

## (١,١) المقدمة

### Introduction

رغم كون الماء من أكثر السوائل وفرة على كوكب الأرض، ورغم ضرورته للحياة؛ إلا أن السوائل اللامائية تستخدم بشكل كبير كمذيبات كيميائية. ويتناول هذا الفصل مدى صلاحية المذيبات السائلة المتاحة للقيام بذلك، وكيفية اختيار المذيبات وفقا لخصائصها المتعددة.

### (١,١,١) من يستخدم المذيبات اللامائية؟ Who uses non-aqueous solvents

يستخدم معظم الكيميائيين، بشكل روتيني، مذيبات أخرى غير الماء أثناء عملهم. ويبين الجدول رقم (١,١) بعض هذه التطبيقات.

### الجدول رقم (١,١). بعض تطبيقات المذيبات اللامائية.

مجال التطبيق	الاستخدام
الكيمياء التخليقية (البنائية)	تستخدم أنواع متعددة من المذيبات في الأبحاث العملية، وكوسيط للتفاعل في الإنتاج الصناعي.
الكيمياء التحليلية	تستخدم المذيبات اللامائية في عملية استخلاص وتحضير العينات بشكل كبير، وتستخدم كذلك في الطرق التحليلية.
علم الأطياف	يتطلب علم الأطياف الروتيني (مثل الأشعة فوق البنفسجية (UV) والأشعة تحت الحمراء (IR) وأشعة رامان Raman وأشعة الرنين النووي المغناطيسي Nuclear Magnetic Resonance (NMR)، وأشعة الرنين المغزلي الإلكتروني Electron Spin Resonance (ESR) عينات ليتم إذابتها في المذيب المناسب. وقد يكون اختيار المذيب المناسب غير المتفاعل حرجا.
علم التحليل الكروماتوجرافي	في الفصل باستخدام أعمدة الكروماتوجرافيا السائلة ذات الأداء العالي High Performance Liquid Chromatography (HPLC)، وبشكل عام في التحليل الكروماتوجرافي الصلب/ والسائل.

علم دراسة البلورات تأتي العديد من النتائج في الكيمياء الحديثة عن طريق استخدام حيود الأشعة السينية. لدراسة التركيب البنائي البلوري لكل بلورة على حدة، ولمعرفة البلورات المناسبة لمثل هذه التحاليل؛ ينبغي القيام بعملية إعادة بلورة باستخدام المذيبات اللامائية المختلفة حتى يتم الحصول على بلورة مناسبة خالية من العيوب.

الكيمياء الكهربائية تستخدم المذيبات اللامائية في الكيمياء الكهربائية (مثل الكيمياء الكهربائية التحضيرية، ومقياس الفولت الدائري، وعلم الاستقطاب) عند دراسة المركبات التي تتفاعل مع الماء، أو في التفاعلات التي يجب تجنب عمليات الأكسدة والاختزال مع الماء فيها.

### (١,١,٣) نطاق المذيبات اللامائية Scope of non-aqueous solvents

هناك ثلاثة أنواع مختلفة من المذيبات اللامائية، يعمل كل منها كمذيب مع مواد مذابة مختلفة إلى حد ما عن الآخر. ويبين لنا الجدول رقم (١,٢) هذه التصنيفات.

الجدول رقم (١,٢). تصنيف المذيبات.

نوع المذيب	الخواص	الدوام النموذجي / سلوك الغليان
جزيئي	هذه هي المذيبات المعتادة، وربما تلتحم جزيئات المذيب معا عن طريق قوى جذب فان دير فال فقط، أو قد تشمل على رابطة أقوى بين الجزيئات.	تكون نقاط الانصهار والغليان منخفضة.
المعادن	تذيب المعادن المنصهرة المعادن الأخرى بشكل جيد مكونة السبائك، ولكنها تذيب أيضا المركبات الأخرى غير المعدنية مثل الكربون والتروجين والفسفور واليورون.	تختلف نقطة الانصهار بين الانخفاض (مثل الزئبق Hg) والارتفاع (مثل التنجستن W). ولكن نقاط الغليان مرتفعة.
المركبات ذات البنساء القطبي	لا تحتوي تلك المركبات على جزيئات أحادية، وتدخل في نطاق المركبات الأيونية مثل كلوريد الصوديوم، من خلال المركبات الأيونية جزئيا، المركبات التساهمية جزئيا مثل أكسيد الألمنيوم، إلى المركبات الصلبة التساهمية القطبية مثل ثاني أكسيد السليكون.	تكون نقاط الانصهار والغليان مرتفعة غالبا، ولكن تعرف المركبات الأيونية بانخفاض نقطة انصهارها.

تذوب المركبات الجزيئية غير القطبية في المذيبات غير القطبية. تذوب المركبات الجزيئية القطبية والمركبات الأيونية في المذيبات القطبية. تذوب المعادن في المعادن المنصهرة الأخرى. ولهذا يذوب النحاس والفضة والذهب والمعادن القلوية في الزئبق عند درجة حرارة الغرفة، وحتى الكروم والموليبدوم والتنجستين فإنها تذوب في الحديد المنصهر. كما يستخدم الكريوليت المنصهر ( $\text{Na}_3\text{AlF}_6$ ) كمذيب لأكسيد الألمنيوم ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) المستخدم في تصنيع الألمنيوم عن طريق التحليل الكهربائي.

الجدول رقم (١,٣). المذيبات والمذابات.

نوع المذيب	المذيبات النموذجية	المذابات النموذجية *
جزيئي	هكسان إيثانول	اليود، $\text{I}_2$ ، الثغاليين الأسيتاميد، $\text{CaCl}_2$
معدني	زئبق حديد	الصوديوم الكربون
ينائي قطبي	كلوريد البوتاسيوم ثاني أكسيد السليكون	كلوريد الكاديوم، $\text{CdCl}_2$ أكسيد البورون، $\text{B}_2\text{O}_3$

## تصنيف المذيبات الجزيئية Classification of molecular solvents

	عالي القطبية $\epsilon_r > 30$	منخفض القطبية $\epsilon_r < 20$
	إلكتروني	غير إلكتروني
متعدد	مولد للبروتونات ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ )	مانع زوج إلكتروني (THF)
	متعادل - مولد للبروتونات ويألفها	قابل للاستقطاب (البنزين)
	بالتساوي ( $\text{EtOH}$ , $\text{H}_2\text{O}$ )	خامل (هكسان حلقي)
غير مولد للبروتونات	محب للبروتونات ( $\text{NH}_3$ )	
	محب للبروتونات (DMSO)	
	يكبر البروتونات (الأسيتونيتريل) غير بروتونية (متعادلة) ( $\text{BrF}_3$ )	

الشكل رقم (١,١٢). تصنيف المذيبات الجزيئية (مع أمثلة نموذجية).

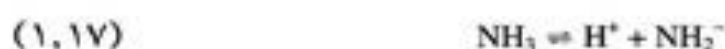
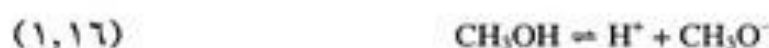
## (١,٧,١) المذيبات الإلكتروليتية وغير الإلكتروليتية

### Electrolytic and non-electrolytic solvents

تقوم المذيبات ذات القطبية المرتفعة ( مثل الماء وثنائي ميثيل سلفوكسيد ... إلخ) بتفكيك الروابط الأيونية لإنتاج محاليل قادرة على توصيل الكهرباء بشكل جيد. ومن ثم ؛ فإنها مذيبات مناسبة لإجراء التفاعلات الكيميائية الكهربائية ويطلق عليهم مذيبات إلكتروليتية *electrolytic* (وفي بعض النصوص القديمة يطلق عليها المذيبات الأيونية). تحتوي هذه المذيبات على جزيئات ثنائية الأقطاب وعادة ما يطلق عليها ثنائية الأقطاب *dipolar*. بينما تقوم المذيبات ذات القطبية المنخفضة (مثل الهكسان ورباعي كلور

ميثان) بتفكيك المركبات الأيونية بشكل ضئيل. حتى وإن أصبحت هذه المركبات الأيونية ( مثل رباعي بيوتيل الأمونيوم ورباعي فينيل البورات العادي) قابلة للذوبان - عن طريق تصميم جزيئي معين- في مثل هذه المذيبات ، فتكون درجة توصيل الكهرباء ضعيفة للغاية ، وذلك لأن الأيونات تتجمع على هيئة أزواج من الأيونات الموجبة والسالبة ، انظر القسم (١,٧). وتسمى هذه المذيبات بالمذيبات غير الإلكتروليتية *non-electrolytic* (ويستخدم بعض المؤلفين مصطلح المذيبات المقترنة ، إذ إن الأيونات تتجمع بها). وتعد المذيبات التي لها ثابت عزل كهربائي حوالي ٢٠ غير إلكتروليتية عادة\*.

المذيبات الإلكتروليتية *Electrolytic solvents*: تنقسم المذيبات الشائعة إلى قسمين ، مذيبات مولدة للبروتونات (بروتونية) وأخرى غير مولدة للبروتونات. ويُعد المذيب المولد للبروتون (يسمى أحيانا مذيباً بروتونياً) الذي يفقد البروتون أثناء عملية التأين (مثل الميثانول) ، (المعادلات من رقم ١,١٥ حتى رقم ١,١٧). وعادة ما تكتب HS.



عادة ، يتم استقبال مثل هذه البروتونات من قبل جزيئات مذيب آخر ، وهو ما يطلق عليه المذيب الذي يألف البروتونات (المحب للبروتونات) (المعادلتان رقم ١,١٨ ورقم ١,١٩).



عموما ، يطلق على المذيب أنه متردد *amphiprotic* ويشمل ذاتية التأين *self-ionization* أو الانتقال الذاتي للبروتون *autoprotolysis* ، وغالبا ما تكون المذيبات المولدة للبروتونات مذيبات ذاتية التأين. يتكون الكاتيون ،  $\text{H}_2\text{S}^+$  ، الناتج عن التأين الذاتي (المعادلة رقم ١,٢٠) بأيون الليونيوم *lyonium* ، بينما يسمى الأنيون المتكون بأيون اللايات *lyate* (المعادلة رقم ١,٢١).



