



كيمياء العناصر الانتقالية والمترابكات

القائم بالتدريس

د. محمد عبد الصبور فهمي

كلية العلوم

قسم الكيمياء

العام الجامعي

2022/2021

بيانات الكتاب

الكلية: التربية بالغرذقة

الفرقة: الثالثة

التخصص: عام كيمياء

تاريخ النشر:

عدد الصفحات:

المؤلفون:

الروابط الكيميائية والكيمياء التناسقية

- الفصل الأول: الخواص العامة للعناصر الانتقالية
- الفصل الثاني: الروابط الكيميائية
- الفصل الثالث: المعقدات في العناصر الانتقالية

الفصل الأول

الخواص العامة

للعناصر الانتقالية

(١, ١) تعريف العناصر الانتقالية وأقسامها^(١)

يمكن تعريف العناصر الانتقالية بأنها العناصر التي تكون فيها مدارات d أو f مملوءة جزئياً في أية حالة من حالات أكسديتها. هذا يعني أن عناصر المجموعة IB وهي Au, Ag, Cu والتي لذراتها التركيب الإلكتروني $d^{10}nS^1$ من العناصر الانتقالية مع أن مدارات d في ذراتها المعتدلة مملوءة تماماً، انظر الجدول رقم (١, ١). يعود السبب في ذلك إلى أن هذه المدارات لا تكون كاملة الامتلاء في بعض حالات أكسديتها؛ فمثلاً لأيون النحاس Cu^{2+} البنية الإلكترونية $3d^9$.

↓↑	↓↑	↓↑	↓↑	↑
----	----	----	----	---

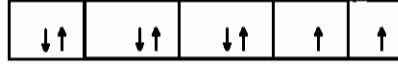
الجدول رقم (١, ١).

نوع المدار	IIIB	IVB		VB	VIB	VIIIB	VIIIB			IB	IIB
3d							Fe	Co	Ni	Cu	Zn
4d							Ru	Rh	Pd	Ag	Cd
5d	La*						Os		Pt	Au	Hg
	Ac*	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

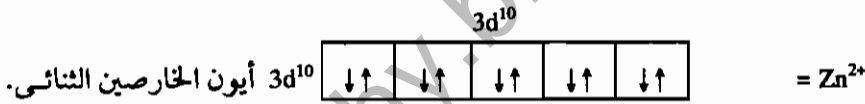
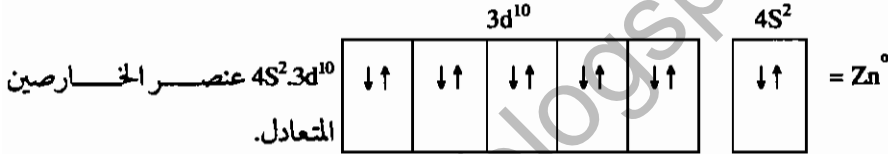
* = عناصر اللانثانيدات وعددها ١٥ بما فيها اللانثانيوم La.

+ = عناصر الأكتينيدات وعددها ١٥ بما فيها الأكتينيوم Ac.

ولأيون الفضة Ag^{2+} البنية الإلكترونية $4d^9$ نفسها وللذهب الثلاثي البنية $5d^8$.



ومن وجهة نظر كيميائية بحثة من المناسب جدا اعتبار هذه العناصر انتقالية، وذلك لأن سلوكها الكيميائي بشكل عام مشابه لسلوك العناصر الانتقالية. وبالمقابل فإن عناصر المجموعة IIB- وهي Hg, Cd, Zn التي لذراتها التركيب الإلكتروني $(n-1)d^{10}nS^2$ ، ليست من العناصر الانتقالية، وذلك لأنه لا تعرف لها أية حالة أكسدة تكون فيها مدارات d مملوءة جزئيا، وبمعنى آخر فمدارات d فيها تبقى مملوءة كلية سواء في حالتها الذرية أو في أي مركب من مركباتها. وبالفعل فإن هذه العناصر لا تتصف بأغلب الصفات المميزة للعناصر الانتقالية، وهذا هو سبب دراستها مع العناصر غير الانتقالية.



مع الأخذ بالتعريف العام السابق يلاحظ وجود ٥٦ عنصرا انتقاليا إذا اعتبرنا عدد العناصر كلها ١٠٤ عنصرا.

يقسم هذا العدد الكبير من العناصر الانتقالية إلى ثلاثة أقسام:

- ١ - عناصر المنطقة d من الجدول الدوري أو العناصر الانتقالية الرئيسية (أ).
- ٢ - عناصر اللانثانيدات (ب).
- ٣ - عناصر الأكتينيدات (ج).

تشتمل مجموعات العناصر الانتقالية الرئيسية الواقعة في المنطقة d من الجدول الدوري على العناصر التي تكون فيها مدارات d مملوءة جزئيا في حالة أو أكثر من حالات أكسدها (الجدول ١، ١).

وهكذا تبدأ العناصر الانتقالية بالسكانديوم وتركيبه الإلكتروني $4s^2 3d^1$ ، ثم تتبعه ثمانية عناصر انتقالية حتى النحاس (Cu). وهذه العناصر التسعة تؤلف ما يعرف بالسلسلة الانتقالية الأولى وفي جميعها تكون المدارات $3d$ ممتلئة جزئياً سواء في الحالة الحرة (عدا النحاس) أو في أي أيون من أيوناتها المهمة (عدا السكانديوم).

تبدأ السلسلة الانتقالية الثانية بعنصر الليثيوم (Y)، وتنتهي بعنصر الفضة (Ag). وفيها تكون المدارات $4d$ مملوءة جزئياً سواء في الحالة الذرية (عدا الفضة Ag)، أو حالات أكسديتها المهمة عدا (الليثيوم Y).

تبدأ السلسلة الانتقالية الثالثة بعنصر اللانثانيوم (La)، وتركيبه الإلكتروني $6s^2 5d^1$ ، بعد اللانثانيوم لا يستمر امتلاء مدارات $5d$ ، وبالتالي فإن الإلكترونات في العناصر الأربعة عشر التالية تدخل في مدارات $4f$ ابتداء من عنصر السيريوم (Ce) وانتهاء بعنصر اللوتسيوم (Lu) في تركيبه الإلكتروني $6s^2 5d^1 4f^{14}$. وبما أن مدارات d تكون مملوءة جزئياً في عنصري اللانثانيوم La واللوتسيوم Lu (وليس فيهما مدارات أخرى مملوءة) فيمكن اعتبارها من عناصر المنطقة d . ولكن لأسباب كيميائية ليس من الحكمة تصنيفها كذلك، وذلك لأن لجميع العناصر الخمسة عشر من La (عدده الذري = 57) حتى Lu (وعده الذري = 71) خواص كيميائية وفيزيائية متشابهة. ومن ثم تؤلف ما يعرف بعناصر اللانثانيدات. وبما أن خواص الليثيوم Y والسكانديوم Sc مشابهة لخواص اللانثانيدات ومختلفة عن خواص بقية العناصر الانتقالية الرئيسة فقد جرت العادة على بحثها مع عناصر اللانثانيدات.

وهكذا ولأسباب عملية، تبدأ السلسلة الانتقالية الثالثة بعنصرها الهافنيوم (Hf) وتركيبه الإلكتروني $6s^2 5d^2$ وتنتهي بالذهب. وفي جميعها تكون مدارات $5d$ ممتلئة جزئياً سواء في الحالة الذرية (عدا الذهب Au) أو في حالة أو أكثر من حالات أكسديتها. تبدأ زمرة الأكتينيدات بعنصر الأكتينيوم (Ac) وتركيبه الإلكتروني $7s^2 6d^1$ ، وهنا من المتوقع بالمشابهة مع زمرة اللانثانيدات أن الإلكترونات في العناصر التالية الأربعة عشر تملأ المدارات $5f$ ، ولكن الأمور في الواقع أكثر تعقيداً، وذلك لعدم وجود فرق

كبير في الطاقة بين مدارات 5f و6d إلا بعد أربعة أو خمسة عناصر. ولهذا ففي العناصر التي تلي السكندريوم Sc مباشرة أو في أيوناتها قد تكون الإلكترونات في مدارات 5f أو 6d أو كليهما. بعد المرور على أربعة أو خمسة عناصر بعد الأكتينيوم تصبح مدارات 5f أثبت بكل تأكيد من مدارات 6d. وبما أن العناصر اعتباراً من الأمريسيوم (Am) فما بعد تبدي فيما بينها تشابهاً كيميائياً مقبولاً فقد جرت العادة على تسمية مجموعة هذه العناصر الخمسة عشر ابتداءً من الأكتينيوم بزمرة الأكتينيدات ودراستها معاً.

هناك فرق مهم، ناتج عن البنى الإلكترونية، بين أقسام العناصر الانتقالية الثلاثة. ففي العناصر الانتقالية الرئيسية، أي عناصر المنطقة d، تكون المدارات المملوءة جزئياً هي 3d، 4d، 5d. تكون مدارات d هذه قريبة من السطح الخارجي للذرات أو أيوناتها. وبالتالي فإن الإلكترونات التي تشغلها تتأثر بقوة بما يحيط بالأيون، كما وتؤثر بدورها بشكل واضح فيها. وهكذا فإن العديد من خواص أيون، فيه مدارات d مملوءة جزئياً تكون حساسة تماماً لعدد إلكترونات المدار d الموجودة وطريقة ترتيبها. وعلى نقيض ذلك تكون مدارات 4f في اللانثانيدات مدفونة على عمق كبير في ذراتها أو أيوناتها، والإلكترونات التي تشغلها تكون محجوبة إلى حد كبير عما يحيط بها بواسطة الطبقات الإلكترونية المملوءة (وهي 5s، 5p) التي تعلوها.

ونتيجة لذلك فإن التأثيرات المتبادلة بين إلكترونات 4f وما جاور هذه الذرة أو الأيون ذات أهمية كيميائية قليلة نسبياً، وهذا هو سبب التشابه الكبير بين عناصر اللانثانيدات بينما تصادف تغيرات كبيرة وغير نظامية في الخواص الكيميائية عند عبور سلسلة عناصر انتقالية من نوع d. يعتبر سلوك الأكتينيدات وسطاً بين النموذجين السابقين وذلك لأن مدارات 5f غير محجوبة جيداً بقدر مدارات 4f، ولكنها على أية حال لا تقترب من السطح اقتراب المدارات d.

(١، ٢) الخواص المميزة للعناصر الانتقالية

يمكننا أن نجمل هذه الخواص في عدة نقاط:

١ - جميعها معادن وهي عمليا قاسية ، متينة ، ذوات درجات انصهار ودرجات غليان مرتفعة. ناقلة جيدة للحرارة والكهرباء ، فهي معادن نموذجية من النوع الذي نصادفه في الحياة العملية.

٢ - العديد منها ذو كهربائية موجبة للحد الذي يكفي لتفاعلها مع الأحماض اللاعضوية. هناك بعض المعادن الانتقالية خاملة نوعا ما ، أي أن مكوناتها القطبية منخفضة إلى حد يمنعها من التأثير بهذه الأحماض. تتناقص الكهربائية الموجبة بصورة عامة وبشكل غير منتظم في السلسلة الانتقالية الواحدة من اليسار إلى اليمين (من السكندنيوم إلى النحاس).

٣ - تشكل العناصر الانتقالية عددا كبيرا من الأيونات الملونة والبارامغناطيسية ، وذلك لوجود إلكترونات حرة (فردية) فيها.

٤ - تتصف أغلب عناصر السلاسل الانتقالية d بميل كبير لتشكيل أيونات معقدة ثابتة. وهذه الصفة لا تعزى فقط إلى ارتفاع شحنة أغلب الأيونات ، وإنما تعود أيضا (وهو الأمر الأهم) لوجود مدارات d فارغة تسمح بدخول الأزواج الإلكترونية العائدة للمرتبطات.

٥ - بما أن الفرق في الطاقة الكلية بين إلكترونات d (n-1) وإلكترونات ns صغير ، فإن إلكترونات كل من هذين النوعين من المدارات تستعمل في التفاعلات الكيميائية. ومن ثم تتصف أغلب العناصر الانتقالية بحالات أكسدة متعددة ومتغيرة. والواقع أن تعدد حالات الأكسدة يصادف في جميع العناصر الانتقالية باستثناء عناصر مجموعة السكندنيوم Sc.

(١, ٣) ملاحظات عامة على العناصر الانتقالية

١ - يمكننا معرفة البنية الإلكترونية لعناصر السلسلة الانتقالية d الأولى إذا أخذنا بعين الاعتبار الثبات الخاص للتركيبات التي تكون فيها المدارات مملوءة تماما أو نصف مملوءة. وفيما يلي التركيبات الإلكترونية الخارجية لهذه العناصر وهي في مستوياتها الطبيعية للطاقة.

	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn
4S	٢	٢	٢	١	٢	٢	٢	٢	١	٢
3d	١	٢	٣	٥	٥	٦	٧	٨	١٠	١٠

يلاحظ ازدياد عدد إلكترونات d بانتظام عدا الكروم ($3d^5, 4s^1$) والنحاس ($3d^{10}, 4s^1$) ويصعب في السلسلة الثانية التنبؤ بالتركيبات الإلكترونية كما يظهر الترتيب التالي:

	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd
5S	٢	٢	١	١	١	١	١	صفر	١	٢
4d	١	٢	٤	٥	٦	٧	٨	١٠	١٠	١٠

تصادف مثل هذه التغيرات أيضا في عناصر السلسلة الانتقالية الثالثة. ولمعرفة البنية الإلكترونية لأي عنصر في الجدول الدوري يمكن الرجوع إلى الجدول المرفق بآخر هذا الكتاب.

الجدير بالذكر في هذا الشأن هو أن المدارات d في أغلب عناصر السلاسل الانتقالية الثلاث أقل في الطاقة من مدارات s، وهي تتأين عادة بفقد إلكترونات s أولا. فمثلا لذرة الحديد Fe البنية الإلكترونية: $3d^6 4s^2$ ، وللأيون $3d^6 Fe^{2+}$ ، وللأيون $3d^5 Fe^{3+}$.

٢ - من أول المجموعات الست الأولى (من مجموعة السكندنيوم Sc حتى مجموعة الحديد Fe) تقابل حالة الأكسدة العليا للعنصر مجموع إلكترونات s الخارجية و d الداخلية.

وفيما وراء عناصر مجموعة الحديد، وهي (Fe, Ru, Os) لا يظهر وجود علاقة بين البنية الإلكترونية وحالة الأكسدة العظمى. يمكن بلوغ حالة الأكسدة العظمى ٨، وهي أعلى حالة أكسدة يبلغها أي عنصر، في مجموعة الحديد. والواقع أن عنصرين فقط من هذه المجموعة وهما Os, Ru يشكلان مركبات تصادف فيها حالة الأكسدة هذه مثل OsO_4, RuO_4 . ومما ينبغي الإشارة إليه هنا هو أن أعلى حالة أكسدة للعنصر ليست

دائما الحالة المميزة له ؛ يضاف إلى ذلك أن أكثر حالات الأكسدة ثباتا في مركبات العنصر البسيط قد لا تطابق أكثر حالاته ثباتا في معقداته.

وبصورة عامة ، ففي مجموعة تتصف عناصرها بحالات أكسدة متعددة ، فإن أعلى حالة أكسدة تزداد ثباتا نحو أسفل المجموعة ، ويقل ثبات حالات الأكسدة المنخفضة. وهكذا فإن أيونات ثاني كرومات ($Cr_2O_7^{2-}$) وفوق المنغنات (MnO_4^-) في وسط حمضي عوامل مؤكسدة أقوى بكثير من مثيلاتها المقابلة وهي التنجستات (WO_4^{2-}) والفوق رينات (ReO_4^-) وفي أية سلسلة من المركبات (مثل الهاليدات والأكاسيد) التي يشكلها عنصر انتقالي تتناقص الصفة الأيونية (أو الصفة القاعدية) بازدياد حالة أكسدة العنصر. يمكن إيضاح ذلك بملاحظة بعض خواص أكاسيد الكروم الشائعة.

حالة أكسدة الكروم	الأكسيد	الصفة	الأيونات المشكّلة
+٢	CrO	قاعدى	Cr^{2+}
+٣	Cr ₂ O ₃	مترودد	Cr^{3+}
+٣			CrO_2^- , $[Cr(OH)_6]^{3-}$
+٦	CrO ₃	حمضى	CrO_4^{2-} , $Cr_2O_7^{2-}$

٣ - تشابه العناصر الانتقالية فيما بينها أفقيا (في الدورة الواحدة) وعموديا (في المجموعة الواحدة). يلاحظ التشابه الأفقي بوضوح في العناصر المتجاورة عندما يكون لها أعداد الأكسدة نفسها. يعزى هذا التشابه إلى التغيرات الصغيرة جدا في أنصاف الأقطار عبر أي سلسلة من الأيونات المتماثلة الشحنة:

V^{3+}	Cr^{3+}	Mn^{3+}	Fe^{3+}	Co^{3+}
$r = 0.69 \text{ \AA}$	$r = 0.62 \text{ \AA}$	$r = 0.66 \text{ \AA}$	$r = 0.64 \text{ \AA}$	$r = 0.63 \text{ \AA}$

وأكثر ما تكون هذه التشابهات الأفقية وضوحا بين عناصر المجموعة VIII B والمعروفة بالثلاثيات الانتقالية. وهكذا فإن عناصر الحديد والكوبلت والنيكل تتصف بخواص فيزيائية متشابهة ، وتتفق في حالات أكسدها المهمة وهي ٢-٣-٤ ، وذلك

باستثناء الحديد الذي يوجد أيضا بحالة الأكسدة $+6$ عناصر الثلاثين الثانية والثالثة (Os, Ir, Pt و Ru, Rh, Pd) متشابهة في خواصها الكيميائية أفقيا وعموديا إلى حد كبير مما دعى إلى تصنيفها تحت (المعادن البلاتينية) وتدرس عادة كوحدة. يعود التشابه العمودي بين أزواج المعادن البلاتينية إلى الظاهرة المعروفة (بالتقلص اللانثاندي Lanthanid contraction) التي سنبحثها في الملاحظة التالية، والتي لها الأثر الكبير في التشابه بين عنصري المجموعة الواحدة في السلسلتين الانتقالتين الثانية والثالثة، وذلك بالإضافة إلى أهميتها عند دراسة عناصر اللانثانيدات.

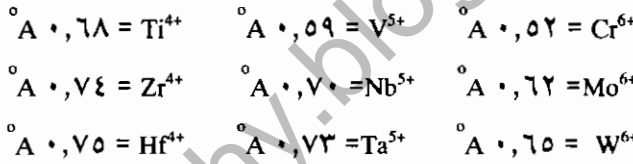
(١, ٤) التقلص اللانثاندي Lanthanide Contraction

يقصد بالتقلص اللانثاندي التناقص الثابت والمهم في حجم الذرات أو الأيونات بازدياد العدد الذري في اللانثانيدات ($Z = 57 - 71$). وذلك من اللانثانيوم (La) حتى اللوتسيوم (Lu). وهكذا يتناقص نصف القطر الأيوني من $1,60$ أنجستروم للأيون La^{3+} إلى $0,818$ أنجستروم للأيون Lu^{3+} أي يبلغ مجموع التقلص اللانثاندي في السلسلة كلها $0,21$ أنجستروم. لإيضاح أهمية التقلص اللانثاندي نأخذ المجموعتين III B (Sc, Y, La) و IV B (Ti, Zr, Hf) (انظر الجدول رقم ١, ١). إن نصف قطر أيون La^{3+} أكبر بـ $0,18$ Å من نصف قطر الأيون Y^{3+} ، فلولا وجود عناصر اللانثانيدات بعد اللانثانيوم La وقبل بلوغ الهافنيوم Hf، أي لولا وجود التقلص اللانثاندي لكان من المتوقع أن يكون نصف الأيون Hf^{4+} أكبر بحوالي $0,2$ Å من نصف قطر Zr^{4+} . ولكن بما أن مجموع التقلص اللانثاندي يبلغ حوالي هذه القيمة فإنه يلغى تماما هذه الزيادة المتوقعة ويكون للأيونين Hf^{4+} و Zr^{4+} نصفي قطرين متساويين تقريبا.

يلاحظ مثل هذا التقلص أيضا في كل سلسلة من سلاسل العناصر الانتقالية d ولو أنه أقل أهمية من التقلص اللانثاندي. يعود السبب في هذين النوعين من التقلص إلى الحجب غير الكامل الذي يجلب به إلكترون إلكترونا آخر في المدار نفسه. فعند

الانتقال من أول اللانثانيدات إلى آخرها يزداد كل من الشحنة النووية وعدد إلكترونات 4f بمقدار ١ في كل عنصر، إن حجب إلكترون لآخر في مدارات 4f غير جيد وذلك بسبب أشكال هذه المدارات (وهو أقل بكثير من إلكترونات d). وهكذا ففي كل انتقال من عنصر إلى آخر تزداد الشحنة النووية الفعالة التي يتأثر بها كل إلكترون من إلكترونات 4f مما يسبب نقصا في حجم كل طبقة 4f. ومجموع التقلصات المتتالية تؤلف التقلص اللانثاندي الكلي. ونتيجة للتقلص اللانثاندي يكون نصف القطر الذري أو الأيوني لكل عنصر في السلسلة الانتقالية الثالثة مساويا تقريبا لنصف قطر الذرة أو الأيون المقابل في العنصر الذي يعلوه مباشرة والواقع في السلسلة الانتقالية الثانية.

وبمعنى آخر ففي إحدى المجموعات يزداد حجم الذرة أو الأيون عند الانتقال من العنصر الأول إلى الثاني، ثم يبقى دون تغير تقريبا عند الانتقال إلى العنصر الثالث، كما يظهر من أيونات المجموعات التالية:



ونتيجة لذلك فإن التشابه الكيميائي بين العنصر الثاني والثالث في كل مجموعة أوضح بكثير من التشابه بين العنصر الأول وهذين العنصرين. ولإيضاح ذلك نذكر أن الزركونيوم (Zr) والهافنيوم (Hf) متشابهان كيميائيا إلى حد يصعب فصلهما عن بعض، كما أن عنصري كل من الزوجين: نيوبيوم (Nb)، تنطاليوم (Ta) والموليبدين (Mo)، التنجستين (W) متشابهان فيما بينهما أكثر من الفناديوم والكروم على الترتيب، ولذا تعالج بعض المراجع عناصر السلسلة الانتقالية الأولى وحدها، ثم تعالج بعد ذلك العنصر الثاني والثالث معا من كل مجموعة، وهذا ما سنعمد إلى فصله عند معالجة العناصر الانتقالية في الباب الثاني من هذا الكتاب.

ينتج عن التقلص اللانثاندي أيضا أن آخر عنصر في كل مجموعة انتقالية (حيث يلي عناصر اللانثانيدات) هو الأقل كهربائية موجبة في هذه المجموعة مع بعض الاستثناءات مثل الهافنيوم (Hf) بالنسبة للتيتانيوم (Ti) والزركونيوم (Zr). هذا التأثير أوضح ما يكون في عناصر المجموعة VIII B (أي الثلاثيات) وفي مجموعة النحاس. فالازدياد الكبير في الشحنة النووية عند الانتقال من العنصر الثاني إلى الثالث في المجموعة لا يرافقه ازدياد في حجم الذرة، وبالتالي فإن الإلكترونات التكافئية ترتبط بقوة أكبر إلى النواة.

(١,٥) ملاحظات على عناصر السلسلة الانتقالية الأولى

سنورد بعض الملاحظات عن هذه السلسلة، ثم نعمم هذه الملاحظات على السلسلتين الباقيتين، وإن كانت هناك بعض الاختلافات فسوف نشير إليها في حينها عند دراسة عناصر السلاسل الثلاث بشكل مفصل في الباب الثاني من هذا الكتاب.

يضم الجدول (١,٢) عناصر السلسلة الأولى مع بنيتها الإلكترونية وطاقات تأينها. طاقات المدارات $4s, 3d$ في الذرات المعتدلة متشابهة وبنيتها الإلكترونية هي $3d^5 4s^2$ باستثناء الكروم ($3d^5 4s^1$) والنحاس ($3d^{10} 4s^1$)، وذلك بسبب ثبات المدارات نصف المملوءة أو المملوءة تماما.

وبما أن مدارات d يرداد ثباتها بالنسبة لمدارات s عندما تكون الذرات مشحونة، فإن حالات الأكسدة الغالبة في المركبات الأيونية والمعقدات التي لا ترتبط مرتبطاتها بروابط π هي ٢ أو أكثر. وتبعاً لتركيب النحاس الإلكتروني فإن طاقة التأين الثاني أعلى من بقية العناصر، وبالفعل فإن حالة الأكسدة ١ مهمة في النحاس. يظهر أيضا من ارتفاع قيمة طاقة التأين الثالث لكل من النحاس والنيكل، لماذا يصعب الحصول على حالة أكسدة لهما أكبر من ٢.

جدول رقم (١،٢). طاقة تأين عناصر السلسلة الانتقالية الأولى (إلكترون فولت).

العنصر	البنية الإلكترونية	التأين الأول	الثاني	الثالث	الرابع	الخامس	السادس	السابع	الثامن
Sc	$3d^14s^2$	٦,٥٤	١٢,٨٠	٢٤,٧٥	٧٣,٩	٩٢	١١١	١٣٨	١٥٩
Ti	$3d^24s^2$	٦,٨٣	١٣,٥٧	٢٧,٤٧	٤٣,٢	٩٩,٨	١٢٠	١٤١	١٧١
V	$3d^34s^2$	٦,٧٤	١٤,٦٥	٢٩,٣١	٤٨	٦٥,٢	١٢٨,٩	١٥١	١٧٤
Cr	$3d^54s^1$	٦,٧٦	١٦,٤٩	٣٠,٩٥	٤٩,٦٠	٧٣,٢	٩٠,٦	١٦١	١٨٥
Mn	$3d^54s^2$	٧,٤٣	١٥,٦٤	٣٣,٦٩	٥٢	٧٦	٩٨	١١٩	١٩٦
Fe	$3d^64s^2$	٧,٩٠	١٦,١٨	٣٠,٦٤	٥٧,١	٧٨	١٠٢	١٢٨	١٥١
Co	$3d^74s^2$	٧,٨٦	١٧,٠٥	٣٣,٤٩	٥٣	٨٣,٥	١٠٦	١٣٢	١٦١
Ni	$3d^84s^2$	٧,٦٣	١٨,١٥	٣٥,١٦	٥٦	٧٨	١١٠	١٣٦	١٦٦
Cu	$4s^13d^{10}$	٧,٧٢	٢٠,٢٩	٣٦,٨٣	٥٨,٩	٨٢	١٠٦	١٤٠	١٦٩
Zn	$4s^23d^{10}$	٩,٣٩	١٧,٩٦	٣٩,٧	٦٢	٨٦	١١٢	١٤٢	١٧٧

من المفيد قبل دراسة عناصر السلسلة الانتقالية الأولى الإشارة إلى الملاحظات

التالية:

١ - من Ti إلى Mn تقابل حالة الأكسدة العليا للعنصر، التي تصادف فقط في المركبات الأكسجينية أو الفلوريدات أو الكلوريدات، مجموع إلكترونات S الخارجية و d الداخلية. يتناقص ثبات أعلى حالة أكسدة من Ti^{IV} إلى Mn^{VII} . بعد المنجنيز أي في Co, Fe و Ni يصعب الحصول على حالات الأكسدة المرتفعة.

٢ - في الأيونات السالبة الأكسجينية المميزة لحالات الأكسدة من IV حتى VII تحاط الذرة المركزية بذرات الأكسجين في نظام رباعي الوجوه، بينما في الأكاسيد ذات حالات الأكسدة حتى IV تتساند عادة الذرات في نظام ثماني الوجوه.

٣ - تزداد الصفة الحمضية للأكاسيد بازدياد حالة الأكسدة وتزداد الصفة التساهمية في الهاليدات وتصبح أكثر قابلية للتميؤ بالماء.

٤ - في حالتها الأكسدة الثنائية والثلاثية تكون المعقدات في محلول مائي أو في البلورات إما رباعية أو سداسية التساند، وتكون عادة عبر هذه السلسلة متشابهة من حيث تناسبها الكيميائي وخواصها الكيميائية.

٥ - تصادف حالات الأكسدة الأقل من II، باستثناء Cu^+ فقط مع مرتبطات تمتلك مدارات π فارغة (مثل PCl_3 , NO , CO) بحيث تؤدي دور مرتبطات π حمضية (بمفهوم لويس). في هذه الحالة تقدم كل مرتبطة زوجا إلكترونيا إلى أحد مدارات d الفارغة في الذرة المركزية وتشكل رابطة تساهمية نصف قطبية σ وتقبل زوجا من الذرة المعدنية لدخول مدار π فارغ فيها وتشكيل رابطة تساهمية نصف قطبية π .

٦ - تشكل جميع العناصر من Ti حتى Cu مركبات ثنائية العنصر في حالة الأكسدة الثنائية، مثل الأكاسيد والهاليدات، وهي أيونية في الغالب. باستثناء Ti تشكل جميعها أيونات مماهة $[M(H_2O)_6]^{2+}$. يضم الجدول رقم (١،٣) الطاقات الطبيعية المتعلقة بحالة الأكسدة الثنائية.

جدول رقم (١، ٣). الطاقات الطبيعية (محلول حمضي) لحالة الأكسدة +٢ و +٣ بالفولت.

	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu
$M^{2+} + 2e \rightarrow M$	١,٦-	١,١٨-	٠,٩١-	١,١٨-	٠,٤٤-	٠,٢٨-	٠,٢٤-	٠,٣٤+
$M^{3+} + e \rightarrow M^{2+}$	٠,٣٧-	٠,٢٥-	٠,٤١-	١,٥٤+	٠,٧٧+	١,٨٤+	-	-

بالإضافة إلى ما سبق تشكل جميع هذه العناصر عددا كبيرا من المعقدات التي قد تكون ذات شحنة موجبة أو شحنة سالبة تبعا لطبيعة المرتبطات.

الروابط الكيميائية

(٢, ١) مقدمة عامة عن الروابط

تعطي البنية الإلكترونية للذرات المشتركة في مركب ما فكرة عن آلية اتحاد الذرات بعضها مع بعض، وتفرض الشكل النهائي للجزيء. كما تحدد الخواص الفيزيائية والكيميائية وفق طبيعة الذرات المكونة للمركب، وميكانيكية الرابطة، وشكل الجزيء.

(٢, ١, ١) طبيعة الروابط الكيميائية وأشكالها وتصنيفها⁽⁸⁾

يمكننا أن نتوقع وجود مركبات ثابتة بعد حل المعادلة الموجية لنموذج ما يتكون من عدة أنوية ذات كتل ذرية (M_1, M_2, \dots) وكتل إلكترونية m . إن بعض حلول معادلة الموجة يجعلنا نتوقع ثبات نموذج ما من عدمه. فثبات النموذج - كما نعلم - يتناسب ومقدار الطاقة الدنيا التي يصل إليها النموذج المشكل من الذرات المنفصلة الطبيعية. فكلما كانت هذه الطاقة أقل كان النموذج أكثر ثباتا واستقرارا والعكس صحيح. من المستحيل التوصل إلى حل معادلة الموجة. ومن حسن الحظ فليس لهذا الحل من أهمية، لأن نسبة كتل الأنوية الذرية (تكون عموما < 10000) إلى كتلة الإلكترونات مما يتيح لنا دراسة توزيع الإلكترونات بشكل منفصل عن الحركة النسبية البطيئة للأنوية المشكلة للنموذج.

نفرض أن الأنوية المشكلة للمركب تتحرك داخل سحابة إلكترونية محددة بتابع موجة يتعلق بأماكن وجود أنوية النموذج في لحظة ما. يعتبر هذا الفرض الوسيلة الوحيدة المتاحة التي نستطيع بواسطتها تفسير الرابطة المشكلة تفسيرا إلكترونيا، لكن

العالمين فينمان وهليمان (عام ١٩٣٩م) فرضا مبدأ نظريا جديدا يعزى القوة الأساسية التي تجعل الأنوية الموجبة في جزيء ما أو بلورة تجتمع بعضها إلى بعض رغم تنافرها إلى الشحنة السالبة الإلكترونية ذات الكثافة $P,P(Z,Y,X)$ التي تعتمد على احتمال وجود إلكترون ما في مكان ما في الفراغ إحداثياته (Z,Y,X) .

يعتبر هذا المبدأ النظري الجديد هو المبدأ الذي سنعتمد عليه لفهم الطبيعة الفيزيائية للروابط ، فبواسطته يمكننا معرفة آلية الرابطة وتصنيفها. وباختصار يمكننا أن نفسر جميع الروابط الكيميائية بالاعتماد على قوى كهربائية ساكنة ناتجة عن السحابة الإلكترونية المشحونة التي تحددها الميكانيكا الموجية. لقد اعتمد العالمان لدعم مبدأ السحابة الإلكترونية هذه على اعتبارات تجريبية معملية ونظرية حسابية في آن واحد.

وكما نعلم فإن أنوية الذرات تتعد بعضها عن بعض مسافات مختلفة ، فإذا كانت هذه المسافات أكبر من مقدار المسافة بين الجزيئات ، فإن لكل نواة بنية إلكترونية خاصة بها تتمركز حولها. أما إذا أصبحت هذه المسافة بقدر المسافة العادية بين الجزيئات فإن الإلكترونات الداخلية للذرة تبقى على حالها حول نواتها. أما الإلكترونات الخارجية فتخضع لعدة تفسيرات تبدأ هذه التغيرات بتشوّهات في السحابة الإلكترونية والمدارات ، وتنتهي بانتقال الإلكترون من ذرة إلى أخرى.

(٢, ١, ٢) النظرية الإلكترونية للرابطة

ليكن الجزيء البسيط المكون من أيون جزيء الهيدروجين (H_2^+) الذي يتألف من نواتين وإلكترون واحد. فإذا استطعنا إيجاد المدارات التي تصف حالة الإلكترون بالنسبة للنواتين (ثنائية المركز) في حقل ما ، فإننا نكون قد أوجدنا نظرية يعتمد بها لبناء جزيئات ثنائية الذرة (ثنائية المركز) أو جزيئات متعددة الذرات (متعددة المراكز). تدعى المدارات ذات الإلكترون الواحد والتي تغطي كلا النواتين المدارات الجزيئية (M.O). وفي حالة بلورة ما فإنها تدعى مدارات البلورة أو مدارات بلوك. تملأ المدارات الجزيئية وفق مبدأ تزايد الطاقة ، ووفق تزايد الكثافة الإلكترونية المعروفة لكل طبقة ولكل مدار على أن نأخذ بعين الاعتبار عند انتقاء المدار الموافق ما يلي :

- ١- شحنات مختلف الأنوية المشكلة للجزيء.
- ٢- الحجب الإلكتروني للإلكترونات المدارات الداخلية.
- ٣- التوزيع الوسطي للإلكترونات في المدارات الجزيئية الأخرى.

(٣، ١، ٢) أشكال المدارات الجزيئية (M.O)

لقد حدد العالم بيرو عام ١٩٢٧م المدار الجزيئي ذا الطاقة الدنيا للنموذج H_2^+ ، وأوجد المسافة بين الجزيئات ($A 1,60^\circ$ أنجستروم) التي تكون عندها الطاقة في أدنى مستوى لها. كما أوجد قيمة هذه الطاقة ، وكانت أقل من ٢,٧٧ إلكترون فولت المكافئة لطاقة ذرة هيدروجين H بالحالة الطبيعية + بروتون واحد (ليس له تأثير على تلك الذرة).

يتوافق طول الرابطة في أيون جزيء الهيدروجين (H_2^+) ، وكذلك طاقة تفككه النظرية مع القيم المقاسة طيفياً (سبكتروسكوبي) ، كما تتفق الكثافة الإلكترونية المحسوبة من قبل العالم بيرو مع الشكل رقم (٢، ١).



الشكل رقم (٢، ١). خطوط مستوى الكثافة الإلكترونية لأيون جزيء H_2^+ إذ ترى زيادة الكثافة الإلكترونية بين النواتين.

وهذا يدعم مبدأ فينمان وهيلمان عندما أكدوا وجود زيادة مهمة للشحنة الإلكترونية في منطقة الرابطة. تشكل النتائج التي توصل إليها بيرو نقطة الانطلاق الحقيقية لنظرية البنية الجزيئية ، لكن هذه النتائج أهملت بعد أن قام العالمان هيتلر ولوندين بدراسة جزيء الهيدروجين H_2 ووضعوا أسس نظرية عامة لروابط ذات إلكترونين تشبه تقريبا الأفكار التي طورها العالم لويس عام ١٩١٦م.

(٢, ١, ٤) الجمع الخطي للمدارات الجزيئية

بما أن الحسابات الدقيقة لتحديد المدارات الجزيئية مستحيلة، فلا بد من إيجاد وسيلة سهلة لتحديد هذه المدارات (M.O) ومعرفة مقدار طاقتها النسبية وأفضل وسيلة عملية سهلة للوصول إلى ذلك هي بناء هذه المدارات بدءاً من المدارات الذرية بالاعتماد على مبدأ الجمع الخطي للمدارات الذرية:

$$(٢, ١) \quad \Psi = C_1\varphi_1 + C_2\varphi_2 + C_3\varphi_3 + \dots$$

يدعى جمع المدارات الذرية المناسبة $\varphi_1, \varphi_2, \varphi_3$ مع عواملها $C_1, C_2, C_3 \dots$ الجمع الخطي التقريبي للمدارات الذرية، ويرمز له بـ (LCAO، Linear Combination of Atomic Orbital). وإذا أخذنا أيون جزيء الهيدروجين H_2^+ مثلاً فإن المدار الجزيئي التقريبي (M.O) يساوي:

$$(٢, ٢) \quad M.O. = \psi = C_a\varphi_a + C_b\varphi_b$$

تعتبر φ_a, φ_b عن مدارات 1S حول الذرات a و b.

تتناقص المدارات الذرية [Atomic Orbitals (A.O)] رأسياً كلما اقتربنا من النواة وعليه فإن التابع ψ عند النقطة a القريبة من النواة يساوي $C_a\varphi_a$ ، يعتبر هذا الجداء حلاً لمعادلة موجة إلكترون ذرة a والشئ نفسه بالنسبة لـ ψ عندما يقترب الإلكترون من ذرة b إذ يكون ψ مساوياً لـ $C_b\varphi_b$. ولتحديد قيمة C_a و C_b نتبع طرقاً حسابية كلاسيكية فنحصل على قيم تلك العوامل ومقدار الطاقة للحالة الدنيا وللمدارات الجزيئية (M.O) الناتجة عن المدارات الذرية.

(٢, ١, ٥) المدارات الجزيئية الرابطة والمدارات المعاكسة للارتباط

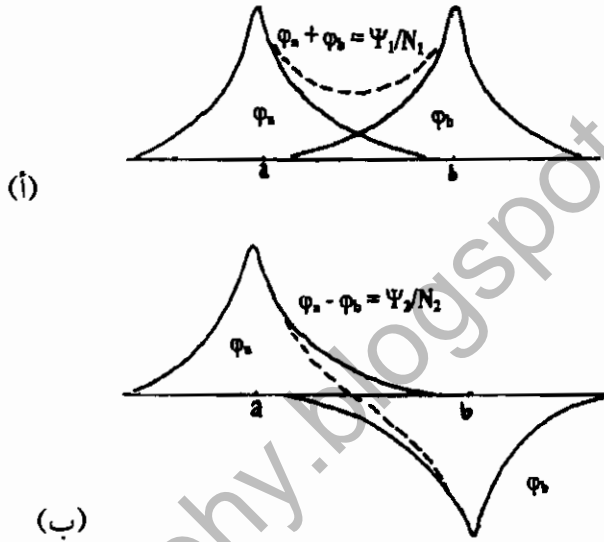
نرى في حالة أيون جزيء الهيدروجين H_2^+ أن مركزي الذرتين متشابهان، وكثافة الشحنة P تساوي ψ^2 ، وهي متناظرة، وهذا يعني $C_b = C_a$. ونتيجة لذلك يكون لدينا حلان لمعادلة الموجة هما:

$$\psi_1 = N_1(\varphi_a + \varphi_b)$$

$$\psi_2 = N_2(\varphi_a - \varphi_b)$$

(٢,٣)

على أن نختار الثابتين N_2, N_1 بصورة يكون فيها التابعان Ψ_1 و Ψ_2 نظاميين. يمكننا تمثيل قيم التابعين Ψ_1 و Ψ_2 التي نحصل عليهما وفق طريقة LCAO. وكذلك المحاور المار بين النواتين a, b كما هو موضح في شكل (٢,٢).

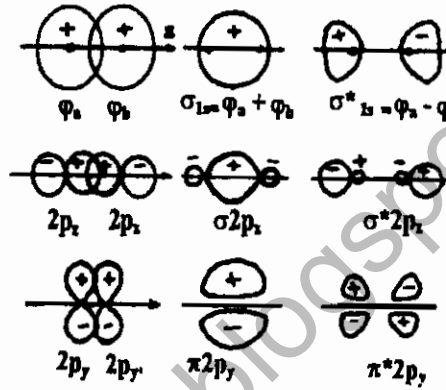


الشكل رقم (٢,٢). التداخل الحثي للمدارات 1s.

ففي الشكل (أ) نرى الكثافة الإلكترونية العظمى تتمركز بين النواتين وهي تتناسب مع مربع التابع الأول $1\Psi_1^2$. أما في الشكل (ب) فنرى الكثافة الإلكترونية تكاد تكون معدومة بمنتصف المسافة بين الذرتين a و b، وهي تتناسب مع مربع التابع الثاني $1\Psi_2^2$.

تكون المدارات الجزيئية كما يتضح في الشكل (٢,٣) متماثلة، ويكون هو Ψ_1 الحل التقريبي للحالة الأساسية المستقرة التي حصل عليها بيرو. أما Ψ_2 فتمثل الحالة المحرصة أي أن Ψ_1 هي الحالة الثابتة للجزيء و Ψ_2 هي الحالة المحرصة المرافقة لحالة

تدافع بين النواتين (مهما كانت المسافة بين النواتين) والتي تؤدي لتفكك الجزيء ذاتيا. يُدعى أحد المدارين الجزيئيين M.O المدار الرابط والثاني المدار المعاكس للارتباط ويرمز لهما على التوالي σ_{1s} و σ_{1s}^* وهما كما أسلفنا ناتجان عن المدارات الذرية 1S-AO. ويشير الرمز σ لتناظر المدار حول المحور الجزيئي كما تشير النجمة الموضوعه فوق الرمز σ^* للمدار الجزيئي المعاكس للارتباط.



الشكل رقم (٢,٣). المدارات الجزيئية الناتجة عن الجمع الخطي للمدارات الذرية.

توجد حلول لانهاية لمعادلة الموجة بالنسبة للمدارات الذرية A.O، إذ نجد مجموعة لا حصر لها من الحلول بالنسبة لجزيء ذي مركزين. فالمداران الجزيئيان σ_{1s} و σ_{1s}^* هما الحلان الوحيدان اللذان لهما أقل طاقة، ولكن هناك بعض الحلول التي تعطينا مدارات جزيئية لها أكثر من عقدة تقع على طول الرابطة وحلول أخرى ذات مستويات عقدية مارة بالنواتين. لجميع المدارات الجزيئية (M.O) التي ترى في الشكل (٢,٣) صفات أساسية ناتجة عن الجمع الخطي للمدارات الذرية (LCAO).

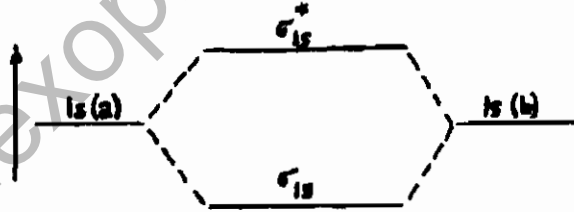
يتعلق تناظر المدار الجزيئي M.O بعدد المستويات العقدية التي تحوي محور الجزيء فالمدارات الجزيئية التي لها صفر، ١، ٢ مستوى عقدي يرمز لها على الترتيب بـ:

δ, π, σ مقارنة بالرموز s.p.d التي تميز المدارات الذرية. كما أن عدد هذه المستويات يتناسب مع القيم الكمية ل $\lambda (\frac{h}{2\pi})$. حيث $\lambda = 0, \pm 1, \pm 2$ حيث تؤخذ هذه القيم من العزم الزاوي (العزم بالنسبة لمحور الجزيء). توجد المدارات الجزيئية (عدا مدارات σ) على نوعين وفق دوران الإلكترون في اتجاهين مختلفين (لف ذاتي SPIN).

للمدارات الجزيئية (M.O) ك: π_{2p_x} و π_{2p_y} الناتجة عن تداخل المدارات الذرية ذات القيم المتساوية والتوابع التي لها عزم زاوي $\lambda = \pm 1$ ، شبه كبير في كثير من النواحي من المدارات الذرية (A.O) $2p_x$ و $2p_y$ الموافقة للوضع $2p+1$ و $2p-1$ عدا أنها تحوي أكثر من نواة لوجود أكثر من نواة في الجزيء المتشكل. تطبق طريقة LCAO-MO على جميع الجزيئات ذات الذرات المتعددة أو على بلورة من مركب ما.

(٢, ١, ٦) رابطة ذات إلكترونين

تُرى هذه الرابطة في جزيء الهيدروجين H_2 إذ يكون لهذا الجزيء مداران جزيئان (M.O) لهما طاقة دنيا هما σ_{1s} و σ_{1s}^* ، يتشكلان على حساب المدارين الذريين التابعين لذرتي الهيدروجين H_a و H_b كما يتضح من الشكل (٢, ٤).



الشكل رقم (٢, ٤). طاقة المدارات الجزيئية M.O بالنسبة للمدارات الذرية A.O المكونة لها.

يرينا الشكل رقم (٢, ٤) الطاقات النسبية للمدارات الجزيئية (M.O) والمدارات الذرية (A.O) المكونة لجزيء H_2 . يكون لمداري ذرتي الهيدروجين H_a و H_b مقدار

الجذب الكولومبي (الكهربائي) نفسه، إذ يتوضعان بشكل متقابل الأول تجاه الآخر، وعندما يتداخلان لإعطاء المدارات الجزيئية يتشكل مداران جزيئيان ($M.O$) الأول σ_{1s} وهو مدار رابط يملك أقل طاقة فيكون بذلك أكثر ثباتا، والآخر σ_{1s}^* وهو مدار معاكس للارتباط يملك أعلى طاقة فيكون بذلك أقل ثباتا. يرمز للشكل الإلكتروني لجزيء الهيدروجين الطبيعي (H_2) بالرمز $H[\sigma_{1s}^2]$ ، وتكون السحابة الإلكترونية المشحونة مشابهة تماما للسحابة الإلكترونية لأيون جزيء الهيدروجين (H_2^+) لكنها ضعفها، مما يؤثر تأثيرا كبيرا في نواتي الذرتين ويشكل رابطة بينهما. تكون هذه الرابطة قوية وقصيرة، لكن كثرة الإلكترونات الإضافية في الجزيء تؤدي لضعف شديد في هذه الرابطة، فلو أخذنا الجزيء He_2 نجد أن بنيته الإلكترونية $He[\sigma_{1s}^2, \sigma_{1s}^{*2}]$ وهذه البنية تجعل تأثير الربط للإلكترونات في المدار σ_{1s} معدوما تقريبا.

يعود ذلك إلى التأثير المعاكس للارتباط للإلكترونات في المدار σ_{1s}^* وبملاحظة توضع السحب المشحونة على بعضها نرى عدم وجود تزايد في الشحنة في منطقة الرابطة وأن الحجم الكلي للكثافة الإلكترونية لذرتي الهليوم لم يضطرب (يتشوه). وبالعكس يلاحظ تدافع بسيط بين ذرتي الهليوم. يزداد هذا التدافع بسرعة كبيرة عندما تقترب الطبقات الخارجية المكملة بالإلكترونات لكلا ذرتي الهليوم من بعضهما بعضا. وبناء على ما سبق نقول إن عدد تكافؤ ذرة ما يساوي عدد المدارات المشغولة بالإلكترون واحد، فإذا كان هناك ذرة تملك مدارات مشغولة بالإلكترونين تكون هذه الذرة خاملة لا تستطيع إقامة أي رابطة.

(٢، ١، ٧) الحالة العامة للجزيئات (مبدأ التغطية العظمى)

تكون جميع الروابط الكيميائية القوية ذات إلكترونين. يشغل هذان الإلكترونان المدار الجزيئي ($M.O$) الرابط. أما المدار الجزيئي المعاكس للارتباط فيبقى فارغا. يبقى هذا المبدأ صحيحا في جميع حالات الروابط ذات الإلكترونين لكنها تختلف في طبيعتها وقوتها كثيرا، فهي تتبع توزيع كثافة الشحنة الإلكترونية. فالكثافة الإلكترونية للمدار

الجزئي الرابط تنتج من مجموع المساهمات الإلكترونية للذرات المكونة للرابطة وفق العلاقة التالية :

$$(٢,٤) \quad 1\Psi^2 = C_a^2 \varphi_a^2 + C_b^2 \varphi_b^2 + 2C_a C_b \varphi_a \varphi_b$$

يعبر الحدان الأول والثاني من العلاقة السابقة عن السحب الإلكترونية المشحونة للمدارات الذرية مضروباً في قيم العوامل C_b^2, C_a^2 . أما الحد الثالث فيعبر عن كثافة التغطية للمدارات، ولا تكون ذات أهمية إلا في منطقة التغطية الإلكترونية بين الذرات حيث تكون قيمة φ_a, φ_b مهمة. فإذا كان مقدار C_b, C_a متقارباً (تكون هذه المقادير متساوية في نماذج الذرات المتشابهة)، فإن السحابة الإلكترونية المشحونة تمتد فوق الذرتين ويكون هذا الامتداد متناظراً قليلاً أو كثيراً. وبناء على ذلك ترتبط الذرتان بعضهما مع بعض نتيجة التجاذب الذي تحمله نواتا الذرتين والناتج عن كثافة التغطية الإلكترونية المطبقة عليهما. تعتمد هذه الكثافة على :

١ - نسبة الشحنة التي تعتمد على تابع التغطية $\varphi_a \varphi_b$

٢ - قيمة الحد $2C_a C_b$

تكون نسبة الشحنة كبيرة كلما كانت تغطية المدارات الذرية (A.O) لبعضها كبيرا. أما بالنسبة لقيمة الحد $2C_a C_b$ فيمكن تحديدها بطريقة يكون فيها التابع Ψ نظامياً. وهذا العامل لا يتأثر كثيراً بمقدار تغطية المدارات الذرية (A.O). ونتيجة لذلك نجد في حالة توزع الأنوية المتجانسة (حيث $C_b = C_a$) أن قوة الرابطة الناتجة عن مدارين ذريين يحددها مقدار التغطية الحاصلة للمدارين الذريين، فكلما كانت التغطية كبيرة قويت الرابطة والعكس صحيح. يدعى هذا المبدأ مبدأ التغطية العظمى، وقد أكدته كثير من العلماء. أما إذا كانت الذرات المرتبطة بعضها مع بعض ذات قابلية إلكترونية (ميل إلكتروني) متباينة حيث تختلف قيمة C_a عن قيمة C_b فإن احتمال وجود الإلكترون أقرب لإحدى النواتين أكبر من وجوده بين النواتين.

يتدرج هذا النموذج من الرابطة حتى يصل لحالته القصوى حيث $C_2 \rightarrow 1$
 $C_0 \rightarrow 0$ ففي هذه الحالة يتحول المدار الجزيئي (M.O) الرابط إلى مدار ذري $A.O\phi_a$
وتلتقط الذرة A إلكترون الرابطة وحدها. وفي هذه الحالة تختفي كثافة التغطية
الإلكترونية للرابطة التساهمية، ويظهر بدلا عنها أيونان عليهما سحابتان مشحونتان
بشحنات متضادة. يتضح مما سبق أن هناك تدرجا واضحا بين نوعي الرابطتين
التساهمية والأيونية. يمكننا معرفة النسبة المثوية للصفة الأيونية للرابطة:

١ - من اختلاف ثوابت المدارات الجزيئية M.O.

٢ - من مدار الرابطة غير المتناظر.

والخلاصة أنه توجد الروابط ذات الإلكترونين عندما تُشغَل المدارات الذرية A.O
للذرات المختلفة بالإلكترون واحد، مما يؤدي إلى تغطية إلكترونية بالإلكترونين. تكون هذه
الروابط قوية كلما كانت التغطية كبيرة إذ لا أهمية من تداخل مدارات ذرية A.O
مشغولة بالإلكترونين أو مدارات ذرية لا يحصل فيها تغطية كافية. نشاهد في الحالة
القصوى حيث $C_2 \rightarrow 0$ و $C_0 \rightarrow 1$ أن المدارات الجزيئية الرابطة تنقلص وتنزاح نحو الذرة
الأكثر كهربائية سالبة، وتأخذ شكل المدار الذري لهذه الذرة، ينطبق هذا المبدأ (كما
سنرى لاحقا) مع بعض التعديلات البسيطة على الجزيئات المتعددة الذرات وفي
البلورات. كما سنعود لتوضيح ما ذكرناه في هذه العجالة عندما سنبحث الروابط بأنواعها
بشكل مفصل. وهكذا نرى وجود أنواع مختلفة من الروابط وهي على الترتيب:

١ - الرابطة الأيونية.

٢ - الرابطة التساهمية.

٣ - الرابطة المعدنية.

٤ - روابط فاندر فالس ورابطة الجسور الهيدروجينية.

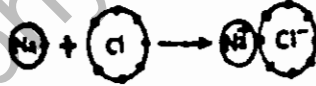
(٢، ٢) الرابطة الأيونية

تشمل دراسة الرابطة الأيونية الموضوعات التالية:

- النموذج الأول للرابطة الأيونية (فرضية كوسل).
- النموذج الشائع للرابطة الأيونية.
- الحسابات النظرية لطاقة شبكة كلوريد الصوديوم NaCl وتعميمها.
- القيمة التجريبية لطاقة شبكة بلورة ما (دورة بورن - هابر).
- أنصاف أقطار الأيونات.

(١، ٢، ٢) النموذج الأول للرابطة الأيونية (فرضية كوسل)^(٦)

كان كوسل عام ١٩١٦م أول من أشار إلى سعي الذرات لتكون بنيتها كبنية الغاز النادر الذي يسبقها أو يليها عن طريق فقد بعض الإلكترونات أو اكتسابها. فذرة الكلور مثلا يتقصها إلكترون واحد لتكون بنيتها كبنية الغاز النادر (الأرجون Ar)، إذ تستطيع أن تأخذ هذا الإلكترون من ذرة الصوديوم Na التي لا تحوي إلا إلكترونًا واحدًا في مدارها الخارجي، فتصبح بذلك بنية الكلور كبنية الأرجون Ar وبنية صوديوم كبنية النيون كما يوضحه شكل (٢،٥).



الشكل رقم (٢،٥). بنية كلوريد الصوديوم.

كلا الأيونين المتشكلين يجذبان بعضهما إلى بعض كهربائياً. وهذا التجاذب بين الشحنات المتخالفة يشكل الرابطة الأيونية. أدت فرضية كوسل إلى تصنيف العناصر إلى عناصر ذات كهربائية سالبة (لا فلزات)، وهي عناصر تسعى لاكتساب الإلكترونات وعناصر ذات كهربائية موجبة (فلزات)، وهي عناصر تسعى لفقد الإلكترونات. كما فسرت نظرية كوسل مفهوم التكافؤ بأنه العدد من الإلكترونات الذي تفقده ذرة ذات

كهربائية موجبة أو العدد من الإلكترونات الذي تكتسبه ذرة ذات كهربائية سالبة. لقد استطاعت هذه النظرية أن تفسر لنا عمليا خاصية التوصيل الكهربائي للعديد من المركبات كملح كلوريد الصوديوم (NaCl) عند انصهاره أو ذوبانه في المحلول. لكن البرهان في ذلك الوقت لم يكن كافيا ليؤكد وجود الأيونات Na^+ و Cl^- في بلورة كلوريد الصوديوم. أما الآن فإن دراسة العديد من بلورات المركبات ك: NaF و NaCl و CsF بأشعة x أظهرت بما لا يدع مجالاً للشك وجود مثل هذه الأيونات وهو ما يؤكد نظرية كوسل ويدعمها. مع ذلك لا يمكننا تعميم هذه النظرية بشكل مطلق فالعناصر البعيدة عن الغاز النادر كالكص ٢ دير (Sn) والرصاص (Pb) والبيزموث (Bi) والأنتيمون (Sb) إلخ والتي تعتبر من المعادن ستفقد العديد من الإلكترونات كي تصل لبنية الغاز النادر. فالبنية الإلكترونية للرصاص مثلا $Pb=[Xe]4f^{14}5d^{10}6s^26p^2$ تتطلب فقد العديد من الإلكترونات لتصل لبنية الغاز النادر. في حين تكون درجة أكسدة الرصاص في أغلب مركباته ٢ + كما في PbS، $PbCl_2$. تمثل درجة الأكسدة هذه خسارة إلكترونين P فيتشكل بذلك الأيون Pb^{2+} الذي له البنية التالية: $Pb^{2+}=[Xe]4f^{14}5d^{10}6s^2$ وهو أيون ثابت يشبه ثبات الغاز النادر.

يتضح مما سبق أن بنية الغاز النادر ليست بالضرورة الحالة المثالية التي تسعى إليها الأيونات دائما، وهذا ما تؤكد مركبات العناصر الانتقالية، إذ تظهر هذه المركبات خطأ نظرية كوسل التي تربط استقرار الأيونات وثباتها بالوصول لبنية الغاز النادر. ومع ذلك فإن نظرية كوسل قدمت لنا نموذجا فسرت من خلاله ثبات المركبات الأيونية.

(٢، ٢، ٢) نموذج الرابطة الأيونية الشائع

يجب علينا عند دراسة هذا النوع من الروابط (الرابطة الأيونية) إيجاد النموذج المثالي الذي يفسر لنا مكونات المركبات الأيونية المكونة من مجموعة من الأيونات وثباتها. كما يفترض أن يفسر هذا النموذج -كبقية النماذج العلمية- جميع المعطيات

العلمية التي حصلنا عليها باعتماد هذا النوع من الروابط. وكبداية لهذه الدراسة نفرض أن الذرات المكونة للمركبات الأيونية متآينة وأن طاقة الرابطة الأيونية ناتجة عن التأثير الكهربائي الساكن المتبادل بين الأيونات، وأن مقدار الطاقة التي يمكن حسابها نظريا يجب أن تتوافق مع ما نحصل عليه عمليا.

نحن نعلم أن الطاقة الكامنة أو الطاقة الكهربائية U_{coul} لشحنة q تبعد مسافة r عن شحنة أخرى q يساوي:

$$(٢,٥) \quad U_{\text{coul}} = k \frac{q^+ \cdot q^-}{r}$$

نفرض وجود أيونين لهما شحنتان $+e$, $-e$. يبعدان بعضهما عن بعض كثيرا (في اللانهاية)، في هذه الحالة تكون بينهما طاقة كهربائية معدومة (طاقة كولومبية):

$$(٢,٦) \quad U_{\text{coul}} = -\frac{e^2}{r} (\text{C.G.S})$$

حيث C.G.S: سم / جم / ث

تبين المعادلة تناقص الطاقة الكهربائية للأيونين عند اقترابهما بعضهما من بعض وتزايدها بالقيمة المطلقة، لأن الطاقة الكهربائية تكون معدومة في البداية، وعند اقتراب الأيونين بعضهما من بعض تصبح سالبة. يشكل تناقص الطاقة مبدأ الرابطة بين الأيونات، نعبر عن هذا النوع من الروابط (الرابطة الأيونية) والذي يصاحب بانخفاض في الطاقة عند تشكل الرابطة بالعلاقة التالية: $U_{\text{coul}} = -\frac{e^2}{r} (\text{C.G.S})$.

تبين هذه العلاقة أن طاقة الرابطة الأيونية تكون كبيرة كلما اقتربت الأيونات بعضها من بعض، وكانت شحنتها الكهربائية مرتفعة. لكن اقتراب الأيونات بعضها من بعض يقف عند حد معين لا يتجاوزه بسبب تنافر السحب الإلكترونية التابعة للأيونات بشدة أثناء هذا الاقتراب. وتكون لها شحنة كلية ذات إشارة سالبة وطاقة تنافر U_{rep} تزداد بشدة عندما تتناقص المسافة (r) الفاصلة بين الأيونات ووفق علاقة بورن تتناسب طاقة التنافر تناسباً عكسياً مع r مرفوعة لقوة مقدارها n أي:

(٢,٧)

$$U_{rep.} = \frac{B}{r^n}$$

تعبر $U_{coul.}$ عن قوة التجاذب الكهربائي الساكن (القوة الكولومبية).

U_{rep} عن طاقة التنافر بين الأيونات.

B عن طبيعة الأيونات ويدعى ثابت التنافر.

r عن المسافة الفاصلة بين الأيونات.

n عن طبيعة الأيونات ويدعى أس بورن.

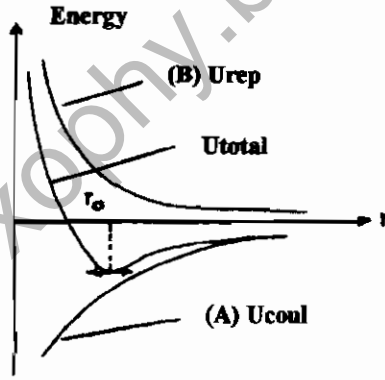
نستنتج مما سبق أن اقتراب أيونين بعضهما من بعض لهما شحنتان مختلفتان يخضعان لنوعين من القوى :

١ - قوة تجاذب كهربائي ساكن (قوة كولومبية)

٢ - قوة تنافر بورن

يوضح شكل (٢,٦) تغيرات طاقة التجاذب الكهربائي U_{coul} (المنحنى A) وطاقة

تنافر بورن $U_{rep.}$ (المنحنى B) عند تغير المسافة (r) الفاصلة بين الأيونين.



الشكل رقم (٢,٦). مقدار تزايد الطاقة أو تناقصها وفق المسافة بين الأيونين.

تكون لطاقة التجاذب الكهربائي لأيونين مختلفي الشحنة قيمة سالبة في حين

تكون طاقة تنافر بورن موجبة مهما كانت شحنة الأيونين، لأنها تعبر عن تنافر السحب

الإلكترونية التي تعطي عملا خارجيا، مما يؤدي لزيادة طاقة الأيونين، وتكون الطاقة الكلية U_T للأيونين مساوية لمجموع طاقة التجاذب الكهربائي وطاقة تنافر بورن بالشكل:

$$(٢,٨) \quad U_T = U_{\text{coul}} + U_{\text{rep}}$$

وبجمع قيم الطاقة تلك لكل قيمة من قيم r نحصل على منحني الطاقة الكلية U_T للأيونين بدلالة المسافة الفاصلة بين الأيونين r ، كما يتضح من الشكل (٢,٦) أن الطاقة الكلية تكون لها قيمة دنيا عندما تكون المسافة الفاصلة بين الأيونين r_0 وبالتالي يكون ثبات الرابطة التي تجمع بين الأيونين أعظما، ندعو هذه المسافة r_0 الفاصلة بين الأيونين مسافة التوازن (نعبر عن طاقة الرابطة الأيونية التي تجمع أيونين ما) بالعلاقة التالية:

$$(٢,٩) \quad U_T = -\frac{e^2}{r_0} + \left(\frac{B}{r^n}\right)r=r_0$$

تعبّر U_T عن طاقة الرابطة الأيونية بين الأيونين.

e عن شحنة الإلكترون.

r_0 عن المسافة الفاصلة بين الأيونين عند التوازن.

B عن ثابت التنافر الذي يتعلق بطبيعة الأيونات.

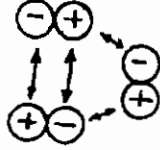
n عن أس بورن ويتعلق بطبيعة الأيونات.

يمكن حساب طاقة الرابطة بين الأيونين بالاعتماد على العلاقة السابقة إذا علمنا قيمة الحدين B و n . لا يمكننا مقارنة القيمة النظرية بالقيمة العملية إلا بعد أن نأخذ بعين الاعتبار عوامل أخرى قد تؤثر بشكل أو بآخر في الرابطة الأيونية. لقد قلنا حتى الآن إن وجود الرابطة الأيونية يرتبط مباشرة بالقيمة الدنيا للطاقة الكلية U_T التي نتوصل إليها، فهل تكفي معرفة القيمة الدنيا للطاقة الكلية U_T لأيونين لهما شحنتان مختلفتان يبعدان بعضهما عن بعض مسافة r_0 ؟

ليكن لدينا مركب كيميائي أيوني اتحدت فيه الأيونات ثنائيا لتكون جزيئات

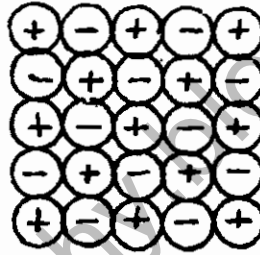
أيونية مستقلة بعضها عن بعض، فإذا أردنا حساب طاقة الرابطة في هذه الجزيئات نعد

لتطبيق العلاقة (٢,٩)، ولكننا لا نستطيع أن نمنع تلك الجزيئات الأيونية المتكونة من التجاذب أو التنافر فيما بينها عندما تقترب بعضها من بعض (شكل رقم ٢,٧).



الشكل رقم (٢, ٧). قوى التجاذب بين الأيونات.

توحي لنا الملاحظة السابقة (الشكل ٢,٧) ضرورة أن تترتب الأيونات السالبة والموجبة للمركب الأيوني في مستوى على شكل متناوب وفق الترتيب الذي يوضحه شكل (٢,٨).



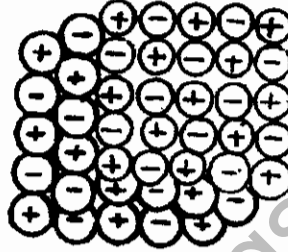
الشكل رقم (٢, ٨). ترتيب الأيونات الموجبة والسالبة.

إذ يحاط كل أيون موجب بأربعة أيونات سالبة مما يزيد من قوة تجاذبه مع الأيونات السالبة، لكن هذا الأيون الموجب محاط أيضا بأربعة أيونات موجبة أخرى قريبة منه مما يشكل قوى تنافر جديدة. كما يمكننا التنبؤ بقوى تجاذب وتنافر أخرى بعيدة وهلم جرا.

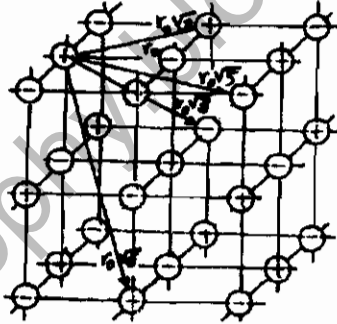
أما إذا كان ترتيب الأيونات السالبة والموجبة تضديبا ذا ثلاثة أبعاد، فإن الأيونات ستترتب بطريقة تؤمن التوازن الكهربائي فيما بينها، وتكون قيمة

طاقة الرابطة متناسبة مع نظام التنضد الذي ستبعه الأيونات بعد الأخذ بعين الاعتبار التجاذب والتنافر الكهربائي وكذلك تنافر بورن.

يبين الشكل (٢, ٩) تنضد الأيونات ذات الأبعاد الثلاثة، يدعى هذا النظام الشبكة البلورية أو بالأحرى البلورة الأيونية، كما تدعى الطاقة الرابطة بين الأيونات في هذه الشبكة طاقة شبكة البلورة. وسنورد طريقة لحساب طاقة شبكة بلورة ملح الطعام NaCl كمثال عليها.



الشكل رقم (٢, ٩). الشبكة البلورية في الثلاثة أبعاد.



الشكل رقم (٢, ١٠). شبكة بلورة ملح الطعام NaCl.

(٢, ٢, ٣) الحساب النظري لطاقة شبكة بلورة كلوريد الصوديوم NaCl وتعميمها

لحساب طاقة شبكة بلورة كلوريد الصوديوم يجب علينا حساب مقدار الحدين

التاليين:

١ - حد التأثير الكهربائي بين الأيونات.

٢ - حد تنافر بورن.

(١, ٢, ٣, ٢) حساب مقدار حد التأثير الكهربائي بين الأيونات

لقد كان حساب مقدار التأثير الكهربائي بسيطاً في حالة أيونين متجاورين فقط. إلا أن حالة البلورة كبلورة ملح كلوريد الصوديوم (NaCl) تحوي العديد من الأيونات فإن كل أيون تحيطه عدة أيونات. فإذا فرضنا أن المسافة الفاصلة (r) بين أيوني كلوريد (Cl⁻) وصوديوم (Na⁺) هي r₀ في بلورة كلوريد الصوديوم وبعد الأخذ بعين الاعتبار الأشكال الهندسية التي تأخذها هذه البلورة نجد أن أيون الصوديوم Na⁺ محاط بـ:

- ١ - ٦ أيونات كلوريد Cl⁻ متمركزة على بعد r₀
- ٢ - ١٢ أيون صوديوم Na⁺ متمركزة على بعد r₀√2
- ٣ - ٨ أيونات كلوريد Cl⁻ متمركزة على بعد r₀√3
- ٤ - ٢٤ أيون كلوريد Cl⁻ متمركزة على بعد r₀√5
- ٥ - ٢٤ أيون صوديوم Na⁺ متمركزة على بعد r₀√6
- ٦ - ٦ أيونات صوديوم Na⁺ متمركزة على بعد 2r₀
- ٧ - ١٢ أيون صوديوم Na⁺ متمركزة على بعد 2r₀√6
- ٨ - ٨ أيونات صوديوم Na⁺ متمركزة على بعد 2r₀√3

فتكون طاقة التجاذب الكهربائي مساوية لـ:

$$(٢, ١٠) \quad U_{\text{coul}} = \frac{6e^2}{r_0} + \frac{12e^2}{r_0\sqrt{2}} + \frac{8e^2}{r_0\sqrt{3}} + \frac{24e^2}{r_0\sqrt{5}} + \frac{24e^2}{r_0\sqrt{6}} + \dots + \frac{6e^2}{2r_0} + \frac{12e^2}{2r_0\sqrt{2}} + \frac{8e^2}{2r_0\sqrt{3}} + \dots$$

أو

$$(٢, ١١) \quad U_{\text{coul}} = \frac{e^2}{r_0} \left(6 - \frac{12}{\sqrt{2}} + \frac{8}{\sqrt{3}} + \frac{24}{\sqrt{5}} - \frac{24}{\sqrt{6}} + \dots - \frac{6}{2} + \frac{12}{2\sqrt{2}} - \frac{8}{2\sqrt{3}} + \dots \right)$$

وبإجراء عملية حساب بسيطة للمحدود الموجودة بين القوسين نحصل على القيمة ١,٧٤٧٥٥٨ تدعى هذه القيمة ثابت مادولينج، ويرمز له بالحرف M. ويتعويض الثابت M في العلاقة السابقة نحصل على العلاقة التالية:

(٢, ١٢)

$$U_{\text{cool}} = \frac{Me^2}{r_0} (\text{C.G.S})$$

يتضح من المعادلة السابقة أن قيمة ثابت مادولينج لبلورة كلوريد الصوديوم NaCl يتعلق بالشكل الهندسي للبلورة NaCl، وأن قيمة هذا الثابت تختلف باختلاف الأشكال الهندسية للبلورات، وإليك بعض قيم ثابت مادولينج لمختلف الأشكال الهندسية للبلورات المعروفة (جدول رقم ١, ٢).

الجدول رقم (١, ٢). بعض قيم ثابت مادولينج لمختلف الأشكال الهندسية للبلورات المعروفة.

البنية البلورية	ثابت مادولينج $M^{(٥)}$	علاقة الطاقة الكهربائية U_{cool}
كلوريد الصوديوم (NaCl)	١,٧٤٥٥٨	$-Me^2/r_0$
كلوريد السيزيوم (CsCl)	١,٧٦٢٦٧٠	$-Me^2/r_0$
البلند (ZnS)	١,٦٣٨٠٦	$-M(2e)^2/r_0$
الوارتزيت (ZnS)	١,٦٤١	$-M(2e)^2/r_0$
فلوريد الكالسيوم (CaF ₂)	٥,٠٣٨٧٨	$-Me^2/r_0$
الروتيل (TiO ₂)	٤,٨١٦	$-M(2e)^2/r_0$
الكوارتز β (SiO ₂)	٤,٤٣٩٤	$-M(2e)^2/r_0$
الكورندوم α (Al ₂ O ₃)	٢٥,٠٣١٢	$-Me^2/r_0$

لم نشر في الجدول إلى مقدار (+e أو -e) التي تحملها الأيونات مع العلم أن ثابت مادولينج يتعلق بمقدار شحنة الأيونات المكونة للمركب الأيوني. يشير العمود الأول في الجدول إلى أن قيم M الموضحة أعلاه اعتمدت الشحنة الأعلى عاملاً مشتركاً أكبر بين الأيونين فمثلاً في الكورندوم Al₂O₃ (الأيون Al³⁺ والأيون O²⁻) نجد أن شحنات الأيونات المكونة له هي ٣+ للألومنيوم و ٢- للأكسجين. وعليه يكون العامل المشترك الأكبر بين الشحنتين هو الواحد.

(٢, ٢, ٣, ٢) حساب مقدار حد تناافر بورن

لقد مرت بنا علاقة طاقة تناافر بورن وهي:

$$(٢, ١٣) \quad U_{rep} = \left(\frac{B}{r^n} \right) r = r_0$$

ولتحديد قيمة المعامل B و n نقول إن الطاقة الكلية U_T تمر بقيمة دنيا من أجل $r = r_0$ أي أن المشتق ينعدم في تلك النقطة. وكما مر سابقا فإن الطاقة الكلية تساوي:

$$(٢, ١٤) \quad U_T = -\frac{Me^2}{r} + \frac{B}{r^n}$$

وياشتقاق هذه العلاقة نحصل على:

$$(٢, ١٥) \quad \frac{dU_T}{dr} = Me^2 r^{-2} - nBr^{-(n+1)}$$

وعندما تكون المسافة الفاصلة بين الأيونين $r = r_0$ ينعدم المشتق السابق

وتصبح العلاقة السابقة كما يلي:

$$(٢, ١٦) \quad Me^2 r_0^{-2} = nBr_0^{-(n+1)}$$

$$B = \frac{Me^2}{n} r_0^{n-1} \quad \text{وتكون B مساوية لـ:}$$

وبتعويض قيمة B التي حصلنا عليها في العلاقة رقم (٢,٧) التي مرت بنا سابقا نحصل على:

$$(٢, ١٧) \quad U_{rep} = \frac{Me^2}{nr_0}$$

تعبر U_{rep} عن تنافر الأيونات.

M عن ثابت مادولينج.

e عن شحنة الإلكترون.

n عن أس بورن.

r_0 عن مسافة التوازن بين الأيونات.

ولتحديد قيمة n يجب العودة إلى قياسات قابلية الانضغاط للبلورات الأيونية،

عندها يتضح لنا بسهولة أن طاقة التنافر بين الأيونات لا يظهر إلا عندما تقترب سحب

الأيونات بعضها من بعض وهو السبب الرئيسي تقريبا لعدم الانضغاط الكلي للبلورات

الأيونية فالعلاقة (٢، ١٧) تبين لنا طاقة التنافر وعليه فإن عدم قابلية الانضغاط للبلورات الأيونية يتعلق بـ n وسنورد بعضاً من قيم n التجريبية (أس بورن).

- أيونات لها بنية الهيليوم تكون فيها قيمة $5 = n$

- أيونات لها بنية النيون تكون فيها قيمة $7 = n$

- أيونات لها بنية الأرجون تكون فيها قيمة $9 = n$

- أيونات لها بنية الكريبتون تكون فيها قيمة $10 = n$

- أيونات لها بنية الزينون تكون فيها قيمة $12 = n$

تتفق هذه القيم وحالات NaF ، KCl التي تتكون من أيونين لهما بنية الغاز النادر نفسه، أما بالنسبة لبلورات KF ، NaCl فإن أيوناتها ليس لها بنية الغاز النادر. وبناء على ذلك فإن n تأخذ قيمة أخرى خاصة بكل حالة. بناء على ما سبق فإن العلاقة النهائية لطاقة الشبكة البلورية بعد جمع حد التأثير الكهربائي إلى حد تنافر بورن تصيح بالشكل :

$$U = -\frac{Mc^2}{r_0} + \frac{Mc^2}{nr_0} \quad (\text{C.G.S}) \quad (2, 18)$$

أو

$$U = -\frac{Mc^2}{r_0} \left(1 - \frac{1}{n}\right) \quad (\text{C.G.S}) \quad (2, 19)$$

نشير هنا إلى أن طاقة الشبكة البلورية U تعبر عن الطاقة المتحررة عند تشكل البلورة لدى اقتراب الأيونات من اللانهاية حتى المسافة $r = r_0$. وهذه النتيجة هي في الواقع نتيجة نظرية وعلينا مقارنتها بقيمة طاقة تشكل البلورات التجريبية.

مثال

احسب طاقة الشبكة البلورية لبلورة ملح كلوريد الصوديوم NaCl إذا كانت :

$$M = 1,75 \text{ و } r_0 = 2,81 \text{ \AA} \text{ (أنجستروم) و } n = 9$$

$$\text{و } e = 1,6 \times 10^{-19} \text{ esu (CGS)}$$

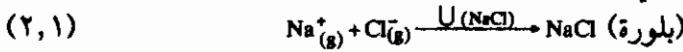
$$U = \frac{1,75 (1,6 \times 10^{-19})^2 \left(1 - \frac{1}{9}\right)}{2,81 \times 10^{-8}} =$$

$$U = 1,28 \times 10^{-11} \text{ ارج/رابطة.}$$

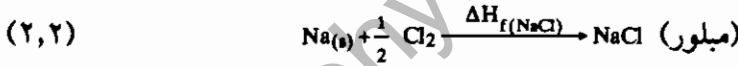
$$U = 183,3 \text{ كيلو سعر/جزيء جرامي من الروابط.}$$

(٢, ٢, ٤) القيمة التجريبية لطاقة شبكة البلورة (دورة بورن - هابر)

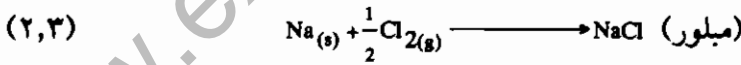
من المفيد معرفة طاقة الشبكة البلورية التجريبية أي معرفة الطاقة المتحررة عند تشكل بلورة ما بدءاً من أيوناتها المكونة لها. فبلورة كلوريد الصوديوم مثلاً لها طاقة شبكة $U_{(NaCl)}$ وهي طاقة متحررة من التفاعل:



ومن المستحيل تقريباً حساب طاقة الشبكة البلورية لهذا التفاعل على هذا النحو، لأن هذا الحساب يتطلب حصولنا على أيونات صوديوم Na^+ وأيونات كلوريد Cl^- بالحالة الحرة. فمركب كلوريد الصوديوم $NaCl$ المبلور يحضر عادة من معدن الصوديوم الصلب $Na_{(s)}$ وغاز الكلور الثنائي الذرة $Cl_{2(g)}$ والطاقة المتحررة أثناء تحضير $NaCl$ أي التغير في المحتوى الحراري (انتالية) لتشكيل $NaCl$ المبلور نشير لها بـ $\Delta H_{f(NaCl)}$ كما هو مبين بالمعادلة التالية:



من السهل علينا قياس قيمة $\Delta H_{f(NaCl)}$ عن قياس قيمة $U_{(NaCl)}$ ، ولمعرفة قيم $U_{(NaCl)}$ فقد فرض بورن - هابر أن التفاعل:



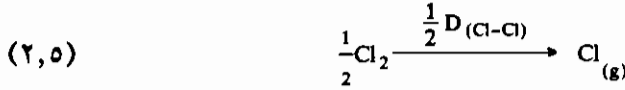
يتم على مراحل:

١ - تسامي معدن الصوديوم Na^0



حيث $\Delta H_{\text{sub}(\text{Na})}$ تعبر عن التغير في المحتوى الحراري (انتالبية) لتسامي معدن الصوديوم الصلب (أي الطاقة اللازمة لتسامي معدن الصوديوم) وتساوي ٢٦ كيلو سعر/ جزيء جرامي.

