

Unit Two

University of Anbar

College of Science

Department of Chemistry

Second Year

Inorganic Chemistry

جامعة الانبار

كلية العلوم

قسم الكيمياء

المرحلة الثانية

الكيمياء اللاعضوية

Lec.7 (Unit 2)

Group VA عناصر المجموعة الخامسة

مدرس المادة

أ.د. عمر حمد العبيدي

Prof. Dr. Omar Al-Obaidi

المجموعة الخامسة

١.٧ - عناصر المجموعة الخامسة

تتضمن هذه المجموعة خمسة عناصر وتوزيعها الإلكتروني موضح أدناه:

النيروجين	$1s^2 2s^2 2p^3$
الفسفور	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^3$
الزرنيخ	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^3$
الأنتيمون	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 5s^2 5p^3$
البيزموث	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 4f^{14} 5s^2 5p^6 5d^{10} 6s^2 6p^3$

في دراستنا لتكافؤ هذه العناصر من الأفضل اعتبار النيروجين منفردا حيث أن له خاصية كهرو سالبية أعلى من بقية عناصر المجموعة. يستكمل النيروجين بثمانية الإلكترونات في غلاف التكافؤ عندما يكون أيون النيتريد- N^{3-} أو ثلاثة روابط فردية كما في جزيئة الامونيا NH_3 أو رابطة واحدة فردية ورابطة زوجية كما في مجموعة الأزو- $N=N-$ أو رابطة ثلاثية كما في أيون السيانيد $C\equiv N$. وجود زوج إلكتروني حر في غلاف التكافؤ بذرة النيروجين يسمح لبعض المركبات أن تتحد مع بعض الذرات وبذلك يصبح عنصر النيروجين تساهمي بأربع روابط وشحنته أحادية موجبة. يحدث هذا، على سبيل المثال عند تكوين أملاح الأمونيوم الرباعية من الأمينات الثلاثية كما يلي.



ونتيجة لوجود زوج الكترون حر بجزيئة الامونيا، فإن جزيئ الامونيا يعتبر من الجزيئات المهمة التي تتناسق مع أيونات فلزات مركزية لتكوين مترابطات. في مركبات العناصر من الفوسفور حتى البيزموث يكون الاستعمال الغالب لمدارات d المتاحة. وجود هذه المدارات يمنح العدد الكلي للروابط الفردية مثل مركب خامس كلوريد الانتيمون $SbCl_5$ أو سادس فلوريد الفوسفور $[PF_6]^-$ على سبيل المثال، أو استخدامها للترابط المتعدد. عندما تتحد العناصر مع عناصر ذات كهروموجبية عالية يمكن أن تؤول إلى حالات أكسدة موجبة. فعادة توجد حالات التأكسد +3 و +5، ولكن لعنصري الزرنيخ والبيزموث الحالة التأكسدية +5 غالبا تكون أقل ثبات من الحالة التأكسدية +3. على سبيل المثال، أيونات الزرنيخات والبيزموثات عوامل مؤكسدة ويمكن بسهولة اختزالها. الحالة التأكسدية +3 للزرنيخ محتمل أن تكون بسبب حجب النواة الممنوح بواسطة إلكترونات 3d الداخلية، والتي تجعله أكثر صعوبة لنقل إلكترونات 4s الضروري لحالة الأكسدة +5. وتوجد الحالات الشبيهة للعناصر التي تسبق الزرنيخ في الدورة الثالثة: السيلينيوم في حالة الأكسدة القصوى، على سبيل المثال، أيون السيلينات- SeO_4^{2-} يكون عامل مختزل والبروم في حالة الأكسدة القصوى وهي +7 نادر الوجود. بالنسبة للأنتيمون والتيليريوم واليود في المجاميع الأخرى حجب الإلكترونات 4d يضاهي البعد الكبير لإلكترونات التكافؤ من النواة. وكما هو متوقع من الزيادة في الحجم والتناقص في طاقات التأيين (الجدول-١.٧)، إن قاعدية الحالة +3 تزداد بالتناقص في المجموعة. وهناك مركبات قليلة تحتوي على أيونات ثلاثية الشحنة متميزة، وبالرغم من

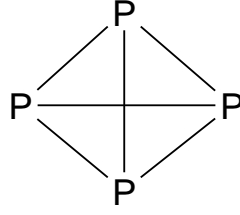
ذلك فان عنصري الأنتيمون والبيزموث الثلاثية يكونا مركبات إلكتروتساهمية تحتوي على أيونات BiO^+ و SbO^+ .

الجدول-1.7: الخواص العددية لعناصر المجموعة الخامسة

درجة غليان	درجة الانصهار	نصف قطر (A°)			الخاصية كهروسالبية	طاقة التأين (eV)					العنصر
		الأیوني (M^{3+})	الأیوني (M^{3-})	التساهمي		5 th	4 th	3 rd	2 nd	1 st	
-195.9	-210		1.4	0.75	3.07	98	77	47	29.6	14.6	نيتروجين
w280	w44.1		1.85	1.10	2.06	65	51	30	19.7	11.0	فوسفور
	r620										
	613			1.21	2.20	63	50	28	20.1	10.5	زرنیخ
1325	631	0.92		1.41	1.82	56	44	25	18.6	8.6	أنتيمون
1560	271	1.08		1.52	1.67	56	45	26	16.6	8.0	بيزموث

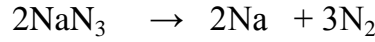
قيم ألرد-راوش (Allred-Rochow) ($\text{w} = \text{الفوسفور الأبيض}$ ، $\text{r} = \text{الفوسفور الأحمر}$)