## (١,٧,٢) المذيبات غير البروتونية - مصطلح تضليلي

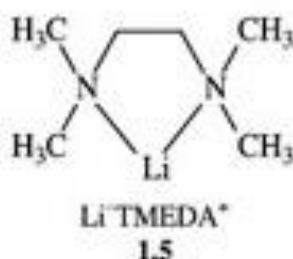
### Aprotic solvents - a misleading term

يطلق مصطلح المذيبات غير البروتونية *aprotic solvents* لوصف كل من المذيبات عالية القطبية ومنخفضة القطبية التي تُعد غير قادرة على منح بروتون للقاعدة، B (المعادلة رقم ١,٢٣).



ومن أمثلة هذه المذيبات: N,N-ثنائي ميثيل فورماميد (DMF)، وثنائي ميثيل سلفوكسيد (DMSO)، والأسيتونيتريل AN (والتي تُعد مذيبات عالية القطبية جدا)، ورباعي هيدرو فيوران (THF)، وثنائي إيثيل الإيثر (التي تُعد مذيبات منخفضة القطبية جدا)، والبنزين، والهكسان الحلقي، والألكانات (وهي مذيبات غير قطبية). جميع هذه المذيبات تحتوي على بروتون، وتفقدته عندما تتفاعل مع قاعدة فائقة القلوية - حتى وإن لم يكن ذلك سهلا.

وهكذا، يمكن أن يستقبل البنزين بروتونا من حامض فائق الحمضية ( انظر القسم ١٤, ٣) ويمكنه أيضا فقد بروتون عند تفاعله مع  $\text{BuLi} + \text{TMEDA}$  (ليجاندا يكون معقدات مع أيون الليثيوم ليعطي المركب 1.5) (المعادلة رقم ١, ٢٤).



ومن ثم، لا يعد مذيبا غير مولد للبروتونات فحسب، ولكن أيضا مولد ضعيف للبروتونات وبألفها بدرجة يصعب معها الكشف عن الانتقال الذاتي للبروتون، مع  $\text{pK}_{\text{am}} \gg 35$ . ربما يكون هناك العديد من المذيبات غير الإلكترونية التي تشبه البنزين في تفاعلاته. إنها مذيبات مولدة للبروتونات، ولكن لا تتضح بها عملية التآين الذاتي، إنها تسلك سلوك المذيبات غير المولدة للبروتونات.

ومن الأفضل تجنب استخدام مصطلح غير بروتوني *aprotic* لأي مذيب يحتوي على ذرات الهيدروجين، ونطلقه فقط على المذيبات مثل ثاني أكسيد الكبريت  $\text{SO}_2$ ، وثلاثي فلوريد البروم  $\text{BrF}_3$ ، وهذه المذيبات لا تحتوي على ذرات هيدروجين.

### (١,٧,٣) المذيبات الإلكتروليتية Electrolytic solvents

استخدمت الخواص الحمضية والقاعدية للمذيبات الإلكتروليتية المترددة في تصنيف المذيبات. القدرة النسبية للمذيب المتردد على منح البروتونات (توليد البروتونات *protogenicity*) أو اكتساب البروتونات (ألفة البروتونات *protophilicity*) تعتمد على الشكل البنائي الجزيئي. ويمكن رؤية هذه الأنواع الثلاث من خلال الجدول رقم (١,١٤)\*.

الجدول رقم (١,١٤). أصناف المذيبات الإلكتروليتية المترددة.

الأمثلة	الصف
$H_2SO_4, CH_3CO_2H, HCO_2H$	مولدة للبروتونات بصفة أساسية
$C_2H_5OH, CH_3OH, H_2O$	متعادلة - متكافئة في توليدها للبروتونات وحجها لها
$NH_3$ , إيثيلين ثنائي الأمين	محببة للبروتونات بصفة أساسية

بعض المذيبات المحتوية على الهيدروجين غير مولدة للبروتونات، ولكن لديها قيم  $\epsilon$  عالية. ويمكن توظيفها على أنها مذيبات إلكتروليتية، ويمكن تقسيمها إلى محبة للبروتونات *protophilic* وكارهة للبروتونات *protophobic*. وقد تحتوي على ذرات سالبة الشحنة الكهربية مثل النيتروجين N، والأكسجين O، التي تستقبل البروتونات. وتكون القدرة على اكتساب البروتونات (عند المذيبات المحبة للبروتونات *protophilic*) هامة، أو إهمالها (عند المذيبات الكارهة للبروتونات *protophobic*).

الجدول رقم (١,١٥). أصناف المذيبات الإلكتروليتية غير المولدة للبروتونات.

الأمثلة	الصف
DMF, HMPA, بيرولين, DMSO	محببة للبروتونات
$CH_3NO_2$ , أسيتون، نيتروميثان، أسيتونيتريل	كارهة للبروتونات



#### (١,٧,٤) المذيبات غير الإلكتروليتية Non-electrolytic solvents

المذيبات غير الإلكتروليتية هي المذيبات التي لها ثابت عزل كهربائي منخفض التي لا تُعد مترددة. وتتضمن هذه المذيبات الأثيرات، والمعروفة بقدرتها على منح الزوج الإلكتروني (مكونة تداويات مع الأيونات الفلزية) أكثر من قدرتها على ألفة البروتونات. وتعد المذيبات التي لا تحتوي على ذرات سالبة الشحنة الكهربائية مذيبات خاملة *inert*. ويمكن استقطاب بعض المذيبات غير الإلكتروليتية، وخاصة المحتوية على حلقات عطرية (أروماتية) أو هالوجينات أثقل، والبعض الآخر غير قابل للاستقطاب مثل الألكان.

الجدول رقم (١,١٦). أصناف المذيبات غير الإلكتروليتية.

الأمثلة	الصف
THF, SO <sub>2</sub> , N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> , ثنائي إيثيل الإيثر	ε <sub>r</sub> منخفضة، مانحة لزوج إلكتروني
CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> , CCl <sub>4</sub> , CHCl <sub>3</sub> , C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	ε <sub>r</sub> منخفضة، قابلة للاستقطاب
هكسان، هكسان حلقي	ε <sub>r</sub> منخفضة، خاملة

#### (١,٧,٥) الرابطة الهيدروجينية

##### Hydrogen bonding

تتكون الروابط الهيدروجينية عندما تقترب مجموعة لها القدرة على منح الهيدروجين (*hydrogen-bond donor* (HBD) من الذرة أو الأيون القادر على استقبال الهيدروجين (*hydrogen-bond acceptor* (HBA). وتتكون الرابطة الهيدروجينية داخل

الجزيء نفسه (*intramolecular hydrogen bonding*) أو بين الجزيئات (*intermolecular hydrogen bonding*). وتعد الروابط الهيدروجينية أضعف من الروابط التساهمية العادية، إذ تتراوح طاقات تفكك الرابطة الهيدروجينية في المدى  $15-60 \text{ kJ mol}^{-1}$  (بالمقارنة مع ترابط ذرات الكربون C-C في الألكان الذي يبلغ  $347 \text{ kJ mol}^{-1}$ ).

الجدول رقم (١،١٧). مانحة ومستقبلات الرابطة الهيدروجينية.

ذرة مستقبلة للرابطة الهيدروجينية (HBA)	مجموعة مانحة للرابطة الهيدروجينية (HBD)
N	N-H
O	O-H
F	F-H
Cl	(روابط هيدروجينية ضعيفة)

المذيبات المحتوية على ذرات مستقبلة للرابطة الهيدروجينية HBA مذيبات قاعدة لويس تعتبر جيدة. وتعتبر المذيبات المحتوية على مجموعات قادرة على منح الروابط الهيدروجينية HBD أيضا مذيبات قاعدة لويس مستقبلة للرابطة الهيدروجينية HBA حيث إنها تحتوي على ذرات نيتروجين N، وأوكسجين O، وفلور F، التي بها أزواج منفردة. تعمل الأيونات  $R_3NH^+$  فقط كمانحة للرابطة الهيدروجينية بدون وجود

مستقبل حيث إن النيتروجين الرباعي لا يحتوي على أزواج منفردة حرة. في حين أن أيونات  $F^-$  تعد مستقبلية جيدة للرابطة الهيدروجينية ؛ أما ذرة الفلور في الرابطة C-F فغير قوية ، ومن ثم ؛ لا توجد رابطة هيدروجينية في مذيبيات الفلورو كربون.

تتدخل المذيبيات المترددة بشكل كبير في تكوين الرابطة الهيدروجينية ، بينما لا تتدخل المذيبيات المؤددة للبروتونات. ويمكن أن تؤثر الرابطة الهيدروجينية على التفاعلات بين المذيب والمذيب ، وأيضا بين المذيب والمذاب. وتعد الرابطة الهيدروجينية بين جزيئات المذيب والمذيب شائعة. وتنشأ الرابطة الهيدروجينية بين الجزيئات برفع درجة غليان المذيبيات المترددة فوق المتوقع من جزيء المذيب القابل للاستقطاب. تحتوي كل المذيبيات الإلكترونية المترددة على رابطة هيدروجينية بين جزيئات المذيب ، وتقوم بتكوين روابط هيدروجينية مع جزيئات أو أيونات المذاب المناسب.

تقوم المذابات المانحة للرابطة الهيدروجينية ، على سبيل المثال المواد الكربوهيدراتية ( مثل السكروز ) أو  $NH_4^+$  بإعطاء الروابط الهيدروجينية للمذيبيات المستقبلية لها. في حين أن المذابات المستقبلية للروابط الهيدروجينية HBA ، مثل الأثيرات ، و الأوكسو أنيونات ، تقوم بتكوين روابط هيدروجينية عن طريق المجموعات المانحة للروابط الهيدروجينية للمذيب.

ويمكن أن تتدخل المذيبيات غير الإلكترونية ( مثل رباعي هيدرو فيوران والأنيلين ) في تكوين الرابطة الهيدروجينية. وتتعامل الذرات سالبة الشحنة الكهربائية مثل الأوكسجين O أو النيتروجين N على أنها مستقبلية للروابط الهيدروجينية HBA.

