن ا + ٢ بد٢ ا

وترسب الكبريت من كبريتيد الأيدروجين ، وتؤكسد ثانى أكسيد الكبريت إلى حامض كبريتيك .

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

يعتبر فصل اليود من يوديد البوتاسيوم كواسطة لاختبار النتريتات (فى محلول حامضى) .

ثانى او فوق اكسيد النتروجين (ورابعه)

ن ا٢ = ٤٦,٠١

تحضيره

(ا) يحضر فوق أكسيد النتروجين فى المعمل بتسخين مسحوق جاف تماما من نترات الرصاص فى أنبوبة من الزجاج العسر الانصهار ، وتوصيل

الأبخرة المتصاعدة فى أنبوبة منحنية على شكل (U) مبردة فى مزيج من الثلج والملح : -

$$٢ \text{ز} (\text{ن ا}_٣)_٢ \leftarrow ٢ \text{ز ا} + ٤ \text{ن ا}_٢ + \text{ا}_٢$$

فيتكاثف فى الأنبوبة سائل أصفر اللون .

(تتحلل بعض النتراتات الأخرى كنترات النحاس بهذه الكيفية ، إلا أنها لا تستعمل لأنه لا يسهل تجفيفها ، فان الماء الذى يتبقى بها يحلل فوق اكسيد النتروجين المتكون) .

(ب) يتكون فوق أكسيد النتروجين باتحاد أكسيد النتريك بالاكسيجين (أو أكسيجين الهواء) : -

$$٢ \text{ن ا} + \text{ا}_٢ \leftarrow ٢ \text{ن ا}_٢$$

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

$$٢ \text{ن ا}_٢ \rightleftarrows \text{ن}_٢ \text{ا}_٤$$

خواصه

يكون فوق اكسيد النتروجين سائلا أصفر اللون فى الدرجة الاعتيادية ، وهو يتجمد بالتبريد مكونا بلورات ذات لون أصفر باهت تنصهر فى درجة — ٩,٤° ويظهر أن البلورات مكونة من ($\text{ن}_٢ \text{ا}_٤$) وأنه عند انصهارها تتحلل جزئياً إلى (ن ا$_٢$) وهذا ما يكسب السائل لونه ، وكلما ارتفعت درجة الحرارة يغمق اللون فيصير برتقاليا على درجة ١٥° وبنى محمراً على درجة ٢١,٩° حيث يغلى السائل وتتصاعد منه أبخرة حمراء ، وتغمق لون الأبخرة بارتفاع الحرارة حتى تصير سوداء ، ولكنه يتحلل بالتسخين الشديد : -

$$\underset{\text{صلب}(-٩,٤^\circ)}{\text{ن}_٢\text{ا}_٤} \rightleftarrows \underset{\text{سائل}(٢١,٩^\circ)}{\text{ن}_٢\text{ا}_٤} \rightleftarrows \underset{\text{غاز}(١٤٠^\circ)}{٢ \text{ن ا}_٢} \rightleftarrows \underset{(٦٣٠^\circ)}{٢ \text{ن ا} + \text{ا}_٢}$$

بمعاملة فوق أكسيد النتروجين بالماء المثلج يتحلل وتتكون طبقتان منفصلتان : طبقة سفلى زرقاء اللون بها خصوصا حامض نتروز ؛ وأخرى عليا مخضرة اللون بها خصوصاً حامض نتريك . وأما إذا عومل بالماء على الدرجة الاعتيادية فانه يتحلل إلى حامض نتريك وأكسيد نتريك : ـ

$$٣\ ن\ ا_{٢} + بد_{٢}\ ا \longleftarrow ٢\ بد\ ن\ ا_{٣} + ن\ ا$$

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

$$٢\ ن\ ا_{٢} + ٢\ بو\ ا\ بد \longleftarrow بو\ ن\ ا_{٣} + بد_{٢}\ ا$$

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

$$٢\ كا\ ا + ٤\ ن\ ا_{٢} \longleftarrow كا\ (ن\ ا_{٣})_{٢} + كا\ (ن\ ا_{٢})_{٢}$$