ويوجد دليل على أن عنصر البيزموث يكون أيون Bi^+ . محتمل تكوين هذا الايون عند إذابة مركب كلوريد البورون BiCl_3 في NaCl-AlCl_3 المنصهر حيث يختزل بواسطة فلز البيزموث. وأيضاً ينتج من تفاعل Bi_5^{3+} و Bi_8^{2+} والتي تعتبر أمثلة لعناقيد الفلز. يوجد النيتروجين كجزء ثنائي الذرية N_2 . الرابطة الثلاثية أكثر ثبات من الرابطة الثلاثية الموجودة بمركب الأسيتيلين وهذه مسؤولة عن الخمول الكيميائي الملحوظ بهذا العنصر. قوى التكافؤ في الجزيء متمركزة ما بين ذرات النيتروجين إلى درجة ما يجعل البعد الجزيئي الداخلي صغير جداً وهذا يعكس درجة الغليان ودرجة الانصهار أن تكون منخفضة. يمكن تحويل النيتروجين إلى حالة أحادية الذرة بواسطة تعريضه لتفريغ كهربائي لتتحد الذرات مرة أخرى ببطء، وهناك ينبعث ضوء أصفر ذهبي. في الحالة الذرية ويعرف بالنيتروجين النشط نظراً لنشاطه الكيميائي. يوجد الفوسفور في ثلاث صور تأصلية تعرف بالبيضاء والحمراء والسوداء. في الصورة البيضاء وفي بخار الفوسفور توجد جزيئات P_4 رباعية الأسطح الهرمية (الشكل-1.7). وفي جزيء P_4 كل ذرة تتصل بثلاثة ذرات أخرى بواسطة تداخل مدارات p. حيث أن مدارات p عند 90° لبعضها البعض وزاوية الرابطة PPP في P_4 رباعية الأضلاع الهرمية هي 60° ، فدرجة تداخل المدار محظورة، أو في إطار آخر الروابط P-P مشدودة. ولهذا السبب فالفوسفور الأبيض عالي النشاط. يمكن تحويل الفوسفور الأبيض إلى الفوسفور الأحمر بواسطة تسخينه عند 400°C لساعات عديدة، وإلى الفوسفور الأسود بالتزود بضغط عال. يحتوي تركيب الفوسفور الأسود على طبقات من جزيئات ضخمة مسطحة، الفوسفور الأسود هو الصورة الأقل نشاطاً.

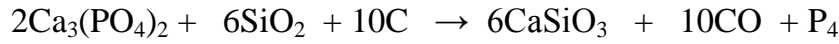


الشكل-١.٧: شكل جزيء P₄

يوجد عنصرى الزرنيخ والانتيمون في أشكال متقاربة من الفوسفور الأبيض، ولكن هذه المتأصلات غير ثابتة ويمكن صنعها بواسطة التبريد المفاجئ للبخر. تعتبر عناصر الزرنيخ والانتيمون والبزموت غالبا كأشكال فلزية في حيث أن تركيبها يشبه تلك للفوسفور الأسود، ومع ذلك فالترابط يصبح أقل تساهمية وأكثر فلزية في الميزات بزيادة العدد الذري. يتم الحصول على النيتروجين بكميات كبيرة في التقطير التجزيئي للهواء المسال. ويمكن تحضير عينات من النيتروجين النقية جدا بواسطة تسخين أزيد الصوديوم حسب التفاعل الآتي:



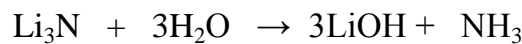
يوجد الفوسفور في الطبيعة في شكل فوسفات الفلز، على سبيل المثال، مركب فوسفات الكالسيوم (تركيب العظم) ذات الصيغة $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ ويحضر بتسخين خليط من فوسفات الكالسيوم والسيليكا والكربون في أفران كهربية حسب التفاعل الكيميائي الآتي :



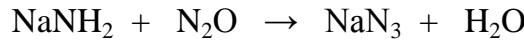
العناصر المتبقية في المجموعة هي أقل انتشارا من الفوسفور وعادة توجد كشوائب في خامات كبريتيد الفلز.

٢.٧- تفاعلات عناصر المجموعة الخامسة

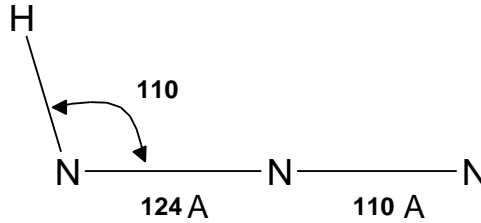
جميع العناصر في هذه المجموعة تتفاعل مع الأكسجين، حيث يتحد النيتروجين مع الأكسجين فقط عند درجات حرارة عالية منتج أكسيد النيتريك NO. وعند المقارنة مع عنصر الفوسفور، فإن الفوسفور الأبيض يتحد مع الأكسجين بسهولة جدا بحيث يتم تخزين العنصر تحت الماء لمنع اشتعاله. تعرف نواتج الاتحاد بثلاثية الأكسيد P_4O_6 وفوق الأكسيد P_4O_{10} . العناصر الأخرى في المجموعة تعطي ثلاثي الأكسيد فقط. يحد الاتحاد بسهولة بين عناصر المجموعة باستثناء النيتروجين مع إلا فلزات الأخرى، على سبيل المثال، الهالوجينات والكبريت. وتتحد العناصر أيضا مع عدة فلزات، ومرة أخرى الاختلاف واضح بين النيتروجين وبقية العناصر حيث أن حدوث العديد من نيتريدات الفلز، في نفس الوقت لا توجد الفوسفيدات أو غيرها. يكون النيتروجين أيضا نيتريدات أيونية مع بعض الفلزات الكهروموجبة. يكون النيتروجين نيتريدات أيونية مع العناصر القلوية والقلوية الأرضية ومع بعض الفلزات الأخرى. أيون النتريد N^{3-} غير ثابت في المحاليل المائية ومركباته قابلة للتحلل المائي، نيتريد الليثيوم، على سبيل المثال يتفاعل مع الماء كالآتي :



يكون النيتروجين مع العناصر الانتقالية نيتريدات تشبه البوريدات والكربيدات. مركب نيتريد البورون ذات الصيغة BN يعتبر مركب ذو أهمية حيث تركيبه يشبه الجرافيت، ذرات الكربون كحلقات سداسية الأضلع تم أحلالها بذرات النيتروجين بالتبادل مع البورون. وهو من الممكن أيضا الحصول على شكل آخر من نيتريد البورون المشابه للماس. يعتبر حمض الهيدرازويك HN_3 حمض ضعيف وهو زيت متفجر ومحاليله المائية ثابتة. أزيدات الفلزات الثقيلة، على سبيل المثال آزيد الرصاص هو أيضا مركب متفجر. ويصنع مركب آزيد الصوديوم بواسطة تمرير أكسيد النيتروز على أميد الصودا الساخن كالآتي:

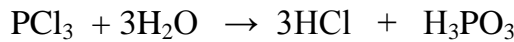


أيون الآزيد N_3^- متماثل وتركيبه الخطي يشير إلى أن له تهجين sp بالنسبة للذرة المركزية. الترابط المتعدد في الأيون يمكن وصفه في إطار تشابه أكسيد النيتروز والمتساوي إلكترونيا مع أيون الآزيد. في الأزيدات التساهمية مثل CH_3N_3 أو نفس HN_3 ، مجموعة N_3 ما زالت خطية، ولكن لم تعد بعد متماثلة. أطوال الرابطة N-N الاثنين كما هو موضح لحمض الهيدرازويك بالشكل- ٢.٧ يشير إلى رتبة رابطة أعلى للاتصال مع ذرة النيتروجين الطرفية. وهذا مدهش طالما أن ذرة النيتروجين عند الطرف الآخر من الجزيء تتصل ليس فقط بذرة النيتروجين المركزية ولكنها بذرة الهيدروجين أيضا. تقترح زاوية الرابطة أن ذرة النيتروجين تقريبا لها تهجين sp^2 ، والزوج الإلكتروني الحر يشغل المدار sp^2 الثالث.