وهذه المذيبات يمكنها تكوين روابط هيدروجينية مع المذابات مثل:  $\text{NH}_4^+$  أو مركبات .ROH

### (٢,١) تفاعلات الأحماض والقواعد في المذيبات اللامائية

#### Acid-base reactions in non-aqueous solvents

يمكن حدوث تفاعلات الأحماض والقواعد في الطور الغازي، فعند خلط كل من كلوريد الهيدروجين (HCl) وغاز النشادر (الأمونيا)  $\text{NH}_3$  يتكون كلوريد الأمونيوم (المعادلة رقم ٢,١)



وتحدث نفس التفاعلات في حالة ذوبان هذه الغازات في المذيبات، ولكن يعتمد ذلك على طبيعة المذيب، وسوف يتم دراسة دور المذيبات في تفاعلات الأحماض والقواعد بشكل أكثر تفصيلاً\*.

وقد تم دراسة تفاعلات الأحماض والقواعد في الماء بشكل مستفيض، وذلك لإلقاء الضوء على طبيعة الحمضية. وقد عرف أرهينيوس (١٨٨٧م) الأحماض على أنها أنواع من المواد المحتوية على الهيدروجين التي تنفك في الماء لتعطي أيونات الهيدروجين. وعلى العكس؛ فإن القواعد عبارة عن المواد المحتوية على الهيدروكسيد التي تعطي أيونات الهيدروكسيد عند ذوبانها في الماء. ومعادلة الأحماض بالقواعد ناتج عن اتحاد أيونات الهيدروجين مع أيونات الهيدروكسيد ليعطي الماء. وهناك العديد من الأحماض والقواعد (مثل  $\text{SO}_3$  و  $\text{NH}_3$ ) لا تتوافق مع هذا التصنيف. ولذلك اقترح كل من برونستد ولوري (١٩٢٣م) حلاً مستقلاً لهذه المشاكل\*.

عرِّفت نظرية برونستد-لوري (تُدعى غالباً نظرية برونستد) الحمض (HA) على أنه المادة التي لها القدرة على منح (إعطاء) البروتون للقاعدة المناسبة، (B)، (المعادلة رقم ٢,٢).



تُعد  $A^-$  القاعدة المقترنة (المترافقة) *conjugate base* للحمض HA، بينما يعد  $HB^+$  الحمض المقترن (المترافق) *conjugate acid* للقاعدة B. ومن ثم فإن الماء يعتبر كمذيب ويعمل كقاعدة تتفاعل مع الأحماض، على سبيل المثال؛ لننظر تفاعل كلوريد الهيدروجين HCl كما في المعادلة رقم (٢,٣).



يُعد أيون الكلوريد هو القاعدة المقترنة بكلوريد الهيدروجين، وباستقبال البروتون في الماء ينتج أيونات الهيدرونيوم ( $H_3O^+$ )، الحمض المقترن للماء. وبشكل فعال؛ تنتج الأحماض أيونات الهيدرونيوم ( $H_3O^+$ ). وتعتبر القواعد المواد المستقبلة للبروتونات، ويعتبر الماء مذيباً يعمل كحامض يمنح البروتون للقاعدة. ويتم توضيح ذلك المعادلة رقم (٢,٤) بتفاعل النشادر (كقاعدة) مع الماء.



فقد استقبلت النشادر البروتونات ، وتكونت أيونات الهيدروكسيد نتيجة لفقدان الماء  $H_2O$ . ويتحول الماء نتيجة لذلك إلى أيونات الهيدروكسيد . وهكذا تُنتج القواعد أيونات هيدروكسيد في الماء. والماء قادر على منح أو استقبال البروتون في نفس الوقت ، أي له صفات حمضية وقاعدية مترددة *amphiprotic*. وتنتج معادلة الحمض بالقاعدة في الماء عن طريق اتحاد أيونات الهيدرونيوم  $H_3O^+$  الناتجة عن تفاعل الحمض بالماء ، ومع أيونات الهيدروكسيد  $OH^-$  الناتجة عن تفاعل القاعدة بالماء (المعادلة رقم ٢,٥).



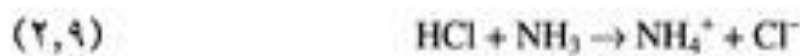
هناك العديد من المواد التي تلعب دور الأحماض في الماء ؛ لكنها لا تكتب على أنها HA مثل ثالث أكسيد الكبريت  $SO_3$ . تتفاعل هذه المركبات أولاً مع الماء  $H_2O$  لتنتج مركب يمكنه منح البروتونات (المعادلة رقم ٢,٦) وبالتالي تنتج أيونات الهيدرونيوم  $H_3O^+$  (المعادلة رقم ٢,٧) .\*



ويتم تطبيق نفس المبادئ بسهولة على المذيبات الالامائية التي لها صفات حمضية وقاعدية ( أي التي تلعب دور الحمض والقلوي في آن واحد) مثل سائل النشادر. ويُعد سائل النشادر مادة ذاتية التآين مثل الماء (المعادلة رقم ٢,٨) .\*



إن أي مركب مثل كلوريد الهيدروجين HCl بإمكانه منح البروتون للنشادر  $NH_3$  ، لأنه يعمل عمل الحمض في سائل النشادر ، ويزيد تركيز أيونات النشادر  $NH_4^+$  (المعادلة رقم ٢,٩).



أيضا ؛ أي مركب يذوب في سائل النشادر ، يتفاعل ليكون مركبا وسطيا يمكنه أن يمنح البروتون لجزيء النشادر فيصبح مركبا حمضيا. ومن ثم ، وكما في المعادلة رقم (٢, ١٠) ، فإن ثاني أكسيد الكربون يتفاعل مع سائل النشادر أولا ليعطي حمض الكرياميك غير الثابت.



وبعد ذلك يتفاعل الناتج ليكون كريامات الأمونيوم ( المعادلة رقم ٢, ١١).



وفي حالة سائل النشادر ؛ تعطي القواعد أيونات الأميد مباشرة ( المعادلة رقم ٢, ١٢).



أو عن طريق التفاعل مع المذيب ، باستقبال البروتون ( المعادلة رقم ٢, ١٣).



وتعد معادلة الحمض بالقاعدة في سائل النشادر اتحاد أيونات  $\text{NH}_2^-$  و  $\text{NH}_4^+$  لإنتاج النشادر. على سبيل المثال ؛ سوف يتعادل كلوريد الأمونيوم مع أميد الصوديوم لإنتاج كلوريد الصوديوم (المعادلة رقم ٢, ١٤).



ويمكن تعميم نظرية برونستد ، الخاصة بالأحماض والقواعد التي تختص في الأصل بالمحاليل المائية ، على أي تفاعلات للأحماض والقواعد في أي مذيب ذاتي التآين متردد ، أي له صفات حمضية وقاعدية ، HS. ويتضح هذا التفاعل ذاتي التآين من المعادلة رقم (٢, ١٥).



تتفاعل أحماض برونستد لتعطي أيونات كبريتيد الهيدروجين  $H_2S^+$ ، بينما تعطي القواعد أيونات الكبريتيد  $S^-$ . ويطلق على أيونات كبريتيد الهيدروجين  $H_2S^+$  التي تنتج عن الأحماض (أيونات الهيدرونيوم  $H_3O^+$  في الماء، وأيونات الأمونيوم  $NH_4^+$  في سائل النشادر) أيونات ليونيوم *lyonium ions*، بينما يطلق على أيونات الكبريتيد  $S^-$  التي تنتج عن القواعد (أيونات  $OH^-$  في الماء وأيونات  $NH_2^-$  في سائل النشادر) أيونات لايات *lyate ions*. ويمكن اعتبار تفاعلات تعادل الأحماض والقواعد على أنها تفاعلات أيونات ليونيوم الموجبة مع أيونات لايات السالبة وذلك لإنتاج مذيب متفكك (المعادلة رقم ٢، ١٦)\*.



هناك بعض المذيبات التي تعد ذاتية التأين لكنها لا تحتوي على بروتونات مثل ثلاثي كلوريد الفوسفور  $(POCl_3)$ ، وأوكسي كلوريد السيلينيوم  $(SeOCl_2)$ ، وكلوريد النتروسيل  $(NOCl)$ ، وثلاثي كلوريد الأنثيمون  $SbCl_3$ ، وثلاثي فلوريد البروم  $BrF_3$ . ويعد أوضح مثال على التأين الذاتي ثلاثي فلوريد البروم  $BeF_3$  (المعادلة رقم ٢، ١٧).





الجدول رقم (٢, ١). أيونات الليونيوم واللايات لأيونات بعض المذيبات ذاتية التأيين.

المذيب	أيون اللايات	أيون الليونيوم
H <sub>2</sub> O	H <sub>3</sub> O <sup>+</sup>	OH <sup>-</sup>
EtOH	EtOH <sub>2</sub> <sup>+</sup>	EtO <sup>-</sup>
AcOH	AcOH <sub>2</sub> <sup>+</sup>	AcO <sup>-</sup>
NH <sub>3</sub>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	NH <sub>2</sub> <sup>-</sup>
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	H <sub>3</sub> SO <sub>4</sub> <sup>+</sup>	HSO <sub>4</sub> <sup>-</sup>
BrF <sub>3</sub>	BrF <sub>2</sub> <sup>+</sup>	BrF <sub>4</sub> <sup>-</sup>

وقد أثبتت دراسات التوصيلية والدراسات الأخرى أن حمض لويس (خماسي فلوريد الأنتيمون) SbF<sub>5</sub> يتفاعل مع ثلاثي فلوريد البروم BrF<sub>3</sub> عن طريق استقبال أيونات الفلوريد من ثلاثي فلوريد البروم (المعادلة رقم ٢, ١٨).



ويمكن إذابة الفلوريدات المتأينة البسيطة (فلوريد الفضة AgF) في ثلاثي فلوريد البروم لتعطي أيونات الفلوريد (المعادلة رقم ٢, ١٩).