ولكن النتريت المتكونة تتحلل : ـ

$$كا\ (ن\ ا_{٢})_{٢} + ٢\ ن\ ا_{٢} \longleftarrow كا\ (ن\ ا_{٣})_{٢} + ٢\ ن\ ا$$

$$و\ كا\ (ن\ ا_{٢})_{٢} + ٢\ ن\ ا \longleftarrow كا\ (ن\ ا_{٣})_{٢} + ن_{٢}$$

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

$$ن_{٢}\ ا_{٤} + بد_{٢}\ كب\ ا_{٤} \rightleftarrows (ن\ ا)\ بد\ كب\ ا_{٤} + بد\ ن\ ا_{٣}$$

خامس اكسيد النتروجين او اندريد النتريك

اكتشف (هـ . سانت كلير ديفيل H. Sainte - Claire Deville) خامس اكسيد النتروجين (ن$_{٢}$ ا$_{٥}$) سنة ١٨٥٠ ، وحضره بأمرار تيار بطيء من الكلور الجاف على نترات الفضة المجففة والمسخنة تسخينا هيناً : ـ

$$٤\ ف\ ن\ ا_{٣} + ٢\ كل_{٢} \longleftarrow ٤\ ف\ كل + ٢\ ن_{٢}\ ا_{٥} + ا_{٢}$$

[تجرى العملية فى أنبوبة على شكل (U) توضع فى حمام مائى ويجمع خامس اكسيد النتروجين فى أنبوبة مثلها متصلة بها ومغمورة فى مزيج مبرد].

وحضرة (برتوليه) أيضاً من حامض النتريك المتبخر بوضعه فى كأس محاط بمزيج مبرد (ثلج وملح) ثم معاملته شيئاً فشيئاً بخامس اكسيد الفوسفور مع استمرار التحريك لمنع ارتفاع الحرارة ، ثم تنقل المادة الهلاميـــة التى تتكون إلى معوجة (ذات سـدادة زجاجية) وتسخن تسخينا هيناً ويجمع خامس اكسيد النتروجين المتقطر فى وعاء مبرد .

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

$$٢ن_{٢}ا_{٥} \longrightarrow ٤ن ا_{٢} + ا_{٢}$$

يتحول فى الهواء الرطب إلى حامض نتريك ، وهو عامل مؤكسد شديد فيجعل الفوسفور والبوتاسيوم يشتعلان بملامسته ، ويتلف المواد العضوية بسرعة .

حامض النتريك (يد ن ا$_{٣}$)

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 التى يتكون منها ثم عين (جاى لوساك) نسبة هذه العناصر فيه .

لا يوجد حامض النتريك منفرداً فى الطبيعة بل فى حالة نترات ، ويحتوى ماء المطر - فى حدوث الصواعق - على قليل من نترات الأمونيوم . وتوجد فى الشيلى والبيروكميات كبيرة من نترات الصوديوم يغلب أن يكون مصدرها المواد العضوية النتروجينية التى توجد فى الأعشاب البحرية المتراكمة ، والتى تحولت إلى نتراتات بفعل بعض الخائر ، ويصدر من هاتين المملكتين نحو ٢٥٠٠٠٠٠ طنا من نترات الصوديوم سنويا . وتوجد نترات البوتاسيوم فى الهند وفى مصر .

تحضير حامض النتريك

تحضيره فى المعمل

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

$$ص\ ن\ ا_{٣} + ١\ د_{٢}\ كب\ ا_{٤} \longrightarrow ص\ ١\ د\ كب\ ا_{٤} + ١\ د\ ن\ ا_{٣}$$

إذا استعملت كمية زائدة من النترات ورفعت الحرارة ، يحدث التفاعل الآتى : -

$$ص\ ن\ ا_{٣} + ص\ ١\ د\ كب\ ا_{٤} \longrightarrow ص_{٢}\ كب\ ا_{٤} + ١\ د\ ن\ ا_{٣}$$

ولكن يتحلل جزء من حامض النتريك فى الحرارة المرتفعة هـذه ، وتتكون أكاسيد نتروجين تذوب فى حامض النتريك وتكسبه لوناً أصفر : -

$$٤\ ١\ د\ ن\ ا_{٣} \longrightarrow ٤\ ن\ ا_{٢} + ٢\ ١\ د_{٢}\ ا + ا_{٢}$$

صناعة حامض النتريك

يحضر حامض النتريك حالياً فى الصناعة بثلاثة طرق هى :

(ا) من حامض الكبريتيك و نترات الصوديوم (ملح شيلى)

(ب) باتحاد نتروجين وأكسيجين الهواء الجوى .