٢ - فك رابطة Cl - Cl



حيث $D_{(\text{Cl}-\text{Cl})}$ تعبر عن طاقة فك الرابطة Cl-Cl أي الطاقة اللازمة لتفكيك الجزيء Cl_2 وهي تساوي ٢٨ كيلو سعر/ نصف جزيء جرامي.

٣ - تأين معدن الصوديوم الغازي:



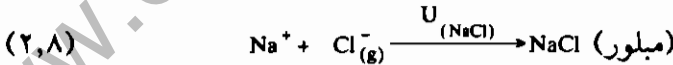
حيث $\ell_{(\text{Na})}$ تعبر عن طاقة تأين معدن الصوديوم الغازي وهي تساوي ١١٨,٥ كيلو سعر/ جزيء جرامي.

٤ - تشكل أيون الكلوريد Cl^-



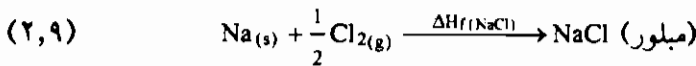
حيث $A_{(\text{Cl})}$ تعبر عن القابلية الإلكترونية (الميل الإلكتروني) لذرة الكلور وتساوي ٨٥,٨- كيلو سعر/ جزيء جرامي.

٥ - تشكل بلورة كلوريد الصوديوم NaCl:



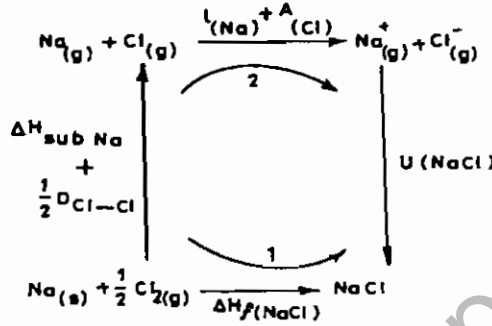
حيث $U_{(\text{NaCl})}$ تعبر عن طاقة الشبكة البلورية لكلوريد الصوديوم NaCl.

وبجمع المراحل الخمس السابقة نحصل على التفاعل الكلي التالي:



حيث $\Delta H_{f(\text{NaCl})}$ تعبر عن التغير في المحتوى الحراري (أنتالبية) لتشكل NaCl البلورية، وتساوي -٩٨,٢ كيلو سعر/جزيء جرامي.

يمكننا توضيح مراحل التحولات السابقة في الشكل رقم (٢, ١١).

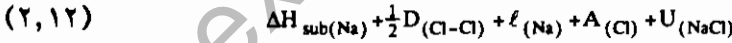


الشكل رقم (٢, ١١). مراحل دائرة بورن - هابر.

تدعى هذه الدورة دورة بورن- هابر، ونلاحظ فيها وجود طريقين محتملين للوصول من الحالة الأولية:



إلى الحالة النهائية (ملور) NaCl فحرارة التفاعل اللازمة لاجتياز الطريق الأول هي $\Delta H_{f(\text{NaCl})}$ ومجموع الطاقات اللازمة لاجتياز الطريق الثاني هي:



وبتعويض كل حد بما يساويه من الطاقة نحصل على:

$$-98,2 = 26,0 + 24,0 + 118,0 + 85,8 - U_{(\text{NaCl})}$$

$$-185,9 = U_{(\text{NaCl})} \text{ كيلو سعر/جزيء جرامي.}$$

ومن النتيجة نرى أن القيمة النظرية لطاقة الشبكة البلورية لمركب كلوريد

الصوديوم (NaCl) المساوية لـ -١٨٣,٣ كيلو سعر/جزيء جرامي تدعم القيمة التجريبية التي تساوي -١٨٥,٩ كيلو سعر/جزيء جرامي وتؤكددها.

فلو عالجنا العديد من المركبات الأيونية بالطريقة السابقة نفسها لوجدنا أن مجموعة النتائج التجريبية تتفق مع النتائج النظرية، وبرهاننا على ذلك الجدول (٢،٢).

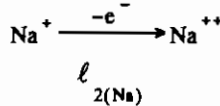
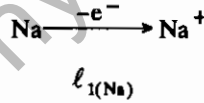
الجدول رقم (٢،٢). القيم المحسوبة والنظرية لطاقة الشبكة البلورية لبعض المركبات الأيونية.

المركب الأيوني	القيمة النظرية	القيمة المحسوبة وفق دورة بورن - هابر
LiF	٢٤٨ -	٢٤٨ -
LiCl	٢٠٠ -	٢٠٥ -
LiBr	١٩٠ -	١٩٥ -
LiI	١٧٦ -	١٨١ -
NaF	٢١٥ -	٢١٩ -
NaCl	١٨٣ -	١٨٦ -
NaBr	١٧٥ -	١٧٩ -
NaI	١٦٤ -	١٦٧ -
KF	١٩٣ -	١٩٥ -
KCl	١٦٤ -	١٧٠ -
KBr	١٥٨ -	١٦٤ -
KI	١٥٠ -	١٥٤ -
RbF	١٨٥ -	١٨٥ -
RbCl	١٥٤ -	١٢٦ -
RbBr	١٤٩ -	١٥٧ -
RbI	١٤٢ -	١٤٨ -

والخلاصة فإننا نقبل النموذج المقترح للمركبات الأيونية لكوسل.

إن سبب ثبات مركب كلوريد الصوديوم هو تحرر كميات متتابة من الطاقة عند تشكل شبكته البلورية بدءاً من الأيونات Na^+ و Cl^- ، وليس بسبب بنيات الأيونات الإلكترونية لـ: Na^+ و Cl^- (القليلة الثبات) التي تشكل تلقائياً، وفي الحقيقة فإن تشكل الأيونات Na^+ و Cl^- من ذراتها Na و Cl غير ممكن، لأنه يتطلب طاقة كبيرة مقدارها: $118,5 - 85,8 = 32,7$ كيلو سعر/جزيء جرامي. فإذا كانت الشبكة البلورية لمركب كلوريد الصوديوم ($NaCl$) من حيث الطاقة أكثر استقراراً من الخليط الغازي $Na(g) + Cl(g)$ فإن الطاقة اللازمة لتشكيل الأيونات Na^+ و Cl^- تكون أكبر من الطاقة المتحررة أثناء تشكل البلورة (الناتج التجاذب الكهربائي الموجود بين الأيونات). فالذي يساعد إذن على تشكل الرابطة الأيونية هو أن تكون الطاقة اللازمة لتشكيل الأيونات المكونة للمركب الأيوني أقل مما يمكن. فالمركب الأيوني ذو الصيغة $NaCl_2$ غير ثابت لأن تشكل أيون الصوديوم الثنائي (Na^{++}) يتطلب تقديم كمية كبيرة من الطاقة تساوي مجموع طاقة تأين مرحلتين:

(٢، ١٤)



أي $1208,5 = 1090 + 118,5 = \ell_{2(Na)} + \ell_{1(Na)}$ كيلو سعر/جزيء جرامي.

وهذه الكمية الكبيرة من الطاقة تؤكد عدم حدوث مثل هذا التأين لأن طاقة الشبكة البلورية المتحررة أثناء تشكل البلورة أقل بكثير من الطاقة اللازمة لتشكيل

الأيون Na^{+} . وبالمقابل لو قارنا بين المركبين $CaCl$ و $CaCl_2$ نجد أن $CaCl_2$ أكثر ثباتا من المركب الآخر فطاقة مرحلتي التأين للكالسيوم متقاربة نسبيا:

$$l_{2(Ca)} + l_{1(Ca)} = 141 + 273,5 = 414,5 \text{ كيلو سعر/جزء جرامي}$$

ومن ناحية أخرى نستطيع أن نستعيد ضعف طاقة القابلية الإلكترونية (الميل

الإلكتروني) العائدة لذرتي الكلور في المركب $CaCl_2$ التي تساوي: $2 \times 85,8 =$

$171,6$ كيلو سعر/جزء جرامي وتكون كمية الحرارة المستعادة عند تشكل $CaCl_2$

$414,5 - 171,6 = 242,9$ كيلو سعر/جزء جرامي. أما كمية الحرارة المستعادة

عند تشكل $CaCl$ فتساوي: $141 - 85,8 = 55,2$ كيلو سعر/جزء جرامي ويكون

الفرق الكائن في كميات الحرارة المستعادة عند تشكل المركبين: $242,9 - 55,2 =$

$187,7$ كيلو سعر/جزء جرامي عند تشكل المركب $CaCl_2$ عنه أثناء تشكل المركب

$CaCl$ وهذا يعني أن احتمال تشكل الأيونات Ca^{+} أكبر من تشكل الأيونات Ca^{++} .

(٥, ٢, ٢) أنصاف الأقطار الأيونية

(١, ٥, ٢, ٢) فرضية أنصاف الأقطار الأيونية

في العلاقة النظرية لطاقة الشبكة البلورية التي مرت بنا سابقا:

$$(2, 19) \quad U = -\frac{Me^2}{r_0} \left(1 - \frac{1}{n}\right)$$

كنا قد حددنا قيم العوامل M و n ولم يبق علينا إلا تحديد مقدار المسافة الكائنة بين

الأيونات r_0 وهي المسافة الفاصلة بين مراكز الأيونات (المسافة بين قوى الجذب

الكهربائي وقوى تنافر بورن عند التوازن). وقد أمكننا تحديد هذه المسافة بالاعتماد

على دراسة انحراف إشعاعات X للحالة الصلبة وفي جدول باولنج (٢, ٣) نجد قيم

أنصاف الأقطار لبعض العناصر بالاعتماد على دراسة انحراف أشعة X لدى مرورها

عبر الشبكة البلورية. ومن المفيد معرفة الطريقة التي نحصل بواسطتها على أطوال

الروابط في المركبات الأيونية بالاعتماد على نموذج الرابطة الأيونية.

جدول رقم (٣، ٤)، جدول تناوبى

				II	He	Li ⁺	Be ²⁺	B ³⁺	C ⁴⁺	N ⁵⁺	O ⁶⁺	F ⁷⁺	
.	.	.	.	٢,٠٨		٠,٦٠	٠,٣٦	٠,٢٠	٠,١٥	٠,١١	٠,٠٩	٠,٠٧	
				٢,٠٨		٠,٦٠	٠,٤٤	٠,٣٥	٠,٢٩	٠,٢٥	٠,٢٢	٠,١٩	أحادي الكاتيون
C ^{٤+}	N ^{٥+}	O ^{٦+}	F ^{٧+}		Ne	Na ⁺	Mg ²⁺	Al ³⁺	Si ⁴⁺	P ⁵⁺	S ⁶⁺	Cl ⁷⁺	
٢,٦٠	١,٧١	١,٤٠	١,٣٦			٠,٩٥	٠,٦٥	٠,٥٠	٠,٤١	٠,٣٤	٠,٢٩	٠,٢٦	أحادي الكاتيون
٤,١٤	٢,٤٧	١,٧٦	١,٣٦		Ar	٠,٩٥	٠,٨٢	٠,٧٢	٠,٦٥	٠,٥٩	٠,٥٣	٠,٤٩	أحادي الكاتيون
Si ^{٤+}	P ^{٥+}	S ^{٦+}	Cl ^{٧+}			K ⁺	Ca ²⁺	Sc ³⁺	Ti ⁴⁺	V ⁵⁺	Cr ⁶⁺	Mn ⁷⁺	
٢,٧١	٢,١٢	١,٨٤	١,٨١			١,٣٣	٠,٩٩	٠,٨١	٠,٦٨	٠,٥٩	٠,٥٢	٠,٤٦	
٢,٨٤	٢,٧٩	٢,١٩	١,٨١		١,٥٤	١,٣٣	١,١٨	١,٠٦	٠,٩٦	٠,٨٨	٠,٨١	٠,٧٥	أحادي الكاتيون
						Cu ⁺	Zn ²⁺	Ga ³⁺	Ce ⁴⁺	As ⁵⁺	Se ⁶⁺	Br ⁷⁺	
						٠,٩٦	٠,٧٤	٠,٦٢	٠,٥٣	٠,٤٧	٠,٤٢	٠,٣٩	
						٠,٩٦	٠,٨٨	٠,٨١	٠,٧٦	٠,٧١	٠,٦٦	٠,٦٢	أحادي الكاتيون
Ge ^{٤+}	As ^{٥+}	Se ^{٦+}	Br ^{٧+}		Kr	Rb ⁺	Sr ²⁺	Y ³⁺	Zr ⁴⁺	Nb ⁵⁺	Mo ⁶⁺		
٢,٧٢	٢,٢٢	١,٩٨	١,٩٥			١,٤٨	١,١٣	٠,٩٣	٠,٨٠	٠,٧٠	٠,٦٢		
٢,٧١	٢,٨٥	٢,٣٢	١,٩٥			١,٤٨	١,٣٢	١,٢٠	١,٠٩	١,٠٠	٠,٩٣		أحادي الكاتيون
						Ag ⁺	Cd ²⁺	In ³⁺	Sn ⁴⁺	Sb ⁵⁺	Te ⁶⁺	I ⁷⁺	
						١,٢٦	٠,٩٧	٠,٨١	٠,٧١		٠,٥٠		
						١,٢٦	١,١٤	١,٠٤	٠,٩٦		٠,٨٢	٠,٧٧	أحادي الكاتيون
Sn ^{٤+}	Sb ^{٥+}	Te ^{٦+}	I ^{٧+}		Xe	Cs ⁺	Ba ²⁺	La ³⁺	Ce ⁴⁺				
٢,٩٤	٢,٤٥	٢,٢٦	٢,١٦			١,٦٨	١,٣٥	١,١٥	١,٠١				
٢,٧٠	٢,٩٥	٢,٥٠	٢,١٦			١,٦٨	١,٥٣	١,٣٩	١,٢٧				أحادي الكاتيون
						Au ⁺	Hg ²⁺	Tl ³⁺	Pb ⁴⁺	Bi ⁵⁺			
						١,٣٧	١,١٠	٠,٩٥	٠,٨٤	٠,٧٤			
						١,٣٧	١,٢٥	١,١٥	١,٠٦	٠,٩٨			أحادي الكاتيون

(٢, ٢, ٥, ٢) قيم أنصاف الأقطار الأيونية حسب باولينج مقاسة بالأنجستروم $^{\circ}A$ (٨) رأينا سابقاً أن البلورة الأيونية لا يمكن ضغطها بسبب قوى التنافر بين الأيونات الناتج عن عدم تداخل السحب الإلكترونية ونية للأيونات المكونة للبلورة. وهذا يقودنا للفرضية التي تقول إن أيونات البلورة تصطف بعضها إلى بعض وكأنها كرات متماسة تماماً. ونتيجة لذلك فإن أبعاد البلورة تعتمد على هذا الترتيب داخل البلورة وعلى المسافة الفاصلة بين الأيونات عند التوازن الكهربائي بين الأيونات (r_0). فإذا قبلنا بتماس الأيونات فإن r_0 تساوي : $r_0 = r_+ + r_-$.
تعتبر r_+ و r_- عن أنصاف أقطار الأيونات الموجبة والسالبة بالشكل (٢, ١٢).



الشكل رقم (٢, ١٢). المسافة الفاصلة بين الأيونات.

ما يؤكد هذه الفرضية تجريبياً هو تحديد قيمة ثابتة لنصف قطر أيون ما يشترك في تكوين بلورات مختلفة. فإذا كان الأيون كرة ثابتة تماماً فيجب ألا يختلف نصف قطر كرة الأيون كثيراً إذا تعرض هذا الأيون لتأثير أيونات أخرى مختلفة الشحنة الكهربائية. والمثال التالي يبين لنا النتائج التجريبية بعد مقارنة أنصاف أقطار ما بين الأيونات لمختلف البلورات التي تحوي أيونا مشتركا:

$$^{\circ}A \ 2,81 = r_{(Cl^-)} + r_{(Na^+)} = r_0(NaCl) \quad (\text{أنجستروم})$$

$$^{\circ}A \ 3,14 = r_{(Cl^-)} + r_{(K^+)} = r_0(KCl)$$

$$^{\circ}A \ 0,33 = r_{(Na^+)} - r_{(K^+)} = r_0(NaCl) - r_0(KCl)$$

ونجد أيضاً:

$$^{\circ}A \ 0,50 = r_{(F^-)} - r_{(Cl^-)} = r_0(NaF) - r_0(NaCl) \quad (\text{جدول ٢, ٣})$$

تُظهر النتائج التجريبية السابقة أن اختلاف أنصاف الأقطار الأيونية لأيونين لا يتعلق بالبلورات التي يدخلان في تركيبها، وهذا يمثل برهاناً واضحاً على صحة الفرضية القائلة بثبات نصف قطر الأيون المشكل للبلورة.

(٣, ٢, ٥) تحديد أنصاف أقطار الأيونات

تمثل المسافة بين الأيونات (r_0) مجموع أنصاف أقطار الأيونات الموجبة والسالبة أي: $r_0 = r_+ + r_-$.

فإذا علمنا قيمة r_0 تجريبياً فيكفي معرفة نصف قطر أحد الأيونات حتى نحصل على قيمة نصف قطر الأيون الثاني بشرط أن يكون كلا الأيونين متماسين تماماً. وقد فرض باولينج طريقة لتقدير أنصاف أقطار الأيونات بالقول "إن نصف قطر أيون ما يتناسب عكساً مع مقدار شحنته". تبدو هذه الفرضية سهلة ومقبولة لأنه كلما زادت شحنة الأيون الموجبة كان أقل عدداً بالإلكترونات وكان نصف قطره أقل. يمكننا حساب شحنة الأيون الفعلية بطرح شحنة النواة من شحنة الإلكترونات التي يحملها الأيون ثم ضرب الناتج في عامل الحجب الإلكتروني (للمزيد من المعلومات يمكن الرجوع للمرجع: (The Nature of The Chemical Bond, Linus Pauling).⁽¹⁴⁾

مثال:

تساوي الشحنة النووية الفعلية لأيون الصوديوم Na^+ $6.48e$ ، ولأيون الفلور F^- $4.48e$ فتكون نسبة أنصاف الأقطار بعضها إلى بعض:

$$\frac{4.48e \cdot r_{(Na^+)}}{6.48e \cdot r_{(F^-)}}$$

وبما أن المسافة (r_0) بين الأيونين Na^+ و F^- تساوي 2.31 \AA (أنجستروم)، فإننا نكتب:

$$2.31 \text{ \AA} = r_{(F^-)} + r_{(Na^+)} = r_0$$

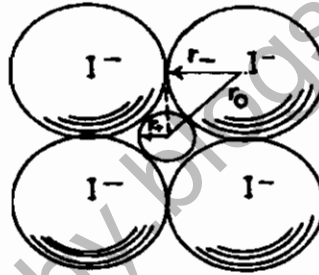
وبفرض $r_{(Na^+)} = s$ يكون $r_{(F^-)} = 2.31 - s$ وبالتعويض في العلاقة السابقة:

$$\frac{4.48e}{6.48e} = \frac{\text{س}}{2.31}$$

$$r_{(\text{Na}^+)} = A \cdot 0.95 = \text{س}$$

$$A \cdot 1.36 = 0.95 - 2.31 = r_{(\text{F}^-)}$$

وقد أوردنا في جدول ٢-٣ بعض قيم أنصاف أقطار الأيونات حسب طريقة باولنج. هناك طريقة أخرى لحساب قيم أنصاف أقطار بعض الأيونات في البلورات التي تتكون من أيونين لهما أنصاف أقطار مختلفة جدا، فهذه الطريقة يحدد الأيون ذو الحجم الأكبر المسافة بين الأيونات r_0 . ولناخذ حالة مركب يوديد الليثيوم (LiI) حيث يكون أيون اليوديد هو الأكبر. وكما هو معروف فإن بنية LiI تشبه بنية NaCl إذ توضع أيونات اليوديد I^- وأيونات الليثيوم (Li^+) في مستوى وفق الشكل (١٣، ٢).



الشكل رقم (١٣، ٢). ترتيب أيونات اليود حول أيون الليثيوم.

ففي هذه الحالة تكون المسافة بين الأيونات لا تساوي $r_0 + r_-$ لأن الأيونين ليسا متماسين تماما. وتكون هذه المسافة r_0 مساوية:

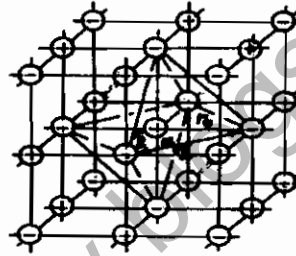
$$r_- = \frac{1}{2} r_0 \sqrt{2} \quad \text{أي أن} \quad r_- \sqrt{2} = r_0$$

وهكذا يمكننا أن نحصل على r_0 من قياس أنصاف أقطار الأيونات I^- بواسطة أشعة X، لأن أيونات I^- متماسة تماما وتحتصر بينها أيونات الليثيوم (Li^+) الصغيرة الحجم. تبلغ المسافة بين أيونات I^- $A \cdot 4.24$ وعليه يكون $r_{(\text{I}^-)} = A \cdot 2.12$.

تعتبر هذه الطريقة طريقة سهلة لتحديد المسافة بين الأيونات بشرط أن تكون الأيونات المكونة للبلورة متفاوتة في الحجم كثيراً.

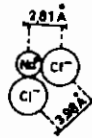
(٤, ٥, ٢, ٢) نتائج أبعاد الأيونات

يتأثر ترتيب الأيونات المشكلة للبلورة بحجم هذه الأيونات، ففي مركب كلوريد الصوديوم (NaCl) يحاط كل أيون من أيونات الصوديوم (Na^+) بستة أيونات كلوريد (Cl^-) مكوناً بذلك ثماني وجوه منتظماً نقول عندها إن للصوديوم في بلورة كلوريد الصوديوم تساندا سداسياً وكذلك للكلور، والشكل (٢, ١٤) يبين ذلك.



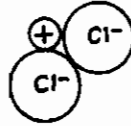
الشكل رقم (٢, ١٤). ترتيب ستة أيونات سالبة حول كل أيون موجب.

بما أن المسافة بين الأيونات (r_0) في بلورة NaCl تساوي 2.81 \AA تكون المسافة الفاصلة بين كل أيوني كلوريد (Cl) مساوية $r_0 \sqrt{2}$ أي 3.98 \AA . وبما أن نصف قطر أيون الكلوريد (Cl) يساوي 1.81 \AA تكون أيونات الكلوريد في مركب كلوريد الصوديوم متباعدة بعضها عن بعض وغير متماسة والشكل (٢, ١٥) يبين ذلك.



الشكل رقم (٢, ١٥). تباعد أيونات الكلوريد عن بعضها في كلوريد الصوديوم.

فإذا كان لدينا بلورة ما تتكون من أيونات كلوريد Cl^- إلى جانبها أيونات أصغر من أيونات الصوديوم Na^+ فإن أيونات الكلوريد ستقترب بعضها من بعض أكثر وتصبح شبكتها البلورية أكثر تراصاً عند تماس أيونات الكلوريد أي عندما $r_0 \sqrt{2} = r_- \times 2$ أو $\sqrt{2}(r_- + r_+) = r_- \times 2$ أي أن نسبة $\frac{r_+}{r_-} = 1 - \sqrt{2} = 0.414$ والشكل رقم (٢، ١٦) يبين ذلك.



الشكل رقم (٢، ١٦). تماس أيونات الكلوريد في حالة وجود أيون موجب صغير.

فإذا تضاءلت النسبة $\frac{r_+}{r_-}$ أي إذا تضاءل حجم الأيون الموجب مع بقاء حجم الأيون السالب على حاله فإن أيونات الكلوريد Cl^- لا تستطيع الاقتراب أكثر من الأيون الموجب إلا إذا تغير شكل الشبكة البلورية. فإذا أردنا أن تقترب الأيونات السالبة من الأيونات الموجبة أكثر فإنه يجب تقليل طاقة البلورة. وهذا لا يتم إلا إذا أحيط الأيون الموجب بأربعة أيونات سالبة عوضاً عن ستة في شبكة كلوريد الصوديوم. تعتبر هذه الملاحظة عامة وصحيحة وهي تؤيد القول بأن الأيونات تنتظم داخل الشبكة البلورية دون تزاخم أو حشر.

نستنتج مما قلناه عن الرابطة الأيونية إن العوامل التي تساعد على نشوء هذه الرابطة هي:

- ١ - ضعف طاقة تأين الذرة التي ستحمل الشحنة الموجبة.
- ٢ - قوة الميل الإلكتروني (القابلية الإلكترونية) بالقيمة المطلقة للذرة التي تحمل الشحنة السالبة.

٣ - الشحنة العالية للأيون الموجب والسالب.

فإذا كان العاملان الأوليان هما المسيطران فسوف تتحرر طاقة كبيرة عندما تترتب الأيونات لتبني شبكة البلورة.

يمكن للأيونات الموجبة والسالبة التي تشترك لتشكيل البلورة الأيونية أن تتكون من مجموعة من الذرات كالأيونات NO_3^- , SO_4^{2-} , NH_4^+ . ونشير هنا إلى أن نموذج الرابطة الأيونية الذي جئنا على ذكره لا يمثل إلا جزءا يسيرا من كم المركبات التي تعتبر من المركبات الأيونية وأن نموذج الرابطة الأيونية اعتمد التوازن الكهربائي أساسا ومبدأ، وهذا لا يصح في حالة الجزئيات المتماثلة ك: Cl_2 , N_2 , H_2 , O_2 .

كما يوجد العديد من المركبات كأكاسيد: النتروجين، والكبريت، والكلور، والكربون التي تتكون من ذرات ذات طاقة تأين عالية ومتقاربة تكون فيها الرابطة الأيونية بين الذرات مستحيلة. إن هذه الاعتبارات والملاحظات قادتنا للبحث عن نموذج آخر من الروابط الكيميائية التي تستطيع أن تفسر ما يتم في هذه المركبات لكي تجتمع ذراتها بعضها إلى بعض.

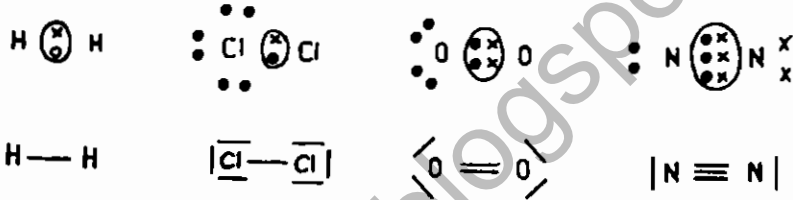
(٢، ٣) الرابطة التساهمية

تشمل دراسة الرابطة التساهمية الموضوعات التالية:

- ١ - النموذج الأول للرابطة التساهمية وفرضية لويس ولانجماير.
- ٢ - الصفات العامة للرابطة التساهمية.
- ٣ - أيون جزيء الهيدروجين H_2^+ .
- ٤ - جزيء الهيدروجين H_2 .
- ٥ - الطريقة التقريبية لبناء المدارات الجزيئية بالجمع الخطي للمدارات الذرية (MO-LCAO).
- ٦ - بنية بعض الجزئيات البسيطة.
- ٧ - نظرية تهجين المدارات الذرية.
- ٨ - مقارنة نتائج النظريات السابقة مع النتائج التجريبية.
- ٩ - ظاهرة الطنين.
- ١٠ - الصفات الأيونية الجزيئية لبعض الروابط التساهمية.

(١، ٣، ٢) النموذج الأول للرابطة التساهمية وفرضية لويس ولانجمير

اقترح كوسل في عام ١٩١٦م أول فرضية للرابطة الأيونية وفي الوقت نفسه وضع لويس ولانجمير فرضية أخرى لرابطة خاصة تتعلق بالجزيئات المتماثلة ك: Cl_2, N_2, H_2, O_2 . وفق فرضية لويس ولانجمير فإن الرابطة بين الذرات المتماثلة تنتج عن وضع إلكترون أو أكثر أو أزواج من الإلكترونات بشكل مشترك بين الذرات تقدمها كل ذرة من الذرات المكونة لهذه الرابطة وهذا هو الأساس الذي تقوم عليه الرابطة التساهمية. فالزوج الإلكتروني أو الأزواج الإلكترونية التي وضعت بشكل مشترك تخص كلا الذرتين على حد سواء. ونورد بعض الأمثلة على هذا النوع من الروابط، والتي نشير فيها فقط للإلكترونات الموجودة في المدارات الخارجية لكل ذرة.

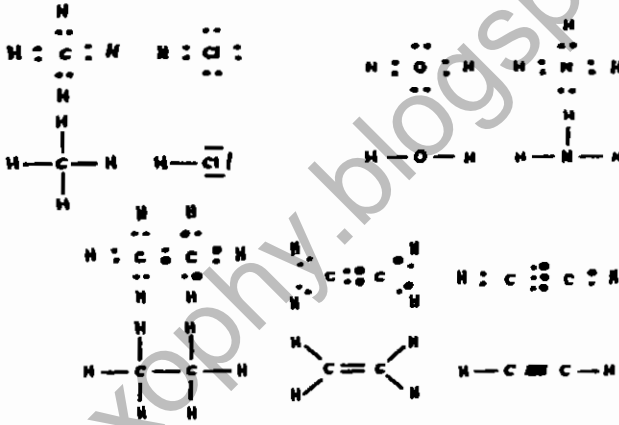


O تفر الأزواج الإلكترونية المشاركة

الشكل رقم (١٧، ٢). نماذج للروابط التساهمية.

فالرابطة التساهمية الأحادية تضع زوجا إلكترونيا واحدا مشتركا بين الذرتين والرابطة التساهمية الثنائية تضع زوجين من الإلكترونات بشكل مشترك بين الذرتين والرابطة التساهمية الثلاثية تضع ثلاثة أزواج من الإلكترونات بشكل مشترك بين الذرتين. نلاحظ من هذه الأمثلة أن كل ذرة تضع بشكل مشترك مع الذرة المجاورة لها إلكترونات أو عدة إلكترونات من إلكتروناتها الخارجية ليصبح عدد الإلكترونات الخارجية لكل ذرة ثمانية، فتأخذ بذلك الذرات شكلا إلكترونيا مستقرا مشابها لبنية الغاز النادر (العناصر الخاملة). أي أن الذرات تكمل مدارها الخارجي ليصبح شكله مشابها لشكل المدار الخارجي للغاز النادر الذي يأتي في الدورة نفسها.

إذن فنموذج الرابطة التساهمية يعتمد على وضع الإلكترونات بشكل مشترك بين الذرتين المشكلتين للرابطة التساهمية بعكس نموذج الرابطة الأيونية الذي يعتمد على انتقال الإلكترونات من ذرة إلى أخرى. بناءً على الفرضية التساهمية السابقة يمكن بناء العديد من الجزئيات إذ تسعى كل ذرة وفق هذه الفرضية لأن تحيط نفسها بثمانية إلكترونات خارجية لتصبح بنية طبقتها الخارجية مشابهة لبنية الطبقة الخارجية للغاز الخامل الذي يأتي في نفس الدورة في جدول التصنيف الدوري (تدعى هذه القاعدة قاعدة المثمان إلكترون أو قاعدة الثمانية) ويبين الشكل (١٨، ٢) بعض الجزئيات المعروفة التي يعتمد بناؤها على قاعدة المثمان إلكترون.



الشكل رقم (١٨، ٢). أمثلة لجزئيات تتبع قاعدة الثمانية.

يتبادر لنا بعض الأسئلة في هذا المجال منها: هل لهذه الفرضية ما يؤكدها ويدعمها تجريبياً؟ وهل هناك اختلاف حقيقي بين الرابطة الأحادية C-C والثنائية C=C والثلاثية C≡C؟ وهل الرابطة التي تم بناؤها على زوج إلكترون واحد أقوى أم الرابطة ذات زوجين إلكترونين أو ثلاثة أزواج إلكترونية؟ والجواب عن هذه التساؤلات يأتي

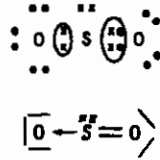
من مقدار الطاقة اللازمة لفك الرابطة الأحادية أو الثنائية أو الثلاثية بين ذرتين معطاة. فلو أخذنا حالة ذرة الكربون كحالة تجريبية لوجدنا أن النتيجة تتوافق توافقاً تاماً مع ما توكلده فرضية الرابطة التساهمية (جدول رقم ٤, ٢).

الجدول رقم (٤, ٢). قيم الطاقة اللازمة لفك الرابطة الأحادية والثنائية والثلاثية بين ذرتي كربون.

الرابطة	الطاقة المتوسطة الضرورية لتحطيم الرابطة
C - C	٨٣ كيلو سعر/جزيء جرامى من الروابط
C = C	١٤٣,٣ كيلو سعر/جزيء جرامى من الروابط
C ≡ C	١٩٩,٨ كيلو سعر/جزيء جرامى من الروابط

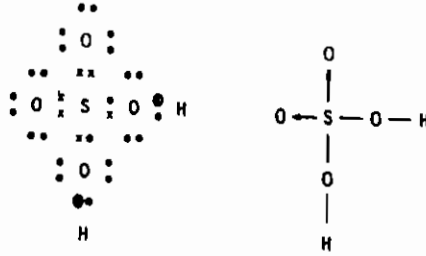
(١, ١, ٣, ٢) التساندد والرابطة التساندية

يتبين لنا من دراسة الجزيئات N_2O_5 , H_3PO_4 , SO_2 , HNO_3 , H_2SO_4 أن هناك اختلافاً طفيفاً لما رأيناه في نموذج الرابطة التساهمية مرده منشأ الزوج الإلكتروني المشكل للرابطة التساهمية النموذجية، والذي ينشأ من إحدى الذرتين فقط كما هو الحال في جزيء SO_2 .



الشكل رقم (٢, ١٩). مثال للرابطة التساندية حيث ينشأ الزوج الإلكتروني الرابط من ذرة الكبريت.

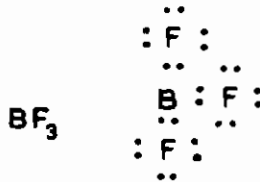
فإذا قدمت إحدى الذرات الزوج الإلكتروني المشكل للرابطة التساهمية سميت الرابطة الرابطة التساندية، وفي هذا النوع من الروابط نرى أن كل ذرة من الذرات تحوي ثمانية إلكترونات في الطبقة الخارجية، أي أن هذه الرابطة تقوم على أساس الثمن الإلكتروني أو القاعدة الثمانية، والشكل رقم (٢, ٢٠) يوضح ذلك لجزيء حمض الكبريتيك.



يشير السهم ← إلى الرابطة التساهمية الأيونية (التناسقية)

الشكل رقم (٢،٢٠). بنية جزيء حمض الكبريتيك.

وبهذا صار لدينا نموذج آخر للرابطة التساهمية الذي يساعد على توضيح بنية العديد من الجزيئات ويلقي الضوء على وجود حمض الكبريتيك ذي الصيغة H_2SO_4 وعدم وجود حمض الكبريتيك ذي الصيغة H_2SO_5 . إلا أن هناك العديد من الجوانب الغامضة الصعبة التفسير في فرضية الرابطة التساهمية منها وجود العديد من المركبات المعروفة الثابتة التي لا تخضع لقاعدة الثمّن الإلكتروني وهذا ما نراه في مركب فلوريد البورون BF_3 ، ومركبات الزينون XeF_6, XeF_2 التي لا تخضع لقاعدة الثمانية، بسبب وجود ثمانية إلكترونات في الطبقة الخارجية لذرة الزينون قبل اتحادها مع ذرة الفلور كما يتضح من شكل (٢،٢١). تفرض علينا هذه الاستثناءات معرفة بنية هذه المركبات بصورة أفضل والتعمق في الدراسة النظرية لنموذج الرابطة التساهمية.



الشكل رقم (٢،٢١). بنية ثلاث فلوريد البورون. ذرة البورون محاطة بستة إلكترونات فقط.

(٢, ٣, ٢) الصفات العامة للرابطة التساهمية

يعتمد مبدأ الرابطة التساهمية على مبدأ الرابطة الأيونية نفسه، وهو أن انخفاض طاقة نموذج الرابطة يزيد من ثبات النموذج فنشوء رابطة تساهمية بين ذرتين يصاحبه انخفاض في الطاقة الكلية للذرتين. والقيمة المطلقة لانخفاض الطاقة يعبر عن مقدار ثبات الرابطة. وبناءً على ذلك يجب إيجاد طريقة (كما رأينا في نموذج الرابطة الأيونية) نظرية لقياس مقدار انخفاض الطاقة على أن يتوافق مقدار الانخفاض مع المقدار المقاس تجريبياً.

كما مر لم يشر نموذج الرابطة الأيونية للمفهوم الموجي للإلكترونات، بل اعتبر الأيونات كرات إلكترونية غير قابلة للانضغاط وذات نصف قطر محدد بدقه وليس هناك أي مجال للاحتمال في هذا النموذج. لكن نموذج الرابطة التساهمية يعتمد مبدأ الاحتمال والتقريب. ودراسة نموذج الرابطة التساهمية يفرض علينا الأخذ بمفهوم موجية الإلكترونات واحتمال وجودها أي الأخذ بمبدأ الاحتمالية الناتج عن النظرية الموجية للإلكترون. وهذا الاختلاف الواضح بين المبدأ الذي يعتمد عليه نموذج الرابطة الأيونية والرابطة التساهمية يمثل التفاوت الشاسع بين كلتا النظريتين.

تم الرابطة التساهمية بين ذرتين نتيجة توزع الكثافة الإلكترونية بطريقة تؤدي لانخفاض أعظمي في طاقة الذرتين المكونتين للرابطة. إن احتمال تمركز الكثافة لأي ذرة $1\psi^2$ (حيث تشير $1\psi^2$ للكثافة الإلكترونية) نحصل عليه من تكامل دقيق لعلاقة شرودنجر على الذرة كذرة الهيدروجين H أو بشكل تقريبي على الذرات الأكثر تعقيداً. فعلاقة شرودنجر هي العلاقة الأساسية الوحيدة التي توضح السلوك الموجي وتفسره للجسيمات المتناهية في الصغر التي يمكن تطبيقها على الإلكترونات التي تنتمي لنموذج يحوي أكثر من ذرة، إذ يكفي إدخال العوامل التي تصف النموذج المعتبر في علاقة شرودنجر لنحصل من هذه العلاقة على توزع الكثافة الإلكترونية ويتم هذا بالحل الرياضي لعلاقة شرودنجر المطبقة على النموذج المعتبر. فمن الحل الرياضي يمكننا أن نستنتج ما يلي :

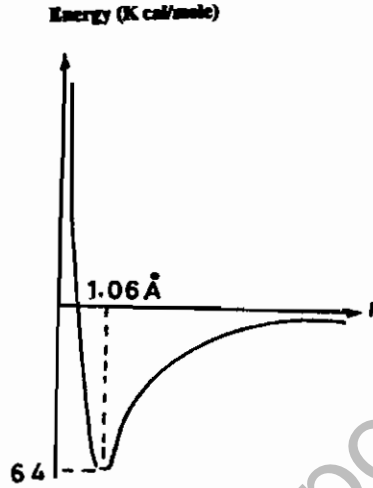
١ - مقادير الطاقة الكلية للإلكترون أو الإلكترونات المقبولة (المسموح بها) أي قيم مستويات الطاقة.

٢ - التوابع الموجية ψ العائدة لقيم الطاقة تلك أي التوزيع الإلكتروني لكل مستوى طاقة. فمن معرفة قيم الطاقة للإلكترون أو الإلكترونات للنموذج المكون من ذرتين أو عدة ذرات يمكننا أن نقرر ما إذا كان التوزيع الإلكتروني الجديد يصاحب بانخفاض طاقة أم لا، وهل سيكون هناك رابطة ثابتة. إضافة إلى مقارنة قيم الطاقة الناتجة من حل معادلة شرودنجر مع القيم التجريبية التي هي الاختبار الحقيقي لصحة النظرية الموجية للإلكترونات.

تحول المدارات الذرية التابعة للذرات قبل تشكل الرابطة إلى مدارات جزيئية بعد تشكل الرابطة. ونطلق كلمة جزيئات على كل اتحاد يضم ذرتين أو أكثر، فالمدار الجزيئي ما هو إلا سطح يكون فيه احتمال كبير لوجود إلكترون تابع للجزيء. نستنتج مما سبق أن حل معادلة شرودنجر المطبقة على جزيء تقدم لنا معلومات قيمة عن أشكال المدارات الجزيئية ومقدار طاقاتها بشكل دقيق.

(٢، ٣، ٣) أيون جزيء الهيدروجين H_2^+

تشكل الرابطة التساهمية بين بروتوني أيون جزيء الهيدروجين بواسطة الإلكترون الوحيد الذي يحويه الأيون H_2^+ . تدعى هذه الرابطة رابطة الإلكترون الواحد. كما أن طاقة هذه الرابطة التجريبية تبلغ - ٦٤ كيلو سعر/جزيء جرامي، كما يبلغ طولها $1,06 \text{ \AA}$ أنجستروم. إن طاقة هذه الرابطة كبيرة بالقيمة المطلقة وهي أعلى من ١٠ كيلو سعر/جزيء جرامي. ويبين الشكل رقم (٢، ٢٢) تغيرات طاقة الرابطة في الأيون H_2^+ عند تغير المسافة الفاصلة بين النواتين r . كما تظهر النتائج التجريبية هذه أن تشكل الأيون H_2^+ يتم عند اقتراب ذرة هيدروجين من بروتون كما في الشكل (٢، ٢٣).



الشكل رقم (٢٢، ٢). منحني طاقة الرابطة في الأيون H_2^+ كدالة في المسافة بين النواتين.



الشكل رقم (٢٣، ٢). اتحاد ذرة هيدروجين مع بروتون.

يشير A لبروتون ذرة الهيدروجين H ، و B يشير للبروتون المقرب من ذرة A و r_A و r_B يشير لبعدي إلكترون ذرة A عن البروتون A والبروتون B و r_{AB} يشير لبعدي البروتونين بعضهما عن بعض. يبين الشكل (٢٣، ٢) كيفية ارتباط البروتون H^+ بذرة الهيدروجين H برابطة ذات طاقة عالية نسبياً إذ نرى قوى التجاذب الكهربائي بين الإلكترون والنواتين وكذلك قوى التنافر بين النواتين. فالإلكترون يخضع لقوى جذب من قبل النواتين تجعله يتمركز بينهما وهو يمارس بدوره قوى جذب على النواتين بالاتجاه المعاكس مساوية لقوى جذب النواتين له. لذلك يبقى الإلكترون بين النواتين مشكلاً رابطة تجمع النواتين بعضهما إلى بعض. إن التفسير الذي أوضحناه ما هو إلا تفسير وصفي يؤكد ثبات أيون جزيء الهيدروجين H_2^+ ولكي يكون هذا التفسير

أكثر إقناعاً يجب أن تتوافق نتائج الحسابات النظرية لطول الرابطة وطاقاتها مع المعطيات التجريبية الفعلية، فالطاقة الكامنة لأيون جزيء الهيدروجين H_2^+ الموافقة للبعد r_A و r_B و r_{AB} تساوي:

$$(٢, ١٦) \quad U = -\frac{e^2}{r_A} - \frac{e^2}{r_B} + \frac{e^2}{r_{AB}}$$

ملاحظة

تعتبر طاقة الرابطة عن الطاقة المتحررة عند تشكيل الرابطة، وهي ذات إشارة سالبة دائماً. أما طول الرابطة فهو البعد الكائن بين النواتين. والسؤال الذي يتبادر هو عن قيمة r_A و r_B عندما تكون المسافة الفاصلة بين النواتين r_{AB} ؟ ومقدار الطاقة الحركية للإلكترون عند هذه المسافة؟

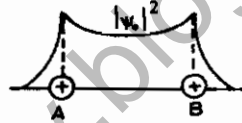
للإجابة عن ذلك نفرض أن النواتين ثابتان عند قيمة من قيم r_{AB} وأن الإلكترون يخضع لجذب النواتين وأنه يسلك سلوك إلكترون يخضع لنواة واحدة، أي أن الإلكترون يسلك سلوكاً موجياً لا يخضع في حركته لقوانين الميكانيكا الكلاسيكية. وبناء على ما سبق فإن أفضل علاقة تنطبق على حالته الحركية هي علاقة شرودنجر (وهو المبدأ الأساسي للميكانيكا الموجية) أي:

$$(٢, ١٧) \quad \frac{\partial^2 \psi}{\partial X^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial Y^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial Z^2} + \frac{8\pi^2 m}{h^2} (W - U) \psi = 0$$

تعتبر (ψ) عن تابع موجة الإلكترون، كما تعبر الحدود $\frac{\partial^2 \psi}{\partial X^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial Y^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial Z^2}$ عن المشتقات الجزئية من الدرجة الثانية لـ ψ بالنسبة لإحداثيات الفراغ الثلاثة Z, Y, X ولتطبيق علاقة شرودنجر على أيون جزيء الهيدروجين H_2^+ يكفي تعويض U بقيمتها، فنحصل على العلاقة التالية:

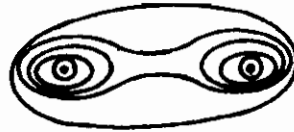
$$(٢, ١٨) \quad \frac{\partial^2 \psi}{\partial X^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial Y^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial Z^2} + \frac{8\pi^2 m}{h^2} \left[W - \left(-\frac{e^2}{r_A} - \frac{e^2}{r_B} + \frac{e^2}{r_{AB}} \right) \right] \psi = 0$$

ويتكامل هذه العلاقة التفاضلية وإنشاء المنحنى النظري للطاقة الكلية (W) للنموذج بالنسبة للمسافة r_{AB} الفاصلة بين النواتين نجد أن المنحنى المنشأ نظريا يتطابق كليا مع المنحنى المنشأ تجريبيا. كما أن طاقة نقطة النهاية الدنيا للمنحنى المنشأ نظريا تتطابق مع القيمة الدنيا المحسوبة تجريبيا لأيون جزيء الهيدروجين H_2^+ ، وتساوي 1.06×10^{-18} كيلو سعر/جزيء جرامي. كما نجد مسافة التوازن لأقل طاقة r_{AB} تساوي 1.06 \AA . إن تطابق النتائج النظرية مع النتائج التجريبية يؤكد أن الإلكترون هو الذي يشكل الرابطة بين النواتين ، وأن الإلكترون يسلك سلوكا رياضيا وفق علاقة شرودنجر كما لو كان يخضع لتأثير نواة واحدة. تعطينا علاقة شرودنجر بالإضافة لطول الرابطة كيفية توزع الكثافة الإلكترونية المحتملة للإلكترون في الفراغ المحيط بالنواتين الذي نعبّر عنه بـ $1\psi_01^2$. ويظهر الشكل (٢، ٢٤) تغيرات $1\psi_01^2$ (الكثافة الإلكترونية المحتملة) عندما يكون H_2^+ بأقل طاقة له أي بحالته المستقرة الأساسية (Ground State).



الشكل رقم (٢، ٢٤). تغيرات $1\psi_01^2$ على امتداد المحور الذي يصل النواتين.

واضح أن الإلكترون يقضي جل وقته بين النواتين ، وهذا ما تؤكدته فرضيتنا السابقة. من المفيد أن نرسم المنحنيات التي تصل النقاط التي تكون فيها الكثافة الإلكترونية المحتملة $1\psi_01^2$ ذات قيمة ثابتة (شكل رقم ٢، ٢٥).



الشكل رقم (٢، ٢٥). تغيرات $1\psi_01^2$ الثابتة القيمة لأيون جزيء الهيدروجين H_2^+ في حالته المستقرة الثابتة.

في حالة الذرات تدعى منحنيات الكثافة الإلكترونية هذه المدارات الذرية. كما تدعى المنحنيات التي تصل نقاط الكثافة الإلكترونية في الجزيء التي لها القيمة نفسها المدارات الجزيئية.

تجدر الإشارة إلى أننا برسم منحنيات الكثافة الإلكترونية المحتملة السابقة التي تتناسب مع مربع تابع الموجة $1\psi_01^2$ (أي تابع موجة الإلكترون) لأيون جزيء الهيدروجين H_2^+ في حالته الأساسية المستقرة. كما يمكننا مقارنة المدارات المرسومة في الشكل (٢,٢٥) ومدارات 1S لذرة الهيدروجين H في حالتها المستقرة. وكما رأينا في حالة ذرة الهيدروجين، فإن علاقة شرودنجر المطبقة على الأيون H_2^+ أعطتنا عدة توابع موجية ψ_n كحللول لها، ولكل تابع طاقة معينة W_n . لا تأخذ الطاقة أي قيمة ممكنة لأن طاقة الإلكترون الموجود في الأيون H_2^+ ذات مقدار كمي محدد فالإلكترون الأيون H_2^+ قد يشغل عدة مستويات طاقة: مستوى طاقة دنيا W_0 يعود للحالة الثابتة المستقرة، ومستوى طاقة عظمي ويعود للحالة المحرضة (المثارة). نشير هنا إلى أن المدارات الجزيئية للحالة المستقرة الأساسية لأيون H_2^+ المثلثة في الشكل (٢,٢٥) تبين أن المحور الذي يصل بين النواتين هو محور تناظر لأيون H_2^+ كما يمكننا رؤية تدرج الكثافة الإلكترونية لأيون H_2^+ وهو في حالته الأساسية المستقرة، وذلك بعد دوران الشكل (٢,٢٥) 90° حول محور عمودي على الخط الذي يصل بين النواتين لينتج الشكل (٢,٢٦).



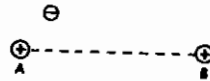
الشكل رقم (٢,٢٦). السحابة الإلكترونية لأيون جزيء الهيدروجين H_2^+ .

إذا كان المدار الجزيئي الذي يصل بين نواتي الأيون H_2^+ محورا لتناظر الأيون H_2^+ ، فإننا نرمز له بالحرف σ (سيجما)، وتسمى الرابطة برابطة سيجما. إن التفسير

الواضح الذي توصلنا إليه عند تطبيق الطريقة السابقة (علاقة شرودنجر) على الأيون H_2^+ لا يمكن استخدامها في حالة الجزيئات الأكثر تعقيدا حتى ولا في حالة جزيء الهيدروجين H_2 الذي يحوي إلكترونين وكذلك الهيليوم He ، وسبب ذلك استحالة حل معادلة شرودنجر لتلك الجزيئات. لذلك علينا أن نبحث عن طريقة أخرى تقريبية تدعى طريقة الجمع الخطي للمدارات الذرية (التداخل الخطي للمدارات الذرية) التي نستطيع بواسطتها التغلب على صعوبة حل معادلة شرودنجر.

(١، ٢، ٣، ٣، ٢) الطريقة التقريبية للجمع الخطي للمدارات الذرية المطبقة على الأيون H_2^+

لا نستخدم الطريقة التقريبية هذه في حالة أيون جزيء الهيدروجين H_2^+ لأن علاقة شرودنجر أعطتنا نتائج دقيقة لهذه الحالة لكننا نستخدم الأيون H_2^+ في هذه الدراسة لأنه يمثل أبسط حالة، والنتائج التقريبية التي سنحصل عليها بتطبيق الطريقة التقريبية سوف نعممها على نماذج أكثر تعقيدا و نعتاد على مثل هذه الطريقة من الحساب. إذا كانت نواتا أيون الهيدروجين H_2^+ بعيدتين جدا تكون ذرة الهيدروجين في جهة والبروتون في جهة أخرى، وقد يكون الإلكترون قريبا من إحدى النواتين، ولتكن النواة A كما في شكل (٢، ٢٧).



الشكل رقم (٢، ٢٧). حالة الغراب الإلكترون من إحدى النواتين.

توصف حركة هذا الإلكترون بتابع موجة φ_A ، وهو حل لمعادلة شرودنجر المطبقة على ذرة الهيدروجين H التي نواتها A. وعندما تقترب النواتان A و B بعضهما من بعض يمكن لتابع الموجة φ_A الذي يصف حالة الإلكترون الذي يخص النواة A أن يصبح تابع موجة تقريبا يصف حالة الإلكترون في الأيون H_2^+ . وعندما تقترب النواتان A و B

أكثر فأكثر بعضهما من بعض يمكن اعتبار الإلكترون خاصا بالنواة B، وفي هذه الحالة فإن تابع الموجة φ_B الذي هو حل لمعادلة شرودنجر المطبقة على ذرة الهيدروجين التي أشرنا لنواتها بالحرف B يمكنه أن يأخذ معنى تابع الموجة نفسه φ_A والذي اعتبرناه حلا تقريبا. وبناء على ما تقدم هناك إذن حلان تقريبيان هما φ_B و φ_A يصفان بشكل تقريبي حركة الإلكترون الوحيد في الأيون H_2^+ وهذان الحلان التقريبيان يصفان المدارات الذرية قبل تشكل الرابطة.

تبرهن طريقة الجمع الخطي للمدارات الذرية على أن الجمع الخطي للحلول التقريبية التي تصف المدارات الذرية ما هو إلا حل تقريبي عام أكثر شمولاً يعبر عنه بالعلاقة:

(٢، ١٩)

$$\Psi = C_1 \varphi_A + C_2 \varphi_B$$

تعبّر (Ψ) عن تابع الموجة العام للجزيء.

و C_1, C_2 ثابتان

وتعبّر φ_A عن حل لمعادلة شرودنجر لذرة الهيدروجين التي نواتها A.

وتعبّر φ_B عن حل لمعادلة شرودنجر لذرة الهيدروجين التي نواتها B.

يجب أن نبحث في المعادلة السابقة عن قيم الثابتين C_1 و C_2 بحيث نحصل منها على قيمة للتابع Ψ يتناسب ومقدار طاقة قريبة من مقدار الطاقة التجريبية، وهذا يفرض علينا البحث عن تابع موجة يقلل من مقدار الطاقة. نستنتج من الحسابات الرياضية الدقيقة وجود حلين تقريبيين لتابعي الموجة بعد اختزال العوامل:

$$\Psi_S = \frac{1}{\sqrt{2}}(\varphi_A + \varphi_B)$$

(٢، ٢٠)

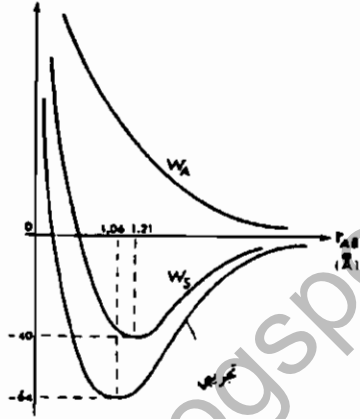
$$\Psi_A = \frac{1}{\sqrt{2}}(\varphi_A - \varphi_B)$$

القيمة $\frac{1}{\sqrt{2}}$ هي قيمة تقريبية للثابت النظامي الذي يحقق العلاقة: $\int_0^{2\pi} 1\Psi^2 dv = 1$

حيث تتناسب الكثافة الإلكترونية مع مربع التابع $1\Psi^2$

إذا لم يغير تابع الموجة ψ_s من إشارته عند إبدال A بـ B نقول عنه إنه تابع متناظر، أما إذا غير تابع الموجة ψ_A من إشارته عند إبدال A بـ B نقول إنه تابع غير متناظر، كما في الشكل رقم (٢٨-٢).

Energy (K cal/mole)



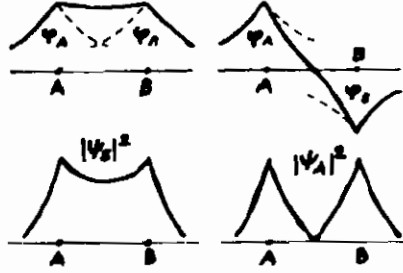
الشكل رقم (٢٨، ٢). التصير في طاقة الأيون تبعاً لتغير المسافة بين النواتين.

يبين المنحنى البياني (٢، ٢٨) تغيرات طاقة الأيون H_2^+ وفق المسافة الكائنة بين النواتين r_{AB} فالمنحنى W_S يخص تابع الموجة المتناظر ψ_s والمنحنى W_A يخص تابع الوجه غير المتناظر ψ_A ومن الواضح أن تابع الموجة المتناظر ψ_s يشكل رابطة ذات طاقة مقدارها -٤٠ كيلو سعر/ جزيء جرامي عندما يكون البعد بين النواتين r_{AB} مساوياً لـ ١,٢١ Å. أما في حالة تابع الموجة ψ_A فلا نرى أثراً لتشكل رابطة. إذ أن الجزيء H_2^+ ذو الإلكترون الوحيد الموصوف بالتابع ψ_A لا يكون ثابتاً، بل يتفكك ليعطي ذرة هيدروجين H وبروتون H^+ أي $(H^+ + H)$.

يمكننا تمثيل الكثافة الإلكترونية المحتملة للتابعين $1\psi_s^2$ و $1\psi_A^2$ التي تعود لحالتي

طاقة الإلكترون بشكل (٢، ٢٩).

$$\psi_B = K(\psi_A + \psi_B) \quad \psi_A = K(\psi_A - \psi_B)$$



الشكل رقم (٢,٢٩). الكثافة الإلكترونية لحالتي طاقة الإلكترون.

أما منحنيات المدارات الجزيئية التي تعود للكثافة الإلكترونية المحتملة $1\psi_s1^2$ و $1\psi_A1^2$ فتظهر كما في شكل (٢,٣٠).



الشكل رقم (٢,٣٠). منحنيات المدارات الجزيئية في الحالتين.

يوافق تابع الموجة المتناظر $1\psi_s1^2$ الكثافة الإلكترونية المرتفعة بين النواتين بسبب وجود الإلكترون بينهما، مما يؤدي لتشكيل رابطة بسبب الجذب الكهربائي الذي يمارسه الإلكترون على النواتين. يسمى المدار الجزيئي الذي يعود للتابع ψ_s المدار الرابط (شكل ٢,٣٠) فإذا شغل الإلكترون الوحيد في الأيون H_2^+ هذا المدار فإنه يشكل الرابطة التي تجمع ذرة الهيدروجين (H) والبروتون H^+ والذي يصاحبه انخفاض في طاقة النموذج H_2^+ . أما المدار الجزيئي الآخر الذي يعود للتابع الموجي ψ_A فإنه يظهر منطقة بين النواتين تكون فيها الكثافة الإلكترونية المحتملة معدومة، إذ يكون الإلكترون الوحيد في الأيون H_2^+ قريبا من إحدى النواتين وغالبا خارجها ولا يشكل أي رابطة بين

النواتين لتتافرها، وهذا هو سبب كون المدار الجزيئي العائد للتابع الموجي ψ_8 مدارا معاكسا للارتباط (شكل ٢,٣٠ ب). فإذا شغل الإلكترون الوحيد في الأيون H_2^+ هذا المدار فسوف تتنافر النواتان، ولإبقائهما قريبتين بعضهما من بعض يجب تقديم طاقة للنموذج (للأيون H_2^+) ومنحنى W_8 في الشكل (٢,٢٨) يعبر عن هذا. فالمداران الرابط والمعاكس للارتباط متناظران ويشبهان شكل الأسطوانة حول المحور الذي يصل بين النواتين، نشير للمدار الرابط بالحرف (σ) وهي حالة النموذج المستقرة، وللمدار المعاكس للارتباط بالحرف (σ^*) (سيجما ذات النجمة) وهي حالة النموذج المحرصة (غير المستقرة).

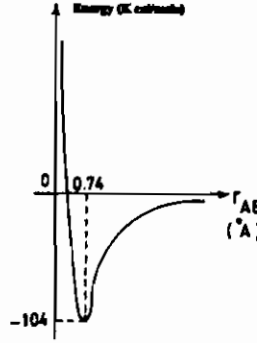
ملاحظة

إن النتائج التي توصلنا إليها باعتماد طريقة الجمع الخطي التقريبي على أيون جزيء الهيدروجين H_2^+ غير مرضية ولا تشبه النتائج الدقيقة التي حصلنا عليها عند اعتمادنا طريقة حل معادلة شرودنجر رياضياً. والخلاصة فإن تشكل مدار جزيئي نتيجة توزيع الكثافة الإلكترونية يجب أن تصاحبه تغيرات في الطاقة. فلا يعني تشكل مدار جزيئي نشوء رابطة ما لم يصاحب هذا النشوء انخفاض في طاقة النموذج المعتبر، إذن فتشكل رابطة يعني انخفاضاً في الطاقة. أما المدار الجزيئي المعاكس للارتباط فإنه يصاحبه ارتفاع بالطاقة، وهذا يعني عدم تشكل رابطة مع أنه مدار جزيئي.

(٢,٣,٤) جزيء الهيدروجين

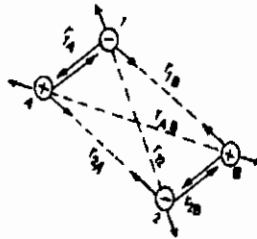
سوف نعالج حالة جزيء الهيدروجين بالطريقة نفسها التي عالجنا فيها أيون جزيء الهيدروجين (H_2^+) فالرابطة في جزيء الهيدروجين تنشأ من إلكترونين موجودين في الجزيء. وجزيء الهيدروجين جزيء ثابت وهو أكثر ثباتاً من الأيون H_2^+ إذ تبلغ طاقة الرابطة في جزيء الهيدروجين - ١٠٤ كيلوسعر/جزيء جرامي عندما تكون

المسافة بين نواتي الجزيء H_2 تساوي 0.74 \AA كما نرى على المنحنى التجريبي ٣١-٢ الذي يبين تغيرات الطاقة وفقا للبعد الفاصل بين نواتي الجزيء H_2 r_{AB} .



الشكل رقم (٢، ٣١). التعبير لي طاقة الجزيء تبعاً لصغير المسافة بين النواتين.

ينتج ثبات جزيء الهيدروجين (H_2) من تركز الكثافة الإلكترونية بين النواتين، مما يؤدي لاقتراب النواتين بعضهما من بعض لمسافة تساوي مسافة التوازن المساوية لـ 0.74 \AA . إن حالة جزيء الهيدروجين أكثر تعقيداً من حالة الأيون H_2^+ بسبب تدافع الإلكترونين في الجزيء H_2 مما يجعل من الصعوبة وجود الإلكترونين معا بين النواتين. كما تظهر التجربة أن قوى التجاذب المتبادل بين النواتين والإلكترونين هي التي تقرب نواتي جزيء الهيدروجين حتى المسافة 0.74 \AA وهو ما نلاحظه بسهولة على الشكل (٢، ٣٢).



الشكل رقم (٢، ٣٢). قوى التجاذب بين النواتين والإلكترونين.

عند المسافة $r_{AB} = 0.74 \text{ \AA}$ يتم التوازن بين قوى التجاذب مع قوى التنافر فيحصل بذلك جزيء الهيدروجين (H_2) لأقصى درجة من الثبات. لكن السؤال الذي يتبادر لنا هو عن كيفية توزع الكثافة الإلكترونية التي تؤدي لتوازن ثابت يتميز بطاقة رابطة مقدارها -١٠٤ كيلو سعر/جزيء جرامي وبعد بين النواتين مقدارها (0.74 \AA). من المتوقع أن يخضع سلوك إلكتروني جزيء الهيدروجين H_2 لعلاقة شرودنجر، ولتطبيق هذه العلاقة على الجزيء H_2 يجب تعويض الطاقة الكامنة U بقيمتها التي تساوي في هذه الحالة:

$$(2, 21) \quad U = \frac{e^2}{r_A} - \frac{e^2}{r_B} - \frac{e^2}{r_{2A}} - \frac{e^2}{r_{2B}} + \frac{e^2}{r_{AB}} + \frac{e^2}{r_2}$$

تعتبر U عن الطاقة الكامنة للنموذج H_2

و e = شحنة الإلكترون.

و r_{1A} = بعد الإلكترون (١) عن النواة A.

و r_{1B} = بعد الإلكترون (١) عن النواة B.

و r_{2A} = بعد الإلكترون (٢) عن النواة A.

و r_{2B} = بعد الإلكترون (٢) عن النواة B.

و r_{AB} = بعد النواتين بعضهما عن بعض.

و r_{12} = بعد الإلكترونين (١) و (٢) بعضهما عن بعض.

من جهة أخرى فإن تابع الموجة ψ الذي يصف توزع الكثافة الإلكترونية يتعلق بالإحداثيات الفراغية لإلكتروني الجزيء H_2 أي:

$$(2, 22) \quad \Psi = (X_1, Y_1, Z_1, X_2, Y_2, Z_2)$$

بهذه الشروط نجد صعوبة كبيرة في حل معادلة شرودنجر بالدقة التي رأيناها

نفسها في حالة الأيون H_2^+ ، لذا نلجأ إلى الحسابات التقريبية التي تتم على النحو التالي:

١ - بما أننا لا نستطيع إيجاد تابع الموجة الحقيقي ψ لذلك نختار تابع موجة محتملاً

ومعقولا يصف الكثافة الإلكترونية المحتملة، وهذا هو التقريب الأول.

٢ - نعوض تابع الموجة المختار في معادلة شرودنجر ونحسب منها مقدار الطاقة. يحوي تابع الموجة المختار حدين يمكن تعديلهما بإجراء عدة حسابات محتملة بصورة نصل فيها إلى قيم متوافقة مع النتيجة النهائية.

هناك عدة نظريات لاختيار تابع الموجة لا مجال لذكرها لعدم جدواها هنا. ولكن تجدر الإشارة إلي أن العالمين هتلر ولندن قد أوجدا طريقة حساب استطاعا بواسطتها معالجة حالة جزيء الهيدروجين H_2 وذلك في عام ١٩٢٧م قبل معرفة طريقة الحساب التي استخدمت لمعالجة حالة أيون الهيدروجين H_2^+ فقد اعتبر هتلر ولندن أن الحل التقريبي الذي يصف حالة إلكتروني الجزيء H_2 هو التابع:

$$\Psi_1 = \varphi_{A(1)} \times \varphi_{B(2)} \quad (٢, ٢٣)$$

وبالاعتماد على مبدأ الشك لا يمكننا تمييز الإلكترونين بعضهما عن بعض فالإلكترون (٢) يمكن أن يوجد بالقرب من النواة A والإلكترون (١) يمكن أن يوجد بالقرب من النواة (B) ومن المنطقي أن نعتبر الحل التقريبي هو التابع الموجي التالي:

$$\Psi_2 = \varphi_{A(2)} \times \varphi_{B(1)} \quad (٢, ٢٤)$$

وبالجمع الخطي لهذين الحلين Ψ_1 و Ψ_2 نحصل على الحل التقريبي العام التالي:

$$\Psi = C_1 \Psi_1 + C_2 \Psi_2 \quad (٢, ٢٥)$$

وباللجوء لطريقة تغير الثوابت نحصل على قيم العوامل C_1 و C_2 التي تقلل من طاقة النموذج فنحصل على النتائج التالية:

$$\Psi_S = \frac{1}{\sqrt{2}} \Psi_1 + \frac{1}{\sqrt{2}} \Psi_{11}$$

$$\Psi_A = \frac{1}{\sqrt{2}} \Psi_1 - \frac{1}{\sqrt{2}} \Psi_{11} \quad (٢, ٢٦)$$

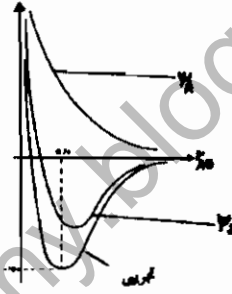
وبتعمير قيم Ψ_1 و Ψ_2 بالعلاقات السابقة نحصل على:

$$\Psi_S = \frac{1}{\sqrt{2}} [\varphi_{A(1)} \times \varphi_{B(2)} + \varphi_{A(2)} \times \varphi_{B(1)}] \quad (٢, ٢٧)$$

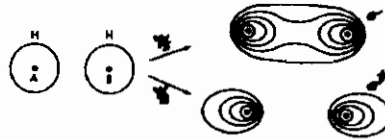
$$\Psi_A = \frac{1}{\sqrt{2}} [\varphi_{A(1)} \times \varphi_{B(2)} - \varphi_{A(2)} \times \varphi_{B(1)}] \quad (٢, ٢٨)$$

فإذا سُمح للإلكترونات جزئية الهيدروجين (H_2) أن يتبادلا أماكنهما فإن تابع الموجة ψ_s لن يغير من إشارته ويكون متناظراً. أما تابع الموجة ψ_A فإنه يغير من إشارته ويكون غير متناظر. إن النتائج التي توصلنا إليها في حالة الجزيء H_2 تشبه لحد كبير ما رأيناه في حالة الأيون H_2^+ إذ أن الحلول التقريبية لمعادلة شرودنجر بالنسبة للجزيء H_2 أعطتنا تابعين موجيين الأول متناظر ψ_s والآخر غير متناظر ψ_A وكما نرى في الشكل رقم (٢,٣٣) فإن التابع الموجي المتناظر ψ_s يصف المدار الجزيئي الذي يرافق تشكله انخفاض في الطاقة وهو المدار الرابط سيجما σ وهو يشبه تماماً المدار الجزيئي الرابط سيجما σ الخاص بالأيون H_2^+ .

Energy (K Cal/mol)



الشكل رقم (٢, ٣٣). التغير في طاقة المدار الجزيئي الرابط والمعاكس للارتباط تبعاً لتغير المسافة بين النواتين. أما تابع الموجة غير المتناظر ψ_A فإنه يصف المدار الجزيئي الذي يرافق تشكله زيادة في الطاقة وهو المدار المعاكس للارتباط سيجما σ^* وهو يشبه تماماً المدار المعاكس للارتباط σ^* الذي يخص الأيون H_2^+ . يمكننا أن نعبر عما سبق بالشكل رقم (٢,٣٤).



الشكل رقم (٢,٣٤). منحنيات المدارات الجزيئية الرابطة والمعاكسة للارتباط.

تشكل الرابطة في حالة المدار الرابط σ بتمركز الكثافة الإلكترونية بين النواتين، وهذا لا نراه في حالة المدار المعاكس للارتباط σ^* ، فالمدار الرابط يمثل أقل طاقة في حين يمثل المدار المعاكس للارتباط الحالة المحرصة (المهيجة). إذا شغل إلكتروننا جزيء الهيدروجين H_2 المدار الرابط σ عليهما أن يتخالفا في اللف الذاتي (SPIN) وألا يكونا متوازنين وفق مبدأ باولي، كما يمكن تحديد مدار ما سواء كان هذا المدار ذرياً أم جزيئياً بثلاثة أعداد كمية ولا يتسع أي مدار إلا للإلكترونين لهما لف ذاتي متخالف (غير متوازنين في اللف الذاتي)، وإذا توسعنا في تفسير مفهوم اللف الذاتي وشرحه. فلا بد أن نشير إلى نتيجة تقول إذا شغل إلكتروننا الجزيء H_2 المدار المعاكس للارتباط بعد إخضاع جزيء H_2 لظروف تحريضية تامة فإن الإلكترونين سيكون لهما لف ذاتي متخالف لكن هناك مقولة أخرى تقول إنه لو تشكل مدار معاكس للارتباط ذو تابع موجي ψ_A فإن الإلكترونين اللذين قد يشغلان هذا المدار سيكون لهما لفان ذاتيان متوازنان، على الأقل في أغلب الحالات. وللبرهان على هذا يجب التوسع في شرح مفهوم اللف الذاتي لباولي ولا نجد متسعاً كافياً في هذا المقام.

وبخلاصة القول إن تشكل الرابطة التساهمية يتم بوضع إلكترونين بصورة مشتركة لهما لف ذاتي متخالف. ولكي نختم دراستنا هذه عن أيون جزيء الهيدروجين H_2^+ وجزيء الهيدروجين H_2 علينا أن نأخذ ببعض الملاحظات المهمة التالية:

١ - إن تشكل الرابطة لا يوجب بالضرورة استعمال إلكترونين ففي الأيون H_2^+ يقوم إلكترون واحد في إنشاء الرابطة.

٢ - يتم تشكل المدار الجزيئي بتوزيع الكثافة الإلكترونية، فإذا صاحب هذا التوزيع انخفاض في طاقة النموذج فهذا يعني تشكل رابطة. أما إذا صاحب هذا التوزيع زيادة في طاقة النموذج فلا تشكل رابطة.

٣ - يمكننا تفسير سبب ثبات الأيون H_2^+ والجزيء H_2 على النحو التالي: يمكن للنواتين المشكلتين للأيون H_2^+ والجزيء H_2 أن تبدل أماكن إلكتروناتها أو إلكتروناتها

بشكل مستمر أي يكون الإلكترون الأول بجانب النواة الأولى أو الثانية والإلكترون الثاني بجانب النواة الأولى أو الثانية والطاقة الناتجة عن هذا التبديل تمثل غالباً طاقة الرابطة في النموذج. كما أن إمكانية تبديل الإلكترون أو الإلكترونات لأماكنها يعود لسلوك الإلكترون الموجي فاحتمال وجود الإلكترون في مكان ما بالفراغ ممكن وإن كانت نسبة هذا الاحتمال قليلة، كما أن احتمال وجود الإلكترون في لحظة ما بالقرب من النواة الأولى أو الثانية أيضاً ممكن، وإن كانت نسبة هذا الاحتمال قليلة، ولكنها غير معدومة وهذا هو مضمون علاقة شرودنجر إذ تعطي معادلة شرودنجر الحق للإلكترون في هذا السلوك. فكما أن معادلة شرودنجر تبين بوضوح تأثير الطاقة الكامنة الناتجة عن القوة الكهربائية المتمركزة بين النواتين التي تشكل الرابطة التساهمية، فإنها لا تمنع الإلكترون من أن يسلك سلوكاً موجياً.

٤ - لا يعتمد تشكل الرابطة التساهمية على تحالف اللف الذاتي للإلكترونات المشكلة للرابطة، وبالعكس فإن الإلكترونين المتخالفين في لفهما الذاتي لا يشكلان إلا المدار المتناظر، في حين لا يشكل الإلكترونان المتماثلان باللف الذاتي إلا المدار غير المتناظر، كما نعتبر انخفاض الطاقة الناتج عن اللف الذاتي مهماً أمام مقدار انخفاض الطاقة الناتج عن توزيع الكثافة الإلكترونية في النموذج.

٥ - يجب ألا ننسى أن التابعين الموجيين ψ_s و ψ_p ليسا إلا توابع تقريبية، فالتابع الموجي الحقيقي هو تابع معقد جداً لا نصل إليه باستخدام طريقة الجمع الخطي للمدارات الذرية، إضافة إلى أن التابع الموجي الحقيقي يحوي حدوداً تتعلق باللف الذاتي.

(٥، ٣، ٢) الطريقة التقريبية لبناء المدارات الجزيئية باستخدام طريقة التداخل الخطي

للمدارات الذرية MO-LCAO

إذا تأملنا المدارات الجزيئية لجزيء الهيدروجين وصفيًا وجدنا أنه باستطاعتنا وبسهولة مقارنتها عملياً بالمدارات الجزيئية التي نحصل عليها عند اقتراب ذرتي هيدروجين بعضهما من بعض وهما بالحالة المستقرة (الحالة الأساسية

(Ground State) إذ تنصهر المدارات الذرية لكلتا الذرتين، فنحصل على المدارات الجزيئية كما يرينا الشكل رقم (٢,٣٥):



الشكل رقم (٢,٣٥). الاتحاد الخطي للمدارات الذرية.

ولتوضيح ما يجري نقترح كحل تقريبي لتتابع موجة النموذج H_2 تداخل خطي للمدارات الذرية لذرتي الهيدروجين جمعاً للمدار الرابط وطرحاً للمدار المعاكس للارتباط بالشكل:

$$(٢,٢٩) \quad \Psi_s = K_1 (\varphi_{A(1s)} + \varphi_{B(1s)})$$

$$(٢,٣٠) \quad \Psi_A = K_2 (\varphi_{A(1s)} - \varphi_{B(1s)})$$

تدعى هذه الطريقة طريقة تشكيل المدارات الجزيئية بالتداخل الخطي للمدارات الذرية، وبملاحظة سلوك المدار الرابط نجد أنه يتشكل نتيجة تداخل السحب الإلكترونية للذرات المكونة للرابطة، وهذا ما ندعوه تغطية المدارات الذرية. وبالعكس نجد في حالة المدار المعاكس للارتباط أن هناك تباعداً للسحب الإلكترونية نحو خارج الذرتين، فلا تحدث تغطية للمدارات الذرية كما هو الحال في المدار الرابط ولا نرى

تشكل أي رابطة. لذا نقول بأن تشكل الرابطة يتم بتغطية المدارات الذرية بعضها بعضا. يمكننا تعميم طريقة تشكل المدارات الجزيئية بالتداخل الخطي للمدارات الذرية على المدارات الذرية المشغولة بالإلكترونات، وذلك بتحريض الذرة (أو تهيجها). وسوف نعرض لبعض حالات التداخل الخطي للمدارات $2S, 3S, 3P$.

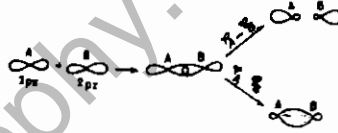
١- تداخل مدارين ذريين $2S$

نحصل بتداخل هذين المدارين على مدار رابط σ ومدار معاكس للارتباط σ^* يشبه تماماً ما رأيناه في حالة المدارات $1S$.

٢ - تداخل مدارين ذريين $2P$

نجد لهذه الحالة طريقتين للتداخل:

(أ) عندما تكون تغطية المدارين تغطية رأسية، يوضح هذه الحالة الشكل رقم (٢،٣٦).

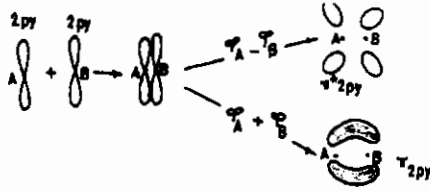


الشكل رقم (٢،٣٦). التداخل الرأسي لمدارين ذريين.

