رباعي أوكسيد ثنائي النيتروجين (N_2O_4) Di nitrogen tetra Oxide

الصفات العامة

1 – يمتاز بصفات دايا مغناطيسية .

2 – يحضر من بلمرة جزيئتين من ثنائي أوكسيد النتروجين البارا – مغناطيسي

$$2NO_2 \longrightarrow N_2O_4$$

حيث تعتمد البلمرة على درجة الحرارة ، بأنخفاضها تزداد كمية المذيب اللامائي الناتج ، بينما تقل الحصيلة الناتجة بزيادة درجة الحرارة .

3 – يعتبر رباعي أوكسيد ثنائي النتروجين مذيب غير مؤين ، لذلك لا تذوب الاملاح البسيطة فيه .

4 – يستخدم كمذيب للعديد من التفاعلات العضوية .

5 – يعتبر موصل ضعيف للكهربائية .

6 – التأين الذاتي له بوجود مذيب ذو ثابت عزل كهربائي عالي مثل النتر وميثان أو حامض الكبريتيك المركز النقي جداً ، يكون حسب المعادلة التالية :-

$$N_2O_4 \rightleftharpoons NO_3^- + NO^+$$

تفـاعـلاتـه

يتعتبر هذا المذيب كمادة أساسية في تحضير وتنقية مركبات النتروسيل ، حيث يستخدم في تنقية أملاح كبريتات النتروسيل الهيدروجينية في محاليل هذا المذيب ووجود حامض الكبريتيك .

$NO.HSO_4$ كبريتات النتروسيل الهيدروجينية

كما يستخدم هذا المذيب في تحضير أملاح أخرى للنتروسيل من خلال تفاعله مع حامض البيركلورك ، وحسب المعادلة التالية:-

$$N_2O_4 + HOCl_4 \longrightarrow NOCl_4 + HNO_3$$

س: ما هي أهم أستخدامات مركبات النتروسيل ، والأضرار لهذه المركبات ؟

أهم الأستخدامات للمذيب

يستعمل هذا المذيب بشكل واسع في تحضير نترات الفلزات اللامائية ، والتي تختلف خواصها مع الاملاح المائية .

مثال : لتحضير نترات النحاسيك اللامائية . يذاب النحاس في خليط من خلات الاثيل في المذيب المائي النقي بنسبة (1 : 1) حيث يترسب المركب عند أضافة زيادة من المذيب ودرجة حرارة عند 85 درجة مئوية . ويفصل المذيب بالترشيح .

$$Cu + CH_3COOC_2H_5 \xrightarrow{N_2O_4} Cu(NO_3)_2.N_2O_4$$

$$Cu(NO_3)_2.N_2O_4 \xrightarrow{\text{Exess } N_2O_4} Cu(NO_3)_2$$

كما يمكن تحضير نترات أخرى للفلزات مثل نترات الليثيوم أو نترات الصوديوم من تفاعل هذا المذيب مع نترات تلك الفلزات .

$$M_2CO_3 + N_2O_4 \longrightarrow 2MNO_3 + CO\uparrow$$

Ammonia Liquid سائل الآمونيا

الصفات العامة

1 – يستعمل هذا السائل بصورة عامة كمذيب للعديد من التفاعلات .

2 – لهذا المذيب القدرة على تكوين التأصر الهيدروجيني ، كما يحدث في الماء .

3 – ثابت العزل الكهربائي للآمونيا أقل من الماء 22.7 للآمونيا بينما 81.7 للماء

4 – يمتاز بدرجات غليان أقل من الماء (بسبب)

5 – يكون ذوبانية الآملاح فيه ضعيف .

6 – تستخدم الآمونيا كمذيب جيد للعديد من المركبات الحاوية على النترات والنتريت وكذلك المركبات العضوية مثل الآمينات والفينولات والحوامض الكربوكسيلية (بسبب).

7 – تذوب العديد من أملاح وفلزات العناصر الأنتقالية في الآمونيا السائلة أسرع من الماء بسبب ميل الامونيا الشديد لتكوين أواصر تناسقية مع أيونات العناصر الانتقالية

8 – يمكن أن يستخدم سائل الامونيا لفصل او ترسيب بعض الاملاح كما في هاليدات الفضة التي لا تذوب في الماء .

$$2AgCl + Ba(NO_3)_2 \longrightarrow 2AgNO_3 + \underline{BaCl_2}\downarrow$$

التفاعل في سائل الآمونيا

تحدث العديد من التفاعلات في سائل الامونيا ومن هذه التفاعلات :-

1 – التحلل الامونياكي لهاليدات السليكون والجرمانيوم (ماعدا الفلوريدات) حيث يحدث التفاعل بسهولة مؤدياً الى تكوين الامايدات

$$SiCl_4 + 8NH_{3(L)} \longrightarrow Si(NH_2)_4 + 4NH_4C$$

نفس التفاعل لو كان في الماء لكان الناتج هو السليكات المائية

2 – تتفاعل بعض الهالوجينات مثل الكلور والبروم مع سائل الامونيا مؤدياً الى تكوين الاملاح .