وفي حالة تفاعل فلوريد الفضة AgF مع خماسي فلوريد الأنتيمون SbF<sub>5</sub> في ثلاثي فلوريد البروم BrF<sub>3</sub> تكون النتيجة المعادلة رقم (٢, ٢٠).



ولكن حقيقة جاء ذلك من تفاعل أيونات ثنائي فلوريد البروم BrF<sub>2</sub><sup>+</sup> مع أيونات رباعي فلوريد البروم BrF<sub>4</sub><sup>-</sup> لإنتاج مذيب غير متأين.

## التعريفات الأساسية للمذيبات الأحماض والقواعد

### *Solvent-based definitions of acids and bases*

ساعدت مثل هذه التفاعلات على التوسع في تعريف برونستد ليشمل

التعريفات الأساسية للمذيبات الآتية :

الحمض *acid* هو مادة توجد منفردة أو نتيجة للتفاعل مع المذيب لتعطي

الكاتيون المتكون في المذيب ذاتي التأين {أيون ليونيوم الموجب *lyonium ion*}

القاعدة *base* هي مادة توجد منفردة أو نتيجة للتفاعل مع المذيب لتعطي

الأيون المتكون في المذيب ذاتي التأين {أيون لايات السالب *lyate ion*}.

هذه التعريفات تكون مناسبة لجميع المذيبات ذاتية التأين. ويوجد العديد من

المذيبات مثل الهكسان ، الأسيتون ، الأسيتونتريل ، ثنائي ميثيل سلفوكسيد DMSO ،

وثاني أكسيد الكبريت السائل وهذه المذيبات لا تتأين ذاتياً ، ولكن يمكن لتفاعلات

الأحماض والقواعد أن تحدث بها.

المذيب الذي لا يتأين ذاتياً، ولكن ربما يكون مستقبلاً للبروتونات. وتكون

المذيبات (HS) ، مثل الأسيتونتريل وثنائي ميثيل سلفوكسيد مستقبلاً للبروتونات

بواسطة الأحماض القوية (HA) ، مثل  $\text{HClO}_4$  (المعادلة رقم ٢,٢١).

(٢,٢١)



ولكن هذه المذيبات لا تستقبل البروتونات بواسطة معظم القواعد (معادلة رقم

٢,٢٢).

(٢,٢٢)



وهكذا يمكن وصف تفاعلات الحامض القوي (HA) مع القاعدة (B) بواسطة

المعادلة رقم (٢,٢١) تليها المعادلة رقم (٢,٢٣).

(٢,٢٣)



المذيب الذي لا يتأين ذاتيا ولا يكون مستقبلا للبروتون يكون مذيبا حاملا. في المذيبات الحاملة التي لا تستطيع أن تستقبل بروتونا، مثل البنزين والهكسان الحلقي، تحدث تفاعلات الأحماض والقواعد (المعادلة رقم ٢,٢٤).



لا يشارك المذيب في تفاعل الحمض والقاعدة بين المتفاعلات، ولكن يعمل كوسط تذاب للمواد الداخلة في التفاعل والناجئة عنه.

الجدول رقم (٢,٢). تأثير نوع المذيب على التفاعلات بين الأحماض القوية والقواعد القوية.

تفاعل الحمض والقاعدة	قاعدة قوية تعطي B	حمض قوي يعطي HA	أمثلة	صفة المذيب	نوع المذيب
$H_2S + S^- \rightarrow 2HS$	$S^-$	$H_2S^+$	$H_2O, HOAc, NH_3, MeOH$	HS	ذاتي التأين ومتردد
$HS^+ + B \rightarrow S + HB^+$	B	$HS^+$	DMSO, DMF	S	غير ذاتي التأين ولكنه يذوب البروتونات
$HA + B \rightarrow A^- + HB^+$	B	HA	أستونيترييل بنزين	S	غير ذاتي التأين ولكنه كاره للبروتونات

(٢, ١, ١) أحماض وقواعد لويس - الأحماض والقواعد المانحة والمستقبلة

Lewis acids and bases – donor and acceptor acids and bases

في نظرية تكميلية لنظرية برونستد ؛ عرف لويس سلوك الحمض والقاعدة على أنه القدرة على منح أو استقبال زوج من الإلكترونات. يعد الحمض في تعريف لويس أنه المستقبل لزوج من الإلكترونات، والقاعدة هي المانحة لزوج من الإلكترونات. ومثال ذلك في المعادلة رقم (٢, ٢٥) <sup>\*</sup>.



نتج أو معقد حمض لويس قاعدة لويس

وتعد الصلة بين نظرية لويس ومفهوم برونستد هي أن البروتون  $\text{H}^+$  يعتبر حمضي لويس، بينما كلا من قواعد برونستد والقواعد المقترنة تعتبر قواعد في نظرية لويس. بينما تقوم نظرية برونستد على أن البروتون ينتقل من المادة التي لها القدرة على منح البروتون (الحمض) HA إلى المادة المستقبلة للبروتون (القاعدة) B (المعادلة رقم

(٢.١)، ويصف ذلك لويس على أنه تسابق (تنافس) بين قاعدتي لويس ؛ هما  $A^-$  و  $B$  ، على حمض  $H^+$ .

في المذيبات المولدة لأيون الهيدروجين ذاتية التآين ؛ تعمل أحماض لويس ، مثل خماسي فلوريد الأنتيمون  $SbF_5$  ، عمل أحماض برونستد. وتزيد هذه المذيبات من تركيز أيون الليونيوم الموجب  $H_2S^+$  بالتناقص مع أيونات لايات السالبة  $S^-$  (المعادلة رقم ٢,٢٦).



وفي المذيبات المولدة لأيون الهيدروجين ذاتية التآين ، تستطيع قواعد لويس ،  $B$  ، أن تعمل عمل قواعد برونستد. أي أنها تعمل على زيادة تركيز أيون اللايات السالب ،  $S^-$  ، وذلك بالتناقص مع البروتون  $H^+$ . (المعادلة رقم ٢,٢٧).



وهكذا ، يمكن تقسيم الأحماض إلى مجموعتين : أحماض مانحة للبروتونات *proton-donor acids* ، وأحماض مستقبلة لزوج من الإلكترونات *electron-pair acceptor acids*. ويعد الحمض المانح للبروتون *proton donor acid* هو حمض برونستد الذي يمنح البروتون للمذيب ، وينتج عن ذلك أيون الليونيوم الموجب (المعادلة رقم ٢,٢٨).



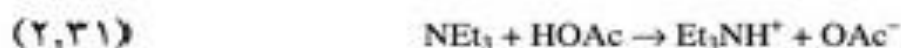
بينما يعد الحمض الذي يستقبل زوج من الإلكترونات *electron-pair acceptor acid* حمض لويس ؛ إذ إنه يستقبل أيون اللايات السالب من المذيب ، تاركاً أيون الليونيوم الموجب (المعادلة رقم ٢,٢٩).



وينفس الشكل ؛ تُعرف القاعدة المانحة *donor base* بأيون اللايات ، مثل أميدات الصوديوم في سائل النشادر التي تعتبر القاعدة المانحة (معادلة رقم ٢,٣٠).



بينما القواعد المستقبلية *acceptor bases* (قواعد برونستد) هي التي تقبل البروتون من المذيب (المعادلة رقم ٢,٢٧) ، تاركة أيون اللايات السالب. وهكذا فإن ثلاثي إيثيل الأمين يعمل كقاعدة مستقبلية في مذيب حمض الخليك (المعادلة رقم ٢,٣١).



الجدول رقم (٢,٣). الأحماض والقواعد المستقبلية والمانحة في المذيب HS.

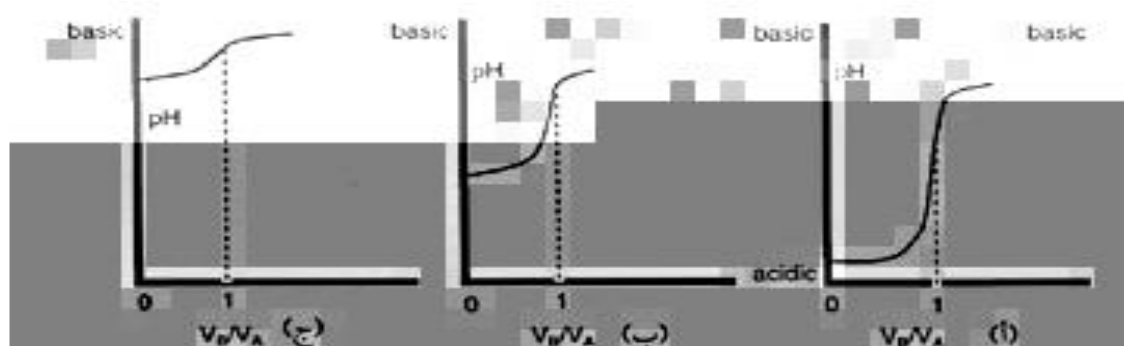
لوائح	مستقبل	لوائح	مانح	
$\text{H}_2\text{S}^+ + \text{S}:\text{LA}^-$	حمض لويس LA	$\text{H}_2\text{S}^+ + \text{A}^-$	HA	أحماض
$\text{H}_2\text{F}^+ + \text{SbF}_6^-$	$\text{SBF}_6/\text{HF}$	$\text{H}_2\text{OAc}^+ + \text{ClO}_4^-$	$\text{HClO}_4/\text{HOAc}$	أمثلة
$\text{HB}^+ + \text{S}^-$	قاعدة لويس B	$\text{Na}^+ + \text{S}^-$	NaS	قواعد
$\text{Et}_3\text{NH}^+ + \text{OAc}^-$	$\text{NEt}_3$	$\text{Na}^+ + \text{NH}_2^-$	$\text{NaNH}_2/\text{NH}_3$	أمثلة

## (٢, ١, ٤) معايرات الحمض والقاعدة في المذيبات اللامائية

### Acid-base titrations in non-aqueous solvents

تستخدم المذيبات اللامائية كأوساط للمعايرة لأسباب عديدة هي:

- لتسمح باستخدام المواد غير القابلة للذوبان في الماء.
- لتسمح باستخدام المواد التي تتفاعل مع الماء.
- لتغيير أنماط الحموضة-القاعدية للحصول على نقطة نهاية واضحة.