نحصل على مدارين متناظرين أسطوانيين حول المحور الذي يصل النواتين، وينتج عن ذلك رابطتان الأولى رابطة من نوع σ تصاحب بانخفاض في طاقة النموذج والأخرى معاكسة للارتباط σ^* تصاحب بزيادة في طاقة النموذج (أي يحصل تنافر بين النواتين).

(ب) عندما تكون تغطية المدارين تغطية جانبية يبين الشكل رقم (٢،٣٧) هذه

الحالة.



الشكل رقم (٢, ٣٧). التداخل الجانبي للمدارين ذريين.

نحصل على مدارين حول المحور الذي يصل النواتين وهما غير متناظرين ، ويكون المستوى XZ مستوى عقديا بالنسبة لهما. وتكون قيم تابعي الموجة ψ_A و ψ_B معدومة في جميع نقاط هذا المستوى. نشير لهذين المدارين بالحرف π ويكون المدار الرابط π ذا تابع موجة متناظرا ψ_A والمدار المعاكس للارتباط π^* ذا تابع موجة غير متناظر ψ_A ويكون المستوى العقدي YZ بالنسبة للمدارين الجزيئيين $\pi(2P_x)$ و $\pi^*(2P_x)$ مستوى عقديا في جميع نقاطه.

ملاحظات مهمة

- ١ - تحدد مختلف المدارات الجزيئية بالأعداد الكمية تماما كما هو الحال في المدارات الذرية، وعلى وجه الخصوص شكل المدارات الجزيئية فهي تحدد بالأعداد الكمية كالمدارات الذرية.
- ٢ - إن تغطية مدارين من مدارات P في الشكل رقم (٢, ٣٨) لا يؤدي لتشكل رابطة.



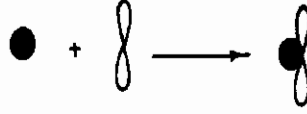
الشكل رقم (٢, ٣٨). لتداخل غير فعال بين مداري 2P.

- ٣ - إن تغطية مدار S لمدار P رأسيا يعطي مدارا جزيئيا رابطا من نوع σ ذا تناظر رأسي، كما يوضحه الشكل رقم (٢, ٣٩).



الشكل رقم (٢, ٣٩). تداخل مدار S مع مدار P.

٤- إن تغطية مدار S لمدار P جانبياً لا يؤدي لتشكيل رابطة والشكل رقم (٢, ٤٠) يبين ذلك.



الشكل رقم (٢, ٤٠). تداخل غير فعال بين مداري 1S و 2P.

٥- تكون الرابطة أكثر ثباتاً كلما كان مقدار التغطية أو تداخل المدارات الذرية أكبر. فالتغطية الرأسية لمداري P يعطي رابطة أكثر قوة وثباتاً من الرابطة الناتجة عن تغطية مداري S.

تكون المدارات الذرية للذرات التي تحوي عدة إلكترونات أشكال المدارات الذرية نفسها لذرة الهيدروجين وبالطريقة نفسها تقول إن الجزيئات الأكثر تعقيداً من جزيء الهيدروجين تستطيع إلكتروناتها تشكيل مدارات جزيئية مشابهة للمدارات الجزيئية التي مرت بنا.

(٢, ٣, ٦) بنية بعض الجزيئات البسيطة^(٦)

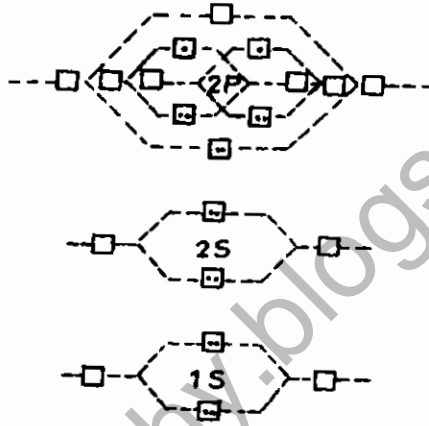
(٢, ٣, ٦, ١) تطبيق نظرية المدارات الجزيئية على بعض الجزيئات الثنائية الذرة

المتجانسة النواة

يمكننا تطبيق نظرية المدارات الجزيئية لبناء العديد من الجزيئات وفق ما يلي:

(أ) تحتل أنوية الذرات المشكلة للجزيء أماكن محددة ثابتة.

(ب) تملأ الإلكترونات المدارات الجزيئية المشكلة نتيجة تداخل المدارات الذرية وفق نظام تزايد الطاقة المبين في الشكل رقم (٢، ٤١).
 ملاحظة (١): أشرنا لمستويات الطاقة المتزايدة للمدارات بالمربع.
 ملاحظة (٢): هناك العديد من الحالات التي تشذ عن هذه القاعدة (عد مرجع الأطياف الجزيئية).



الشكل رقم (٢، ٤١). الطاقة النسبية للمدارات الجزيئية الناتجة من اتحاد المدارات الذرية 1s و 2s و 2p.

يمكننا توضيح تزايد طاقة المدارات الجزيئية لعدة حالات على النحو التالي :

$$\sigma(1s) < \sigma^*(1s) < \sigma(2s) < \sigma^*(2s) < \sigma(2p_x) < \pi(2p_z) =$$

$$\pi(2p_y) < \pi^*(2p_z) = \pi^*(2p_y) < \sigma^*(2p_x)$$

يلغي تأثير المدار المعاكس للارتباط تأثير المدار الرابط (المشكل للرابطة) ، وهكذا يمكننا معرفة ثبات عدد كبير من الجزيئات أو حتى عدم وجود أخرى. فإذا تطابقت توقعاتنا هذه مع النتائج التجريبية فإن نظرية المدارات الجزيئية تكون مقبولة.

(٢, ٣, ٦, ٢) أيون جزيء الهيدروجين H_2^+

يحتوي أيون جزيء الهيدروجين رابطة ذات إلكترون واحد، نعبر عنها بالشكل الإلكتروني التالي:



يدل الرمز (σ_{1s}) على تشكل مدار جزيئي σ رابط نتيجة تداخل مدارين ذريين $1s$ أما الأس فوق القوس فيدل على أن المدار الجزيئي يحتوي إلكترون واحدًا.

(٢, ٣, ٦, ٢) جزيء الهيدروجين H_2

يشكل جزيء الهيدروجين أبسط حالة من حالات الرابطة ذات الإلكترونين التي نعبر عنها إلكترونياً بالشكل:



(٢, ٣, ٦, ٤) أيون جزيء الهيليوم He_2^+

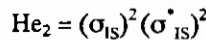
يوجد هذا الأيون الذي يحتوي رابطة ذات ثلاثة إلكترونات، اثنان منها رابطة والثالث معاكس للارتباط نعبر عنها بالشكل الإلكتروني التالي:



تبلغ طاقة رابطة أيون جزيء الهيليوم He_2^+ - ٥٨ كيلو سعر/جزيء جرامي في حين تبلغ طاقة رابطة أيون جزيء الهيدروجين H_2^+ - ٦٤ كيلو سعر/جزيء جرامي ولجزيء الهيدروجين H_2 - ١٠٤ كيلو سعر/جزيء جرامي. نستنتج مما سبق أن تأثير الإلكترون المعاكس للارتباط يلغي تأثير إلكترون من إلكترون الرابطة.

(٢, ٣, ٦, ٥) جزيء الهيليوم He_2

يحتوي جزيء الهيليوم He_2 إلكترونين رابطتين وإلكترونين معاكسين للارتباط نعبر عن ذلك بالشكل الإلكتروني



إن تأثير الإلكترونين المعاكسين للارتباط يلغي تأثير الإلكترونين الرابطين، لذلك يكون جزيء الهيليوم غير ثابت كليا.

بالاعتماد على ما سبق نقول إن جزيء الليثيوم Li_2 جزيء ثابت، وجزيء البريليوم Be_2 جزيء غير ثابت:

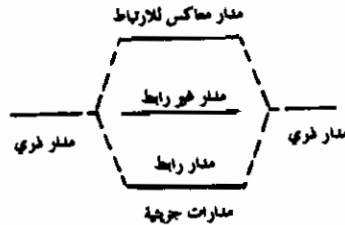
$$\text{Li}_2 = (\sigma 1S)^2 (\sigma^* 1S)^2 (\sigma 2S)^2$$

$$(2, 42) \quad \text{Be}_2 = (\sigma 1S)^2 (\sigma^* 1S)^2 (\sigma 2S)^2 (\sigma^* 2S)^2$$

وبناء على ما تقدم يكون أيون جزيء الليثيوم Li_2^+ أقل ثباتا من جزيء الليثيوم (Li_2) إذ لا يحوي أيون جزيء الليثيوم (Li_2^+) إلا إلكتروننا رابطا وحيدا في حين يكون أيون جزيء البريليوم (Be_2^+) أكثر ثباتا من جزيء البريليوم (Be_2) غير الثابت. تتوافق النتائج التجريبية مع التوقعات التي جئنا على ذكرها.

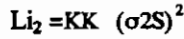
ملاحظة

لقد ثبت بالبرهان أن إلكترونات الأغلفة الداخلية للذرات لا تتأثر بأي تغيرات عند تشكل الجزيئات. فإلكترونات الأغلفة الداخلية للذرات تسلك سلوك الإلكترونات غير الرابطة (Non bonding) من حيث الطاقة، ومن حيث توزيعها الإلكتروني النسبي إذ لا يسبب تشكل الجزيئات أي انخفاض أو زيادة في الطاقة النسبية للإلكترونات تلك التي تشغل المدارات الذرية وهذا ما نراه في الشكل (٢, ٤٢).

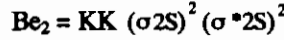


الشكل رقم (٢, ٤٢). طاقة المدار غير الرابط تساوي طاقة المدار الذري.

وبالاعتماد على الملاحظة السابقة يفضل كتابة الشكل الإلكتروني لجزيء الليثيوم Li_2 وجزيء البريليوم Be_2 على النحو التالي:



(٢,٣٥)

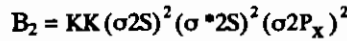


تدل الأحرف K على طبقات K المكتملة بإلكترونات الذرتين المكونتين للجزيء.

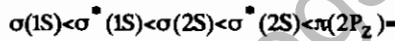
ملاحظة

في حالة جزيء B_2 يمكننا كتابة البنية الإلكترونية على النحو التالي:

(٢,٣٦)



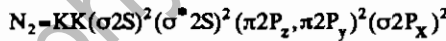
نستنتج من هذه البنية أن الترتيب الذري الذي اتبعناه فيما سبق لتزايد الطاقة قد يتغير أحيانا فيصبح كالتالي:



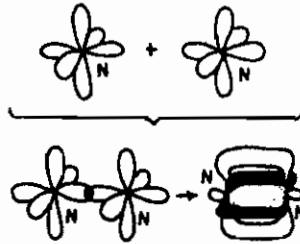
جزيء النيتروجين N_2

لجزيء النيتروجين N_2 البنية الإلكترونية التالية:

(٢,٣٧)



بما أن تأثير الرابطة المعاكسة للارتباط يلغي تأثير الرابطة، فإن ذرتي النيتروجين تتحدان بثلاث روابط، رابطة من نوع σ رأسية واثنتان من نوع π جانبيتان، وبذلك تكون الروابط غير متشابهة، ويبين ذلك الشكل (٢,٤٣).



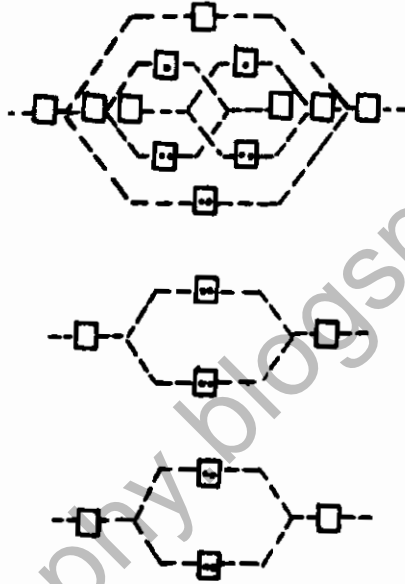
الشكل رقم (٢, ٤٣). اتحاد ذرتي نيتروجين لتكوين جزيء نيتروجين.

جزء الأكسجين (٢, ٣, ٦, ٦)

لجزء الأكسجين البنية الإلكترونية التالية :

$$O_2 = KK(\sigma 2S)^2(\sigma^* 2S)^2(\sigma 2P_x)^2(\pi 2P_z)^2(\pi 2P_y)^2(\pi^* 2P_z)^1(\pi^* 2P_y)^1$$

وهي حالة خاصة ومهمة درست بشكل مفصل ، إذ لجزء الأكسجين O_2 البنية الإلكترونية الموضحة في شكل (٢, ٤٤).



الشكل رقم (٢, ٤٤). الطاقة النسبية للمدارات الجزيئية في جزء الأكسجين.

نرى في هذا الشكل ثلاثة مدارات رابطة $(\sigma 2P_x)(\pi 2P_z)(\pi 2P_y)$ يحوي كل منها إلكترونين كما في حالة النيتروجين ويحوي أيضا إلكترونين إضافيين يحتلان مدارين معاكسين للارتباط $(\pi^* 2P_z)(\pi^* 2P_y)$ لهما طاقة متساوية. وفق مبدأ هوند. وهذان الإلكترونان نفسيهما غير المتزاوجين يشغلان المدارين $(\pi^* 2P_z)(\pi^* 2P_y)$ ويسببان الخواص المغناطيسية الموافقة للحقل (بارامغناطيسي) التي يمتاز بها جزء الأكسجين O_2 . كما أن ذرتي الأكسجين ترتبطان ببعضهما ببعض برابطة مضاعفة بعد الأخذ بعين

الاعتبار أن تأثير الإلكترونات المعاكسة للارتباط يلغى تأثير الإلكترونات المكونة للرابطة. وهناك من الباحثين من يقول إن ذرتي الأكسجين ترتبطان ببعضهما ببعض برابطة ذات إلكترونين يشغلان المدار الرابط ($\sigma 2P_x$) وربطتين أخريين ذات ثلاثة إلكترونات إلكترونان في المدار الرابط وإلكترون في المدار المعاكس للارتباط تدعى هذه الرابطة رابطة ذات ثلاثة إلكترونات كنا قد أشرنا إليها في حالة أيون جزيء الهيليوم He_2^+ وهذا هو السبب الذي يجعل بعض المراجع تشير لجزيء الأكسجين بالشكل

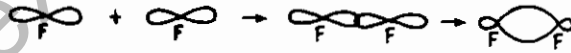


F_2 جزيء الفلور (٢, ٣, ٦, ٧)

نجد في جزيء الفلور أن المدارين المعاكسين للارتباط $(\pi^* 2P_y)^2 (\pi^* 2P_z)^2$ ممتلئين بالإلكترونات ونرى البنية الإلكترونية لجزيء الفلور على النحو التالي:



تتحد ذرتا الفلور وفق هذه البنية برابطة واحدة بسيطة يشكلها المدار الرابط $\sigma 2P_x$ وفق الشكل (٢, ٤٥). مهملين روابط π المتعادلة حيث يلغى تأثير المدارات المعاكسة للارتباط π^* تأثير المدارات المشكلة للرابطة π .



الشكل رقم (٢, ٤٥). اتحاد مدارات ذرتي فلور لتكوين جزيء الفلور.

Ne_2 جزيء النيون (٢, ٣, ٦, ٨)

نجد في جزيء النيون اكتمال المدار $\sigma^* 2P_x$ فتكون البنية الإلكترونية للجزيء

Ne_2 بالشكل:

$$Ne_2 = KK(\sigma 2S)^2 (\sigma^* 2S)^2 (\sigma 2P_x)^2 (\pi 2P_z \text{ و } \pi 2P_y)^4$$

$$(2, 39) \quad (\pi^* 2P_z \text{ و } \pi^* 2P_y)^4 (\sigma^* 2P_x)^2$$

من الواضح أن هذا الجزيء غير ثابت.

لقد توصلنا وفق نظرية بناء الجزيئات حسب تزايد طاقة مستويات المدارات الجزيئية إلى كثير من الفوائد من أهمها توقعنا لثبات مختلف الأيونات أو الجزيئات. من هنا جاءت قوة نظرية المدارات الجزيئية على ألا ننسى دائماً أن تأثير الروابط المعاكسة للارتباط يلغي تأثير المدارات الرابطة. كما نشير هنا إلى وجود مفهوم مهم هو مفهوم رتبة الرابطة فإذا فرضنا أن عدد الإلكترونات الرابطة n_1 وعدد الإلكترونات المعاكسة للارتباط فتكون رتبة الرابطة مساوية لـ:

$$\text{رتبة الرابطة} = \frac{n_1 - n_2}{2}$$

(٢, ٣, ٦, ٩) تطبيق نظرية المدارات الجزيئية على الجزيئات غير المتجانسة النواة

(أ) حمض هيدروفلوريك HF

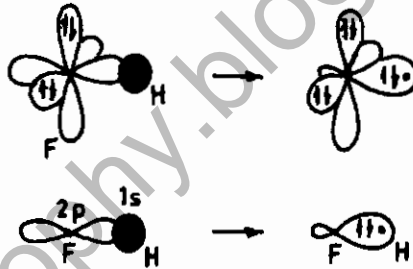
عندما نحاول تطبيق نظرية امتلاء المدارات الجزيئية على الجزيئات غير المتجانسة النواة، فإننا سنصطدم بحالة معقدة للغاية. فلو أخذنا جزيء HF حالة من هذه الحالات لوجدنا أن المستوى الداخلي K للفلور يبقى على حاله، ويبقى لدينا سبعة إلكترونات من ذرة الفلور وإلكترون من ذرة الهيدروجين هي التي ستملأ المدارات الجزيئية الرابطة والمعاكسة للارتباط فتكون رتبة الرابطة كما يلي:

$$\text{رتبة الرابطة} = \frac{6-2}{2} = 2. \text{ وكما نعلم فإن جزيء HF لا يحوي سوى رابطة واحدة}$$

تصل ذرة الهيدروجين H بذرة الفلور F، وهي تنشأ من إلكترون حر في ذرة الهيدروجين مع إلكترون حر في ذرة الفلور. إن هذا الالتباس يفرض علينا التعمق في نظرية المدارات الجزيئية أكثر. (ارجع إلى المؤلفات التي تبحث في نظرية الكم التطبيقية التي لا مجال للخوض فيها هنا)، والذي نقوله في توضيح الالتباس الحاصل بين رتبة

الرابطة والرابطة الوحيدة الفعلية الموجودة في الجزيء HF أن تشكل المدار الجزيئي يتم بتوزيع الكثافة الإلكترونية تحت تأثير شحنات الأنوية المكونة للجزيء فالكثافة الإلكترونية العالية بين النواتين هي التي تشكل الرابطة وتدعمها.

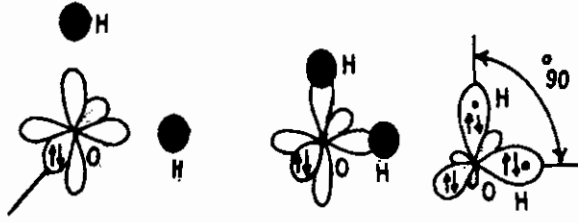
وفي حالة الجزيء غير المتناظر ك: HF فإننا نتوقع عدم قدرة نواة الهيدروجين التي تحوي بروتونا واحداً على أن تؤثر في توزيع الكثافة الإلكترونية كتأثير نواة الفلور التي تحوي (٩) بروتونات. لذلك فإن المدارات الذرية لذرة الفلور لا تتأثر إلا قليلاً بذرة الهيدروجين التي بجانبها (أو بمعنى أصح تبقى مدارات ذرة الفلور الذرية على حالها) أي أن الرابطة بين H و F تتم ببساطة بتغطية المدارات الذرية غير المكتملة لذرة الفلور وذرة الهيدروجين. إن هذا الشكل البسيط المختصر الذي اعتمده لتوضيح الرابطة الوحيدة في جزيء حمض هيدروفلوريك HF هو الشكل المعتمد والصحيح، ويمكننا توضيح ما قلنا في الشكل (٢، ٤٦).



الشكل رقم (٢، ٤٦). تداخل المدارات الذرية غير المكتملة لذرتي الفلور والهيدروجين.

(ب) جزيء الماء H_2O

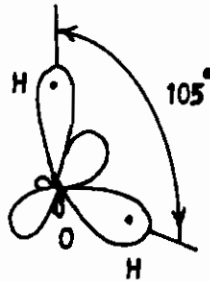
يمكننا تعميم فرضية حالة جزيء HF على جزيء الماء H_2O فنقول إن تغطية المدارين 2P نصف الممتلئين لذرة الأكسجين يتم بمدار 1S لكل ذرة من ذرات الهيدروجين، فنحصل بذلك على رابطتين O-H تعمل فيما بينهما زاوية 90° لأن المدارين الذريين 2P بينهما زاوية 90° درجة كما يتضح من الشكل رقم (٢، ٤٧).



الشكل رقم (٤٧، ٢). تداخل مداري الأكسجين نصف المملوءين مع ذرتي هيدروجين.

ملاحظة مهمة

تفرض علينا حالة جزيء الماء أن نوضح المفهوم الزاوي بين الروابط ، فكما نعلم أن الرابطة تتشكل نتيجة تكديس الكثافة الإلكترونية بين الأنوية التي تتحد أو لا تتحد ، وذلك بالتغطية للمدارات الذرية ، فإذا كانت المدارات الذرية تتجه بالفراغ باتجاهات مختلفة فإن الروابط التي ستكونها سوف تتجه في الاتجاهات نفسها. فإذا تشكلت رابطة بالكترون وحيد ، فإن هذا الإلكترون سيتجه باتجاه تابع الموجه لهذا الإلكترون عندما يكون التابع بقيمته العظمى. وبالعودة لجزيء الماء H_2O نجد أن الزاوية $H\hat{O}H$ تبلغ 105° درجة عمليا ، وليست 90° درجة كما أشرنا سابقا. يحصل هذا الاختلاف نتيجة لتباعد الرابطين الثنائيتين $H-O$ بسبب تنافر نواتي الهيدروجين القريبتين بعضهما من بعض كما نرى في شكل (٤٨، ٢).

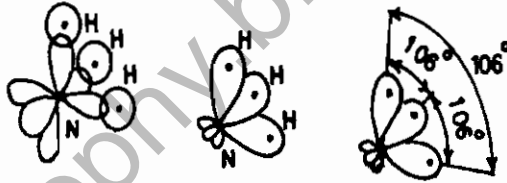


الشكل رقم (٤٨، ٢). تنافر نواتي الهيدروجين وانفراج زاوية الرابطة.

إن ما أشرنا إليه آنفاً ينطبق على جزيئات أخرى تشبه جزيء الماء. فالجزيء H_2S و H_2Se مثلاً يشبه جزيء الماء، ولكننا نرى مقدار الزاوية $H\hat{S}H$ و $H-\hat{S}e-H = 90^\circ - 92^\circ$ درجة، وهذا يعود لضخامة الذرة المركزية S أو Se فالرابطتان المشكلتان من البروتونين بعيدتان بعضهما عن بعض، وتنافر نواتا الهيدروجين أضعف بكثير مما رأيناه في حالة جزيء الماء. وهذا ما تؤكدُه قيمة الزوايا بين الروابط في المركبين PH_3 و AsH_3 التي تساوي على الترتيب 94° درجة و $91,3^\circ$ درجة.

(ج) جزيء النشادر NH_3

بالاعتماد على ما رأيناه في بناء جزيء الماء H_2O يمكننا بناء جزيء النشادر (NH_3) فعند تشكل رابطتي HNH بزاوية 90° درجة يحصل تنافر بينهما بسبب قرب نواتي الهيدروجين مع النواة الثالثة مما يؤدي لانفراج الزاوية فتبلغ 106° درجات كما نرى في شكل (٢، ٤٩).



الشكل رقم (٢، ٤٩). تباعد ذرات الهيدروجين عن بعضها وانفراج الزوايا بين الروابط.

(٧، ٣، ٢) نظرية تهجين المدارات الذرية

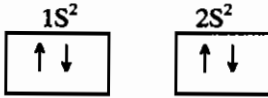
إن طريقة تشكل المدارات الجزيئية نتيجة التداخل الخطي للمدارات الذرية أعطتنا نموذجاً جيداً يتوافق مع النتائج التجريبية على الأقل من أجل الجزيئات التي مرت بنا حتى الآن. وقد لاحظنا أن كل ما جرى في هذه الطريقة هو أن الإلكترونات المتزاوجة للذرات لم تشارك أبداً في إنشاء الرابطة، وإنما الذي اشترك فيها بشكل رئيسي

هي الإلكترونات الحرة فقط. ولكننا نتساءل كيف يمكننا توضيح وجود جزيئات ثابتة كجزيء كلوريد البريليوم BeCl_2 إذ لا تحوي ذرة البريليوم Be أي إلكترون حر، وكذلك جزيء فلوريد البورون BF_3 الذي بدوره لا تحوي ذرة البورون إلا على إلكترون واحد حر وجزيء الميثان أيضا CH_4 .

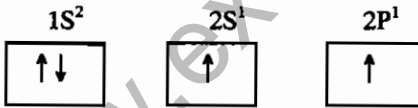
لفهم سبب وجود مثل هذه الجزيئات اقترح باولينج وسلاتر نظرية عرفت بنظرية تهجين المدارات الذرية. وفي الحقيقة فإن هذه النظرية ليست إلا تعميما لنظرية الرابطة التساهمية.

(١، ٢، ٣، ٧، ٨) حالة كلوريد البريليوم BeCl_2 (تهجين sp^1)

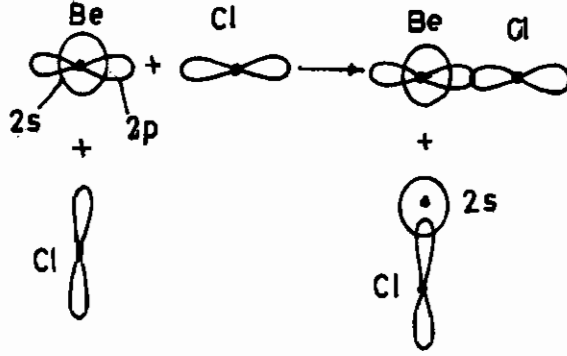
إن ذرة البريليوم بحالتها المستقرة الأساسية ذات بنية إلكترونية بالشكل:



فذرة البريليوم وفق النظريات السابقة لا يمكنها تشكيل رابطة لعدم وجود إلكترونات حرة فيها، فلو استطعنا بطريقة ما أن نقدم لذرة البريليوم كمية من الطاقة فإن أحد إلكترونات الغلاف $2s$ سوف يقفز للمدار $2p$ فتصبح بذلك ذرة البريليوم ذرة محرصة وذات بنية إلكترونية بالشكل:

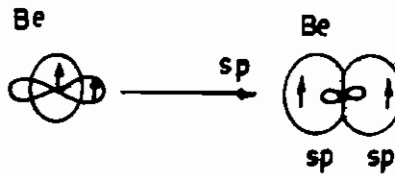


وبذلك يصبح لذرة البريليوم إلكترونان غير متزاوجين يمكنهما تشكيل روابط مع ذرات الكلور. ولو أمعنا النظر فيما يجري لوجدنا أنفسنا أمام النظريات التي مرت بنا نفسها، أي أن روابط البريليوم مع الكلور تمت نتيجة تداخل مدارات ذرية نصف ممتلئة لـ Be و Cl ، كما في الشكل (٥٠، ٢).



الشكل رقم (٢, ٥٠). تداخل مدارات البريليوم مع مداري ذريتي كلور.

لكن التجربة تظهر أن جزيء كلور البريليوم BeCl_2 هو جزيء خطي وذو رابطتين Be-Cl متكافئتين، وهذه النتائج متعارضة مع ما يوحي به الشكل السابق إذ لا يعقل أن تتكافأ الرابطة $2s-3p$ مع الرابطة $2p-3p$ ، إضافة إلى أن الرابطة $2s-3p$ لا تكون متمركزة باتجاه محدد لأن تابع الموجة $\psi(2s)$ متناظر كروي. لذلك فليست الروابط على استقامة واحدة، وتصبح بذلك فرضية تحريص البريليوم فرضية غير مقنعة ولا تقدم الدليل القاطع على تشكل رابطتين متماثلتين على استقامة واحدة وهذا ما يدعونا لفرضية ثانية تدعى فرضية تهجين المدارات الذرية $2s$ و $2p$ للبريليوم للعالم باولينج، فحسب هذه الفرضية فإن المدارين $2s$ و $2p$ لذرة البريليوم يندجان أو يتهجنان بعضهما مع بعض ليعطيا مدارين ذريين جديدين متكافئين وعلى استقامة واحدة. نرسم لهذين المدارين الهجينين والمتكافئين بـ sp للدلالة على أنهما تشكلا من مداري s و p الذريين كما في الشكل (٢, ٥١).

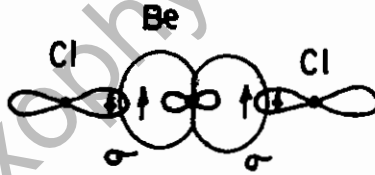


الشكل رقم (٢, ٥١). تهجين المدارات $2s$ و $2p$ في ذرة البريليوم.

نحصل رياضياً على التابع الموجي الذي يصف المدارات المهجنة من التداخل الخطي للمدارين الذريين المشكلين للمدار الهجين sp . وهذه الطريقة تشبه الطريقة التي اتبعناها عند البحث عن تابع الموجة الذي يصف المدار الجزيئي والفارق الوحيد في حالة التهجين هو أن المدارات $2s$ و $2p$ تخص الذرة نفسها، ولهذا نجد أن النتيجة التي حصلنا عليها بالتهجين تختلف قليلاً عن النتيجة التي حصلنا عليها عند دراستنا حالة تداخل مدارات S و P التي تخص ذرتين مختلفتين (نظرية المدارات الجزيئية).

يقودنا تشكل المدارات المهجنة لحالة ذات طاقة أعلى من طاقة الحالة المحرصة، كما تشبه حالة التهجين حالة تشكل الرابطة بين مدارات ذرية محضة والاختلاف يكمن في مدارات البدء التي تخص الذرة نفسها إضافة لزيادة الطاقة المصاحبة لعملية التهجين التي تشبه طاقة تشكل المدار المعاكس للارتباط. كما أن عملية التهجين تتم بين المدارات الذرية المتقاربة الطاقة فقط، وهذا يشبه إلى حد كبير تشكل المدارات الجزيئية بدءاً من مدارات ذرية إذ ينتج عن ذلك طاقة مقاربة لطاقة عملية التهجين.

يتشكل جزيء كلوريد البريليوم $BeCl_2$ إذن من تداخل كل مدار هجين للبريليوم sp مع مدار P لذرة الكلور كما في الشكل (٥٢، ٢).



الشكل رقم (٥٢، ٢). تداخل المدارات المهجنة مع مداري ذرتي كلور.

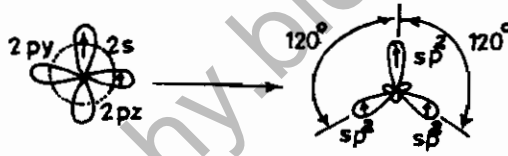
فالرابطتان اللتان تتشكلان بين مداري sp للبريليوم مع مداري P لذرتي الكلور هما من النوع σ سيجما لأن لهما تناظراً أسطوانياً حول المحور الذي يصل بين نواتيهما ومن البديهي أن يُعوض انخفاض الطاقة أثناء تشكل الروابط في جزيء كلوريد البريليوم الطاقة اللازمة لتحريض وتهجين ذرة البريليوم.

(٢, ٣, ٧, ٢) حالة جزيء فلوريد البورون BF_3 تهجين (sp^2)

نعلم تجريبياً أن جزيء فلوريد البورون BF_3 جزيء مستو وذو ثلاث روابط B-F متكافئة تشكل فيما بينها زاوية مقدارها 120° درجة. إن حالة ذرة البورون المستقرة الأساسية ذات بنية إلكترونية معروفة وهي: $1s^2 2s^2 2p^1$ وهذه البنية لا يمكنها تفسير تكافؤ الروابط الثلاث للجزيء BF_3 ، لذلك نلجأ للفرضية السابقة (فرضية التهجين) لتفسير حالة جزيء فلوريد البورون وتوضيحها فنقول إن ذرة البورون تخضع لمرحتين متاليتين:

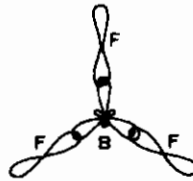
١- المرحلة الأولى هي تحريض ذرة البورون: $B = 1s^2 2s^1 2p_x^1 2p_y^1$ ذرة البورون المحرصة.

٢- المرحلة الثانية هي تداخل المدار $2s^1$ مع المدارين $2p_x^1$ و $2p_y^1$ فتشكل ثلاثة مدارات جديدة هجينة متكافئة يرمز لها بـ sp^2 تتوضع في مستوى وتشكل فيما بينها زاوية مقدارها 120° درجة كما في الشكل (٢, ٥٣).



الشكل رقم (٢, ٥٣). ثلاثة مدارات هجينة على ذرة البورون.

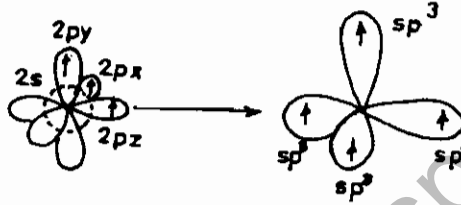
يشير الرمز sp^2 إلى اشتراك المدار S والمداران P لتشكيل ثلاثة مدارات هجينة جديدة sp^2 تتداخل مع مدارات P لذرات الفلور لتعطي مركب فلوريد البورون BF_3 ذا الشكل الذي يماثل النتائج التي حصلنا عليها تجريبياً.



الشكل رقم (٢, ٥٤). تداخل المدارات الهجينة مع مدارات ذرات الفلور.

(٢, ٣, ٧, ٣) حالة جزيء الميثان CH_4 تهجين sp^3

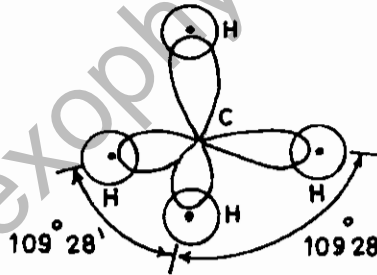
تتفق الحالة الأساسية المستقرة لذرة الكربون مع البنية الإلكترونية $1S^2 2S^2 2P_x^1$ وثلثه $2P_y^1$ تصبح هذه البنية بعد التحريض $2P_x^1 2P_y^1 2P_z^1$ فالمدار $2S^1$ وثلثه مدارات $2P$ تتداخل بعد تحريضها لتشكل أربعة مدارات هجينة متكافئة sp^3 تشكل فيما بينها زاوية $109,28^\circ$ تتوزع في الفراغ نحو رؤوس رباعي وجوه منتظم كما في الشكل (٢, ٥٥).



الشكل رقم (٢, ٥٥). أربعة مدارات هجينة على ذرة الكربون.

وعند اتحاد الكربون بالهيدروجين نحصل على مركب الميثان CH_4 كما في الشكل

رقم (٢, ٥٦).



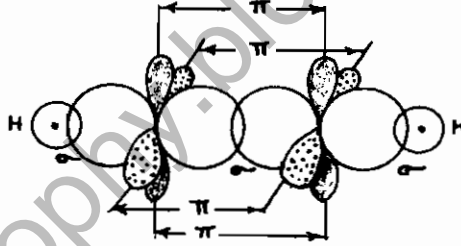
الشكل رقم (٢, ٥٦). جزيء الميثان.

يفسر هذا الشكل الهندسي حالة جزيء الميثان التجريبي.

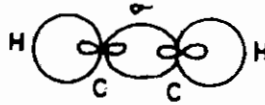
ملاحظة: نشير هنا إلى أن نظرية التهجين هي جزء من نظرية رابطة التكافؤ.

(٢, ٣, ٨) تطبيقات نماذج التهجين الثلاثة على بعض الجزيئات المعروفة
(٢, ٣, ٨, ١) حالة التهجين SP^1

تنطبق هذه الحالة على الجزيئات الخطية كجزيء كلوريد المغنسيوم ($MgCl_2$) وكلوريد الزئبق ($HgCl_2$)، لهذه الجزيئات بنية تشبه جزيء كلوريد البريليوم ($BeCl_2$) وبدراسة جزيء الأستيلين C_2H_2 الخطي ذي البنية الفراغية $H-C \equiv C-H$ نجد أن ذرتي الكربون تنهجنان وفق النموذج SP^1 وتحتفظ كل ذرة كربون بمدارين P ذريين يقومان بالتغطية الجانبية لذرتي الكربون مشكلين رابطتين π بين ذرتي الكربون إضافة لتشكيل رابطة σ بين ذرتي الكربون نتيجة تغطية المدارين SP^1 بعضهما مع بعض في ذرتي الكربون. وأخيراً فإن مدارات s لذرتي الهيدروجين تشكل رابطتين مع المدارين الهجينين SP^1 في ذرتي الكربون غير المستخدمين، وبذلك يتشكل جزيء الأستيلين $H-C \equiv C-H$ كما في الشكلين (٢, ٥٧)، (٢, ٥٨).

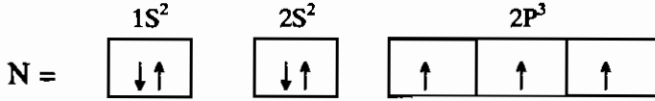


الشكل رقم (٢, ٥٧). تشكل مدارات σ و π في جزيء C_2H_2 .



الشكل رقم (٢, ٥٨). جزيء خطي لـ C_2H_2 حيث أملت مدارات π في الشكل.

تبين دراسة جزيء النيتروجين N_2 إثارة ذريته يتبعها تهجين مدارات هاتين الذرتين بالنموذج SP^1 فجزيء النيتروجين N_2 الذي يحوي ثلاث روابط تربط بين الذرتين تتشكل من ثلاثة إلكترونات حرة في الذرتين.

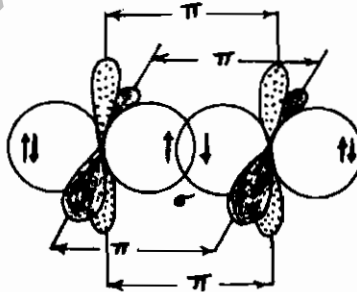


فالمدار $2S$ وأحد مدارات $2P$ يتهجنان وفق النموذج SP^1 ويعطيان مدارين هجينين SP يحوي أحدهما إلكترونين والآخر إلكترون واحد كما في الشكل رقم (٢، ٥٩).



الشكل رقم (٢، ٥٩). مداران هجينان على ذرة النيتروجين.

يبقى المداران الآخران P دون تغيير وكما في حالة جزيء الأستيلين C_2H_2 فإنهما يشكلان رابطتين π جانبيتين بين ذرتي النيتروجين. كما أن المدارين SP غير المشبعين يشكلان بالتغطية الرأسية رابطة σ . لا تعني البنية الجديدة المقترحة لجزيء النيتروجين إلا تباعد ذريته بعضهما عن بعض نتيجة تنافر زوجي الإلكترونات $2S^2$ والشكل رقم (٢، ٦٠) يبين روابط جزيء N_2 .

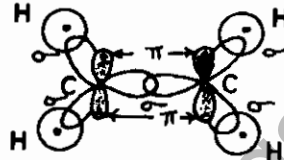


الشكل رقم (٢، ٦٠). جزيء النيتروجين ويحتوي على ثلاث روابط.

(٢, ٣, ٨, ٢) حالة التهجين SP^2

نرى هذه الحالة في الجزيئات المستوية حيث تكون اتجاهات الروابط مختلفة تشكل فيما بينها زاوية مقدارها 120° درجة وسنورد بعض الأمثلة على هذه الحالة.
(أ) الإيثيلين

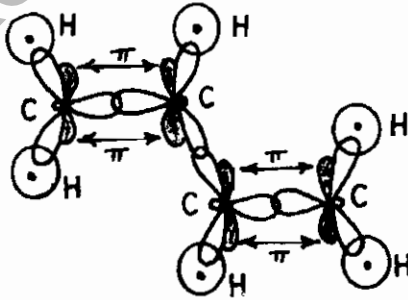
تهجن ذرتا الكربون بالنموذج SP^2 ، وتحتفظ كل ذرة بمدار P ذري وتشكل بين ذرتي الكربون رابطة سيجما σ نتيجة التغطية الرأسية لمدارين هجينين SP^2 ورابطة π تشكل من التغطية الجانبية لمداري P الذريين. أما المدارات المهجنة sp^2 غير المشبعة فإنها تتحد مع أربع ذرات هيدروجين فيتشكل جزيء الإيثيلين كما في الشكل (٢, ٦١).



الشكل رقم (٢, ٦١). تداخل المدارات المهجنة وتكوين جزيء الإيثيلين.

(ب) حالة البيوتاديين C_4H_6

جزيء البيوتاديين جزيء مستوي، تعمل فيه الروابط زاوية 120° درجة فيما بينها، تهجن فيه جميع ذرات الكربون بالنموذج SP^2 وتشكل الرابطة المضاعفة فيه بالطريقة نفسها التي رأيناها في جزيء الإيثيلين كما في الشكل (٢, ٦٢).

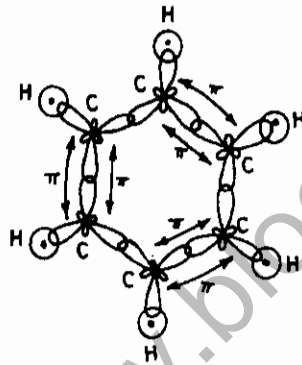


الشكل رقم (٢, ٦٢). جزيء البيوتاديين.

ونود أن نشير هنا إلى قصور نظرية رابطة التكافؤ عن وصف حالة شائعة في بعض المركبات وخصوصاً العضوية. هذه الحالة هي تفسير الروابط بها. لذا فقد لجأنا إلى اعتماد مبدأ الطنين الذي بواسطته استطعنا تفسير ماهية الروابط بها.

(جـ) جزيء البنزين C_6H_6 (6, 8)

جزيء البنزين جزيء مستو تشكل روابطه فيما بينها زاوية مقدارها 120° درجة وتتهجن فيه ذرات الكربون بالنموذج SP^2 والمدار P الذري الباقي يشكل رابطة π فيكون جزيء البنزين كما في الشكل (٢, ٦٣).



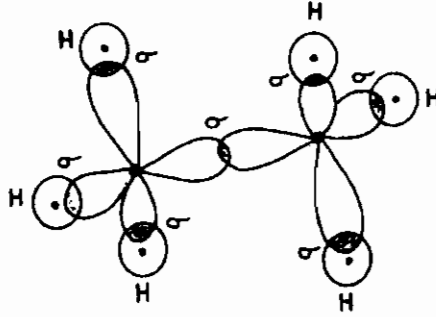
الشكل رقم (٢, ٦٣). جزيء البنزين.

(٢, ٣, ٨, ٣) حالة التهجين SP^3

نرى هذه الحالة في البنيات الرباعية الوجوه المنتظمة، أي عندما تتجه الروابط المتولدة عن الذرة بعد التهجين نحو رؤوس رباعي وجوه منتظم تحتل مركزه الذرة المعنية.

(أ) جزيء الإيثان C_2H_6

وفيه تهجن ذرتا الكربون بالنموذج SP^3 ولا يبقى في الذرة أي أثر لمدارات π ، فلا يكون هناك أي احتمال لوجود رابطة مضاعفة. تتوافق هذه الحالة مع الحالة التجريبية، لهذا يكون جزيء الإيثان كما في الشكل رقم (٢, ٦٤).

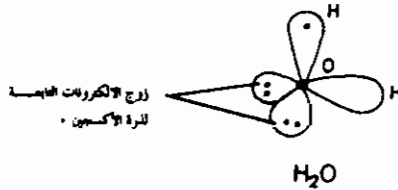


الشكل رقم (٢٤، ٢). جزيء الإيثان.

(ب) جزيء الماء H_2O وجزيء النشادر NH_3 وجزيء حمض هيدروفلوريك HF يمكننا تطبيق نظرية التهجين على جزيئات الماء والنشادر وحمض هيدروفلوريك التي لم نتعرض عند دراسة روابطها لمفهوم التهجين.

١- جزيء الماء H_2O

نرى في جزيء الماء أن الزاوية بين الرابطتين O-H تساوي 105° درجات تجريبياً وهي قريبة جداً من 109° درجات أكثر من قريبا من 90° درجة. وبالاعتماد على مفهوم التهجين فإن سبب انفرج الزاوية عن 90° درجة هو السبب نفسه الذي أشرنا إليه سابقاً (اعتماداً على مفهوم المدارات الجزيئية). وبتطبيق مفهوم التهجين على ذرة الأكسجين نجد أن مدارين مهجنين يحمل كل منهما زوجاً من الإلكترونات ويتوضعان على قمتي رباعي الوجوه المنتظم. أما القمتان الباقيتان فتحتلها ذرتا الهيدروجين. أما مركز رباعي الوجوه فتحتله ذرة الأكسجين كما في الشكل (٢٥، ٢).

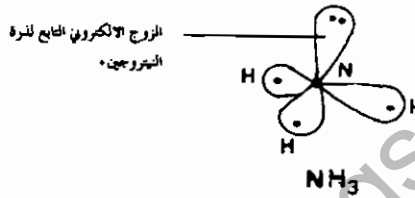


الشكل رقم (٢٥، ٢). جزيء الماء H_2O .

فجزيء الماء ذو شكل رباعي الوجوه منتظم ، مما يؤكد تهجن مدارات ذرة الأكسجين بالنموذج SP^3 .

٢ - جزيء النشادر NH_3

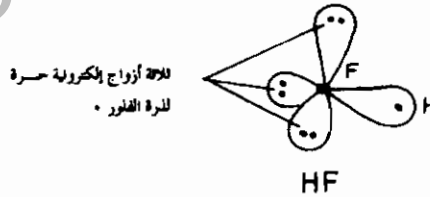
نجد الشيء نفسه بالنسبة لجزيء النشادر ، حيث تكون زاوية الرابطة 106° درجات. تتوضع ذرات الهيدروجين في هذا الجزيء على ثلاثة رؤوس رباعي الوجوه المنتظم. أما الرأس الرابع فيحتله مدار مهجن SP^3 حاملا زوجا من الإلكترونات. أما مركز رباعي الوجوه فتحته نواة ذرة النيتروجين كما في الشكل رقم (٢، ٦٦).



الشكل رقم (٢، ٦٦). جزيء النشادر NH_3 .

٣ - جزيء حمض هيدروفلوريك HF

تهجن ذرة الفلور بالنموذج SP^3 فنرى ثلاثة أزواج إلكترونات حرة تتوضع على ثلاثة رؤوس رباعي الوجوه منتظم. أما ذرة الهيدروجين فتتوضع على الرأس الرابع. أما مركز رباعي الوجوه فتحته نواة ذرة الفلور كما في الشكل رقم (٢، ٦٧).



الشكل رقم (٢، ٦٧). جزيء HF.

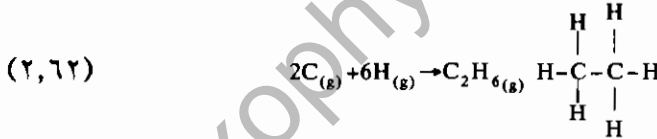
(٢, ٣, ٩) مقارنة النظريات السابقة مع النتائج التجريبية^(٩)

حسب نظرية MO-LCAO التقريبية نجد أن الرابطة لا تعني إلا الذرتين المتحدتين وأنها ذات طول و طاقة معينة تتعلق بالذرتين المتحدتين. فإذا كانت النظرية التقريبية تعبر تعبيراً صادقاً عن الحقيقة بالنسبة لرابطة ما فيجب أن يكون طول الرابطة وطاقته ثابتين مهما كان المركب الذي توجد فيه، فإذا تطابقت النتائج التجريبية مع طول الرابطة وطاقته المحسوبة وفق النظرية MO-LACO فهذا يعني أهمية طريقة MO-LACO. نستخلص مما سبق نتيجتين عمليتين مهمتين هما:

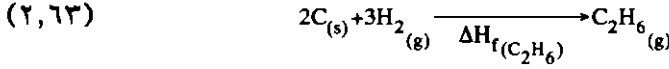
(أ) إن طاقة الرابطة مستقلة ولا علاقة لها بالمركب الذي تشكلت فيه. ويمكننا معرفة مقدار انخفاض الطاقة المصاحب لتشكيل الجزيء بدءاً من كل ذرة من ذراته المعزولة المشكلة له، وذلك من معرفة المجموع الجبري لطاقات كل الروابط الموجودة داخل الجزيء. فالنتائج التي نحصل عليها تتفق بصورة عامة مع طاقة تشكيل الجزيء والمقاسة تجريبياً ونستطيع التأكد من ذلك بمثال يشبه ما مر معنا في دورة بورن هابر.

مثال:

نريد معرفة الطاقة المتحررة عند تشكيل جزيء الإيثان C_2H_6 بدءاً من ذراته المعزولة أي وفق التفاعل التالي:



نرى من التفاعل السابق أن هناك ستة مقادير من طاقة الرابطة C-H مضافاً إليها طاقة الرابطة C-C. إن الوصول للتفاعل السابق لا يتم مباشرة، لذلك نفرض وجود دورة تشبه دورة بورن هابر (في البلورات الأيونية) فجزيء الإيثان C_2H_6 يحضر بدءاً من ذرات كربون صلبة إضافة لذرات هيدروجين على شكل جزيئات هيدروجين ثنائية الذرة H_2 . تسمى الطاقة المتحررة عند تحضير جزيء $C_2H_6_{(g)}$ بالتغير في المحتوى الحراري (انتالبية) لتشكيل الجزيء $(C_2H_6_{(g)})$ نشير لها بـ $\Delta H_f (C_2H_6)$ كما تشير العلاقة التالية:



نستطيع قياس $\Delta H_f(C_2H_6)$ بسهولة، وهي تساوي -٢٠,٢ كيلو سعر/جزئ جرامي. وللوصول للتفاعل (٢, ٦٣) نمر بالمراحل التالية:

١ - تحويل ذرات الكربون الصلبة إلى غاز:



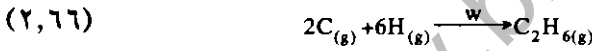
تعبّر $\Delta H_{sub(C)}$ عن التغير في المحتوى الحراري للكربون، أي الطاقة التي يجب تقديمها لتبخير الكربون الصلب وتساوي +١٧١ كيلو سعر/جزئ جرامي.

٢ - تفكك جزئ الهيدروجين إلى ذرات:

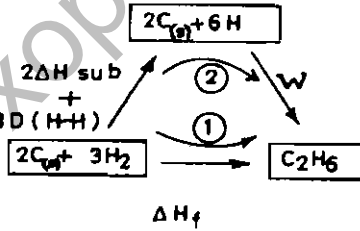


تعبّر $D_{(H-H)}$ عن الطاقة اللازمة لتفكيك الرابطة H-H وتساوي + ١٠٤ كيلو سعر/جزئ جرامي.

٣ - تشكل جزئ الإيثان $C_2H_6(g)$ بدءاً من ذراته المعزولة:



نلخص المراحل السابقة في الشكل (٢, ٦٨).



الشكل رقم (٢, ٦٨). خطوات تكوين جزئ الإيثان بدءاً من ذراته.

يبين الشكل رقم (٢, ٦٨) وجود طريقين محتملين للوصول من الحالة الأولية $2C_{(g)} + 3H_{2(g)}$ إلى الحالة النهائية $C_2H_6(g)$ فحرارة التفاعل اللازمة لاجتياز الطريق (١) هي

$2\Delta H_{\text{sub}(C)} + 3D_{(H-H)} + W$ هي (٢) $\Delta H_f(C_2H_6)$ ومجموع الطاقات اللازمة لاجتياز الطريق (٢) ويتطبيق المبدأ التجريبي الذي ينص على أن تحول ما إذا مر من حالة أولية إلى حالة نهائية عبر طرق مختلفة فإن مجموع حرارة التفاعل هي ذاتها أياً كان الطريق المختار وهكذا نكتب:

$$(٢, ٦٧) \quad \Delta H_f(C_2H_6) = 2\Delta H_{\text{sub}(C)} + 3D_{(H-H)} + W$$

فتكون W مساوية لـ $(٢٠, ٢-) - (١٧١+) - ٣ - (١٠٤+) = -٦٧٤, ٢$ كيلوسعر/ جزيء جرامي. وإذا حسبنا مقدار الحرارة المتحررة عند تشكل ست روابط C-H بالإضافة للحرارة المتحررة عند تشكل الرابطة C-C لوجدنا:

$$٦٧٤ - = (٨٣-) + (٩٨, ٥-) \times ٦ = W_{(C-C)} + W_{(C-H)} \times ٦$$

وبمقارنة هذه النتيجة مع النتيجة السابقة نجد أنها نتيجة واحدة. وهذا يجعلنا نقبل القول إن طاقة الرابطة مستقلة ولا علاقة لها بالمركب الذي تشكلت فيه، إنما تتعلق فقط بالذرتين المشكلتين لها وإن نظرية المدارات الجزيئية بالتداخل الخطي للمدارات الذرية للذرتين صحيحة تماماً.

(ب) إن طول الرابطة تشبه طاقة الرابطة، فهي مستقلة ولا علاقة لها بالمركب الذي تشكلت فيه، فمن المنطقي أن تتحد كل ذرة بنصف قطر خاص بها يميزها عن غيرها يدعى نصف قطر التساهم. وليس لنصف القطر هذا أي اتجاه إلا اتجاه الرابطة المعتبرة بعكس اتجاه الرابطة الأيونية. فالرابطة التساهمية ذات اتجاه محدد، والذرات المتحدة برابطة تساهمية لا تكون لها أشكال كروية كما رأينا في أيونات الشبكة البلورية. وكما رأينا في المركبات الأيونية فإن المسافة بين نواتي الذرتين المتحدتين برابطة تساهمية تساوي مجموع أنصاف أقطار الروابط التساهمية لهاتين الذرتين. يمكننا أن نحصل على بعض قيم أنصاف أقطار الرابطة التساهمية من قياس بعض أطوال الروابط.

مثال:

يلعب طول الرابطة C-C $1,04^\circ$ أنجستروم وطول الرابطة Cl-Cl $1,98^\circ$

أنجستروم. احسب طول الرابطة التساهمية C-Cl:

يلعب طول الرابطة التساهمية C-Cl: $(1,98 + 1,04) / 2 = 1,51^\circ$ أنجستروم.

إن هذه القيمة تتطابق تقريباً مع القيمة التجريبية المساوية لـ $1,77 \text{ \AA}$ وهي نتيجة مرضية للغاية. ومن الواضح أن نصف قطر الرابطة التساهمية لذرة ما يختلف ونوع الرابطة التي تشكلها، أحادية، ثنائية، ثلاثية ويظهر الجدول رقم (٢,٧) أطوال بعض الروابط وطاقتها.

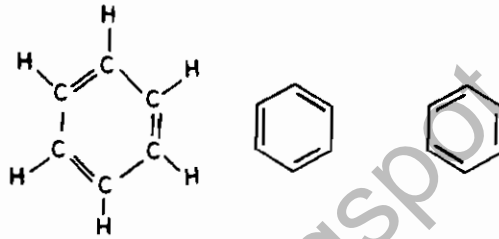
الجدول رقم (٢, ٧). أطوال بعض الروابط وطاقاتها.

نوع الرابطة	طاقة الرابطة بالكيلو سعر/ جزيء جرامى	طول الرابطة \AA الأنجستروم
H-H	١٠٤,٢-	٠,٧٥
F-F	٣٧-	١,٤٢
Cl-Cl	٥٧,٩-	١,٩٨
Br-Br	٤٦,٣-	٢,٢٩
I-I	٣٦,٥-	٢,٦٦
H-F	١٣٥-	٠,٩٢
H-Cl	١٠٣,١-	١,٢٧
H-Br	٨٧,٤-	١,٤٢
H-I	٧١,٤-	١,٦١
C-C	٨٣,١-	١,٥٤
C=C	١٤٦,٤-	١,٣٤
C≡C	١٩٤-	١,٢١
N-N	٣٨,٤-	١,٤٨
N=N	١٠٠-	١,٢٤
N≡N	٢٢٦-	١,١٠
O-O	٣٣,٢-	١,٤٦
O=O	١١٨-	١,٢١
C-H	٩٨,٥-	١,٠٩
C-F	١٠٥,٤-	١,٣٧
C-Cl	١٧٨,٥-	١,٧٧
C-Br	٦٥,٩-	١,٩٣

يظهر جدول (٢,٧) أن الرابطة الثلاثية أقصر من الرابطة الثنائية وأكبر طاقة منها وكذلك الرابطة الثنائية أقصر من الرابطة الأحادية وأكبر طاقة منها.

(١٠, ٣, ٢) ظاهرة الطنين

تظهر بعض الحالات أن الطاقة المحسوبة للروابط في بعض المركبات أعلى من المتوقع تجريبياً، ففي حالة البنزين ذي الصيغة الموضحة في الشكل رقم (٢,٦٩).

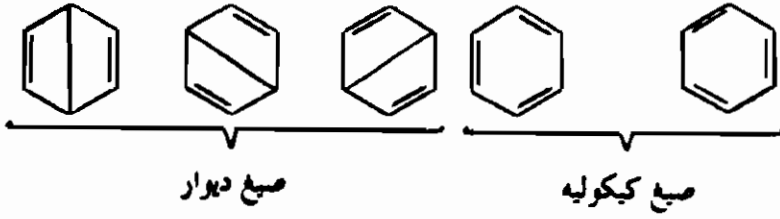


الشكل رقم (٢, ٦٩). صيغ كيكولية.

نجد أن الطاقة المحسوبة للجزيء وفق الصيغة السابقة تساوي :

$$W = 6 W_{(C-H)} + 3W_{(C-C)} + 3W_{(C=C)}$$

$W = 6(-98,5) + 3(-83) + 3(-146,4) = -1279,12$ كيلو سعر/جزيء جرامي. لكن طاقة جزيء البنزين C_6H_6 تبلغ تجريبياً $-1318,3$ كيلو سعر/جزيء جرامي فيكون الفرق بين التيجتين مساوياً لـ 39 كيلو سعر/جزيء جرامي أي أن جزيء البنزين أكثر ثباتاً من القيمة المحسوبة وفق الصيغة المقترحة السابقة. كما أن استخدام أشعة X في دراسة طول روابط جزيء البنزين تبين أن المسافة الفاصلة بين ذرات الكربون تساوي $1,40 \text{ \AA}$ أنجستروم وهذا الطول لا يتوافق وطول الرابطة الثنائية $C=C$ الذي يساوي $1,34 \text{ \AA}$ ولا لطول الرابطة الأحادية $C-C$ الذي يساوي $1,54 \text{ \AA}$. يقودنا هذا الاختلاف إلى أن صيغة كيكولية لا تعبر تعبيراً صادقاً عن جزيء البنزين C_6H_6 لذلك اقترح ديوار ثلاث صيغ أخرى لجزيء البنزين، وهكذا يكون مجموع الصيغ المقترحة للبنزين خمسا وهي الميئة في الشكل رقم (٢,٧٠).

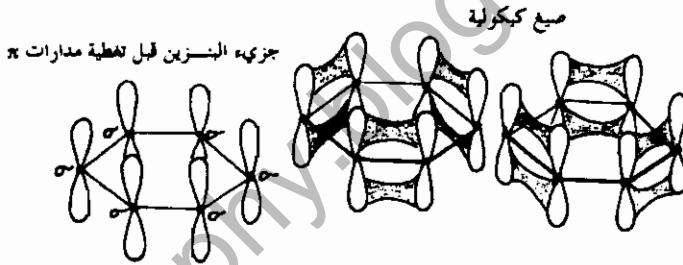


الشكل رقم (٧٠، ٢). صبيغ كيكوليه وصبيغ ديوار.

وعند حساب طاقة جزيء البنزين وفق الصبيغ المقترحة لكلا العالمين وجد أن القيمة المحسوبة تتطابق مع القيمة التجريبية. ولتفسير زيادة ثبات جزيء البنزين وتساوي طول روابطه تلك (بين ذرات الكربون) غير المتوقعة في الجزيء C_6H_6 افترض العلماء وجود ظاهرة طنين بين الصبيغ الخمس السابقة. فجزيء البنزين يتغير وفق الصبيغ الخمس إذ يكون أحيانا وفق صبيغ كيكوليه وأحيانا أخرى وفق صبيغ ديوار. أي يمكننا أن نصف جزيء البنزين بأنه جزيء هجين للصبيغ الطنينية الخمس. تدعى صبيغ كيكوليه وصبيغ ديوار الصبيغ الحدية لجزيء البنزين.

ظاهرة الطنين تأثير واضح على ثبات الجزيئات التي تسود فيها، وذلك عن طريق خفض طاقتها. ندعو طاقة الطنين لجزيء ما نسبة لطاقة إحدى الصبيغ الحدية المقترحة لهذا الجزيء وتساوي الفرق الحاصل بين طاقة الجزيء الحقيقية وطاقة إحدى الصبيغ الحدية المقترحة لهذا الجزيء ففي جزيء البنزين السابق يكون مقدار الطاقة الطنينية له بالنسبة لصبيغ كيكوليه الحدية -٣٩ كيلو سعر/جزيء جرامي. تبقى فرضية الطنين فرضية ليس لها أي حقيقة فيزيائية وحقيقة الأمر أن الإلكترونات الموجودة في الجزيء تتوزع بطريقة تنخفض معها طاقة الجزيء المتوقعة حسب صيغة كيكوليه أو ديوار، وتوزع الإلكترونات هذا لا يشبه تماما التوزع المقترح لصبيغ كيكوليه أو ديوار، وجزيء البنزين جزيء متناظر تماما. فطاقة الروابط C-C وأطوالها متساوية تماما. وصيغة الجزيء C_6H_6 صيغة وسطية بين الصبيغ الخمس المقترحة وليست الصيغة التي تتغير بين

الصيغ الخمس السالفة الذكر. لتفسير تناظر جزيء البنزين وثباته لا يكفي وجود نوعين من الروابط σ و π فقط في الجزيء لذلك اقترح العلماء وجود نموذج ثالث للرابطة التساهمية تسمى رابطة π غير المتمركزة (Delocalised) فحسب هذه الرابطة لا تكون تغطية مدارات P للكربون كما في رابطة σ ، (أي بين كل ذرتين وذرتين) وإنما تكون التغطية كلية شاملة لمنطقتين محددين نتيجة دوران إلكترونات π . هاتان المنطقتان هما منطقة عليا ومنطقة سفلى بالنسبة لمستوى يحوي ذرات الكربون الست فعدم تركز إلكترونات π هو السبب في الثبات الزائد لجزيء البنزين وبناءً على ما تقدم نقول: إذا وجد في جزيء ما إلكترونات تتحرك بحرية أكبر فإن ذلك يؤدي إلى خفض طاقة هذا الجزيء أي يزيد في ثباته أكثر. ويبين الشكل رقم (٢,٧١) عدم تركز إلكترونات π لجزيء البنزين.



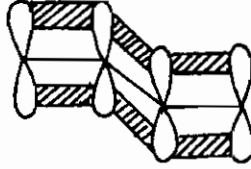
الشكل رقم (٢, ٧١). جزيء البنزين وفيه رابطة π غير المتمركزة التي تشكل منطقة عليا ومنطقة سفلى بالنسبة للمستوى الذي يحوي ذرات الكربون الست.

أما تفسير الميكانيكا الموجية لهذه الظاهرة فيمكن في اقتراح تابع موجي يصف حالة جزيء البنزين وهذا التابع يتشكل من التوابع الموجية الخمسة $\psi_1, \psi_{11}, \psi_{111}, \psi_{1v}, \psi_v$ التي تخص صيغ كيكولي وديوار والتي هي حلول تقريبية لهذه الصيغ ومن التداخل الخطي للتوابع الموجية الخمسة السابقة الذكر يمكن استخلاص تابع موجي وسطي يصف حالة جزيء البنزين بالشكل:

(٢, ٦٨)

$$\Psi = C_1\psi_1 + C_2\psi_{11} + C_3\psi_{111} + C_4\psi_{1v} + C_5\psi_v$$

نتقي العوامل C_1, C_2, C_3, C_4, C_5 بطريقة نحصل منها على تابع موجي ψ يتناسب والطاقة الدنيا التي تكون أقرب للحقيقة فنكون بذلك قد حصلنا على تابع موجي يصف بشكل أفضل حالة جزيء البنزين التي تكون أقل من طاقة أي صيغة حدية مقترحة. قد نشاهد ظاهرة الطنين في العديد من الجزيئات كجزيء البيوتاديين مثلا:



الشكل رقم (٧٢، ٢). جزيء البيوتاديين يحتوي على رابطة باي غير متمركزة.

(١١، ٣، ٢) الصفة الأيونية الجزئية لبعض الروابط التساهمية

لقد بينا حتى الآن وجود نموذجين من الروابط، الرابطة الأيونية، والرابطة التساهمية، وقد أشرنا إلى أن كلا النموذجين لا نجدهما بالحالة المطلقة إلا في عدد قليل من المركبات وغالبا ما تكون الرابطة ناتجا هجينيا لعدة نماذج من الروابط، ويحق لنا أن نساءل عن العوامل التي تتحكم في تشكيل الرابطة الأيونية أو الرابطة التساهمية؟ نحن نعلم أنه إذا كان الفلز ذا طاقة تأين أقل واللافلز ذا قابلية إلكترونية أكبر (الميل الإلكتروني) فإن الرابطة الأيونية هي التي تسود. ولكن ما قيمة طاقة التأين هذه وما مقدار القابلية الإلكترونية تلك لكي نعتبر هذه القيم حدودا فاصلة بين شكل الرابطة الأيونية والرابطة التساهمية؟

في الحقيقة لا يوجد مثل هذا الحد فليست هناك رابطة أيونية محضة ولا رابطة تساهمية محضة، إنما توجد نسبة مشاركة مختلفة بين نموذجي الرابطة فزيادة الفرق في القابلية الإلكترونية السالبة بين الذرتين المكونتين للرابطة يزيد من نسبة تشكل الرابطة الأيونية، وبعبارة أخرى نقول، إذا كانت لدينا رابطة ذات صفة تساهمية بين ذرتين مختلفتين في القابلية الإلكترونية (الميل الإلكتروني) فإن الذرة ذات القابلية الإلكترونية الأكبر تستطيع أن تجر لطرفها زوج الرابطة الإلكتروني وبذلك يتلاشى التناظر

الإلكتروني بين الذرتين وتصبح الرابطة ذات طابع أيوني. وباختصار فإن موقع الرابطة الحقيقي هو موقع نسبي بين الرابطة التساهمية والرابطة الأيونية وهو أقرب إلى إحدى الحالتين. ويعتمد هذا على ما تتصف به كلتا الذرتين المكونتين للرابطة، وللتعبير رياضياً عن التوزيع النسبي لكلا النوعين من الرابطة نستعين بمفهوم عزم ثنائي القطب للرابطة، فإذا كان لدينا شحنتان كهربائيتان مختلفتان q^+ و q^- على بعد ℓ من بعضهما فيكون لهما عزم ثنائي قطب يساوي:

$$\mu = q \times \ell \quad (2, 69)$$

فإذا كانت الرابطة أيونية كلياً كما في مركب كلوريد الصوديوم Na^+Cl^- فإن الشحنة $+e$ المتمركزة في نواة أيون الصوديوم والشحنة $-e$ المتمركزة في نواة الكلور تكونان على بعد r_0 من بعضهما ويكون عزم ثنائي القطب لـ $NaCl$ مساوياً لـ:

$$\mu = e \times r_0 \quad (2, 70)$$

فإذا كانت الرابطة أيونية كلياً في جزيء حمض هيدروكلوريك HCl يكون عزم ثنائي القطب لـ HCl مساوياً لـ:

$$\mu = e \times \ell_0 \quad (2, 71)$$

تعبّر ℓ_0 عن البعد الكائن بين نواتي ذرة الهيدروجين والكلور ويساوي $1,28 \text{ \AA}$ ، أي أن عزم ثنائي القطب لـ HCl :

$$\mu = 4,8 \times 10^{-18} \times 1,28 \times 10^{-8} = 6,07 \times 10^{-26} \text{ esu-cm} \quad \text{وللتعبير عن}$$

عزم ثنائي القطب نتخذ الديباي كوحدة وهي تساوي 10^{-18} من $\text{esu.cm} \times \text{Cm}$ أي أن

$$\mu = 6,07 \text{ ديباي} \quad \text{إلا أننا نجد تجريبياً أن قيمة عزم ثنائي القطب لجزيء } HCl$$

مساوياً لـ $1,03$ ديباي فتكون النسبة المثوية للرابطة الأيونية في جزيء HCl =

$$= \frac{1,03}{6,07} = 17\% \quad \text{أي أن نسبة الرابطة الأيونية } 17\% \text{ وهذا يعني أن لجزيء } HCl \text{ صفة أيونية جزئية}$$

تساوي 17% . فالصفة الأيونية الجزئية لرابطة ما هي النسبة بين قيمة عزم ثنائي القطب

التجريبي وقيمة عزم ثنائي القطب الذي تملكه الرابطة باعتبارها أيونية كلية.

(٢, ٤) الرابطة الفلزية وروابط فاندر فالس

(٢, ٤, ١) الرابطة الفلزية

لشرح خواص الفلزات لابد من الاستعانة بنموذج آخر للرابطة يدعى نموذج

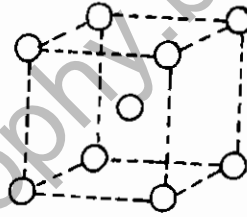
الرابطة الفلزية فالفلزات عموما تتصف بثلاث خواص :

١ - التوصيل الكهربائي والحراري.

٢ - اللبونة والتصفیح والاستطالة.

٣ - البريق واللمعان الفلزي.

فإذا استطاعت الرابطة الفلزية توضیح هذه الخواص مجتمعة فإنها تعتبر أحد نماذج الرابطة المهمة. إن الوسط الفلزي كما نعلم يتكون من تنضد وتراص لذرات الفلز بأشكال معينة مكونا بذلك شبكات بلورية ذات هندسة تشبه الشبكات الأيونية فالصوديوم المبلور ذو شبكة بلورية تشبه شبكة كلوريد السيزيوم (CsCl) إذ تحاط كل ذرة صوديوم بثماني ذرات مجاورة لها مباشرة من ذرات الصوديوم الأخرى كما في الشكل رقم (٢,٧٣):



الشكل رقم (٢, ٧٣). بلورة الصوديوم.

إن نظرية الرابطة الأيونية التي اعتمدنا عليها لتوضیح وجود الشبكات الأيونية وشرحها وحساب طاقة هذه الشبكات لا يمكن قبولها هنا (في حالة الفلزات). فتمائل الذرات في الفلز لا يؤمن التوازن الكهربائي الذي رأيناه في حالة الرابطة الأيونية، ويصبح من المقبول وجود روابط تساهمية بشكل ما بداخل الشبكة الفلزية. ولكن كيف

سنفسر وجود ذرة صوديوم لا تملك إلا إلكترونًا واحدًا بطبقتها الخارجية تستطيع أن تتبادل روابط تساهمية متمركزة (Localised) مع ثماني ذرات صوديوم مجاورة؟

(٢, ٤, ٢) نظرية عدم تركز الروابط المطبقة على الحالة الفلزية

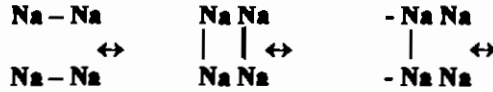
لقد اعتمدنا نظرية عدم تركز الروابط (عند شرح الحالة الفلزية)، لما تتمتع به هذه النظرية من إمكانات كبيرة في توضيح الخواص الفلزية التي مرت بنا وشرحها. فذرة الصوديوم مثلًا Na لا تملك سوى إلكترون واحد تتقاسمه مع ثماني ذرات صوديوم مجاورة لها كل بدورها.

إن هذه الحالة تجعلنا نقبل وجود ظاهرة طنين تقوم به ذرة الصوديوم مع ثماني ذرات صوديوم مجاورة لها، وقد رأينا سابقًا في حالة جزيء البنزين وجزيء البيوتاديين ظاهرة طنين مشابهة كان قد صاحبها انخفاض في طاقة جزيء البنزين أو البيوتاديين دون أن يكون لها أي تفسير. وأشرنا في حينها إلى أن ثبات جزيء البنزين أو البيوتاديين الناتج عن ظاهرة الطنين يزداد بازدياد الصيغ الحديدية الممكنة للجزيء.

والخلاصة أننا نجد في بلورة معدن الصوديوم حالة مشابهة لظاهرة الطنين في جزيء البنزين والبيوتاديين إذ يحدث الطنين بالطريقة نفسها التي رأيناها في الجزيء C_6H_6 أي بين جميع ذرات الصوديوم وهكذا نرى أن عدد الصيغ الحديدية كبير لا حصر له، وذلك لوجود أعداد هائلة من ذرات الصوديوم. مما يؤدي لانخفاض طاقة النموذج الفلزّي الناتج عن طنين عدد كبير من الصيغ الحديدية. وهذا الانخفاض سيؤمّن التحام ذرات الفلز ببعضها بقوة أكبر.

يجب علينا إذن ونحن نطالع نموذجًا جديدًا من الرابطة (يدعى بالرابطة الفلزّية) أن نستبدل مفهوم الطنين بين الصيغ الحديدية الذي استخدمناه في حالة جزيء البنزين بمفهوم عدم تركز الإلكترونات الذي يشير إلى توزيع الإلكترونات بين المراكز الموجبة بطريقة يؤمّن بها أقل طاقة ممكنة. فإذا تم توزيع الإلكترونات بين مركزين موجبين فقط يقال إن الرابطة متمركزة، وإذا تم توزيع الإلكترونات بين عدة مراكز موجبة يقال إن

الرابط غير متمركزة. ولقد اقترح باولينج لأول مرة نظرية الرابطة الفلزية على مجموع البلورة الفلزية حيث لا تسود في الوسط الفلزّي الرابطة سيجما σ . وقد بين باولينج بالحسابات الرياضية أنه إذا وجدت $2n$ ذرة معدنية فإنه يوجد لها 3.14^n شكلا يمكننا وإليك بعض الأمثلة في الشكل رقم (٢,٧٤).



الشكل رقم (٢, ٧٤). الروابط المعدنية بين ذرات الصوديوم.

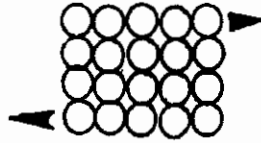
يمكننا تشبيه بناء الوسط الفلزّي بوسط يتكون من أيونات موجبة متمركزة في عقد الشبكة البلورية تسيح في بحر من الإلكترونات الحرة التي تؤمن الربط بين هذه الأيونات الموجبة فهل يمكن لهذه النظرية أن توضح لنا جميع الخواص الفلزّية التي أشرنا إليها؟

(١, ٢, ٤, ٢) التوصيل الكهربائي والحراري

يسهل علينا الآن بعد شرح نظرية الرابطة الفلزّية أن نفهم خواص توصيل الفلزّات للكهرباء والحرارة، وذلك لأنها خاصية تنتج عن حرية حركة الإلكترونات داخل الفلز حيث تكون أعداد الصيغ الحدية للإلكترونات كبيرة جدا وغير محددة. وكما نعلم فإن اجتياز تيار كهربائي لموصل ما يعني انتقالا للإلكترونات داخل هذا الموصل، بعد تطبيق فرق في الجهد على هذا الموصل. وكما نعلم فإنه تزداد سهولة انتقال الإلكترونات كلما كانت الإلكترونات أكثر حرية في حركتها داخل هذا الموصل لذلك فإن المركبات الأيونية غير موصلة لأن إلكتروناتها متمركزة لا تتحرك داخل شبكاتها بحرية، وإذا تحركت تحت أي ظرف فسوف ينهار ثبات شبكة البلورة الأيونية.

(٢, ٢, ٤, ٢) الخواص الميكانيكية للمعادن (ليونة - تصفيح - سحب) (6)

يمكننا تفسير صفات السحب والتصفيح بالاعتماد على الإلكترونات الحرة. فإذا استطعنا تحويل معدن ما إلى أوراق أو أسلاك دون أن تنقطع فهذا يعني أن مستويات الذرات المتراسة المكونة للفلز تستطيع الانزلاق بعضها على بعض دون أن ينهار تلاحم ذراتها مع بعضها ويوضح ذلك الشكل رقم (٢,٧٥).



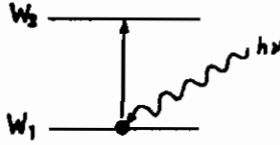
الشكل (٢, ٧٥). تراص مستويات ذرات الفلز (الشبكة البلورية الفلزية).

يتضح لنا من الشكل أن هناك إمكانية لانزلاق طبقات ذرات الفلز المتراسة في البلورات الفلزية حيث تكون الروابط بين الذرات غير متمركزة، وتكون الأيونات الموجبة ملتحمة ببعضها بواسطة إلكترونات حرة الحركة. لذلك تتحرك الذرات دون الخوف من انهيار الروابط فيما بينها. أما في البلورات الأيونية فلا يحدث مثل هذا الانزلاق، لأن الالتحام فيها يتم بشكل متناوب، أيونات موجبة وأيونات سالبة وأي انزلاق فيها يعني فك الروابط فيما بينها وتحطم شبكة البلورة.

(٢, ٤, ٢, ٣) البريق واللمعان الفلزي

تبدو خاصة البريق الفلزي أكثر تعقيدا مما سبق، وتحتاج لكثير من الشرح والتوضيح ولكننا سنلجأ لنظرية بسيطة مختصرة لتوضيح هذه الخاصية. فكما هو معروف فإن للمعادن بريقا يختلف من معدن لآخر، فبعض الفلزات ذات بريق بني قليلا أو كثيرا، والبعض الآخر له بريق أبيض أو أصفر. تعود هذه الألوان لخاصة امتصاص الفلز لجميع الأطوال الموجية في المجال المرئي وانبعائها.

نحن نعلم من دراسة البنية الذرية أن امتصاص الإلكترون لدفعة من الطاقة (كوانتوم) مقدارها $h\nu$ قد يجعله يقفز ليشغل مستوى الطاقة W_2 الذي هو أعلى من مستوى الطاقة الذي كان يشغله قبل الامتصاص W_1 كما في الشكل رقم (٢،٧٦).

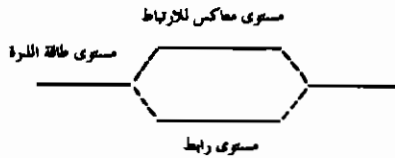


الشكل رقم (٢، ٧٦). الانتقال الإلكتروني المصاحب لامتصاص كوانتم $h\nu$.