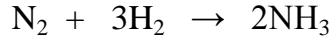
الشكل-٢.٧: جزيء HN_3

تتحد عناصر الفوسفور والزرنيخ و الأنتيمون والبيزموت بسهولة مع الهالوجينات وتكون ثلاثي الهاليدات، وفي بعض الحالات، بالمثل خماسي الهاليدات. المركب المعروف والأكثر أهمية هو سائل ثلاثي كلوريد الفوسفور PCl_3 الذي يغلي عنددرجة حرارة 74 م° وتركيبه مثلث هرمي. عند تحلله بالماء يعطي حمض الهيدروكلوريك وحمض الفوسفوروز كالآتي:

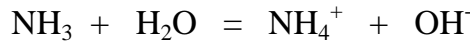


٣.٧- الامونيا ومشتقاتها

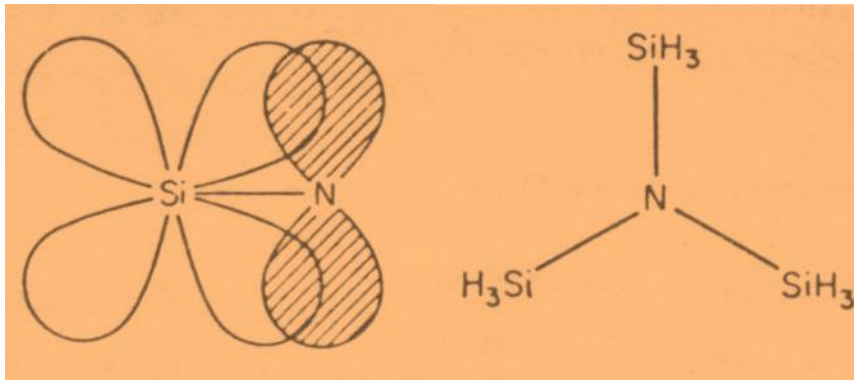
تحضر الأمونيا صناعيا من عناصرها بواسطة عملية هابرر عند درجة حرارة حوالي 500°C في وجود ضغط ومحفز (سبيكة الحديد) حسب التفاعل الكيميائي الآتي:



مع انه طارد للحرارة فهو بطيء جدا عند درجات الحرارة الاعتيادية. وبما يتوافق مع مبدأ ليشاتيليه يستعمل الضغط العالي (تقريبا 200 atm). ويمكن تحضير الأمونيا في المعمل بواسطة معالجة ملح الأمونيا بقلوي أو عن طريق التحلل المائي للنيتريد الأيوني. في السائل ترتبط جزيئات الأمونيا برابطة هيدروجينية، ودرجة غليانها هي -33°C . الأمونيا سريعة الذوبان في الماء، والمحلول الناتج يحتوي على جزيئات الأمونيا المتميئة وهي في حالة اتزان مع أيونات الامونيوم NH_4^+ والهيدروكسيد OH^- ومع هذا فتأبث الاتزان صغير ($k = [\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]/[\text{NH}_3] = 1.8 \times 10^{-5}$):

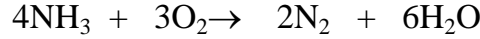


في الحقيقة الخواص القاعدية للمحاليل المائية للأمونيا ضعيفة ، فأملح أيون الأمونيا هي مركبات إلكترو تساهمية عالية، مقارنة بأملاح الفلز القلوي. نصف القطر المؤثر لأيون NH_4^+ هو أقل من ذلك في ايون الروبيديوم Rb^+ . عند تسخين أملاح الأمونيا فتتفكك إلى الأمونيا والحمض. قدرة ذرة النيتروجين لمنح الزوج الحر من الإلكترونات يعزز عندما تحل ذرات الهيدروجين في الأمونيا بمجاميع الكايل ؛ ثلاثي ميثيل الأمين، على سبيل المثال هو أكثر قاعدية من الأمونيا، فهي تزداد لمقارنة قاعدية ثلاثي ميثيل الأمين بثلاثي سياليل الأمين شبيهاتها السيلكونية $(\text{SiH}_3)_3\text{N}$. المركب الأخير أقل قاعدية بكثير، علاوة على تركيبه مسطح ثلاثي الأضلاع بدل من هرمي. ويبدو في ثلاثي سياليل الأمين أن لذرة النيتروجين تهجين sp^2 والمدار p غير المهجن (عند الزاوية اليمنى من المستوى ثلاثي الأضلاع) يتداخل وهو فارغ مع مدارات d في ذرة السيلكون (الشكل-٣.٧) وينتج عنه مدارات π غير المستقرة. سحابة الشحنة للزوج الحر من الإلكترونات لم تعد تقع على ذرة النيتروجين كما هو في جزيئ الأمونيا أو ثلاثي ميثيل الأمين $(\text{CH}_3)_3\text{NH}_2$ ولكن تنتشر حول ذرات السيلكون الثلاثة.

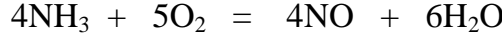


الشكل-٣.٧: (أ) مسطح ثلاثي الأضلاع لجزيء ثلاثي سياليل الأمين (ب) تداخل مدار p غير المهجن بالنيتروجين (يحتوي زوج مفرد) مع مدار 3d الشاغر لإحدى ذرات السيلكون

تحترق الأمونيا في الأكسجين بلهب أصفر لتعطي الماء والنتروجين حسب التفاعل الكيميائي الآتي :



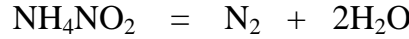
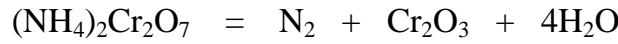
في وجود محفز البلاطين يمكن تحويل الأمونيا إلى أكسيد النيتريك، حيث يستعمل هذا التفاعل في تصنيع حمض النيتريك من الأمونيا حسب التفاعل الكيميائي التالي:



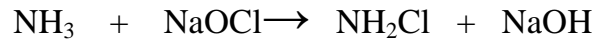
تتأكسد الأمونيا لنواتج عديدة عندما تسخن أملاحها التي تحتوي على أنيونات مؤكسدة. على سبيل المثال، تنفك نترات الأمونيوم إلى أكسيد النيتروز وماء حسب التفاعل الآتي:



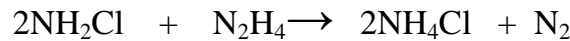
تعطى ثنائي كرومات الأمونيوم ونيترت الأمونيوم عنصر النتروجين عند تفككها:



ذرة النتروجين ليست مستقرة ولكن تتمدد بسرعة وبقوة من خلال مستوى ذرات الهيدروجين الثلاثة. تتفاعل الأمونيا مع الفلزات القلوية والفلزات القلوية الأرضية معطية أميد الفلز ذات الصيغة MNH_2 أو $\text{M}(\text{NH}_2)_2$. هذه المركبات صلبة و تتحلل مائيا بسهولة إلى الأمونيا وهيدروكسيد الفلز. أكثر هاليدات النتروجين أهمية هي فلوريد الأمين NF_3 وكلوريد الأمين NCl_3 اللذان يحضران من تفاعل الأمونيا مع الهالوجين. تختلف هذه المركبات بوضوح عن بعضها البعض، في الوقت الذي يكون فيه ثلاثي فلوريد الأمين غاز حامل فتلاثي كلوريد الأمين يكون سائل شديد الفعالية وبسهولة تحلله مائيا. المركبان لهما تركيب مثلث هرمي، وفي فلوريد الأمين NF_3 ثنائي القطبية الذري ذات العزم القطبي الصغير ينتج من الزوج الحر من الإلكترونات بذرة النتروجين المعاكس لقطبية روابط N-F. تتفاعل الأمونيا المائية مع اليود لتعطي مركب $\text{NI}_3 \cdot n\text{NH}_3$. تتفاعل الأمونيا مع البروم عند حرارة الغرفة. تتأكسد الأمونيا إلى النتروجين عند درجات منخفضة. يصنع الهيدرازين بأكسدة الأمونيا المائية بواسطة مركب هيبوكلوريت الصوديوم في وجود قليل من الغراء، حيث يحدث التفاعل في خطوتين كالآتي:

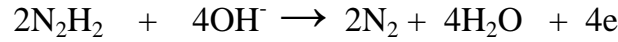


ويمكن أن يحدث التفاعل الجانبي الآتي :

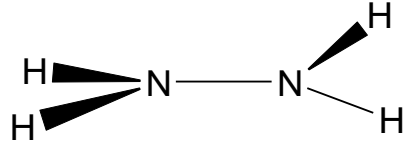


ويحفز هذا التفاعل بواسطة مقدار ضئيل من أيونات بعض الفلزات. والغرض من إضافة الغراء هو التراكب مع أيون الفلزات لاختزال أو لتقليل مدى هذا التفاعل. يعتبر جزئ الهيدرازين سائل عديم اللون

وعند تعرضه للهواء تنبعث منه حرارة عالية حيث النواتج هي النيتروجين والماء. يعتبر الهيدرازين في المحاليل القاعدية عامل مختزل قوي:



الهيدرازين بنفسه هو قاعدي في محلول الحمض ويوجد على هيئة صورة مبرتنة N_2H_5^+ . وتصعب الزيادة من البرتنة ولكن في الحالة الصلبة توجد أملاح الأيون $\text{N}_2\text{H}_6^{2+}$ وبالمثل الأيون N_2H_5^+ . تركيب جزيئ الهيدرازين موضح (بالشكل-٤.٧).



الشكل-٤.٧: جزيء الهيدرازين (hydrazine) (H_4N_2)

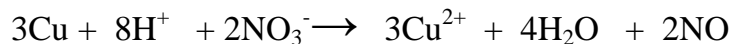
إلى حد اهتمام بقانونه، فإن جزيئ الهيدروكسي أمين NH_2OH يقع بين الهيدرازين وفوق أكسيد الهيدروجين حيث أنه يظهر في مفهوم شكلي من ترابط مجموعة واحدة من الأمين NH_2 مع مجموعة واحدة من الهيدروكسيل OH . الهيدروكسيل أمين مادة صلبة بيضاء غير ثابتة تذوب في الماء لتعطي محلول له خاصيتي الأكسدة والاختزال. ومن الأسهل تكوين أيون NH_3OH^+ ، وأملاح هذا الأيون تحضر في المحاليل المائية باختزال النيتريت بواسطة ثاني أكسيد الكبريت. التفاعل معقد ويشمل تكوين أحماض الهيدروكسيل أمين السلفونيك، على سبيل المثال، $\text{HON}(\text{SO}_3\text{H})_2$ كمركبات وسيطة. متى تمت معالجة محلول الكحول البيوتيلي لهيدروكلوريد الهيدروكسيل أمين $[\text{NH}_3\text{OH}]\text{Cl}$ مع بيوتوأكسيد الصوديوم يترسب كلوريد الصوديوم ويتم الحصول على محلول الهيدروكسيل أمين الحر حيث يتم بلورته بواسطة التبريد.

٤.٧ - مركبات عناصر المجموعة الخامسة

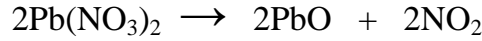
يكون النيتروجين أكاسيد N_2O , NO , N_2O_2 , NO_2 , N_2O_4 , N_2O_5 . بالرغم من أن أكسيد NO_3 و N_2O_6 تم التعرف عليهما، إلا أنه لم يتم وصفهما جيدا. أكسيد النيتروز (الغاز المضحك) هو غاز عديم اللون يمكن الحصول عليه بواسطة تسخين نترات الأمونيوم كالاتي :



هو الأقل نشاط من بين أكاسيد النيتروجين. تركيبه خطي. اختزال حمض النيتريك غالبا ما ينتج عنه أكسيد النيتريك NO . على سبيل المثال، يتفاعل النحاس مع حمض النيتريك المخفف كالاتي:



يتم الحصول على الغاز بصورة أنقى وذلك باختزال محلول حمض النيتروز المائي HNO_2 بواسطة أيون الحديد(II) أو أيون اليوديد. يحتوي أكسيد النيتريك عدد من الإلكترونات الفردية ولكن ليست بفعالية كما هو متوقع للجزيء المفرد. في التماسه بالأكسجين مباشرة ينتج أكسيد النيتريك NO ذات اللون البني، ومع الهالوجينات (ما عدا اليود) ينتج هاليد النيتروزيل XNO . مركبات الهالوجينات تساهمية وتتحلل بالماء إلى أحماض الهيدروهايدريك والنيتروز. تدخل كليجاندا، على سبيل المثال في أيون $[\text{Fe}(\text{NO})(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$ الناتج البني من تجربة الحلقة السمراء، وفي نيتروزيل كربونيل الفلز يمكن اعتبار أكسيد النيتريك شكليا كصنف أحادي موجب NO^+ . ترابط هذه الأصناف للذرات الأخرى في الأساس هو تساهمي إلا أن الأيون الأحادي الموجب لا يوجد كما في أملاح النيتروزونيوم مثل $[\text{NO}][\text{HSO}_4]$. تبريد خليط من NO و NO_2 ينتج عنه ثلاثي أكسيد ثنائي النيتروجين كسائل أزرق، فهو غير ثابت عند درجات حرارة الغرفة. يعتبر ثاني أكسيد النيتروجين غاز بني غامق وهو جزيء فردي، ويتعدد إلى رابع أكسيد ثنائي النيتروجين N_2O_4 ، ويوجد بسهولة. في الحالة الصلبة يتم التعدد ولكن عند درجة الانصهار -11°C ، يحدث له تفكك قليل وسائله أصفر فاتح. يزداد التفكك مع ارتفاع درجة الحرارة وعند درجة الغليان 26°C ، فالبخار لونه بني. عند $130-140^\circ\text{C}$ تقريبا يتفكك كليا. زاوية الربطة ONO في ثنائي أكسيد النيتروجين هي 134° . في رابع أكسيد ثنائي النيتروجين وحدتين من ONO ترتبط من خلال ذرات النيتروجين لتعطي تركيب مسطح متماثل. يمكن الحصول على ثنائي أكسيد النيتروجين في المعمل بتسخين ملح نترات الرصاص كالاتي:



كل من NO_2 و N_2O_4 هي عوامل مؤكسدة قوية، ومع الماء تعطي خليط من أحماض النيتريك والنيتروز. رابع أكسيد ثنائي النيتروجين السائل له خواص مذيبة مهمة ويسلك إلى حد بسيط التأين الذاتي الآتي:

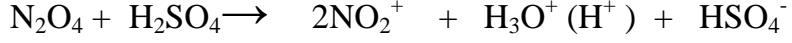


مركب خلات الإيثيل ومركبات عضوية معينة تسلك كقواعد، وعند إذابتها في سائل وفقا لمفهوم كادي وإلزي (Cady and Elsey concept) ينتج أيوني خلات الإيثيل و النترات كالاتي:

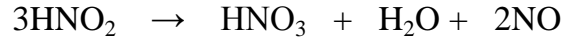


هذا التفاعل يشبه برتنة خلات الإيثيل في المحاليل الحمضية المائية. محاليل خلات الإيثيل في رابع أكسيد ثنائي النيتروجين أكثر نشاطا من رابع أكسيد ثنائي النيتروجين على حدة والذي سيذيب بعض الفلزات على سبيل المثال فلزى الزنك والنحاس. خلال إذابته يؤكسد الفلز ويتصاعد غاز أكسيد النيتريك. ويعتقد أن وجود الفلز في المحلول كمترابك نيتريتو. من محاليل النحاس يمكن الحصول على الناتج المتميئ لمركب نترات النحاسيك $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ ، وبالتسخين يتم الحصول على نترات النحاس(II) إلا مائية. نزع الماء من حمض النيتريك بواسطة خماسي أكسيد الفوسفور كعامل محفز يعطي خامس

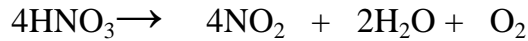
أكسيد ثنائي النتروجين N_2O_5 والذي يمكن إزالته من خليط التفاعل بواسطة التقطير في بخار الماء. خماسي أكسيد ثنائي النتروجين هو الآخر غير ثابت و بلوراته عديمة اللون والتي تنصهر عند درجة حرارة $29^\circ C$. قانون التصلب يتوافق مع نترات النترونيوم ذات الصيغة $[NO_2]^+[NO_3]^-$ ، في كل من الأنيون والكاتيون يكون النتروجين في حالته التأكسدية +5. وعندما تذاب نترات النترونيوم في حمض الكبريتيك المركز يتحول أيون النترات إلى أيون النترونيوم كالآتي:



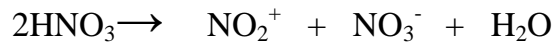
يستعمل خماسي أكسيد ثنائي النتروجين بعض الأحيان في تحضير نترات الفلز إلا مائة. حمض الهيونيتروز $H_2N_2O_2$ هو بلورة صلبة بيضاء وحمض ضعيف ثنائي القاعدية، يمكن الحصول على أيون الهيونيتريت، $[ONNO]^{2-}$ باختزال أيون النتريت. يمكن اختزال نترات الفلزات عالية الكهروموجبية إلى نيتريت الفلز. على سبيل المثال، عند تسخين نترات الصوديوم مع عنصر الرصاص ينتج مركب نيتريت الصوديوم وأكسيد الرصاص (II). يتم الحصول على المحاليل المائية لحمض النيتروز بإضافة حمض الكبريتيك المخفف لمحلول نيتريت الباريوم وترشيح كبريتات الباريوم المترسبة. ويعتبر حمض النيتروز ضعيف جدا ومحاليله المائية غير ثابتة، ويتفكك إلى حمض النتريك وأكسيد النتريك عند التسخين كما هو موضح بالتفاعل الكيميائي الآتي :



أيون النتريت NO_2^- له تركيب زاوي (شكل حرف V) بوجود ذرة النتروجين وسطية. ويمكن تخيل الترابط في إطار رابطتين σ ورابطة π غير المستقرة وبذلك فإن ذرات الأكسجين تكون متماثلة. للأيون خواص التواصل مع ذرات أخرى من خلال أما ذرة النتروجين أو من أحدي ذرات الأكسجين. لذلك، فمركبات النتروجين العضوية تحتوي على مجموعة النتريت $-NO_2$ ، وفي نفس الوقت النيتريئات العضوية تحتوي على مجموعة النيتريتو $-ONO$. فالاختيار أم ذرة الأكسجين أو النتروجين ستوفر عندما يعمل أيون النتريت كليجاندا. يحضر حمض النتريك صناعيا بواسطة الامتصاص في الماء لخليط من الهواء وأكسيد النتريك. يمكن الحصول على أكسيد النتريك بواسطة أكسدة الأمونيا. حمض النتريك المركز هو في الغالب لونه أصفر ما يؤكد وجود ثنائي أكسيد النتروجين وينتج من التفكك الكيمو ضوئي للحمض كالآتي:



حمض النتريك الدخاني هو محلول ثنائي أكسيد النتروجين في حمض النتريك المركز. يسلك حمض النتريك المركز التفكك الذاتي الآتي إلى حد بسيط:

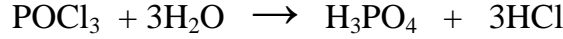


يتحول حمض النتريك في وجود حمض الكبريتيك المركز كليا إلى أيون النترونيوم كما هو موضح أدناه:

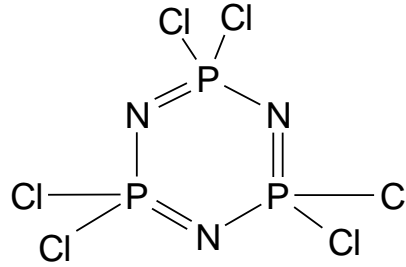


تسلك نترتة المركبات العضوية من خلال أيون NO_2^+ ، لذا فمحلول حمض الكبريتيك- حمض النيتريك هو الأفضل كعامل نترتة من حمض النيتريك منفرد. تقريبا كل الفلزات تهاجم بواسطة حمض النيتريك الأكثر خمولا، مثل الذهب والبلاتين ، بينما فلزات معينة أخرى مثل الحديد و الألومنيوم لا تتحير، والمحتمل تكون فيلم واقى من أكسيد الفلز. معظم نترات الفلزات تذوب في الماء، وغالبيتها في الحالة الصلبة وهي متميئة خصوصا مركبات نترات الفلزات الانتقالية. نترات الفلزات القلوية تتفكك إلى نيتريت وأكسجين عند التسخين. النترات المتميئة للفلزات الأقل قاعدية عادة ينصهر ماء تبلورها عند تسخينها ومن ثم تتفكك إلى أكسيد الفلز وثاني أكسيد النيتروجين وأكسجين وماء. نترات الفلز الانتقالي إلا مائي هي عادة ثابتة حراريا أكثر من النترات المتميئة المناظرة. أيون النترات هو مسطح ثلاثي الأضلاع وأطوال الرابطة يعبر عنها بكونها ترابط متعدد غير مستقر. كمثل أي أنيون أكسجيني يمكن اعتبارها في إطار تناسق الليجاند O^{2-} للذرة المركزية وفي هذه الحالة يكون النيتروجين خماسي . توجد نزعة قليلة لأيون النترات للتراكب مع أيونات الفلزات في المحاليل المائية. في غياب الماء، على أية حال فإن قوة التناسق تكون أكبر، ويمكن أن تعمل كليجاند أحادي المنح أو عديد المنح. العديد من أيونات الفلزات تكون متراكبات النيترو والمثال على ذلك هو $[\text{Co}(\text{NO}_3)_4]^{2-}$ و $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$. أهم هيدريد للفوسفور هو الفوسفين PH_3 وهو غاز عديم اللون، يحضر بواسطة التحلل المائي لفوسفيد الفلز مثل مركب فوسفيد الكالسيوم Ca_2P_3 . أثناء تحضير المركب، بعض من ثنائي الفوسفين P_2H_4 يمكن تكونه أيضا، ووجود هذا المركب يجعل معظم عينات الفوسفين سريعة الأشتعال. الفوسفين أقل قاعدية من الأمونيا، ولكنها أقوى حمضية وتكون أملاح الفوسفونيوم التي تحتوي على صور من PH_4^+ ، على سبيل المثال، التفاعل مع يوديد الهيدروجين يتكون يوديد الفوسفونيوم PH_4I . يمكن الحصول على هيدريد الزرنيخ AsH_3 بواسطة التحلل المائي لزرنيذ الفلز أو اختزال محلول الزرنيخ الثلاثي المحمض. فهو أقل ثبات حراريا من الفوسفين ويتفكك إلى عناصره بتسخينه تسخين هين. ويمكن تحضير هيدريد الانتيمون SbH_3 وهيدريد البزموت BiH_3 بطرق شبيهة لتلك المستعملة لتحضير هيدريد الزرنيخ، حيث جميعها غازات غير ثابتة. يتحلل ثلاثي كلوريد الزرنيخ مائيا بنفس طريقة ثلاثي كلوريد الفسفور PCl_3 . تعتبر عناصر الأنثيمون والبزموت أكثر قاعدية والتحلل المائي لثلاثي كلوريدات يتم بإضافة حمض، إذا لم يكن وجود الحمض كاف ستترسب أوكسي كلوريدات الأنثيمون والبزموت SbOCl و BiOCl على التوالي. تتكون مركبات خماسي الفلوريدات لعناصر المجموعة الخامسة المتمثلة في الفوسفور والأنثيمون، الزرنيخ و البزموت يكونان خماسي الكلوريدات. وهذا احد الأسباب التي تشير إلى عدم ثباتية العنصرين في الحالة الخماسية. يتفاعل مركب ثلاثي كلوريد الفوسفور مع الكلور ليعطي خماسي كلوريد الفوسفور، البلورة الصلبة الصفراء، وفي حالته البخارية هو أحادي التعددية وجزئيات PCl_5 هي ثلاثي الأضلاع ثنائية الهرمية مع رابطتين محوريتين بطريقة أطول من الروابط الثلاثة للمستويتين. يكون لخماسي كلوريد الفوسفور في الحالة الصلبة التركيب $[\text{PCl}_6]^- [\text{PCl}_4]^+$ في حينما أن

الكاتيون والانيون هما رباعية الأسطح وثمانية الأسطح الهرمية على التوالي. الأنيون المناظر في خماسي بروميد الفوسفور $[PBr_6]^-$ لا يوجد، ومن الممكن بسبب الاستقطاب المنخفض للرابطة P-Br (مقارنة بتلك في الرابطة P-Cl) ليست دائما كافية انتشار الشحنة الأنيونية لتؤكد مبدأ التعادلية الإلكترونية. يتحلل خماسي كلوريد الفوسفور بالماء إلى كلوريد الفوسفور الأكسجيني ومن ثم إلى حمض الفوسفوريك كالاتي:

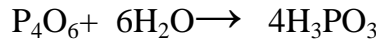


كلوريد الفوسفور الأكسجيني عامل كلورة معتدل أكثر من خماسي كلوريد الفوسفور. تسخين خماسي كلوريد الفوسفور مع كلوريد الأمونيوم ينتج عنه تكوين كلوريد نيتريل الفوسفور المتعدد ذو الصيغة $(PNCl_2)_x$ ، حيث x تساوي ثلاثة فصاعدا. الأعداد القليلة مثل ثلاثي التعدد هي مركبات بيضاء صلبة تملك التراكيب الحلقية (الشكل-٥.٧) العناصر الأعلى في المجموعة تشكل سلاسل خطية الشبيهة بالمطاط. ترابط π في هذه المركبات يساهم بتداخل جانبي للمدارات p بذرات النيتروجين (تحتوي على زوج إلكتروني) مع مدارات d الفارغة بذرات الفوسفور.



