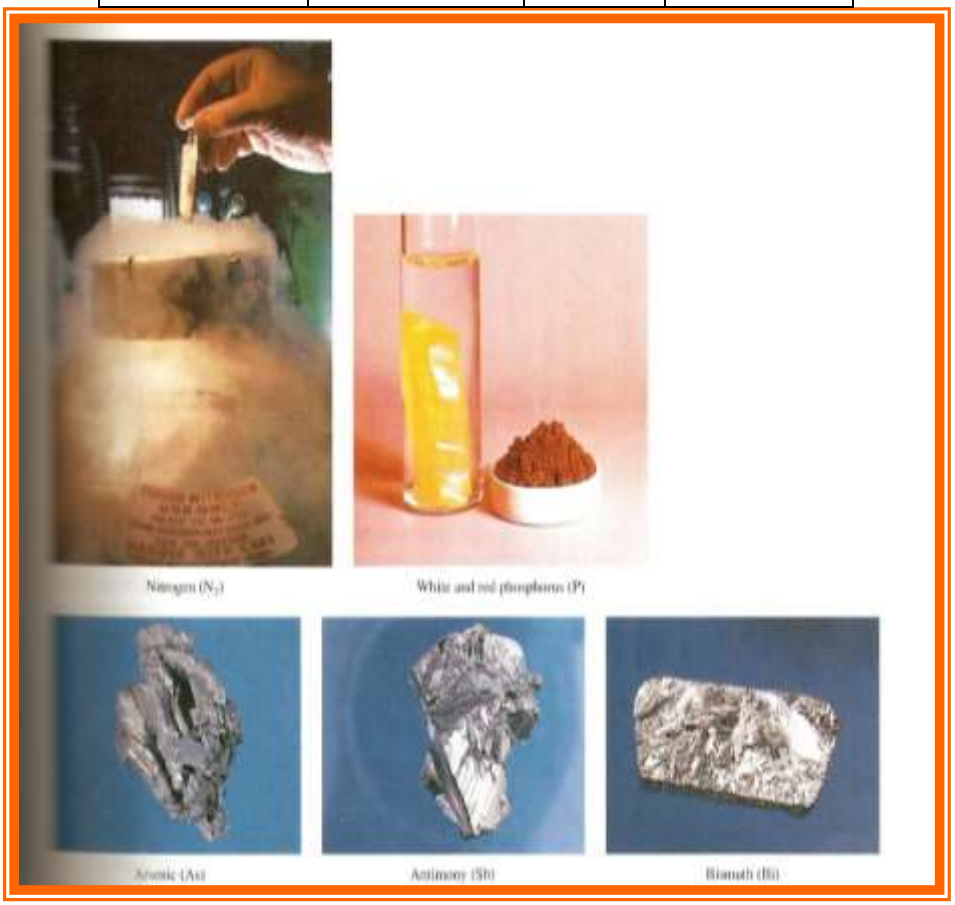
الزمرة الخامسة

زمرة النتروجين

Nitrogen (N_2)

اسم العنصر باللغة العربية	الرمز	اسم العنصر باللغة الانكليزية	العدد الذري
نتروجين	N	Nitrogen	٧
فسفور	P	Phosphor	١٥
الزرنيخ	As	Arsenic	٣٣
الانتيمون	Sb	Antimony	٥١
البزموث	Bi	Bismuth	٨٣



- يشكل النتروجين ٧٨% من حجم الغلاف الجوي للكرة الارضية كما ان الغلاف الجوي يحتوي على كميات قليلة من الامونيا واملاح الامونيوم والترات واكاسيد النتروجين المتولدة من الرعد. كما ان الاعضاء الحية تحتوي على ١٦% نتروجين متحد ويوجد النتروجين بكميات ضئيلة في مياه المحيطات (٠,٠٣ غم لكل طن) .
- يعتبر الفسفور العنصر الثاني عشر من بين العناصر المتوفرة على القشرة الارضية ويوجد الفسفور في العديد من دول العالم ومنها العراق حيث توجد كميات كبيرة منه في محافظة الانبار على شكل ترسبات فوسفاتية مثل فوسفات الكالسيوم كما ان البول والعظام هي المصدر الرئيسي للفسفور .
- تنتشر خامات الزرنيخ في العديد من دول العالم وخاماته تحتوي على الزرنيخ متحداً مع كل من الحديد والنيكل والكبريت ونسبته ٥×١٠$^{-٤}$ % من القشرة الارضية.
- أهم مصادر الانتيمون ستبنات (Stibnite) في شيلي وجنوب افريقيا وأوربا ويكون على هيئة كبريتيد Sb_2S_3 وكذلك على شكل $NiSbS$ & $HgSb_4$. يشكل حوالي ١×١٠$^{-٤}$ % من القشرة الارضية .
- البزموث يوجد على شكل فلز حر مع خامات الرصاص والفضة والكوبلت كما ان هنالك خامات أخرى على شكل أوكسيد البزموث BiO3 وكبريتيد البزموث Bi2S3 . يشكل حوالي ٢×١٠$^{-٥}$ % من القشرة الارضية .