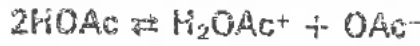
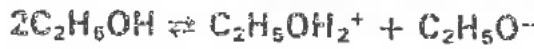
الشكل رقم (٢, ٤). منحنيات المعايرة: (أ) حمض قوي مع قاعدة قوية؛ (ب) حمض ضعيف مع قاعدة قوية؛ (ج) حمض ضعيف جدا مع قاعدة قوية. يُعبر حجم الحمض  $V_a$  مع حجم  $V_b$  لقاعدة قوية مكافئة مولية.

تعد معايرات الأحماض القوية والقواعد القوية من أسهل المعايرات التي يمكن إجراؤها في الماء. ونلاحظ عند نقطة نهاية التفاعل (أو التعادل) تغيرا كبيرا في الرقم الهيدروجيني pH عند إضافة حجم صغير من المادة المعايرة (الشكل رقم ٢, ٤)، ويصبح من السهل تحديد نقطة التعادل (نقطة الانعطاف). وينتج عن معايرة حمض ضعيف مع قاعدة قوية أو قاعدة ضعيفة مع حمض قوي تغيرا بسيطا في الرقم الهيدروجيني pH عند نقطة النهاية. (الشكل رقم ٢, ٤ ب). وتكون النتائج مبهمة عند معايرة الأحماض الضعيفة للغاية والقواعد، ويصبح تحديد النتيجة النهائية تقريبي فقط وليس دقيقا (الشكل رقم ٢, ٤ ج).

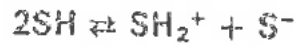
## المذيبات للمعايير اللامائية

من المناسب تقسيم المذيبات لثلاثة اقسام استناداً الى خصائصها .

المذيبات الامفوترية amphiprotic solvents . تمتلك كلتا الخاصيتين الحامضية والقاعدية ويحدث لها تفكك ذاتي autoprotolysis . يعد الماء من اكثر المذيبات الامفوترية شيوعاً ، كما لمذيبات متعددة اخرى تصرفات مماثلة . هكذا ،



او بصورة عامة



حيث تمثل SH جزيئة المذيب الامفوترية ، و  $\text{SH}_2^+$  البروتون المتناوب ، و  $\text{S}^-$  أنيون القاعدة . في الجدول 1-12 قائمة بثوابت التفكك الذاتي لمذيبات شائعة عديدة .

بعكس الماء والكحولات ، تكون الخاصية الحامضية في بعض المذيبات الامفوترية اكثر وضوحاً من الخاصية القاعدية مثل حامض الخليك وحامض الفورميك وحامض الكبريتيك . بينما تكون الخاصية القاعدية اكثر وضوحاً من الخاصية الحامضية في مذيبات اخرى مثل الامونيا او اثيلين ثنائي امين .

ليس للمذيبات غير البروتونية aprotic او المذيبات الخاملة خاصة حامضية او قاعدية واضحة ولا يحدث فيها تفكك ذاتي للدرجة التي يمكن كشفه . من ضمن هذه المجموعة البنزين ورباعي كلوريد الكربون وبتان Pentane .



الجدول 1-12 ثوابت التفكك الذاتي لبعض المذيبات الشائعة بدرجعة 25° مئوية

المذيب	$K_a$	ثابت التزل
Water	$1.01 \times 10^{-14}$	78.5
Methanol	$2 \times 10^{-17}$	32.6
Ethanol	$8 \times 10^{-20}$	24.3
Formic acid	$6 \times 10^{-7}$	58.5
Acetic acid	$3.6 \times 10^{-15}$	6.2
Sulfuric acid	$1.4 \times 10^{-4}$	> 84
Ammonia <sup>a</sup>	$1 \times 10^{-33}$	22
Ethylenediamine	$5 \times 10^{-16}$	14.2

بدرجعة 50° مئوية

50°C

اختياراً، يوجد عدد من المذيبات مثل الكيمونات والاسترات والايترات  
 ومشتقات البيريدن ذات خواص قاعدية ولكنها لا تميل للدهوامنض اطلاقاً. لا يحدث  
 تفكك ذاتي في المذيبات من هذا النوع.

## تفاعلات التعادل في المذيبات الأملقورية

غالباً ما يكون لتبديل المذيب تأثير كبير على اكتمال تفاعل التعادل . سوف نشرح في هذا الجزء تأثير المذيبات الأملقورية على اكتمال تفاعلات الحوامض القواعد.

اكتمال تفاعلات التعادل . في الماء ، يمكن التعبير عن معايرة قاعدة ضعيفة B مع محلول الحامض القوي القياسي كما يلي :



يمكن استعمال قيمة ثابت اتزان هذا التفاعل كمقياس لاكمال التفاعل ، اي ان

$$K_{\text{equil}} = \frac{[BH^+]}{[B][H_3O^+]} = \frac{K_a}{K_w} \quad (2-12)$$

لاحظ ان ثابت اتزان التفاعل يساوي حاصل قسمة ثابت تفكك القاعدة B على ثابت الحاصل الأيوني للماء .

بطريقة مماثلة ، يمكن التعبير عن اكتمال التفاعل بين الحوامض الضعيف HA و القاعدة القوية بثابت الاتزان

$$K_{\text{equil}} = \frac{[A^-]}{[HA][OH^-]} = \frac{K_a}{K_w} \quad (3-12)$$

يمكن اشتقاق علاقات مماثلة للتفاعلات في المذيبات الأمامية. على سبيل المثال، عند معايرة قاعدة ضعيفة B مع حامض قوي في حامض الفورميك الجاف، نستطيع كتابة



حيث أن  $\text{HCOOH}_2^+$  تمثل البروتون المتداوب المماثل إلى  $\text{H}_3\text{O}^+$  في المحلول المائي. هنا

$$K_{\text{equil}} = \frac{[\text{BH}^+]}{[B][\text{HCOOH}_2^+]} = \frac{K'_a}{K_a} \quad (5-12)$$

حيث يمثل  $K'_a$  ثابت تفكك القاعدة في حامض الفورميك، أي أن



يمثل الثابت  $K'_a$  ثابت التفكك الذاتي لحامض الفورميك



كما في ثابت الحاصل الأيوني للماء، فإن تركيز المذيب  $\text{HCOOH}$  لا يتغير إطلاقاً، فعليه يدخل ضمن  $K_a$ .

يمكن التعبير بسهولة عن معايرة الحامض الضعيف HA مع ايثواوكسيد الصوديوم sodium ethoxide في الكحول الأثيري كما يلي



هنا محلول القاعدة القوية القياسي هو محلول ايثواوكسيد الصوديوم  $\text{C}_2\text{H}_5\text{ONa}$  في الكحول الأثيري. كما ذكرنا في الأمثلة السابقة، يمكن أن يقاس اكتمال التفاعل بثابت الاتزان

$$K_{\text{equil}} = \frac{[A^-]}{[HA][\text{C}_2\text{H}_5\text{O}^-]} = \frac{K'_a}{K_a} \quad (9-12)$$

حيث يمثل  $K'_e$  ثابت تفكك الحامض في الكحول الايثيل



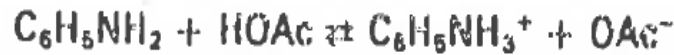
ويمثل  $K_e$  ثابت التفكك الذاتي للكحول الايثيل



يتضح من هذه الامثلة بأن اكتمال التفاعل هو دالة لكل من ثابت التفكك للمادة المعاييرة وثابت التفكك الذاتي للمذيب. ربما يمكن فهم ظهور الثابتين في المعادلة بصورة افضل بما يمثله كل تفاعل تعادل من منافسة للبروتونات. هكذا، على سبيل المثال، يتحكم بمقدار التفاعل 4-12 مدى نجاح تنافس كل من جزيئات المذيب HCOOH وجزيئات القاعدة B للمعدن النسبي المحدود من ايونات الهيدروجين  $H^+$ . تقاس فعالية كل مكون مشارك في هذه المنافسة بثابت تفككه  $K_e$  و  $K_b$  على التوالي. بنفس الطريقة، يمكن التفكير بالتفاعل 8-12 كمنافسة بين ايونات  $A^-$  وايونات  $C_2H_5O^-$  على  $H^+$  وتقاس فعالية كل منهما بواسطة  $K_e$  و  $K_a$ .

يتضح من هذه المناقشة فائدة انجاز معايرت الحامض القاعدة في المذيبات ذات ثوابت التفكك الذاتي الواطئة. هذا بالاضافة لكون تفاعلات الحامض القاعدة اكثر اكتمالاً في المذيبات التي يكون فيها  $K_e$  و  $K_b$  كبيرين. يتحكم هذان المفهومان اللذان لايعتمد الواحد منهما على الاخر تماماً، في اختيار المذيبات الامفوترية للمعايرت الالامائية.

تأثير حامضية او قاعدية المذيب على تصرفات المذاب. تكون قابلية عدد من المذيبات الامفوتيرية ومنها حامض الفورميك وحامض الخليك وحامض الكبريتيك على وهب البروتون اكثر من قابليتها على اكتسابه، لذلك تصنف هذه على شكل مذيبات حامضية. في مثل هذه المذيبات، تزايد الخواص القاعدية للمذاب وتتناقص الخواص الحامضية. هكذا، على سبيل المثال، لا يمكن معايرة الانيلين  $C_6H_5NH_2$  في المحلول المائي لأن ثابت تفكك القاعدة له  $10^{-10}$  تقريباً. على اية حال، يكون الانيلين قاعدة اقوى في حامض الخليك الثلجي بسبب قابليته المتزايدة على التفاعل مع المذيب، هكذا فإن ثابت الاتزان  $K_a$  للتفاعل



اكبر من  $K_a$  للتفاعل المماثل في الماء:



فبينما يميل المذيب الحامضي لزيادة قاعدية القاعدة، يكون تأثيره معكوساً على الحوامض اذ يقلل من حامضيتها. هكذا، يتفكك حامض الهيدروكلوريك، الحامض القوي في الماء، جزئياً في حامض الخليك الثلجي، الحامض الضعيف في الماء ويصبح اضعف في المذيب الحامضي.