$$Cl_{2\,(g)} + NH_{3\,(L)} \longrightarrow NH_4Cl + NH_2Cl$$

س: كيف يتم فصل النواتج للتفاعل ؟

3 – يتفاعل الكلورو آمين مع زيادة من سائل الامونيا لتكوين الهيدرازين

$$NH_2Cl + 2NH_{3(L)} \longrightarrow N_2H_4 + NH_4Cl$$

4 – يمكن أن تحدث بعض تفاعلات التعادل (حامض مع القاعدة) لتكوين سائل الامونيا ، خاصة لمركبات الحاوية على النتروجين مثل الآميدات Amid (NH_2) & Imide (NH) والآميد مع أملاح الآمين :-

$$NH_4Cl + KNH_2 \longrightarrow KCl + 2NH_3$$
$$2NH_4I + PbNH \longrightarrow PbI_2 + 3NH_3$$
$$3NH4I + BiN \longrightarrow BiI_3 + 4NH_3$$

س : كيف يمكن متابعة التفاعل ؟

بعض التفاعلات التي يفضل بها سائل الامونيا على الماء

تحضير غاز السـيلين (Silanes Gas (SiH_4 , Si_2H_6 , Si_3H_9)

يمكن الحصول على السيلين بوجود المذيب المائي وكذلك في المذيب اللامائي حيث تزداد حصيلة التفاعل في الوسط اللامائي بنسبة عالية كما في المعادلات

$$Mg_2Si + HCl_{(H2O)} \longrightarrow Si_2H_6 \quad (25\%)\ Yield$$
$$Mg_2Si + NH4Br_{(NH3)} \longrightarrow Si_2H_6 \quad (70 - 80\%)\ Yield$$

س :- لماذا تزداد النسبة في الامونيا وتقل في الماء ؟
س : ما الغاية من تحضير السـيلين ؟

تفاعلات سائل الامونيا مع الفلزات

معروف سابقاً أن تفاعل الفلزات الفعالة(القلوية) مع الماء يكون بشدة مؤديا الى تكوين الهيدروكسيدات .
أما تفاعل الفلزات للمجموعة الأولى والثانية والعناصر الانتقالية مع الآمونيا فيختلف تماماً عن تفاعلها الماء .
فعناصر المجموعة الثانية والعناصر الآنتقالية يؤدي الى تكوين معقدات بألوان مختلفة حسب العنصر وعدد التناسق له (للأيون المركزي) .
أما الفلزات القلوية في سائل الامونيا فيحدث ذوبان وليس تفاعل ، حيث يمتاز المحلول بالصفات التالية :-
1 – كثافة المحلول أقل من كثافة المذيب .
2 – المحلول ذات توصيلية كهربائية عالية .
3 – المحلول ذات صفات بارا – مغناطيسية .

4 – التراكيز العالية للمحلول تجعل توصيلية المحلول تقارب توصيلية الفلز نفسه .

5 – زيادة تركيز المحلول يتحول لون المحلول من الازرق الى البرونزي .

6 – عند تبخير المذيب يعود المحلول من الازرق الى لون الفلز الاصلي .

7 – معادلة التمذوب هي :-

$$M + NH_{3(L)} \longrightarrow [\, M(NH_3)^{+} + e^{-} \,]$$

سبب التغير اللوني للتمذوب هو تحرر الكترون (أيون موجب) يدور حول الاوربيتال الفارغ في المحلول وتسمى هذه الظاهرة (الالكترون المتمذوب)

أهم أستخدامات هذا التفاعل

1 – يعتبر المحلول كعامل مختزل قوي ، حيث يمكن اختزال العديد من الايونات الى فلزاتها مثل أملاح الفضة الى فلز الفضة .

2 - تحضير العديد من الكبريتيدات من خلال تفاعل الكبريت مع المحلول

$$S + [\, M(NH_3)^{+} + e^{-} \,] \longrightarrow (\, M_2S \,,\, M_2S_2 \,,\, M_2S_4 \,)$$

3- يستخدم هذا المحلول في تحضير معقدات لفلزات بحالات تأكسدية غير أعتيادية كما في المعادلة :-

$$[\, Ni(CN)_4 \,]^{2-} + [\, M(NH_3)^{+} + e^{-} \,] \longrightarrow [\, Ni(CN)_4 \,]^{3-}$$

$$[\, M(NH_3)^{+} + e^{-} \,]$$

$$[\, Ni(CN)_4 \,]^{4-}$$

4 – هنالك تفاعلات اختزال تحدث للاوكسجين في سائل الامونيا وتتم على مراحل

$$O_2 \longrightarrow O_2^{-} \longrightarrow O_2^{2-}$$

5- كما يمكن حصول تفاعل أختزال للبرمنغنات الى المنغنات

$$MnO_4^{-} + [\, M(NH_3)^{+} + e^{-} \,] \longrightarrow MnO_4^{=}$$