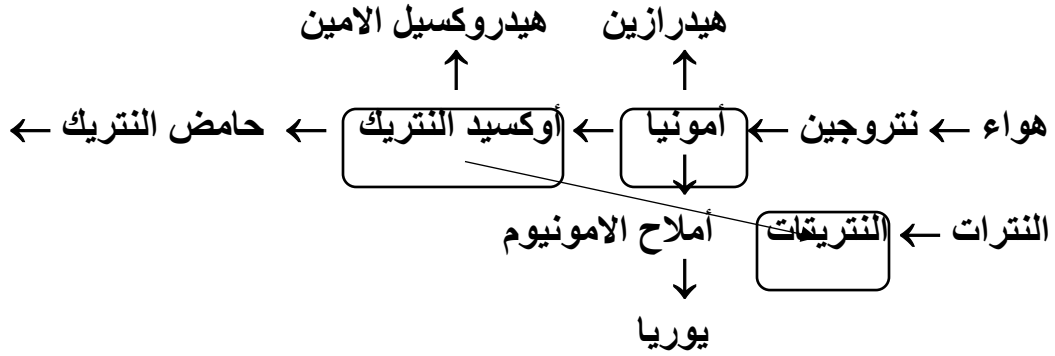
تعتبر دراسة النتروجين هي الافضل بين عناصر هذه الزمرة لوجود تغيرات منتظمة في الحجم الذري والوزن الذري والصفات اللافلزية الحقيقية (النتروجين) الى الصفات الفلزية التامة تقريباً (البزموث) .

النظائر (Isotopes) :-

- النتروجين :- للنتروجين نظيران مستقران هما (^{14}N = 99.635% & ^{15}N = 0.365%) .
- الفسفور :- للفسفور نظير واحد مستقر (^{31}P) .
- الزرنيخ :- للزرنيخ نظير واحد مستقر (^{75}As) .
- الانتيمون :- له نظيران مستقران هما (^{123}Sb = 42.75% & ^{121}Sb = 57.25%) .
- البزموث :- جميع نظائره مشعة وأطولها عمراً هو 209Bi الذي ($t_{1/2}$=2X10^{18} year) ووفرته ١٠٠% .

النتروجين (N_2) Nitrogen :-

يعتبر النتروجين من العناصر المهمة والضرورية للنبات لذلك فان هنالك حاجة ماسة وكبيرة لانتاج مركبات النتروجين والحاجة لانتاج الاسمدة النتروجينية توازي الحاجة لانتاج ملح الطعام . والخطط التالي يوضح عملية انتاج الاسمدة النتروجينية ومخطط سير العمليات الانتاجية :-



ان العملية الاساسية في صناعة النتروجين هي تسييل الهواء أو ازالة الاوكسجين من الهواء باحراقه. وتستخدم طريقة هابر لانتاج الامونيا وتتلخص طريقة هابر بمفاعلة النتروجين والهيدروجين عند درجات حرارية عالية وضغط عالي بوجود عامل مساعد وحسب المعادلة التالية:-

$$N_2 + 3H_2 \xleftrightarrow{catalyst} 2NH_3$$

(مصدر النتروجين هو الهواء اما مصدر الهيدروجين فهو اما من التحلل الحراري للهيدروكاربونات او التحلل الكهربائي للماء)

- تحول كمية كبيرة من الامونيا الى العديد من املاح الامنيوم بواسطة التعادل البسيط (كلوريدات ؛ كبريتات ؛ نترات) وتستخدم املاح الامونيوم بصورة رئيسية على شكل اسمدة كما ان قسم كبير من الامونيا يحول الى يوريا من خلال التفاعل التالي :-

$$2\ NH_3 + CO_2 \longrightarrow NH_2CONH_4 \longrightarrow NH_2\ CO\ NH_2 + H_2O$$

- تحتوي اليوريا على نسبة نتروجين أكبر من اي من الاملاح الاخرى (٨٢,٢٤%) كما تستخدم اليوريا في انتاج راتنجات اليوريا-فورمالديهايد (Urea-Formaldehyde Resins) وكذلك في انتاج الميلامين (Melamine) وكذلك تستخدم اليوريا في انتاج الهيدرازين (N_2H_4) .