ولكي يتم التحول السابق يجب أن يكون مقدار الطاقة $h\nu$ المقدم للإلكترون مساويا تماما للفرق $(W_2 - W_1)$. وبصورة أخرى نقول: لا يمكن للإلكترون ما أن يمتص أي تردد ضوئي ν . أما إذا كان الإلكترون يمتص أي تردد فهذا يعني وجود عدد كبير من مستويات الطاقة المتقاربة التي يستطيع الإلكترون أن يشغلها وهذا هو الذي يحصل في الوسط الفلزي. ولتفسير وجود العديد من مستويات الطاقة المتقاربة في الوسط الفلزي نعلم على نظرية حزم الطاقة (عصابات الطاقة).

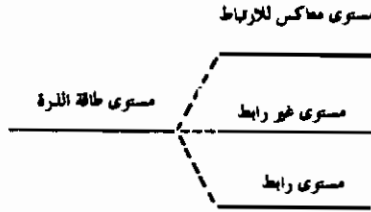
(٢، ٤، ٢، ٤) نظرية حزم الطاقة

لقد رأينا سابقا عند تشكل الرابطة التساهمية بين ذرتين متماثلتين عن طريق وضع إلكترون واحد من كل ذرة بشكل مشترك فيما بينهما أن كل مستوى طاقة للإلكترون الذرتين سيشكل مستويين طاقيين الأول رابط والآخر معاكس للارتباط كما في الشكل رقم (٢،٧٧).



الشكل رقم (٢، ٧٧). الطاقات النسبية للمستوى الرابط والمعاكس للارتباط.

وإذا تشكلت رابطة تساهمية من ثلاث ذرات فإن كل مستوى طاقة للإلكترونات كل ذرة من هذه الذرات سيشكل ثلاثة مستويات طاقة الأول رابط والثاني غير رابط والثالث معاكس للارتباط وتكون الرابطة ذات ثلاثة مراكز كما في الشكل رقم (٢,٧٨).



الشكل رقم (٢, ٧٨). الطاقات النسبية للمستوى الرابط وغير الرابط والمعاكس للارتباط.

ونجد في حالة الفلز أن الإلكترونات التي تشكل الروابط بين الذرات لا تكون متمركزة بين كل ذرتين وإنما تشكل الإلكترونات أعدادا كبيرة من المدارات الجزيئية التي تشمل جميع ذرات بلورة الفلز وإذا عممنا النظريات السابقة على بلورة معدنية تحوي n ذرة فإن كل مستوى إلكتروني لذرة معزولة سيتضاعف إلى $(2n)$ مستوى متقارب. هذه المستويات المتقاربة تسمى حزم الطاقة وفي هذه الحزم من المستويات يوجد n مستوى متقارب شاغر لا يحوي إلكترونات، لذلك تستطيع الإلكترونات أن تقفز إلى تلك المستويات المتقاربة في الطاقة والشاغرة بسهولة عند امتصاصها لأي كمية من الطاقة $h\nu$ ، أي أن الفلز يمتص كل الإشعاعات وفق نظرية الرابطة الفلزية غير المتمركزة على جميع ذرات الفلز.

عندما يعود الإلكترون إلى مستواه الذي كان فيه فإنه يشع تلك الطاقة الممتصة على شكل أطوال موجية في المجال المرئي فنرى لمعان الفلز وبريقه. ولكي نختتم تلك العجالة من البحث لابد أن نصف توصيل العناصر في ثلاثة أصناف:

١ - فلزات جيدة التوصيل الكهربائي والحراري. ينخفض فيها هذا التوصيل عند ارتفاع درجة الحرارة.

٢ - نصف فلزات (أشباه فلزات) وتشكل حالة وسطا بين الفلزات واللافلزات.

يزداد توصيلها بزيادة درجة الحرارة.

٣ - لا فلزات وهي عازلة في درجة الحرارة العادية يزداد توصيلها عند ارتفاع درجة الحرارة.

يبلغ مقدار توصيل الفلزات 10^1 إلى $10^2 \times \Omega^{-1} \times m^{-1}$ في حين يتراوح توصيل العناصر نصف الفلزية (أشباه الفلزات) كالسيليكون بين $2,5 \times \Omega^{-1} \times m^{-1}$ بدرجة الحرارة صفر و $5 \times \Omega^{-1} \times m^{-1}$ بدرجة 100° مئوية.

(٣, ٤, ٢) روابط فاندرفالس

تكلمنا عن نماذج من الروابط القوية: الرابطة الأيونية، والرابطة التساهمية، والرابطة الفلزية. وهذه الأنواع من الروابط فسرت لنا كيفية تشكل أغلب المركبات والعديد من خواصها. وعندما تكلمنا عن الرابطة التساهمية تطرقنا لجزئيات المركبات وتناولنا كل جزئيء على حده. وإذا كانت الرابطة الأيونية والرابطة الفلزية قد أوضحنا بجلاء التحام البلورات الأيونية وتماسك الذرات الفلزية، فإن الرابطة التساهمية لم تفسر لنا كيفية ترابط جزئيات بعض المركبات كالماء H_2O والنشادر NH_3 وثاني أكسيد الكربون CO_2 مع بعضها سواء بالحالة السائلة أو الصلبة.

إن أول من فسّر هذه الظاهرة (ظاهرة ترابط الجزئيات مع بعضها) هو العالم فاندرفالس في عام ١٨٧٣ م. فقد لاحظ هذا العالم أن قانون الغازات لروبرت بويل لا ينطبق على الغازات ذات الضغط المرتفع، ولقد عزى حيود هذه الغازات عن قانون الغازات إلى وجود تأثير متبادل بين الجزئيات عندما تكون مجتمعة بعضها مع بعض. لكن هذا التأثير من الضعف بحيث لا يمكن تصنيفه مع نماذج الروابط الثلاث السابقة. يتجلى التأثير المتبادل بين الجزئيات في ثلاثة أشكال هي:

١ - تأثير كيزوم

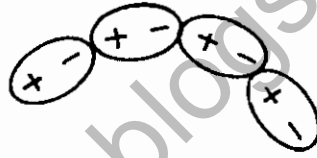
٢ - تأثير ديببي

٣ - تأثير لوندن

وسنوضح باختصار طاقة مختلف الأشكال المكونة لما يعرف بروابط ما بين الجزيئات (روابط فاندرفالس).

(١, ٣, ٤, ٢) تأثير كيزوم

لقد رأينا سابقا أن العديد من الجزيئات القطبية لها عزم ثنائي قطب قوي أو ضعيف يتبع نسبة الصفة الأيونية في الرابطة. فإذا تشكلت ثنائيات قطب في جزيئين قطبيين قريبين بعضهما من بعض، فسوف يتوجه كل جزيء بطريقة ما ليؤمن فيها تجاذبا أفضل مع الجزيء الآخر، وهذا التأثير يشكل رابطة ضعيفة تدعى رابطة فاندرفالس، كما في الشكل رقم (٢,٧٩).



الشكل رقم (٢, ٧٩). رابطة فاندرفالس بين الجزيئات.

تحسب طاقة هذه الرابطة المتشكلة نتيجة هذا التأثير وفق علاقة كيزوم الرياضية حيث تتناسب فيها طاقة الرابطة عكسيا مع القوة السادسة للمسافة r الفاصلة بين الجزيئين بالعلاقة :

$$W_k = \frac{2\mu^4}{3KT} \times \frac{1}{r^6} \quad (٢,٧٢)$$

W_k تعبر عن طاقة تأثير كيزوم.

μ تعبر عن عزم ثنائي القطب للجزيئين.

K تعبر عن ثابت بولتزمان.

T تعبر عن درجة الحرارة المطلقة (درجة كلفن).

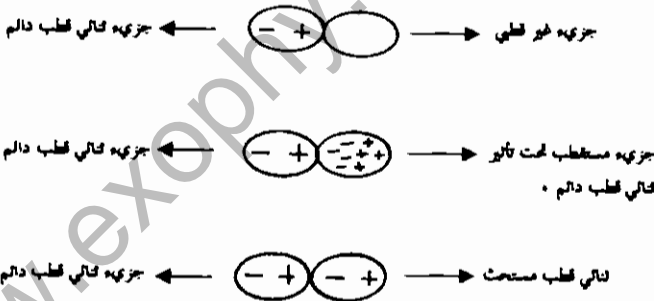
٢. تعبر عن المسافة الفاصلة بين الجزئين.

من المنطقي أن تتعلق طاقة هذا التأثير بدرجة الحرارة لأن درجة الحرارة تتعلق بحركة الجزئيات. فاحتمال وجود الجزئيات باتجاهات مناسبة يتوقف على حركة الجزئيات فارتفاع درجة الحرارة يقلل من احتمال هذا الوجود (لكثرة حركة الجزئيات)، مما يقوض تشكل رابطة فاندر فالس الضعيفة بين الجزئيات.

إن النتائج النظرية التي حصلنا عليها عند تطبيق العلاقة السابقة أظهرت مقدار الحد $\frac{1}{r^6}$ الذي يتفق تماما مع النتائج التجريبية. لكن مقدار طاقة هذه الرابطة أقل من طاقتها التجريبية كما أن الجزئيات لا تملك جميعها عزمًا قطبيا لذلك علينا أن نبحث عن عوامل أخرى تفسر لنا التأثير المتبادل بين الجزئيات بشكل أفضل.

(٢, ٤, ٣, ٢) تأثير ديبى

درس ديبى الحالة التي توجد فيها روابط فاندر فالس بين جزئيات قطبية وأخرى غير قطبية وقال إن بإمكانية جزيء ثنائي قطب دائم أن يستحث جزئيات غير قطبية فتصبح ثنائية قطب كما في الشكل رقم (٢, ٨٠).



الشكل رقم (٢, ٨٠). التأثير المتبادل بين جزئيه قطبي وجزئيه غير قطبي.

يقودنا التأثير المتبادل بين ثنائيات القطب هذه إلى طاقة رابطة تتناسب عكسياً مع القوة السادسة للبعد r الفاصل بين الجزئين كما رأينا سابقاً لكن هذه الطاقة ضعيفة وأضعف من طاقة كيزوم، وهي تساوي وفق علاقة ديبى:

(٢,٧٣)

$$W_D = \frac{2 \times \mu^2}{r^6}$$

W_D تعبر عن طاقة تأثير ديبي.

x تعبر عن استقطابية الجزيء الذي لا يملك عزم ثنائي قطب دائم.

μ تعبر عن عزم ثنائي القطب الدائم للجزيء الآخر.

r تعبر عن المسافة بين الجزيئين.

تعني استقطابية ذرة أو جزيء قابلية هذه الذرة أو الجزيء للاستقطاب. وتزداد الاستقطابية بازدياد سهولة تشوه السحابة الإلكترونية للذرة أو الجزيء. نرى في الذرات أو الجزيئات ذات الحجم الكبير إلكترونات عديدة ومتباعدة نسبيًا عن النواة مما يجعل النواة أقل تأثيرًا على هذه الإلكترونات. ونتيجة لذلك نتوقع أن تكون الاستقطابية تابعة تقريبًا لتزايد عدد إلكترونات الذرة أو الجزيء، وبين الجدول رقم (٢,٨) لنا ذلك.

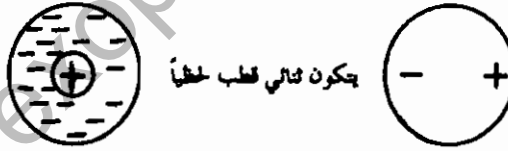
الجدول رقم (٢, ٨). قابلية الاستقطاب لبعض الذرات والجزيئات.

الذرة أو الجزيء	الاستقطابية $\times 10^{-10}$ سم ^٣ كوحدة
He	٠,٢٠
Ar	١,٦٤
H ₂	٠,٨٠
N ₂	١,٧٣
Cl ₂	٤,٢٥
HCl	٢,٦٣
HBr	٣,٥٨
HI	٥,٤٠
CO	١,٩٩
NH ₃	٢,٢١
H ₂ O	١,٤٨
C ₂ H ₅ OH	٣,٣٧

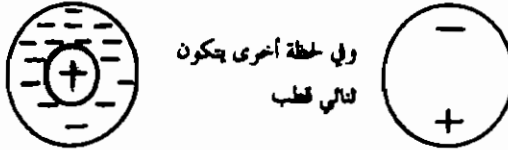
يضاف تأثير ديبى لتأثير كيزوم لأن عزم ثنائي القطب الدائم يضاف دائما إلى عزم ثنائي القطب المستحث. ويجمع هذين التأثيرين (ديبى + كيزوم) نحصل أيضا على قيمة نظرية لطاقة الرابطة أقل من القيمة التجريبية. لذلك يجب أن نبحت مرة أخرى عن عامل آخر لتفسير ظاهرة التأثير المتبادل بين الجزئيات بصورة أفضل ، ويجعل قيمة طاقة الرابطة النظري متوافقا مع القيمة التجريبية لهذه الرابطة.

(٢, ٤, ٣, ٣) تأثير لندن

علينا أن نبحت عن السبب الذي يجعل القيمة النظرية لطاقة رابطة ما بين الجزئيات تختلف عن القيمة التجريبية لهذه الرابطة بعد جمع تأثيري ديبى وكيزوم. كما نعلم فإن جميع أنواع الروابط السابقة لا تفسر التأثير المتبادل بين ذرات الغازات النادرة، فلا يملك أي من هذه الذرات عزما قطبيا دائما، ولو أمعنا النظر في الحركات المستمرة للإلكترونات حول نواة ذرات الغازات النادرة نجد أن هناك احتمالا بلحظة ما (حتى في الذرات المتناظرة الكروية كذرات الغازات النادرة) عدم تطابق مركز الشحنات الموجبة على مركز الشحنات السالبة في الذرات أو الجزئيات مما يشكل في الجسيمات المتناظرة ثنائيات قطب لحظية (للحظة). ومن البديهي بعد زمن طويل أن يكون مجموع عزوم ثنائيات القطب اللحظية هذه معدومة، وبين الشكل رقم (٢,٨١) ذلك.



يتكون ثنائي قطب لحظياً



وفي لحظة أخرى يتكون ثنائي قطب

الشكل رقم (٢, ٨١). تشكل ثنائيات قطبية لحظية.

تشكل ثنائية القطب اللحظية تلك ثنائيات قطب مستحثة في الجسيمات المجاورة لها وهكذا... إذن فالحركة الإلكترونية في جزيء ما تؤثر في الحركة الإلكترونية في جزيء مجاور، فينتج عن هذه الحركة المتبادلة تجاذب يؤدي لانخفاض مهم في طاقة النموذج المعبر. وقد وضع لندن علاقة رياضية لحساب هذه الطاقة المتبادلة بين الجزيئات وفق العلاقة التالية:

(٢,٧٤)

$$W_L = \frac{3}{4} LX^2 \frac{1}{r^6}$$

W_L تعبر عن طاقة تأثير لندن.

L عن طاقة تآين الجسيم.

X عن استقطابية الجزيء.

r عن المسافة الفاصلة بين الجزيئات.

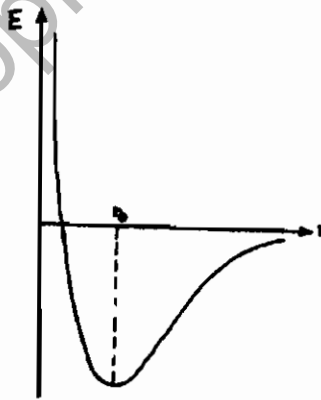
تشكل الروابط ما بين الجزيئات المسماة روابط فاندرفالس من ثلاثة أنواع من المؤثرات: تأثير كيزوم وتأثير ديببي وتأثير لندن كما في الجدول رقم (٢,٩).

جدول رقم (٢,٩). مؤثرات تشكل الروابط بين الجزيئات.

جزيء أو ذرة	عزم ثنائي قطب μ ديببي	الاستقطابية $\alpha \times 10^{-24}$ سم ³ كوحدة	طاقة تآين L إلكترون فولت	نسبة توزع المؤثرات الثلاثة 10^{-10} ارج/سم ³		
				كيزوم $\frac{2\mu^4}{3kT}$	ديببي $2\mu^2 X$	لندن $\frac{3}{4} LX^2$
H ₂ O	١,٨٤	١,٤٨	١٨	١٩٠	١٠	٤٧
NH ₃	١,٤٨	٢,٢١	١٦	٨٤	١٠	٩٣
HCl	١,٠٣	٢,٦٣	١٣,٧	١٨,٦	٥,٤	١٠٥
HBr	٠,٧٨	٣,٥٨	١٣,٣	٦,٢	٤,١	١٧٦
HI	٠,٣٨	٥,٤٠	١٢	٠,٣٥	١,٦٨	٣,٨٢
CO	٠,١٢	١,٩٩	١٤,٣	٠,٠٠٣	٠,٠٦	٦٧,٥
Ar	صفر	١,٦٤	١٥,٧	صفر	صفر	٥٢
He	صفر	٠,٢٠	٢٤,٥	صفر	صفر	١,٢

تبين النتائج النظرية بعد جمع المؤثرات الثلاثة تطابقا تاما مع النتائج التجريبية ، وتتراوح قيمة طاقة الروابط تلك بين ٢ و ١٠ كيلو سعر/جزيء جرامي. إن روابط فاندرفالس لا تشكل مركبات كيميائية لكن لهذه الروابط تأثيرا فعالا في خواص المواد والمركبات الفيزيائية كالتطير، نقطة الانصهار، ونقطة الغليان، الذوبانية، الامتزاج، اللزوجة، التوتر السطحي. باستثناء الرابطة الأيونية والرابطة الفلزية فإن روابط فاندرفالس هي التي تسبب ترابط الأجسام الصلبة والسوائل وهي مسؤولة عن الخواص غير المثالية للغازات.

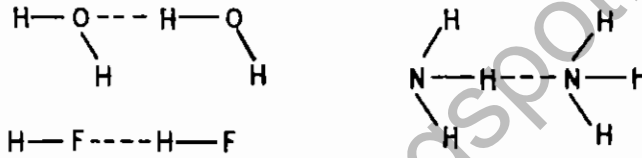
ونود الإشارة إلى أن روابط فاندرفالس يمكنها أن تلعب دوراً جزئياً في الروابط الأيونية داخل شبكة البلورات، وإن كان هذا الدور أقل وضوحا لكنه يؤثر في بعض الأحيان على شبكة تبلور المركبات الأيونية. وأود أن أشير أخيراً إلى عدم اقتراب الجزيئات الخاضعة لروابط فاندرفالس بعضها من بعض كثيرا، إذ يؤدي ذلك إلى تنافر السحب الإلكترونية في الجزيئات الذي رأيناه في الروابط الأيونية والتساهمية. فعندما تتشكل الروابط بين الجزيئات تكون المسافة فيما بين الجزيئات ثابتة، وتساوي r_0 . تدعى هذه المسافة "مسافة التوازن"، وهي مسافة تكون عندها قوى التجاذب مساوية تماماً لقوى التنافر ويبين الشكل رقم (٢،٨٢) ذلك.



الشكل رقم (٢، ٨٢). استقرار الروابط بين الجزيئات عند مسافة التوازن r_0 .

(٢, ٤, ٤) رابطة الجسر الهيدروجيني

تظهر روابط فاندرفالس بوضوح في المركبات كالماء H_2O وحمض هيدروفلوريك HF والنشادر NH_3 وغيرها. وهي المركبات التي تحوي في جزيئاتها ذرة أو عدة ذرات هيدروجين. ففي هذه المركبات نرى صغر ذرة الهيدروجين وكثافة شحنتها الموجبة التي عليها، مما يجعل الجزيئات تقترب من بعضها أكثر فأكثر وتشكل رابطة تدعى رابطة الجسر الهيدروجيني. إن لهذه الرابطة طبيعة روابط فاندرفالس نفسها إذ تتجمع الجزيئات مع بعضها نتيجة هذه الرابطة كما يبين الشكل رقم (٢,٨٣).



الشكل رقم (٢, ٨٣). روابط هيدروجينية بين بعض الجزيئات.

تكون رابطة الجسر الهيدروجيني على شكلين:

(أ) رابطة جسر هيدروجينية بين الجزيئات.

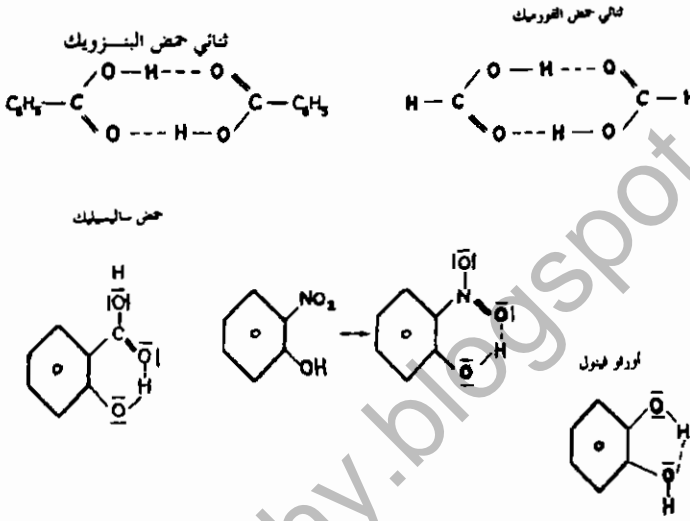
(ب) رابطة جسر هيدروجينية داخل الجزيء نفسه.

(١, ٤, ٤, ٢) رابطة الجسور الهيدروجينية بين الجزيئات

لقد رأينا في الشكل رقم (٢,٨٣) مثل هذه الحالة، وقد تؤدي هذه الجسور في بعض الحالات إلى تشكيل حلقات مغلقة. تشاهد رابطة الجسور الهيدروجينية عند تشكل بلورات الجليد فهي تربط بين جزيئات الماء المكون للجليد، وكذلك في البروتينات ومنتجات البيتيدات وتؤدي هذه الجسور دورا مهما في الكيمياء البيولوجية فإضعاف هذه الرابطة لا يتطلب درجات عالية من الحرارة لفكها.

(٢, ٤, ٤, ٢) رابطة الجسور الهيدروجينية داخل الجزيء نفسه

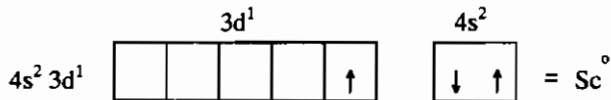
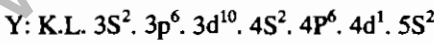
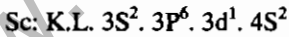
يمكن لجزيئات مناسبة أن تشكل جسرا هيدروجينيا مكونة بذلك مركبات تدعى شيلات وغالبا ما يحدث ذلك في حلقة بنزين تحوي مجموعة -OH في موقع أورثو بالنسبة لمجموعة مثل NO₂ أو -CHO ، -COOH أو مجموعة -OH أخرى كما نرى في الشكل (٢, ٨٤).

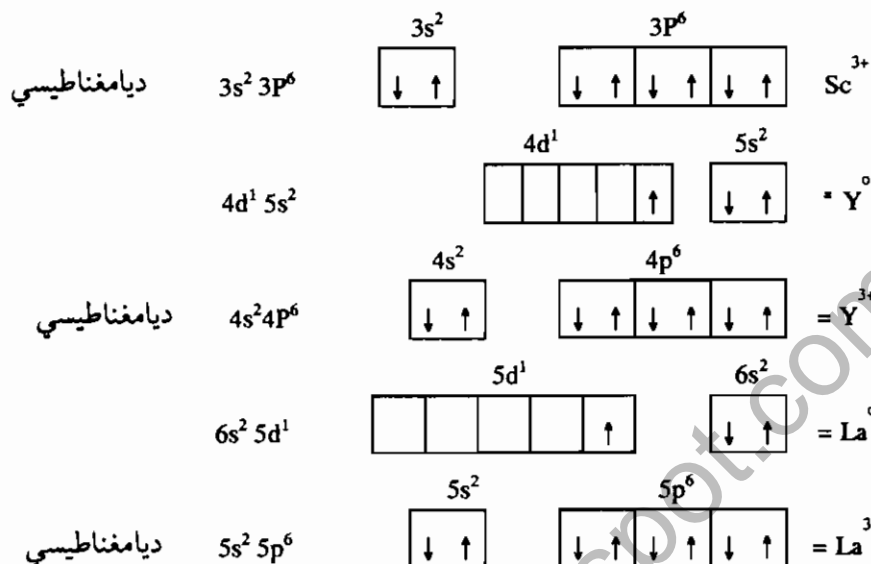


الشكل رقم (٢, ٨٤). روابط هيدروجينية داخل الجزيئات.

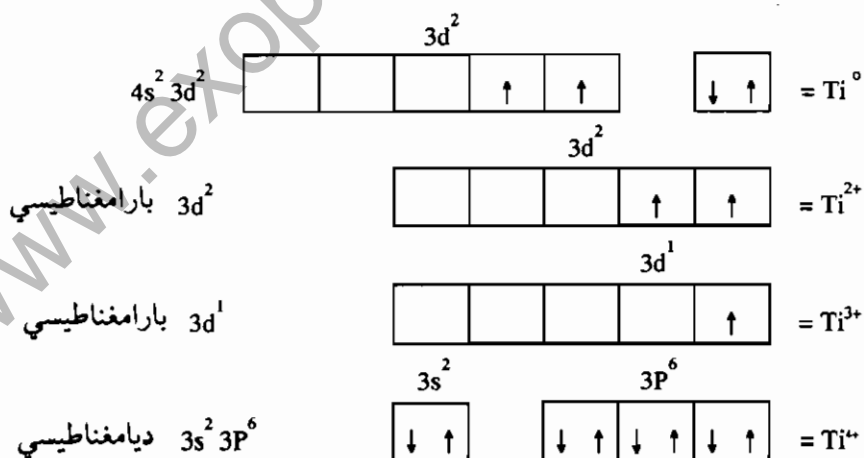
(٢, ٥) التركيب الإلكتروني للعناصر الانتقالية وحالات الأكسدة لأيوناتها (14)

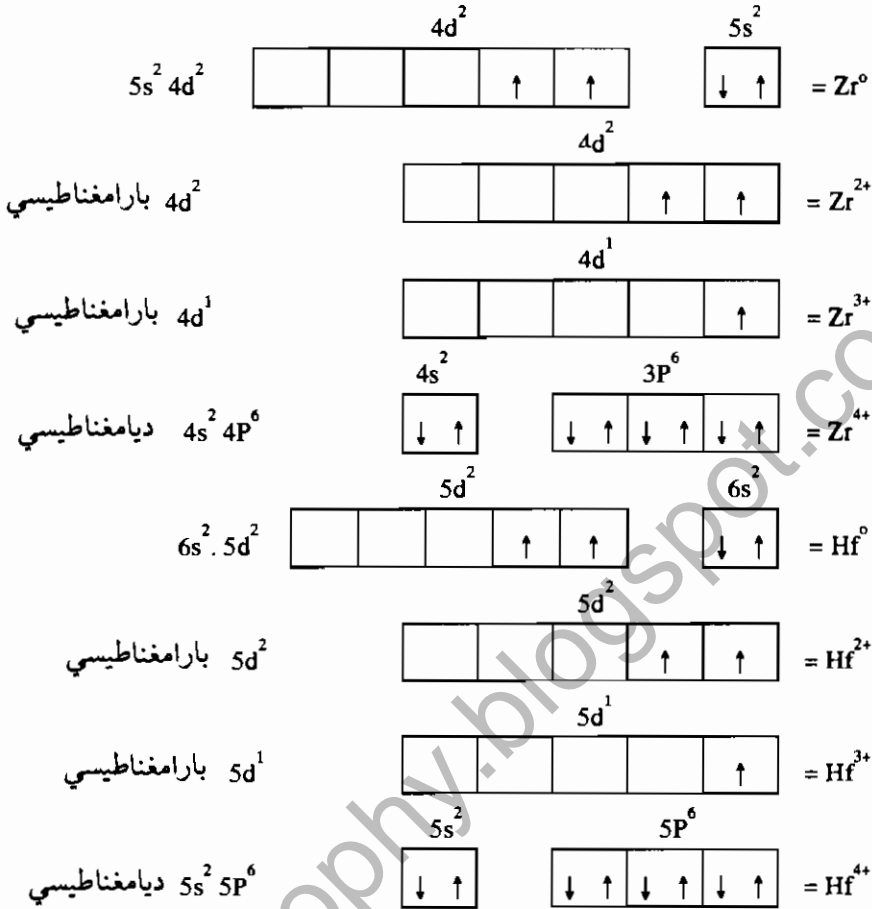
(٢, ٥, ١) المجموعة الأولى



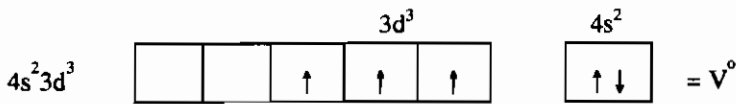
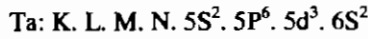
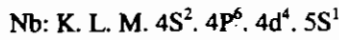
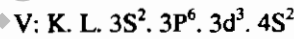


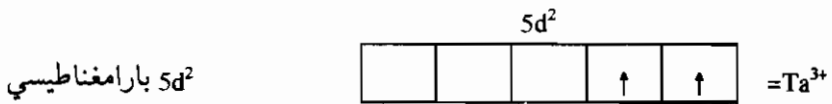
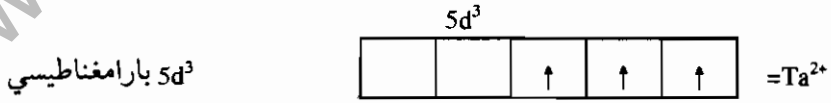
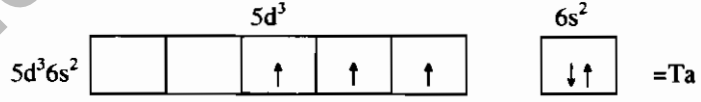
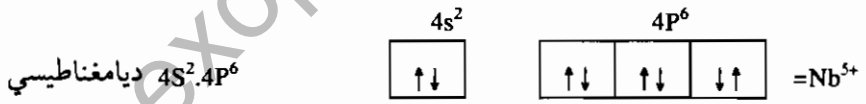
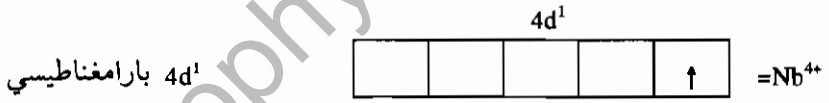
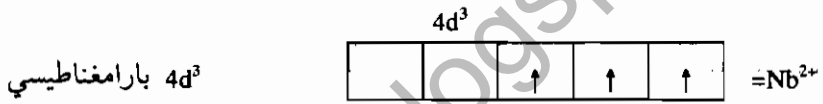
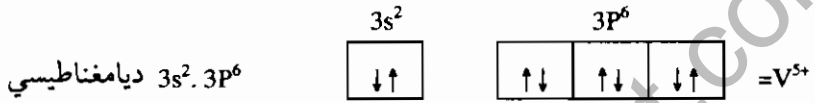
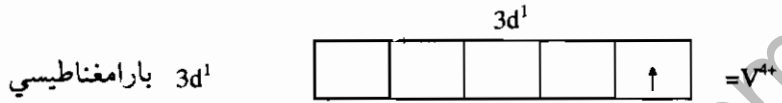
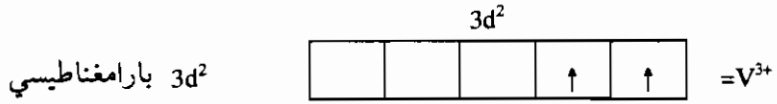
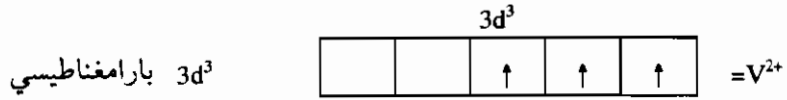
(٢, ٥, ٢) المجموعة الثانية

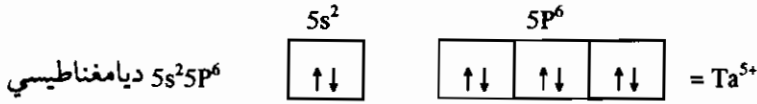
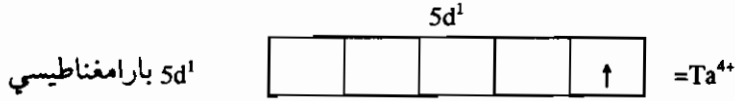
Ti: K. L. $3s^2$. $3p^6$. $3d^2$. $4s^2$ Zr: K. L. M. $4s^2$. $4p^6$. $4d^2$. $5s^2$ Hf: K. L. M. N. $5s^2$. $5p^6$. $5d^2$. $6s^2$ 



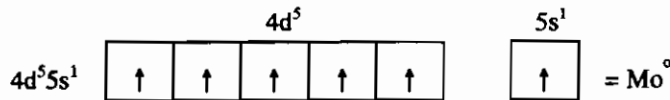
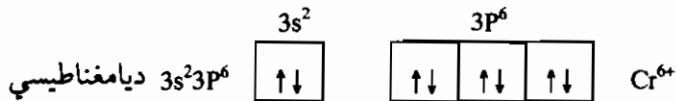
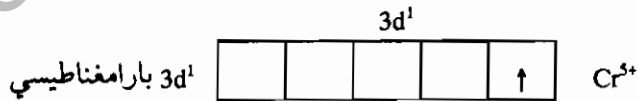
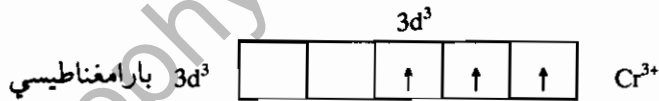
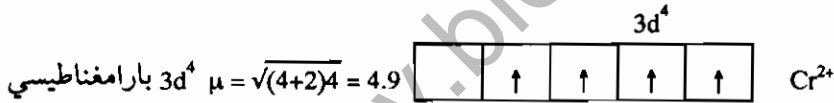
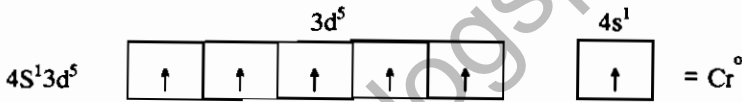
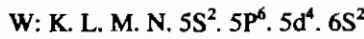
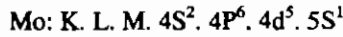
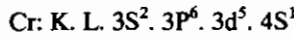
(٢, ٥, ٣) المجموعة الثالثة

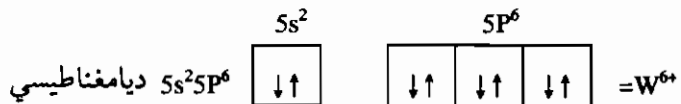
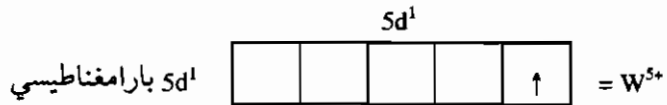
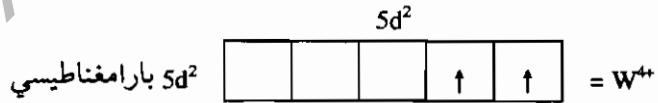
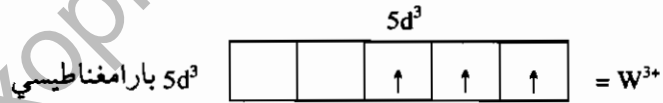
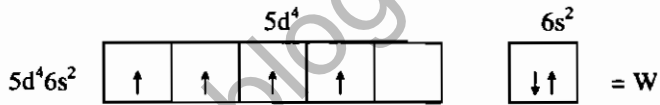
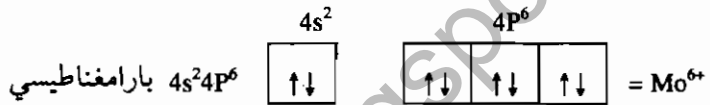
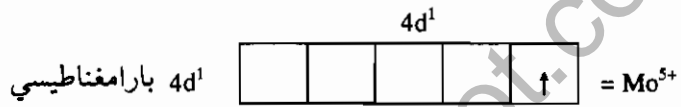
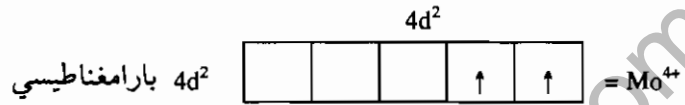
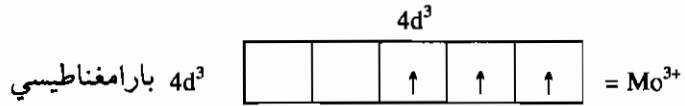
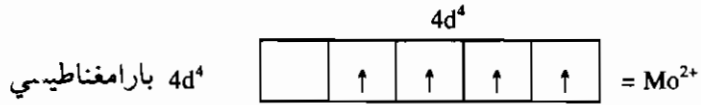




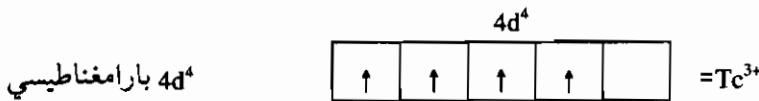
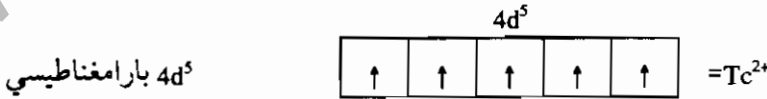
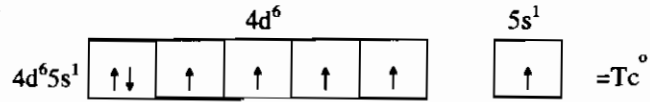
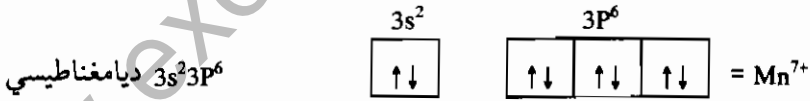
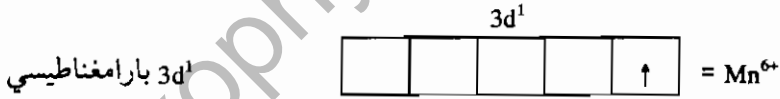
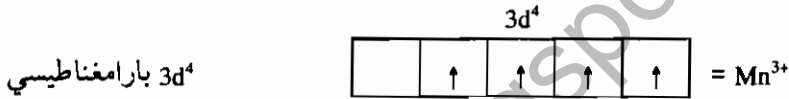
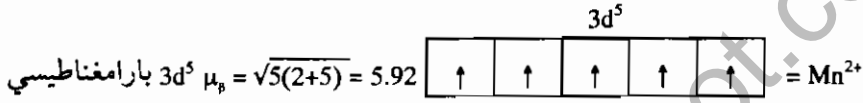
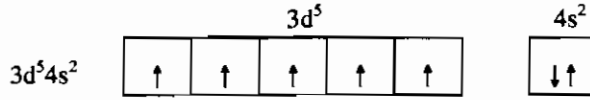
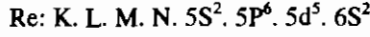
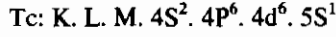
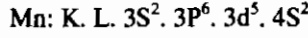


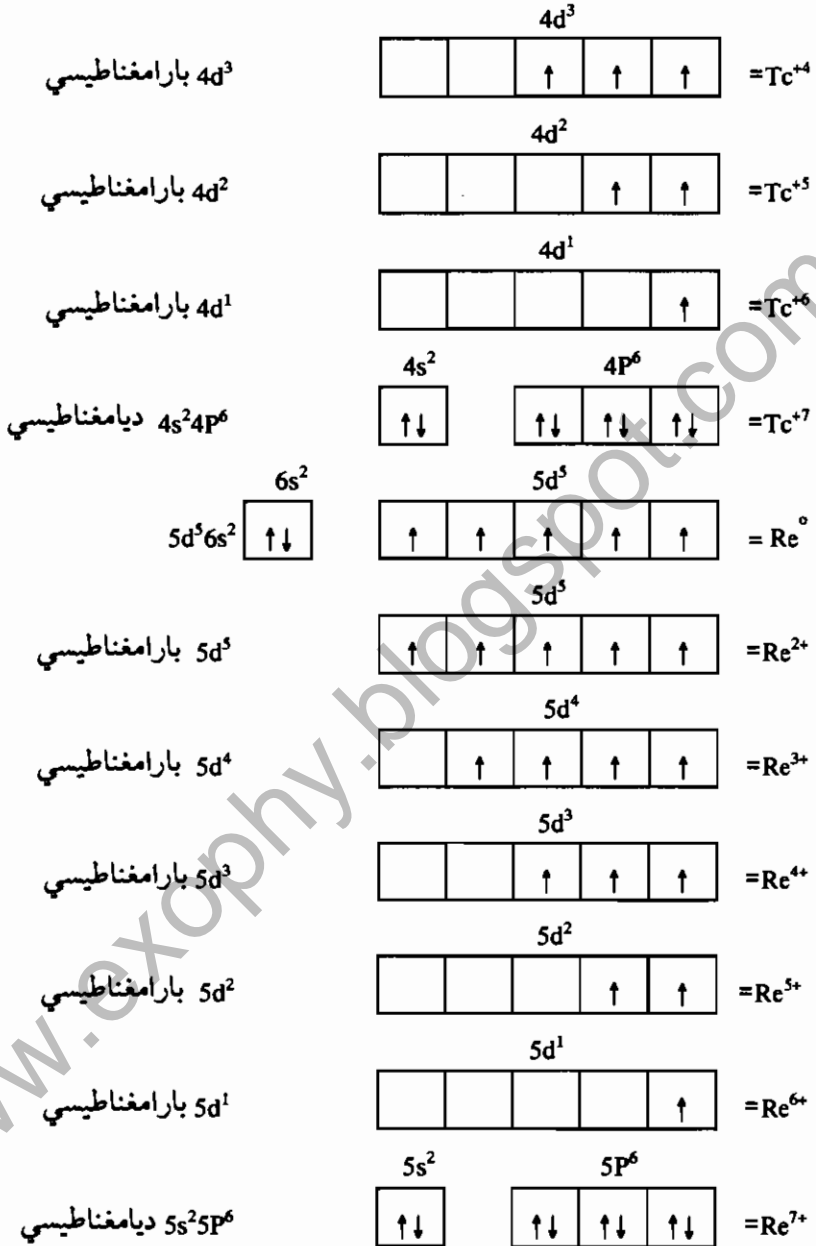
(٢, ٥, ٤) المجموعة الرابعة



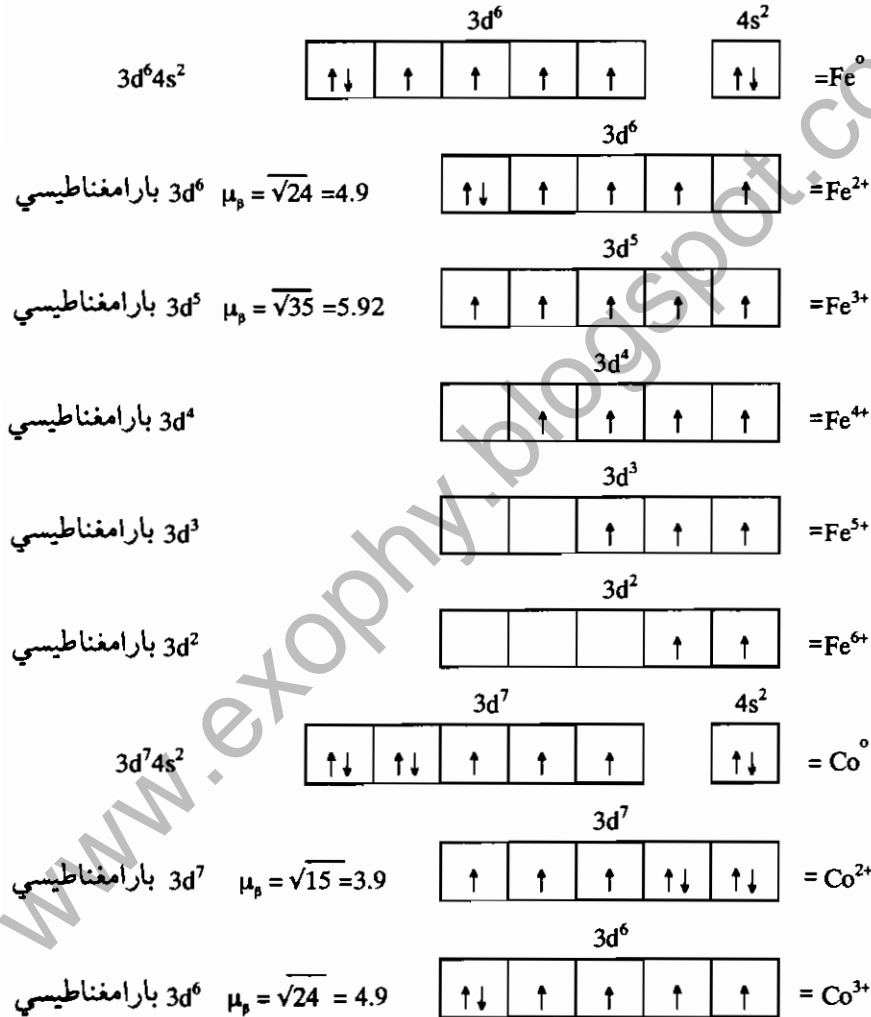
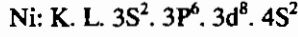
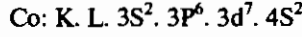
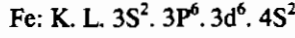


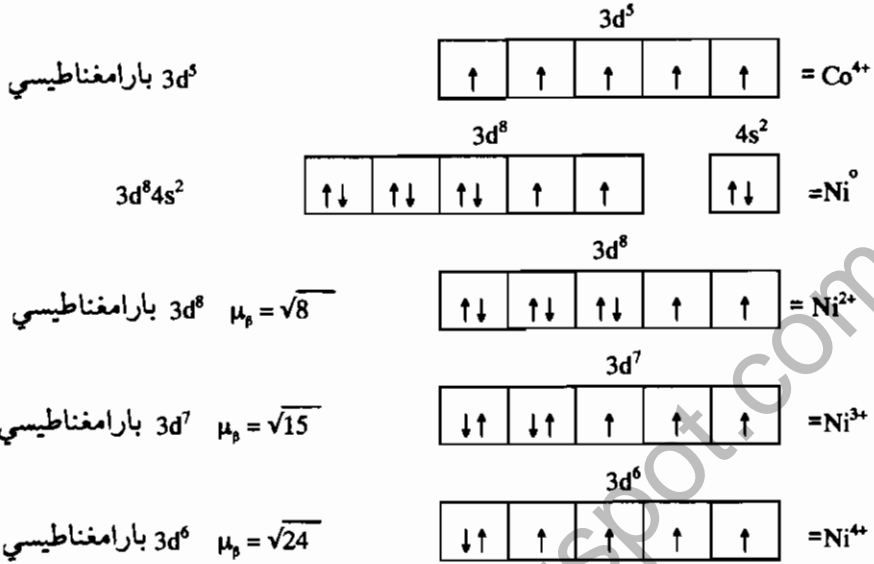
المجموعة الخامسة (٢, ٥, ٥)



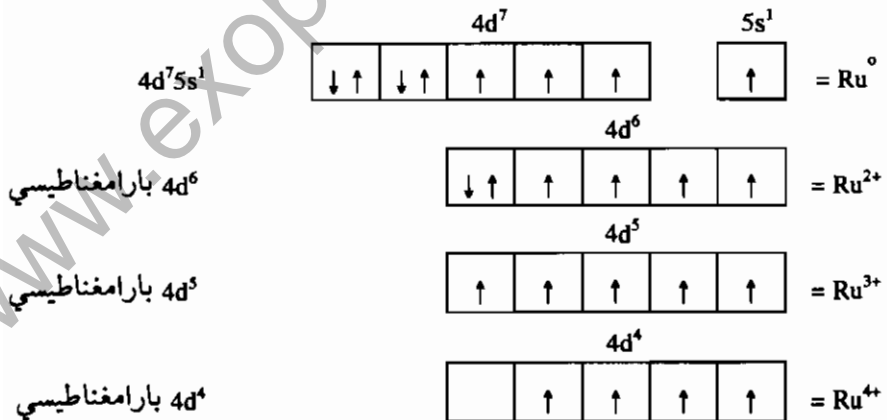
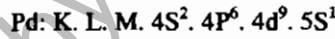


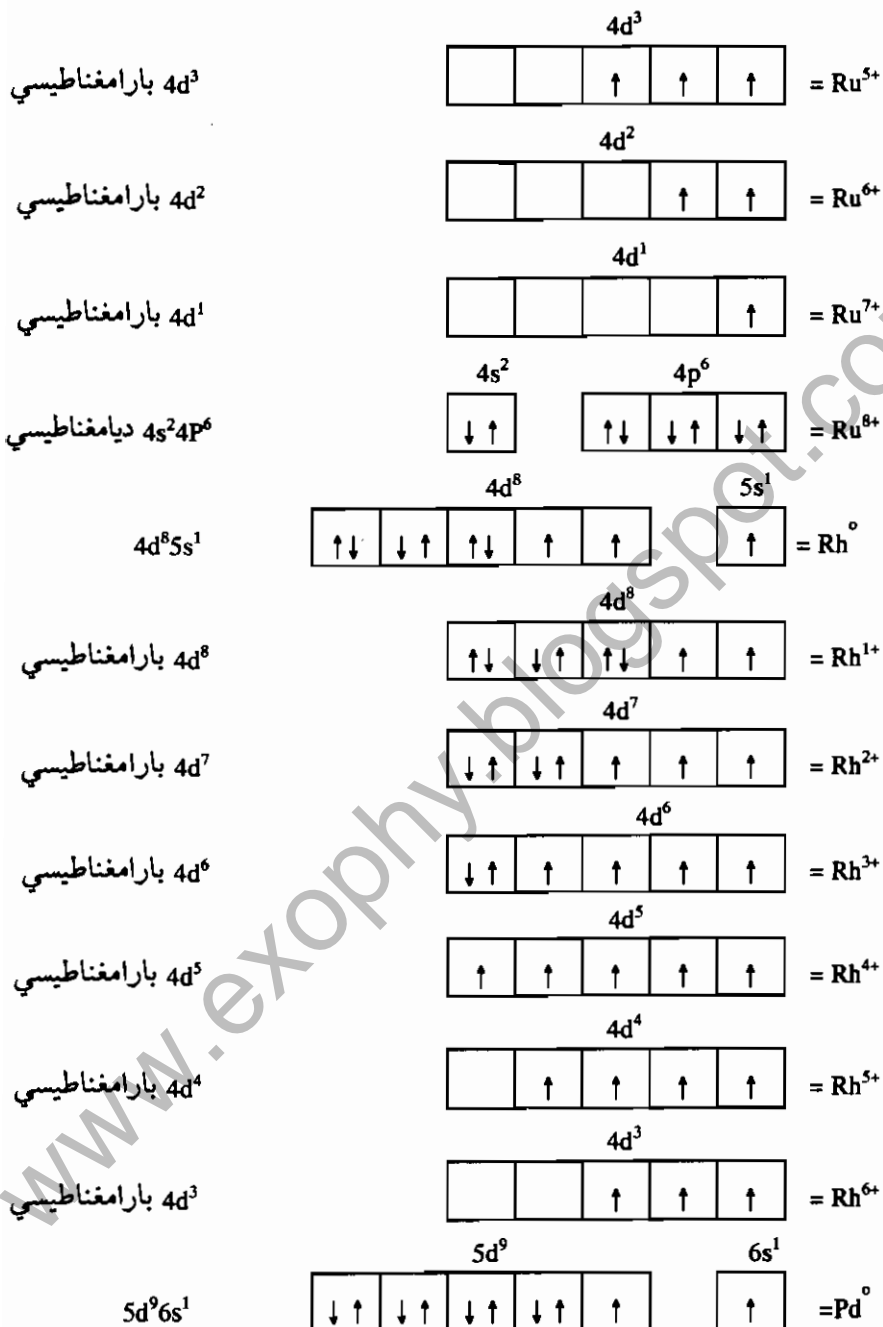
(٢, ٥, ٦) المجموعة السادسة

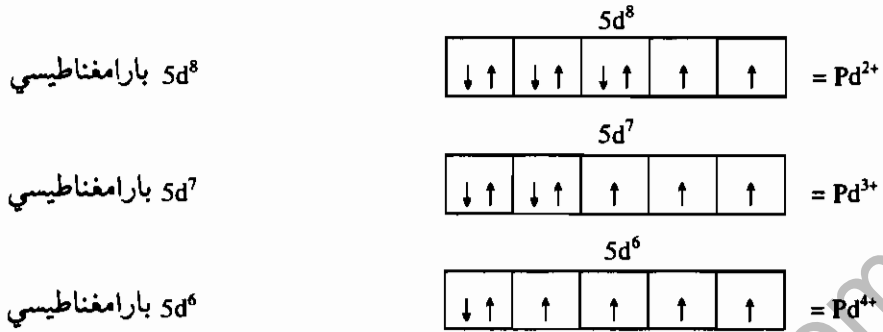




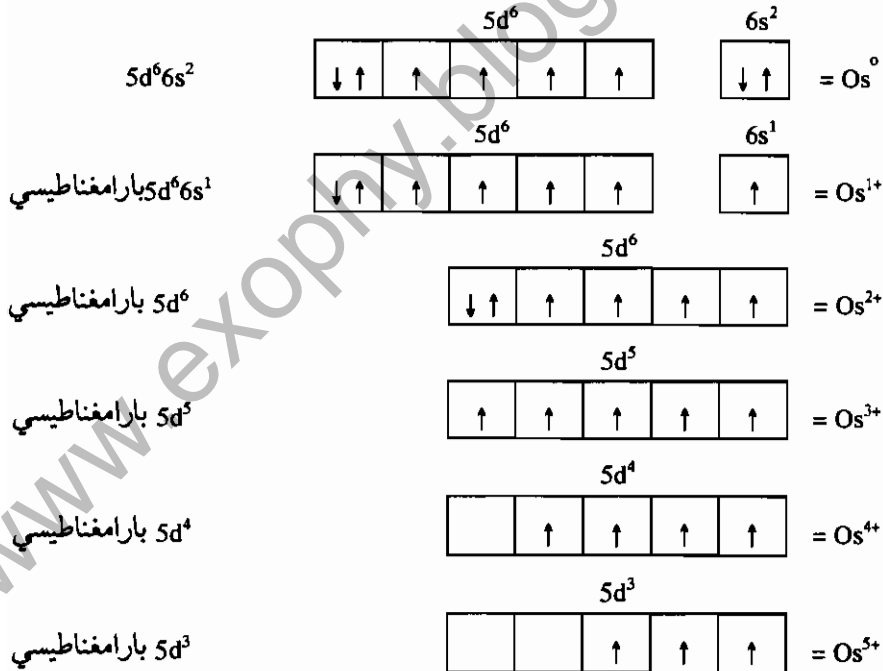
(٢, ٥, ٧) المجموعة السابعة

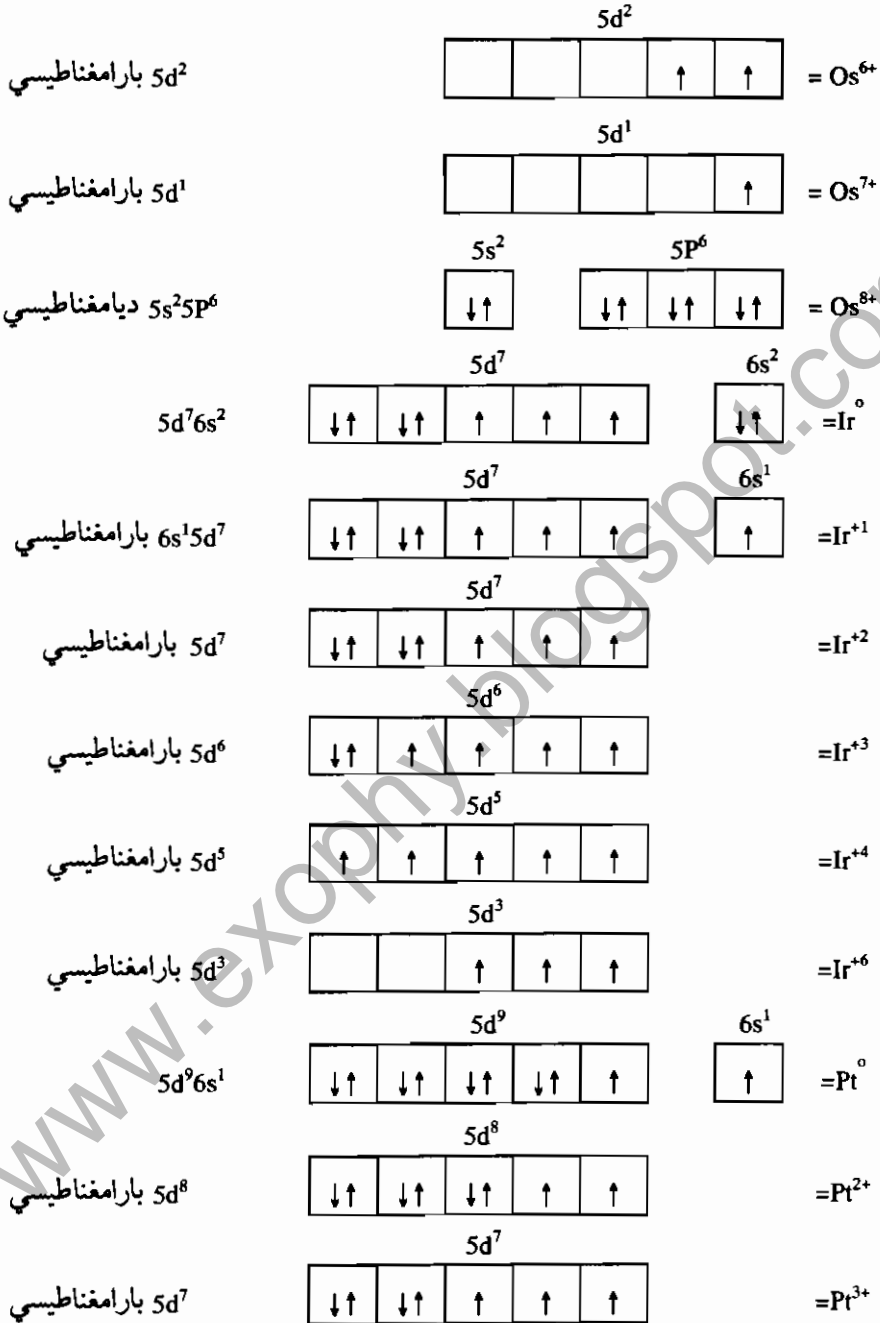


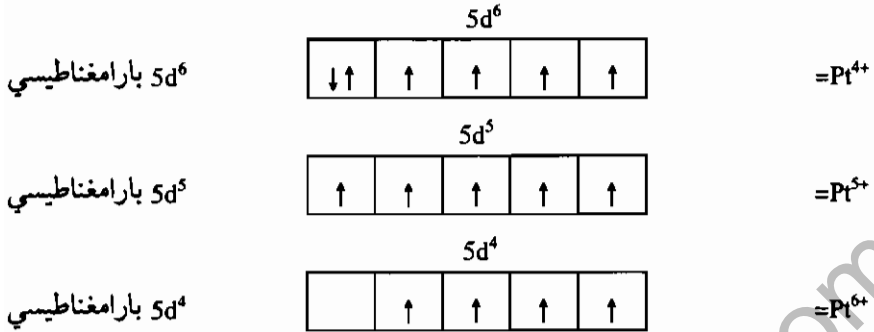




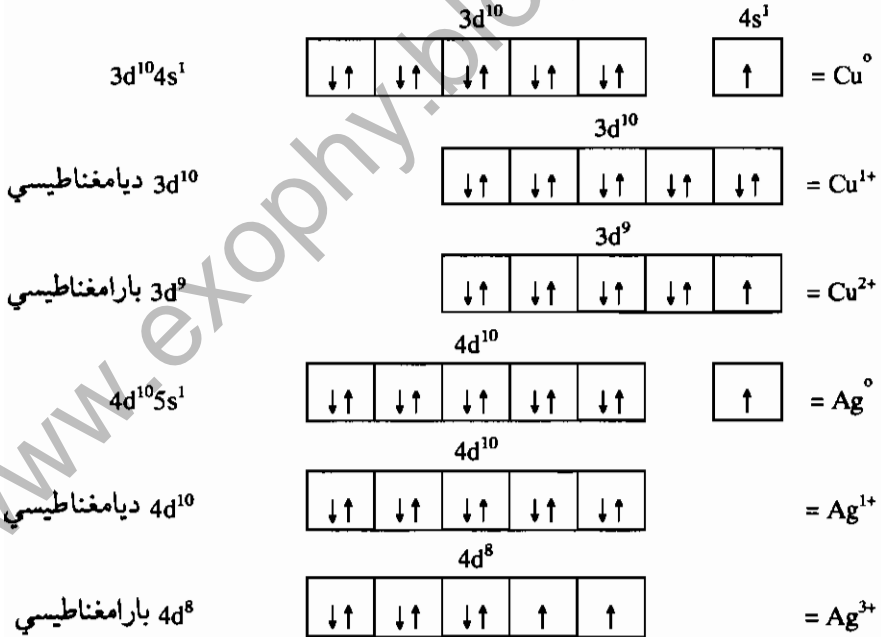
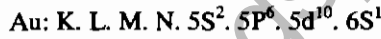
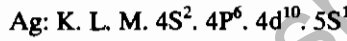
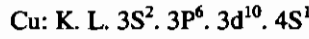
المجموعة الثامنة (٢, ٥, ٨)

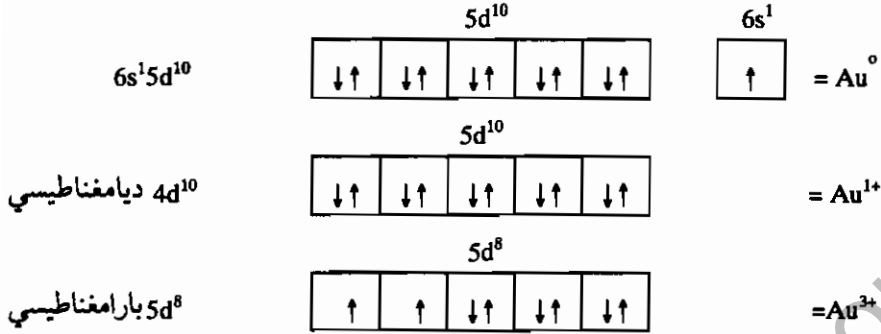
Os: K. L. M. N. $5S^2. 5P^6. 5d^6. 6S^2$ Ir: K. L. M. N. $5S^2. 5p^6. 5d^7. 6s^2$ Pt: K. L. M. N. $5S^2. 5p^6. 5d^9. 6s^1$ 



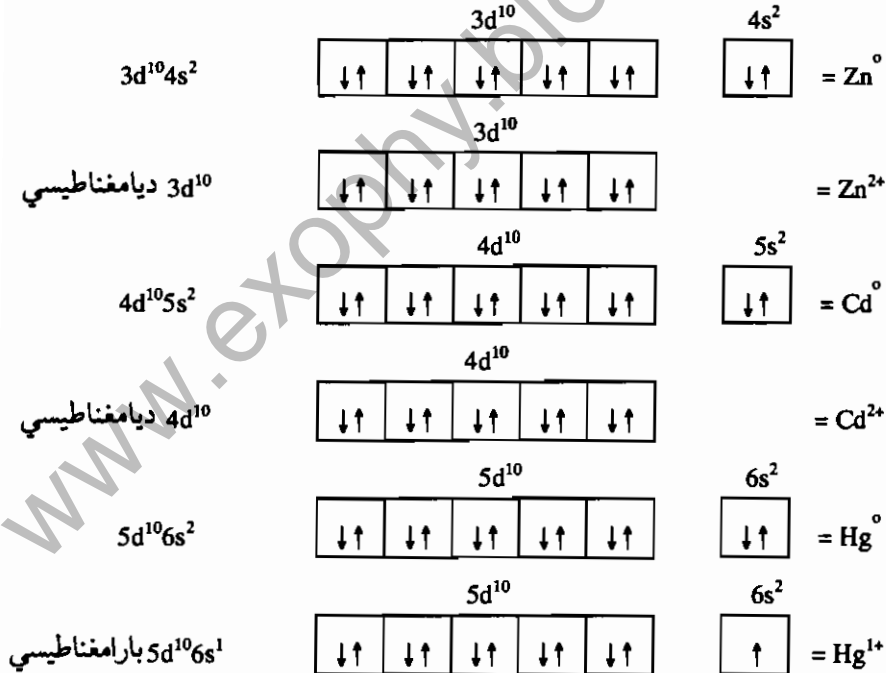
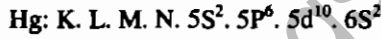
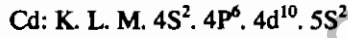
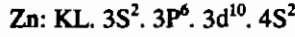


المجموعة التاسعة (٢, ٥, ٩)



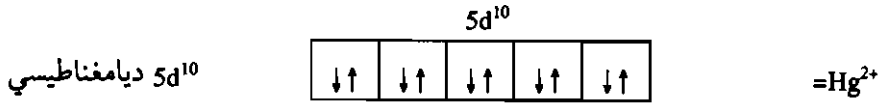


الجموعه العاشرة (٢, ٥, ١٠)



١٣٣

الروابط الكيميائية



www.exophy.blogspot.com

www.exophy.blogspot.com

المعقدات

(١, ٣) مقدمة وتعريف المعقدات

تشكل بعض المواد فيما بينها تجمعات ذرية ذات تركيب معقد لا يتفق مع النظريات التقليدية في التكافؤ وهذه التجمعات قد لا تتبدل في العديد من التحولات الكيميائية أي أنها تبدو وكأن لها كياناً له خواصه الفيزيائية والكيميائية المميزة وتفاعلاته النوعية التي قد تختلف تماماً عن تفاعلات العناصر المكونة له. وتدعى هذه التجمعات المعقدات. مثال ذلك المركبات: $\text{CoCl}_3 \cdot 6\text{NH}_3$ ، $\text{PtCl}_4 \cdot 2\text{KCl}$ و $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

ففي حالة $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ تتكون مجموعة الأمونيوم NH_4^+ التي لها تفاعلاتها العديدة وأملاحها المختلفة والتي تنشأ من تفاعل النشادر مع الماء لتكوين كاتيون معقد من NH_4^+ ترتبط فيها ذرة النيتروجين ذات التكافؤ الثلاثي بأربع ذرات هيدروجين أحادية التكافؤ. أما في المركب $\text{PtCl}_4 \cdot 2\text{KCl}$ فلا يمكن الكشف في المحلول المائي عن أيونات Pt^{4+} أو أيونات Cl^- بينما يمكن الكشف عن أيونات K^+ مما يدعو إلى كتابة هذا المركب بالشكل $[\text{PtCl}_6]^{2-} \cdot 2\text{K}^+$ ، حيث ترتبط أيونات الكلور بأيون البلاتين فتشكل أيوناً معقداً من Pt^{4+} وستة من أيونات Cl^- . وفي المحاليل المائية للمركب الثالث $\text{CoCl}_3 \cdot 6\text{NH}_3$ لا تظهر صفات النشادر إذ لا رائحة للمحلول.

كذلك يكون أيون الكوبلت Co^{3+} أكثر ثباتاً في المحاليل المائية للملح CoCl_3 فكأنما ترتبط جزيئات النشادر مع أيون الكوبلت ويجب كتابة صيغة المركب كما يلي:

أو النشادر والأحماض والقواعد أو مع بعضها البعض. $[Co(NH_3)_6]Cl_3$ وبصورة عامة تنشأ معقدات متنوعة من اتحاد الأملاح الفلزنية مع الماء

إن للعناصر الانتقالية القدرة على تكوين معقدات أكثر من العناصر غير الانتقالية. ففي حالة العناصر الانتقالية التي تملك ذراتها حالة أكسدة عالية مما يعطيها قوة جذب إلكتروستاتيكي عالية (Electrostatic Attraction) مع العديد من المرتبطات السالبة الشحنة أو القطبية. أما العناصر الانتقالية التي تملك أعداد أكسدة أقل فإن الارتباط يأتي من الإلكترونات الموجودة في المدارات d حيث تقوم بتشكيل الرابطة وتسمح بتكوين المعقدات التي لا يمكن أن تتكون في حالة الفلزات القلوية. لذلك نجد معظم كتب كيمياء العناصر الانتقالية لا تخلو من تناول المعقدات أو المرتبطات الكيميائية.

(١, ٣) الروابط الكيميائية

يستخدم مصطلح الروابط الكيميائية لأي مركب يحتوي على جزيئات أو أيونات تكون فيها الذرة المركزية عبارة عن فلز محاط بذرات أو مجموعات أخرى مثال ذلك:



حيث يمثلان مركبات معقدة. أما إذا كان لدينا فلز Metal مرتبط مع جزيئات أو أيونات ففي الغالب يدعى معقد. وفي حالة المركبات الأيونية يدعى معقد أيوني. يستخدم مصطلح الرابطة الأيونية في الحالات التي تكون الذرة المركزية لا فلزاً مثل PF_6^- و BCl_4^- إلا أنه في الحالات المتعادلة التي تكون فيها الذرة المركزية لا فلزاً مثل $SF_6, SiBr_4$ يدعى المركب مركباً جزيئياً.

(٢, ١, ٣) الأشكال الهندسية للمرتبطات

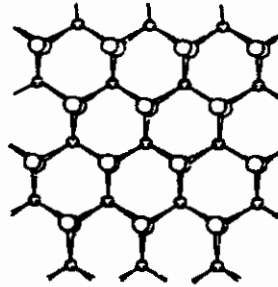
في الجزء التالي سوف نناقش الأشكال الهندسية المعروفة التي تتخذها الذرات المرتبطة المانحة (donor atoms) في المعقد. ولتوضيح ذلك سوف نميز هذه الترتيبات بالاعتماد على عدد المرتبطات بذرة الفلز المركزية التي تستقبل الإلكترونات من الذرة المانحة.

Coordination number 2 (٣, ١, ٢, ١) العدد التناسقي ٢

الأمثلة على المرتبطات ذات الرقم التناسقي ٢ متعددة وتوجد على شكل معقدات خطية (linear) لأيونات Hg^+ , Au^+ , Ag^+ , Cu^+ والتي يكون فيها الترتيب الإلكتروني في المدار d عبارة عن d^{10} بإضافة الأمونيا إلى محلول مائي من Ag^+ يعطي المركب $[H_3N-Ag-NH_3]^+$ حيث تكون الزاوية بين المرتبطة والفلز والمرتبطة الأخرى مساوية لـ 180° وتنتج الرابطة من تداخل (Overlapping) المدار س كما σ للمرتبطة مع المدارات الهجينة sp لذرة الفلز المركزية. وقد يشترك مدار d في الفلز في عملية الربط. ولتوضيح ذلك نفترض أن الروابط تقع في الاتجاه Z لذرة الفلز وأن جزءاً من الكثافة الإلكترونية لمدار dz^2 قد انزاح إلى المدار S للمعدن. ففي هذه الحالة لا تكون مدارات الفلز المستخدمة في الارتباط الهجين sp_z بل تشترك بنسبة ٥٠٪ من p_z وبنسبة قليلة من dz^2 والباقي يأتي من المدار S.

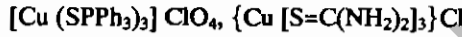
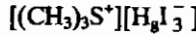
Coordination Number 3 (٣, ١, ٢, ٢) العدد التناسقي ٣

هذا النوع من العدد التناسقي يكون نادراً بين معقدات الفلزات، ومعظم المركبات البلورية ذات الصيغة MX_3 حيث يكون فيها عدد الروابط في الفلز M أكبر من ٣، فدراسة المركب كلوريد الكروم $CrCl_3$ بينت وجود هذا المركب على هيئة شبكة لانهاية ترتبط فيها كل ذرة Cr بـ ٦ ذرات Cl، انظر الشكل رقم (٣، ١).



الشكل رقم (٣، ١). التركيب الفراغي لكلوريد الكروم $CrCl_3$.

أما في حالة المركب كلوريد النحاس $CuCl_3$ فإن كلا من ذرات Cu ترتبط بأربع ذرات من Cl مكونة سلاسل أيونية لا نهائية بالشكل $-Cl-CuCl_2-Cl-CuCl_2-$. كما أن كلوريد الذهب $AuCl_3$ يوجد على شكل مسطح مستو وهو الجزيء نفسه Au_2Cl_6 ترتبط فيه كل ذرة من Au بجسرين مع ذرتي كلور. هذا النوع من التناسق يرى في معقد يحوي مرتبطات كبيرة الحجم. أما في حالة معقدات الفلزات ذات التركيب الإلكتروني d^{10} فإنها ترتبط مع مرتبطات صغيرة الحجم. وإليك بعض الأمثلة:

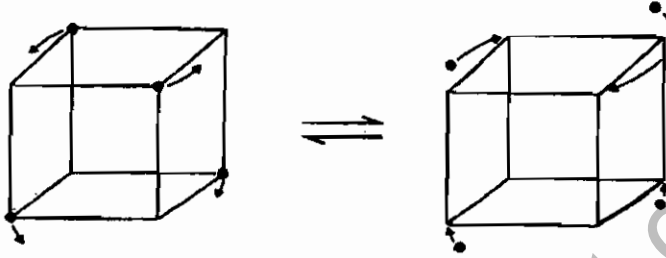


وكذلك $Pt(PPh_3)_3$. في هذه الأمثلة تكون ذرة الفلز المركزية مع المرتبطات الثلاثة بشكل مستو Coplanar.

(٣, ٢, ١, ٣) العدد التناسقي ٤

يلاحظ هذا النوع من التناسق على نطاق واسع حيث تكون لها أشكال مختلفة منها رباعي الوجوه (tetrahedral) Td أو المربع المستوي (Square Planar) حيث يكون توزيع الكثافة الإلكترونية على الذرة المركزية متماثلا كرويا (Spherically Symmetrical) حيث تكون المرتبطات مع ذرة الفلز رباعي وجوه منتظما. يلاحظ هذا النموذج في المعقد الأيوني BF_4^- كما يلاحظ في معقدات العناصر الانتقالية ذات الترتيب الإلكتروني d^5, d^{10} مثل $[Cu(Py)_4]^+$, $[Ni(CO)_4]$ وكذلك $[MnO_4]$ ، حيث يكون الأيون المركزي (ذو التركيب d^{10}) مع المرتبطات على شكل مربع مستو (Square Planar)، كما في معقدات البلاديوم الثنائي والبلاتين الثنائي. إلا أن الاختلاف في الطاقة بين رباعي الوجوه والمربع المستوي يكون في الغالب قليل ومعظم هذه الأشكال معروفة بكثرة خاصة في معقدات الـ Ni^{II} و في معقدات الـ Cu^{II} من النوع M_2CuX_4 . كما

أن أنواعا مختلفة من M^I و X تُعطي معقدات أيونية عديدة على شكل مربع مستو مثل $(NH_4)_2CuCl_4$ ورياعي وجوه (Tetrahedral) مثل Cs_2CuBr_4 ، الشكل رقم (٣, ٢).

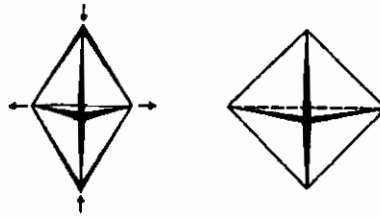


الشكل رقم (٣, ٢). شكل تخطيطي للتحويل من الشكل المربع المستوي إلى الشكل رباعي الأوجه.

يتطلب تغيير الشكل من مربع مستو إلى الشكل رباعي الوجوه لمركب ما دوران الزوج L-L بمقدار 90° والزوج LML بمقدار $109\frac{1}{2}^\circ$ درجة.

(٣, ١, ٢, ٤) العدد التناسقي ٥

تكون الأشكال الفراغية للمعقدات ذات العدد التناسقي الخماسي محدودة. وتأخذ إما شكل هرم ثنائي مثلثي (Trigonal bipyramidal)، أو هرم مربع (Squar Pyramidal)، ولا يمكن التفريق بينهما بسهولة كما في الشكل رقم (٣, ٣)، إذ أن تحول أحد هذين الشكلين إلى الآخر يحتاج إلى قليل من التعديل الفراغي، ففي الشكل رقم (٣, ٤) سبعة أشكال مختلفة للمعقدات ذات العدد التناسقي ٥.

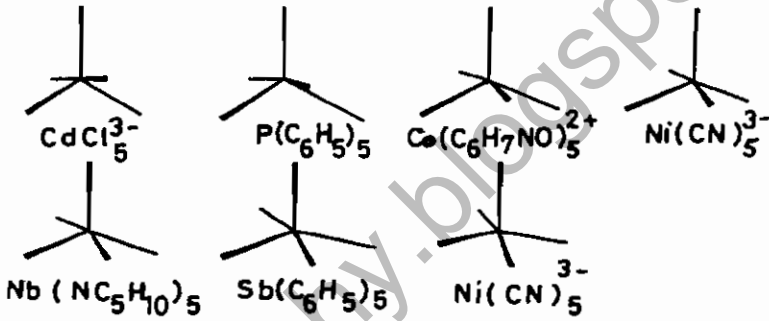


الشكل رقم (٣, ٣). يوضح تشوه شكل الهرم الثنائي المثلثي إلى الشكل الرباعي.

يوضح الشكل رقم (٤، ٣) التحول التدريجي من مركب خامس كلوريد الكاديوم $CdCl_5^{2-}$ (والذي يكون في الغالب الشكل المثالي للهرم الثلاثي المثلي) إلى $Ni(CN)_5^{3-}$ ذي الشكل المثالي للهرم الرباعي.

تعتبر الأشكال الوسطى انحرافات في الهرم الثلاثي المثلي أو تشوها في الهرم الرباعي. بينت الدراسات أن إمكانية تحول هذين الشكلين إلى بعضهما يتطلب نفس الطاقة، فعلى سبيل المثال:

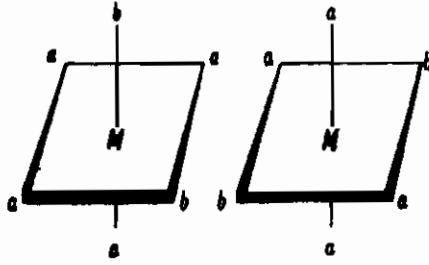
$[Ni(CN)_5] \cdot 5H_2O$ $[Cr(NH_2CH_2CH_2NH_2)_3]$ والذي يحتوي على نوعين من أيونات $[Ni(CN)_5]^{3-}$. فالمعقد الأول يملك الشكل الهندسي للهرم الرباعي العادي، والآخر يملك شكلاً هندسياً بين الهرم الثلاثي المثلي والهرم الرباعي المستوي.



الشكل رقم (٤، ٣). الشكل الفراغي للمرتبطات الخماسية وجد في سبعة أشكال وهي تندرج من الهرم الثلاثي المثلي إلى شكل الهرم الرباعي.