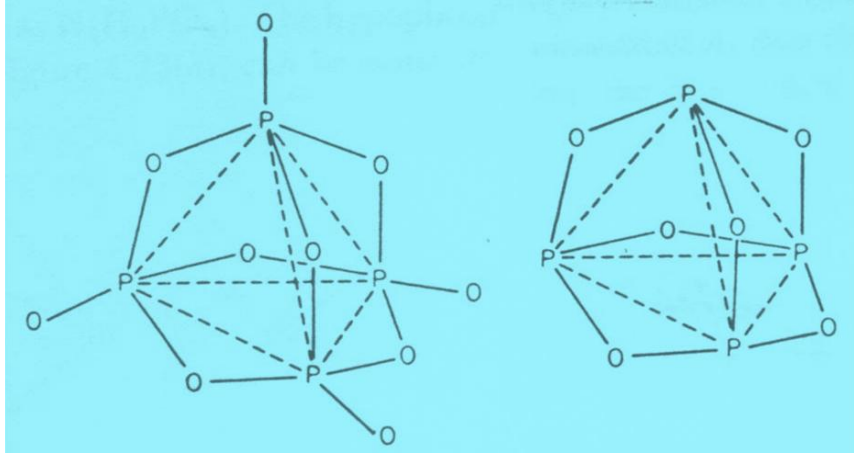
الشكل-٥.٧: جزيء $(PNCl_2)_2$

أكاسيد المجموعة الخامسة التي تتوافق مع حالات الأكسدة ٣+ و ٥+ معروفة لجميع العناصر الأربعة، ومع ذلك فإن عنصر البزموت الخماسي هو غير ثابت. يعتبر مركب خماسي الأكسيد أكثر حمضية من ثلاثي الأكسيد و توجد زيادة في القاعدية من ثلاثي أكسيد الفوسفور إلى ثلاثي أكسيد البزموت. ثلاثي أكسيد الفوسفور الذي له الصيغة الجزيئية P_4O_6 وليس P_2O_3 هو عديم اللون صلب ينصهر عند درجة حرارة $24^\circ C$ ، حيث يتكون من الاحتراق غير المكتمل للفوسفور في الأكسجين، ويعطي مع الماء حمض الفوسفوروز



يعتمد شكل P_4O_6 على ترتيب رباعي الأسطح الهرمي بالنسبة للأربعة ذرات الفوسفور المتصلة بستة ذرات أكسجين الجسرية كالموضح بالشكل-٦.٧ (أ). عند حرق الفوسفور في زيادة من الأكسجين فيتكون خماسي أكسيد الفوسفور مسحوق أبيض ذات الصيغة P_4O_{10} وتركيبه يشبه P_4O_6 ولكن ذرة الفوسفور متصلة بأربع ذرات أكسجين والتي هي موجهة بعيدا عن P_4 رباعية الزوايا (الشكل-٦.٧)

(ب)) . ذرات الأكسجين ثنائي الموجبة حول كل ذرة الفوسفور هي تقريبا رباعية الأسطح الهرمي. خماسي أكسيد الفوسفور هو حمض الفوسفوريك منزوع الماء وله شراة واضحة للماء، وذلك نزع عناصر الماء من حمض الكبريتيك المركز.

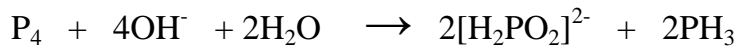


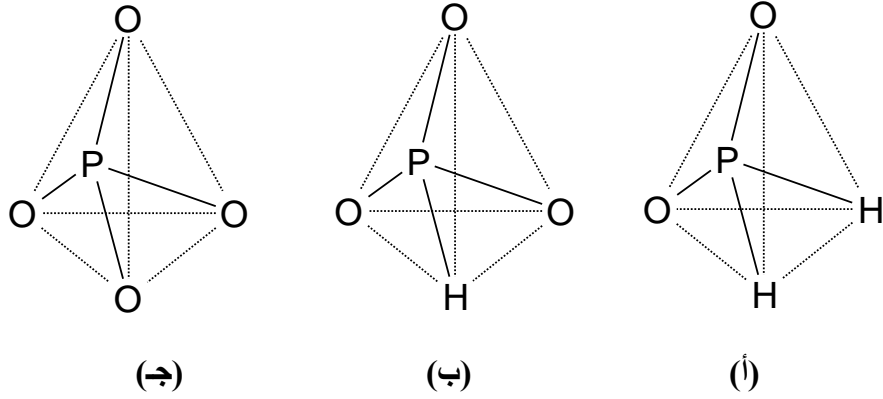
(ب)

(أ)

الشكل-٦.٧: جزيئات (أ) P_4O_6 و(ب) P_4O_{10}

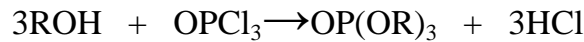
ثلاثي وخماسي أكسيد الزرنيخ شبيهة بأكاسيد الفوسفور بكونها حمضية، وتعطي أيونات الزرنيخات(III) (عادة تسمى زرنيخات) والزرنيخات(V) على التوالي. ثلاثي أكسيد الأنتيمون متردد ويعطي أصناف الأنتيمونات(III) وأيون الأنتيمونيل (SbO^+). الايون الأخير في المحاليل المائية شبيهه بنظيره أيون البزموتيل (BiO^+) ويمكن أن لا يوجد في شكل أحادي التعدد ولكن كأصناف عناقيد الفلزات لها الصيغ $[Sb_6O_6]^{6+}$ و $[Bi_6O_6]^{6+}$. أكسيد البزموت الثلاثي قاعدي. الأكاسيد الأخرى مثل PO_2 و SbO_2 موجودة ولكنها غير مهمة. في حمض الأورثوفوسفوريك H_3PO_4 يوجد الفوسفور في أعلى حالة تأكسدية وهي +٥ ، ولكن الأحماض التي يكون فيها الفوسفور في حالة تاكسد أقل من +٥ + تتمثل في حمض الفوسفوروز وحمض الهيوفوسفوروز، حيث أن في هذه الأحماض ذرات الهيدروجين غير المتأينة، فهو من الصعب تحديد أعداد أكسدة محددة لذرة الفوسفور. في أنيونات الفوسفور الأكسجينية ، تكون روابط P-σ لذرات الاكسجين مدعمة برابطة π غير المستقرة. وكذلك في الأنيونات البسيطة يتناسق العنصر رباعي الأسطح الهرمي تقريبا. حمض الهيوفوسفوروز عبارة عن مركب صلب لونه أبيض وهو حمض أحادي القاعدية وصيغته هي $H(H_2PO_2)$. لأيون الهييو فوسفيت تركيب رباعي الأسطح الهرمي موضح (بالشكل-٧.٧ (أ))، ويمكن تحضيره في المحلول بمعالجة الفوسفور الأبيض بالقلوي المائي كالآتي:



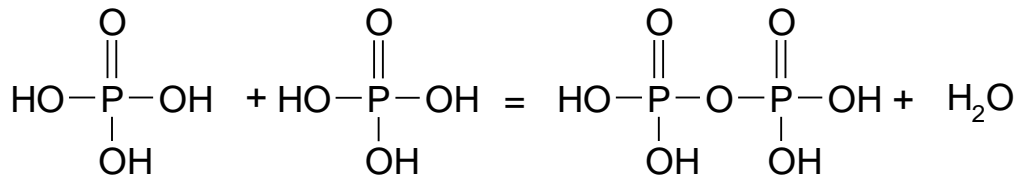


الشكل-٧.٧: رباعي الأسطح الهرمي لأيونات (أ) هيبوفوسفيت (H_2PO_2^-) (ب) فوسفيت (H_2PO_3^-) (ج) فوسفات (H_2PO_4^-)

ينتج حمض الفوسفوروز من تفاعل أكسيد أو ثلاثي كلوريد الفوسفور مع الماء ، وهذا الحمض في الحالة النقية هو عديم اللون وصلب متميع. ومثل الفوسفيتات فهي تحتوي على أيون HPO_3^{2-} رباعي الأسطح الهرمي (الشكل-٧.٧ (ب)) ، ويوجد أيضا مركب ثلاثي أستر الفوسفيتات بالصيغة P(OR)_3 ويحضر بتفاعل ثلاثي كلوريد الفوسفور والكحول في وجود قاعدة ثالثة مثل البيريدين . حمض الفوسفوريك هو محلول مائي مركز لحمض الفوسفوروز، ومع هذا في الحالة النقية ، الحمض هو مركب صلب لونه عديم اللون و يحضر صناعيا بواسطة حرق الفوسفور في زيادة من الأكسجين والحصول على أكسيد الفوسفور الخماسي المتميئ. تركيب أيون الفوسفات هو رباعي الأسطح الهرمي (الشكل-٧.٧ (ج)) ، الحمض الصلب وفي المحاليل المائية المركزة ترتبط المجاميع رباعية الأسطح الهرمية بواسطة الرابطة الهيدروجينية. يعطي الحمض ثلاثي القاعدية عدد كبير من الأملاح ، و يمكن تحضير أسترات الفوسفات بتفاعل الكحول مع كلوريد الفوسفور الأكسجيني كما هو مبين بالتفاعل الآتي:



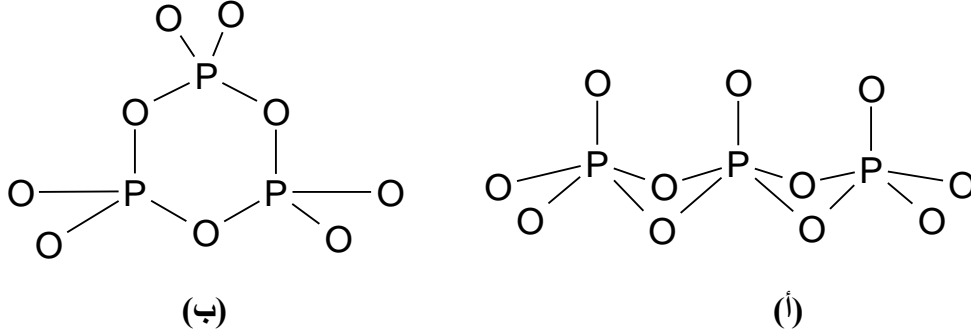
يتراكم أيون الفوسفات مع العديد من كاتيونات الفلزات في المحاليل. بتسخين فوسفات فلز الهيدروجين مثل فوسفات الصوديوم الأحادية NaH_2PO_4 يتكون حمض الفوسفوريك أو أيون عديد الفوسفات. التسخين الهين ، على سبيل المثال ، يتحول حمض الفوسفوريك إلى حمض البايرو فوسفوريك ذات الصيغة الكيميائية $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$:



وفي نفس الوقت التسخين الشديد يتسبب في تكثيفه إلى حمض الميتا فوسفوريك



في عديد الفوسفات ، الوحدات رباعية الأسطح الهرمية تتصل ببعضها البعض لتشكّل سلاسل أو حلقات و يظهر تركيب الحلقة في الميّنات فوسفات.



الشكل-٨.٧: أيونات (أ) ثلاثي عديد الفوسفات ($P_3O_{10}^{5-}$) (ب) وثلاثي ميّنات فوسفات ($P_3O_9^{3-}$)

وأمثلة أيونات عديد الفوسفات بتراكيب خطية هي ثنائي عديد الفوسفات (أو بايروفوسفات) $P_2O_7^{4-}$ ، ثلاثي عديد الفوسفات $P_3O_{10}^{5-}$ ، و تركيب الأخير موضح (بالشكل-٨.٧ (أ)). يوضح (الشكل-٨.٧ (ب)) التركيب الحلقي لأيون ثلاثي ميّنات فوسفات $P_3O_9^{3-}$. الأيونات الأكسجينية للزرنينخ والأنتيمون والبزموت في حالات الأكسدة الثلاثية والخماسية يمكن تحضيرها في المحاليل بواسطة إذابة الأكسيد المناسب في القلوي المائي. البزموت هو العنصر الأكثر قاعدية في هذه المجموعة لا يكون أنيون أكسجيني في حالته الثلاثية، ولكن عنصر البزموت في حالة تاكسده الخماسية يكون انيونات أكسجينية. ويمكن تحضير بزموتات الصوديوم بواسطة تسخين أكسيد البزموت الثلاثي مع هيدروكسيد الصوديوم. لقد تمت الإشارة في السابق أن عنصري الزرنينخ والبزموت يفضلان عادة الحالة الثلاثية، وهذه تنعكس في الخواص المؤكسدة للزرنينخات والبزموتات.