(حـ) بأكسدة الأمونيا .

(أ) صناعته من حامض الكبريتيك ونترات الصوديوم

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

$$٣\,ص\,ن\,ا_{٣} + ٢\,بد_{٢}\,كب\,ا_{٤} \rightarrow$$

$$ص_{٢}\,كب\,ا_{٤} + ص\,بد\,كب\,ا_{٤} + ٣\,بد\,ن\,ا_{٣}$$

وتمرر أبخرة حامض النتريك المتصاعدة فى حلزون من السليكا الزجاجية مبرد فى الماء (أو نوع آخر من المكثفات) ويكون تركيب الحامض المتكاثف (بد ن ا$_{٣}$) ويسمى بالحامض المتبخر ، وتكون كثافته ١,٣٥ وتركيزه نحو ٦٠ ٪ وتمرر أكاسيد النتروجين التى تكونت فى برج من الفخار مملوء بقطع من الفخار يتساقط فيه رشاش الماء ، ويتكون فى هذا البرج حامض نتريك مخفف .

$$٤\,ن\,ا_{٣} + ا_{٢} + ٢\,بد_{٢}\,ا \rightarrow ٤\,بد\,ن\,ا_{٣}$$

(وقد يجرى التقطير تحت ضغط منخفض فى حرارة ١٠٠° — ١٥٠° بحيث يحدث التفاعل بسرعة أكبر ويضمن عدم تحلل الحامض كما فى (طريقة فالنتينر ـ Valentiner process) .

يصب المزيج المتصهر المتبقى فى المعوجة ويترك حتى يتجمد ، وهو عبارة عن مخلوط من كبريتاتى الصوديوم الأيدروجينية والمتعادلة بنسبة متساوية جزيئياً .

يحتوى حامض النتريك المحضر بهذه الطريقة على عدة شوائب : ـ حامض

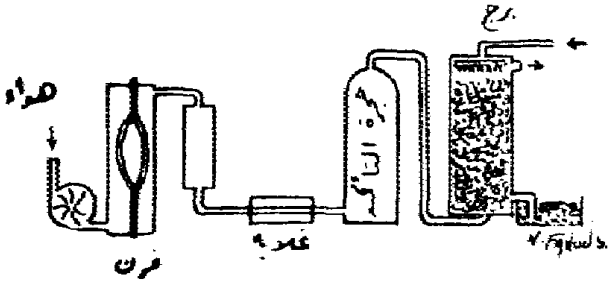
كبريتيك ، حامض أيدروكلوريك (مصدره الكلوريدات التى توجد فى نترات الصوديوم) ، يود (مصدره اليوديدات التى توجد فى نترات الصوديوم)، نترات حديد (تأثير الحامض فى المعوجة) ، بعض الأملاح الأخرى ، وينتق الحامض بمعاملته بنترات الفضة وفصل كلوريد الفضة الذى يرسب ، ثم يعامل بنترات الباريوم وتفصل كبريتات الباريوم التى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

(ب) صناعته من الهواء الجوى

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

(ن$_٢$ + ا$_٢$ ← ٢ ن ا)

يكون إنتاج أكسيد النتريك نحو ٥ ٪ بالحجم فى درجة ٣٠٠٠° ونحو ٠,٤ ٪ فقط فى درجة ١٥٠٠° لأن التفاعل يحدث بامتصاص حرارة فتبرد الغازات بسرعة لحفظ أكبر كمية ممكنة من أكسيد النتريك بدون تحلل ، وتكون حرارة الغازات عند تركها الفرن نحو ١٠٠٠° ويكون بها ١ ٪ من (ن ا) ، ثم تمرر فى غلاية حيث يستفاد من حرارتها فى توليد بخار الماء وتبرد الغازات حينئذ حتى تبلغ