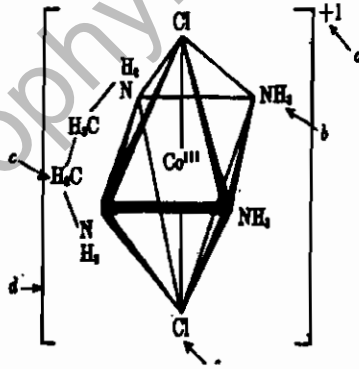
(٥، ٢، ١، ٣) العدد التناسقي ٦

أشار فيرنر إلى وجود أيسومرات ضوئية سيس وترانس في المعقدات السداسية التناسق وهكذا تم الكشف عن الترتيب الثماني الوجوه في هذه المركبات ويوضح الشكل رقم (٥، ٣) الأيسومرات الهندسية لمعقد يمتلك الصيغة العامة $[Ma_4b_2]^{m+}$.



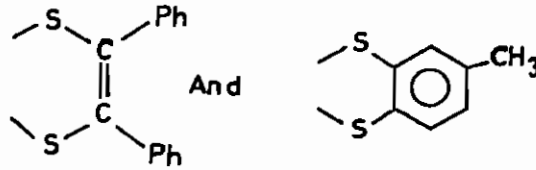
الشكل رقم (٥، ٣). الأيسومرات سيس وترانس في معقدات ثنائي السطوح ذات الصيغة $[Ma_2b_4]^{2+}$.

اعتمد فيرنر في ترتيبه لثمانية الوجوه على وجود الأيسومرات الضوئية للمعقدات ذات الصيغة العامة سيس $[M(AA)_2ab]^{2+}$ (قد تكون a مشابهة لـ b). وكذلك $M(AA)_3$ والموضحة في الشكل رقم (٨، ٣) الأيسومرات الضوئية لهذا المعقد. يمتلك شكل ترانس للمعقد الأول مستوى تماثلاً لذلك لا يعطي في المرآة صورة متطابقة. أما أيسومر ترانس للمعقد الثاني فيكون مستطيلاً من ناحية العينة. أما التناسق السداسي المستوي والمنشور المثلثي فإنهما مستبعدان في التحليل الضوئي في مثل هذه المعقدات، (الشكل رقم ٦، ٣) وذلك لانعدام الثبات غير التماثل لحالة المعقد المبين أعلاه حيث تشابه a مع b .

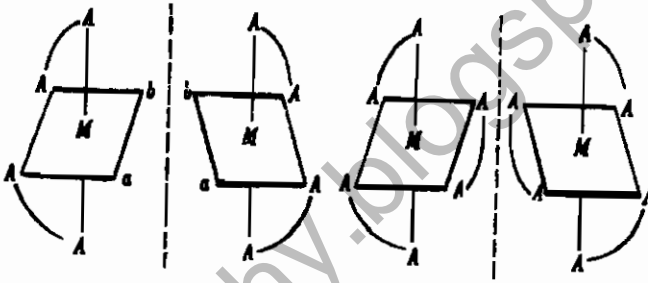


الشكل رقم (٦، ٣). مثال للمعقد من نوع $[M(AA)_2b_2]^{2+}$: شحنة المعقد الكلية. b : مرتبطة متعادلة أحادية السن في موقع سيس بالنسبة لجزئتي الأمونيا الأخرى وسيس لكلتا مرتبطتي الكلور Cl . c : مرتبطة متعادلة ثنائية السن. d : أفواص أربعة تضم الأيون الفلزّي والغلاف التناسقي الأول. e : مرتبطة سالبة أحادية السن في الموقع ترانس لجموعات الكلور الأخرى وموقع سيس بالنسبة لذرات المرتبطات الأخرى.

وقد تم حديثاً تحضير معقدات لها تناسق المنشور المثلثي، وغالباً ما تحوي هذه المعقدات مرتبطات ثنائية السن للكبريت، ويبين الشكل رقم (٣,٧) ذلك. كما للعناصر الانتقالية مثل الفناديوم والموليبدنيوم والتنجستن والروثينيوم والكروم. وهناك أمثلة إضافية لهذا النموذج تكون على شكل ثماني السطوح (شكل ٣,٨).

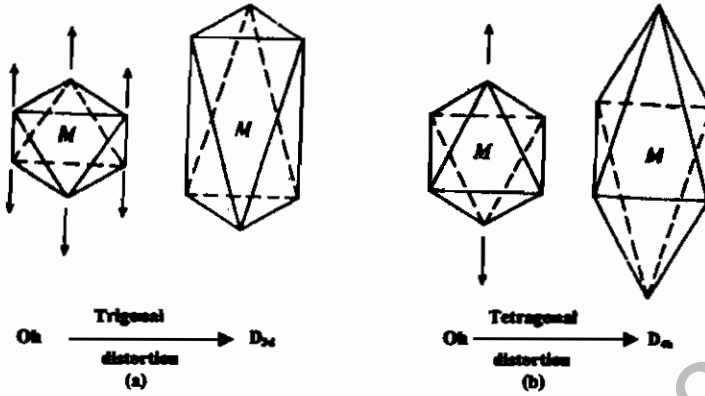


الشكل رقم (٣, ٧). مرتبطات ثنائية السن للكبريت.



الشكل رقم (٣, ٨). الأيسومرات الضوئية للمعقدات من نوع $[M(AA)_3]^{3+}$, $[M(AA)_2(ab)]^{3+}$.

وغالباً ما تنحرف كثيراً معقدات التناسق السداسي التي نشير إليها بثمانية السطوح على هذا التماثل العالي في الصنف Oh. فمثلاً نجد في الانحراف المثلثي امتداد ثماني السطوح أو انكماشه على طول أحد المحاور ليعطي تناسقاً عكسياً للمنشور المثلثي (trigonal antiprism) من صنف التماثل D_{3d} كما هو مبين في الشكل رقم (٣, ٩) إلا أنه في الغالب ما ينتج رباعي الجوانب (tetragonal distortion) عن انحراف ثماني الأوجه حيث يستطيل "كما هو مبين في الشكل رقم (٣, ٩)"، أو ينكمش على طول محور الرباعي فيعطي انحرافاً رباعي الجوانب.



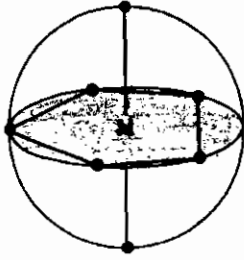
الشكل رقم (٩، ٣). يوضح الانحراف الرباعي والانحراف المثاني لثماني السطوح.

وقد تم بنجاح تحليل معقدات سداسية التناسق لأكثر من ستة عشر فلزاً بعضها متعدد في حالات الأكسدة ووجد ما كنا أشرنا إليه أعلاه.

(٦، ٢، ١، ٣) العدد التناسقي ٧

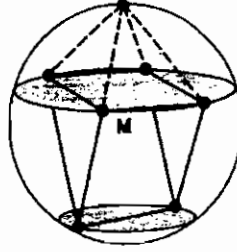
تكون أعداد التناسق الأعلى من ٦ مميزة وشائعة لعناصر السلسلة الثانية والثالثة من العناصر الانتقالية وكذلك لعناصر اللانثانيدات والأكتينيدات. ولكن عدد التناسق رقم (٧) بالمقارنة مع الأعداد التناسقية الأخرى غير شائع ومركباته تتخذ أشكالاً هندسية محدودة تنحصر في ثنائي الهرم الخماسي الأضلاع وثمانى الوجوه المغلق والمنشور الثلاثي الزوايا المغلق، الشكل رقم (١٠، ٣).

وكمثال على ثنائي الهرم الخماسي الأضلاع المعقدات $[ReF_7]$ و $[V(CN)_7]^{4-}$ و $[Mo(CN)_7]^{5-}$ و $[UO_2F_5]^{3-}$ وعلى الشكل الثماني الوجوه للمعقدات $[Mo(CO)_5(PEt_3)_2]Cl_2$ و $[W(CO)_4Br_3]^-$ وعلى المنشور الثلاثي الزوايا المغلق للمعقدات $[Mo(CNR)_7]^{2+}$ و $[NbF_7]^{2-}$.



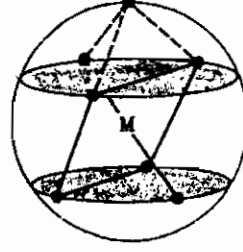
Pentagonal
bipyramidal

ثنائي الهرم الخماسي الأضلاع



Capped trigonal
prismatic

المنشور الثلاثي الزوايا المغلق



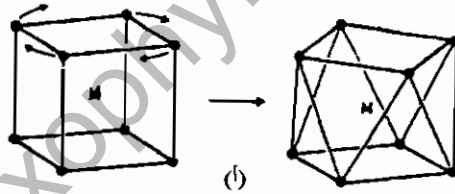
Capped
octahedral

ثماني الأوجه المغلق

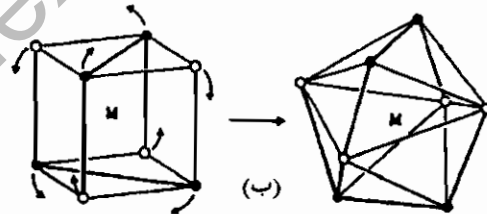
الشكل رقم (١٠، ٣). الأشكال الفراغية الثلاثة لعدد التناسق ٧.

(٧، ٢، ١، ٣) العدد التناسقي ٨

لا يوجد الارتباط المكعبي غالباً في المعقدات. ولكن عدد التناسق ٨ يأخذ شكلاً هندسياً على هيئة منشور مربع متعاكس ويمكن الحصول عليه من دوران وجه واحد من المكعب بمقدار 45° بالنسبة للوجه المقابل، الشكل رقم (١١، ٣). وكذلك الشكل ذو الاثني عشر وجهاً (dodecahedron).



(أ)



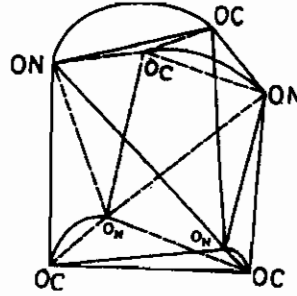
(ب)

الشكل رقم (١١، ٣). (أ) تحول المكعب إلى ضد المنشور المربع القاعدة بتلوير واحد من الأوجه بمقدار

45° .

(ب) تحول المكعب إلى ذي الاثنا عشر وجهاً.

لهذين الشكلين الكمية نفسها من الطاقة. وفي حالة معقدات ثماني السيانيد مثل $Mo(CN)_8^{3-}$ و $W(CN)_8^{3-}$ فإنه يمكنها أن تأخذ أيًا من الشكلين باختيار الأيون الموجب المناسب. فعلى سبيل المثال الـ $Mo(CN)_8^{3-}$ يكون ضد المنشور المربع. والمركب $Mo(CN)_8 [N(n-C_4H_9)_4]_3$ يأخذ الشكل ذا الاثنى عشر وجهها.



الشكل رقم (١٢، ٣). الارتباط رقم ٨ لسفرت الأكسجين في المركب هيدروكسامات الثوريوم $Th[II-pfN(O)C(O)t-Bu]_6$ تكون موضوعة تقريباً في أركان المكعب.

(٣، ١، ٣) أنواع المرتبطات

صُنفت المرتبطات بناء على عدد الذرات المانحة التي تحتويها المرتبطة إذ تسمى أحادية أو ثنائية أو ثلاثية أو رباعية أو خماسية أو سداسية المخلب Uni-، bi-، ter-، quque، quadris، و sex-dentate وفق الأعداد ١ و ٢ و ٣ و ٤ و ٥ و ٦ وهكذا.

(٣، ١، ٣، ١) مرتبطات أحادية المخلب

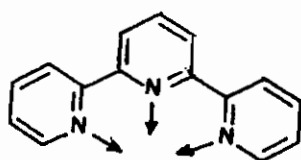
وهي التي تحتوي على ذرة أيونية واحدة مانحة للإلكترونات مثل الأيونات الهالوجينية أو أيون متعدد الذرات أو جزيء يحتوي على ذرة مانحة من المجموعة V، VI أو حتى IV على سبيل المثال CN^- .

(٣، ١، ٣، ٢) مرتبطات ثنائية المخلب

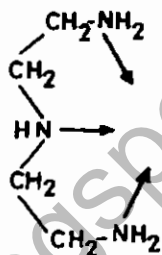
تعمل كمخليات (Chelating) مع أيون الفلز لتعطي مخلية على شكل حلقة وذلك في معظم المرتبطات الثنائية والخماسية والسداسية المخلب.

(٣, ١, ٣, ٣) المرتبطات ثلاثية المخلب

تعطي نظام حلقتين عندما ترتبط إلى أيون واحد من الفلز وهذا يتسبب في إعطاء شكل محدد للمعقد. مثال، على ذلك ثنائي إيثيلين ثلاثي أمين (diethylenetriamine) (dien) الشكل رقم (٣, ١٣) الذي يكون مرناً ويعطي شكلاً غير محدد. بينما في حالة ثلاثي البيريدين (terpyridine) (terpy) فإنه يرتبط فقط بواسطة ذرات النيتروجين المانحة للإلكترونات والواقعة على الاتجاه نفسه مع أيون الفلز، الشكل رقم (٣, ١٣).



(ب) ثلاثي البيردين

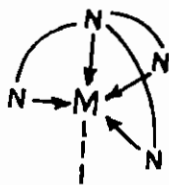


(أ) ثنائي إيثيلين ثلاثي أمين

الشكل رقم (٣, ١٣). تكوين حلقات مغلقة مع مرتبطات ثلاثية المخلب.

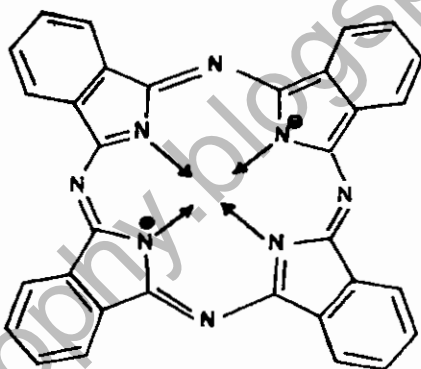
(٣, ١, ٣, ٤) المرتبطات رباعية المخلب

تعطي هذه المرتبطات عند ارتباطها بأيون الفلز ثلاث أو أربع حلقات وهذا يعتمد على طبيعة المرتبطة. ففي حالة المرتبطة ثلاثي الإيثيلين رباعي الأمين (triethylenetetramine) الذي يعتبر مرناً ولا يتطلب شكلاً معيناً للارتباط مع أيون الفلز بينما المرتبطة ثلاثي (٢-أمينو إيثيل) أمين [tris (2-aminoethyl) amine] لا يمكنها أن ترتبط على شكل مربع مسطح، لكنها تميل للارتباط على شكل هرم ثلاثي الزوايا، الشكل رقم (٣, ١٤).



الشكل رقم (١٤، ٣). مركب ثلاثي (٢-أمينو إيثيل) أمين كمرتبطة رباعية المخلب.

إن المركب فيثالوسيانين (phthalocyanine)، الشكل رقم (٣، ١٥) يعتبر مثالا جيدا للمرتبطات الحلقية. وكذلك المرتبطة المعروفة ثنائي ساليسيل ألدهيد إيثيلين ثنائي الأمين [bis (Salicylaldehyde) ethylenediamine salen].

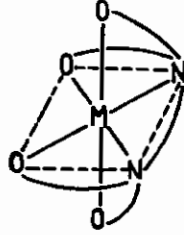


الشكل رقم (١٥، ٣). مركب فيثالوسيانين كمرتبطة رباعية المخلب.

(٣، ١، ٣، ٥) المرتبطات خماسية وسداسية المخلب

تكون أكثر شيوعا ومن أهم الأمثلة عليها الأيونات المشتقة من إيثيلين ثنائي الأمين رباعي حمض الخل [Ethylenediaminetetraacetic acid (EDTA₄₋)]. والذي يستخدم بكثرة في التحليل الحجمي للكشف عن أيونات الفلزات. ويكون في معقداته إما متأينا كليا على شكل EDTA⁴⁻ حيث يكون لديه أربعة أيونات أكسجين وذرتا

نيتروجين، وبذلك يرتب نفسه حول أيون الفلز ليعطي المعقد على شكل ثماني وجوه منتظم ذي خمس حلقات كما في الشكل رقم (٣، ١٦). في المرتبطة $EDTA^{4-}$ غير المتأين كلياً حيث إن واحدة من ذرات الأكسجين لا تستطيع الارتباط بأيون الفلز وعدد الأيونات السالبة هنا ثلاثة وبالتالي يكون مرتبطة خماسية.



الشكل رقم (٣، ١٦). يوضح المرتبطة إيثيلين ثنائي الأمين رباعي حمض الحل معطياً الشكل الثماني الوجوه المنتظم ذي الخمس الحلقات.

(٣، ١، ٣، ٦) مرتبطات عديدة المخلب

هي المرتبطات التي تحوي أكثر من ذرة مانحة (رابطة) ويمكن لها الارتباط من خلال ذرة واحدة أو أكثر، وهذا بدوره يؤدي إلى احتمالية إعطاء أشكال فراغية ارتباطية. ومن أهم الأمثلة على هذين الأيونين NO_2^- SCN^- فكل من هاتين المرتبطتين يمكن أن ترتبط من خلال الذرتين المانحتين وفي الوقت نفسه تعمل جسراً بين ذرتي فلز.

(٣، ١، ٤) نظرية الفريد فيرنر

كان العالم فيرنر أول من اهتم بدراسة التكافؤات في المركبات غير العضوية. وفي سنة ١٨٩٣م تم إدراج ملخص لهذه الدراسات في بحث مهم والذي علي أساسه وضعت نظرية لتركيب المعقدات وخواصها، حيث فتحت آفاق جديدة للدراسات والاختبارات في هذا المجال، على هذه الدراسة وانتهت بمحصله على جائزة نوبل سنة ١٩١٣م. ويمكن تلخيص هذه النظرية كما يلي:

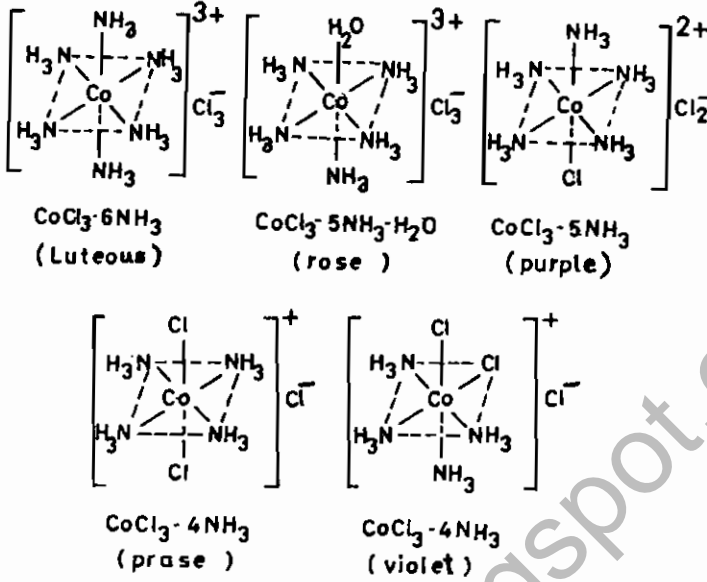
١ - يمكن لذرات المعادن أن تملك حالتين من التكافؤ. تكافؤ أولى أساسي وتكافؤ فرعي ثانوي.

٢ - تملك كل ذرة لفلز ما عدداً ثابتاً معيناً من التكافؤات الثانوية ويعرف بعدد التناسق (Coordination numbers) فمثلاً أيونات الكوبلت الثلاثية (Co^{III}) والبلاتين الرباعية (Pt^{IV}) لها رقم تناسق يساوي ٦.

٣ - يمكن تشبيح التكافؤ الأساسي (الأولي) بواسطة أيونات سالبة. أما التكافؤات الفرعية (الثانوية) فيمكن تشبيحها بواسطة أيونات سالبة أو جزيئات متعادلة. وفي بعض الحالات يمكن للأيونات السالبة أن تشبع كلا من التكافؤ الأساسي والتكافؤ الفرعي، ولكن لا بد من معرفة عدد التناسق الكيميائي.

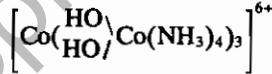
٤ - تتجه التكافؤات الفرعية في مواقع حول ذرة الفلز المركزية مكونه شكلاً هندسياً يعتمد أساساً على التناسق. فمثلاً في حالة رقم التناسق ٦ تتجه الأيونات (أو الجزيئات) المرتبطة بذرة المعدن المركزية لتكون شكل هرم ثماني الأوجه (Octahedron). أما في حالة عدد التناسق (٤) فإنها إما أن تأخذ شكل مربع مستو (Square Planar) أو شكل هرم رباعي الأوجه (tetrahedral)، وقد افترض هذا بناء على موقع ذرة المعدن المركزية. وبسبب هذا الافتراض فُسر وجود عدد من الأشكال الفراغية الهندسية ومن بينها التشكل البصري (الضوئي). ولقد ثبت بالتجارب أن هذه الافتراضات واضحة في عدد من مركبات الكوبلت الثلاثية مع الأمونيا، الشكل رقم (١٧، ٣).

وبالتعديل البسيط في فروض نظرية فيرنر تم توضيح أمثلة لبعض المعقدات للبلاتين الرباعي (Pt^{IV}) التي لها عدد تناسق يساوي ٦، وذلك من ناحية العدد الصحيح لأيونات الكلوريد وذلك موضع لكل معقد في الشكل رقم (١٨، ٣) حيث إنه في المركبات الثلاثة الأخيرة يكون الكلور مرتبطاً بالذرة المركزية بواسطة التكافؤ الفرعي (الثانوي) وبذلك يفترض أنها غير أيونية.



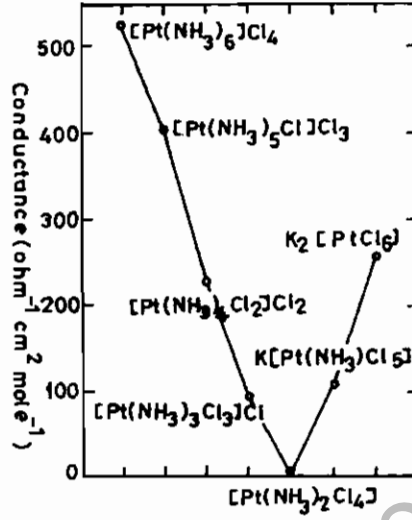
الشكل رقم (١٧، ٣). معقدات الكوبلت مع الأمونيا.

وفي سنة ١٩١٤م أثبت كيميائياً الشكل الهندسي الثماني الأوجه لمركب الكوبلت الثلاثي (Co^{III}) وكذا للتشكل الضوئي للأيون.



المعلومات الواردة في الجدول (٣، ١) لعدد من مركبات البلاتين الرباعي (Pt^{IV}) توضح المرتبطات الست بعد دخول أيون سالب إلى شكل المرتبطة على حالة التأكسد للفلز نفسه، وكذلك تغير عدد الأيونات نتيجة لهذا الدخول.

يكون المركب غير موصل للتيار الكهربائي (nonelectrolyte) عندما تتزن الشحنة الموجبة للفلز المركزي مع الشحنة السالبة للمرتبطة أو المرتبطات الداخلة في تكوين المعقد، حيث يساوي عدد الأيونات صفراً. ويتضح ذلك في المعلومات الواردة في الجدول (٣، ١).



الشكل رقم (١٨، ٣). معلومات عن التوصيل المولاري لبعض معقدات البلاتين (IV).

الجدول رقم (١، ٣). بعض الخواص التركيبية لمعقدات البلاتين الرباعي (Pt^{IV}).

الصيغة التركيبية	التوصيل المولاري (ohm ⁻¹ cm ² mol ⁻¹)	عدد الأيونات الملاحظ	التركيب النهائي
PtCl ₄ .6NH ₃	523	5	[Pt(NH ₃) ₆]Cl ₄
PtCl ₄ .5NH ₃	404	4	[Pt(NH ₃) ₅ Cl]Cl ₃
PtCl ₄ .4NH ₃	228.9	3	[Pt(NH ₃) ₄ Cl ₂]Cl ₂
PtCl ₄ .3NH ₃	96.75	2	[Pt(NH ₃) ₃ Cl ₃]Cl
PtCl ₄ .2NH ₃	0	0	[[Pt(NH ₃) ₂ Cl ₄]
PtCl ₄ .NH ₃ .KCl	108.5	2	K[Pt(NH ₃)Cl ₅]
PtCl ₄ .2KCl	256.8	3	K ₂ [PtCl ₆]

(١، ٤، ١، ٣) التطور الحديث لنظرية فيرنر

بعد فترة قصيرة من معرفة أهمية الإلكترون في تكوين الرابطة الكيميائية اقترح كل من شادويك ولوري أهمية التكافؤات الأساسية (الأولية) التي اقترحها فيرنر عندما

يحدث انتقال إلكتروني وكذلك التكافؤات الفرعية (الثانوية) عندما يتم الاشتراك بزواج من الإلكترونات المنفردة (Lone Pairs) أو غير المرتبطة.

وقد لوحظ ذلك في كثير من المجموعات التي ترتبط بأيون المعدن التي تحتوي في تركيبها الجزيئي، على زوج واحد أو أكثر من الإلكترونات غير المرتبطة. ولقد اقترح أن الغرض من التكافؤات الفرعية يتطلب منح زوج من الإلكترونات من المادة المرتبطة إلى أيون المعدن مع تكوين رابطة تناسقية أو شبه قطبية (تساهمية أيونية).

هذه الروابط بين المجموعة المانحة والذرة المركزية المستقبلية توضح عادة بأسهم في اتجاه أيون المعدن. وعلى سبيل المثال: $(\leftarrow \text{NH}_3)_6[\text{Pt}]\text{Cl}_4$.

وبذلك تكون افتراضات كل من شادويك ولوري لها مكانتها في ترتيب المعلومات الخاصة بالروابط الكيميائية وتجميعها. حيث لاحظ شادويك أن تكوين معظم المعقدات الثابتة لأيون المعدن يتم عن طريق إعطائه إلكترونات بما فيه الكفاية من أيون أو مجموعة مانحة للإلكترونات حيث يصبح التركيب الإلكتروني للفلز مشابها للذرة التي تليها من الغازات الخاملة. وبعض الأمثلة والشواذ التي درسها شادويك أوردت في جدول (٢، ٣).

وتعد الفكرة للعطاء المباشر لزوج من الإلكترونات من المرتبطات إلى أيون الذرة المركزية قد ساعدت أكثر من أي فكرة أخرى في ترتيب المعلومات القيمة التي جُمعت حول المعقدات والتي أمكن مناقشتها في عدة مواقع كما يلي:

احتمالية صعوبة تجمع الشحنة السالبة في أيون المعدن فمثلا في أيون $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ يتم منح بسيط من الإلكترونات يجعل Co^{III} أكثر سالبية ويجعل ذرة النيتروجين في جزيء الأمونيا أكثر إيجابية، وذلك لأن النيتروجين أكثر سالبية كهربائية من ذرة الكوبلت وزيادة على ذلك أن زوجا من الإلكترونات غير المرتبطة في جزيء الأمونيا يُكون رابطة تساهمية تركيبها الإلكتروني عادة S^2 وهذا لا يملك رابطة مميزة. كذلك فإن هناك احتمالاً آخر وهو الإشارة لإعطاء إلكترونات غير متزاوجة، وهذه الطريقة تحتاج إلى طاقة كبيرة مما يجعل هذا الاحتمال غير ممكن.

الجدول رقم (٢، ٣). بعض الأمثلة على كيفية إشباع التركيب الإلكتروني لأيونات بعض المعادن في معقداتها.

العدد الذري التراكمي لأيون المعدن في المعقد	عدد الإلكترونات المضافة عن طريق التناسق	عدد الإلكترونات في المعقد	عدد الارتباط لأيون الفلز	العدد الذري للفلز	أيون الفلز
36 (Kr)	12	2	6	26	Fe ²⁺
36 (Kr)	12	3	6	27	Co ³⁺
36 (Kr)	8	1	4	29	Cu ⁺
54 (Xe)	12	4	6	46	Pd ⁴⁺
86 (Rn)	12	3	6	77	Ir ³⁺
86 (Rn)	12	4	6	78	Pt ⁴⁺
33	12	3	6	24	Cr ³⁺
35	12	3	6	26	Fe ³⁺
38	12	2	6	28	Ni ²⁺
34	8	2	4	28	Ni ²⁺
52	8	2	4	46	Pd ²⁺
85	12	4	6	77	Ir ⁴⁺
84	8	2	4	78	Pt ²⁺

وهناك مشكلة إضافية واضحة في الثبات الجلي للمعقد والمحتوى على أيونات معينة من المعدن مع المتربطات مثل الأمونيا والجزئيات الأروماتية أو الهيدروكربونية، وكذا الموانح الإلكترونية والقابلات الإلكترونية مثل تداخل (اتحاد) الأحماض والقواعد حسب نظرية لويس (Lewis) كما هو الحال في المركبات غير المعدنية الغنية أو الفقيرة بالإلكترونات. من ذلك يتضح أن طبيعة الروابط في المعقد الذي يحتوي على أيون فلز مركزي تتطلب دراسة تفصيلية أكثر.

(٥، ١، ٣) طرق تسمية المعقدات

لكي نصل إلى تسميه معينة للمرتبطات لابد أن نأخذ في الاعتبار عدداً من المفاهيم المعروفة والمستخدمه في هذا المجال:

١ - الذرات أو المجموعات التي ترتبط مع الذرة المركزية بأكثر من ذرة تدعى مرتبطات عديدة المخلب، أي مجموعة تحتوي على أكثر من ذرة قابلة للارتباط مع

الذرة المركزية وهذا العدد يشار إليه بالمصطلحات التالية أحادي (uni)، ثنائي (bi)، ثلاثي (ter)، رباعي (quadri)، خماسي (quaque)، سداسي (Sexi)، سباعي (Septe)، ثماني (Octa)، وهكذا.

٢ - مرتبطات محلية وهي عبارة عن المركبات التي ترتبط مع المعدن من خلال ذرتي ارتباط أو أكثر.

٣ - المرتبطات الجسرية أو المجموعة وهي مرتبطات يمكنها أن ترتبط بأكثر من ذرة معدن في الوقت نفسه.

٤ - معقد عديد الأنوية وهو عبارة عن مركب يحتوي على أكثر من ذرة معدن مركزية (ويسمى المعقد المتجمع Cluster).

(١, ٥, ١, ٣) طريقة فيرنر لتسمية المعقدات

يعتبر النظام الذي وضعه العالم فيرنر جديرا بالاهتمام لأنه قد أسهم كأساس للطريقة الحديثة للتسمية. فبالرجوع إلى طريقة فيرنر يتم تسمية الأيون الموجب ثم يليه الأيون السالب على الترتيب، كما في المركبات البسيطة. بينما يتم تسمية المجموعات المرتبطة أولا قبل تسمية الفلز والترتيب كما يلي:

١ - المجموعة السالبة (اللاحقة): وتضاف إلى أساس الاسم للمجموعة على سبيل المثال: Cl^- كلورو، NO_2^- نيتريتو، $C_2O_4^{2-}$ أوكسالاتو، CO_3^{2-} كربوناتو، CN^- سيانو، O^{2-} أوكسو، O_2^{2-} فوق أكسو، OH^- هيدروكسو وهكذا.

٢ - الماء يسمى أكيو (مائي).

٣ - مشتقات الأمونيا يستخدم أمين.

٤ - كذلك الأمونيا نفسها تسمى أمين.

ويسبق تسمية المرتبطة في كل الحالات الرقم الدال على الارتباط (توضح في البداية) فمثلاً ثنائي di، ثلاثي tri، رباعي tetra، وهكذا. ثم المعدن يوضح باسمه الأساسي مضافا إلى ذلك الملحق المناسب. إذ إن المعدن في حالة الأكسدة الموجبة

+1, +2, +3, +4 تعين كما يلي a, -o, -i, -e على التوالي. أما إذا كان المعدن في حالة الأكسدة السالبة فالحروف السابقة تتبع بـ at وإذا كان المعقد الناتج غير موصل للتيار الكهربائي فإن اسم الفلز يستخدم بدون إلحاق أي من الحروف السابقة. أما اسم المجاميع العاملة للجسور في المركب عديد الأنوية فتسبق بالإشارة (μ).

(٢, ٥, ١, ٣) الأنظمة الحديثة في تسمية المعقدات

Modified Systems of Nomenclature

لكي يطبق نظام فيرنر على شكل أوسع فإن الاتحاد العالمي للكيمياء النظرية والتطبيقية (IUPAC) افترض تطورات تختلف فقط في التوصية حول تسمية المعدن حيث توضح حالة الأكسدة للمعدن وذلك بوضع حالة الأكسدة بالعدد الروماني بين قوسين بعد اسم المعدن مباشرة، وذلك للمعقد الموجب والمتعادل. ولقد أبدى بعد ذلك عدد من العلماء توصياتهم حول هذا الموضوع وهي تتلخص فيما يلي:

١ - الأيون الموجب يسمى أولاً ثم يتبعه الأيون السالب، ولكن في جميع الحالات تأتي تسمية الذرة المركزية بعد تسمية المرتبطة.

٢ - قبل الاسم الكامل للمرتبطة نبدأ ببداية يونانية تبين عدد المرتبطات مثل ثنائي di، ثلاثي tri، رباعي tetra، وهكذا مع المرتبطات البسيطة، أما في حالة المرتبطات المعقدة فتستخدم البداية اليونانية التالية bis، tris، tetrakis، وهكذا.

٣ - تنتهي الأسماء لكل المرتبطات السالبة بالحرف "o" وهذه القاعدة وضعت لكي تحمل محل النهاية إي - في النهايات ate، ite، -ide مع -o ومن الأمثلة على ذلك: فلورو F، و Cl⁻ كلورو، وبرومو Br⁻، وإيودو I⁻، وأكسو (O²⁻)، وهيدركسو OH⁻، وبيروكسو (O₂²⁻)، وثيو (S²⁻)، و HS⁻ ميركبتو، وكذلك سيانو (CN⁻).

أما المرتبطات الموجبة والمتعادلة فتسمى كما يتوقع فمثلاً: أكسو (H₂O)، أمين (NH₃)، كربونيل (CO)، نيتروزيل (NO).

٤ - تسمى المجموعات السالبة والموجبة والمتعادلة في العادة مرتبطات مع الشحنة، وترتب حسب الحروف الهجائية بغض النظر عن الرقم وعدد كل واحد منها.

٥ - حالة الأكسدة للذرة المعدنية المركزية في المعقد ككل توضح بواسطة الرقم الروماني أو العربي موضوعا بين قوسين مباشرة بعد اسم المعدن (لحالة الأكسدة الموجبة) أو يتبع نهايته "آت" (ate) لحالة الأكسدة السالبة.

٦ - إعطاء معلومات عن تركيب المعقد الكيميائي بوضع بدايات مثل cis-, .trans-, face-.

٧ - توضيح حالة ارتباط المرتبطة بأكثر من نوع من الذرات المانحة، وكذلك لتوضيح بعض المركبات المتشابهة. فمثلا أيزوثيوسياناتو تكتب بالشكل (-NCS) بينما ثيوسياناتو تكتب بالشكل (-SCN) وكذلك النيترو تكتب بالشكل (-NO₂) بينما نيترينو تكتب بالشكل (-ONO).

٨ - المرتبطات الجسرية توضح بواسطة إدخال الحرف اليوناني μ في الحال قبل تسميته وفصل الاسم من المرتبطات الأخرى بواسطة أقواس. في حالة أكثر من مجموعة جسرية من النوع نفسه توضح كالتالي: μ - di، μ - bis أو μ - tris وهكذا.

٩ - الفلز يختصر في العموم بالحرف M والمرتبطات تختصر بالحرف L. كذلك يفضل أن تكون المرتبطات مختصرة جدا وفي أبسط صيغة. فمثلا en مختصر للمركب ثنائي أمينو إيثيلين (ethylenediamine) و bpy مختصر لمركب ثنائي البيريدن (bipyridine).

ولقد وضحت أمثلة على استخدام قواعد IUPAC في الجدول (٣،٣) وبالأخص لعدد من أيونات المعقدات. ونود أن نشير هنا إلى قواعد إضافية للتسمية وذلك بأن استخدام البداية بالحروف اليونانية أو الحروف اللاتينية كلها وارد ولكن المقروض أن تستخدم البداية اليونانية مثل (mono، di، tri، tetra، penta، hexa، hepta، octa، poly إلى آخره) مع الكلمات اليونانية. وتستخدم البداية بالأحرف اللاتينية مثل: multi، Octa، Sexi، quatri، ster، Sbi، Uni إلى آخره، مع الكلمات اللاتينية مثل dentate ولكن هذا لا

يطبق في الحقيقة بدقة ، ويوضح الجدول رقم (٣,٣) تسمية بعض المركبات حسب نظام IUPAC.

الجدول رقم (٣, ٣). تسمية بعض المركبات باستخدام نظام IUPAC.

البنية الجزيئية	تسميه ليرنر	تسميه IUPAC
$\text{Co}(\text{NH}_3)_6\text{Cl}_3$	سداسي أمينو كوبلتو كلوريد	سداسي أمينو كوبلت (III) كلوريد
$[\text{PtCl}_6]^{2-}$	سداسي كلورو بلاتينيت أيون	سداسي كلورو بلاتينيت (IV)
$[\text{Cr}(\text{H}_2\text{NC}_2\text{H}_4\text{NH}-\text{C}_2\text{H}_4\text{NH}_2)_3]^{3+}$	ثلاثي الإيثيلين ثلاثي أمين أيون الكروميوم	ثلاثي (ثلاثي الإيثيلين ثلاثي أمين) أيون الكروميوم (III)
$[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$	ثنائي أمينو ثنائي كلورو ثنائي أمينو بلاتين	ثنائي أمينو ثنائي كلورو بلاتين (II)

(٣, ٢) القابلات للإلكترونات Electron Acceptors

القابلات (المستقبلات) الإلكترونية عبارة عن أيونات فلزات أو لا فلزات ، كما يمكن أن تكون في بعض الأحيان عبارة عن جزيئات قابلة للإلكترونات (جزيئات ناقصة إلكترونيا). ومن أمثلة هذه المواد: أيون سداسي فلوروفوسفات (V) وله التركيب $[\text{PF}_6]^-$ ، وأيون رباعي فلوروبرومات وله التركيب $[\text{BrF}_4]^-$ والأيون رباعي كلورو أيودات $(\text{ICl}_4)^-$. من بين أيونات المعادن التي تكون معقدات عديدة وأمكن تصنيفها ومعرفة تركيبها عناصر المجموعات الموجودة في وسط الجدول الدوري كما في الجدول رقم (٣, ٤).

IA																	IIIB	IVB	VB	VIB	VIIIB	VIIIB	II				
1	H																					2	He				
2	Li Be																B C N O F					Ne					
3	Na Mg																Al Si P S Cl					Ar					
4	K Ca Sc Ti V Cr Mn Fe Co Ni Cu Zn																Ga Ge As Se Br Kr					Sr Y Zr Nb Mo Rh Pd Ag					
5	Rb Sr Y Zr Nb Mo Rh Pd Ag																Cd In Sn Sb Te I Xe					Ba La Hf Ta W Re Os Ir Pt Au Hg					
6	Cs Ba La Hf Ta W Re Os Ir Pt Au Hg																Tl Pb Bi Po At Rn					Pt Au Hg					
7	Fr Ra Ac Rf Hs																										
8	La Ce Pr Nd Pm Sm Eu Gd Tb Dy Ho Er Tm Yb Lu																										
9	Ce Pr Nd Pm Sm Eu Gd Tb Dy Ho Er Tm Yb Lu																										
10	Pr Nd Pm Sm Eu Gd Tb Dy Ho Er Tm Yb Lu																										
11	Nd Pm Sm Eu Gd Tb Dy Ho Er Tm Yb Lu																										
12	Pm Sm Eu Gd Tb Dy Ho Er Tm Yb Lu																										
13	Sm Eu Gd Tb Dy Ho Er Tm Yb Lu																										
14	Eu Gd Tb Dy Ho Er Tm Yb Lu																										
15	Gd Tb Dy Ho Er Tm Yb Lu																										
16	Tb Dy Ho Er Tm Yb Lu																										
17	Dy Ho Er Tm Yb Lu																										
18	Ho Er Tm Yb Lu																										
19	Er Tm Yb Lu																										
20	Tm Yb Lu																										
21	Yb Lu																										
22	Lu																										
23																											
24																											
25																											
26																											
27																											
28																											
29																											
30																											
31																											
32																											
33																											
34																											
35																											
36																											
37																											
38																											
39																											
40																											
41																											
42																											
43																											
44																											
45																											
46																											
47																											
48																											
49																											
50																											
51																											
52																											
53																											
54																											
55																											
56																											
57																											

□ Class a □ Class b ▨ Underline

الجدول رقم (٤ ، ٣). الجدول الدوري للعناصر.

الجدير بالذكر أن الأيونات الفلزية الموجبة التي يمكن أن تعمل أفضل كمرتبطة مركزية هي تلك التي تملك حجما ذريا صغيرا، لأنها تملك شحنة نووية عالية أو تلك التي فيها المدارات *d* في الطبقة تحت الخارجية [(*n*-1)*d*] غير مملوءة بالإلكترونات.

كل هذه المؤثرات تؤدي إلى جذب نواة الأيون المركزي للكثافة الإلكترونية كذلك فقد اتضح من الاختلاف في المركبات أنه لا يمكن تفصيل نوع المعقد وتوضيحه من رابطة مفردة (ما عدا ظاهرة الجذب الإلكترونيستاتيكي).

ثبت من التجارب أن الأيونات الموجبة يمكن تقسيمها إلى نوعين:

- نوع A: وهي تلك الأيونات التي تستطيع أن تكون معقدات مع المرتبطات

التي تحتوي على ذرات أو أيونات مانحة خفيفة من الجدول الدوري مثل أيون الفلور F من مجموعة الهالوجينات.

■ نوع B: وهي تلك الأيونات التي تعطي معدّات ثابتة مع المرتبطات التالية I^- , Br^- , Cl^- من الهالوجينات. وهذا التفصيل للأيونات الموجبة القابلة من هذا النوع لحالات الأكسدة المعروفة في الجدول الدوري موضحة في الجدول رقم (٥، ٣). والذي يعطي كذلك معلومات أكثر تفصيلا متعلقة بالمرتبطات اللينة والمرتبطات الصلبة.

																		O or VIIA																	
																		2	10																
																		He	Ne																
																		4.003	20.18																
1	2																	3	4											5	6	7	8	9	10
H	He																	Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
1.008	4.003																	6.941	9.012											10.81	12.01	14.01	16.00	19.00	20.18
																		Type A		Type B		Mixed A + B													
11	12																	13	14	15	16	17	18												
Na	Mg																	Al	Si	P	S	Cl	Ar												
22.99	24.31																	26.98	28.09	30.97	32.06	35.45	39.95												
																		IIB		IVB		VIB		VIIB		VIIIB		IB		IIIB					
19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35																			
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br																			
39.10	40.08	44.96	47.88	50.94	52.00	54.94	55.85	58.93	58.71	63.55	65.38	69.72	72.64	74.92	78.96	79.90																			
37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50	51	52	53																			
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I																			
85.47	87.62	88.91	91.22	92.91	95.94	(99)	101.07	102.9	106.4	107.9	112.4	114.8	118.7	121.8	127.2	126.9																			
55	56	57	72	73	74	75	76	77	78	79	80	81	82	83	84	85																			
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At																			
132.9	137.3	178.5	178.5	180.9	183.8	186.2	190.2	192.2	195.1	197.0	200.6	204.4	207.2	209.0	210.0	210.0																			
																		M ⁺		M ²⁺		M ³⁺		M ⁴⁺											
87	88	89	90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100	101	102	103																			
Ra	Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr	Lu																			
(223)	(226)	(227)	232.0	231.0	238.0	(237)	(243)	(243)	(247)	(249)	(251)	(254)	(254)	(257)	(258)	(257)																			
																		M ³⁺		M ⁴⁺		M ⁵⁺		M ⁶⁺											
98	99	100	101	102	103	104	105	106	107	108	109	110	111	112	113	114																			
Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	(110)	(111)	(112)	(113)	(114)	(115)	(116)	(117)	(118)	(119)	(120)																			
(261)	(262)	(263)	(263)	(263)	(263)	(263)	(263)	(263)	(263)	(263)	(263)	(263)	(263)	(263)	(263)	(263)																			

الجدول رقم (٥، ٣). توزيع الأيونات الموجبة حسب أنواعها.

(١، ٢، ٣) موانع الإلكترونات Electron Donors

من أكثر الذرات الشائعة والمائعة للإلكترونات هي الأكسجين والنيتروجين. أما الذرات الأقل انتشارا فهي ذرات الهالوجينات والكبريت والفوسفور. كما أن ذرات الكربون يمكنها أن تعمل مائعة للإلكترونات عندما ترتبط على شكل رابطة π وتعمل على أنها موانع للإلكترونات. ولقد تم تقسيم المرتبطات حسب نوعية الذرات المائعة للإلكترونات كالتالي:

١ - نوع A: وهذا النوع من المرتبطات يحتوي على ذرات مانحة تملك زوجين أو أكثر من الإلكترونات غير الرابطة وتصنف كالتالي:

(أ) المرتبطات التي لا تملك مدارات فارغة لتستقبل إلكترونات من ذرة الفلز أو أيون الفلز مثل: CH_3^- , H^- , F^- , NH_3 , H_2O .

(ب) المرتبطات (الليكاندات) التي تمتلك مدارات بها فراغ والتي يمكن لها أن تستقبل إلكترونات π من أيون المعدن أو ذرته، وعلى سبيل المثال: NO_2^- , CN^- , Γ , PR_3 .

(ج) الليكاندات التي لديها إلكترونات π إضافية يمكن إعطاؤها إلى المدارات الفارغة لذرة المعدن أو أيونه مثل: Γ^- , F^- , NH_2^- , OH^- .

٢ - نوع B: هذا النوع لا يحتوي على زوج إلكترونات غير رابطة. ولكنها تملك ذرات لديها إلكترونات رابطة من نوع π ويمكنها أن تشمل مانحة للإلكترونات على سبيل المثال C_6H_6 , C_2H_4 , C_5H_5 أيون البنتادين الحلقي. أي أنه في الغالب أي أيون أو جزيء ترتيبه يحتوي على زوج إلكترونات π أو أكثر على الذرات المانحة فإنه يرتبط مع أيون المعدن برابطة π .

تؤثر طبيعة موقع الذرات المانحة وكذلك الذرات الأخرى على الثبات الكيميائي للمركب الناتج. ويبين النوع A من الليكاند الميول العام في الرغبة في الارتباط وذلك واضح في الجدول رقم (٦، ٣) ويمكن وضعها بالترتيب التالي:

$\text{R}_2\text{S} > \text{RSH} > \text{HSH}$ وكذلك $\text{NH}_3 > \text{NH}_2\text{R} > \text{NHR}_2 > \text{NR}_3$ $\text{HOH} > \text{ROH} > \text{R}_2\text{O}$ كما أنه في حالة الأيونات السالبة فإن $\text{OH}^- > \text{NCS}^- > \text{CN}^-$. كذلك وجد أنه في نوع A من القابلات يتناقص الثبات الكيميائي في العموم كلما قلت قاعدتها. بينما في نوع B من الموانح يرتبط فقط إلى نوع B من القابلات حيث رابطة π ضرورية والأيون الموجب فقط هو الذي لديه الأولوية باعتباره لديه مدار d الذي يحتوي على إلكترونات. وعلى العموم فإن الليكاند الأقوى يستطيع أن يحل محل الليكاند الضعيف في المعقد الكيميائي.

الجدول رقم (٦, ٣). الميول الارتباطي للذرة المائحة.

الميل الارتباطي للذرة المائحة	نوع أيون الفلز	وضع الذرة المائحة في الجدول الدوري
$N \gg P > As > Sb > Bi$	A	مجموعة VA
$N \ll P > As > Sb > Bi$	B	
$O \gg S > Se > Te$	A	مجموعة VIA
ليس هناك ترتيب	B	
$F^- \gg Cl^- > Br^- > I^-$	A	مجموعة VIIA
$I^- > Br^- > Cl^- \gg F^-$	B	
$N > O > F$	A	مجموعة II
$N \gg O \gg F$	B	
$P > S > Cl$	B أو A	مجموعة III
$Se > As > Br$	A	مجموعة IV
$As > Se > Br$	B	
$Te > Sb > I$	B أو A	مجموعة V

(٣, ٣) نظرية رابطة التكافؤ⁽¹³⁾ Valence Bond Theory

يفترض العالم لينوس باولنج أن تكوين المعقد يحدث نتيجة تكوّن رابطة تناسقية بين أيون الفلز (حامض لويس) وبين المرتبطة (قاعدة لويس). وتعامل هذه النظرية مع الترتيب الإلكتروني في ذرة (أو أيون) العنصر الانتقالي وتفترض أن ترتيب المرتبطات حول الذرة المركزية يعتمد على مدارات ذرة الفلز التي يحدث فيها "عملية تهجين" تنتج عنها مدارات ترابطية مهجنة هي التي تحدد الشكل الهندسي لجزء المعقد. وتشتمل هذه النظرية التي قدمها باولنج على الفرضيات التالية:

١ - يُشترط أن توجد على ذرة الفلز أعداد من المدارات الفارغة تساوي العدد التناسقي لتستقبل أزواج الإلكترونات القادمة من المرتبطات.

٢ - تتكون المدارات المهجنة الاتجاهية على ذرة الفلز من تهجين مدارات s, p, d، ثم تتشابه هذه المدارات المهجنة مع مدارات المرتبطات لتكوين روابط تساهمية تناسقية فيما بينها، الجدول رقم (٣،٧).

الجدول رقم (٣، ٧). المدارات المهجنة واتجاهاتها طبقاً لنظرية رابطة التكافؤ.

عدد التناقص	نوع التهجين	الشكل الفراغي	مثال
2	sp	خطي	$[Ag X_2]^-$
4	sp^3	رباعي السطوح	$Ni(CO)_4$
4	dsp^2	مربع مسطح	$[Ni L_4]^{2+}$
5	$dz^2 sp^3$	هرم مزدوج	$Fe(CO)_5$
5	$d(x^2-y^2) sp^3$	هرم رباعي القاعدة	$Ni(CN)_5^{3-}$
6	$d^2 sp^3$	ثماني السطوح	$Cr(CO)_6$

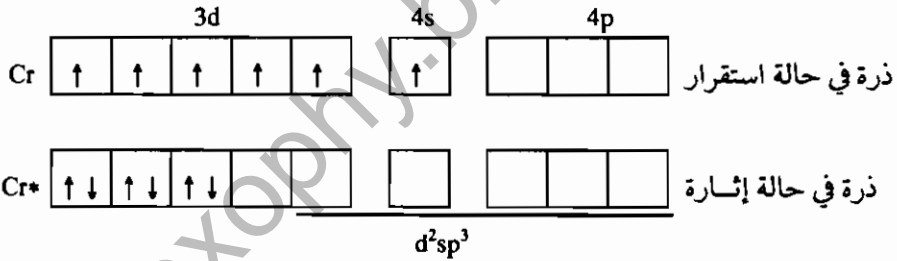
٣ - بالإضافة إلى روابط سيجما σ هناك إمكانية لتكوين روابط من نوع π إذا ما كانت مدارات الفلز d_{xy} , d_{yz} , d_{xz} (الموجهة بين المحاور) مملوءة وحدث منح إلكتروني مرتد (back donation) إلى مدارات d الفارغة على ذرة المرتبطة. ويؤدي هذا المنح المرتد $M \xrightarrow{\pi} L$ إلى خفض الكثافة الإلكترونية المكدسة على ذرة الفلز ويترتب على ذلك تقوية الرابطة σ بين الفلز والمرتبطة. أما إذا كان الترابط من نوع π ($L \rightarrow M$) فإنه يعمل على إضعاف الرابطة σ لكنه من جهة أخرى يزيد من قوة الترابط الكلي.

٤ - بتطبيق قاعدة هوند على إلكترونات المدارات الفلزية غير المرتبطة يمكن التنبؤ بالخواص المغناطيسية للمعقد، بمعنى أن المعقد يكون بارامغناطيسياً إذا ما

احتوت تلك المدارات الفلزية على إلكترونات منفردة ويكون دايا مغناطيسياً إذا ما كانت كل الإلكترونات مزدوجة.

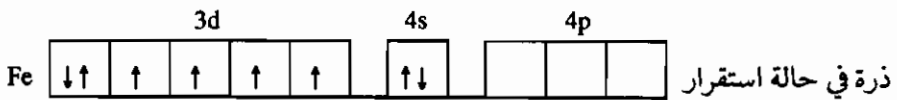
ويعد تهجين رباعي السطوح sp^3 والمربع المسطح dsp^2 وثمانى السطوح d^2sp^3 من أهم أنواع التهجين التي تحدث في مدارات معقدات العناصر الانتقالية. فمثلاً في معقدات الأيونات Hg^{2+} , Cd^{2+} , Zn^{2+} , Au^+ , Cu^+ , Ag^+ لا توجد مدارات يمكن تهجينها عدا s , p . فإذا كان عدد التناسق 2 كان التهجين sp وإذا كان 4 كان التهجين sp^3 . أما في الأيونات ذات الترتيب d^8 مثل Ni^{2+} فيحدث تهجين dsp^2 وتنتج أربعة مدارات مهجنة قادرة على التشابك مع مدارات أربع مرتبطات لتكوين معقد مربع مستو. ومن المعتاد تمثيل المدارات بمربعات صغيرة لتوضيح توزيع الإلكترونات في ذرة الفلز والإلكترونات الممنوحة له من المرتبطات، كما في الأمثلة التالية:

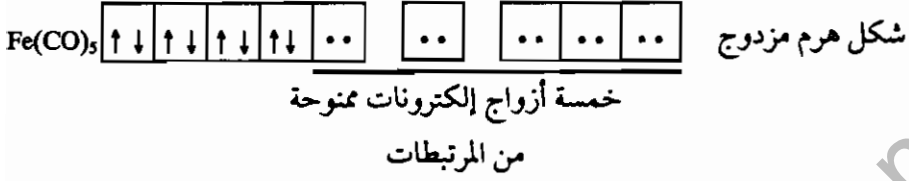
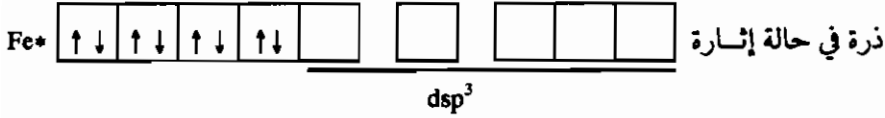
مثال: سادس كربونيل الكروم



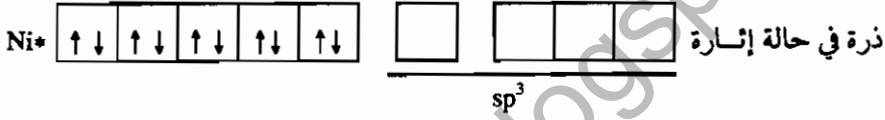
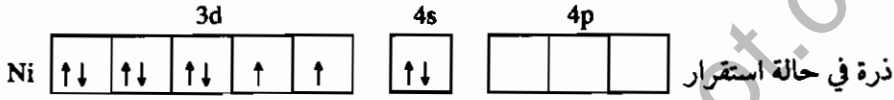
سنة أزواج إلكترونات ممنوحة من المرتبطات

مثال: خامس كربونيل الحديد

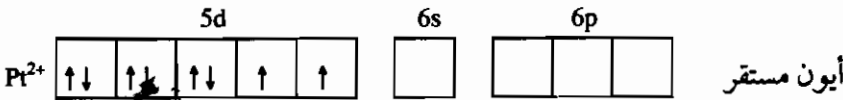


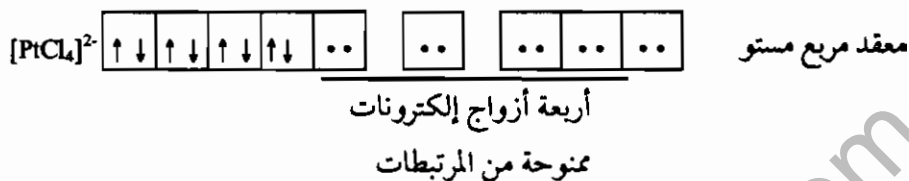
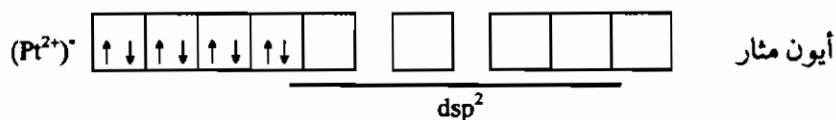


مثال: رابع كربونيل النيكل

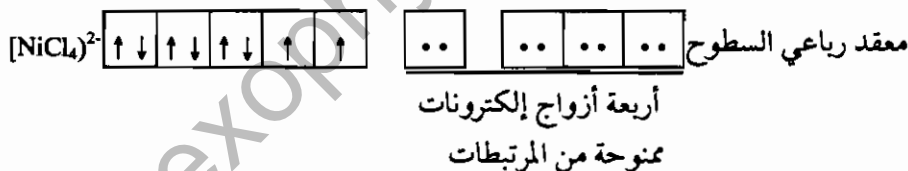
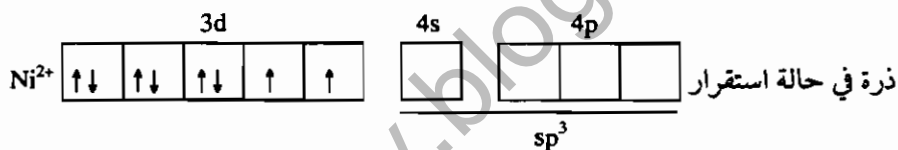


إن طريقة رابطة التكافؤ تنطبق بصورة جيدة مع معقدات الكربونيل $M(CO)_n$ والتي يكون فيها عدد تأكسد الفلز يساوى صفراً. أما الأيونات الرباعية التناسق مثل Pd^{2+} و Pt^{2+} ذات الترتيب nd^8 فإنها تعطي معقدات دايا مغناطيسية ذات شكل مربع مستو. ويمكن استنتاج هذه الخصائص بتطبيق نظرية رابطة التكافؤ على هذه المعقدات. ولناخذ معقد رباعي كلوروبلاتينات II مثلاً:

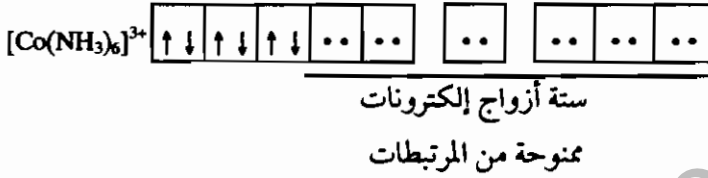
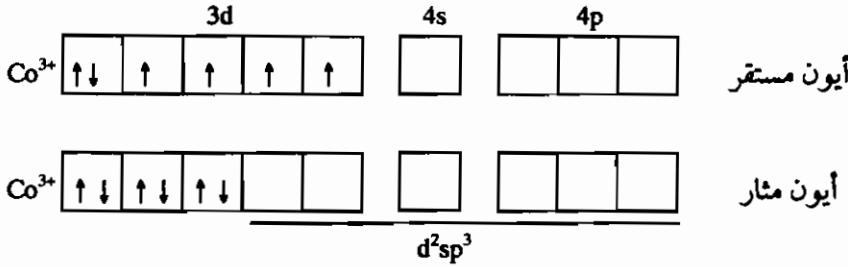




لقد عرفت معقدات أيون النيكل Ni^{2+} الرباعي التناسق بكونها بارامغناطيسية مما يدل على وجود إلكترونات منفردة في غلاف تكافؤ الأيون Ni^{2+} . ولتطبيق نظرية رابطة التكافؤ على هذه المعقدات افترض العالم باولنج تهجين sp^3 في هذه الحالة كما يلي:



ومن الجدير بالذكر أن الأيونات Co^{3+} و Fe^{2+} المحتوية على الترتيب الإلكتروني d^6 يكون لها عدد تناسقي يساوي 6. كما أن لمعقداتها خصائص دايامغناطيسية وشكلاً ثماني السطوح، وقد نجحت نظرية رابطة التكافؤ في وصف هذه المعقدات الوصف الذي يتفق مع خصائصها وأنها لا تحتوى على إلكترونات منفردة مثل المعقد $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ الذي يحدث فيه تهجين d^2sp^3 كما يلي:



لقد تم بعد ذلك اكتشاف إمكانية تكون معقدات بارامغناطيسية مع أيون الكوبالت الثلاثي Co^{3+} ذي الترتيب الإلكتروني d^6 خصوصا مع المرتبطات الضعيفة مثل الأيون F^- في المعقد $[CoF_6]^{3-}$ البارامغناطيسي الذي يحتوي على أربعة إلكترونات منفردة. وقد دل ذلك على حاجة نظرية رابطة التكافؤ إلى بعض التعديل. ولذلك قدم باولنج اقتراحا لتفسير هذا التعارض وهو إمكانية ارتباط أيونات الفلوريد بمدارات الكوبالت $4d$ الخارجية بدلا من المدارات $3d$ الداخلية. وبذلك يكون التهجين في هذه الحالة sp^3d^2 بدلا من d^2sp^3 ، بمعنى أن الأيون Co^{3+} يعطي نوعين من المعقدات وهي:

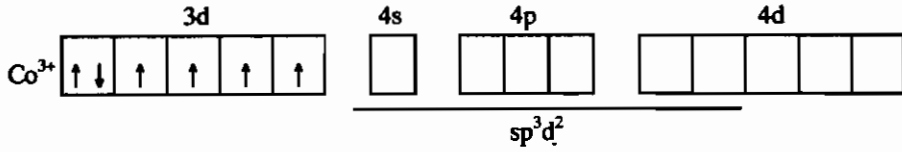
(أ) معقدات أيونية بارامغناطيسية أو معقدات المدار الخارجي (outer orbital complexes)

عندما تكون المرتبطات ضعيفة مثل الأيون F^- .

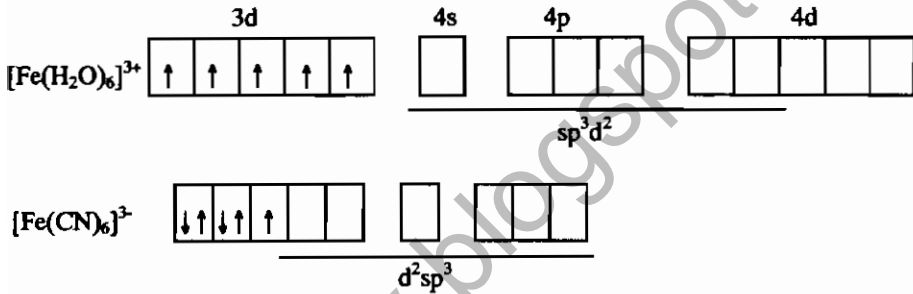
(ب) معقدات تساهمية دايا مغناطيسية أو معقدات المدار الداخلي (inner orbital complexes)

عندما تكون المرتبطات قوية مثل NH_3 .

وهكذا يمكن تمثيل التهجين المقترح sp^3d^2 في معقد ثماني السطوح $[CoF_6]^{3-}$ البارامغناطيسي كما يلي:



لقد وجد أن الأيون Fe^{3+} يعطي نوعين من المعقدات البارامغناطيسية، بعضها معقدات ذات لف إلكتروني عال (high spin complexes) مثل المعقد $[Fe(H_2O)_6]^{3+}$ وبعضها ذات لف إلكتروني منخفض (low spin complexes) مثل المعقد $[Fe(CN)_6]^{3-}$ ، فالنوع الأول يحتوي على خمسة إلكترونات منفردة، بينما يحتوي النوع الثاني على إلكترون واحد منفرد. ويمكن تطبيق نظرية رابطة التكافؤ على النوعين لمعرفة نوع التهجين في كل منهما:



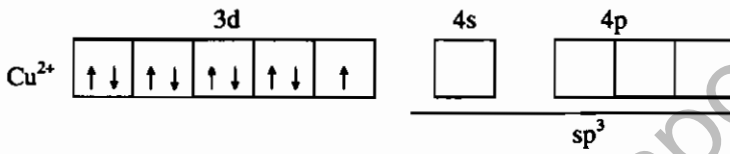
ويفضل وصف المعقد بالاصطلاحات التجريبية بدلا من الاصطلاحات النظرية التي تصف نوع المدارات d المشتركة في التهجين سواء كانت مدارات داخلية 3d أو خارجية 4d. فمثلا توصف معقدات الحديد Fe^{3+} بالاصطلاحين "لف عال" أو "لف منخفض" لأنها جميعا بارامغناطيسية أما المعقد $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ فهو يوصف بأنه دايامغناطيسي بينما يوصف المعقد $[CoF_6]^{3-}$ بأنه بارامغناطيسي بغض النظر عن الاصطلاحات النظرية المستعملة.

(١، ٣، ٣) عيوب نظرية رابطة التكافؤ

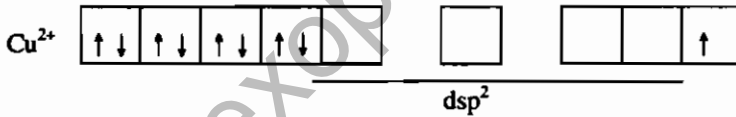
لقد ساهمت نظرية رابطة التكافؤ في الماضي في تفسير الكثير في مجال كيمياء التناسق. ويرجع ذلك بالطبع إلى بساطتها في معاملة الخواص المغناطيسية للمعقدات

وأشكالها الجزيئية. فهي تشير إلى اللف الإلكتروني المنخفض في المعقدات ذات الشكل المربع المستوى، وإلى اللف العالي في معقدات رباعي السطوح وكذلك تميز بين معقدات ثنائي السطوح ذات اللف المنخفض والعالي. وعلى الرغم من كل هذا يوجد في هذه النظرية بعض القصور ونقاط الضعف التي يمكن تلخيصها فيما يلي:

١ - لا تستطيع النظرية التنبؤ بالنسبة للمعقد رباعي التناسق ما إذا كان رباعي السطوح أو مربعاً مستويًا. ففي المعقد الأيوني $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ المحتوى على الترتيب d^9 قد يحدث فيه تهجين sp^3 فيكون رباعي السطوح كما يلي:



وهذا ما تتنبأ به النظرية لكن الدراسات التجريبية أكدت أن جزيئات النشادر الأربعة مرتبة في أركان مربع مستو حول أيون النحاس. وقد أمكن إيجاد تفسير لهذه الملاحظة بافتراض ارتقاء إلكترون من $3d$ إلى $4p$. يلي ذلك حدوث تهجين dsp^2 الملائم لتكوين معقد مربع مستو.



ويؤيد هذا الافتراض أن ارتباط المرتبطات NH_3 مع المدارات dsp^2 يكون أفضل من ارتباطها مع المدارات sp^3 ، لأن المدار $3d$ أقل طاقة من المدار $4p$ ذي العدد الكمي الأعلى.

٢ - إذا ما كان هذا الافتراض السابق صحيحاً فلماذا لا يحدث التهجين dsp^2 في معقدات Ni^{2+} ويحدث بدلاً منه التهجين sp^3 ويتبع معقد بارامغناطيسي رباعي السطوح. لم تتمكن النظرية من إيجاد حل أو تفسير لذلك.

٣ - إذا كان الافتراض صحيحاً بأن إلكتروناتاً يرتقي من المدار 3d إلى 4p في الأيون Cu^{2+} فإن هذا الإلكترون كان المفروض أن تسهل إزالته من المعقد، وبذلك يكون المعقد $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ عاملاً مختزلاً وهذا يخالف الواقع وهو أن المعقد عامل مؤكسد قوى.

٤ - أكدت دراسات أطيف طين اللف الإلكتروني ESR لمعقدات الأيون Cu^{2+} أن الإلكترون المنفرد المذكور سابقاً لا يشغل المدار 4p.

٥ - لم تتبأ نظرية رابطة التكافؤ بأشكال المعقدات المشوهة (غير منتظمة الشكل) ولم تفسر سبب ظهور الأشكال وسبب عدم استقرار ثماني السطوح المنتظم في $[Cu L_6]^{2+}$.

٦ - لقد أهملت النظرية حالات إثارة الذرة أو أيون العنصر الانتقالي، فمثلاً اللون الأزرق القائم للمعقد $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ يعزى إلى امتصاص الضوء المرئي وإلى انتقال إلكترون إلى مستوى أعلى، ولكن النظرية لم تحاول تفسير كيف يحدث ذلك!!

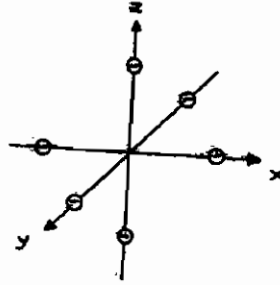
٧ - لم تتمكن النظرية من تفسير تغير الخواص البارامغناطيسية للمعقدات بتغير درجة الحرارة.

(٣, ٤) نظرية المجال البلوري⁽¹³⁾ Crystal Field Theory

إن نظرية المجال البلوري تعتبر طريقة مبسطة لمعرفة وتعيين تأثير المرتبطات على مدارات d الخمسة في أيون الفلز الموجب، وينظر إلى الرابطة التناسقية على أنها عبارة عن تجاذب كهروستاتيكي بين الأيون الموجب لعنصر انتقالي وبين مرتبطة تحمل شحنة سالبة أو زوجاً حراً من الإلكترونات مثل H_2O , NH_3 . تعد نظرية المجال البلوري نموذجاً بسيطاً وليس حالاً واقعياً لما يحدث في مدارات ذرات العناصر الانتقالية، إلا أن هذه النظرية قد لقيت اهتماماً كبيراً في مجال كيمياء التناسق، وذلك لبساطتها وسهولة تطبيقها على معقدات العناصر الانتقالية.

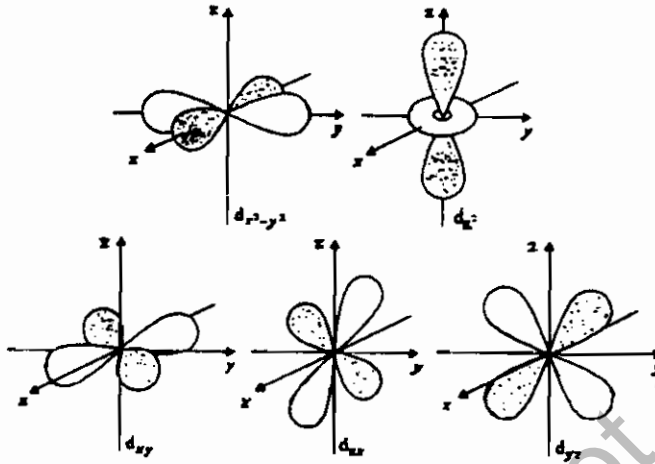
والآن دعنا نفترض وجود أيون (أو ذرة) عنصر انتقالي "M" في مركز شكل ثماني الوجوه يوجد في أركانه الستة عدد ست شحنات سالبة كما في الشكل رقم

(٣، ١٩). ودعنا نفترض أن هذا الأيون M يحتوي على إلكترون واحد في المدار d مثل أيون التيتانيوم الثلاثي Ti^{3+} أو أيون الفناديوم الرباعي V^{4+} .



الشكل رقم (٣، ١٩). معقد ثماني السطوح المنتظم وقد احتلت المرتبطات الست رؤوس محاوره الثلاثة المتعامدة.

قبل توزيع الشحنات الست حول أيون الفلز " M " يكون الأيون حراً (free metal ion) وتكون المدارات d الخمسة كلها متساوية في الطاقة (degenerate d orbitals)، بمعنى أن الإلكترون الوحيد يمكنه أن يوجد في أي مدار منها لأنها متكافئة (equivalent)، والآن وبعد توزيع الشحنات السالبة الست في ترتيب ثماني السطوح، الشكل رقم (٣، ١٩) فإن المدارات الخمسة d_{z^2} ، $d_{x^2-y^2}$ ، d_{xy} ، d_{yz} ، d_{zx} لم تعد متكافئة في الطاقة. ويعزى هذا إلى أن الكثافة الإلكترونية لبعض المدارات تكون متمركزة في منطقة من الفراغ أقرب إلى الشحنات السالبة من الكثافة الإلكترونية للمدارات الأخرى. وبناء على ذلك فإن الإلكترون سوف يفضل البقاء في المدار d الذي يكون فيه بعيداً بقدر الإمكان عن تنافر الشحنات السالبة الست. ولكي يستطيع القارئ فهم ما يحدث في مدارات العنصر الانتقالي يجب معرفة أشكال المدارات d واتجاهاتها في الفراغ بالنسبة للمحاور z ، y ، x المتعامدة.



الشكل رقم (٢٠، ٣). أشكال المدارات d الخمسة واتجاهاتها في الفراغ وتوزيع الشحنات السالبة على المحاور.

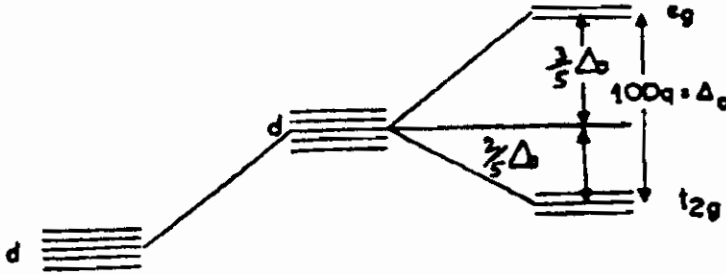
والآن إذا قارنا أشكال هذه المدارات، ومن حولها ستة أيونات في ترتيب شكل ثماني السطوح، فإنه يمكننا ملاحظة أن المدارين d_{z^2} ، $d_{x^2-y^2}$ لهما فصوص متركزة في اتجاه قريب من الأيونات السالبة الستة، بينما المدارات الأخرى d_{xz} ، d_{yz} ، d_{xy} تظل متكافئة في الطاقة حيث إن فصوصها تتمركز في مناطق بين المحاور وتكون بعيدة عن الشحنات السالبة.

إن توزيع ستة أيونات سالبة على شكل ثماني السطوح سوف يقسم مدارات d إلى صنفين هما:

(أ) ثلاثة مدارات متكافئة في الطاقة ويرمز لها بالرمز t_{2g} .

(ب) مداران متكافئان في الطاقة ويرمز لهما بالرمز e_g .

ويمكن استنتاج أن المدارات e_g لها طاقة أعلى من المدارات t_{2g} ، لأن الإلكترون الذي يشغل أحد مدارات e_g سوف يتنافر مع الأيونات السالبة أكثر من الإلكترون الذي يشغل أحد مدارات t_{2g} . ويمكن تمثيل هذه النتائج التي تم التوصل إليها في شكل مستويات طاقة كما في الشكل رقم (٢١، ٣).



الشكل رقم (٢١، ٣). انقسام المدارات d لأيون الفلز بسبب تأثير مجال المرتبطات.

ففي حالة المعقدات ذات الشكل ثماني السطوح يرمز للفارق في الطاقة بين المدارات e_g والمدارات t_{2g} بالرمز Δ_o . ويجب ملاحظة أن المدارات e_g تقع في الشكل فوق المدارات d غير المنفصمة (unsplit d orbitals) بمقدار $\frac{3}{5}\Delta_o$ وأن مجموعة المدارات t_{2g} تقع تحت المدارات غير المنفصمة بمقدار $\frac{2}{5}\Delta_o$. ويمكن استنباط ذلك بسهولة إذا كان أيون عنصر انتقالي يحتوي على مدارات d فيها عشرة إلكترونات وأن هذا الأيون تحيط به ستة أيونات سالبة على شكل ثماني السطوح، حينئذ تصبح الإلكترونات الأربعة التي تشغل المدارات e_g أعلى طاقة من الإلكترونات الستة التي في المدارات t_{2g} . وإذا كان مقدار الارتفاع في طاقة إلكترون واحد هو "X" ومقدار الانخفاض في طاقة إلكترون واحد هو "Y" فإن:

$$(3, 4) \quad X+Y=\Delta_o$$

وحيث إن الارتفاع الكلي في طاقة أربعة إلكترونات يساوي الانخفاض الكلي في طاقة ستة إلكترونات فإنه يمكن التعبير عن ذلك كما يلي:

$$(3, 5) \quad 6Y=4X$$

ومن المعادلتين (٣، ٤) و(٣، ٥) يمكن إيجاد قيمة X, Y بدلالة فرق الطاقة " Δ_o " وهي:

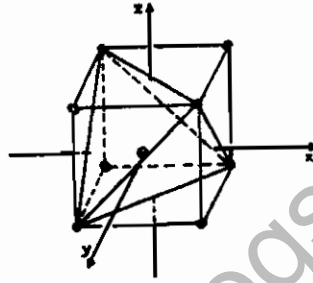
وهي:

(٣, ٦)

$$X = \frac{3}{5} \Delta_0$$

$$Y = \frac{2}{5} \Delta_0$$

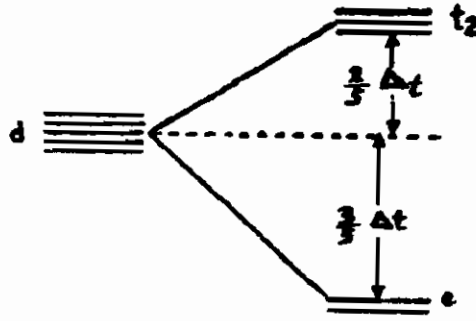
وبالطريقة السابقة نفسها يمكن دراسة تأثير مجال كهروستاتيكي لأربعة أيونات سالبة تحيط بأيون العنصر الانتقالي "M" في أركان شكل رباعي السطوح الذي يمكن تخيله من الشكل رقم (٣, ٢٢).



الشكل رقم (٣, ٢٢). شكل معقد رباعي سطوح منظم.

إن وجود هذا المجال الكهروستاتيكي البلوري (electrostatic crystal field) للأيونات الأربعة السالبة سوف يؤدي إلى انفصام المدارات d إلى مجموعتين هما:
 أ) مجموعة المدارات d_{zx} , d_{yz} , d_{xy} التي يحدث فيها تنافر كبير مع الأيونات السالبة بسبب وضع فصوصها بالنسبة للمحاور، وبناء على ذلك تزداد طاقة هذه المجموعة من المدارات التي يرمز لها بالرمز " t_2 ".

ب) مجموعة المدارات d_{z^2} , $d_{x^2-y^2}$ والتي تكون بعيدة قليلاً، عن تنافر الشحنات السالبة في رباعي السطوح فتتخفف طاقتها ويرمز لهذه المجموعة من المدارات بالرمز "e" ويمكن تمثيل هذه النتائج في شكل مستويات طاقة كما في الشكل رقم (٣, ٢٣).