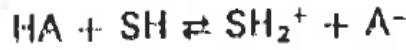
لمذيبات مثل اثيلين ثنائي امين ومسالل الامونيا الفة قوة نحو البروتون، لذلك تصنف على شكل مذيبات قاعدية. في هذه الأوساط، تزداد الخاصية الحامضية للمذاب. هكذا يصبح الفينول، ثابت تفككه في الماء  $10^{-10}$  تقريباً قوياً كفاية في اثيلين ثنائي امين بحيث يمكن معايرته مع محلول القاعدة القياسي. بالطبع تقل قوة القواعد في المذيبات من هذا النوع.

الماء والكحولات الاليفاتية مثل الكحول الميثيلي والكحول الاثيل، تعد امثلة للمذيبات الأمفوتيرة المتعادلة. تمتلك هذه المذيبات قابلية اقل وضوحاً من حيث وهب البروتون او اكتسابه، من المذيبات المذكورة انفاً. على اية حال، من المهم التأكيد بأن هذه التسمية لاتتضمن بالضرورة المساواة المضبوطة بين الخاصيتين الحامضية والقاعدية.

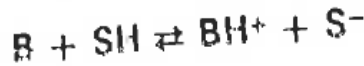
تأثير ثابت العزل على تعريف المواد المذابة. يقاس ثابت عزل المذيب قابليته على فصل الدقائق المتعاكسة الشحنة. في مذيب ذي ثابت عزل عال مثل الماء ( $D_{H_2O} = 78,5$ ) يتطلب عمل شغل قليل لفصل الأيونات الموجبة الشحنة عن الأيونات السالبة الشحنة، بينما يتطلب صرف طاقة كبيرة لانجاز هذه العملية في المذيب ذي ثابت العزل الواطيء مثل حمض الخليك ( $D_{HOAc} = 6,2$ ). ان ثابت عزل كل من الكحول الميثيل والكحول الايثيل هما 33 و 24 على التوالي ويعدان من المذيبات الوسطية من حيث التصرف. في الجدول 1-12 قائمة بثوابت عزل مذيبات عديدة.

يلعب ثابت عزل المذيب دوراً مهماً في تعيين قوة الحوامض المذابة او قوة القواعد المذابة من حيث عملية التأين التي تنتج فصائل متعاكسة الشحنة. على

سبيل المثال، عند اذابة الحمض الضعيف HA بدون شحنة في مذيب امفوتيري SH فتتطلب عملية التفكك فصل اللقائى المشحونة  $SH_2^+$  و  $A^-$  :



يكون نفس الشيء صحيحاً بالنسبة لمحول القاعدة B بدون شحنة :



يتوقع لتفاعلات من هذا النوع الاستمرار نحو اليمين في مذيب مثل الماء اكثر من استمرارها في الكحول المثيلي او الكحول الايثيلي لانه يتطلب شغلاً اقل لعملية التفكك . يمكن ان يكون مقدار هذا التأثير اكبر، فعلى سبيل المثال، ان ثابت تفكك حامض الخليك في الماء هو  $10^{-5}$  تقريباً بينما قيمة هذا الثابت اقل من  $10^{-10}$  في الكحول الايثيلي . يظهر نفس النقصان في حوامض اخرى من هذا النوع .

لاتتأثر قوة الحمض او القاعدة بثابت عزل المحيط عندما لا يتضمن تفاعل التفكك على فصل الشحنات . على سبيل المثال، لا يتغير الاتزان التالي بتغير ثابت عزل المذيب SH :





اختيار المذيبات الامفوتورية لمعايير القواعد. لقد سبق وان بينا بأن احتمال  
 التفاعل المتبادل يتناسب تنامياً طردياً مع ثابت تأين الحامض المذاب او القاعدة  
 المذبابة وعكسياً مع ثابت التفكك الذاتي للمذيب. هذا بالاضافة الى اعتماد العامل  
 العزل، ثابت التأين، على الخصائص الحامضية او القاعدية وعلى ثابت عزل المذيب.  
 وهكذا، فإن الاختيار الاكثر فائدة للمذيب لمعايرة ما يعتمد على ثلاث خصائص  
 متداخلة:

- 1 - ثابت التفكك الذاتي، يفضل ذو القيمة المذببية الصغيرة.
- 2 - خاصية وهب او اكتساب البروتون. بالنسبة لمعايرة القاعدة الضعيفة يكون  
 المذيب ذو القابلية الاكثر على وهب البروتون هو المفضل ( اي، المذيب  
 الحامضي). اما بالنسبة لتحليل الحامض الضعيف فيكون المذيب ذو  
 القابلية الاكثر على اكتساب البروتون هو المفضل.
- 3 - ثابت العزل، تكون اكثر القيم فائدة هي الاعلى.

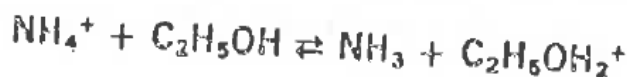
هذا بالاضافة طبعاً الى انه يجب ان تكون ذاتية المذاب في المذيب

محقولة.

غالباً ما يختار حامض الخليك الثلجي كمذيب لمعايرة القواعد الضعيفة  
 جداً لانه يميل الى وهب البروتون وعليه يزيد من قوة القواعد المذبابة. ايضاً ثابت  
 تفككه الذاتي  $3,6 \times 10^{-15}$  افضل نوعاً من ثابت تفكك الماء. من ناحية اخرى،  
 يعاكس جزئياً هاتين الفائدتين قلة ثابت العزل لهذا المذيب. ترجح الخاصيتان  
 المفيدتان على الضرر المنفرد. على اية حال، يعد حامض الخليك بصورة عامة مذيباً  
 ممتازاً لمعايير القواعد الضعيفة. من الواضح انه دون الماء لمعايير الحوامض  
 الضعيفة بسبب ضعفه ككاسب للبروتون.

من المفيد دراسة دور حامض الفورميك كمذيب حامضي. كحامض الخليك فإنه أفضل بكثير من الماء كواهب للبروتون. بعكس حامض الخليك، لحامض الفورميك ثابت عزل مقارب لثابت عزل الماء. فعليه وبناء على هاتين النقطتين يعد مذيباً مثالياً لمعايير القواعد الضعيفة. على أية حال، من سوء حظه فإن ثابت تفككه الذاتي أكبر بكثير من كلا ثابتي تفكك الماء وحامض الخليك. نتيجة لذلك وبالرغم من الفائدتين الممتازتين، فإن لحامض الفورميك فائدة قليلة مقارنة بالماء.

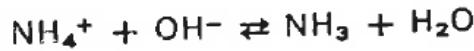
يستعمل الكحول الايثيلي والكحول الايثيلي بكثرة كمذيبات لمعايير الحامض - القاعدة. تصنف على شكل مذيبات متعادلة، لأن خاصيتي الوهب والكسب للبروتون لا يختلفان كثيراً عن الماء. لكليهما ثابت تفكك ذاتي مفيد. من ناحية اخرى، فإن قاعدة ثابتي تفككهما الذاتي القليلين غالباً ما يعاكسهما ضرر ثابتي العزل الواطئين. على سبيل المثال، تكون ثوابت تفكك معظم الحوامض بدون شحنة مثل حامض البنزويك حوالي  $10^{-6}$  وبكبر الثوابت في الماء. بنفس الوقت تكون نسبة ثابتي التفكك الذاتي اقل بحوالي نفس العامل وهو  $8 \times 10^{-6}$ . هكذا، فإن نسبة  $K_a/K_b$  هي افضل بقليل في الكحول الايثيلي منها في الماء. يكون التحسن في نقاط النهاية الحاصلة من استعمال هذا المذيب معتدلاً. من ناحية اخرى، يلاحظ تحسن ملحوظ عند استعمال الكحول الايثيلي في معايرة الحامض الضعيف ذي شحنة مثل ايون الامونيوم. هنا لا يحدث فصل شحنات في عملية التفكك:



بمعكس حامض البنزويك لا يقل تفكك الحامض  $NH_4^+$  بشكل ملحوظ في الكحول الايثيلي. على اية حال، يكون تفاعل  $NH_4^+$  مع القاعدة القوية اكثر احتمالاً في الكحول الايثيلي بسبب ثابت التفكك الذاتي الواطىء للمذيب. نتيجة لذلك يمكن معايرة  $NH_4^+$  بشكل مرضي في الكحول الايثيلي وليس في الماء.

مثال: احسب النسبة المئوية لايون  $NH_4^+$  غير المتفاعل في نقطة التكافؤ عند معايرة  $NH_4^+$ -F-0,20 مع  $NaOH$ -F-0,20 محلول مائي و (2)  $C_2H_5ONa$ -F-0,20 في الكحول الايثيلي الجاف.

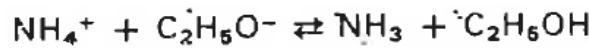
ان ثابتي التفكك الذاتي للمذيبين هما  $1 \times 10^{-14}$  و  $8 \times 10^{-20}$  على التوالي، وان ثابت تفكك الحامض  $NH_4^+$  هو  $6 \times 10^{-10}$  تقريباً في الماء و  $1 \times 10^{-10}$  في الكحول الايثيلي. بالنسبة للمعايرة في الماء



معادلة ثابت الاتزان هي

$$K_{equil} = \frac{[NH_3]}{[NH_4^+][OH^-]} = \frac{K_a}{K_w} = \frac{6 \times 10^{-10}}{1 \times 10^{-14}} = 6 \times 10^4$$

بالتماثل بالنسبة للمعايرة في الكحول الايثيلي



$$K_{equil} = \frac{[NH_3]}{[NH_4^+][C_2H_5O^-]} = \frac{K'_a}{K_s} = \frac{1 \times 10^{-10}}{8 \times 10^{-20}} = 1.2 \times 10^9$$

في نقطة تكافؤ كل معايرة، يصبح تركيز  $NH_3$  الفورمالي 0,10.