(شكل ٣٦)

حرارتها ١٥٠° . وعندما تكون حرارة الغازات ٦٠٠° فأقل ، يبدأ اتحاد النتريك بالأكسيجين بتكوين فوق أكسيد نتروجين ($٢ن ا + ا_٢ \leftarrow ٢ن ا_٢$) ويتم هذا التفاعل فى حجرة فارغة من الحديد تسمى بحجرة التأكسد ، ثم تمرر فى أبراج الامتصاص (عددها ٣ - ٤) وهى أبراج من الجرانيت مملوءة بقطع من الكوارتز يسيل عليها تيار ضعيف من الماء ويتكون فيها حامض النتريك :-

$$٢ن ا_٢ + بد_٢ ا \leftarrow بد ن ا_٢ + بد ن ا_٣$$

$$٣ بد ن ا_٢ \leftarrow بد ن ا_٣ + ٢ن ا + بد_٢ ا$$

ويتأكسد أكسيد النتريك ثانية إلى فوق أكسيد نتروجين ، الخ .

ويركز حامض النتريك الناتج (٣٠ ٪ أو أكثر) بتقطيره مع حامض الكبريتيك المركز ، أو يعادل بحجر الجير لتحضير سماد نترات الكالسيوم .

(ح) صناعة من الامونيا

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

$$٤ن بد_٣ + ٥ا_٢ \leftarrow ٤ن ا + ٦ بد_٢ ا$$

وعندما تبرد الغازات يتأكسد أكسيد النتريك إلى فوق أكسيد نتروجين ويحول إلى حامض نتريك بمعاملته بالماء .

مخاليط المائية

تسلك محاليل حامض النتريك المائية من حيث ظواهر التجلد والتقطير مسلك مخاليط أندريد النتريك والماء ، فيمكن بتبريد المحاليل المركزة فصل أيدرات صلب ($ن_٢ ا_٥$ ، $\frac{١}{٢}$ $بد_٢ ا$) ومن المحاليل الأقل تركيزاً أيدرات صلب آخر ($ن_٢ ا_٥$ ، $بد_٢ ا$ أى $بد ن ا_٣$) . وعند تسخين محاليل حامض النتريك وبخار الماء فى الأبخرة المتصاعدة باختلاف تركيز المحلول ، وتختلف على هذا القياس درجات غليان المحاليل باختلاف تركيزها ، فيغلى الحامض المحتوى

على ٩٨,٦٢ ٪ (بد ن ا٣) فى درجة ٨٦ ، بينما تكون درجة الغليان القصوى ١٢٠,٥° وهى تناسب محلولا يحوى ٦٨ ٪ (ن٢ ا٥) . وتكون درجة غليان هذا المحلول ثابتة ، وهو المحلول الذى يتكون دائما عند تقطير محاليل حامض النتريك المخففة ، فتثبت درجة غليانها بعد مدة فى درجة ١٢٠,٥° .

وعند تقطير محلول مركز من حامض النتريك يتصاعد منه أبخرة محمرة اللون (لا تشاهد فى حالة المحاليل المخففة) ، وهى عبارة عن فوق أكسيد نتروجين ناتج من تحليل أندريد النتريك بفعل الحرارة .

خواص حامض النتريك

حامض النتريك النقى سائل عديم اللون ، كثافته ١,٥٢ ، يتحلل ببطء فى الحرارة الاعتيادية (٢ بد ن ا٣ ← ن٢ ا٥ + بد٢ ا) وبسرعة بالتسخين . ويتحلل بخار حامض النتريك بفعل الضوء بتكوين فوق أكسيد نتروجين . ولذلك يتلون الحامض باللون الأصفر عند حفظه فى زجاجات تكون غير مملوءة تماما (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 لمحاليل تحتوى على ٩ ٪ ، ٦٥,٣ ٪ ، ٩٨,١ ٪ من (بد ن ا٣) فى درجة ١٥° .