الشكل رقم (٢٣، ٣). انقسام المدارات d بتأثير مجال رباعي السطوح.

فإذا قارنا معقدا ثماني السطوح بمعقد رباعي السطوح، وكأنا يحتويان على الأيون الفلزّي نفسه والمرتبطات نفسها، وكانت المسافة بين الفلز والمرتبطات في كل منهما متساوية فإنه يمكننا القول بأن:

(٣، ٧)

$$\Delta_1 = \frac{4}{9} \Delta_0$$

وتشير هذه العلاقة إلى أن انقسام المدارات d في معقد رباعي السطوح يساوي تقريبا نصف مقدار الانقسام الذي يحدث في حالة معقد ثماني السطوح.

ولحساب الفارق في الطاقة Δ_0 والذي يسمى "طاقة استقرار المجال البلوري"

(Crystal field stabilization energy) في أحد معقدات ثماني السطوح وليكن $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$

الذي يحوي في المدارات d إلكترونات وحيدة يشغل مستوى الطاقة الأدنى ويرمز له بـ

t_{2g}^1 في حالته المستقرة (ground state) وعندما يمتص هذا المعقد فوتونا $h\nu$ فإن

الإلكترون الوحيد يرتقي إلى مستوى طاقة أعلى فنرمز له بـ e_g^1 في حالة الإثارة

(excited state) ويمكن القول بأن هذا الإلكترون قد امتص طاقة ضوئية تساوي Δ_0

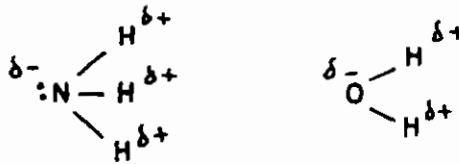
وحيث إن ذروة طيف الامتصاص الإلكتروني للمعقد $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ تقع عند 490 nm

فإن طاقة استقرار المجال البلوري CFSE لجزئيات الماء كمرتبطات يمكن حسابه كما يلي:

$$\begin{aligned}
 \text{Energy} &= h\nu = \frac{hc}{\lambda} \\
 &= (6.624 \times 10^{-34} \text{ J.s molecule}^{-1}) (3 \times 10^8 \text{ ms}^{-1}) / (490 \times 10^{-9} \text{ m}) \\
 &= (4.073 \times 10^{-19} \text{ J molecule}^{-1}) (\text{Avogadro No.}) \\
 &= 244.4 \text{ KJ mole}^{-1} = 58 \text{ Kcal mole}^{-1}
 \end{aligned}$$

وبالطريقة نفسها يمكن حساب Δ_0 لأيونات الفلوريد في المعقد $[\text{Re F}_6]$ الذي يبدي طيف امتصاصه الإلكتروني ذروة (maximum) عند 307.7 nm وتكون طاقة استقرار مجاله البلوري "CFSE" مساوية لـ $385.8 \text{ KJ mol}^{-1}$ (أي $92.3 \text{ Kcal mol}^{-1}$). إلا أن قيمة Δ_0 لا يمكن حسابها بهذه البساطة في كل المعقدات من أطراف امتصاصها بسبب تأثير عوامل أخرى مثل (أ) التنافر بين الإلكترونات و(ب) ظهور أكثر من حزمة امتصاص إلكتروني للمعقد نفسه و(ج) تداخل حزم الامتصاص الإلكتروني.

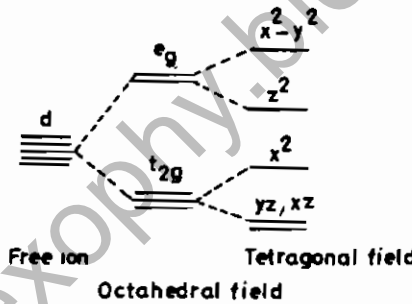
إن نتائج نظرية المجال البلوري التي سبق شرحها قد تم الحصول عليها باعتبار أن المرتبطات أيونات سالبة الشحنة مثل CN^- ، Cl^- ، F^- . أما إذا كانت المرتبطات متعادلة ذات قطبية، فإنها تقترب من الأيون الموجب من ناحية أقطابها السالبة، وبذلك تزداد قطبيتها أكثر وتؤثر على انفصام المدارات d كما تفعل الشحنات السالبة في نموذج النظرية. وتظل النظرية صالحة للاستخدام حتى في حالة المرتبطات المتعادلة ذات القطبية كما يوضحه الشكل رقم (٣، ٢٤).



الشكل رقم (٣، ٢٤). أمثلة لمرتبطات متعادلة ذات قطبية.

Tetragonal Distortion in Octahedron (٣, ٤, ١) التشوه الرباعي لثمانى السطوح

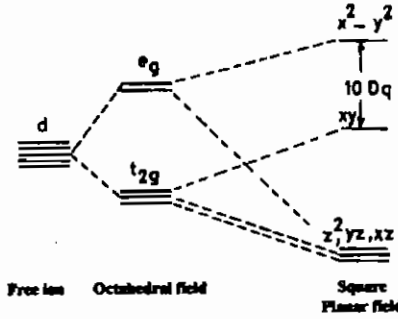
إذا بدأنا بمعقد ثمانى السطوح المنتظم فعلينا أن نتخيل مرتبطين في وضع ترانس (two trans ligands) يقعان على جانبي أيون الفلز على محور Z ثم يتم سحبهما ببطء بعيدا عن أيون الفلز، وبذلك تزداد المسافة بينهما وينشأ انفصام جديد للمدارات d المنفصمة مرة أخرى. ويعود ذلك إلى أن فصوص المدار d_{z^2} تتركز على المحور Z فيقل التنافر مع المرتبطين ترانس ويصبح المدار d_{z^2} أقل طاقة من المدار $d_{x^2-y^2}$ الذي كان مكافئا له من قبل، وكذلك فإن المدارين d_{zx} ، d_{yz} يتأثران ويصبحان أكثر استقرارا وتنخفض طاقتهم بسبب ابتعاد المرتبطين ترانس عن أيون الفلز لأن اتجاهات فصوصهما في الفراغ تجعلهما أكثر حساسية وتأثرا بحركة المرتبطين ترانس على عكس المدار d_{xy} الذي تقع فصوصه كلها في المستوى xy والذي تزداد طاقته بسبب اقتراب المرتبطين الأربعة المتبقية إليه.



الشكل رقم (٣, ٢٥). مستويات الطاقة في ثمانى السطوح المنتظم والمشوه.

إن هذا الانفصام الجديد للمدارات e_g ، t_{2g} ، الشكل رقم (٣, ٢٥) ينشأ عن تشوه شكل ثمانى السطوح بابتعاد المرتبطين ترانس الواقعتين على محور Z. وكلما زاد الابتعاد والتشوه زاد الانفصام. فإذا استمر هذا الابتعاد إلى ما لانهاية فإننا سوف نحصل على معقد مربع مستو (square planar) وفيه تنخفض طاقة المدار d_{z^2} حتى تقارب طاقة

المدارين d_{yz} ، d_{zx} المتكافئين، ويمكن ملاحظة ذلك في الشكل رقم (٣، ٢٦) الذي يمثل مستويات الطاقة في المربع المستوي.



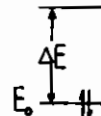
الشكل رقم (٣، ٢٦). مستويات الطاقة في معقد ثنائي السطوح ومعقد المربع المستوي الناتج من نزع مرتبطين ترانس على محور Z .

(٢، ٤، ٣) الخواص المغناطيسية للمعقدات في ضوء انفصام المدارات

إن استنتاج الخواص المغناطيسية لمعقدات العناصر الانتقالية يعتبر من أهم تطبيقات نظرية المجال البلوري، ذلك أن الخواص المغناطيسية تساعد على توصيف مثل هذه المركبات التناسقية ومعرفة المزيد عن تركيبها الجزيئي. وطبقاً لقاعدة هوند فإن مجموعة من الإلكترونات عددها n يتم توزيعها في مدارات متساوية في الطاقة وعددها n بحيث تكون الإلكترونات مفردة ولها عدد الكم المغزلي نفسه. ويرجع السبب في ذلك إلى صعوبة ازدواج إلكترونين في مدار واحد لأنه يحتاج إلى طاقة تسمى طاقة الازدواج "P" (pairing energy). فإذا كان هناك مداران فرق الطاقة بينهما ΔE فإن توزيع إلكترونين فيهما يمكن أن يتم بطريقتين كما يلي:



(ب)



(أ)

(أ) إذا احتل الإلكترونان المدار المنخفض في الطاقة فإن الطاقة الكلية لهما

$$2E_0 + P$$

(ب) إذا احتل كل إلكترون مدارا مستقلا فإن الطاقة الكلية لهما تساوي

$$2E_0 + \Delta E$$

Δ بالنسبة لمقدار طاقة الازدواج "P"، فإذا كان $\Delta E > P$ فإن التوزيع الإلكتروني يتم كما في الحالة (أ). أما إذا كان $\Delta E < P$ فلا يحدث ازدواج ويكون الإلكترونان منفردين كما في الحالة (ب).

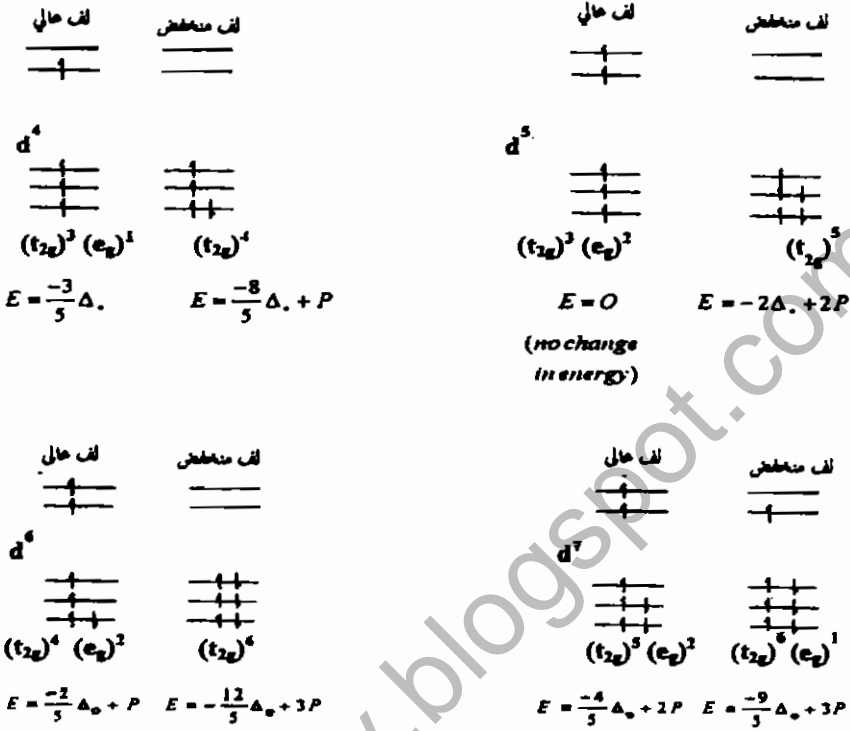
(٣, ٤, ٣) الخواص المغناطيسية لمعقد ثنائي السطوح

في معقدات ثنائي السطوح المحتوية على عنصر انتقالي يمتلك أحد الترتيبات الإلكترونية الآتية: $d^1, d^2, d^3, d^8, d^9, d^{10}$ يتم توزيع الإلكترونات في المدارات المنفصلة e_g, t_{2g} بطريقة واحدة فقط بغض النظر عن قيمة الفارق في الطاقة Δ_0 بينهما سواء كان هذا الفارق كبيرا أو صغيرا كما يلي:

$$(t_{2g})^1 - (t_{2g})^2 - (t_{2g})^3 - (t_{2g})^6 (e_g)^2 - (t_{2g})^6 (e_g)^3 - (t_{2g})^6 (e_g)^4$$

ففي هذه الحالات الست لا يوجد بديل آخر للتوزيع الإلكتروني مادامت ذرة الفلز في حالة الاستقرار (ground state).

والآن دعنا ندرس الحالات الأربع المتبقية وهي المعقدات المحتوية على عنصر انتقالي يمتلك أحد الترتيبات الإلكترونية التالية: d^4, d^5, d^6, d^7 . وفي أي من هذه الحالات الأربع يمكن توزيع الإلكترونات في المدارات المنفصلة t_{2g}, e_g بطريقتين، وهذا يعتمد - كما سبق أن أشرنا - على مقدار طاقة الازدواج "P" بالنسبة لفارق الطاقة Δ_0 ، والتوزيع الإلكتروني الذي يحوي عددا أكبر من الإلكترونات المنفردة يسمى توزيع اللف العالي (high spin state)، بينما التوزيع الإلكتروني المحتوي على عدد قليل من الإلكترونات المنفردة يسمى "توزيع اللف المنخفض" (low spin state). ويمكن تمثيل حالات اللف العالي والمنخفض كما يلي:



ويلاحظ في المعقدات التي تحوي عنصرا انتقاليا له توزيع إلكتروني $(t_{2g})^3 (e_g)^2$ أن الطاقة الكلية E تساوي صفرا، وهذا يعني أن التوزيع الإلكتروني لا يصاحبه تغير في الطاقة. أما إذا كانت الطاقة E موجبة دل ذلك على زيادة في طاقة ذرة العنصر الانتقالي M عند تكوين المعقدات. وإذا كانت الطاقة E سالبة دل هذا على مزيد من الاستقرار للذرة M عند تكوين المعقدات.

والآن دعنا نحاول الإجابة عن السؤال المطروح وهو: كيف يكون توزيع الإلكترونات؟ هل يكون توزيع لف عاليا أو توزيع لف منخفضا؟
والحقيقة أن التوزيع الإلكتروني هنا يعتمد على:

١- الفارق في الطاقة Δ_0 وهذا يعتمد على قوة المجال البلوري في معقد ثنائي السطوح الذي يعتمد بدوره على نوع المرتبطات المتصلة بذرة الفلز.
٢ - طاقة ازدواج الإلكترونات "P" والتي تختلف باختلاف أيون العنصر الانتقالي وكذلك باختلاف عدد التأكسد للعنصر نفسه.

فإذا كان المجال البلوري قويا فإن مقدار " Δ_0 " يكون أكبر من مقدار "P"، وفي هذه المعقدات تتكدس الإلكترونات في المدارات المنخفضة الطاقة " t_{2g} " وتضطر للازدواج ويكون المعقد في حالة توزيع لف منخفض. أما إذا ما كان المجال البلوري ضعيفا بحيث إن مقدار " Δ_0 " أصغر من "P" فإن الإلكترونات لا تزوج بل تتوزع في جميع المدارات " t_{2g} " و " e_g " ويكون للمعقد توزيع ذو لف عال. وينبغي على القارئ ملاحظة أن قوة المجال البلوري تؤثر على توزيع الإلكترونات فقط في الحالات d^7 , d^4 , d^5 , d^6 أما الحالات الست الأخرى d^1 , d^2 , d^3 , d^8 , d^9 , d^{10} فإن التوزيع الإلكتروني فيها لا يتأثر بقوة المجال البلوري. وعلى سبيل المثال ففي المعقدات المحتوية على مرتبطة CN^- أو NH_3 يكون المجال البلوري قويا جدا، وتكون ذات لف منخفض، بينما المعقدات المحتوية على مرتبطة F^- أو Cl^- يكون فيها المجال البلوري ضعيفا جدا وتكون ذات لف عال. فمعقدات أيون الحديد ثنائي التكافؤ Fe^{2+} والذي يحتوي على d^6 بالشكل $(eg)^2 (t_{2g})^4$ يضم أربعة إلكترونات منفردة إذا كان المجال البلوري المحيط به ضعيفا ويكون مقدار العزم المغناطيسي لهذه المعقدات كما يلي:

$$\mu = \sqrt{n(n+2)} = \sqrt{24} = 4.9 \text{ BM} \quad (\text{Bohr Magnetons}) \quad (3, 8)$$

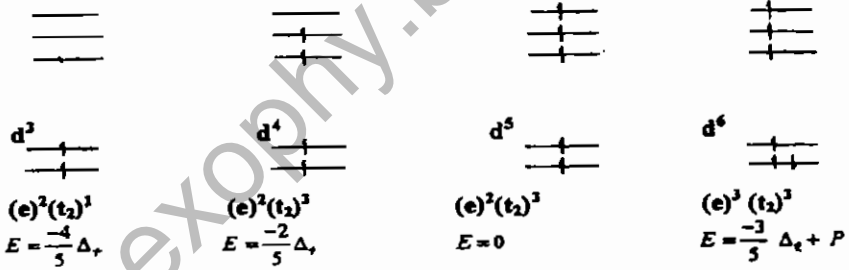
أما إذا كان المجال البلوري المحيط بأيون Fe^{2+} نفسه مجالا قويا فإن التوزيع الإلكتروني $(t_{2g})^6$ لا يحتوي على إلكترون منفرد وبذلك يكون العزم المغناطيسي للمعقد صفرا أي أنه معقد دايامغناطيسي.

(٣, ٤, ٤) الخواص المغناطيسية لمعقد رباعي السطوح

يمكن تقسيم المعقدات ذات الشكل رباعي السطوح إلى نوعين طبقاً لعدد إلكترونات المدار d في أيون العنصر الانتقالي. فإذا كان للعنصر الانتقالي الترتيب الإلكتروني d^1 أو d^2 أو d^7 أو d^8 أو d^9 أو d^{10} فإنه يتم توزيع الإلكترونات في المدارات المنفصمة t_{2g} و e_g بطريقة واحدة كما يلي على الترتيب:

(٣, ٩) $(e)^1 - (e)^2 - (e)^4 (t_2)^3 - (e)^4 (t_2)^4 - (e)^4 (t_2)^5 - (e)^4 (t_2)^6$

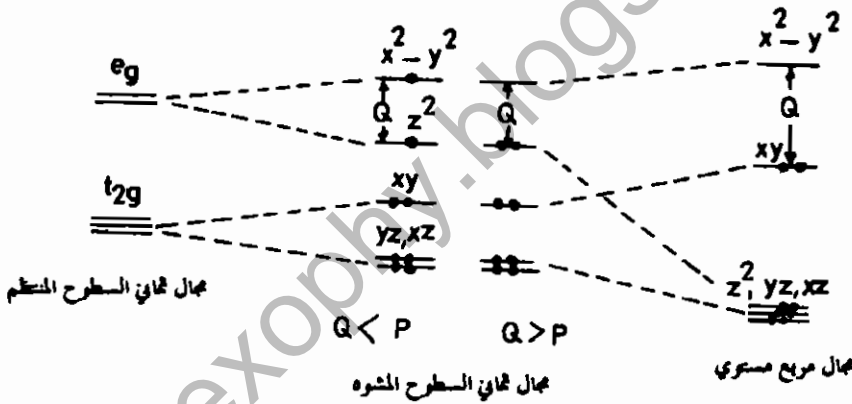
بما أنه لا يوجد بديل آخر للتوزيع الإلكتروني في هذه الحالات الست. أما المعقدات المحتوية على أيون عنصر انتقالي له الترتيب الإلكتروني d^3 أو d^4 أو d^5 أو d^6 فإنها إما أن تكون ذات لف عال أو لف منخفض وهذا يعني أن الإلكترونات تتوزع بطريقتين، غير أن حالة توزيع اللف المنخفض تتطلب أن تكون $P < \Delta$ ، ولكن Δ غالباً ما تكون صغيرة وتساوي تقريباً نصف قيمة Δ ، ولذلك تكون معقدات رباعي السطوح في أغلب الأحيان ذات اللف العالي ويمكن تمثيلها كما يلي:



ويمكن استبعاد وجود معقد رباعي السطوح ذي اللف المنخفض سواء كان المجال البلوري قوياً أو ضعيفاً ففي كلتا الحالتين تكون هذه المعقدات بارامغناطيسية ذات لف عال.

(٥، ٤، ٣) الخواص المغناطيسية لمعقد المربع المستوي

أشرنا سابقا إلى أن التشوه الرباعي لشكل ثماني السطوح يمكن أن ينتج عنه شكل مربع مستو، ولذلك فإن حالة ثماني السطوح المشوه وحالة المربع المستوي يمكن اعتبارهما حالة واحدة، ففي معقدات ثماني السطوح المحتوية على أيون Ni^{2+} أو Pd^{2+} أو Pt^{2+} نجد أن هذه الأيونات تحتوي على نظام d^8 ، فإذا تم إبعاد المرتبطتين في وضع ترانس (الواقعتين على محور Z) عن أيون الفلز فإن طاقة المدارات d_{z^2} و d_{xx} و d_{yy} تنخفض في حين ترتفع طاقة المدارين d_{xy} و $d_{x^2-y^2}$ بسبب اقتراب المرتبطات الأربع الواقعة في المستوى XY، فإذا استمر ابتعاد المرتبطتين في وضع ترانس إلى ما لانهاية تنشأ حالة المربع المستوي. وفي كلتا الحالتين يظل المداران d_{xy} و $d_{x^2-y^2}$ أقل استقرارا وتفصل بينهما طاقة مقدارها Q كما في الشكل رقم (٣، ٢٧).



الشكل رقم (٣، ٢٧). مستويات الطاقة والتوزيع الإلكتروني في معقدات ذات نظام d^8

إذن فالمعقد d^8 المشوه (غير المنتظم) قد يكون بارامغناطيسيا أو ديامغناطيسيا تبعاً لقيمة Q (مقدار التشوه) وقيمة P (طاقة الازدواج). فالمعقد $[NiL_4]^{2+}$ يكون بارامغناطيسيا عندما يكون مقدار التشوه الحاد له صغيراً حيث $P > Q$. أما إذا كان التشوه

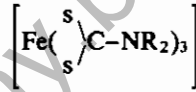
كبيرا (الحالة القصوى) وهي حالة المربع المستوي فإن الطاقة الفاصلة "Q" تكون كبيرة، وبذلك تكون معقدات المربع المستوي للأيونات Ni^{2+} و Pd^{2+} و Pt^{2+} و Rh^+ و Ir^+ و Au^{3+} دايا مغناطيسية، بينما يكون معقد المربع المستوي للأيون Co^{2+} (d^7) بارامغناطيسيا لأنه يحتوي على إلكترون منفرد.

(٦, ٤, ٣) معقدات ذات لف عال - لف منخفض High spin - low spin state

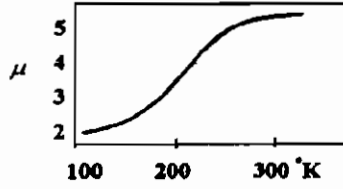
من الممكن أن تتساوى طاقة انفصام المدارات وطاقة ازدواج الإلكترونات في بعض الحالات الحرجة قليلة الحدوث، بمعنى أن:

$$\Delta_0 \approx P$$

فإذا حدثت هذه الحالة فإن لكل من حالتي اللف العالي واللف المنخفض الطاقة نفسها، وهناك براهين عدة على مثل هذه الحالات كمعقدات أيون الحديد الثلاثي مع ثنائي ثيوكارباميت (dtc) ذي التركيب الجزئي التالي:



حيث يكون لهذا المعقد شكل ثماني سطوح منحرف وتكون ذرات الكبريت هي الذرات المانحة للإلكترونات (donor atoms). أما إلكترونات d الخمسة في أيون الحديد فتتوزع إما توزع لف عال (e_g)² (t_{2g})³ أو توزع لف منخفض (t_{2g})⁵. وقد لوحظ أن العزم المغناطيسي المقاس عمليا لهذا المعقد يأخذ قيمة صغيرة ($\mu = 2.1BM$) عند درجات الحرارة المنخفضة وهذه القيمة تناظر الترتيب الإلكتروني (t_{2g})⁵. ولكن زيادة درجة حرارة المعقد ترفع معدل العزم المغناطيسي تدريجيا حتى نهاية المنحنى كما في الشكل رقم (٢٨، ٣).



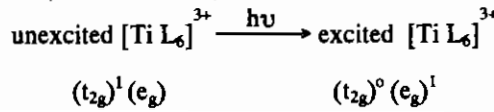
الشكل رقم (٢٨، ٣). تأثير درجة الحرارة على العزم المغناطيسي للمعقد $[Fe(dtc)_3]$.

وتعود الزيادة في العزم المغناطيسي عند ارتفاع درجة الحرارة إلى زيادة إثارة الجزيئات حرارياً فتتحول حالة اللف المنخفض $(t_{2g})^4$ إلى حالة اللف العالي $(t_{2g})^3 (e_g)^2$ ، إلا أن أعلى قيمة مقاسة للعزم المغناطيسي أقل من القيمة المحسوبة من العلاقة $\mu = \sqrt{n(n+2)}$ ، وسبب ذلك هو عدم إمكانية إثارة جميع الجزيئات حرارياً إلى حالة اللف العالي فتظل بعض الجزيئات غير مثارة ولها عزم منخفض.

لا يعتمد سلوك اللف العالي في بعض الحالات على درجة الحرارة كما في أنظمة كمعقدات الحديد الثنائي $[Fe(phenanthroline)_2(SCN)_2]$ ومعقدات الكوبالت الثلاثي $[Co(H_2O)_6]^{3+}$ ، وظهور حالة اللف العالي هنا يدل على استقرار التوزيع الإلكتروني $(t_{2g})^4 (e_g)^2$ أكثر من توزيع اللف المنخفض $(t_{2g})^6$ في هذه المعقدات.

(٣، ٤، ٧) أطياف الامتصاص الإلكتروني للمعقدات

إن معظم معقدات العناصر الانتقالية تتميز بأنها مركبات ملونة، وهذه الظاهرة تعزى إلى قدرتها على امتصاص فوتونات $h\nu$ في منطقة الطيف المرئي ويترب على هذا انتقالات إلكترونية بين المدارات المنفصمة كما في معقد التيتانيوم الثلاثي كما يلي:



يؤدي الامتصاص الإلكتروني هذا إلى ظهور المعقدات بألوان مختلفة وهذه الألوان تعتمد على الطول الموجي للضوء الممتص λ (أو التردد ν)، وتظهر في طيف امتصاص المعقدات حزمة (أو حزم) امتصاص إلكتروني تتميز بثلاث خصائص هي:

- أ) طول الموجة العظمى (أو التردد ν) للشعاع الضوئي الممتص. ويرمز له بالرمز λ_{max} .
- ب) شدة (أو مقدار) الامتصاص لمحلول تركيزه 1mol/L ويسمى معامل الامتصاص الجزيئي ϵ_{max} (molar extinction coefficient).
- ج) سعة حزمة الامتصاص (Band width) وتقاس عند منتصف ذروة الامتصاص.

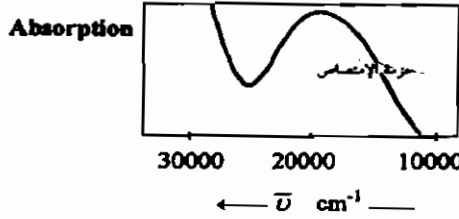
إن تردد الضوء الممتص ν يرتبط بالطاقة Δ الفاصلة بين المدارات طبقا لمعادلة ماكس بلانك:

$$\Delta = h\nu \quad (3, 10)$$

وهذا يعني أن تردد الضوء الممتص يمكن أن يمثل طاقة الانقسام بين المدارات، وبالتالي يمثل "قوة المجال البلوري" في المعقدات، لذلك يمكن التنبؤ بقوة المجال البلوري، من خلال قياس تردد الضوء الذي تم امتصاصه في معقد ما ν . وأما مقدار الامتصاص الإلكتروني الذي يقاس بقيمة معامل الامتصاص ϵ_{max} فإنه يمثل احتمال حدوث الانتقال الإلكتروني بين المدارات (t_{2g}) ، (e_g) المنفصمة، لأن هذا الانتقال لا يحدث في جميع الجزيئات المعرضة للضوء $h\nu$ وإنما يحدث بنسبة محدودة يشار إليها بمعامل الامتصاص ϵ_{max} ، وحيث إن جميع انتقالات d-d ممنوعة تماثليا (طبقا لقواعد ميكانيكا الكم) فإن شدة الامتصاص المقاس تكون ضعيفة خصوصا في حالة المجال البلوري القوي في معقدات ثماني السطوح حيث يصعب انتقال الإلكترونات بسبب كبر قيمة Δ_0 بالنسبة لقيمة Δ_1 في معقدات رباعي السطوح حيث إن:

$$\Delta_1 = \frac{4}{9}\Delta_0 \quad (3, 11)$$

ولنأخذ طيف الامتصاص الإلكتروني للمعقد $[Ti(H_2O)_6]^{3+}$ ذي النظام d^1 ، فعند سقوط أشعة ضوئية ذات تردد $\left(\frac{\Delta_0}{h}\right)$ على هذا المعقد يتحول كم الأشعة الممتصة إلى طاقة تعمل على إثارة الإلكترون من e_g إلى e_g ، وتظهر حزمة امتصاص، الشكل رقم (٣، ٢٩) في منطقة الطيف المرئي تبدو أنها هي المسؤولة عن اللون البنفسجي لهذا المعقد.



الشكل رقم (٣، ٢٩). طيف الامتصاص الإلكتروني للمعقد $[Ti(H_2O)_6]^{3+}$.

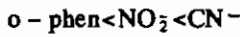
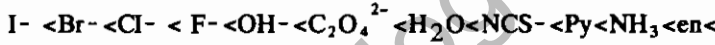
يمكننا بالاعتماد على نظرية المجال البلوري حساب الطاقة Δ_0 وذلك عن طريق قياس تردد حزمة الامتصاص الإلكتروني كما أسلفنا، والتي يمكن التعبير عنها بالتردد ν أو العدد الموجي $\bar{\nu} \text{ cm}^{-1}$ أو بأي وحدة من وحدات الطاقة مثل الجول أو السعر الحراري (Calorie).

إن الانتقال الإلكتروني d-d الذي يحدث في أيون العنصر الانتقالي في المعقدات لا يصحبه أي تغير في عدد الكم السمتي (حيث $l = 2$). وعلى ذلك فإن شدة حزمة الامتصاص لهذا الانتقال الإلكتروني ينبغي لها أن تكون صفراً. إلا أنها تظهر على هيئة حزمة امتصاص ضعيفة بسبب كون فرضية نظرية المجال البلوري غير صحيحة تماماً، حيث إن المدارات d في المعقدات ليست في طبيعتها مدارات d نقية مائة في المائة، ولذا فإن الانتقال الإلكتروني لا يعتبر انتقال d-d نقياً بسبب تداخل مدارات p للمرتبطات مع مدارات d الفلزية، ولكنه في حقيقة الأمر انتقال $d \rightarrow P$ أو $P \rightarrow d$ وسوف نعود لهذا عند شرح نظرية المدارات الجزيئية.

تعتمد طاقة الانفصام " Δ " في المعقدات على نوع المرتبطة ونوع العنصر الانتقالي والشكل الجزيئي للمعقد رباعي سطوح كان أو ثماني سطوح، بالإضافة إلى ذلك فإنها تعتمد على عدد تأكسد العنصر الانتقالي. فمثلاً في معقدات الأيون Fe^{2+} تكون قيمة Δ_0 أصغر منها في معقدات الأيون Fe^{3+} ، ذلك لأن زيادة التجاذب بين الأيون والمرتبطة يؤدي إلى مزيد من الانفصام Δ_0 بين المدارات.

(٨، ٤، ٣) السلسلة الكيميائية الطيفية Spectrochemical Series

إن الدراسات التي أجريت على أطيف امتصاص عدد كبير من المعقدات قد ساعدت على ترتيب المرتبطات المختلفة طبقاً لقدرتها على الحث على انفصام المدارات d ، فكلما كانت المرتبطة قوية كان المجال البلوري قوياً أيضاً. وقد أمكن ترتيب المرتبطات في سلسلة تسمى "السلسلة الكيميائية الطيفية" التي تضم معظم المرتبطات المعروفة مثل:



نستطيع بواسطة هذه السلسلة من المرتبطات التنبؤ بقيمة طاقة الانفصام Δ_0 وكذلك قيم تردد حزم الامتصاص الإلكتروني لمعقدين متشابهين في أيون الفلز ومختلفين في المرتبطات المتصلة به، فيمكن التنبؤ على سبيل المثال بأن المعقد $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ يمتلك طاقة Δ_0 أكبر من الطاقة في المعقد $[CoF_6]^{3-}$ ، لكننا لا نتوقع فارقاً كبيراً في طاقة الانفصام الناتج عن مرتبطين متجاورتين في السلسلة الكيميائية الطيفية، وبالتالي فإن تردد حزم الامتصاص يكون متقارباً في أطيف امتصاص معقدتين مثل $[FeBr_4]^-$ و $[FeCl_4]^-$ للعنصر الانتقالي نفسه.

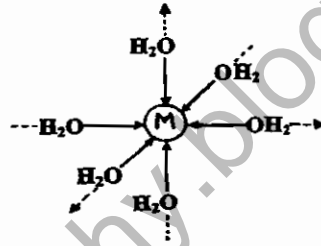
(٩، ٤، ٣) تأثير انفصام المدارات d على تركيب المعقدات

إن الخصائص الطيفية والمغناطيسية لمعقدات العناصر الانتقالية وارتباطها بطاقة الانفصام وحالات اللف العالي والمنخفض يعتبر دليلاً إيجابياً على صحة نظرية المجال

البلوري. وكما سبق وأشرنا فإن المجال الكهروستاتيكي للمربطبات يجعل الإلكترونات d تفضل مناطق معينة في الفراغ (أي مدارات معينة) على غيرها لتبتعد عن تنافر المربطبات السالبة، ويؤثر هذا التوزيع الإلكتروني في أيون الفلز على تركيب المعقدات وشكلها، فما هي عوامل تأثير توزيع إلكترونات d (في المدارات المنفصمة) على تركيب معقدات العناصر الانتقالية أو بنيتها؟

(١, ٩, ٤, ٣) أنصاف أقطار أيونات العناصر الانتقالية Ionic Radii

إذا أخذنا بعين الاعتبار الأيونات الثنائية الموجبة في السلسلة الانتقالية الأولى فإنها توجد في المحاليل المائية في صورة معقدات ثماني السطوح $[M(H_2O)_6]$ والتي يمكن تمثيلها في الشكل رقم (٣, ٣٠) بالنسبة للمحاور المتعامدة.



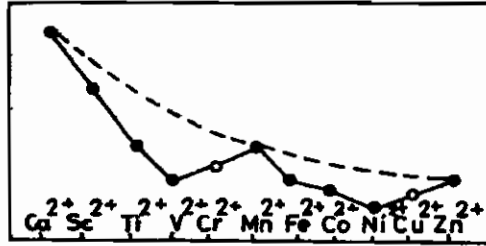
الشكل رقم (٣, ٣٠). الشكل الجزيئي للمعقد $[M(H_2O)_6]^{2+}$ ثماني السطوح.

هنا يمكن اعتبار أن نصف قطر الأيون M^{2+} هو المسافة بينه وبين ذرة الأكسجين، فإذا فرضنا أن الكثافة الإلكترونية موزعة بشكل كروي متجانس حول الأيونات M^{2+} فإننا نتوقع تناقصاً تدريجياً في نصف القطر مع زيادة الشحنة النووية بسبب الحجب غير الكامل للإلكترونات d عن الشحنة النووية، وهو تناقص غير منتظم كما في الشكل (٣, ٣١).

في هذا الشكل يمكن ملاحظة وجود منحنى افتراضي منتظم يمر بثلاثة أيونات

هي Ca^{2+} و Mn^{2+} و Zn^{2+} والتي لها التوزيعات الإلكترونية التالية: $(e_g)^0$ ، $(t_{2g})^3$ ، $(e_g)^2$ ، $(e_g)^4$ ، $(t_{2g})^6$ على الترتيب. وسبب ذلك هو التوزيع الكروي المتجانس للكثافة

الإلكترونية في هذه الأيونات الثلاثة، لأن المدارات t_{2g} ، e_g تكون فيها إما فارغة أو مملوءة بالتساوي، وبذلك يحدث تناقص منتظم في نصف القطر الأيوني.



الشكل رقم (٣١، ٣). أنصاف أقطار أيونات السلسلة الانتقالية الأولى ولخط المقطع يمثل المنحنى الافتراضي.

ويلاحظ أن أنصاف أقطار باقي الأيونات تقع تحت المنحنى الافتراضي وسبب ذلك هو التوزيع غير المتجانس كروياً للكثافة الإلكترونية حول نواة العنصر الانتقالي، ويمكن توضيح هذا بطريقة مبسطة كما يلي: يمتلك الأيون Ti^{2+} الترتيب الإلكتروني التالي: $(t_{2g})^2$ وهذا يعني أن الكثافة الإلكترونية متمركزة في مناطق بين المحاور المتعامدة بعيداً عن الرابطة التناسقية $H_2O \rightarrow Ti^{2+}$. وبذلك يؤثر هذان الإلكترونان تأثيراً ضعيفاً على حجب المرتبطات عن الأيون الموجب مقارنة بالتأثير الذي يمكن حدوثه لو كانت الكثافة الإلكترونية موزعة بشكل كروي متجانس حول أيون الفلز.

وبناء على ذلك تنجذب المرتبطات أكثر إلى أيون الفلز ويصبح نصف قطر Ti^{2+} أصغر من الحالة الافتراضية. فإذا انتقلنا إلى الأيون V^{2+} الذي يمتلك الترتيب الإلكتروني $(t_{2g})^3$ نرى التأثير نفسه ولكنه بدرجة أكبر، وذلك بسبب زيادة الشحنة النووية وانجذاب المرتبطات أكثر إلى الأيون V^{2+} فيصبح نصف قطره أصغر كما في الشكل رقم (٣١، ٣).

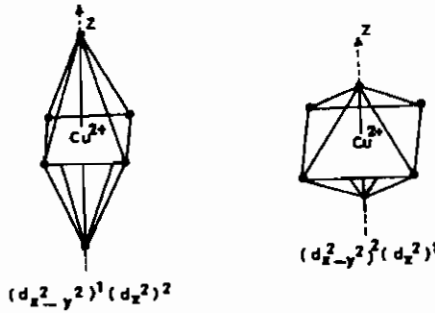
والآن لنأخذ بعين الاعتبار أيوني الكروم Cr^{2+} والمنجنيز Mn^{2+} اللذين لهما التوزيع الإلكتروني $(e_g)^1 (t_{2g})^3$ و $(e_g)^2 (t_{2g})^3$ على الترتيب، وهذا يعني أن الإلكترونين الرابع والخامس يشغلان المدارات e_g المتمركزة في المنطقة ما بين الأيون الموجب وبين

المرتبطة بـ H_2O التي تصبح محجوبة بدرجة أكبر مما لو كانت الكثافة الإلكترونية متجانسة حول الأيون، ولذلك يحدث تنافر وتبتعد المرتبطات وتزداد أنصاف الأقطار الأيونية في هذه الحالة.

إن التأثيرات التي حدثت في النصف الأول من أيونات هذه السلسلة الانتقالية تتكرر مرة أخرى في النصف الثاني، حيث تشغل الإلكترونات السادس والسابع والثامن t_{2g} فتكون قوة حجبتها للمرتبطات ضعيفة وأقل من الزيادة في الشحنة النووية، وبذلك تتناقص أنصاف الأقطار في الأيونات Ni^{2+} , Co^{2+} , Fe^{2+} . أما في الأيونين Zn^{2+} و Cu^{2+} فتضاف الإلكترونات إلى المدارات e_g المتمركزة في مواجهة المرتبطات فيحدث تنافر مع المرتبطات التي تبتعد عن الأيون الموجب الذي يصبح له نصف قطر كبير يقترب من الحالة الافتراضية.

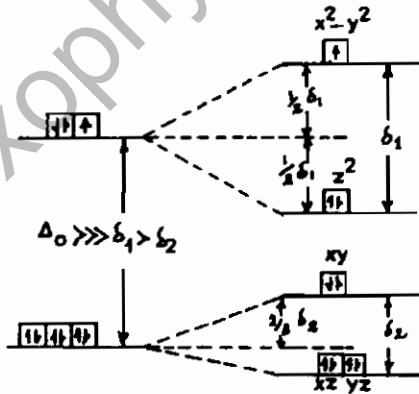
(٢، ٩، ٤، ٣) تأثيرات يان - تيلر Jahn-Teller effects

أثبت العالمان يان وتيلر عام ١٩٣٧م نظرية ذات أهمية كبيرة في تفسير بنية المعقدات، مضمونها "هو اعتبار أي نظام جزيئي غير خطي غير مستقر، إذ يحدث فيه تشوه (distortion) يعمل على خفض تماثله وانقسام الحالة الإلكترونية". ولكي نفهم نظرية يان وتيلر نبدأ بأيون النحاس Cu^{2+} الواقع في مركز ثماني السطوح، وطبقاً لهذه النظرية لا تبقى بنية ثماني السطوح منتظمة وإنما يحدث لها انحراف كما يلي: في أيون النحاس d^9 يكون التوزيع الإلكتروني $(e_g)^3 (t_{2g})^6$ ، فإذا فرضنا أن المدار $d_{x^2-y^2}$ يحوي إلكترونين وأن المدار d_{z^2} يحتوي على إلكترون واحد، فإن هذا يعني تنافر المرتبطات الأربع الواقعة في المستوى XY أكثر من المرتبطتين الواقعتين على المحور Z. أما إذا كان التوزيع الإلكتروني في e_g هو $(d_{z^2})^2 (d_{x^2-y^2})^1$ فإن المرتبطتين الواقعتين على محور Z تتنافران وتبتعدان عن أيون النحاس أكثر من المرتبطات الأربع الأخرى، وبذلك فإن بنية ثماني السطوح $[Cu L_6]^{2+}$ إما أن تستطيل أو تنكمش كما في الشكل رقم (٣، ٣٢).



الشكل رقم (٣, ٣٢). انكماش و استطالة بنية ثماني السطوح $[CuL_6]^{2+}$.

والآن لنسأل عن التغيرات في الطاقة التي تطرأ على المدارات e_g , t_{2g} إذا ما حدثت استطالة في بنية ثماني السطوح، والواقع أن المدار $(d_{x^2-y^2})$ الذي يحوي إلكترونات واحداً تزداد طاقته. في حين أن المدار d_{z^2} الذي يحوي إلكترونين تنخفض طاقته. إلا أن الارتفاع في الطاقة لا يساوي الانخفاض فيها لأن المداران غير مملوءين بالتساوي، وهكذا تكون محصلة الانخفاض في الطاقة هي طاقة الاستقرار التي تؤدي إلى انحراف ثماني السطوح. ويبين الشكل رقم (٣, ٣٣) انقسام المدارات e_g , t_{2g} بسبب تأثير انحراف.



الشكل رقم (٣, ٣٣). مستويات الطاقة في ثماني السطوح المنحرف بسبب تأثير انحراف.

ويلاحظ أن كلا الانقسامين δ_1 , δ_2 أقل بكثير من طاقة استقرار المجال البلوري Δ_0 بالإضافة إلى أن δ_2 أصغر من δ_1 . أما التغير في محصلة طاقة الإلكترونات في e_g فإن الإلكترون الوحيد ترتفع طاقته بمقدار $\frac{\delta_1}{2}$ ، في حين تنخفض طاقة الإلكترونين اللذين يشغلان المدار d_{z^2} بمقدار $2 \times \frac{\delta_1}{2}$. وبذلك يكون مقدار الانخفاض في الطاقة أكبر من الارتفاع في الطاقة وتكون المحصلة هي استقرار ثماني السطوح المنحرف.

يحدث تشوه يان - تيلر فقط في معقدات بعض أيونات العناصر الانتقالية مثل :
(أ) الأيونات العالية اللف في المنجنيز Mn^{3+} وفي الكروم Cr^{2+} وهذه الأيونات لها الترتيب الإلكتروني $(t_{2g})^3 (e_g)^1$.
(ب) أيون الكوبلت Co^{2+} المنخفض اللف والذي له الترتيب الإلكتروني $(t_{2g})^6 (e_g)^1$.

(ج) أيون النحاس الثنائي Cu^{2+} والذي له الترتيب الإلكتروني $(t_{2g})^6 (e_g)^3$ ، والحقيقة أن التشوه الذي يحدث في معقد أيون النحاس يكون كبيراً جداً لدرجة يمكن معها اعتبار البنية ذات تناسق رباعي لمربع مستو مثل $[CuL_4]^{2+}$.

ومن الجدير بالذكر أن نظرية يان - تيلر يمكن تطبيقها على الحالات المثارة (excited states) لبعض معقدات العناصر الانتقالية، مثل المعقد $[Ti (H_2O)_6]^{3+}$ لأيون التيتانيوم المثار ذي الترتيب الإلكتروني $(e_g)^1$ وكذا المعقدات $[Fe (H_2O)_6]^{2+}$ ، $[CoF_6]^{3-}$ في حالة الإثارة ذات الترتيب الإلكتروني $(t_{2g})^3 (e_g)^3$. وهكذا تتعرض هذه المعقدات في حالة الإثارة إلى تأثير يان - تيلر.

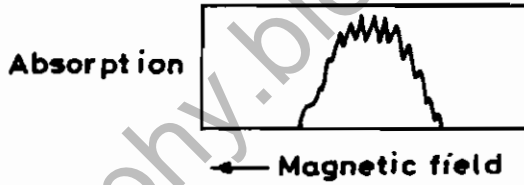
وقد ثبت تجريبياً أن تأثير يان - تيلر للمدارات t_{2g} المملوءة بصورة غير متساوية في حالات $(t_{2g})^1$ ، $(t_{2g})^2$ ، $(t_{2g})^4$ ، $(t_{2g})^5$ في معقدات ثماني السطوح، وطاقة الاستقرار في هذه الحالات ما هي إلا محصلة الانخفاض في طاقة الإلكترونات. إلا أن طاقة الاستقرار المسببة للانحراف في هذه الحالات تكون أصغر منها في حالات $(e_g)^1$ ، $(e_g)^3$. وبناء على ذلك يتشوه شكل ثماني السطوح تشوهاً قليلاً.

(١٠, ٤, ٣) نقد لنظرية المجال البلوري وتعديلها

إن الفرضية الأولية لنظرية المجال البلوري هي التأثير الكهروستاتيكي النقي على ذرة الفلز أو أيونه. وهناك براهين تجريبية عديدة على عدم صحة هذه الفرضية وعلى وجود تداخل بين مدارات الفلز ومدارات المرتبطة، إذ لا يمكن تفسير جميع الظواهر والقياسات الكيميائية والفيزيائية اعتماداً على النموذج الكهروستاتيكي مما يدل على حاجة النظرية إلى التعديل. وفي هذه العجالة نقدم بعض الإثباتات التجريبية على وجود عامل التداخل بين المدارات.

(١, ١٠, ٤, ٣) أطياف رنين اللف الإلكتروني Electron Spin Resonance Spectra

لقد وجدت حزم ثانوية غير متوقعة في طيف رنين اللف الإلكتروني لإلكترونات d في المعقدات $K_2 [IrCl_6]$ ، $[VO(acac)_2]$ ، $[Mo(CN)_6]^{3-}$ كما هو مبين في الشكل رقم (٣, ٣٤).



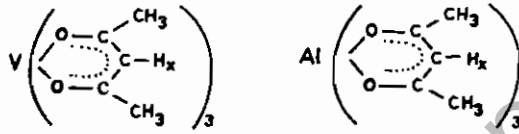
الشكل رقم (٣, ٣٤). طيف رنين اللف الإلكتروني للمعقد $K_2 [IrCl_6]$.

وتسمى حزم الامتصاص الثانوية هذه بالتركيب فوق الدقيق (hyperfine structure)، ويمكن تفسير ظهورها بافتراض حدوث تداخل مدارات أيون الأيريديوم ومدارات الكلور المحيطة، فلا تكون الإلكترونات d متمركزة على أيون الفلز مائة في المائة وإنما ٧٠٪ فقط. وتكون متمركزة بنسبة ٥٪ على كل أيون من أيونات الكلوريد. ويؤكد هذا أن هناك تداخلات بين المدارات الفلزية ومدارات المرتبطات.

(٣, ٤, ١٠, ٢) أطيف الرنين النووي المغناطيسي

Nuclear Magnetic Resonance Spectra

يتأثر الرنين النووي المغناطيسي (NMR) لذرات المرتبطات بوجود الإلكترونات المنفردة (غير المتزاوجة) في أيون العنصر الانتقالي، ويمكن تفسير ذلك بافتراض انتقال اللف الإلكتروني من المدارات d الفلزية إلى مدارات المرتبطات. فمثلاً يختلف التردد الرنيني للبروتون الحلقي H_x في المعقد ثلاثي (أستيل أسيتونيتو) فاناديوم III عنه في المعقد $[Al(acac)_3]$ والذي يمكن تخيله كما في الشكل رقم (٣, ٣٥).



الشكل رقم (٣, ٣٥). التركيب الجزيئي لمعقد أسيتيل أسيتونيتو مع V^{3+} و Al^{3+} .

يكمن الفارق الجوهرى بين هذين المعقدين في أن الأيون V^{3+} يحتوي على إلكترونين منفردين d^2 بينما لا يحتوي الأيون Al^{3+} على إلكترونات منفردة. ويمكن تفسير اختلاف التردد الرنيني للبروتون H_x في المعقدين بافتراض انتقال كثافة لف الإلكترونات d من مدارات الفاناديوم إلى مدارات المرتبطات. وحتى في معقدات الفلوريد $[MF_6]$ التي من المتوقع أن يكون فيها الترابط كهروستاتيكياً فقد أكدت أطيف NMR لأيون الفلوريد عدم تمركز كثافة اللف للإلكترون d على أيون الفلز، وإنما يحدث انتقال إلى مدارات المرتبطات المحيطة به.

(٣, ٤, ١٠, ٣) الامتصاص الإلكتروني الناتج عن انتقال d-d transition

تكون جميع الانتقالات الإلكترونية d-d ممنوعة تماثلياً طبقاً لقواعد الكم كما سبق وأشرنا. حيث إن الانتقال لا يصحبه أي تغير في عدد الكم السمتي ($\ell=2$)، ويترتب على هذا زوال شدة حزمة الامتصاص للانتقال الإلكتروني d-d، إلا أنها تظهر في أطيف الامتصاص الإلكتروني لكثير من معقدات العناصر الانتقالية. وهذا دليل

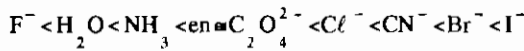
على كون النموذج الذي قدمته نظرية المجال البلوري غير مرضٍ تماماً لأنها لم تأخذ بعين الاعتبار إمكانية الترابط التساهمي وتداخل المدارات. كما لا يوجد تفسير مرضٍ لحدوث انتقال إلكتروني d-d إلا بفرض التداخل بين المدارات d الفلزية ومدارات المرتبطات، وبذلك يصبح الانتقال الإلكتروني $d \rightarrow P$ أو $P \rightarrow d$ وليس انتقال d-d نقياً كما أشارت نظرية المجال البلوري.

(٤, ١٠, ٤, ٣) تأثير تمدد السحابة الإلكترونية Nephelauxetic effect

بينت القياسات الدقيقة لأطياف المعقدات أن الطاقة الفاصلة بين حالات روسل - ساندر (Russel-Saunders States) في المعقد الأيوني أصغر مما هي عليه في الأيون الفلزّي الحر (Free ion). وهذا يعني أن التنافر بين الإلكترونات في الترتيب d^n يقل في المعقدات. ويمكن تفسير ذلك بفرض أن السحابة الإلكترونية في المدارات d تتمدد في المعقدات. ولاشك أن هذا التمدد لا يحدث إلا باتساع حجم المدارات d عندما تتداخل مع مدارات المرتبطات.

ويهيء هذا التداخل الطريق لهروب الإلكترونات d فتتباعد ويقل التنافر بينها. ويقاس تمدد السحابة الإلكترونية بما يسمى بمعامل التنافر الإلكتروني (Interelectronic Repulsion Parameter) ويرمز له بالرمز "B". وكلما تباعدت قيمة B في المعقد عن قيمتها في الأيون الحر زاد تمدد السحابة الإلكترونية d^n في أيون العنصر الانتقالي. ويمكن بذلك التنبؤ بدرجة الترابط بين الأيون الموجب وبين المرتبطات.

وقد أمكن وضع المرتبطات المعروفة في ترتيب معين حسب قدرتها على إحداث تمدد السحابة الإلكترونية. وهذا الترتيب بالطبع لا يعتمد على نوع الأيون الفلزّي ويمكن تمثيله كما يلي:



فالأيون F^- مثلا يحدث تمدا كبيرا للسحابة الإلكترونية d في المعقد يتناسب مع مقدار التداخل بين المدارات. في حين أن مدارات المرتبطات F^- , H_2O لا تتداخل إلا بقدر ضئيل مع المدارات d الفلزية عند تكوين المعقدات.

(٥, ١٠, ٤, ٣) خاصية مضاد الفرومغناطيسية Antiferromagnetism

وجد دليل آخر على تداخل مدارات d الفلزية مع مدارات المرتبطات. فقد لوحظ أن أكاسيد بعض العناصر الانتقالية مثل NiO , CoO , FeO , VO تتبع قانون كوري فيس (Curie- Wiess Law) عند درجات الحرارة العالية. إلا أن انخفاض درجة الحرارة إلى درجة معينة تسمى درجة نيل (Neel temperature) يحدث انخفاضاً في العزم المغناطيسي المقاس بخفض درجة الحرارة وتسمى مثل هذه المواد، المواد المضادة للفرومغناطيسية (antiferromagnetic substances). وقد بينت الدراسات التجريبية أن نصف الأيونات لها عزوم مغناطيسية عكس اتجاه عزوم النصف الآخر. يمكن تفسير ذلك نتيجة انتقال جزئي للإلكترونين من أيون الأكسيد إلى مدارات d في أيونين مجاورين في النظام $M^{2+} - O^{2-} - M^{2+}$. وحيث إن الإلكترونين المنتقلين من O^{2-} لهما لف مغزلي متعاكس، فإن ذلك يجعل إلكترونات الأيونين المجاورين يتضادان في اللف المغزلي. ومما يؤكد هذا أن هذه الأكاسيد ليست أيونية مائة في المائة ولكن هناك تداخلاً بين مدارات الأكسجين ومدارات العنصر الانتقالي.

(٦, ١٠, ٤, ٣) السلسلة الكيميائية الطيفية Spectrochemical series

وفق نظرية المجال البلوري ينبغي أن تحدث المرتبطات الأيونية (ذات الشحنة السالبة) مجالاً بلورياً قوياً. إلا أننا نلاحظ العكس في السلسلة الكيميائية الطيفية حيث تقع الأيونات F^- , Br^- , Cl^- في مؤخرة السلسلة كمرتبطات ضعيفة. ومن ناحية أخرى فإن المرتبطة OH^- أضعف من H_2O رغم أن الأخيرة أكبر حجماً ولا تحمل شحنة سالبة، وبالإضافة إلى ذلك تقع المرتبطة CO في مقدمة السلسلة رغم صغر عزم قطبيتها.

مما سبق نستنتج عدم صحة النموذج الكهروستاتيكي البسيط الذي يفترض أن المرتبطات السالبة الشحنة أكثر قدرة على إحداث انفصام المدارات d بسبب التنافر الناشئ مع إلكترونات ذرة العنصر الانتقالي.

(٥, ٣) نظرية المدارات الجزيئية Molecular Orbital Theory

إن نظرية المدارات الجزيئية تعطي وصفاً أكثر دقة للترابط الكيميائي في معقدات العناصر الانتقالية، وتنتج عن تطبيق هذه النظرية مجموعة من المدارات الجزيئية متعددة النوى حيث يتم بناؤها من دمج أو اتحاد المدارات الذرية (metal orbitals) لذرة أو أيون العنصر الانتقالي مع مدارات المرتبطات المرافقة (ligand orbitals) أو المرتبطة بذرة الفلز، حيث تلعب المدارات d في ذرة العنصر الانتقالي دوراً مهماً في عملية اتحاد المدارات الذرية.

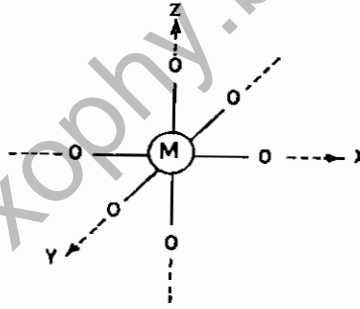
إن إلكترونات التكافؤ في جزيء ما يمكن اعتبارها تتحرك تحت تأثير جميع النوى الموجودة في الجزيء، وهنا تشير الميكانيكا الموجية (wave mechanics) إلى أن لكل إلكترون طاقة محددة ترتبط بتابع موجي جزيئي (molecular wave function) والذي يرمز له بالرمز ψ وإساي ψ وله معنى التابع الموجي الذري نفسه (atomic wave function). بمعنى أن المقدار $\psi^2 dv$ يتناسب مع احتمال وجود الإلكترون المعني في حجم dv في الفراغ. وهنا تنشأ المشكلة المعروفة في تحديد صورة التوابع الموجية الجزيئية التي هي حلول لمعادلة شرودنجر.

ومن المفيد في هذا الصدد تحديد هذه التوابع الموجية بافتراض أن الإلكترون عندما يتحرك بالقرب من إحدى نوى الجزيء يكون تحت تأثير هذه النواة وبناءً على ذلك فإن هذا الجزء من التابع الموجي الجزيئي سوف يشبه التابع الموجي الذري للذرة المنفردة. ويمكن اعتبار التابع الموجي الجزيئي اتحاداً خطياً (linear combination) للتوابع الموجية الذرية لجميع الذرات المكونة للجزيء. كما ينبغي أن يؤخذ بعين الاعتبار التوزيع الهندسي لنوى الذرات في الفراغ، وكذلك تماثل المدارات الذرية في الجزيء.

(١, ٥, ٣) المدارات الجزيئية في معقدات العناصر الانتقالية

إن مخططات مستويات طاقة المدارات الجزيئية في معقدات العناصر الانتقالية تكون أكثر تعقيدا مما سبق شرحه في الفصل الثاني من هذا الكتاب بالنسبة للجزيئات ثنائية الذرة، ولهذا سنحاول هنا توضيح تلك المخططات (Energy Level Diagram) بطريقة مبسطة مع بيان كيف يمكن الحصول عليها من دمج أو اتحاد مدارات ذرة أو أيون الفلز مع مدارات المرتبطات المتصلة بها.

إن أول ما ينبغي معرفته عند تطبيق نظرية المدارات الجزيئية على نوع معين من المعقدات الفلزية (Metal complexes) هو تحديد أي المدارات التي يمكنها أن تتداخل وأي المدارات التي لا يمكنها أن تتداخل. وباستخدام طريقة الاتحاد الخطي للمدارات الذرية (Linear Combination of Atomic Orbitals) LCAO تنتج مدارات جزيئية تمثل مدارات المركب المعقد $[ML_n]$. ولناخذ مثلا معقد ثماني سطوح يحوى ذرة الفلز الانتقالي في مركزه وتحيط بها ست مرتبطات توضع في أركان ثماني السطوح وفق المحاور x, y, z المتعامدة كما في الشكل رقم (٣, ٣٦).



الشكل رقم (٣, ٣٦). ترتيب المرتبطات على محاور مدارات الفلز.

ويمكننا تلخيص عملية تداخل المدارات الذرية وتكوين المدارات الجزيئية في معقدات ثماني السطوح في الخطوات التالية:

١ - تحوي ذرة أو أيون العنصر الانتقالي في غلاف تكافئه تسعة مدارات ، ستة منها هي $nd_{x^2-y^2}$, nd_z^2 , $(n+1)s$, $(n+1)p_x$, $(n+1)p_y$, $(n+1)p_z$ ذات فصوص ممتدة على طول الرابطة $L-M$ ، وهي مدارات ذرية مناسبة لتكوين روابط من نوع سيجما σ . بينما تكون المدارات الثلاثة الأخرى وهي d_{xy} , d_{zx} , d_{yz} متجهة بين المحاور المتعامدة بشكل مناسب لتكوين روابط من نوع باي π .

٢ - تتحد مدارات المرتبطات الست في معقد ثماني السطوح فيما بينها لتعطي ستة مدارات تماثلية (symmetry orbitals) ، ذات أشكال مناسبة تسمح بالتداخل أو الاندماج الفعال مع مدار معين من المدارات الستة لذرة (أو أيون) الفلز لتكوين ست روابط من نوع سيجما.

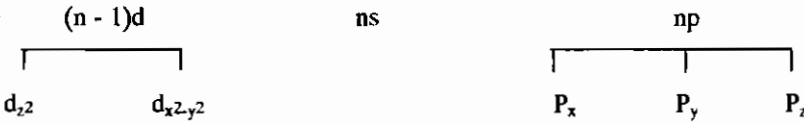
٣ - يتحد مدار الفلز الذري مع مدار المرتبطة المناظر له ، وينتج عن ذلك مداران جزئيان أحدهما رابط (bonding molecular orbital) ذو طاقة منخفضة والآخر معاكس للارتباط (antibonding molecular orbital) ذو طاقة عالية.

٤ - إذا كانت للمرتبطة مدارات من نوع باي π فإنها تتحد فيما بينها لتكوين مدارات تماثلية مناسبة للتداخل بفعالية مع مدارات الفلز d_{xy} , d_{yz} , d_{zx} وينتج عن ذلك مجموعتان من المدارات الجزيئية إحداهما رابطة والأخرى معاكسة للارتباط.

(٢ ، ٥ ، ٣) معقدات تحوي روابط سيجما فقط

يمكن كتابة مدارات ذرة الفلز الانتقالي المناسبة لتكوين روابط سيجما كما

يلي :



ويوضح الشكل رقم (٣,٣٧) أشكال المدارات الذرية لذرة الفلز الانتقالي وكذلك مدارات المرتبطة المناظرة لها والمناسبة للتداخل لتكوين مدارات جزيئية. ويعبر عن المدارات التماثلية جبريا بالاتحاد الخطي الموجود في الجهة اليمنى من الشكل رقم (٣,٣٧). وقد كتبت في الجهة اليسرى من الشكل رموز التماثل لمدارات الفلز وهي T_{1u} E_g , A_{1g} وهذه الرموز مأخوذة من نظرية المجموعة (Group Theory) التي تصف نوع التماثل الذي تنتمي إليه المدارات الذرية والمدارات الجزيئية الناتجة عن التداخل. ويمكن تلخيص المعنى المقصود لكل رمز من رموز التماثل في الجدول (٣,٨).

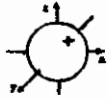
الجدول رقم (٣, ٨). معاني رموز التماثل المأخوذة من نظرية المجموعة.

Symbol	Symbolism	معاني الرموز
A	Single orbital	مدار منفرد تماثل الشكل
E	doubly degenerate orbitals	مداران متساويان في الطاقة
T	triply degenerate orbitals	ثلاثة مدارات متساوية في الطاقة
g	gerade (even)	المدار له مركز تماثل
u	ungerade (odd)	المدار ليس له مركز تماثل
1	subscript one	تغيير إشارة التابع الموجي للمدار عند دورانه 360° حول محاور ديكارتيه
2	subscript two	لا تغيير إشارة التابع الموجي للمدار عند دورانه 180° حول محور جديد بين محورين ديكارتيين

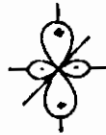
يستعمل الرمزان السفليان g, u لبيان ما إذا كان للمدار مركز تماثل أم لا ، فالحرف g مأخوذ من الكلمة الألمانية gerade وهي تعنى عددا زوجيا والحرف u مأخوذ من الكلمة الألمانية ungerade وهي تعنى عددا فرديا. وكمثال فإن الرمز E_g يشير إلى زوج من المدارات المتساوية في الطاقة والذي يحتوي كل منهما على مركز تماثل. كما يشير الرمز T_{1u} إلى مجموعة من ثلاثة مدارات متكافئة في الطاقة مختلفة في الاتجاه ولا تحوى مركز تماثل وتقع جميع فصوصها على محاور ديكارتيه.

Metal Orbitals

مدارات ذرة الفلز



A_{1g}



E_g



T_{1g}



Symmetry Orbitals

مدارات التماثل في المرتبطة



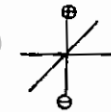
$$\Sigma_s = \frac{1}{\sqrt{6}} (\sigma_x + \sigma_{-x} + \sigma_y + \sigma_{-y} + \sigma_z + \sigma_{-z})$$



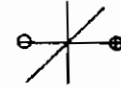
$$\Sigma_{s^2} = \frac{1}{2\sqrt{3}} (2\sigma_x + 2\sigma_{-x} - \sigma_y - \sigma_{-y} - \sigma_z - \sigma_{-z})$$



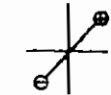
$$\Sigma_{s^2, z^2} = \frac{1}{2} (\sigma_x + \sigma_{-x} - \sigma_y - \sigma_{-y})$$



$$\Sigma_z = \frac{1}{\sqrt{2}} (\sigma_z - \sigma_{-z})$$



$$\Sigma_x = \frac{1}{\sqrt{2}} (\sigma_x - \sigma_{-x})$$



$$\Sigma_y = \frac{1}{\sqrt{2}} (\sigma_y - \sigma_{-y})$$

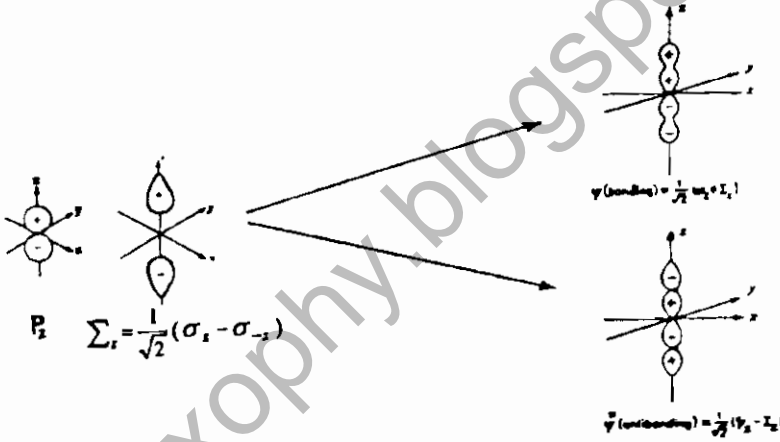
الشكل رقم (٣٧، ٣). مدارات ذرة الفلز والمدارات التماثلية المناظرة في المرتبطات.

تتمثل الخطوة الأخيرة في عملية تكوين المدارات الجزيئية في السماح لكل مدار فلزي بالتداخل أو الاتحاد الخطي مع المدار المناظر له في المرتبطات. تنتج عن ذلك مجموعتان من المدارات الجزيئية إحداهما رابطة (e_g, a_{1g}, t_{1u}) وتنتج من التداخل الموجب للمدارات الذرية، والأخرى معاكسة للارتباط ($e_g^*, a_{1g}^*, t_{1u}^*$) وتنتج من التداخل السالب للمدارات الذرية كما يلي:

$$e_g, a_{1g}, t_{1u} \leftarrow \text{التداخل الموجب للمدارات الذرية}$$

$$e_g^*, a_{1g}^*, t_{1u}^* \leftarrow \text{التداخل السالب للمدارات الذرية}$$

فتداخل المدار الفلزي p_z مع المدار المناظر له Σ_z للمرتبطة سوف يعطي مدارين جزيئيين ψ, ψ' الأول رابطة والثاني معاكس للارتباط كما يرى في الشكل رقم (٣٨، ٣).

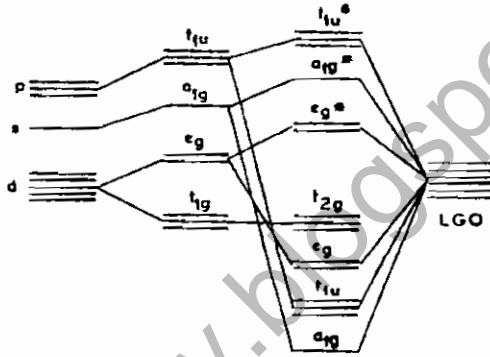


الشكل رقم (٣٨، ٣). المدارات الجزيئية الرابطة ψ والمضادة للربط ψ' .

وبالطريقة نفسها تتداخل المدارات الأخرى وتندمج ستة مدارات تماثل في المرتبطات مع ستة مدارات فلزية لتعطي ستة مدارات جزيئية رابطة وستة مدارات جزيئية معاكسة للارتباط كما يحدث في معقدات ثماني السطوح التي تكون الروابط فيها من نوع سيجما فقط، بينما لا تتأثر المدارات الفلزية t_{2g} القادرة على تكوين روابط باي

π بين الفلز والمرتبطة. وتظل هذه المدارات كما هي في جزيء المعقد لا تتغير طاقتها، وتعتبر إلكتروناتها إلكترونات فلز حر غير مرتبط.

تفترض نظرية المدارات الجزيئية بصورة عامة أن للمدارات الجزيئية الرابطة والمعاكسة للارتباط طاقة تختلف عن طاقة مدارات الفلز والمرتبطة. فللمدارات الجزيئية الرابطة طاقة أقل وللمدارات المعاكسة للارتباط طاقة أعلى، وينتج عن ذلك ما يسمى بمخطط مستوى الطاقة (Energy level diagram) المبين في الشكل رقم (٣، ٣٩) والذي يمكن استخدامه في تفسير طبيعة الترابط بين ذرة الفلز والمرتبطة في المعقدات.



الشكل رقم (٣، ٣٩). مخطط المدارات الجزيئية لمعقد ثنائي السطوح ذي الروابط سيجما.

ويلاحظ في الشكل رقم (٣، ٣٩) أن المدارات الجزيئية الرابطة t_{1u} ، a_{1g} ، e_g ذات طاقة قريبة من طاقة مدارات المرتبطة. وهذا يعني أنها تمتلك صفات أو خصائص مدارات المرتبطة أكثر من تشابهها للمدارات الفلزية، أي أن الإلكترونات التي تشغل هذه المدارات الجزيئية الرابطة سوف تبدو وكأنها إلكترونات المرتبطة، وأن الإلكترونات التي تشغل المدارات الجزيئية المعاكسة للارتباط t_{1u} ، a_{1g}^* ، e_g^* ذات صفات تشبه مدارات الفلز مع بعض صفات المرتبطة. تسهم المرتبطة الست في معقد ثنائي السطوح باثني عشر إلكترونًا توضع في المدارات الجزيئية الرابطة كما يلي:

$$(3, 12)$$

$$(t_{1u})^6 (a_{1g})^2 (e_g)^4$$

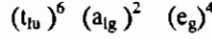
تتوزع إلكترونات d^n في المدارات الأعلى طاقة وهي $(t_{2g})(e_g^*)$. وهاتان المجموعتان من المدارات هما بالضبط المجموعتان الناتجتان عن انفصال المدارات d الفلزنية في نظرية المجال البلوري كما سبق وأشارنا إليها في الفصل السابق. ويتم توزيع إلكترونات d^n في نظرية المجال البلوري ونظرية المدارات الجزيئية بالاعتماد على المبادئ المتعلقة بالطاقة نفسها وخصائص توزيع الإلكترونات فنستنتج ما يلي :

١ - تنشأ الخصائص المغناطيسية عن وجود إلكترونات منفردة في (e_g^*) (t_{2g}) ويكون المعقد ذا لف منخفض إذا كانت Δ_0 أكبر من P (طاقة الأزواج)، كما يكون المعقد ذا لف عال إذا كانت P أكبر من Δ_0 .

٢ - أطراف الامتصاص الإلكتروني للمعقدات تنشأ عن انتقال إلكترونات من أحد المدارات غير الرابطة t_{2g} إلى أحد المدارات الجزيئية e_g^* المعاكس للارتباط. تستطيع نظرية المدارات الجزيئية استيعاب الملاحظات التي ذكرناها سابقا والتي تشير إلى الطبيعة التساهمية للرابطة $(M-L)$ بين ذرة الفلز والمرتبطة وضرورة التداخل بين المدارات وتأثر الكثافة الإلكترونية للمرتبطة بالإلكترونات d الفلزنية. فبالإضافة إلى تفسير حدوث الانتقالات $d-d$ الإلكترونية في معقدات ثماني السطوح فإن نظرية المدارات الجزيئية تستطيع تفسير إمكانية حدوث انتقال الشحنة (charge transfer) من مدارات المرتبطة إلى المدارات الفلزنية (مثل $t_{2g} e_g^*$)، وذلك عن طريق امتصاص إلكتروني في منطقة الأشعة المرئية وفوق البنفسجية ($\lambda=200-800$ nm)، ويمكن ملاحظته من حزم الامتصاص التي تظهر في أطراف امتصاص معقدات ثماني السطوح.

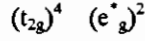
يمكننا تطبيق نظرية المدارات الجزيئية على أحد معقدات العناصر الانتقالية، فإذا كان المعقد $[Fe(NH_3)_6]^{2+}$ له شكل ثماني سطوح وكانت روابطه جميعها من نوع سيجما، فإن مدارات أيون الحديد $3d_z^2$ ، $3d_{x^2-y^2}$ ، $4s$ ، $4p_x$ ، $4p_y$ ، $4p_z$ سوف تتداخل مع ستة مدارات لست مرتبطات هي $6NH_3$ فتتكون المدارات الجزيئية الرابطة والمعاكسة للارتباط الموضحة في الشكل رقم (٣،٣٩)، حيث تتوزع أزواج الإلكترونات الستة في المدارات الجزيئية الرابطة كما يلي :

(٣, ١٣)



ثم تتوزع الإلكترونات الستة في غلاف تكافؤ أيون الحديدوز d^6 على المدارات التالية:

(٣, ١٤)



وينتج عن ذلك معقد بارامغناطيسي له شكل ثماني سطوح يحتوي على ست روابط من نوع سيجما.

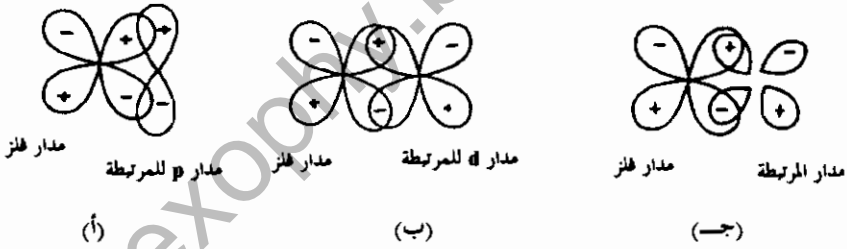
(٣, ٥, ٣) معقدات تحتوي على روابط باي π

إذا تكونت رابطة باي π بين ذرة الفلز والمرتبطة في معقد ما فإن التداخل سوف يكون بين مدارات الفلز T_{2g} الثلاثة (المتجهة بفصوصها بين المحاور أو بين المرتبطات) وبين أحد مدارات المرتبطات التالية والقادرة على تكوين روابط باي π كما في الشكل رقم (٣, ٤٠):

(أ) مدار p عمودي على محور الرابطة سيجما.

(ب) مدار d الواقع في مستوى يضم ذرة الفلز.

(ج) مدار π الواقع في مستوى يضم ذرة الفلز.

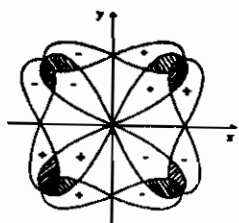


الشكل رقم (٣, ٤٠). تداخل المدارات d الفلزية مع مدارات المرتبطات:

(أ) مدارات p (ب) مدارات d (ج) مدارات π

إن مجموعة مدارات التماثلية t_{2g} تتداخل مع المدارات الفلزية t_{2g} لتكوين روابط

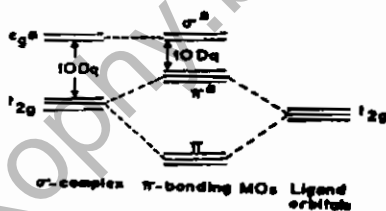
من نوع باي π كما هو مبين في الشكل رقم (٣, ٤١).



الشكل رقم (٤١, ٣). تداخل المدارات t_{2g} الفلزية مع مدارات e_g التماثلية للمربطات.

تفترض نظرية المدارات الجزيئية تناظر مدارات p للمربطات t_{1u} , t_{2u} , t_{1g} إلا أن الترابط باي π بين ذرة الفلز والمربطة يحتاج إلى المدارات t_{2g} المتماثلة مع المدارات الفلزية. أما المدارات المتناظرة الباقية فتبقى دون ارتباط (nonbonding orbitals). نلاحظ ثلاث حالات مختلفة عند تكوين رابطة من نوع π باي في مركبات المعقدات وهي كما يلي:

١ - إذا كان الميل الإلكتروني (السالبية الكهربية) لذرة المربطة أعلى منها لأيون الفلز (مثال ذلك المعقد $[CoF_6]^{3-}$) فإن المدارات الجزيئية الرابطة π الناتجة تكون طاقتها قريبة من طاقة مدارات المربطة عنها من مدارات الفلز بينما تكون طاقة المدارات الجزيئية المعاكسة للارتباط π أقرب إلى طاقة مدارات الفلز t_{2g} .

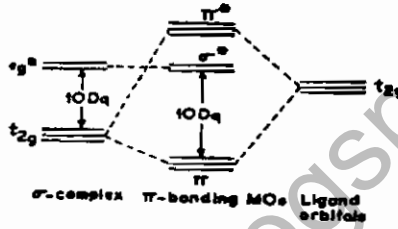


الشكل رقم (٤٢, ٣). تكوين روابط π الضعيفة بين مدارات t_{2g} للمربطات مع المدارات الفلزية عندما يكون لذرة المربطة ميل إلكتروني عالٍ.

ويلاحظ في الشكل رقم (٤٢, ٣) أن طاقة مدارات الفلز e_g لا تتأثر بالروابط π ، وبناء على ذلك ينخفض فرق الطاقة "10Dq" بين المدارات (عما يفسر كون F كمرتبطة ضعيفة في السلسلة الكيميائية الطيفية)، وبما أن الاستقرار الناشيء عن شغل المدارات

π يمكن أن يلغيه عدم الاستقرار الناشيء عن شغل المدارات π^* فإن محصلة الاستقرار أو ثبات الرابطة π تكون قليلة خصوصاً إذا كانت ذرة المرتبطة ذات ساليه كهربية عالية وكانت مداراتها t_{2g} مملوءة بالإلكترونات مثل أيون الفلوريد F^- . ويمكن حساب محصلة استقرار الرابطة π في المعقد $[CoF_6]^{3-}$ كما يلي :

$$\begin{aligned}\pi \text{ Bond order} &= \frac{1}{2} [\text{Electrons in } \pi - \text{Electrons in } \pi^*] \\ &= \frac{1}{2} [6-6] = \text{Zero}\end{aligned}$$



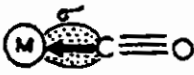
الشكل رقم (٤٣، ٣). تكوين روابط قوية بين المدارات t_{2g} للمرتبطات مع المدارات الفلزية عندما تكون لذرة المرتبطة ساليه كهربية منخفضة.