في المعايرة المائية

$$\begin{aligned} [NH_4^+] &= [OH^-] \\ [NH_3] &= 0.10 - [NH_4^+] \end{aligned}$$

بينما في محلول الكحول الايثيلي

$$\begin{aligned} [NH_4^+] &= [C_2H_5O^-] \\ [NH_3] &= 0.10 - [NH_4^+] \end{aligned}$$

اذا فرضنا ايضاً بأن في كلا الوسطين  $[NH_4^+] \ll [NH_3]$  نحصل على

$$\frac{0.10}{[\text{OH}^-]^2} \cong 6 \times 10^4$$

$$[\text{OH}^-] = [\text{NH}_4^+] = 1 \times 10^{-3}$$

$$\frac{0.10}{[\text{OH}^-]^2} \cong 1.2 \times 10^9$$

$$[\text{OH}^-] = [\text{NH}_4^+] = 9 \times 10^{-6}$$

هكذا، يبقى 1% تقريباً  $\text{NH}_4^+$  غير متفاعل في نقطة تكافؤ المعايرة المائية بينما يبقى فقط 0,01% تقريباً في معايرة الكحول الايثيل.

تستعمل عدة مذيبات قاعدية امفوتيرية لمعايرة الحوامض الضعيفة جداً. يعد ايثيلين ثنائي امين  $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$  من اكثرها قاعدية ولهذا الافضل من حيث زيادة بحامضية المذاب. ان ثابت تفككه الذاتي هو  $5 \times 10^{-16}$  تقريباً. الخاصيتان المفيدتان لهذا المذيب هما مياهه لكسب البروتونات وثابت التفكك الذاتي يقابلها عيب جزئي هو قلة ثابت عزله. اثبتت فورمايد ثنائي الميثيل  $\text{HCON}(\text{CH}_3)_2$ ، القاعدة الاضعف من ايثيلين ثنائي امين، بأنها مفيدة ايضاً، وان ثابت عزلها هو 27.

### كشف نقطة النهاية في المعايرات الالامائية

بدون شك تتضمن افضل طريقة لكشف نقطة النهاية في المعايرة الالامائية على قياس جهد القطب الزجاجي الحساس لتركيز البروتون المتداوب. تجد ان الفصل 17 شرحاً مفصلاً للقطب الزجاجي.

يمكن استعمال عدة دلائل حامض - قاعدة والمستعملة في المعايرات المائية ايضاً في المذيبات الالامائية. للتأكد، لايمكن استقراء خواص هذه الدلائل في الوسط المائي لتضمن خواصها في المحاليل الالامائية. ان المعلومات القليلة المتوفرة بالنسبة لهذه الخصائص في المذيبات غير الماء تجعل اختيار الدليل مسألة تجريبية وخطيرة وملاحظات وضعية.

## تطبيقات المعايير اللامائية

ان تطبيقات معايير الحماضي - القاعدة اللامائية عديدة<sup>2</sup>، منشرح فيما يلي بعضاً منها.

### المعايير في حامض الخليك الثلجي

يمكن معايرة عدة قواعد، ضعيفة جداً للمعايرة في الماء، بسهولة في حامض الخليك الثلجي. يكون المسموح هنا محلول حامض البركلوريك القياسي، وهو أقوى من حامض الهيدروكلوريك او حامض الكبريتيك في هذا المذيب. تتصرف خلاصات الصوديوم في حامض الخليك الثلجي كقاعدة مثل تتصرف هيدروكسيد الصوديوم في الوسط المائي. هكذا، يمكن استعمال محاليل خلاصات الصوديوم القياسية في المعايير الراجعة عند الضرورة.

تأثير الماء. يتصرف الماء كقاعدة ضعيفة في حامض الخليك ويميل لمنافسة المذيب على البروتونات. بالنتيجة يؤدي وجوده الى تقليل مقدار تغير pH في منطقة نقطة التكافؤ في معايرة التعادل مما يؤدي لنقطة نهاية اقل ملائمة. تتغير كمية الماء المسموح بها في المعايرة، بالنسبة للقواعد الضعيفة جداً يتطلب ثابت حافة تقريباً. من ناحية اخرى، لا يضر وجود ماء لحد 3% حجماً على معايرة القواعد القوية نسبياً في هذا المذيب.

من حسن الحظ، يمكن الحصول على حامض الخليك الجاف تقريباً باضافة انهدريد الخليك. يتفاعل الماء مع الانهدريد ليكون حامض الخليك. اعتيادياً يتجنب اضافة فائض من انهدريد الخليك بسبب احتمال تداخله في المعايرة.

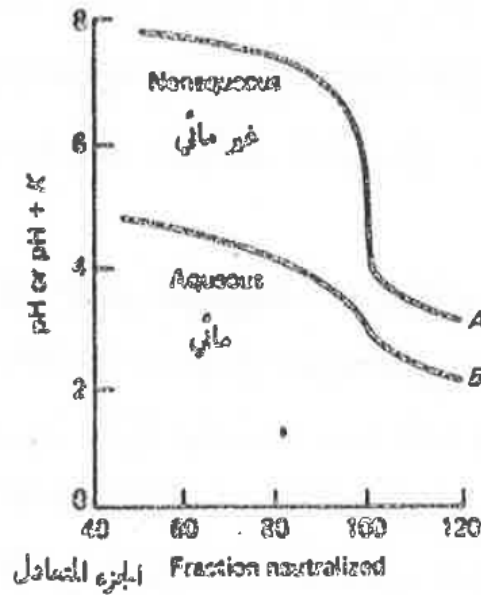
نقاط النهاية في حامض الخليك . يوجد دليلان لمعايير في حامض الخليك وهما البلورة البنفسجية crystal violet والمثيل البنفسجي ، يظهر كلاهما تغيرات معقدة في اللون . على سبيل المثال ، يتغير لون المثيل البنفسجي من البنفسجي الى الاخضر الى الاصفر بازياد حامضية المحلول ، ان اختفاء اللون البنفسجي يكشف نقطة النهاية . ان تغير اللون ليس واضحاً كما هو مطلوب ، الا انه

بالممارسة يمكن تجنب اخطاء المعايير المنوية عند معايرة القواعد القوية . يصبح غير عملياً استعمال نقطة النهاية المرئية عند معايرة القواعد الضعيفة جداً . هنا يجب استخدام نقطة النهاية الجهدية وذلك باستعمال القطب الزجاجي ( الفصل 17 ) .

المعايير الاولية لمحاليل حامض البيركلوريك . تعد فثالات البوتاسيوم الهيدروجينية من اكثر المعايير الاولية الشائعة الاستعمال في معايرة محاليل حامض البيركلوريك في حامض الخليك . لقد سبق وان ذكرنا مواصفات هذه المادة في الفصل 11 وكذلك استعمالها لمعايرة محاليل القاعدة المائية . تعد فثالات البوتاسيوم الهيدروجينية قاعدة قوية في حامض الخليك الثلجي ويمكن استعمالها لمعايرة المحلول الحامضي . بالطبع يتضمن التفاعل تحول ملح الحامض الى الحامض غير المتفكك .

كما تستعمل ايضاً كاربونات الصوديوم لمعايرة محاليل حامض البيركلوريك في حامض الخليك .

تطبيقات للمعايير في حامض الخليك . يسمح استعمال حامض الخليك الجاف بتميين املاح عضوية ولاعضوية عديدة غير القابلة للمعايرة في المحلول المائي . على سبيل المثال ، يمكن تعيين جميع املاح الصوديوم للانيونات اللاعضوية مثل الكلوريد والبروميد واليوديد والنترات والكلورات والكبريتات بمعايرتها في حامض الخليك الثلجي ، باستعمال كواشف من محاليل قياسية من حامض البيركلوريك في حامض الخليك او ثنائي اوكسين الجاف anhydrous dioxane . يمكن ايضاً تعيين املاح الامونيوم واملاح الفلزات القلوية لمعظم الحوامض الكاربوكسيلية في هذا الوسط . تشمل الامثلة النموذجية على بنزوات الامونيوم وساليسيلات الصوديوم وخلات الصوديوم وتارتارات البوتاسيوم وسترات الصوديوم . يمثل المنحني A في الشكل 1-12 منحنى معايرة نموذجياً لمعايرة محلول خللات الصوديوم في حامض الخليك الجاف مقابل محلول حامض البيركلوريك القياسي في نفس المنحني ، باستعمال القطب الزجاجي ( لاحظ الفصل 17 ) لقياس الكمية (K + DED) . حيث تمثل K الثابت خلال المعايرة . لنرض المقارنة تجداً ايضاً في الشكل منحنى المعايرة النظري B لنفس تركيز خللات الصوديوم في الماء .



الشكل 1-12 معايرات معايرة  $F=0,075$  محلات الصوديوم مع  $HClO_4-N=0,100$  .  
 A : المعايرة التجريبية للكاشف والنموذج مذابان في حامض الخليك الجاف ، القياس العمودي  
 هو  $pH + K$  حيث تمثل  $K$  الثابت التجريبي . المعنى B : المعايرة النظرية للمحلول  
 المائي ، القياس العمودي هو  $pH$

لقد اثبت حامض الخليك الجاف كونه وسطاً مفيداً لمعايرة المركبات العضوية الحاوية على مجموعة الامين او مجموعة الاميد . فضلاً عن ذلك ، فإن هذا المذيب يعكس الماء يسمح بمعايرة مباشرة لمعظم الحوامض الامينية مع محلول الحامض القياسي . لقد سبق وان بينا ( الصفحة 346 ) بأن هذه المركبات تتواجد في الوسط المائي بكميات كبيرة على شكل ايون هجين وهو ليس حامضاً قوياً او قاعدة قوية بما فيه الكفاية بحيث يمكن معايرتها . على اية حال ، في حامض الخليك الناجم يمكن تفكك مجموعة حامض الكاربوكزليك اساساً وبذلك تبقى مجموعة الامين متوفرة للمعايرة مع محلول حامض البيركلوريك .