$$2\ NH_3 + OCl^- \longrightarrow N_2H_4 + H_2O + Cl^-$$

- وتؤكسد كمية كبيرة من الامونيا الى حامض النتريك من خلال التفاعلات التالية :-

$$4\ NH_3 + 5\ O_2 \longrightarrow 4NO + 6\ H_2O$$
$$4\ NO + 2\ O_2 \longrightarrow 4NO_2$$
$$3\ NO_2 + H_2O \longrightarrow 2\ HNO_3 + NO$$

- يستخدم حامض النتريك لتحضير سماد النترات وتستخدم املاح النتروجين (نترات الصوديوم ومترات البوتاسيوم) في صناعة المتفجرات . وتنتج الدنمارك في أحد مصانعها ١٥٠٠ طن من سائل الامونيا يومياً .

- جزيئة النتروجين (غاز النتروجين) جزيئة ثنائية الذرة والمسافة بين ذرتي النتروجين فيها هي ١,٠٩٥ انكستروم (آصرة ثلاثية) وهو غاز خامل في درجات الحرارة الاعتيادية (طاقة تفكك الآصرة تساوي ٢٢٥,٢ كيلو سعرة لكل مول) .
- يتفاعل النتروجين الفعال مع بخار الصوديوم والزرنيخ زالفسفور وسائل الزئبق معطياً النتريدات ومع بخار اليود معطياً إضاءة زرقاء (Luminescence) .

حالات التأكسد (Oxidation States) :-

يستطيع النتروجين ان يكون جميع الحالات التأكسدية من ٥+ الى ٣- والجدول التالي يبين هذه الحالات التأكسدية مع بعض الامثلة :-

الحالة التأكسدية	المثال	الحالة التأكسدية	المثال
+٥	N_2O_5 , HNO_3 , NO_3^-	٠	N_2
+٤	NO_2 , N_2O_4	-١	NH_2OH , H_2NF
+٣	HNO_2 , NF_3 , NOF , NO_2^-	-٢	N_2H_4 , $N_2H_5^+$
+٢	NO , N_2F_4	-٣	NH_3 , NH_4^+
+١	N_2O , $H_2N_2O_2$, $N_2O_2^-$, N_2		

مركبات النتروجين (Nitrogen Compounds) :-

١- الاميدات والايميدات والنتريدات (Amides, Imides & Nitrides) :-

- تحضر اميدات الفلزات القلوية واميدات الاتربة القلوية من تفاعل محاليلها في سائل الامونيا مع قليل من العامل المساعد (كمية قليلة من املاح العناصر الانتقالية) :-

$$2\ Na + 2\ NH_3 \xrightarrow[FeSO_4]{Trace} 2\ NaNH_2 + H_2$$

كما تحضر اميدات أخرى في سائل الامونيا وتتضمن اضافة أميد البوتاسيوم الى سائل الامونيا يحتوي على ملح ذائب للعنصر المراد تحضير أميده :-

$$CdCl_2 + KNH_2 \xrightarrow[NH_3]{liquid} Cd(NH_2)_2 + 2\ KCl$$

كما حضرت اميدات عناصر اخرى تحتوي على مشتقات عضوية مثل :-

$$Ph_3GeCl + KNH_2 \xrightarrow[NH_3]{liquid} Ph_3GeNH_2 + 2\ KCl$$

- ويحضر ايميد الليثيوم من تسخين الاميد :-

$$2\ LiNH_2 \xrightarrow[vaccum]{360^oC} Li_2NH + NH_3$$

- وتتحول اميدات العناصر الى ايميدات ونتريدات تلك العناصر بالتسخين :-

$$Mg(NH_2)_2 \longrightarrow Mg_3N_2 + 4\ NH_3$$
$$2LiNH_2 \longrightarrow Li_2NH + NH_3$$

٢- الهيدرازين (Hydrazine) :-

يحضر الهيدرازين من الاكسدة الجزئية للامونيا بواسطة الهايبوكلورات (محلول القاصر) في المحلول القاعدي :-

$$2\ NH_3 + NaOCl \longrightarrow N_2H_4 + NaCl + H_2O$$

كما يمكن تحضير الهيدرزاين من خلال تشعيع الامونيا بالاشعة فوق البنفسجية وكما موضح بالمعادلات التالية :-

$$NH_3 \xrightarrow{h\nu} NH_3^+ + e^-$$
$$NH_3^+ + NH_3 \longrightarrow NH_4^+ + NH_2^{\cdot}$$
$$NH_4^+ + e^- \longrightarrow NH_2^{\cdot} + H_2$$
$$2NH_2^{\cdot} \longrightarrow N_2H_4$$
$$NH_3 \xrightarrow{h\nu} NH_2^+ + H^- + e^-$$
$$N_2H_4 + H^{\cdot} \longrightarrow N_2H_3^{\cdot} + H_2$$
$$N_2H_4 + H^{\cdot} \longrightarrow NH_2^{\cdot} + NH_3$$