وحامض النتريك حامض قوى جداً وشديد التأين . وهو يتفاعل مع الأكاسيد القاعدية والأيدروكسيدات والكربونات مكونا نتراتات . فيتفاعل مثلا مع أكسيد الخارصين بتكوين نترات خارصين :-

خ ا + ٢ بد ن ا٣ ← خ (ن ا٣)٢ + بد٢ ا

وتتأكسد أملاح الحديدوز مكونة أملاح حديديك :-

٣ ح ا + ١٠ بد ن ا٣ ← ٣ ح (ن ا٣)٣ + ن ا + ٥ بد٢ ا

وتأثير 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 فى تحضيره فى المعمل .

حامض النتريك كعامل مؤكسد

يعتبر حامض النتريك عاملا مؤكسد قويا لنسبة الأكسيجين الكبيرة التى يحتوى عليها وللسهولة التى يتحلل بها ، فيؤكسد اليود إلى حامض يوديك ، ويستمر احتراق الفحم فى الحامض المركز . لا يؤكسد حامض النتريك كبريتيد الأيدروجين إلا إذا احتوى الحامض على أكاسيد نتروجين فيرسب حينئذ الكبريت . ويؤكسد الحامض أيضا الكبريت والفوسفور إلى حامضى كبريتيك وفوسفوريك على التوالى :-

$$\text{كب} + ٢\ \text{بد ن ا}_٣ \longrightarrow \text{بد}_٢\ \text{كب ا}_٤ + ٢\ \text{ن ا}$$

$$٣\ \text{فو} + ٥\ \text{بد ن ا}_٣ + ٢\ \text{بد}_٢\ \text{ا} \longrightarrow ٣\ \text{بد}_٣\ \text{فو ا}_٤ + ٥\ \text{ن ا}$$

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

$$٢\ \text{ح كب}_٣ + ١٠\ \text{بد ن ا}_٣ \longrightarrow$$

$$\text{ح}_٢(\text{كب ا}_٤)_٣ + \text{بد}_٢\ \text{كب ا}_٤ + ١٠\ \text{ن ا} + ٤\ \text{بد}_٢\ \text{ا}$$

$$٦\ \text{ح كب ا}_٤ + ٢\ \text{بد ن ا}_٣ + ٣\ \text{بد}_٢\ \text{كب ا}_٤ \longrightarrow$$

$$٣\ \text{ح}_٢(\text{كب ا}_٤)_٣ + ٢\ \text{ن ا} + ٤\ \text{بد}_٢\ \text{ا}$$

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

يؤثر حامض النتريك فى معظم المركبات العضوية ، ؛ فيحول السكر

والنشاء إلى حامض أكساليك ، ويشتعل عطر التربنتين بأضافة الحامض المتبخر اليه [أو مخلوط من (بد ن ا٣) ، (بد٢ كب ا٤)]

تأثير حامض النتريك على الفلزات

يؤثر حامض النتريك ، فى ظروف مناسبة ، فى جميع الفلزات ما عدا الذهب والبلاتين والأيريديوم iridium والتتانوم 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 فى حالة تأثيره على المغنسيوم وحتى فى هذه الحالة يجب أن تكون الظروف مهيأة تماما . وتتصاعد فى 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 القوى : -

$$\text{نح} + ٤\ \text{بد ن ا}_٣ \longrightarrow \text{نح}(\text{ن ا}_٣)_٢ + ٢\ \text{بد}_٢\text{ا} + ٢\ \text{ن ا}_٢$$

وأكسيد نتريك مع الحامض المخفف : -

$$٣\ \text{نح} + ٨\ \text{بد ن ا}_٣ \longrightarrow ٣\ \text{نح}(\text{ن ا}_٣)_٢ + ٤\ \text{بد}_٢\text{ا} + ٢\ \text{ن ا}$$