٢ - إذا كانت ذرة المرتبطة ذات ساليه كهربية ضعيفة وكانت مداراتها d خالية من الإلكترونات (مثل AsR_3 , R_2S , PH_3) أو كانت مداراتها π خالية من الإلكترونات (مثل CO , CN^-) فإن المدارات الجزيئية المعاكسة للارتباط π في المعقد الناتج يكون لها طاقة أعلى من طاقات كل من مدارات المرتبطات والمدارات e_g الفلزية كما هو موضح في الشكل رقم (٤٣، ٣).

يلاحظ أن فارق الطاقة "10Dq" بين المدارات يزداد وأن طاقة المدارات π^* ترتفع بشكل كبير وتبقى خالية من الإلكترونات ولذلك فإننا نتوقع تكوين رابطة π قوية في المعقد الناتج أي أن :

$$\pi \text{ Bond order} \neq \text{Zero}$$

تنزاح الكثافة الإلكترونية المتكدسة على أيون الفلز (ذي عدد الأكسدة الصغير مثل Fe^{2+}) والناجمة عن الرابطة سيجما σ نحو ذرة المرتبطة عند تشكل رابطة باي π ، وتسمى هذه الإزاحة بالإزاحة العكسية (back donation)، فإذا ما زادت الكثافة الإلكترونية على ذرة المرتبطة فإن قابلية أيون الفلز تزداد لسحب الإلكترونات من المرتبطة عن طريق الترابط سيجما كما في الشكل رقم (٣، ٤٤)، وبناء على ما تقدم فإن الرابطة σ والرابطة π تقوى كل منهما بالأخرى وتسمى هذه الظاهرة التأثير المتبادل (synergetic effect) مما يؤدي إلى استقرار المعقد الناتج.



منح إلكتروني من ذرة الكربون إلى أحد المدارات الفارغة في ذرة الفلز

منح إلكتروني عكسي من المدار dxz أو dyz الفلزي إلى مدار المرتبطة الفارغ π^* المعاكس للارتباط

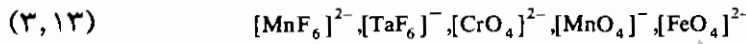
الشكل رقم (٣، ٤٤). اتجاه إزاحة الكثافة الإلكترونية في الرابطة σ والرابطة π .

تعتبر المرتبطة التي تحوي ذرة فوسفور (مثل PR_3) مرتبطة قوية ذات مجال بلوري قوى بسبب قدرتها على تكوين روابط باي π ، وكذلك الحال في المرتبطات $C \equiv O$, CN^- , NO^- التي تصدر السلسلة الطيفية الكيميائية والتي تحوي مدارات π^* قادرة على استقبال كثافة إلكترونية أو اكتسابها من الفلز خلال تشكل الرابطة باي π . وتجدر الإشارة إلى أن المعقدات مثل $[Ni(CO)_4]$ ، $[Fe(CO)_5]$ تكون عديمة اللون بسبب ابتعاد الامتصاص الإلكتروني عن منطقة طيف الأشعة المرئية (visible region) إلى منطقة طيف الأشعة فوق البنفسجية (Ultraviolet region) طبقاً لمعادلة بلانك:

$$E = h\nu = hc \frac{1}{\lambda} \quad (٣، ١٢)$$

التي تشير إلى التناسب العكسي بين الطول الموجي λ للضوء الممتص وبين قوة المجال البلوري (أو انفصام المدارات) التي تقاس بمقدار الطاقة $10Dq$ كما سبق شرحه في نظرية المجال البلوري.

٣ - تستقبل أيونات العناصر الانتقالية ذات عدد الأكسدة المرتفع (في مداراتها d الخالية) إلكترونات من المدارات p (t_{2g}) للمرتبطة في حين لا يحدث مثل هذا الاستقبال في الأيونات ذات عدد الأكسدة القليل. ويمكن أن تتشكل الرابطة باي π في بعض المعقدات مثل:



إلا أن التناسق في مثل هذه الحالات يمكن أن يتغير مما يؤدي إلى حالات أكثر تعقيدا مما تم الإشارة إليه وخصوصا في المعقدات ذات الشكل رباعي السطوح.

(٤, ٥, ٣) طرق قياس طول الرابطة π

حظي تشكل الرابطة باي π في المركبات التناسقية باهتمام كبير ومناقشات واسعة بسبب أهميته في تفسير معظم السلسلة الكيميائية الطيفية، بالإضافة إلى أهميته في التأثير على تفاعلات الاستبدال، وفي الفقرة التالية سوف نناقش الطرق التجريبية المختلفة لقياس قوة الرابطة باي π . يقاس مقدار الرابطة باي في المعقدات من خلال:

(أ) قياس طول الروابط التي يمكن الحصول عليها من قياسات الأشعة السينية لبلورات المعقدات.

(ب) أطيااف امتصاص الأشعة تحت الحمراء إذ يزداد تردد حزمة الامتصاص بزيادة قوة الرابطة ورتبتها.

(ج) من قياسات الرنين النووي المغناطيسي (NMR Spectroscopy) للمركبات التناسقية المحتوية على روابط باي.

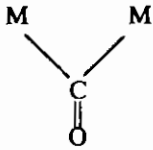
وقد قام العالمان كوتون وكرايهانزل (Cotton and Kraihanzel) بترتيب بعض المرتبطات حسب قابليتها لتشكيل رابطة باي وذلك باستخدام ثوابت القوة ($force$)

constants) للروابط والتي تعتبر مقياسا لقوة الرابطة بين المرتبطة وذرة الفلز. كما قام العالم جراهام (Graham) عام ١٩٦٨م بوضع قيم عديده تمثل قابلية بعض المرتبطات لتكوين روابط سيجما وروابط باي والتي يمكن المقارنة بينهما كما في الجدول رقم (٣،٩).

الجدول رقم (٣، ٩). قابلية تكوين روابط سيجما وباي طبقا لجراهام.

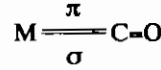
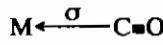
Ligand	Bonding tendency for	
	σ - bond	π - bond
PF ₃	- 0.09	+ 0.79
CO	- 0.06	+ 0.74
P (OCH ₃) ₃	- 0.36	+ 0.58

ويمكن استخدام أطيااف امتصاص الأشعة تحت الحمراء (IR absorption spectra) للتمييز بين مرتبطة الكربونيل C=O الجسرية ومرتبطة الكربونيل C=O الطرفية في مركب تناسقي ، وبما أن الرابطة الثلاثية أقوى من الرابطة الثنائية فإن المرتبطة C=O سوف تمتص الأشعة تحت الحمراء بتردد أعلى مما تمتصه المرتبطة C=O الجسرية كما يلي :



وعلى ذلك تمتص المرتبطة الجسرية C=O الأشعة تحت الحمراء بتردد أقل مما تمتصه المجموعة C=O الطرفية. وبذلك يمكن التمييز بينهما من خلال قياس طيف الامتصاص للأشعة تحت الحمراء ومقارنة تردد (تذبذب) المرتبطات.

إن نظرية المدارات الجزيئية قادرة على التنبؤ بقوة الرابطة π في المعقدات ، فكلما كانت قوة الرابطة π في معقد الكربونيل CO — M قوية قلت قوة الرابطة π بين ذرتي الكربون والأكسجين ، ويمكن التعبير عن التنافس بين ذرة الفلز وذرة الأكسجين كما يلي :

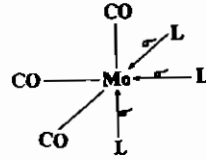
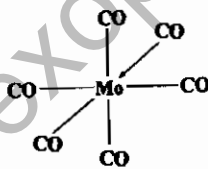


يمكننا التنبؤ بقوة الرابطة باي في معقد الكربونيل $M-CO$ من خلال قياس تردد طيف امتصاص المرتبطة CO فإذا كان هذا التردد صغيرا كانت الرابطة بين المرتبطة وذرة الفلز قوية. ويحدث هذا عندما تكون لذرة الفلز كثافة إلكترونية عالية مما يساعدها على إرجاع الإلكترونات (المنح العكسي) إلى مدارات المرتبطة أثناء تشكل الرابطة باي، ويوجد في الجدول رقم (٣، ١٠) قيم تردد الأشعة تحت الحمراء التي تمتصها بعض معقدات الكربونيل.

الجدول رقم (٣، ١٠). قيم تردد الأشعة تحت الحمراء التي تمتصها بعد معقدات الكربونيل.

المعقد	$\nu_{CO} (cm^{-1})$	الترابط π بين الفلز والمرتبطة
$[Ni(CO)_4]$	2060	لا يوجد ترابط باي
$[Co(CO)_4]$	1890	ترابط باي ضعيف
$[Fe(CO)_4]^{2-}$	1790	ترابط باي قوى

ويطريقة مماثلة يمكن مناقشة التنافس الحاصل على إلكترونات باي في جزيئات ثماني السطوح في المعقدات $[Mo(CO)_6]$ ، $[Mo(CO)_5L]$ ، حيث L مرتبطة ترتبط بذرة الموليبدنيوم برابطة سيجما فقط على عكس المرتبطة CO (شكل ٣، ٤٥).

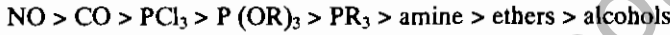


الشكل رقم (٣، ٤٥). اختلاف الرابطة باي في المعقدين $[Mo(CO)_5L]$ ، $[Mo(CO)_6]$.

ففي النظام $OC-Mo-CO$ تتنافس مجموعتا الكربونيل للحصول على كثافة إلكترونية من ذرة الفلز وبذلك يكون الترابط باي متساويا في الرابطين، وأما في النظام

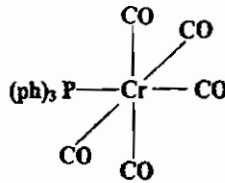
تتشكل رابطة σ ورابطة باي قوية ، ونتيجة لذلك تتجه الكثافة الإلكترونية من ذرة الفلز إلى الكربونيل وتتناقص قوة الرابطة باي بين ذرتي الكربون والأكسجين فتمتص مجموعة $C=O$ أشعة تحت حمراء بتردد منخفض ($\nu_{CO} \approx 1750 \text{cm}^{-1}$).

يمثل الوصف الكمي لقوة الرابطة باي في المعقدات مشكلة معقدة من الصعب حلها ، إلا أن طريقة كوتون - كرايهانزل لحساب ثوابت قوة الروابط تعتمد على فرضيات مبسطة لحل هذه المشكلة ، وقد أمكن ترتيب بعض المرتبطات المكونة لروابط π ترتيباً تصاعدياً كما يلي :



ويمثل CO, NO مرتبطات قوية بالنسبة لتكوين روابط π بينما يمثل الأثير والكحولات نهاية هذه السلسلة.

تعتبر دراسات علم التبلور (Crystallographic studies) لقياس أطوال الروابط من الطرق المؤيدة لحدوث الترابط باي ، فالرابطة باي بين ذرة الفلز وذرة الكربون تؤدي لتقريب المسافة $M-C$ بينهما مما يؤدي إلى زيادة طول الرابطة $C-O$ ، ففي معقدات الفوسفين والفوسفيت مع كربونيل الكروم وجد أن الرابطة $Cr-P^{231A^\circ}(phO)_3$ أقصر من الرابطة $Cr-P^{242A^\circ}(ph)_3$ مما يؤكد بأن الفوسفيت أقوى من مرتبطة الفوسفين في الحصول على الكثافة الإلكترونية لتكوين رابطة باي ، كما وجد أن الرابطة $OC-Cr$ المقابلة للرابطة $P-Cr$ أقصر مما لو كانت مقابلة لجزء آخر من أول أكسيد الكربون كما في الشكل رقم (٤٦، ٣).



الشكل رقم (٤٦، ٣). التنافس ترانس في المعقد $[Cr(CO)_5P(ph)_3]$.

ويسمى هذا التنافس تنافس ترانس (trans-competition) كما تؤدي المنافسة الضعيفة المرتبطة الفوسفور إلى قصر الرابطة $Cr - CO$ المقابلة لها والذي يمكن توقعه من سلسلة المرتبطات المكونة لروابط باي كما سبق وأشارنا.

(٣, ٥, ٥) الأطياف الإلكترونية للمعقدات

يتم امتصاص الضوء من قبل المعقدات عادة في منطقة الأشعة المرئية وفوق البنفسجية، كما يمكن تصنيف الأطياف الناتجة عن الامتصاص الإلكتروني كما يلي:

- ١ - طيف انتقال الشحنة. ينشأ هذا الطيف من الانتقالات بين مدارات أيون المعدن ومدارات المرتبطة.
- ٢ - طيف الأيون المرتبط بالأيون المعقد حيث يرتبط الأيون المعقد السالب أو الموجب بأيون آخر ليعادل شحنته ويجب معرفة طيف هذا الأيون ليتم تفسير الطيف الخاص بأيون المعقد.
- ٣ - طيف المرتبطة. فلكل مرتبطة طيف متميز وخاص بها ويبقى مع طيف المعقد وعادة ما يكون في منطقة الأشعة فوق البنفسجية ولكن حزمه الامتصاص تنزاح من موقعها بعض الشيء.
- ٤ - طيف مجال المرتبطة. وينشأ عن الانتقالات بين المدار d في ذرة المعدن وتلك التي تنقسم في مجال المرتبطة والباقي يعرف بأطياف $d-d$.

(٣, ٥, ٥, ١) طيف المرتبطة

تملك معظم المرتبطات العضوية امتصاصات خاصة بها وعادة ما تكون في منطقة الطيف المرئي كما أن جميعها يمتص في المنطقة فوق البنفسجية. وهناك ثلاثة أنواع من امتصاصات المرتبطة وهي:

(أ) الانتقالات $n - \sigma$ كما هو حاصل في الأمينات والألدهيدات والألكيل. أي عندما تمتلك بعض ذرات الجزيئات زوجا من الإلكترونات لا تدخل في الارتباط

الداخلي ويكون انتقالها أقل طاقة من $\sigma - \sigma$ وتكون مدارات الارتباط σ ممتلئة وأقل طاقة من المستوي n الذي يحتوي على إلكترونات غير مرتبطة (non-bonding).

(ب) الانتقالات $n - \pi$ توجد هذه الانتقالات في الألكينات والكيونات المحتوية على مجموعة $C=O$ حيث أن هذه الانتقالات الإلكترونية تحدث في الجزيئات التي تحتوي على ذرات تشترك في الارتباط π . وتحتوي أيضا أزواجا لا ترابطية من الإلكترونات كذلك فإن الإلكترونات اللرابطة هي في مستوى طاقة أعلى من مستويات σ, π للترابط. لكن وبما أن π أقل طاقة من المدار σ فإن أقل الانتقالات طاقة هو الانتقال $n - \pi$. ويحدث هذا في المنطقة فوق البنفسجية. والانتقال الذي يليه $\pi - \pi$. يحدث عادة فوق 50000 سم^{-1} أي في المنطقة فوق البنفسجية البعيدة.

(ج) الانتقالات $\pi - \pi$ تحدث في الجزيئات التي بها روابط ثنائية أو ثلاثية دون وجود ذرات لها إلكترونات لا رابطة ويكون لها المدار الرابط π كأعلى مستوى مشغول والمدار π^* كأقل مستوى غير مشغول. لذلك فإن الانتقال الأقل طاقة هو $\pi - \pi$ كما هو حاصل في المركبات الأروماتية وفي الأوليفينات.

(٢, ٥, ٥, ٣) طيف الأيونات المرتبطة بالأيون المعقد

لبعض الأيونات الأكسجينية السالبة مثل NO_2, NO_3 القدرة على امتصاص الضوء بشدة في المنطقة فوق البنفسجية كما أن هناك أيونات لها حزم امتصاص تقع نهاياتها في المنطقة المرئية مثل CrO_4^{2-} كما أن هناك الأيونات السالبة البسيطة التي لا تمتص الإشعاع في المنطقتين المرئية وفوق البنفسجية مثل ClO_4^-, SO_4^{2-}, Cl^- .

(٣, ٥, ٥, ٣) أطيف انتقال الشحنة

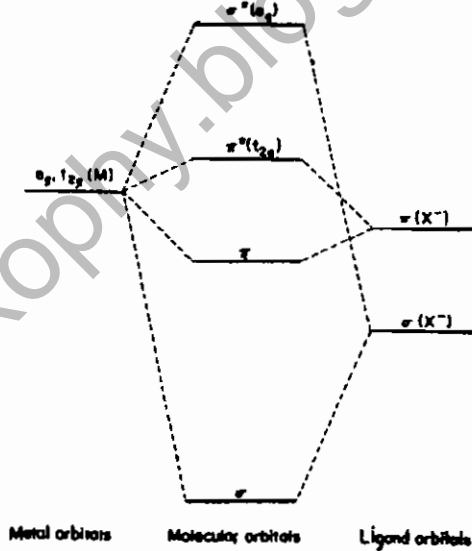
في بعض الأيونات يمتص الإشعاع بسبب انتقال الشحنة وتحدث هذه الانتقالات بين مدارين الأول مدار ذرة المعدن والثاني مدار المرتبطة. كما يحصل في أيون الكرومات والبرمنجنات سابق الذكر. وبالتالي فهذان يمثلان إما نقل الإلكترونات من المعدن إلى المرتبطة $L \rightarrow M$ (أكسدة المعدن) أو انتقال الإلكترونات من المرتبطة إلى المعدن $M \rightarrow L$

(اختزال المعدن). وتكون هذه الامتصاصات الإلكترونية شديدة وتقع في المنطقة المرئية وفوق البنفسجية وتلعب دورا مهما في العديد من معقدات d^0 مثل $TiCl_4$ ، وكذلك مركبات d^{10} مثل HgI_2 الأحمر. وهناك العديد من أطيايف نقل الشحنة وهي:

١ - انتقال الشحنة من المرتبطة إلى المعدن

بما أنه يحصل في هذا النوع من الانتقال اختزال للمعدن فإنه كلما كان اختزال الفلز سهلا وتأكسد المرتبطة كذلك سهل كلما قلت طاقة انتقال الشحنة. ويعتبر اليوديد من المرتبطات سهلة التأكسد حيث إنه يكون مركبات لها امتصاص في المنطقة المرئية. والأيونات الموجبة القابلة للاختزال يتوقع أن تكون يوديدا ملونا مثال AgI الأصفر وكذلك TiI_4 البنفسجي و HgI_2 الأحمر.

ويبدو هذا النوع واضحا في أطيايف معقدات سداسي الهالوجين من النوع MX_6^{n-} ففي الشكل رقم (٣، ٤٧) تخطيط عام لمستويات طاقة المدارات الجزيئية لهذا النوع من المعقدات.



الشكل رقم (٣، ٤٧). مخطط مبسط لمستوى طاقة المدارات الجزيئية لمعقد ثماني الأوجه من النوع MX_6^{n-} (حيث X يعبر عن أيون الهالوجين).

تكون مستويات كلا من σ , π ممتلئة بالإلكترونات المرتبطة بينما تكون مستويات π^* , σ^* فارغة وهكذا يتوقع أن تحدث أربعة انتقالات وهي حسب الزيادة في الطاقة.

$$\pi \rightarrow \pi^* (t_2g)$$

$$\pi \rightarrow \sigma^* (e_g)$$

$$\sigma \rightarrow \pi^* (t_2g)$$

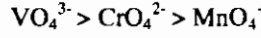
$$\sigma \rightarrow \sigma^* (e_g)$$

لقد وجد أن كلا من هذه الانتقالات يمثل انتقال الشحنة من مدار جزئي يغلب عليه صفات المرتبطة إلى مدار آخر له صفات المعدن. وفي الجدول رقم (١١، ٣) بعض أطيايف معقدات المدارات d^0 , d^1 , d^2 MX_6^{2-} حيث إن طاقة الانتقال تقل حسب الترتيب: $VCl_6^{2-} > TiCl_6^{2-} > ZrCl_6^{2-}$ وهذا الترتيب يتفق مع سهولة اختزال أيون المعدن التي تزداد في الترتيب $V^{4+} < Ti^{4+} < Zr^{4+}$. ولقد لوحظ هذا التشابه في مركباتها مع البروميد فالانتقال الأول فقط يحدث عند 50000 سم^{-1} بالنسبة لـ $ZrBr_6^{2-}$ ويعد التيتانيوم (IV) عاملاً مؤكسداً أفضل من الزركونيوم (IV) ويستدل على ذلك من الإزاحة الناتجة لحزم الامتصاص نحو طاقة أقل من 50000 سم^{-1} . إن الأيون الموجب المؤكسد القوي يعطي معقدات لها حزم امتصاص تناظر انتقال الشحنة من المرتبطة إلى المعدن ($M \leftarrow L$) وهي قليلة الطاقة لدرجة أنها تصل إلى منطقة الأشعة المرئية. وبالتالي فإن بعض العناصر الانتقالية تكون معقدات ملوثة مع المرتبطات التي تعمل مانحة جيدة للإلكترونات (تعتبر عاملاً مختزلاً) مثال ذلك تفاعل أيون الحديد الثلاثي مع الفينولات أو الهاليدات والثيوسيانات.

الجدول رقم (١١، ٣). أطيايف أملاح سداسي الهالوجين (cm^{-1}).

المركب	$\pi \rightarrow \pi^* (t_2g)$	$\pi \rightarrow \sigma^* (e_g)$
$TiCl_6^{2-}$	٣١٨٥٠	٤٢٥٠٠
$TiBr_6^{2-}$	٢٥٢٠٠	٣٦٥٠٠
$ZrCl_6^{2-}$	٤٢٤٠٠	
$ZrBr_6^{2-}$	٣٨٩٠٠	

وهكذا فإن طاقة انتقال الشحنة (من الأكسجين إلى المعدن) تقل كلما زاد ميل المعدن للاختزال كما في السلسلة التالية:

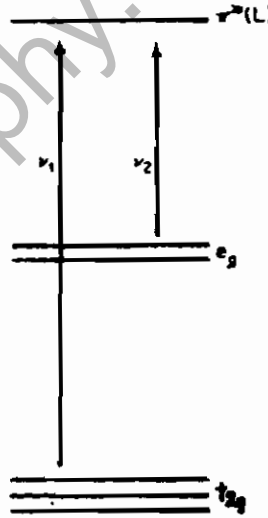


أرجواني أصفر أبيض

٢ - انتقال الشحنة من المعدن إلى المرتبطة

في هذه الحالة لا بد أن تكون المرتبطة سهلة الاختزال والمعدن سهل التأكسد. وبالتالي فإن المرتبطات التي لها مدارات شاغرة قليلة الطاقة يسهل انتقال إلكترون من المعدن إليها. على سبيل المثال ٢ و٢- ثنائي البيريدين، و١٠ و١٠ فينانثرولين. حيث إن لهذه المرتبطات مدارات فارغة وبالتالي تعطي مع أيونات المعادن سهلة التأكسد مثل Ti^{3+} , V^{2+} , Fe^{2+} , Cu^+ معقدات قائمة اللون.

لكي يلاحظ هذا النوع من الطيف ($M \rightarrow L$) يجب أن تكون طاقة انتقال الشحنة أقل من طاقة الانتقالات $\pi \rightarrow \pi^*$ في المرتبطة. ويمكن تمثيل ذلك كما في الشكل رقم (٣، ٤٨) ويوجد انتقالان محتملان يمثلان ν_1 , ν_2 كما أن تفسير هذا النوع من الطيف هو حتى الآن تجريبي فقط.



الشكل رقم (٣، ٤٨). شكل تخطيطي لانتقالات الشحنة من الفلز إلى المرتبطة.

٣ - انتقال الشحنة من المعدن إلى المعدن

عندما يرتبط المركب اللاعضوي مع معدن في حالتي تأكسد فإنه يحدث انتقال للشحنة ضمن حالات التأكسد بحيث يعمل واحد من أيونات المعدن كمرتبطة. وتكون المركبات التي يحدث فيها هذا النوع من الانتقالات قائمة اللون. ومن الأمثلة المعروفة على ذلك المعقد أزرق بروسيا $KFe^{III}[Fe^{II}(CN)_6]$ والموليبدينيوم الأزرق الذي يحتوي Mo^{IV}, Mo^V في MoO_3 وكذلك مركب الذهب الأسود $Cs_2Au^IAu^{III}Cl_6$ ويحدث انتقال الإلكترون ضمن التكافؤ بين مجموعتي $[Au^ICl_2]^-$ ، $[Au^{III}Cl_4]^-$.

(٤، ٥، ٥، ٣) أطيف مجال المرتبطة

سوف نناقش هنا أثر الإلكترونات التي يمكن أن تتداخل مع إلكترون مشار، وينتقل إلى مستوى طاقة أعلى. ففي حالة التركيب الإلكتروني d^1 كما في $[Ti(H_2O)_6]^{3+}$ ، وبما أن هناك إلكترون واحد فقط في غلاف التكافؤ لذلك يحدث تأثير من الإلكترونات الأخرى. ولكن عندما يكون هناك أكثر من إلكترون واحد فإنه يؤخذ بعين الاعتبار الازدواج بين أعداد الكم بالنسبة للإلكترونات الفردية. إن الإلكترون الموجود في أيون ما يحدد مبدئياً مجموعة من أربعة أعداد كم. يرمز لها بالرموز التالية:

$$n = \text{عدد الكم الأساسي}$$

$$s = \text{عدد كم اللف المغزلي.}$$

$$l = \text{عدد كم العزم الزاوي المداري.}$$

$$m = \text{عدد الكم المغناطيسي.}$$

في النظام المحتوي على إلكترونين مثال ذلك الأيون d^2 تكون التداخلات التي يمكن أن تحدث ثلاثة أنواع وهي:

- ازدواج برم - برم (spin-spin coupling) حيث تزدوج عزوم السبرم الزاوي

للإلكترونين.

- ازدواج مداري - مداري (orbit-orbit coupling) إذ تزدوج الزاوية للمدارين.

- ازدواج برم - مداري (spin-orbit coupling) وفيه يؤخذ بعين الاعتبار ازدواج البرم الإلكتروني مع العزم المداري الزاوي الخاص بالإلكترون واحد، بينما يمكن إهمال ازدواج البرم لأحد الإلكترونين مع العزم المداري الزاوي للإلكترون الآخر لكونه قليلا جدا. وحسبما وضعه ساندرز يفترض الترتيب التالي:

- ازدواج برم - برم < ازدواج مداري - مداري < ازدواج مداري - برم.
وقد لوحظ أن هذه الحالة مطابقة بالنسبة لعناصر السلسلة الانتقالية الأولى وبصوره عامة العناصر حتى العدد الذري ٣٠.

(٥, ٥, ٥, ٣) أنواع الازدواجات

الازدواج برم - برم يرمز لمحصلة أعداد كم البرم لنظام من الإلكترونات بالحرف الكبير S ويحدث هذا من ازدواج أعداد كم البرم الإلكتروني منفصلة كما يلي:

$$S = (s_1 + s_2), (s_1 + s_2 - 1), \dots, (s_1 - s_2)$$

ففي حالة إلكترونين فإن قيمة S تساوي واحدا أو صفرا وبالنسبة للحالة S=1 تستطيع تمثيل البرم بأنها تزودج علي التوازي أي ↑↑ بينما عندما تكون S=0 تزودج بصورة متعاكسة أي ↑↓. وفي حالة وجود ثلاثة إلكترونات يكون لدينا S=3/2 (↑↑↑) و S=1/2 (↑↑↓) بينما الأربعة الإلكترونات تكون S=0 (↑↑↓↓) أو S=1 (↑↑↑↓) أو S=2 (↑↑↑↑).

أما بالنسبة للازدواج مداري - مداري. فعندما يكون للإلكترونين عزمان زاويان مداريان يمثلان l_1, l_2 نحصل على عدد كم عزم زاوي مداري كلي يساوي L وذلك بإضافة l_1 و l_2 جمع متجهات. وهكذا فإن $(l_1 - l_2), \dots, (l_1 + l_2 - 1), (l_1 + l_2)$. وبالنسبة إلى إلكترونين اثنين في المدار $p, l_1 = 1, l_2 = 1$ ولذلك تكون قيم L هي 0, 1, 2. وبالنسبة إلى إلكترونين في المدار $d, l_1 = 2, l_2 = 2$ يكون L هي 0, 1, 2, 3, 4 إلا أنه بالنسبة إلى إلكترون واحد منفرد تدلنا قيمه l علي نوع المدار. فمثلا إذا كانت $l = 0$ يعني لدينا المدار s وعندما $l = 1$ يعني المدار p . وهكذا. لذا فقيمة L تعني عدد الكم أو

حاله الطاقة لنظام معين من الإلكترونات وتستخدم الحروف الكبيرة لهذه الحالات كما يلي :

عدد كم العزم الزاوي المداري الكلي $L : 0 \ 1 \ 2 \ 3 \ 4 \ 5 \ 6$

حالة النظام المناظر State: S P D F G H I

الازدواج برم - مداري : يحصل على عدد كم العزم الزاوي الكلي J لنظام من الإلكترونات من ازدواج محصله زخمي البرم والمدار كما يلي :

$$J = (L+S), (L+S-1), \dots, (L-S)$$

إن المصطلحات لقيم L المختلفة لها طاقات مختلفة مقبولة. ومن القيم المعطاة S و L نحصل على مستويات متعددة متقاربة مع بعضها. ويدعي عدد هذه المستويات بالتعدد ويؤخذ هذا التعدد من العلاقة $(2S+1)$ ويمكن ملاحظة هذا بسهولة من الأمثلة التالية :

- تعدد أحادي $S=0 \ J=L$

- تعدد ثنائي $S = 1/2 \ J = (L+1/2), (L-1/2)$

- تعدد ثلاثي $S = 1 \ J = (L+1), L, (L-1)$

إن جميع المعلومات الواردة أعلاه يمكن جمعها برمز واحد يعرف بمصطلح الحد الطيفي

$$\text{Term Symbol} = (2S + 1)L_J \text{ : (term symbol)}$$

فإذا كانت $L = 2$ و $S = 1$ فيكون رمز المصطلح 3D والحالات الثلاث الثلاثية هي :

$${}^3D_3, {}^3D_2, {}^3D_1$$

أ) مصطلحات الأنظمة الإلكترونية

حالة d_1 : يوجد إلكترون واحد وتكون $L = \ell = 2$ و $S = 1/2$ والمصطلح الوحيد

الذي يظهر هو 2D ويقرأ على أنه "حالة دي ثنائية" أو "مصطلح دي ثنائي".

حالة d_2 : تكون قيم L هي صفر، ١، ٢، ٣، ٤ معطية المصطلحات $S, P,$

D, F, G ويكون التعدد ١، ٣ وليست جميع هذه الحدود مسموحا بها لأن بعضها

يخالف قاعدة باولي. والمصطلحات المسموح بها هي ${}^1D, {}^1S, {}^3F, {}^3P$ ويمكننا أن نحدد

الطاقة الأقل أو المصطلح الأساسي بتطبيق قاعدة هوند.

- ١ - إن المصطلح الأكثر استقرارا هو الذي يملك أقصى تعدد.
٢ - إن المصطلح الذي يملك أكبر قيمة لـ L ضمن مجموعة من المصطلحات لها قيمة التعدد نفسه يملك أقل طاقة.

يبين الجدول (٣، ١٢) لنا نظام ازدواج راسيل - ساندرز لأيون d^2 وفصل طاقة النظام في هذا المخطط لم يشر إليه حسب المقاس فالانفصال بين المستويات التي نحصل عليها من ازدواج برم - مداري والتي تقاس بدلالة ثابت ازدواج برم - مداري λ . والانفصال بين مستويات ذات قيم J و $(J+1)$ هو $\lambda(J+1)$. وهكذا بالنسبة للمصطلح 3F حيث تكون: $L=3$ و $S=1$. وعليه تكون $J=3$ و $(1-3)$ ، أي توجد ثلاثة حدود هي: $^3F_2, ^3F_3, ^3F_4$ ويكون بينها انفصالات قيمتها 4λ بين 3F_3 و 3F_4 بينما قيمتها 3λ بين 3F_2 و 3F_3 .

الجدول رقم (٣، ١٢). جدول مصطلحات الاستقرار لأنظمة d^n .

الشكل	مثال	m_l					m_L	S	رمز الحد
		2	1	0	-1	-2			
d_1	Ti^{3+}	↑					2		2D
d_2	V^{3+}	↑	↑				3	1	3F
d_3	Cr^{3+}	↑	↑	↑			3	$3/2$	4F
d_4	Cr^{2+}	↑	↑	↑	↑		2	2	5D
d_5	Mn^{2+}	↑	↑	↑	↑	↑	Zero	$5/2$	6S
d_6	Fe^{2+}	↑↓	↑	↑	↑	↑	2	2	5D
d_7	Co^{2+}	↑↓	↑↓	↑	↑	↑	3	$3/2$	4F
							2		
d_8	Ni^{2+}	↑↓	↑↓	↑↓	↑	↑	3	1	3F
d_9	Cu^{2+}	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑	2		2D

إضافة إلى هذه الازدواجات يحصل لدينا انفصام في مستويات الطاقة تحت تأثير مجال مغناطيسي خارجي (تأثير زيمان). إذ تنقسم مستويات L بصورة متساوية إلى $(2J+1)$ وتناظر الأعداد التي يعبر عنها بعدد الكم المغناطيسي m وهذه القيم هي: $J, J-1, J-2, \dots, 0, \dots, -J$ والانفصام بينها هو gBH حيث g معامل انفصام لاندي و B بوهر مغنتون و H شدة المجال المغناطيسي المستخدم وهناك معادلة للاندي تربط العلاقة بين g مع L و S و J هي:

$$g = \frac{3}{2} + \frac{S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)}$$

يلاحظ من هذه العلاقة أن g تتغير بين 1 و 2 مع تغير J بين L ($S=0$) و S ($L=0$). يمكننا استنتاج المصطلح من أنظمة d^n على النوال نفسه حيث يطبق مبدأ اقتران راسل - ساندرز. وبما أن عدة رموز جديدة تظهر من الأنظمة d^3, d^4, d^5, d^6, d^7 فيمكن الرجوع فيها إلى المراجع بدلاً عن حفظها بالذاكرة.

الجدول رقم (١٣، ٣). المصطلحات الناتجة من الأنظمة الإلكترونية d^n .

النظام	المصطلح
d^1, d^9	2D
d^2, d^8	$^3F, ^3P, ^1G, ^1D, ^1S$
d^3, d^7	$^4F, ^4P, ^2H, ^2G, ^2F, ^2D(2), ^2P$
d^4, d^6	$^5D, ^3H, ^3G, ^3F(2), ^3D, ^3P(2), ^1I, ^1G(2), ^1F, ^1D(2), ^1S(2)$
d^5	$^6S, ^4G, ^4F, ^4D, ^4P, ^2I, ^2H, ^2G(2), ^2F(2), ^2D(3), ^2P, ^2S$

ملاحظة: الأعداد بين الأقواس تعود إلى عدد المرات الذي يظهر فيها المصطلح.

يمكن استنتاج مصطلح الاستقرار الناتج عن كل نظام من أنظمة d^n لأن مصطلح الاستقرار له أكبر قيمة لـ S فنكتب التعداد بعد الأخذ بعين الاعتبار خمسة مدارات متكافئة بالطاقة من d في الأيون الحر فتعدد مصطلحات الاستقرار من d^1 إلى d^9 هي:

$$M_L = 2, 3, 4, 5, 6, 5, 4, 3, 2$$

$$M_L = (L, L-1, \dots, 0, \dots, -L)$$

التي تكافئ أقصى عدد للبرم الفردي الذي يخضع لقاعدة بولي للاستبعاد. يمكننا إجراء هذه العملية كما هو مبين في الجدول، وتعطي جميع الأنظمة الرمزين D ، F باستثناء d^5 وكذلك تعطي الحدود الناتجة عن النظام d^n . إذ تسهل لدرجة كبيرة التعامل مع المعلومات الطيفية المغناطيسية.

(ب) طاقات المستويات فوق مستوى الاستقرار

يمكن الفصل في الطاقة بين المستويات بالاعتماد على معاملي رাকা B و C فإذا عددنا إلكترونات d فقط فإن فروق الطاقة بين حالات لها تعدد برم مختلف تحسب من المجموع الكلي لتعدد B و C . وفروق الطاقة بين الحالات التي لها برم واحد تعود للمعامل B فقط مثال ذلك d^3 لأيون V^{2+} :

$$15B = {}^4F - {}^4P = \text{فارق الطاقة بين الحالتين.}$$

$$3C + 4B = {}^4F - {}^2G = \text{فارق الطاقة بين الحالتين.}$$

إن النسبة $\frac{C}{B}$ لأيونات السلسلة الانتقالية الأولى هي 4 وقيمة $B = 1000 \text{ سم}^{-1}$ تقريبا، ويمكن إيجاد هذه المعاملات عمليا من الطيف الإلكتروني.

(٦، ٥، ٣) قوانين الاختيار Selection Rules

إن شدة الامتصاص الإلكتروني لأيون $[Ti(H_2O)_6]^{3+}$ العائد إلى الانتقال $d-d$ هو أقل بكثير من شدة امتصاص نقل الشحنة الواقع في منطقة الأشعة فوق البنفسجية، والسبب هو أن الانتقال $d-d$ محظور نسبة إلى قوانين اختبار ميكانيكا الكم لامتصاص الضوء وتنص هذه القوانين على ما يأتي:

(١، ٦، ٥، ٣) الانتقالات المحظورة برما Spin forbidden

هي الانتقالات التي يحصل فيها تغير في عدد البرم للإلكترون المنفرد ولكي يعطي الانتقال امتصاصا ضوئيا يجب أن تكون $\Delta S = 0$ = الصفر وكل انتقال تكون فيه $\Delta S \neq 0$ = الصفر يعتبر محظورا برما.

(٢, ٣, ٥, ٦) الانتقالات المحظورة مداريا Orbitally forbidden (قاعدة لابورت)

جميع الانتقالات المتضمنة إعادة توزيع الإلكترونات في غلاف فرعي هي انتقالات محظورة. فالانتقال $d \rightarrow d$ محظور، وكذلك الانتقال $p \rightarrow p$ إلا أن الانتقال $s \rightarrow p$ و $p \rightarrow d$ غير محظور، ويجب أن تتضمن الانتقالات إلكترونات واحدا فقط. ولكي يكون الانتقال مسموحا به حسب قاعدة لابورت يجب أن يكون:

$$\Delta L = \pm 1$$

والانتقال من النوع $g \rightarrow g, u \rightarrow u$ محظور أيضا.

فإذا طبقت قوانين الاختيار هذه بدقة فلن نلاحظ طيف المجال الليكاندي وألوان أيونات العنصر الانتقالي. ففي حالة d^5 مثل Mn^{2+} تكون شدة الامتصاص واللون ضعيفا جدا.

(٦, ٣) ثبات الأيونات المعقدة في المحلول المائي

(١, ٦, ٣) الأيونات المتميهة (المهدرته)

بوصف ذلك مبدأ أساسيا فإن أيونات الفلزات الذائبة في الماء تكون قد تعقدت (تراكبت) - يعني أنها كونت أيونات متميهة. إن عملية تكوين ما نسميه بالمعقدات هي في الحقيقة إزاحة مجموعة معينة من المرتبطات (وهذا ما يحدث باعتبارها جزيئات الماء) بمجموعة أخرى. لذلك فإنه من المنطق أن نبدأ الحديث عن تكوين الأيونات المعقدة وثباتها في المحلول المائي بالأيونات المتميهة ذاتها.

ومن حلقات (العمليات الحلقية) الديناميكا الحرارية فإن التغيير في الإنشالي (المحتوى الحراري) الناتج عن دفع الأيونات الغازية للفلز في الماء يمكن تقديرها والنتيجة وجدت في المدى $(2 \times 10^2 - 4 \times 10^3)$ كيلوجول/مول. ويوضح جدول (٣, ١٤) ذلك.

الجدول رقم (١٤، ٣). الصغر في إنشالي المهدرته * لبعض الأيونات (كيلو جول/مول)

١٨٠٧-	Cd ²⁺	١٥٧٧-	Ca ²⁺	١٠٩١-	H ⁺
١٨٢٤-	Hg ²⁺	١٤٤٣-	Sr ²⁺	٥١٩-	Li ⁺
١٥٥٢-	Sn ²⁺	١٣٠٥-	Ba ²⁺	٤٠٦-	Na ⁺
١٤٨١-	Pb ²⁺	١٩٠٤-	Cr ²⁺	٣٢٢-	K ⁺
٤٦٦٥-	Al ³⁺	١٨٤١-	Mn ²⁺	٢٩٣-	Rb ⁺
٤٤٣٠-	Fe ³⁺	١٩٤٦-	Fe ²⁺	٢٦٤-	Cs ⁺
٥١٥-	F	١٩٩٦-	Co ²⁺	٤٧٣-	Ag ⁺
٣٨١-	Cl	٢١٠٥-	Ni ²⁺	٣٢٦-	Tl ⁺
٣٤٧-	Br	٢١٠٠-	Cu ²⁺	٢٤٩٤-	Be ²⁺
٣٠٥-	I	٢٠٤٦-	Zn ²⁺	١٩٢١-	Mg ²⁺

ومن الأهمية عند تفهم سلوك أيونات الفلزات في المحلول المائي أن نعرف كم عدد جزيئات الماء التي ترتبط بكل من هذه الأيونات بروابط مباشرة بين المعدن والأكسجين (M-O). ويمكن وضعها بطريقة أخرى إذا اعتبرنا أن الأيون على صورة معقد متميهة $[M(H_2O)_x]^{m+}$ ، والذي يكون حينئذ أكثر ذوباناً. لذلك فإننا نود أن نعرف رقم التناسق (x) وكذا الطريقة التي تترتب بها جزيئات الماء (x) حول أيون الفلز.

إن القياسات التقليدية المتعددة الأنواع مثل الحركة الانسيابية للأيونات وأنصاف الأقطار الظاهرية المهدرته (التميهة) وأنتروبيا المهدرته إلخ، قد فشلت في إعطاء تفاصيل تلك المعلومات، وذلك لأنها لم تتمكن من التمييز بين جزيئات الماء المرتبطة مباشرة بالفلز والعدد x من جزيئات الماء الموجودة في غلاف التناسق الداخلي وكذا الجزيئات الإضافية المرتبطة بواسطة روابط هيدروجينية أقل قوة بجزيئات الماء الموجودة في غلاف التناسق الداخلي.

وهناك طرق عديدة للإجابة عن هذا التساؤل وهي معتمدة أساساً على الفيزياء الحديثة والتقدم النظري في هذا المجال. وسنورد هنا عدداً قليلاً من الأمثلة التوضيحية.

بالنسبة لأيونات الفلزات الانتقالية فإن الخواص الطيفية وبدرجة أقل الخواص المغناطيسية تعتمد على التكوين والتماثل للمجموعات المحيطة بها.

ومن الأمثلة العرضية وليست الأساسية، أن أيون الكوبلت الثنائي Co^{II} يمكنه تكوين معقدات لها شكل هرم رباعي الأوجه، وكذا ثماني الأوجه. لذلك يمكننا افتراض أن الأيون المتميه إما أن يكون في الصورة $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ بتماثل هرمي ثماني الأوجه أو الصورة $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ بتماثل هرمي رباعي الأوجه.

ولقد وجد أن الطيف والمغناطيسية لأيون Co^{II} في المحاليل المائية (الوردية اللون) لأملاحه مع أنيونات غير تناسقية مثل فوق الكلورات (ClO_4^-) والنترات (NO_3^-) تشابه تماما الخواص المناظرة لأيون Co^{II} المتناسق على شكل هرم ثماني الأوجه عامة، والتي تتفق حقيقة مع مثيلاتها لأيون Co^{II} في الأملاح المتميهه مثل $\text{Co}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ أو $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ حيث تم من دراسات الأشعة السينية التعرف على وجود الأيونات $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ ذات الشكل الهرمي ثماني الأوجه.

واستكمالاً لذلك فإن من الحقائق المعروفة أن الخواص الطيفية والمغناطيسية لعديد من معقدات Co^{II} ذات الشكل الهرمي رباعي الأوجه مثل $[\text{CoCl}_4]^{2-}$ و $[\text{CoBr}_4]^{2-}$ و $[\text{Co}(\text{NCS})_4]^{2-}$ و $[\text{Py}_2\text{CoCl}_2]$ والتي لها الألوان الأخضر الداكن أو الأزرق أو الأرجواني تختلف تماماً عن الخواص المناظرة لأيون Co^{II} في المحلول المائي. لذلك فإن المحاليل المائية - حتى لأيون Co^{II} غير المتناسق تحتوي أساساً على الأيونات $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ ذات الشكل الهرمي ثماني الأوجه والتي بالطبع تمهت مرة أخرى. ويمكن استنتاج خصائص مماثلة لعديد من الأيونات الأخرى للعناصر الانتقالية.

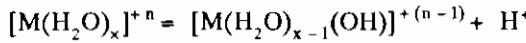
وبالنسبة لأيونات الموجبة الثنائية والثلاثية للسلسلة الأولى للعناصر الانتقالية فقد أصبح من المؤكد أن الأيونات المتميهه تكون في صورة $[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+ \text{ or } 3+}$ ذات الشكل الهرمي ثماني الأوجه. هذا على الرغم من أن الأيونات المتميهه لـ Cu^{II} ، Mn^{III} و Cr^{III} يوجد بها تشوهات محددة للشكل الهرمي الثماني الأوجه بسبب تأثير يان - تيلر

(Jahn-Teller effect). ونظراً لعدم تأكد المعلومات عن الأيونات المتميهة للسلاسل الانتقالية الثانية والثالثة. فإن هناك احتمال أن العديد من هذه الأيونات تتناسق (ترتبط تناسقياً) على شكل هرمي ثماني الأوجه، ولكن يمكن أن يحدث ترابط بأعداد تناسقية أكبر من ٥.

وبالنسبة للأيونات التي لا تمتلىء جزئياً في طبقات المدار d، فإن هناك نقصاً في الأدلة لهذا النوع، حيث إن هذه الأيونات لا تملك خواص طيفية أو مغناطيسية مرتبطة بطريقة واضحة بطبيعة الأغلفة التناسقية بها. لذلك فإننا لسنا متأكدين من حالة التمييه لعدد كبير من هذه الأيونات، على الرغم من أن طريقة الرنين النووي المغناطيسي وطرق التحليل الأخرى قد أتت الآن ببعض هذه المعلومات.

ومن الملاحظ أنه حتى عند تأكد وجود الأيون المتميه المعروف تماماً فإن هناك فروقاً واضحة في متوسط طول الزمن الذي تستغرقه جزيئات الماء في غلاف التناسق (وهو ما يسمى بمتوسط زمن الإقامة). وبالنسبة لأيونات Cr^{III} و Rh^{III} فإن هذا الزمن طويل لدرجة أن محلول $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ في الماء العادي عند خلطه بالماء الغني بنظير الأكسجين (O^{18}) يتطلب ساعات عديدة لإتمام الاتزان بين الماء الغني بالتنظير وبين ماء التناسق. ومن قياسات عدد جزيئات الماء في محاليل Cr^{III} و Rh^{III} ثبت عدم تبادلها مع الماء الغني بنظير الأكسجين، حيث تبين أن أرقام التناسق لهذه الأيونات مع الماء هي ٦. وهذه الحالات تعتبر حالات خاصة، حيث إن معظم الأيونات المهدرتة (التميهة) تعتبر معقدات قابلة للإحلال ويحدث اتزان مشابه أيضاً بسرعة يسمح بالنوع نفسه من القياس وللأيونات المهدرتة صفة حمضية بصورة أو بأخرى، وهذا يعني أنها تتفكك حسب

المعادلة:



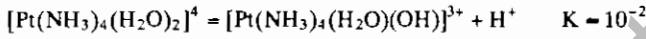
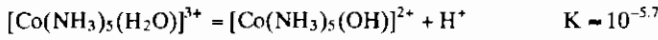
و ثابت التفكك:

$$K_a = \frac{[\text{H}^+][[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_{x-1}(\text{OH})]^{+(n-1)}]}{[[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_x]^{+n}]}$$

وهناك تفاوت (تباين) كبير في حمضيتها، كما يتضح من قيم K_a التالية:

M in $[M(H_2O)_6]^{n+}$	K_a
Al ^{III}	1.12×10^{-5}
Cr ^{III}	1.26×10^{-4}
Fe ^{III}	6.3×10^{-3}

وتشكك جزيئات الماء المتناسقة مع المعقدات الأخرى بالطريقة نفسها، وعلى سبيل المثال:



(٢، ٦، ٣) تكوين المعقدات خطوة - خطوة (التكوين المرحلي للمعقدات)

إن الاستقرار (الثبات) الديناميكي الحراري للقطع الجزيئية يعتبر مقياساً لدرجة تكونها من (أو تحولها إلى) قطع جزيئية أخرى تحت ظروف محددة عندما يصل النظام إلى حالة الاتزان. ويرجع الثبات الحركي للقطع الجزيئية إلى السرعة التي تتحول بها مؤدية إلى حدوث الاتزان. إذا تكونت معقدات أحادية الأنوية ذائبة في محلول يحتوي على أيونات الفلز M ومرتبطات أحادية L، فيمكن وصف النظام في حالة الاتزان بالمعادلات وثوابت الاتزان التالية:



وهكذا حتى نصل للمرحلة النهائية الآتية:



وسوف يكون لدينا عدد N من حالات الاتزان. حيث N تمثل أقصى قيمة لرقم التناسق لأيون الفلز M مع المرتبطة L . وفي الحقيقة فإن N تتغير من مرتبطة إلى أخرى. فمثلاً يكون Al^{3+} المعقدات $[AlCl_4]^-$ & $[AlF_6]^{3-}$ ويكون Co^{2+} المعقدات $[Co(NH_3)_6]^{2+}$ و $[CoCl_4]^{2-}$ وتمثل أعلى المعقدات من المرتبطات الموضحة $N = 6$. وهناك طريقة أخرى للتعبير عن علاقات الاتزان كما يلي:

$$M + L = ML, \quad \beta_1 = \frac{[ML]}{[M][L]}$$

$$M + 2L = ML_2, \quad \beta_2 = \frac{[ML_2]}{[M][L]^2}$$

$$M + 3L = ML_3, \quad \beta_3 = \frac{[ML_3]}{[M][L]^3}$$

وهكذا:

$$M + NL = ML_N, \quad \beta_N = \frac{[ML_N]}{[M][L]^N}$$

وحيث إن هناك إمكانية فقط لعدد N من حالات الاتزان المستقلة في هذا النظام. لذلك يتضح أن قيم K_i وقيم β_i لا بد وأن توجد علاقة بينهما والعلاقة في الحقيقة تعتبر واضحة. فإذا اعتبرنا على سبيل المثال التعبير β_3 ، وبضرب كل من البسط والمقام بـ $[ML][ML_2]$ مع التعديل البسيط:

$$\beta_3 = \frac{[ML_3][ML][ML_2]}{[M][L]^3 [ML][ML_2]}$$

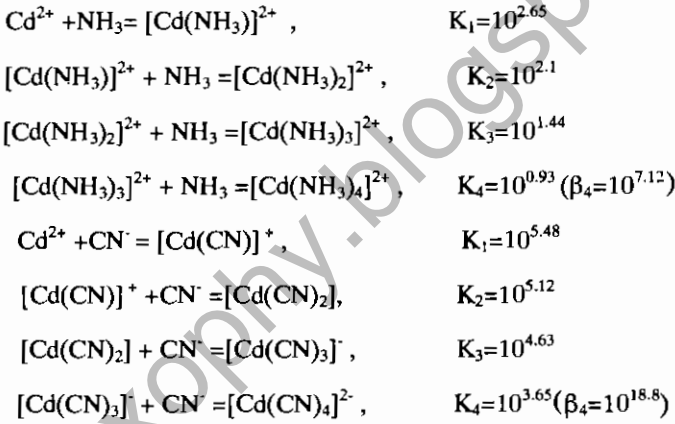
$$= \frac{[ML][ML_2][ML_3]}{[M][L][ML][L][ML_2][L]}$$

وليس من الصعب إدراك أن هذا النوع من العلاقات يعتبر عام، يعني:

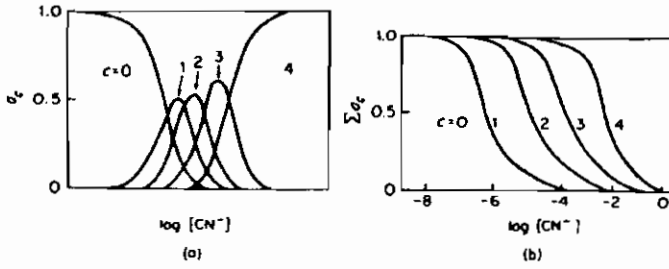
$$\beta_K = K_1 K_2 K_3 \dots K_K = \prod_{i=1}^{i=K} K_i$$

وتسمى قيم k_i ثوابت التكوين المرحلي (أو ثوابت الاستقرار المرحلي) وقيم β_i تسمى ثوابت التكوين الكلية (أو ثوابت الاستقرار الكلية)، وكل نوع له بساطته الخاصة في حالات محددة.

وفي كل الاتزان السابقة كتبنا أيون الفلز بدون تحديد شحنته أو درجة الذوبان. ومن الواضح أن الاستبعاد الأول ليس له أهمية، حيث يمكن التعبير عن الاتزان كما سبق مهما كانت الشحنة، كما أن استبعاد جزيئات الماء تم للسهولة بدون ضرر. باستثناء حالات قليلة فإن هناك تناقضا بطيئاً في قيم k_i في أي نظام. ويمكن توضيح ذلك من نتائج نظام $Cd^{II} - NH_3$ حيث تكون المرتبطات غير مشحونة، ونظام $Cd^{II} - CN^-$ حيث تكون المرتبطات مشحونة:



وبوصف ذلك مبدأ، فإنه عند إضافة المرتبطة إلى محلول أيون الفلز يتكون أولاً ML بسرعة أكثر من أي معقد آخر في السلسلة. وباستمرار إضافة المرتبطة يزداد بسرعة درجة تركيز ML_2 بينما تنخفض درجة تركيز ML ، وحينئذ يصبح ML_3 هو السائد، حيث يصبح ML و ML_2 غير ذي أهمية، وهكذا حتى يتكون المعقد الأعلى ML_n مع قرب الاستبعاد التام لجميع المعقدات الأخرى عند درجات تركيز عالية جداً للمرتبطة. وتمثل هذه العلاقات كما هو مبين بالمخططات المبينة في الشكل رقم (٤٩، ٣).



الشكل (٤٩، ٣). العلاقة بين نسب المعقدات $[Cd(CN)_c]^{(2-c)+}$ المختلفة وبين درجة تركيز المرتبطة.

$$\alpha_c = [Cd(CN)_c] / \text{total Cd} \quad \sum \alpha_c = \sum_{c=0}^{c=4} [Cd(CN)_c]$$

إن التناقص المستمر لقيم K_i بزيادة في عدد المرتبطات هو المتوقع، نظراً لوجود تغيرات طفيفة في طاقات الرابطة بين الفلز والمرتبطة (الروابط M-L). وهذه هي الحالة العادية، فمثلاً في نظام $Ni^{2+}NH_3$ الذي نتحدث عنه، فإن قيم الاثالي للتفاعلات المتتابعة $[Ni(NH_3)_{i-1}] + NH_3 = [Ni(NH_3)_i]$ تقع جميعها في المدى ١٦,٧-١٨ كيلو جول/مول.

وهناك أسباب عديدة للتناقص المستمر في قيم K_i بزيادة عدد المرتبطات:

١ - عوامل إحصائية.

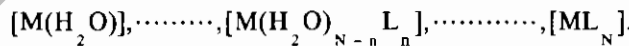
٢ - زيادة الإعاقة الفراغية بزيادة عدد المرتبطات عندما تكون أكبر حجماً من

جزئيات الماء المستبدلة.

٣ - عوامل كولومية (كهربية) وتظهر بشكل كبير في المعقدات المحتوية على

مرتبطات مشحونة. ويمكن معالجة العوامل الإحصائية بالطريقة الآتية: نفترض (كما

هو مؤكد في حالة Ni^{2+}) أن عدد التناقص يظل كما هو خلال السلسلة:



القطع الجزئية $[M(H_2O)_{N-n}L_n]$ لها المواقع n التي يتم فقدان المرتبطة منها، بينما

القطع الجزئية $[M(H_2O)_{N-n+1}L_{n-1}]$ لها المواقع $(N-n+1)$ التي عندها يتم اكتساب المرتبطة.

وبالتالي فإن الاحتمالية النسبية عند المرور من $[M(H_2O)_{N-n}L_n]$ إلى $[M(H_2O)_{N-n+1}L_{n+1}]$

يتناسب مع $(N-n)/(n+1)$. وبذلك فإنه اعتماداً على هذه الاعتبارات الإحصائية وجد أن:

$$K_{n+1}/K_n = \frac{(N-n)}{n+1} \cdot \frac{N-n+1}{n} = \frac{n(N-n)}{(n+1)(N-n+1)}$$

في النظام $Ni^{2+} - NH_3$ حيث تكون $(N=6)$ نجد المقارنة بين النسب العملية للثوابت المتتالية وبين النسب المحسوبة من العلاقات السابقة، كما هو مبين بالجدول رقم (٣، ١٥). النسب العملية أقل من النسب المتوقعة إحصائياً مما يدل على أن هناك عوامل أخرى لها أهمية

الجدول رقم (٣، ١٥). مقارنة بين القيم العملية والإحصائية لثوابت التكوين لمعقدات $Ni^{2+} \cdot NH_3$.

إحصائية	عملية
K_2/K_1	0.28
K_3/K_2	0.31
K_4/K_3	0.29
K_5/K_4	0.36
K_6/K_5	0.2

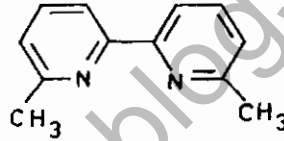
وهناك حالات تكون فيها النسب العملية للثوابت غير ثابتة أو تتغير، بدلاً من كبر إحدى هذه الثوابت أو صغرها. وهناك أسباب عديدة لهذا:

- ١ - التغير المفاجئ في عدد التناسق والتهجين عند خطوة ما في تكوين المعقد.
- ٢ - تأثيرات فراغية خاصة والتي تعمل فقط عند خطوة محددة من التناسق.
- ٣ - تغير مفاجئ في التركيب الإلكتروني لأيون الفلز عند خطوة محددة من تكوين المعقد. كل من هذه العوامل سوف توضح الآن.

قيم k_3/k_2 تكون منخفضة في المعقدات الهالوجينية للزئبق (II)، القطع الجزئية HgX_2 تكون خطية بينما القطع الجزئية $[HgX_4]^{2-}$ تكون على شكل هرم رباعي الأوجه. ويفترض حدوث التغير من حالة التهجين sp إلى حالة التهجين sp_2 عند الانتقال من $[HgX_2]$ إلى $[HgX_3]$.

قيم K_3/K_2 تكون منخفضة في معقدات الإيثيلين ثنائي الأمين مع Zn^{II} ويعتقد أن هذا يرجع إلى التغير من حالة التهجين sp^3 إلى حالة التهجين sp^3d^2 إذا ما فرضنا أن $[Zn(en)_2]^{2+}$ هرمي رباعي الأوجه. بالنسبة لنظام Ag^+-NH_3 تكون $K_2 > K_1$ يثبت أنه خطي، وأن حالة التهجين sp يحتمل التوصل إليها مع $[Ag(NH_3)_2]^+$ بينما لا تحدث مع $[Ag(NH_3)(H_2O)_3]^+$.

بالنسبة للمركب ٦,٦ - ثنائي ميثيل - ٢,٢ - ثنائي البيريدين شكل رقم (٣, ٥٠) نجد أن عددا كبيرا من أيونات الفلزات التي تُكوّن معقدات مع ثلاثة جزيئات من ٢,٢ - ثنائي البيريدين يمكنها فقط تكوين المعقدات الثنائية $[Mbipy_2]$ أو الأحادية، أو في بعض الأحوال لا تتكون معقدات على الإطلاق نظرا للإعاقة الفراغية بين مجموعات الميثيل والمرتبطة الأخرى المتصلة بالأيون.



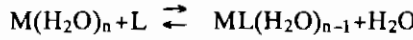
شكل (٣, ٥٠). التركيب الجزيئي لثنائي ميثيل ثنائي البيريدين.

في سلاسل المعقدات للحديد Fe^{II} مع ١,١ - فينانثرولين (وأیضا مع ٢,٢ - ثنائي البيريدين) تكون K_3 أكبر من K_2 . وهذا يعزى إلى أن المعقد الثلاثي يكون عديم المغناطيسية (يعني أن أيون الحديدوز له الحالة المغزلية المنخفضة t_{2g}^6)، بينما في المعقدات الأحادية أو الثنائية - كما هو الحال في الأيونات المهذرة - يكون هناك أربعة إلكترونات مفردة. وهذا التغير من $(e_g)^2(t_{2g})^4$ إلى $(t_{2g})^6$ يسبب تغيراً كبيراً في الاثنائي عند إضافة المرتبطة الثالثة، نظراً لأن الإلكترونات e_g تكون مضادة للرابطة.

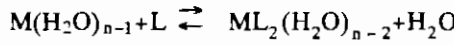
(٣, ٦, ٣) ثبات المعقدات الكيميائية

يتم قياس ثبات المعقدات الكيميائية من خلال مقارنتها مع بعض المركبات الثابتة. وبما أن معظم طرق التحليل الكيفي تُجرى في وسط مائي عند تكوين العقد،

فإن المرتبطة تحل محل الماء بارتباطها بأيون الفلز. وعلى وجه التبسيط نأخذ الحالة عندما يكون L أحادي المخلب، ونجاهلنا الشحنة. إذن العملية يمكن توضيحها بالتابع للمرحلة التي لها ثابت اتزان K كما يلي:

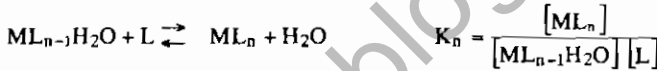


$$K_1 = \frac{[ML(H_2O)_{n-1}]}{[M(H_2O)_n][L]}$$

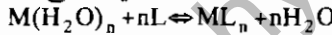


$$K_2 = \frac{[ML_2(H_2O)_{n-2}]}{[ML(H_2O)_{n-1}][L]}$$

وهكذا إلى أن نصل إلى المرحلة النهائية:



ويمكن جمع المعادلات السابقة إلى أن نصل إلى التفاعل الكلي لجميع المراحل:



$$B_n = \frac{[ML_n]}{[M(H_2O)_n][L]^n}$$

استبدال الماء يهمل بالإجماع إذ أن تركيزه يفترض أنه ثابت.

الثابت النهائي (أو ثابت الاتزان) B_n يمكن توضيحه على أنه ثابت الاتزان

الكلي لجميع المراحل:

$$B_n = K_1 \times K_2 \times \dots \times K_n$$

هذه الثوابت عبارة عن ثوابت ثيرموديناميكية والتي تعبر عن النظام عندما يصل إلى حالة الاتزان. ولا بد أن يوضح الفرق بينه وبين الثوابت الحرارية الأخرى. عدد من

المعلومات جمعت ومن خلالها استنتج عدد من القوانين النهائية التي تهتم بالعوامل التي تحدد ثبات مثل هذه المعقدات كما يلي :

(١, ٣, ٦, ٣) أيون المعدن وشحنته

يكون المعقد أكثر ثباتا في حالة الأكسدة الثلاثية للمعدن أكثر من حالات الأكسدة الأخرى. وثبات معقدات الأيونات الثنائية لعناصر الدورة الانتقالية الأولى بغض النظر عن نوع المرتبطة كما في الترتيب التالي : $Zn^{II} > Cu^{II} < Ni^{II} < Co^{II} < Fe^{II} < Mn^{II}$ والتي تعتبر عكس أنصاف أقطار أيوناتها الموجبة. هذه الملاحظات تعطي فكرة بأن المعادن في حالة الأكسدة الثنائية والثلاثية تكون الرابطة الكيميائية على درجة عالية من الخصائص الإلكترونية ستاتيكية.

(٢, ٣, ٦, ٣) العلاقة بين المعدن والذرة المانحة

تصنف المعادن علي نوعين :

(أ) نوع a وهي عبارة عن أيونات المعادن المستقبلية للإلكترونات (أو الأحماض الصلبة hard acids) وتعطي معقدات ثابتة مع المرتبطات المحتوية على ذرات مانحة من النوع (N,O,F) وتحتوي عناصر المجموعة IA, IIA وعناصر اللانثانيدات والأكتينيدات وعناصر الدورة الأولى من العناصر الانتقالية (من VB ← IIIIB).

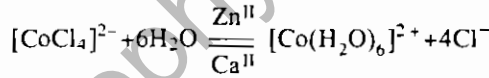
(ب) نوع b (أو الأحماض اللينة Soft acids) وتعطي معقدات ثابتة مع المرتبطات التي ذراتها المانحة ذرات أثقل من مجموعات N , O , F⁻ وتضم العناصر Ir , Pt, Au, Hg , Ag, Pd, Rh ، بينما تعتبر العناصر الانتقالية المتبقية خطا فاصلا ، الجدول رقم (٣, ١٦).

الجدول (١٦، ٣). تصنيف الذرات القابلة في حالة أكسدها المعروفة.

		1 H		2 He													
3 Li	4 Be											5 B	6 C	7 N	8 O	9 F	10 Ne
11 Na	12 Mg											13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar
19 K	20 Ca	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr
37 Rb	38 Sr	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I	54 Xe
55 Cs	56 Ba	57 La	72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg	81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po	85 At	86 Rn
87 Fr	88 Ra	89 Ac	104 Unq	105 Unp	106 Unh	107 Uns											
58 Ce	59 Pr	60 Nd	61 Pm	62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb	71 Lu				
90 Th	91 Pa	92 U	93 Np	94 Pu	95 Am	96 Cm	97 Bk	98 Cf	99 Es	100 Fm	101 Md	102 No	103 Lr				

□ Class a □ Class b □ Borderline

ويمكن توضيح الاختلاف بين النوع a من عناصر المجموعة IIA والخط الفاصل من عناصر المجموعة IIB بالمعادلة التالية :



أزرق قرنفلي

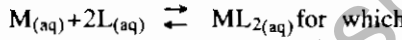
حيث إنه عند إضافة Ca^{II} فإنه يعمل على تسير التفاعل إلى الجهة اليسرى بارتباطه المتميز بجزيئي الماء (H_2O) بينما الأيون Zn^{II} يفضل الارتباط بـ Cl^- ، ويعمل على دفع التفاعل إلى الجهة اليمنى. ويبدو أن العملية كما افترضت بواسطة اهرلند وآخرين سنة ١٩٥٨م كما يلي :

إن نوع a المستقبلات الإلكترونية أكثر العناصر إيجابية والتي تعتمد إلى تشكيل معظم معقداتها الثابتة مع المرتبطات التي تفصل روابط إلكتروستاتيكية. لذلك فإن ثبات معقداتها مع أيونات الهالوجين تتناقص بهذا الترتيب $\text{F}^- > \text{Cl}^- > \text{Br}^- > \text{I}^-$.

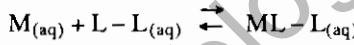
النوع b من المستقبلات أقل إيجابية وتملك مدارات d ممتلئة وتكون معظم معقداتها الثابتة مع المرتبطات التي لديها زوج من الإلكترونات والتي تملك كذلك مدارات π فارغة جاهزة لكي تقبل بعض إلكترونات المدارات d للمعدن، وبالتالي سوف يكون ثبات معقداتها عكس نوع المستقبلات من النوع a. إذن فإن ثبات معقداتها مع أيونات الهالوجينات تتناقص بهذا الترتيب $F^- < Cl^- < Br^- < I^-$.

نوع المرتبطات

بمقارنة ثبات المعقدات المتكونة بروابط مختلفة. وإحدى المؤثرات المهمة هي المرتبطات المخليبية فإذا كانت المرتبطة L أحادية المخلب والمرتبطة L-L ثنائية المخلب ولتبسيط ذلك يمكن مقارنة الحالتين التاليتين كما يلي :



$$B_L = \frac{[ML_2]}{[M][L]^2}$$



$$B_{L-L} = \frac{[ML-L]}{[M][L-L]}$$

ويتم جمعهما بالطريقة التالية :



$$K = \frac{[ML-L][L]^2}{[ML_2][L-L]} = \frac{B_{L-L}}{B_L}$$

وقد أوضحنا التجارب أنه إذا كانت الذرة المانحة في المرتبطة L هي الذرات المانحة نفسها في المرتبطة L-L، وأن المرتبطة L-L سوف ترتبط على شكل مرتبطة مخليبية فإن المرتبطة L-L سوف تزيح المرتبطة L والتفاعل يسير إلى الجهة اليمنى وهذا الثبات يعرف بالتأثير المخليبي (Chelate effect). وهذا الاستبدال من أهم الأنظمة في الكيمياء الحيوية وكذلك في الكيمياء التحليلية. هذا المؤثر يكون في الغالب بوضوح $B_{L-L} > B_L$ أو $K > 1$ ومن قياسات ثابت الاستقرار β عند درجات حرارة مختلفة يمكن حساب ΔG° بالتعويض في العلاقة التالية :

$$\Delta G^{\circ} = -RT \ln B$$

كما يمكننا حساب كل من ΔH° و ΔS° بالتعويض عن قيمة ΔG° في العلاقة التالي:

$$\Delta G^{\circ} = \Delta H^{\circ} - T\Delta S^{\circ}$$

دراسة مقارنة العناصر الانتقالية

- الفصل الرابع: مجموعة السكندريوم (Sc, Y, La)
- الفصل الخامس: مجموعة التيتانيوم (Ti, Zr, Hf)
- الفصل السادس: مجموعة الفناديوم (V, Nb, Ta)
- الفصل السابع: مجموعة الكروم (Cr, Mo, W)
- الفصل الثامن: مجموعة المنجنيز (Mn, Tc, Re)
- الفصل التاسع: مجموعة الحديد ومعادن البلاتين:
- الفصل العاشر: مجموعة النحاس والفضة والذهب (Cu, Ag, Au)
- الفصل الحادي عشر: مجموعة الخارصين والكاديوم والزنك (Zn, Cd, Hg)

www.exophy.blogspot.com

المجموعة IIIB

مجموعة السكنديوم والليثيوم واللانثانوم والأكتينيوم

(١, ٤) مقدمة

في سنة ١٧٩٤م بينما كان قادلين يفحص منجماً حديث الاكتشاف في بكاري قرب استوكهولم وجد ما اعتقد أنه أكسيد حديد والذي أسماه العالم إكبرج فيما بعد فلز الايتريا (١٧٩٧م). لقد كان هذا الفلز في الواقع خليطاً من عدد من أكاسيد المعادن التي استخلص منها العالم مرساندر في سنة ١٨٤٣م معدن الليثيوم. كما تم استخلاص اللانثانوم كيميائياً من الهاليدات، وكذلك السكنديوم ولكن بكمية قليلة جداً وبالتالي تأخر إنتاجه إلى سنة ١٨٧٩م عندما استخلصه العالم فاس من أكسيد جديد أسماه سكانديا. وبعد ذلك أتى العالم كلت وحضر منه كمية كبيرة بعد دراسة صفاته وخواصه المشابهة مع تلك التي تنبأ بها مندليف. وفي سنة ١٩٣٧م تم تحضير معدن السكنديوم بواسطة التحليل الكهربائي لمصهور ملح الكلوريد.

أما الأكتينيوم فقد وجد في منجم لليورانوم من قبل العالم ديرين سنة ١٨٩٩م الذي يعتبر النظر المتعادل للأكتينيوم ^{227}Ac والذي يشع جسيمات بيتا (β^-) وله عمر نصفي يساوي ٢١,٧٧ سنة، وكذلك أشعة جاما المكثفة التي جعلت من الصعب دراسته.

(٤, ٢) المعادن وفرقها وتوزيعها في الأرض

يوجد الأكتينيوم طبيعياً بكميات قليلة مع خامات اليورانيوم. أما المعادن الأخرى فتعتبر نادرة ويعتقد أنها توجد بالنسب التالية $Sc = ٢٥, ٣١ = Y, La = ٣٥$ جزءاً من المليون في الصخور الموجودة بالأرض. وتكمن مشكلتها في استخلاصها من العناصر الأرضية النادرة الأخرى وهذه المصاحبة للأكاسيد الأيونية (Oxoanions) مثل الفوسفات والسليكات وبكمية أقل في الكربونات.

ينتشر السكندنيوم بكميات قليلة في بعض المناجم على شكل $Sc_2Si_2O_7$ وهو موجود في النرويج، وبما أن السكندنيوم ليست له أهمية تجارية كبيرة فإن الحصول عليه ليس بذي بال إلا أن هناك كمية كافية من Sc_2O_3 التي يمكن الحصول عليها أثناء استخلاص اليورانيوم كنتاج ثانوي.

يوجد كل من الليثيريوم واللانثانيوم مع عناصر اللانثانيدات، حيث يوجد الليثيريوم في مناجم اللانثانيدات الثقيلة على شكل أكسينوتيم (xenotime) و $(M^{III}PO_4)$ وفي منجم الجادولينيت (gadolinite) على شكل $(M_2^{III}M_3^{II}Si_2O_{10})$ حيث $M^{II} = Fe, Be$. أما عنصر اللانثانيوم (La) فيوجد مع مجموعة السيريوم الخفيفة ويوجد في خام مونازيت $M^{III}PO_4$ وبستناسيت $M^{III}CO_3F$.

(٤, ٣) استخدامات المعادن

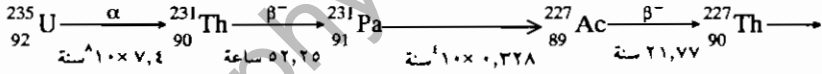
نظراً لقلّة أهمية السكندنيوم التكنولوجية فإن كمية قليلة منه يتم إنتاجها من خامات اليورانيوم والتي تحتوي على $0,٠٢\%$ من Sc_2O_3 . كما نحصل على الليثيريوم واللانثانيوم من مناجم اللانثانيدات وطريقة استخلاصها تعتمد على الفلز المستخدم، حيث يتم طحن وتهضيم الفلز باستخدام حمض هيدروكلوريك أو حمض الكبريتيك أو الصودا الكاوية (Caustic Soda) لاستخلاص أملاح هذه المعادن.

لقد كان هدف استخلاص هذه المعادن قديماً هو التنقية والتصفية فقط إلا أن بروز أهميتها النووية أدت إلى إنتاجها بكميات كبيرة خاصة في أمريكا. وبذلك تطورت

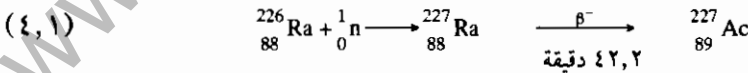
طريقة فصلها فأصبحت تتم بواسطة المبادلات الأيونية وتكوين المعقدات ثم استخلاصها بواسطة المذيبات العضوية. وقد استطاعت هذه الطريقة أن تحل محل الطريقة القديمة للاستخلاص. يتم تحضير هذه المعادن باختزال ثلاثي الفلوريد (MF_3) بواسطة معدن الكالسيوم.

لقد كان لعنصر الليثيوم في السنوات الأخيرة أهمية كبيرة في حقل الإلكترونيات حيث إنه الأساس للفسفور المستخدم في ظهور اللون الأحمر على شاشات التلفزيون. كما أن الليثيوم جرانيت ($Y_3Fe_5O_{12}$) يستخدم في صناعة الميكرويف في الرادارات. أما المركب $Y_3Al_5O_{12}$ فيستخدم بديلاً للماس الكارتيير المشهور. كما أن لليثيوم استخدامات في المفاعلات النووية الحديثة والذي لا يزال يحتاج إلى تطوير. أما أكسيد اللانثانوم فإنه يستخدم لإنتاج الزجاج ذي الجودة العالية المستخدم في المتاجر.

وقد اقترح استخدام بعض الأكاسيد الخليطة لهذه المعادن كطريقة رخيصة بديلة للبلاتين المستخدم عاملاً مساعداً في مراقبة التلوث الناجم عن عوادم السيارات. ينتج الأكتينيوم من التحلل الإشعاعي الطبيعي لعنصر الـ ^{235}U كما في المعادلة التالية:



إلا أن الطن الواحد من اليورانيوم الطبيعي يحتوي فقط على ٠,٢ مليجرام من الأكتينيوم (Ac). كما أنه يمكن إنتاجه في المفاعلات الذرية بواسطة قذف عنصر الراديوم (^{226}Ra) بواسطة النيوترونات:



ففي كلتا الحالتين تستخدم طريقة التبادل الأيوني أو الاستخلاص بواسطة المذيبات بغية الحصول على بضع مليجرامات قليلة من هذا المعدن.

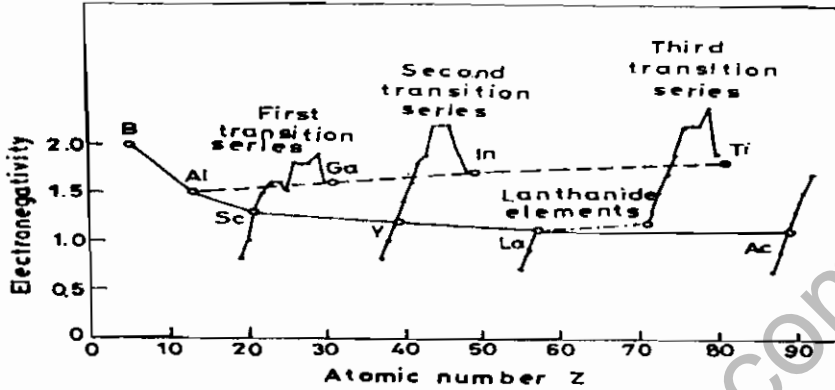
(٤, ٤) خواص المعادن

تم تلخيص خواص عناصر المجموعة IIIB في جدول (٤, ١)، حيث يوجد لكل من هذه العناصر عدد ذري فردي وكذلك عدد من النظائر المستقرة. وعناصر هذه المجموعة كلها عبارة عن معادن بيضاء لينة. ولكونها تلي مباشرة الفلزات القلوية الأرضية ذات الكهربائية الموجبة الكبيرة وتسبق العناصر الانتقالية فإن كلا من هذه العناصر أقل في الكهربائية الموجبة من المعدن الذي يسبقه في المجموعة IIA، ولكنها أكثر في الكهربائية الموجبة من العنصر الانتقالي الذي يليه. بينما تزداد الكهربائية الموجبة لهذه العناصر مع زيادة الحجم. أما الاتجاه المعاكس في السالية الكهربائية فقد تم توضيحه في شكل (٤, ١).