يحترق الهيدرازين بشدة في الاوكسجين محرراً حرارة عالية ونواتج ذات اوزان جزيئية قليلة وبذلك يكون استخدامه الرئيسي كوقود للصواريخ والمركبات الفضائية :-

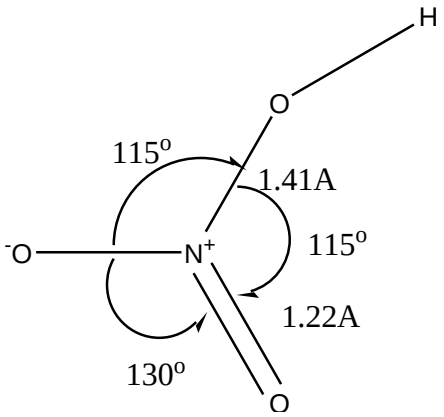
$$N_2H_{4(l)} + O_{2(g)} \longrightarrow N_{2(g)} + 2H_2O_{(l)} \ldots\ldots\ldots\ldots \Delta H = -148.6 Kcal/mol$$

٣- أكاسيد النتروجين (Nitrogen Oxides) :-

هنالك ستة أكاسيد معروفة للنتروجين هي (NO, NO_2, N_2O, N_2O_3, N_2O_4 & N_2O_5) وفيها توجد جميع الحالات التأكسدية للنتروجين من ١+ الى ٥+ .

٤- حوامض النتروجين الاوكسجينية (Nitrogen Oxyacids) :-

- أهمها حامض النتريك HNO_3 ومنه يمكن تحضير املاح النترات لمختلف العناصر (MNO_3) :-



- حامض النتروزو HNO_2 ومنه يمكن تحضير املاح النتريتات لمختلف العناصر (MNO_2).

٥- هاليدات وأوكسي هاليدات النتروجين (Nitrogen Halides and Oxyhalides) :-

يكون النتروجين أربعة هاليدات ثنائية العنصر حضرت على شكل مركبات نقية وهي

(NCl_3, N_2F_4, N_2F_2 & NF_3)

يحضر NF_3 من تفاعل الامونيا مع الفلور بوجود النحاس كعامل مساعد

$$4NH_3 + 3F_2 \xrightarrow{Cu} NF_3 + 3NH_4F$$

اما N_2F_2 فيحضر من التحلل الكهربائي لخليط (NH_4F & HF) كما يمكن تحضير N_2F_2 من امرار خليط من ثالث فلوريد النتروجين مع اوكسيد النتريك على انبوبة مسخنة من النيكل لمدة قصيرة :-

$$2NF_3 + 2NO \xrightarrow{Ni,\Delta=600^oC} N_2F_4 + 2NOF$$

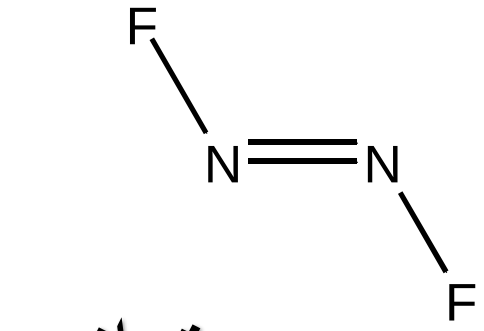
ويحضر NCl_3 بصورة كمية تقريباً من امرار غاز الكلور على محلول كلوريد الامونيوم الحامضي:-

$$NH_4Cl + 3Cl_2 \longrightarrow NCl_3 + 4HCl$$

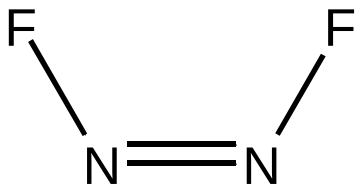
اما ثالث بروميد وثالث يوديد الامونيوم فهي معقدات للامونيا تتكون من اضافة البروم او اليود الى الامونيا ؛ مثل :-

$$3I_2 + 5NH_3 \longrightarrow NI_3.NH_3 + 3NH_4I$$

يبدي N2F4 خواص كيميائية وبنائية مثيرة وهو مستقر وخامل وله بنية مشابهة للامونيا فعلى الرغم من احتوائه على مزدوج الكتروني الا انه ليس قاعدة لويس والسبب يعود الى السالبية الكهربائية العالية للفلور ؛ اما من الناحية البنائية فان له ايسومران هما السز والترانس :-



ترانس Trans



Cis سز