وينتج من الخارصين مع الحامض المخفف (أساساً) أكسيد نتروز وأمونيا مع الحامض الأكثر تركيزا : -

$$٤\ \text{خ} + ١٠\ \text{بد ن ا}_٣ \longrightarrow ٤\ \text{خ}(\text{ن ا}_٣)_٢ + ٥\ \text{بد}_٢\text{ا} + \text{ن}_٢\text{ا}$$

$$٤\ \text{خ} + ٩\ \text{بد ن ا}_٣ \longrightarrow ٤\ \text{خ}(\text{ن ا}_٣)_٢ + ٣\ \text{بد}_٢\text{ا} + \text{ن بد}_٣$$

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

اقترح تفسيران مختلفان لهذه النتائج . فتبعا لأحدهما يتكون الأيدروجين أولا ويختزل الحامض ؛ والتفسير الآخر أن الفلز يتأكسد . (ويختزل الحامض تبعا لذلك) أولا ثم يتكون الملح من فعل الحامض الزائد على أكسيد الفلز .

وفى عام ١٨٩٠ برهن (ف . ه . فيلى - V. H. Veley) أن ليس لفلزات النحاس والفضة والزئبق والبزموت أى تأثير على حامض النتريك المخفف وهو غير ساخن ألا فى وجود آثار من حامض نتروز أو وجود أكسيد نتروجين نسبة الاكسيجين فيه منخفضة . وقد يوجد حامض النتروز فى حامض النتريك كشوائب أو قد يتكون بتحلل حامض النتريك عند تسخينه . فإذا أبتدأ التفاعل فأنه يستمر ويكون تصاعد أكسيد النتريك وتكوين النترات سريعاً .

استعماله

يستعمل حامض النتريك فى صناعة حامض الكبريتيك وعدد كبير من النتراتات وفى صناعة معظم المواد المفرقعة ، وفى الحفر على المعادن .

النـــترانات

تعرف أملاح حامض النتريك بالنتراتات وهى عادة سريعة الذوبان فى الماء وتكون بلورات ذات أشكال محددة . وتتحلل النتراتات بالتسخين ويختلف تحللها تبعاً عما إذا كان (١) لفلز قلوى أو (٢) لمعدن ثقيل أو (٣) ملح أمونيوم.

فتتحلل نتراتات الفلزات القلوية عنـــد تسخينها إلى النتريت المقابل وأكسيجين : -

$$٢ \text{ بو ن ا}_{٣} \longrightarrow ٢ \text{ بو ن ا}_{٢} + \text{ا}_{٢}$$

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

$$٢ \text{ر} (\text{ن ا}_{٣})_{٢} \longrightarrow ٢ \text{ر ا} + ٤ \text{ن ا}_{٢} + \text{ا}_{٢}$$

وعند تسخين نترات الأمونيوم تتحلل إلى أكسيد نتروز وماء :

$$\text{ن}\,\text{هـ}_4\,\text{ن}\,\text{ا}_3 \longrightarrow \text{ن}_2\text{ا} + 2\,\text{هـ}_2\text{ا}$$

الماء الملكى

يستعمل هذا الماء لأذابة المعادن النفيسة ، وهو مخلوط من حامضى الأيدروكلوريك والنتريك المركزين . وهو يكون عديم اللون عند تحضيره ، ولكنه يتلون تدريجيا ـ وخصوصاً بفعل الحرارة ـ باللون الأصفر ويكون به حينئذ كلور وكلوريد النتروزيل : ـ

$$\text{هـ}\,\text{ن}\,\text{ا}_3 + 3\,\text{هـ}\,\text{كل} \longrightarrow \text{كل}_2 + \text{ن}\,\text{اكل} + 2\,\text{هـ}_2\text{ا}$$

سادس اكسيد النترجين ($\text{ن}_2\text{ا}_6$)

يتكون هذا المركب بفعل التفريغ الكهربائى الصامت فى مخلوط من الأكسيجين والنتروجين ، أو فوق أكسيد النتروجين ، ويساعد التبريد على حدوث التفاعل (كما فى الأوزون) . وهو يتحلل بفعل الماء إلى حامضى النتروز والنتريك واكسيجين .