## بعض المذيبات الجزيئية

### Some molecular solvents

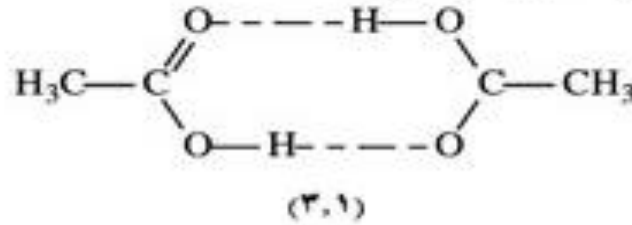
نوقشت في هذا الفصل الكيمياء لعدد من المذيبات الجزيئية الإلكترونية. اشتمل هذا الفصل على السوائل فوق الحرجة، التي - على الرغم من أنها ليست سوائل بنحو صارم - تشترك في العديد من خواص السوائل الجزيئية.

#### (٣,١) حامض الخليك

##### Acetic acid

حامض الخليك (حامض الإيثانويك) سائل يشبه الماء إلى حد كبير. له ثابت ثنائي الكهربية،  $\epsilon_r$ ، مقداره ٦,٢، وحامض الخليك مذيب أقل قطبية بكثير من الماء ( $\epsilon_r = ٧٨,٣$ ).

يُعد حامض الخليك، (٣,١)، من المركبات مزدوجة الصيغة الجزيئية لقسم كبير من السوائل. يغلي حامض الخليك عند نفس درجة الحرارة التي يغلي عندها تقريبا الجزيئات المشابهة له في الحجم مثل الأوكتان.



#### حقائق رئيسية

117.9°C	نقطة الغليان (bp)	16.7°C	نقطة الانصهار (mp)
1.3719	معامل الانكسار ( $n_D$ )	6.15	ثابت ثنائي الكهربية ( $\epsilon_r$ )
$5.8 \times 10^{-9} \text{ S cm}^{-1}$	التوصيل النوعي (K)	1.68 D	العزم ثنائي القطب ( $\mu$ )
20	العدد المانع (DN)	$1.314 \times 10^{-3} \text{ Pa s}$ (15°C)	اللزوجة ( $\eta$ )

إن ذوبانية المركبات الأيونية في حامض الخليك أعلى من المتوقعة لثوابت ثنائي الكهربية. والسبب في ذلك أن أحاديات (مونومرات) حامض الخليك تستطيع أن تتذوب مع الكاتيونات، وتكون الروابط الهيدروجينية مع الأنيونات المناسبة. وهكذا، فإن الكلوريدات مثل كلوريد الكالسيوم  $CaCl_2$  وكلوريد الحارصين  $ZnCl_2$  قابلة للذوبان تماما، مثل النترات والخلات المقابلة. الكلوريدات أحادية التكافؤ والنترات والخلات أقل ذوبانا. وبعض المركبات مثل كلوريد الفضة  $AgCl$  وكربونات الكالسيوم  $CaCO_3$ ، التي لا تذوب في الماء، ولا تذوب في حامض الخليك، وكذلك العديد من الكبريتات.

من الصعب أكسدة حامض الخليك، ومن ثم فإنه مذيب جيد لدراسة عمليات الأكسدة مع عوامل مؤكسدة قوية مثل رباعي خلالات الرصاص، خلالات الكوبالت الثلاثي وثاني أكسيد الكلور. إنها تُستخدم تجاريا كمذيبات للأكسدة الآلية للبارا-زايلين إلى حامض التيرفيثاليك، المحفزة بأيونات الكوبالت الثلاثي والبروميدي. وتعني مقاومتها للأكسدة أنها مذيب مفيد أيضا لدراسة تفاعلات الهالوجينات والهالوجينات البينية مثل الكلور  $Cl_2$  والبروم  $Br_2$  والكلورويوديد  $ICl$ ، واستخدم كذلك في توضيح ميكانيكيات تفاعل لهجنة أريل الهيدروكربونات.

يعمل حامض البيركلوريك وخلات الصوديوم كحامض قوي وقاعدة قوية، على التوالي، في حامض الخليك. ومع ثابت ثنائي الكهربية المنخفض لحامض

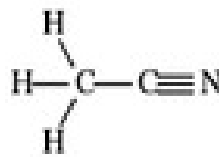
الخليك ، فإن تلك الأحماض والقواعد القوية موجودة بقدر كبير كأزواج أيونية فقط حوالي 0.1% كأيونات حرة. كما أوضحنا في القسم (٢،١) ، فإن حامض الخليك قادر على التفريق بين الأحماض التي تكون قوية في الماء. كما في المذيب الحمضي فإن القواعد التي تكون ضعيفة في الماء تُصبح أقوى. وهكذا ، فإن القواعد الضعيفة مثل ثنائي فينيل أمين يمكن معايرتها مع حامض البيركلوريك في حامض الخليك.

يتذاب حامض الخليك بسهولة مع كل من المركبات الأيونية والجزيئية. حقا ، ويبدو أن إزالة الآثار النهائية للمذيب من المركب المشد في حامض الخليك معقد للغاية ، والعديد من الأشكال البنائية البلورية المحتوية على حامض الخليك المتذاب المقيدة من الاستخدام في التشييد مدونة.

### (٣،٢) الأستونيتريل

#### Acetonitrile

الأستونيتريل ، (٣،٢) ، مذيب ثنائي القطبية شائع ويشترك في العديد من الخصائص المرغوبة. له ثابت ثنائي الكهربية عالي ( $\epsilon_r = 37.5$ ) التي تضعه ناحية النهاية الأقل قطبية للمذيبات الإلكتروليتية. إنه مذيب إلكتروليتي معتدل وسوف يذوب في العديد من المركبات الأيونية. له قوة مانحة *Donor power* بسيطة ( $DN = 14.1$ ) ، مع نيتروجين أقل قاعدية من أي أنواع أخرى تحتوي على النيتروجين. ولكونه مذيب مانح أكثر يسرا من الماء فإنه جيد خاصة عند الكاتيونات اليسرة المتذابة مثل النحاس الأحادي  $Cu^+$  والفضة  $Ag^+$  والزئبق الثنائي  $Hg^{2+}$ . ويعني يسره أيضا أنه يعمل على تذاب الأنيونات القابلة للقطبية مثل اليوديد  $I^-$  والثيوسيانات  $SCN^-$  ورباعي فينيل البورون  $BPh_4^-$ . ويوضح الجدول رقم (١،٣) تلك التأثيرات.



(٣،٢)

### صفات رئيسية

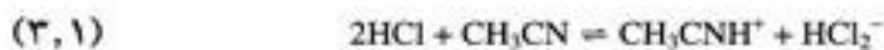
81.6°C	نقطة الغليان (bp)	-43.8°C	نقطة الانصهار (mp)
1.3444	معامل الانكسار ( $n_D$ )	35.9	ثابت ثنائي الكهربية ( $\epsilon_r$ )
0.341	اللزوجة ( $\eta$ )	3.44 D	العزم ثنائي القطب (D)

الجدول رقم (٣, ١). الذوبانية في الأسيتونيتريل

الذوبانية (جرام لكل مائة جرام أسيتونيتريل)	المركب
0.14	LiCl
8.8	LiBr
154	LiI
0.0024	KF
0.0024	KCl
0.24	KBr
2.1	KI

يُعد الأسيتونيتريل مذيباً متردداً (ذو خصائص حمضية وقلوية) غير ذاتي التآين. إنه كاره للبروتونات وغير مؤد للبروتونات ولا يعمل كمانح للرابطة الهيدروجينية. ومن ثم، يتزاوب بقلّة مع الأنيونات المستقبلة للرابطة الهيدروجينية مثل الفلوريد  $F^-$  والأوكسوأنيونات. ويُعد حامض البيركلوريك في الأسيتونيتريل أكثر حمضية منه في الماء، بينما القواعد القوية في الأسيتونيتريل تكون أكثر قاعدية في الماء. مداه في pH المؤثر (الشكل رقم ١, ٢) أكثر من ٣٣، عندما تذوب الأحماض الهالوجينية مثل حامض

الهيدروكلوريك HCl في الأسيتونيتريل ، فإنه يكتسب بروتون ويتحول إلى  $\text{CH}_3\text{CNH}^+$ . ومع ذلك ، يتذوب أنيون الهاليد بفضالة بالحامض الهالوجيني غير المتفكك (المعادلة رقم ٣,١).



هذا الثبات لأنيون المذاب بواسطة المذاب غير المتفكك يسمى الاقتران المتجانس

*.homoconjugation*

يُعد الأسيتونيتريل مذيب كهروكيميائي جيد ، كما أنه يصعب اختزاله وأكسدته. جهود الأكسدة والاختزال مشابهة لقيمها في الماء. بينما أملاح فلزات المجموعتين الأولى والثانية لا نستطيع اختزالها إلى الفلزات ، فإن كلوريد النحاس الأحادي CuCl و نترات الفضة  $\text{AgNO}_3$  ويوريد المنجنيز  $\text{MnI}_2$  وكلوريد الكوبالت  $\text{CoCl}_2$  وبروميد النيكل  $\text{NiBr}_2$  وكلوريد الكاديوم  $\text{CdCl}_2$  وكلوريد القصدير الثنائي  $\text{SnCl}_2$  وكلوريد الزرنيخ  $\text{AsCl}_3$  وكلوريد الأنتيمون  $\text{SbCl}_3$  جميعها يمكن اختزالها إلى الفلزات في الأسيتونيتريل. إنه يستخدم بتوسع كمذيب للكيمياء التحليلية مثل الجهدية الحلقية *cyclic voltammetry* وتُضاف الذوبانية المتأهبة للإلكتروليتات الداعمة مثل أملاح رباعي الكيل الأمونيوم إلى جاذبيته. إنه يرتبط بسرعة ويضعف كل من الجزيئات القطبية والمركبات الأيونية معطيا مركبات متداوية. وهناك العديد من الأشكال البنائية البلورية المدونة للأسيتونيتريل المتداوب للمركبات المحضرة في المذيب.