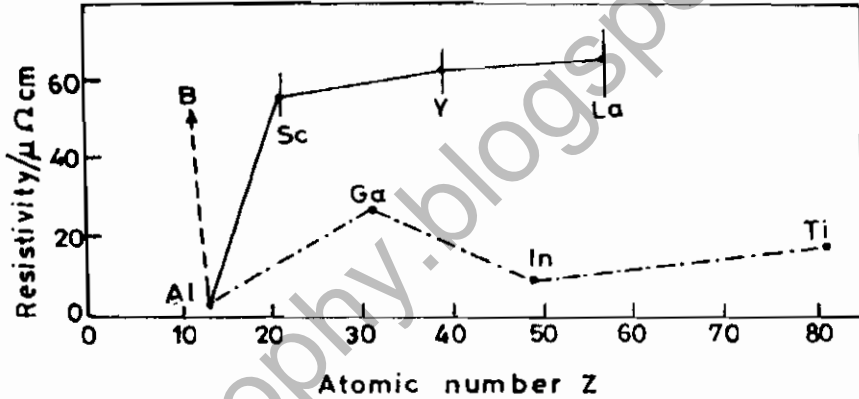
الجدول رقم (٤, ١). بعض خواص عناصر مجموعة IIIB.

الحواص	Sc	Y	La	Ac
العدد الذري	٢١	٣٩	٥٧	٨٩
عدد النظائر المعروفة	١	١	٢	(٢)
الوزن الذري	٤٤,٩٥٥٩	٨٨,٩٠٥٩	١٣٨,٠٩٥٥	٢٢٧,٢٧٠
البنية الإلكترونية	[Ar] 3d ^٤ 4s ^٢	[Kr] 4d ^٥ 5s ^٢	[Xe] 5d ^١ 6s ^٢	[Rn] 6d ^١ 7s ^٢
السالية الكهربائية	١,٣	١,٢	١,١	١,١
نصف قطر الذرة	١٦٢	١٨٠	١٨٧	-
نصف قطر الأيون	٧٤ر٥	٩٠,٠	١٠٣,٢	١١٢
$E^\circ (M^{3+} + 3e = Me) / v$	٢,٧٧٠-	٢,٣٧٢-	٢,٢٢٥-	٢,٦-
درجة الانصهار م° MP/C°	١٥٣٩	١٥٣٠	٩٢٠	٨١٧
درجة الغليان م° BP/C°	٢٧٤٨	٣٢٦٤	٣٤٢٠	٢٤٧٠
$\Delta H_{fw} / KJ mol^{-1}$	١٥,٧٧	١١,٥	٨,٥	١٠,٥
$\Delta H_{vap} / KJ mol^{-1}$	٣٣٢,٧١	٣٦٧	٤٠٢	٢٩٣
ΔH_f (أحادي الذرة) KJ mol ^{-١}	٣٧٦ (±٢٠)	٤٢٥ (±٨)	٤٢٣ (±٦)	-
g/cm ^٣ (م°٢٠) الكثافة	٣,٠	٤,٥	٦,٧	١٠,٠
المقاومة الكهربائية في درجة ٢٠ م	٥٠-٦١	٥٧-٧٠	٥٧-٨٠	-

بالميكرو أوم/سم



الشكل رقم (١، ٤). السالية الكهربائية لعناصر المجموعة IIIB.



الشكل رقم (٢، ٤). المقاومة الكهربائية لعناصر المجموعة IIIB.

تحدث هناك اختلافات في خواص الذرات عندما تنتقل من ذرات البورون والألومنيوم في المجموعة IIIA إلى مجموعة IIIB إلا إن وجود إلكترونات d في كل الذرات لهذه المجموعة بالمقارنة مع الإلكترونات p في ذرات البورون والألومنيوم في مجموعة IIIA يبدو أثرها في بعض خواص هذه العناصر، مثل درجات الانصهار والغليان وكذلك المحتوى الحراري (الإنتالبية) المتعلقة بهذه الانتقالات كلها إذ تُبدي

زيادة متقطعة عندما تنتقل من ذرة الألومنيوم (Al) إلى ذرة Sc أكثر منها إلى ذرة الجاليوم (Ga) وهذا يوضح أن إلكترونات d ذات ظاهرة تماسكية أكثر من إلكترونات p. وهذا ناتج عن الإلكترونات التي تكوّن روابط متمركزة مع المعدن، فعناصر مجموعة السكندنيوم La, Y, Sc تمتاز إذن بصيغة رص سداسي محكم (hcp) معدني مثالي وتكون مقاومتها الكهربائية أكثر من عناصر المجموعة IIIA.

(٤, ٥) تفاعلات مجموعة السكندنيوم الكيميائية

يزيد النشاط الكيميائي لهذه المعادن في المجموعة IIIB من الأعلى إلى الأسفل. حيث يفقد عنصر اللانثانوم لمعانه في الهواء بسرعة ويكون الليثيريوم أقل نشاطاً، وذلك بسبب تكوّن طبقة من الأكسيد تقي المعدن من الأكسدة اللاحقة، كما أن كل هذه المعادن تحترق لتعطي أكاسيد ذات صيغة M_2O_3 . كما أنها تتفاعل مع الهاليدات في درجة حرارة الغرفة ومع اللافلزات بالتسخين وكذلك تعمل على اختزال الماء وينطلق غاز الهيدروجين H_2 .

تذوب هذه المعادن في الأحماض المخففة والأحماض المركزة لتعطي أملاحاً سهلة الذوبان بينما في الأحماض الضعيفة مثل HF , H_3PO_4 , $H_2C_2O_4$ تعطي أملاحاً قليلة إما ذائبة أو غير ذائبة. تعتمد كيمياء هذه العناصر على حالة الأكسدة +3 وذلك ناتج عن فقد ثلاثة إلكترونات وإعطاء الأيون M^{3+} المائي الذي نتعرف عليه بسهولة. يعتبر كل عنصر من هذه المجموعة بداية لسلسلة من العناصر الانتقالية، وهي تشبه غالباً العناصر الانتقالية في خواصها الكيميائية.

إن عناصر المجموعة IIIB ذات حالات أكسدة عديدة وقادرة على إعطاء معقدات مع مرتبطات عديدة. أما الاختلاف الحاصل في الخواص الكيميائية لهذه المجموعة فتعود إلى الاختلاف في حجم الأيونات M^{III} الثلاثية التكافؤ. ويعتبر عنصر السكندنيوم أخف عناصر هذه المجموعة وأصغرهما حجماً ويعطي معقدات أكثر ثباتاً في

محاليلها المائية وتكون متميئة وأكاسيدها ذات صفة حامضية. أما خواص الأكتينيوم واللانثانيوم فإنها تشبه خواص مجموعة الكالسيوم.

(٦, ٤) مركبات السكندريوم و الليثيريوم واللانثانيوم والأكتينيوم

(١, ٦, ٤) الأكاسيد

تأخذ أكاسيد هذه العناصر الصيغة M_2O_3 وتكون صلبة بيضاء، ويمكن تحضيرها بتفاعل المعدن مع الأكسجين. حيث إن أكسيد السكندريوم Sc_2O_3 أقل قاعدية من الأكاسيد المشابهة الأخرى فهو يشبه أكسيد الألومنيوم Al_2O_3 . يتكون عند إضافة قاعدة إلى محلول أيون السكندريوم Sc^{3+} الأكسيد المائي التالي $Sc_2O_3 \cdot nH_2O$.

تملك ذرات هذه العناصر عدد تناسقياً سداسياً في المركبات (Y_2O_3, Sc_2O_3) بينما يملك أيون اللانثانيوم الثلاثي La^{III} الأكبر حجماً العدد التناسقي السداسي في درجات الحرارة العالية فقط، إلا أن المعقدات التي تحوي ٧ مرتببات تكون عادة أكثر استقراراً.

(٢, ٦, ٤) الهيدروكسيدات

يتم تحضير هيدروكسيدات هذه المعادن ذات الصيغة $M(OH)_3$ بإضافة هيدروكسيدات قلوية إلى محلول مائي لأملح المعادن تلك، حيث يمكن فصلها على شكل راسب. أما هيدروكسيدات معدن السكندريوم فيمكن إذابتها في محلول مركز من NaOH فنحصل على أيونات معقدة سالبة الشحنة كـ $[Sc(OH)_6]^{3-}$. أما هيدروكسيدات الليثيريوم واللانثانيوم فإنها تمتص غاز ثاني أكسيد الكربون لتعطي أملاح الكربونات $M_2(CO_3)_3$. يتم الحصول على أملاح أيون M^{III} المضاد للمجال (دايا مجتئيك) بإذابة أكاسيد هذه المعادن أو هيدروكسيداتهما في الحمض المناسب، كما أن هيدروكسيدات هذه العناصر تتبلمر (تتضاعف) في المحلول المائي.

(٣, ٦, ٤) الهاليدات

تذوب هالوجينات معادن مجموعة السكندريوم (IIIB) في الماء عدا الفلوريدات. لذلك تستخدم الفلوريدات في الاختبار الوصفي النوعي لهذه العناصر. فمثلاً عند مفاعلة الأيون Sc^{III} مع زيادة من F^- نحصل على المركب ScF_3 الذي يمكن إذابته بالماء فنحصل على المعقد الأيون $[ScF_6]^{3-}$ ذي الصيغة $M_3[ScF_6]$ حيث $M = K, Na, NH_4$. ويمكن تحضير الهاليدات اللامائية بالتفاعل المباشر بين المعدن والهاليدات بدلاً من تسخين الهاليدات المائية.

(٤, ٦, ٤) الهيدريدات

تتفاعل هذه المعادن مع الهيدروجين لتعطي المركبات ذات الصيغة MH_2 الجيدة التوصيل. وفي حالة هيدريد السكندريوم (ScH_2) يمكن أن يمتص كمية أكبر من الهيدروجين فتقل خاصية توصيله حتى تصبح شبيهة بفلزات القلويات الأرضية، كما يمكن أن نحصل على الهيدريد (MH_3) الأكثر ثباتاً.

(٥, ٦, ٤) الأوكسالات

يتم تحضير أوكسالات عناصر هذه المجموعة بإضافة أوكسالات المعادن القلوية إلى المحلول المائي لأملاح الأيون M^{III} ويلاحظ أن أوكسالات السكندريوم تذوب بسهولة بالماء وتكون الأيون المعقد $[Sc(C_2O_4)_2]^-$. أما أوكسالات الليثيوم فتذوب بدرجة محدودة بينما تعتبر أوكسالات اللانثانيوم شحيحة الذوبان في الماء.

(٦, ٦, ٤) معقداتها

يوجد العديد من معقدات عناصر مجموعة السكندريوم مثل الأيون المعقد $[ScF_6]^{3-}$ الذي أشرنا إليه فيما تقدم وكذلك أيونات معقدة أخرى مثل

$[Sc(bipy)_2(NCS)_2]^+$ ، $[Sc(bipy)_2Cl_2]^+$ و $[Sc(DMSO)_6]^{3+}$ ، والستي تم تحضيرها. (تشير DMSO إلى ثنائي مثيل سلفو أكسيد Me_2SO). يملك معدن السكندنيوم في هذه المعقدات تناسقاً سداسياً إلا أن مقارنة عناصر مجموعة السكندنيوم بالمعادن الانتقالية الأخرى تظهر أن روابطها تكون أضعف في معقداتها.

وعموماً فإن اللانثانيوم يكون أقل قدرة من السكندنيوم على تكوين روابط قوية في معقداته وهذا بدوره ينعكس على ثابت الاستقرار إذا قورن بثوابت استقرار معقدات ١: ١ لمعادن أخرى وكذلك الـ EDTA كما يوضحه الجدول رقم (٢، ٤).

إن العناصر الثلاثة (La, Y, Sc) تُكون مع الأستيل أسيتون (acac) معقدات معروفة، فنجد في حالة السكندنيوم تكون مركبات لا مائة لها الصيغة $[Sc(acac)_3]$ تأخذ شكلاً فراغياً ذا ثمانية وجوه (Octahedron). أما مع الليثيريوم فنحصل على المركب المائي $[Y(acac)_3 \cdot H_2O]$ يكون فيه الليثيريوم سباعي التناسق، وكذلك المركب $[Y(acac)_3(H_2O)_2]$ الذي يكون فيه الليثيريوم ثماني التناسق.

الجدول رقم (٢، ٤). مقارنة بعض ثوابت الاستقرار لمعقدات الأيونات الثلاثية لهذه العناصر مع EDTA.

أيون المعدن	Co ^{III}	Fe ^{III}	La ^{III}	Y ^{III}	Sc ^{III}
LogK	٣٦	٢٥,٥	١٥,٥	١٨,١	٢٣,١

ويمكن لمركبات السكندنيوم أن تتسامى دون أن تتفكك بينما تتفكك مركبات الليثيريوم واللانثانيوم عند درجة 500°C.

أهم الذرات المانحة التي ترتبط مع ذرات هذه المعادن هي ذرة الأكسجين خصوصاً في المرتبطات العديدة السن. وبالانتقال من أعلى مجموعة السكندنيوم إلى أسفلها تزداد الخاصية الأيونية في معقداتها فيصبح عدد التناسق الأعلى من ستة هو السائد. ويعتبر المركبان $[Y(NCS)_6]^{3-}$ ، $[La(NCS)_6]^{3-}$ من بين العديد من المعقدات التي تملك العدد التناسقي ٦ لكل من Y، La. كما يعتبر عدد التناسق العالي شائعاً في العديد

من المركبات الثنائية العنصر كما في المركبات من النوع LaX_3 (حيث $F=X$, Cl). وفي المركبات من النوع $M(OH)_3$ حيث $(La, Y)=M$.

يظهر غالباً عدد التاسق ٨ في عنصر اللانثانيوم La وكذلك الليثيريوم Y . إذ تكون هذه العناصر معقدات مع المرتبطات التي تحوي ذرة أكسجين كذرة مانحة مثل NO_3^- , SO_4^{2-} . ففي حالة المركب $La_2(SO_4)_3 \cdot 9H_2O$ نجد نوعين من أيونات La^{III} أحدهما ترتبط بـ ١٢ ذرة أكسجين في الأيونات SO_4^{2-} بينما الأيون الآخر يرتبط بـ ٦ جزيئات ماء وثلاثة أيونات أكسجين في الأيونات SO_4^{2-} .

يتخذ المركب $[La(bipyO_2)_4]ClO_4$ شكل المكعب، حيث يشير $bipyO_2$ إلى ٢ و ٢ ثنائي البيريدين ثنائي الأكسيد.

(٤, ٦, ٧) المركبات العضوية المعدنية

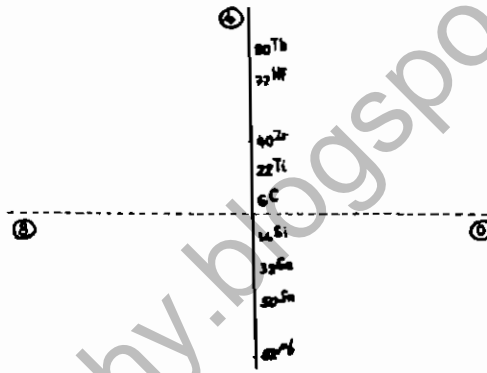
بالنظر إلى التركيبة الإلكترونية لذرات هذه المعادن فليس غريباً أن تكون الرابطة π قليلة الأهمية في الارتباط الكيميائي لهذه المعادن. وهذا هو السبب في قلة عدد المركبات العضوية المعدنية لهذه المعادن. ومن أهم هذه المركبات التي تم دراستها هي مركبات سيكلوبنتادين من النوع $M(C_5H_5)_3$ التي تم تحضيرها من تفاعل MCl_3 اللامائي مع NaC_5H_5 في THF (تشير THF إلى رباعي هيدروفيوران).

تفصل هذه المركبات على شكل بلورات صلبة ثابتة في الهواء الجاف حتى الدرجة ٤٠٠ مئوية إلا أنها تتأثر بالرطوبة. كذلك أمكن تحضير المركبات من النوع $M(C_9H_7)_3$. وبمفاعلة مركبات الكلوريد للمعادن اللامائية مع $LiPh$ نحصل على مركبات حلقيه متبلرة (متضاعفة) غير ثابتة في الهواء وفي بخار الماء ذات صيغة MPh_3 حيث $(Y, Sc) = M$.

لقد تم تحضير المركبات الأحادية النواة والتي تأخذ الشكل MR_3 للسكانديوم Sc والليثيريوم Y والتي تكون فيها مجموعة الألكايل R كبيرة من النوع $Me_3SiCH_2^-$ و $Me_3CCH_2^-$.

المجموعة IVB مجموعة التيتانيوم

(٥, ١) مقدمة عامة عن المجموعة والخواص الذرية
تقع عناصر هذه المجموعة على الخط الرابع للترتيب الدوري كما في الشكل رقم (٥, ١).



الشكل رقم (٥, ١). الخط الرابع للترتيب الدوري.

ويوضح الجدول رقم (٥, ١) البنية الإلكترونية لعناصر هذه المجموعة.

الجدول رقم (٥, ١). البنية الإلكترونية ونصف القطر الذري لعناصر المجموعة IVB.

العنصر وعدده الذري	نصف القطر الذري بالأنجستروم A	البنية الإلكترونية
٢٢ Ti	°A ١,٤٧	٢//٢-٦-٢//٦-٢//٢
٤٠ Zr	°A ١,٦٠	٢//٢-٦-٢//١٠-٦-٢//٦-٢//٢
٧٢ Hf	°A ١,٥٨	٢//٢-٦-٢//١٤-١٠-٦-٢//١٠-٦-٢//٦-٢//٢

لمجموعة العناصر الانتقالية -IVB- (التيتانيوم والزركونيوم والهافنيوم) البنية الإلكترونية الخارجية $d^2 n s^2 (n-1)$. وتختلف هذه العناصر عن المجموعة التي سبقتها -IIIB- بقابليتها لتكوين مركبات يكون فيها العنصر الانتقالي رباعي التكافؤ الاتحادية إضافة إلى التكافؤات الأدنى. كما نلاحظ تشابه خواص عناصر هذه المجموعة مع عناصر المجموعة الخامسة. نلاحظ من الجدول (٥، ٢) خواص ذرات هذه المجموعة.

الجدول رقم (٢، ٥). خواص ذرات المجموعة IVB.

الخواص	Ti	Zr	Hf
العدد الذري	٢٢	٤٠	٧٢
البنية الإلكترونية	$3d^2 4s^2$	$4d^2 5s^2$	$5d^2 6s^2$
نصف قطر الرابطة التساهمية بالأنجستروم (°A)	١,٣٦	١,٤٨	-
نصف القطر الذري بالأنجستروم (°A)	١,٤٧	١,٦٠	١,٥٨
نصف قطر الأيون M^{2+} (°A)	٠,٦٨	٠,٨٠	٠,٨١
طاقة تأين الإلكترون الأول (e.v)	٦,٨٣	٦,٩٥	٥,٥
طاقة تأين الإلكترون الثاني (e.v)	١٣,٦٣	١٣,٩٧	١٤,٨
طاقة تأين الإلكترون الثالث (e.v)	٢٨,١٤	٢٤,٠٠	-
طاقة تأين الإلكترون الرابع (e.v)	٤٣,٢٤	٣٣,٨٠	-
الجهد القياسي بالفولت E_0 للزوج MO^{2+}/M	- ٠,٩٥	- ١,٥٣	- ١,٦٨
الكتلة الحجمية (جرام/سم ^٣) للكثافة	٤,٥٠	٦,٥٣	١٣,٠٧
الحجم الذري	١٠,٦٤	١٤,٠٠	١٣,٧٠
درجة حرارة الانصهار المثوية (م°)	١٧٢٥ م°	١٨٦٠ م°	٢٢٠٠ م°
درجة حرارة الغليان المثوية (م°)	٣٢٦٠ م°	٤٧٥٠ م°	-

تتقارب أطوال أنصاف الأقطار الذرية وأنصاف الأقطار الأيونية لمعدني الهافنيوم والزركونيوم بالرغم من اختلاف العدد الذري الكبير لهما - وهذا ناتج عن ظاهرة التقلص اللانثاندي المرافق لامتلاء الطبقة 4f (تمتلئ في معدن اللوتسيوم Lu

وهو المعدن الذي يسبق معدن الهافنيوم مباشرة). تعتبر طاقة تأين الإلكترون الأول M^{1+} ضئيلة نسبياً مقارنة مع طاقة تأين الإلكترونات الثاني والثالث والرابع. كما لا نرى أثراً للأيون M^{4+} الصغير الحجم في المحاليل المائية بل يكون على شكل أيون موجب يحوي ذرة أكسجين MO^{2+} وحوله مرتبطات مكوناً بذلك معقدات خاصة. تشكل عناصر المجموعة - IVB - معادن حقيقية ذات شبكة بلورية سداسية مترابطة لها أنصاف أقطار وحجوم متقاربة جداً وبالأخص معدني الزركونيوم (Zr) والهافنيوم (Hf). في حين تبلغ الكتلة الذرية لمعدن الهافنيوم ١٧٨,٤٩ وهي الكتلة الذرية تقريباً لمعدن الزركونيوم ٩١,٢٢. كذلك فإن كثافة الهافنيوم ضعف كثافة الزركونيوم تقريباً. أما معدن التيتانيوم Ti فتكون كثافته ضئيلة جداً ليس فقط بالنسبة للزركونيوم بل لجميع العناصر التي تسلي التيتانيوم في سلسلة العناصر الانتقالية الأولى في جدول التصنيف الدوري.

تعتبر عناصر المجموعة -IVB- من العناصر الانتقالية النموذجية فهي ذات درجات انصهار وغليان مرتفعة وهي من المعادن المختزلة القوية وذات تفاعلات بطيئة في درجات الحرارة العادية كما أنها مقاومة للتآكل في الهواء.

(٢, ٥) معدن التيتانيوم Ti

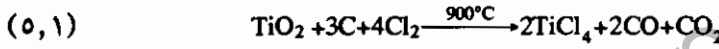
(١, ٢, ٥) وجود التيتانيوم

يشكل معدن التيتانيوم ٠,٦% من القشرة الأرضية فهو من العناصر المهمة والمنتشرة بشكل واسع، إلا أن مركبات هذا المعدن لا تتركز في مكان معين بل تختلط بالصخور السيليسية بنسب ضعيفة وتكون هذه المركبات متنوعة أهمها الإيلمنييت ($FeTiO_3$) والروتيل (TiO_2).

(٢, ٢, ٥) تعدين التيتانيوم

يعتبر معدن التيتانيوم من المعادن المهمة المستخدمة في صناعة الطائرات الحديثة لما يتمتع به من كثافة منخفضة وقساوة عالية ومقاومة ضد التآكل. إلا أن طريقة تنقيته

صعبة للغاية فاخترال أكسيد التيتانيوم (TiO_2) بواسطة الكربون غير مرضي لأنه يعطي معدن التيتانيوم ومركبات كربونية مرافقة ثابتة جداً إضافة إلى سهولة اتحاد التيتانيوم مرة أخرى مع الأكسجين بدرجات الحرارة العالية. لذلك يُلجأ في الصناعة - للحصول على معدن التيتانيوم الصافي - إلى طريقة الاختزال الحراري لرابع كلوريد التيتانيوم ($TiCl_4$) باستخدام معدن ما كمعدن المغنسيوم (Mg). وبهذه الطريقة يتم إلى إمرار تيار من غاز الكلور على الإيلمنيت ($FeTiO_3$) أو الروتيل (TiO_2) المسخن مع الكربون بدرجة $900^\circ C$ فيتشكل بخار رابع كلوريد التيتانيوم ($TiCl_4$) الذي يتحول إلى سائل عند درجة حرارة $136^\circ C$ ، يقطر السائل تقطيراً مجزئاً للحصول على $TiCl_4$ النقي.



يختزل بخار رابع كلوريد التيتانيوم تحت الضغط الجوي بواسطة المعدن Mg المنصهر بدرجة حرارة $800^\circ C$ من الأرجون إلى معدن التيتانيوم كما هو موضح في المعادلة:



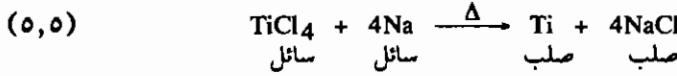
يستخلص كلوريد المغنسيوم ($MgCl_2$) المنصهر والمتبقي من وسط التفاعل عندما تبلغ نسبة معدن المغنسيوم (Mg) المستهلك 76% تحاشياً لتفاعل ثانوي لاحق قد يحصل كما في المعادلتين:



يتم هذا الاستخلاص بتبريد وسط التفاعل وسحق الكتلة الصلبة المتشكلة ميكانيكياً ثم غسل مسحوق الكتلة الصلبة بمحضر مخفف. يفصل معدن المغنسيوم (Mg) وكلوريد المغنسيوم ($MgCl_2$) عن معدن التيتانيوم من وسط التفاعل بعد ذلك بالتقطير تحت ضغط منخفض.

هناك طريقة أخرى للحصول على معدن التيتانيوم وهي اختزال رابع كلوريد

التيتانيوم ($TiCl_4$) كما في المعادلة بالصوديوم المنصهر:



لتحويل جميع معدن الصوديوم إلى ملح كلوريد الصوديوم (NaCl) وبقاء كمية قليلة من رابع كلوريد التيتانيوم بوسط التفاعل ، نطرد مصهور NaCl. باستخدام غاز الأرجون تحت ضغط مرتفع ثم نبرد وسط التفاعل فنحصل على كتلة نستخرجها من إناء التفاعل ميكانيكياً ثم نعالجها بمحلول مخفف من HNO₃ ٢٪ لتتخلص من شوائبها. نصهر كتلة التيتانيوم الناتجة في بوتقة من النحاس باستخدام قوس كهربائي بجو من الأرجون ثم نبردها بتيار من الماء.

كما يمكن الحصول على معدن التيتانيوم بطريقة اليود إذ نحصل على TiI₄ الذي نفككه على سلك مسخن فنحصل على معدن التيتانيوم:



يتميز معدن التيتانيوم بصفة غير عادية تتمثل باشتعاله ذاتياً في جو من الأكسجين بدرجة الحرارة العادية وتحت ٢٥ ضغط جوي ، حيث تحترق قطعة التيتانيوم كلية نتيجة تغلغل أكسيد التيتانيوم المنصهر المتكون على سطح القطعة إلى داخل معدن التيتانيوم تاركاً سطحاً جديداً من المعدن ليتفاعل مع الأكسجين. نشاهد الشيء نفسه مع معدن الزركونيوم. أما المعادن Mg, Al, Nb, Ta فلا تبدي مثل هذه الظاهرة ، لأن أكاسيدها لا تنصهر ولا تتغلغل داخل المعدن.

يمتاز معدن التيتانيوم بخواص ميكانيكية مشابهة للفلوذاذ إلا أنه صعب التصنيع كما يمتاز بالامتصاص السهل لغازي النيتروجين والأكسجين مما يجعله قاسياً جداً ، وسريع الكسر. إن مقاومة معدن التيتانيوم الميكانيكية وخفته ومقاومته للتآكل وعامل تمدده الحراري الضئيل يجعله واسع الاستعمال في صناعة الطائرات السريعة وفي الأغراض العسكرية أكثر بكثير من استخدامه في البحوث العلمية والصناعة الكيميائية.

(٥, ٣) مركبات التيتانيوم

لمعدن التيتانيوم الكثير من المركبات ذات درجات أكسدة مختلفة تتراوح من ٢ + و٤+ وسوف نأتي على ذكرها بالتسلسل.

(٥, ٣, ١) مركبات التيتانيوم الثنائية Ti^{2+}

يمكن الحصول على هذه المركبات من تأثير العوامل المختزلة القوية على مركبات التيتانيوم الرباعية Ti^{4+} .

(٥, ٣, ١, ١) كلوريد التيتانيوم الثنائي $TiCl_2$

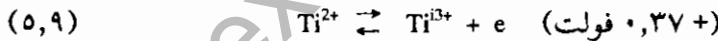
نحصل على $TiCl_2$ من اختزال $TiCl_4$ بواسطة مملغم الصوديوم كما في المعادلة:

(٥, ٣, ١, ٢) أكسيد التيتانيوم الثنائي TiO

نحصل عليه من تأثير معدن التيتانيوم على أكسيد التيتانيوم الرباعي كما في المعادلة:



تعتبر مركبات التيتانيوم الثنائية من المركبات الأيونية وهي قليلة الثبات ومختزلة قوية إذ يبلغ جهد الأكسدة والاختزال لها +٠,٣٧ فولت كما في المعادلة:



وبما أن هذه المركبات مختزلة قوية فإن كلوريد التيتانيوم الثنائي $TiCl_2$ يختزل الماء عند ذوبانه فيه ويعطي كلوريد التيتانيوم الثلاثي $TiCl_3$.

(٥, ٣, ٢) مركبات التيتانيوم الثلاثية Ti^{3+}

نحصل على هذه المركبات من الاختزال الخفيف لمركبات التيتانيوم الرباعية Ti^{4+} وهي مركبات مختزلة أيضا سرعان ما تعود إلى درجة الأكسدة الرباعية.

(١, ٢, ٣, ٥) كلوريد التيتانيوم الثلاثي اللامائي $TiCl_3$

نحصل عليه من تأثير غاز الهيدروجين على كلوريد التيتانيوم الرباعي $TiCl_4$ اللامائي. وهو مركب صلب ذو لون بنفسجي يتفكك بدرجة $٧٠٠^\circ C$ إلى $TiCl_2$ و $TiCl_3$. كما أن اختزال مركبات التيتانيوم الرباعية Ti^{4+} بواسطة معدن الخارصين Zn بمحلول من حمض هيدروكلوريك HCl يعطي محلول كلوريد التيتانيوم الثلاثي $TiCl_3$ الذي يتبلور لكلوريد تيتانيوم مائي ذي تركيب: $TiCl_3 \cdot 6H_2O$ أو $[Ti(H_2O)_6]Cl_3$.

(٢, ٢, ٣, ٥) فلوريد التيتانيوم الثلاثي TiF_3

هو مركب بارامغناطيسي ذو عزم مغناطيسي $\mu_B = ١,٧٥$ بسبب وجود إلكترون حر.

(٣, ٢, ٣, ٥) كبريتات التيتانيوم الثلاثية $Ti_2(SO_4)_3$

نحصل عليها من اختزال مركبات التيتانيوم الرباعية كهربائياً. لونها بنفسجي وهي من المركبات المختزلة ذات طاقة أكسدة واختزال يبلغ $+٠,٠٤$ فولت ($+٠,٠٤$ فولت):



(٣, ٣, ٥) مركبات التيتانيوم الرباعية Ti^{4+}

(١, ٣, ٣, ٥) الهالوجينات

نحصل على فلوريد التيتانيوم الرباعي TiF_4 من تفاعل كلوريد التيتانيوم الرباعي مع حمض هيدروفلوريك كما في المعادلة:



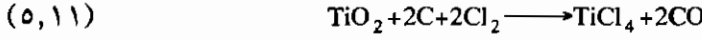
إلا أن رابع فلوريد التيتانيوم سرعان ما يعطي معقدات في المحلول على شكل

فلوروتيتانات $M_2[TiF_6]$ و $M[TiF_6]$.

M = تشير إلى معدن أحادي أو ثنائي التكافؤ.

(٥, ٣, ٣, ٢) كلوريد التيتانيوم الرباعي $TiCl_4$

نحصل عليه من تفاعل الكربون وغاز الكلور مع أكسيد التيتانيوم الرباعي (TiO_2) أو من تأثير غاز الكلور على كربيد التيتانيوم (TiC) :



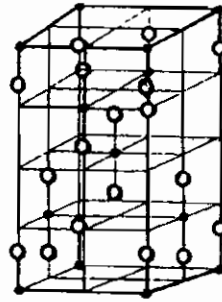
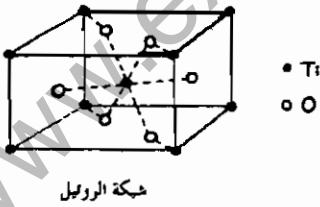
وفي وسط شديد الحموضة من حمض هيدروكلوريك (HCl) يتشكل $H_2[TiCl_6]$ الذي يتمياً بتخفيف المحلول إلى: $H_2[TiCl_{6-n}(OH)_n]$.

(٥, ٣, ٣, ٣) كبريتات التيتانيوم الرباعية $Ti(SO_4)_2$

يوجد نوع واحد حر من كبريتات التيتانيوم الرباعية $[Ti(SO_4)_2]$ سرعان ما تتحول بعد فترة إلى كبريتات التيتانيل $[TiO(SO_4)]$. أما إذا أردنا جعلها كبريتات رباعية ثابتة فيجب علينا إدخالها في معقد الصوديوم ك: $Na_2[Ti(SO_4)_3]$.

(٥, ٣, ٣, ٤) أكسيد التيتانيوم الرباعي (TiO_2)

لأكسيد التيتانيوم الرباعي ثلاثة أشكال طبيعية هي: الروتيل وتبلور بالفئة الرباعية والأاناتاس وتبلور بالفئة الرباعية المستقيمة والبروكيت وتبلور بالفئة المعينية المستقيمة، إلا أن الشكل الشائع لهذا الأكسيد هو الروتيل كما في الشكل رقم (٥, ٢).



الشكل رقم (٥, ٢). الأشكال البلورية للأاناتاس والروتيل.

(٥, ٣, ٣, ٥) تحضير الأكسيد TiO_2

يحضر أكسيد التيتانيوم الرباعي TiO_2 في الصناعة من خام الإيلمنيت ($FeTiO_3$) الطبيعي حيث يجفف الفلز ويطحن ثم يضاف له حمض الكبريتيك المركز (H_2SO_4) بدرجة حرارة $60^\circ C$ لتأكسد ذرات الحديد الثنائي إلى كبريتات حديد ثلاثية $[Fe_2(SO_4)_3]$ وكبريتات تيتانيوم رباعية $[Ti(SO_4)_2]$ أو كبريتات تيتانيل $(TiO)(SO_4)$.
ينفصل المحلول الحاصل داخل أنبوبة فصل إلى طورين غير ممتزجين. يسخن السائل داخل أنبوبة الفصل بغية اختزال كبريتات الحديد الثلاثية إلى كبريتات الحديد الثنائية وكبريتات التيتانيوم الرباعية إلى كبريتات تيتانيوم ثلاثية $[Ti_2(SO_4)_3]$. وبالتبريد ترسب كبريتات الحديد الثنائية $(FeSO_4 \cdot 7H_2O)$ نفصلها بجهاز الطرد المركزي. نرفع درجة حرارة المحلول المتبقي لدرجة $90^\circ C$ بعد تخفيفه فيتميه المحلول ويرسب أكسيد التيتانيوم الرباعي (TiO_2) المائي. يغسل الراسب عدة مرات ثم يحرق من أجل:

١ - تخليص الراسب من جزيئات الماء.

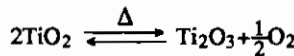
٢ - الحصول على الشكل البلوري المراد لأكسيد التيتانيوم الرباعي (TiO_2) ويتم هذا بتغيير درجة حرارة الحرق.

يستخدم الأكسيد TiO_2 في الدهانات الخارجية المختلفة إذا كان من نوع روتيل ويستخدم الأكسيد TiO_2 من نوع الأناتاس في الدهانات الداخلية. يعتبر أكسيد التيتانيوم بجميع أنواعه البلورية المادة الأولية المفضلة للحصول على كلوريد التيتانيوم الرباعي $TiCl_4$.

(٥, ٣, ٣, ٦) خواص أكسيد التيتانيوم الرباعي TiO_2

ينصهر أكسيد التيتانيوم (TiO_2) عند درجة حرارة $1800^\circ C$ ويتفكك جزئياً عند الدرجات العالية من الحرارة تفككا عكسياً إلى:

(٥, ١٢)



لا يذوب TiO_2 اللامائي بالأحماض وإنما يتأثر بحمض الكبريتيك المركز وكذلك يتأثر بكبريتات الأملاح المنصهرة مشكلاً معها كبريتات تيتانيوم رباعية $[Ti(SO_4)_2]$ أو كبريتات التيتانيل $[(TiO)(SO_4)]$.

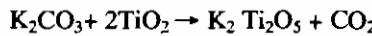
(٥, ٣, ٣, ٧) التيتانات

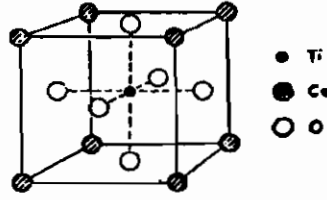
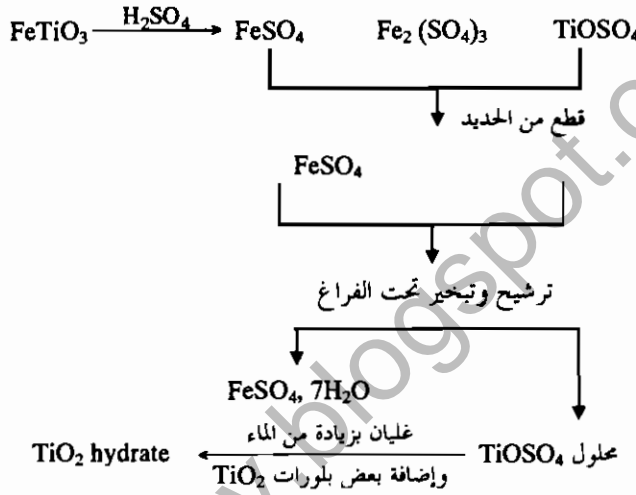
تتميه كبريتات التيتانيل $[(TiO)(SO_4)]$ بالماء المغلي معطية حمض أورثوتيتانسيك $(H_2[Ti(OH)_6])$. وبإضافة قاعدة ما إلى المحلول نحصل على ميتاتيتانات $(M_{1/2}TiO_3)$ وبيروتيتانات $(M_{2/3}TiO_5)$ ، أما أورثوتيتانات فنحصل عليها بالطريقة الجافة. يعتبر أكسيد التيتانيوم الرباعي (TiO_2) بلا ماء حمضاً ضعيفاً. يشبه في ذلك أكسيد السيليكون (SiO_2) ويشكل مع الأكاسيد المعدنية الأخرى كل سلسلة المركبات المعروفة كالسلكات التي لها البنية نفسها حيث تُظهر قياسات أشعة X ذرة التيتانيوم في مركز ثنائي وجوه محاطة بست ذرات أكسجين كما في الشكل رقم (٥, ٣).



الشكل رقم (٥, ٣). الشكل البلوري لأكسيد التيتانيوم الرباعي.

تشكل التيتانات بالصهر أو بالتفاعل في الحالة الصلبة في درجة حرارة تتراوح بين ٨٠٠ و ١٠٠٠ م. لتيتانات المعادن الثنائية التكافؤ التركيبات التالية: بيروفسكيت: $M^{II}TiO_3$, $M_2^{II}TiO_4$, $M_3^{II}TiO_5$ ، تضع المجموعة TiO_6 في هذه التركيبات ٦، ٤، ٢ ذرة أكسجين بشكل مشترك مع المجموعة المجاورة:



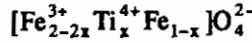
الشكل رقم (٤، ٥). بنية البيروفسكيت لـ: CaTiO_3 الشكل رقم (٥، ٥). مخطط مختصر لتحضير TiO_2 صناعيا من خام الإيلمنيت: FeTiO_3 .

توجد مركبات مشابهة لـ TiO_5 في الفناديوم والكروم والحديد والكوبلت رباعية التكافؤ V^{4+} ، Cr^{4+} ، Fe^{4+} ، Co^{4+} . تدعى على الترتيب هيبوفاناتات، هيبوكرومات، هيبوكرومات، هيبوكوبلتات، هيبوكوبلتات (من أهم مركبات التيتانات المركب $\text{M}^{II}/\text{TiO}_3$) وحسب قيمة نصف قطر الأيون M^{2+} يمكننا أن نميز بنيتين:

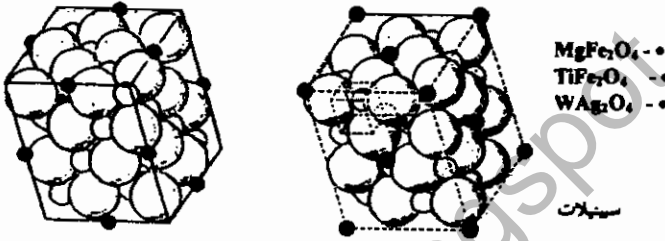
١ - إذا كانت نسبة $R_{\text{M}^{2+}} / R_{\text{Ti}^{4+}}$ صغيرة تكون بنية التيتانات مشابهة لبنية المركب FeTiO_3 المشابهة لبنية Fe_2O_3 وكلاهما يتبلوران بالفئة المعينة. نرى هذه الفئة من التبلور إذا كان الأيون M^{2+} يمثل Mg^{II} ، Cd^{II} ، Fe^{II} ، Mn^{II} ، Ni^{II} ، Co^{II} .

٢ - إذا كانت نسبة $R_{\text{M}^{2+}} / R_{\text{Ti}^{4+}}$ كبيرة تكون بنية التيتانات مشابهة لبنية المركب CaTiO_3 الذي يتبلور بالفئة المكعبة كما في الشكل رقم (٥، ٣) السالف الذكر.

نرى هذه الفئة من التبلور في $MTiO_3$ إذا كان الأيون M^{2+} يمثل Ba^{2+} ، Sr^{2+} ، Ca^{2+} . كما نجد بين أنواع التيتانات بنية موافقة للتركيب $M^{II}_2TiO_4$ تدعى سينيل حيث M^{2+} فيها يمثل Fe ، Co ، Mn ، Zn ، Mg . تشكل هذه المركبات محاليل صلبة فيما بينها أو مع مشابهات أخرى للسينيل وتعطي مركبات تيتانوماجنيتيك ذات تركيب:



$X =$ تتراوح قيمتها بين صفر وواحد صحيح.



الشكل رقم (٥، ٦). بنية سينيل لـ $MgAl_2O_4$.

(٥، ٣، ٣، ٨) بيروكسي تيتانات

تعطي أملاح التيتانيوم في وسط متعادل أو حمضي مع الماء الأكسجيني H_2O_2 محاليل ذات لون برتقالي داكن يرسب منها حمض بيرو تيتانيك H_4TiO_5 :

(٥، ٣، ٤) مركبات نصف معدنية

(٥، ٣، ٤، ١) كبريتيد التيتانيوم TiS_2

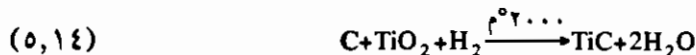
نحصل عليه من تفاعل غاز H_2S مع رابع كلوريد التيتانيوم ($TiCl_4$) وهو ذو لون أحمر زاه كما في المعادلة:



(٥، ١٣) أما مركبات كبريتيد التيتانيوم الأخرى مثل TiS ، Ti_2S_3 فنحصل عليها من تسخين TiS_2 في جو من النيتروجين N_2 .

(٢, ٤, ٣, ٥) كربيد التيتانيوم TiC

نحصل عليه من تفاعل مسحوق الكربون الأسود مع أكسيد التيتانيوم الرباعي (TiO₂) في جو من غاز الهيدروجين H₂ في درجة حرارة ٢٠٠٠ م°:

(٣, ٤, ٣, ٥) بورون التيتانيوم TiB و TiB₂

يشكل معدن التيتانيوم مع كميات لا بأس بها من البورون ودرجات حرارة عالية محاليل صلبة تعطي كلا المركبين السابقين TiB و TiB₂.

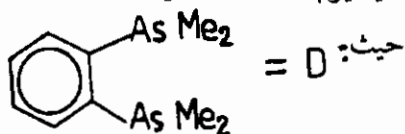
(٥, ٣, ٥) معقدات التيتانيوم

يسلك رباعي كلوريد التيتانيوم ورباعي بروميد التيتانيوم سلوك أحماض لويس، فتعطي معقدات إضافية مع المركبات الأوكسجينية والكحولات والإثيرات والمركبات الكربوكسيلية كما في المعادلة:



كما يشكل رابع كلوريد التيتانيوم العديد من مركبات الإضافة مع الفوسفين، وتكون ذات لون أحمر داكن مثل TiCl₄.2PPh₃ و TiCl₄.2PEt₃.

كما يعطي مركب أورثو فنيلين ثنائي (ثنائي مثيل الزرنبخ) مع رابع كلوريد التيتانيوم المعقدات التالية: TiCl₄D₂، TiCl₄D.



يلاحظ في معقد TiCl₄D₂ أن للتيتانيوم ثمان مرتبطات وهو أول معقد ذي ثمان مرتبطات تم تحضيره من عناصر أول سلسلة من سلاسل العناصر الانتقالية الثلاثة.

(٤, ٥) تطبيقات معدن التيتانيوم ومركباته

(١, ٤, ٥) معدن التيتانيوم

يمتاز معدن التيتانيوم بصفات ميكانيكية ممتازة منها ضعف استطالته (تمدده) عند تحميله لثقل معين فهو أقل بكثير من الحديد أو الفولاذ ويمكن تحسين هذه الميزة المهمة إذا أدخلنا معدن التيتانيوم في خليطة مكونة من ٣٪ كروم Cr و ١,٥٪ حديد Fe حيث يتحمل هذا الخليط ١١٠ كغ/مم^٢ قبل انفصامه كما تبلغ مرونة هذه السبيكة ٩٤ كغ/مم^٢. يحتل التيتانيوم مركزاً مهماً بين المواد المستخدمة في صناعة الطائرات والسيارات. يضاف حالياً معدن التيتانيوم بكميات قليلة ٠,١٪ للفولاذ لتحسين خواصه، كما يحسن من صفات الفونت فيؤدي إلى نعومة حبيباته ويزيد من ترابطها ويجعل الجرافيت عقدي المظهر داخل الفونت.

يستخدم معدن التيتانيوم على نطاق واسع في تثبيت جزيئات الأكسجين والنتروجين في سبائكه مع المعادن كما يستخدم في صناعة الأجهزة المستخدمة في الأجهزة الحرارية الأيونية.

(٢, ٤, ٥) مركبات التيتانيوم

(١, ٢, ٤, ٥) أكسيد التيتانيوم الرباعي TiO_2

يستخدم في الدهانات على نطاق واسع إذ يعطي لوناً أبيض أخاذاً أكثر بكثير من أكسيد الزنك (ZnO). تنتج هذه الصفة عن عامل الانكسار الممتاز لحبيبات أكسيد التيتانيوم التي تعطي انعكاساً كاملاً تقريباً للضوء الساقط عليها دون أن تمتص منه شيئاً، كما أن ثبات تركيب هذه الحبيبات في الضوء ولمدة طويلة يزيد من استخدام هذا الأكسيد.

(٢, ٢, ٤, ٥) تيتانات الباريوم $BaTiO_3$

نظراً لصفاتها المغناطيسية الكهربائية فإنها تستخدم في الصناعات الإلكترونية.

(٥, ٥) معدن الزركونيوم Zr

(٥, ٥, ١) وجود الزركونيوم

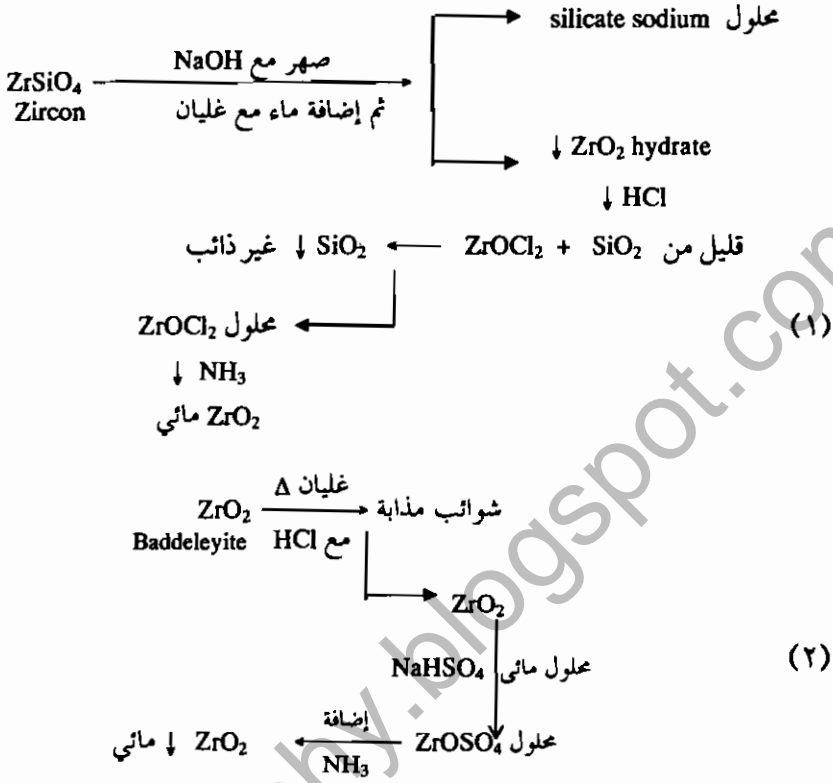
تشكل مركبات معدن الزركونيوم ٠,٢٥% من القشرة الأرضية ومن أهم مركبات هذا المعدن خام الزركون المكون من سليكات الزركونيوم (ZrSiO₄) وخام البادوليت المكون من أكسيد الزركونيوم (Zr O₂).

(٥, ٥, ٢) تعدين الزركونيوم

يعتمد تعدين الزركونيوم على معالجة خاماته بالكربون وغاز الكلور المسخنين لدرجة الإحمرار إذ نحصل على كلوريد الزركونيوم الرباعي (ZrCl₄) المشوب. نختزل كلوريد الزركونيوم هذا بمعدن المغنسيوم بعد تنقيته بإحدى الطرق المتبعة في تعدين التيتانيوم. فنحصل مثلاً على معدن الزركونيوم نقياً إذا استخدمنا طريقة يوديد الزركونيوم بعد تفكيكه على سلك مسخن (طريقة فان اركل):



يعتبر معدن الزركونيوم من المعادن الطرية الأقل قساوة من التيتانيوم. يستخدم معدن الزركونيوم حالياً وسيطاً للتخلص من آثار الأكسجين والنيتروجين في الصمامات المستخدمة في الأجهزة الحرارية الأيونية. كما يدخل في الفولاذ الخاص المستخدم في تجارب القذائف وفي السبائك التي تصنع منها الألبسة الواقية في المفاعلات النووية بسبب ضعف امتصاصه الشديد للنيترونات لذلك يعمد في الصناعة للتخلص من آثار معدن الهافنيوم (Hf) الذي قد يرافق الزركونيوم لأن امتصاص الهافنيوم للنيترونات كبير.



الشكل رقم (٧، ٥). مخطط مختصر لتحضير أكسيد الزركونيوم. (١) من خام الزركون $ZrSiO_4$. (٢) من الباديليت ZrO_2 .

(٣، ٥، ٥) الخواص الفيزيائية لمعدن الزركونيوم

تبلغ كثافة معدن الزركونيوم Zr ٦,٥٣ وينصهر عند الدرجة ١٨٦٠°م، يمتاز بخواص ميكانيكية ممتازة فهو قابل للسحب والطرق، قليل الامتصاص للنيوترونات. لذا يستخدم في مراكز الطاقة النووية على نطاق واسع.

(٤, ٥, ٥) الخواص الكيميائية لمعدن الزركونيوم

يتفاعل الزركونيوم مع العديد من العناصر ويحترق ذاتياً في الهواء معطياً كتلة معتمة بسبب حرارة تشكّل أكسيده ZrO_2 العالية، والتي تبلغ ٦٤,٥ كيلو سعر/ جزيء جرامي. يذوب الأكسجين في معدن الزركونيوم وينتج عن ذلك ذرات أكسجين سالبة كثيرة الحركة سرعان ما تترك معدن الزركونيوم وتتجه نحو القطب الموجب في مجال كهربائي عند الدرجة ١٠٠٠م كما يذوب الهيدروجين في معدن الزركونيوم، وبالتسخين يظهر طور Zr_4H على شكل مكعب مركزي الوجوه مشابه لـ Fe_4H و Pd_4H ، كما نرى ZrH و ZrH_2 .

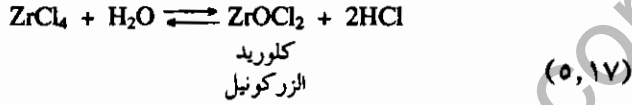
يتحد معدن الزركونيوم مع أشباه الفلزات C, N, Cl, S عند الدرجة ١٠٠٠م. لا يتأثر معدن الزركونيوم بالماء أو القواعد أو حمض النتريك البارد والحرار أو حمض هيدروكلوريك إلا أنه يتأثر بـ حمض الكبريتيك والماء الملكي وحمض هيدروفلوريك.

(٦, ٥) مركبات الزركونيوم

للزركونيوم درجات أكسدة تتراوح من +٢ إلى +٤ إلا أن درجة أكسدته الثابتة هي الدرجة الرباعية Zr^{4+} والمركبات المعروفة لدرجات الأكسدة هذه هي: ZrO , $ZrBr_2$, $ZrCl_3$, $ZrCl_2$. إن درجة الأكسدة الرباعية هي الأكثر انتشاراً كما أسلفنا سواء على شكل أيونات معقدة أو مركبات بسيطة أخرى (هالوجينات - أكاسيد)، وذلك لأن الأيون Zr^{4+} ذو قدرة كبيرة على تشكيل أيونات ذات كهربائية سالبة مثل $[ZrF_6]^{2-}$ ، كما نرى الأيونات الموجبة $[ZrO]^{2+}$ و $[Zr_2O_3]^{2+}$ عند تميؤ أملاح الزركونيوم المختلفة.

(١، ٦، ٥) الهاليدات

أولاً: $ZrCl_4$ ، يحضر من تأثير غاز الكلور على أكسيد الزركونيوم ZrO_2 أو سليكات الزركونيوم (زركون) بوجود الكربون أو مركبات الكربون وهي الأفضل: يتميه رابع كلوريد الزركونيوم في الماء ويعطي كلوريد الزركونيل بالشكل:



ورابع كلوريد الزركونيوم جسم صلب ذو درجة انصهار عالية. ثانياً: ZrF_4 ، يحضر من تأثير HF على ZrO_2 . يشكل فلوريد الزركونيوم الرباعي معقد فلورو زركونات $[ZrF_6]^{2-}$ غير متبلور مشابه لفلورو قصديرات وفلوروتيتانات.

(٢، ٦، ٥) أكسيد وهيدرات الزركونيوم

أكسيد الزركونيوم ZrO_2

مركب صلب أبيض يمتاز بعامل انكسار عالٍ ودرجة انصهار مرتفعة تبلغ 2700°C . وبعد انصهاره يصبح مقاوماً لكل الكواشف عدا حمض هيدروفلوريك والقواعد المنصهرة. له بنية معينة مستقيمة حتى الدرجة 800°C وبانخفاض درجة الحرارة تتحول بنيته إلى رباعية مستقيمة شبه مكعبة تستقر في الدرجة العادية من الحرارة في البنية الرباعية المستقيمة. تتميز هيدرات الزركونيوم بشكلها الجيلاتيني الكتلي، تذوب بالأحماض ولا تعطي مركبات مع الأكاسيد القاعدية إلا بالطريقة الجافة، وتأثيرها قاعدي أكثر منه حامضي وهذا ما يؤكد زيادة الصفة المعدنية لدى المرور من التيتانيوم إلى الزركونيوم.

(٣, ٦, ٥) الزركونات

يتحد أكسيد الزركونيوم (ZrO_2) بالحالة الصلبة أو بالصهر مع الأكاسيد المعدنية الأخرى ليعطي الزركونات ذات النموذج M_2ZrO_3 (ميتازركونات قاعدية) والنموذج M_2ZrO_4 (أورثوزركونات قاعدية). يعرف للنموذج الأول المركب $CaZrO_3$ وهو غير مبلور ويشبه $CaTiO_3$ و $CaSnO_3$.

يتحد أكسيد الزركونيوم (ZrO_2) مع أكاسيد معدنية ثلاثية التكافؤ ويعطي مركبات ذات النموذج $2ZrO_2 \cdot M_2^{III}O_3$ أو النموذج $M_2^{III}Zr_2O_7$ وهو الشائع.

(٤, ٦, ٥) أملاح الأحماض الأكسجينية

تحوي أملاح الأحماض الأكسجينية أيون الزركونيل $[ZrO]^{2+}$ ولا تحوي الأيون Zr^{4+} فهناك فوسفات الزركونيل التي تعتبر من المبادلات الأيونية الممتازة التي تستخدم لفصل القواعد عن بعضها.

(٥, ٦, ٥) مركبات نصف معدنية

(١, ٦, ٥, ٥) ZrN نتريد الزركونيوم

ونحصل عليه من التفاعل المباشر بين مركباته وهو مركب ثابت معروف.

(٢, ٦, ٥, ٥) ZrC كربيد الزركونيوم

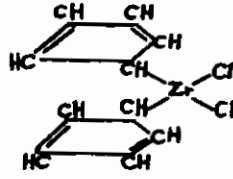
يعتبر كربيد الزركونيوم وسيطاً مهماً في تعدين الزركونيوم.

(٣, ٦, ٥, ٥) بورون الزركونيوم

يشكل الزركونيوم ثلاثة نماذج من مركبات البورون الزركونية هي : ZrB_{12} , ZrB_2 , ZrB .

(٦, ٦, ٥) معقدات الزركونيوم

يعطي الزركونيوم مع بعض المجموعات العضوية معقدات منها المعقد التالي :



Bis(cyclopentadienyl) Zirconium

الشكل رقم (٨، ٥). التركيب الجزيئي لمعقد ثنائي (سيكلوبنتاداين) الزركونيوم.

كما يعطي معقدات هالوجينية مهمة جداً مثل $(\text{NH}_4)_3 [\text{ZrF}_7]$ و $\text{Na}_3 [\text{ZrF}_7]$.



الشكل رقم (٩، ٥). التركيب الجزيئي للأيون المعقد $[\text{ZrF}_7]^{3-}$.

حيث تتمركز ذرة الزركونيوم بوسط منشور ذي قاعدة مثلثية تحتل رؤوسه الستة ذرات الفلور. أما الذرة السابعة فتشغل مركز أحد وجوه المنشور.

(٥، ٧) تطبيقات معدن الزركونيوم ومركباته

(٥، ٧، ١) معدن الزركونيوم

يستخدم معدن الزركونيوم كما مر سابقاً في حماية العاملين في مجال الطاقة النووية لما يتميز به من ضعف شديد لامتصاص النيوترونات كما يدخل في كثير من السبائك المعدنية وخصوصاً الفولاذ حيث يزيد من مقاومة الفولاذ للأكسدة فتصنع منه رؤوس أجهزة الاحتراق كما يزيد من مقاومة الألومنيوم للأكسدة في الأوساط المائية كما تستخدم مركبات الزركونيوم العضوية كعوامل حفازة تسمى حافزات زيغلر-ناتا (Ziegler-Natta catalysts) $(\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2)$ حيث Cp سيكلوبنتاداين.

(٢, ٧, ٥) أكسيد الزركونيوم ZrO_2

يمتاز بدرجة انصهار عالية وثابت تمدد ضعيف ، يقاوم العديد من الكواشف الكيميائية كما يمتاز بكسره الكبير للضوء.

(٣, ٧, ٥) معدن الهافنيوم Hf

(١, ٣, ٧, ٥) وجود الهافنيوم

يعتبر الهافنيوم أول عنصر يكتشف بأشعة X. يوجد معدن الهافنيوم مرافقاً لمعدن الزركونيوم في مركباته وتبلغ نسبة وجود معدن الهافنيوم في مركبات الزركونيوم (١, ٠٪) - (٧ ٪) إلا أن عملية فصل الهافنيوم عن الزركونيوم صعبة للغاية بسبب التشابه الكبير بينهما وهو تشابه ناتج عن البنية الإلكترونية لكلا العنصرين وتساوي أنصاف أقطارهما الذرية والأيونية تقريباً.

(١, ٣, ٧, ٥) تعدين الهافنيوم

تشكل كلوريدات الهافنيوم والزركونيوم معقدات ثابتة جداً مع أوكسوكلوريد الفوسفور $(POCl_3)_2$ ($HfCl_4$) ، $(POCl_3)_2$ ($ZrCl_4$) وهي ذات درجات غليان مختلفة ، يعتبر هذا الاختلاف الطريقة الوحيدة المستخدمة لفصل كلا المعدنين عن بعضهما ، إذ تكون درجة غليان المعقد الأول $(POCl_3)_2$ ($HfCl_4$) أقل بخمس درجات مئوية عن درجة غليان المعقد الثاني $(POCl_3)_2$ ($ZrCl_4$). كما تستخدم طريقة التبلور المجزأ لمركبات سداسي فلور أو أوكسوكلوريد أو أكزالات الزركونيوم والهافنيوم لفصل كلا المعدنين عن بعضهما إلا أن طريقة الفصل الكروماتوجرافي أعطت أفضل النتائج في فصل المعدنين إذ بعد تمرير محاليل كلوريدات هذين المعدنين في الميثانول (CH_3OH) اللامائي (Anhydrous) عبر عمود فصل كروماتوجرافي يحوي سليكاجل السيليس كحامل وطور سائلي متحرك لحمض هيدروكلوريك HCl ١,٩ عياري مع الميثانول نحصل أولاً على معدن الزركونيوم ثم الهافنيوم لأنه أكثر امتزازاً على الحامل من الزركونيوم نستخلص بعد ذلك الهافنيوم بواسطة محلول حمض الكبريتيك ٧ عياري.

(٣, ٧, ٥) الخواص الفيزيائية لمعدن الهافنيوم

لمعدن الهافنيوم خواص ميكانيكية ممتازة، ويمتص النيوترونات بشكل ممتاز، تبلغ كثافته ١٣,٧٠ ودرجة انصهاره ٢٢٠٠ م.

(٤, ٧, ٥) الخواص الكيميائية لمعدن الهافنيوم

تتميز مركبات الهافنيوم ببعض الصفات المميزة عن مركبات الزركونيوم فبالرغم من أن نصف قطر الأيون Hf^{4+} يساوي تقريباً نصف قطر أيون الزركونيوم Zr^{4+} فإن أيون الهافنيوم Hf^{4+} أثقل من أيون الزركونيوم Zr^{4+} وأقل استقطابية وتشوهاً وبالتالي فإن معقدات أيون الهافنيوم الرباعية Hf^{4+} أقل ثباتاً من معقدات الزركونيوم فالأيون $[HfO]^{2+}$ أقل ثباتاً من الأيون $[ZrO]^{2+}$ ولنفس السبب نجد أن الحجم الجزيئي في الحالة الصلبة لمركب ما للهافنيوم أصغر منه للزركونيوم وهذا يؤدي إلى اختلاف كبير في الكثافة الكبير لمركبات كلا المعدنين ففي المثال التالي نجد:

HfO_2 فئة مكعبة	ZrO_2 فئة مكعبة	
١٩,١٧	١٩,٦٥	= الحجم الجزيئي
١٠,٤٣	٦,٢٧	= الكثافة

تبدي أملاح الهافنيوم صفات حرارية وصفات إذابة متقاربة كما نلاحظ اختلافاً بسيطاً في ذوبانية معقدات الزركونيوم الفلورية والنشادرية $[(NH_4)_2[ZrF_6]]$ عن معقدات الهافنيوم الفلورية والنشادرية $[(NH_4)_2[HfF_6]]$ وهذه الاختلافات تمكننا من فصل معدني الهافنيوم عن الزركونيوم.

كما نلاحظ وجود معقدات أخرى للهافنيوم كالمعقد $[HfF_7] Na_3$ والمعقد $(\pi-C_2H_5)_2HfCl_2$ وهي معقدات ثابتة بالهواء.

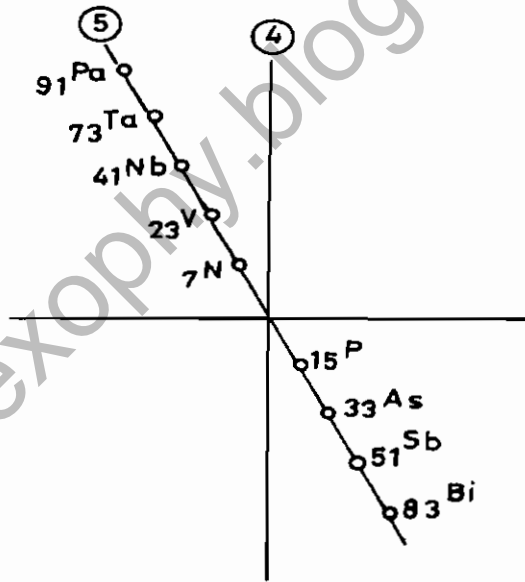
(٨, ٥) تطبيقات معدن الهافنيوم ومركباته

لا توجد حتى الآن لمعدن الهافنيوم ومركباته أية تطبيقات عملية خاصة مهمة.

المجموعة VB

مجموعة الغناديوم

(١, ٦) مقدمة عامة عن المجموعة وخواصها الذرية
تقع عناصر هذه المجموعة على الخط الخامس للترتيب الدوري كما في الشكل رقم
(١, ٦).



الشكل رقم (١, ٦). الخط الخامس للترتيب الدوري.

ويظهر التدقيق في البنية الإلكترونية لعناصر هذه المجموعة ما يلي :

العنصر وعدده الذري Z	نصف القطر الذري بالأنجستروم °A	البنية الإلكترونية
V	1,34 °A	2//3-6-2//6-2//2
Nb	1,46 °A	1//4-6-2//10-6-2//6-2//2
Ta	1,46 °A	2//3-6-2//14-10-6-2//10-6-2//6-2//2

لمجموعة العناصر الانتقالية - VA - (الفناديوم - النيوبيوم - التنتاليوم) البنية الإلكترونية الخارجية التالية: $(n-1)d^3nS^2$ للفناديوم والتنتاليوم. أما بنية النيوبيوم الإلكترونية فهي $(n-1)d^4nS^1$. يؤدي اختلاف البنية الإلكترونية هذه لاختلاف في الخواص الكيميائية لهذه العناصر كما يوضحه الجدول رقم (٦، ١).

الجدول رقم (٦، ١). خواص ذرات المجموعة VB.

Ta	Nb	V	الخواص
٧٣	٤١	٢٣	العدد الذري
$5d^36s^2$	$4d^35s^1$	$3d^34s^2$	البنية الإلكترونية
1,46	1,46	1,34	نصف القطر الذري بالأنجستروم (°A)
—	—	٠,٦٤	نصف قطر الأيون: M^{3+} (°A)
٠,٧٣	٠,٧٠	٠,٦٥	نصف قطر الأيون: M^{5+} (°A)
٧,٠٠	٦,٧٧	٦,٧٤	طاقة التأين I (e.v)
—	—	٥,١ -	الجهد القياسي بالفولت E_0 للزوج M/M^{3+}
٠,٧ -	٠,٦ -	—	الجهد القياسي بالفولت E_0 للزوج M/M^{5+}
١٦,٦	٦,٤	٦,١	الكتلة الحجمية (جرام/سم ^٣) [الكثافة]
١٠,٩	١٠,٨	٨,٣	الحجم الذري
٢٨٥٠ °م	٢٤١٠ °م	١٨٦٠ °م	درجة حرارة الانصهار المتوبة (°م)

إن طاقة تأين الإلكترون الأول لعناصر المجموعة VB- تقع ضمن المجال العادي لبقية العناصر الانتقالية (٦-٨ إلكترون فولت)، كما تبين طاقة الجهد القياسي لهذه العناصر أنها محتزلات قوية ولا تتفاعل مع الأحماض على البارد.

تتصف عناصر مجموعة الفناديوم بعدم الانتظام في خواصها عند المرور من معدن الفناديوم إلى معدن التنتاليوم وهذه الصفة تشمل جميع المجموعات التي تأتي بعد المجموعة الرابعة IVB- فالفناديوم يختلف اختلافاً بيناً عن معدني النيوبيوم والتنتاليوم المتشابهان فيما بينهما تشابهاً كبيراً في حين لا نلاحظ هذا التشابه الواضح بين معدني الزركونيوم والهافنيوم.

تعتبر معادن المجموعة الخامسة VB- من المعادن الانتقالية النموذجية فهي تتمتع بدرجات أكسدة متعددة في مركباتها المختلفة. تبلور معادن هذه المجموعة بالفئة المكعبة المركزية. يمتاز معدن التنتاليوم بكثافة عالية (نتيجة لنصف قطره الصغير) ودرجة انصهار عالية جداً (٢٨٥٠°م).

تشكل معادن مجموعة الفناديوم أيونات موجبة ملونة زاهية ذات مغناطيسية موافقة للمجال (بارامجنتيك)، يتناقص نصف قطر هذه الأيونات في المركبات ذات درجات الأكسدة المرتفعة كما تسود الرابطة الأيونية في مركبات درجة الأكسدة الدنيا (+٢) وتتناقص الرابطة الأيونية بارتفاع درجة الأكسدة لهذه المعادن (+٣، +٤). تكون أيونات معادن مجموعة الفناديوم الثلاثية والرابعة قليلة الثبات وتميل لتشكيل أيونات معقدة أكسجينية: $[V=O]$. ويزداد تشكيل الأيونات كلما ازداد العدد الذري Z لعناصر هذه المجموعة.

سندرس معدن الفناديوم وحده نظراً لخواصه المميزة والتي تختلف عن خواص معدني النيوبيوم والتنتاليوم المتشابهان جداً بخواصهما.

(٢, ٦) معدن الفناديوم V

(١, ٢, ٦) وجود الفناديوم

يتبلور معدن الفناديوم بالفئة المكعبة المركزية ويبلغ نصف قطره الذري ١,٣٤

أنجستروم وكثافة ٦,١ ، يتناقص نصف قطره الذري عندما تزداد درجة أكسدته :

V ⁵⁺	V ⁴⁺	V ³⁺
°A٠,٥٦	°A٠,٦٤	°A٠,٨٥

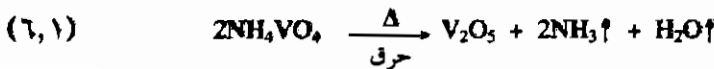
يعتبر مركب الأباتيت من أهم مركبات الفناديوم إذ يحوي مركب الفناديت غير المبلور $Pb_5(VO_4)_3Cl$ ، كما يوجد مركب آخر للفناديوم هو الباترونيت ويتكون من كبريتيد الفناديوم الذي يحوي القليل من معدن الحديد والنيكل. وهناك خام آخر للفناديوم هو الكارنوتيت $[K(UO_2)VO_4 \cdot xH_2O]$ الذي يعتبر أيضاً مصدراً مهماً لمعدن الفناديوم وكذلك $Pb_5(VO_4)_3.Cl$.

(٢, ٢, ٦) تعدين الفناديوم

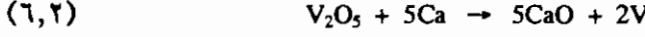
يستخلص معدن الفناديوم من خاماته وفق المراحل التالية:

- ١ - تركيز معقدات الفناديوم في خاماته الأولية بطرق فيزيائية.
- ٢ - تحميص الكبريتيد.
- ٣ - صهر خامات الفناديوم بقاعدة مؤكسدة في فرن عاكس لكي يتحول فيه معدن الفناديوم إلى فنادات ومعدن الحديد الشائب إلى مركب حديد ثلاثي قاعدي. أما أكسيد النيكل فيبقى على حاله. تفصل الفنادات لكثافتها العالية عن الحديد والنيكل.
- ٤ - يطحن الخبث الحاصل نتيجة الصهر المحتوي على معدن الفناديوم ثم يغسل المجموع بشكل جيد فنحصل على محلول ميتافنادات الصوديوم $NaVO_3$ التي تفصل عن بقايا شوائب الحديد والنيكل الراسبة.
- ٥ - يعالج محلول ميتافنادات الصوديوم بالأمونيا فترسب ميتافنادات الأمونيوم (NH_4VO_3) الضعيفة الذوبان. أما المعادن الأخرى الشائبة التي قد ترافق معدن الفناديوم فتبقى في المحلول.

٦ - بعد عدة عمليات ترسيب لميتافنادات الأمونيوم (NH_4VO_3) تحرق ميتافنادات الأمونيوم فنحصل على خامس أكسيد الفناديوم (V_2O_5) ومعادلة التفاعل هي:



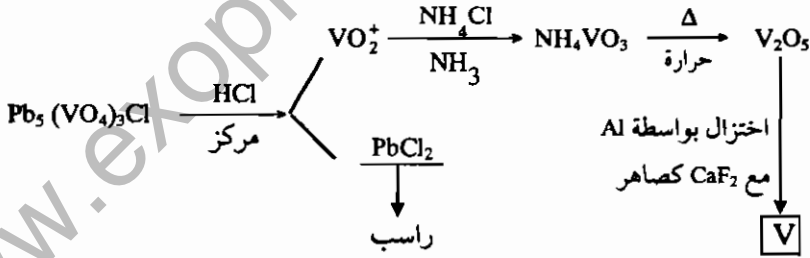
٧ - يعالج أكسيد الفناديوم الخماسي (V_2O_5) بالألومنيوم الحراري فنحصل على معدن الفناديوم الذي تبلغ نقاوته ٩٨٪ وللحصول على فناديوم أكثر نقاءً نختزل معدن الفناديوم ٩٨٪ بواسطة الكالسيوم (Ca) أو هيدريد الكالسيوم (CaH_2)، كما في المعادلة:



تعتمد الصناعة للحصول على خليط الفولاذ والفناديوم إلى خلط الخبث الذي نحصل عليه في المرحلة الثالثة مع أكسيد الحديد ثم يعالج المجموع بالألومنيوم الحراري. يمكننا تنقية معدن الفناديوم الذي حصلنا عليه بالمرحلة السابقة باختزال كلوريد الفناديوم الثلاثي (VCl_3) الذي نحصل عليه من معالجة خامس أكسيد الفناديوم (V_2O_5) بمحمض HCl المركز الحار أو من معالجة معدن الفناديوم ٩٨٪ بمحمض هيدروكلوريك المركز الحار. ثم يقطر ثالث كلوريد الفناديوم قبل اختزاله بواسطة الهيدروجين. كما يمكننا استخدام تقنية فان اركل لتنقية الفناديوم بتحويل معدن الفناديوم ليوديد ثنائي ومن ثم تسخين الناتج على سلك مسخن كما في المعادلة:



تبين المعادلة التالية طريقة استخلاص معدن الفناديوم وتنقيته:



(٦, ٢, ٣) الخواص الفيزيائية لمعدن الفناديوم

ينصهر معدن الفناديوم عند درجة حرارة 1860°C ويمتاز بصفات ميكانيكية ممتازة إذا كان نقياً، إذ يمكن تشكيله بالحالة الباردة أو الحارة بسهولة. أما إذا شابه قليل من الهيدروجين أو النتروجين أو الأكسجين فيصبح قاسياً جداً سريع الكسر. يتفاعل

معدن الفناديوم مع الكربون لينتج كريد الفناديوم الثابت (V_4C_3) ويستخدم لدعم بنية كريد الفولاذ فتزداد بذلك قساوة الفولاذ بدرجات الحرارة العالية. كما يستخدم هذا الخليط لصناعة الأدوات المستخدمة في السرعات العالية وصناعة النوابض (الزنبركات) ومواسير عوادم السيارات.

(٤, ٢, ٦) الخواص الكيميائية لمعدن الفناديوم

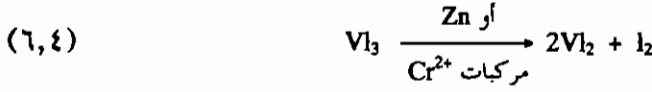
لا يتأكسد الفناديوم بدرجات الحرارة العادية ولا بالهواء، ويقاوم تأثير الماء والقواعد والأحماض غير المؤكسدة، إلا أنه يتأثر بشدة بمحمض النتريك (HNO_3) والماء الملكي (HNO_3+HCl). يمتص الهيدروجين بسهولة وعند ارتفاع درجة الحرارة يتفاعل مع غاز الكلور ويعطي كلوريد الفناديوم الرباعي (VCl_4) ويعطي مع الأمونيا نتريد الفناديوم (VN) كما يتفاعل مع القواعد بالصهر.

(٣, ٦) مركبات الفناديوم لحالات الأكسدة (+٢, +٣, +٤, +٥)

يذكرنا تعدد حالات أكسدة معدن الفناديوم بعنصر النتروجين والكروم والمنجنيز. للفناديوم بجميع مركباته (عدا حالة الأكسدة الخماسية) إلكترونات حرة مما يجعل مركباته ملونة ذات مغناطيسية موافقة للمجال (بارامجنتيك) ويجعل معقداته سهلة التكوين.

(٤, ٦) مركبات الفناديوم الثنائية V^{2+}

لمركبات الفناديوم الثنائية صفة أيونية واضحة وهذا يعود لنصف قطر أيون الفناديوم الثنائي V^{2+} الكبير نسبيا والقليل الشحنة. نحصل على مركبات الفناديوم الثنائية من تأثير مختزل قوي نسبيا على مركبات الفناديوم الثلاثية V^{3+} . تحضر كلوريدات ويوديدات الفناديوم الثنائية من تأثير معدن الخارصين Zn أو مركبات الكروم الثنائية Cr^{2+} على كلوريدات ويوديدات الفناديوم الثلاثية (VI_3, VCl_3) كما في المعادلة:



تعتبر هيدروكسيدات الفناديوم الثنائية $[\text{V}(\text{OH})_2]$ من القواعد القوية كما تشبه بنية أكسيد الفناديوم الثنائي (VO) أكسيد الحديد الثنائي (FeO). يعطي أيون الفناديوم الثنائي معقد كبريتات على شكل $[\text{V}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ومعقد فنادوسيانو على شكل $[\text{V}(\text{CN})_6]\text{K}_4$ غير مبلور. تمتاز جميع هذه المركبات بالألوان الزاهية البنفسجية وتعتبر مركبات مختزلة قوية.



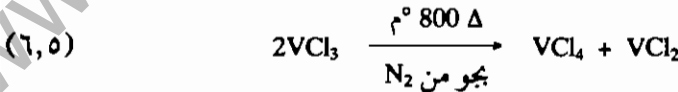
بدرجة حموضة pH = صفر

(٦, ٥) مركبات الفناديوم الثلاثية V^{3+}

يمكننا الحصول على مركبات الفناديوم الثلاثية من اختزال مركبات الفناديوم الرباعية (V^{4+}) أو الخماسية (V^{5+}) باستخدام أيون القصدير الثنائي (Sn^{2+}) أو أيون التيتانيوم الثلاثي (Ti^{3+}) أو غاز ثاني أكسيد الكبريت (SO_2).

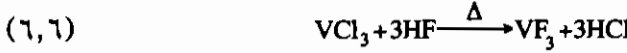
(٦, ٥, ١) الأملاح الهالوجينية

نحصل على الأملاح الهالوجينية البرومية واليودية للفناديوم الثلاثي (VBr_3) و (VI_3) من التأثير المباشر للعناصر المكونة للمركب. أما كلوريد الفناديوم الثلاثي (VCl_3) فمن تأثير غاز كلوريد الهيدروجين على معدن الفناديوم. يتفكك VCl_3 بدرجة 800°C ويعطي مركبين متلازمين هما كلوريد الفناديوم الرباعي (VCl_4) وكلوريد الفناديوم الثنائي (VCl_2) وذلك بجو من النتروجين:



وبالتقطير نحصل على رابع كلوريد الفناديوم ويبقى ثاني كلوريد الفناديوم في الوعاء.

كما يمكن الحصول على فلوريد الفناديوم الثلاثي (VF_3) بتسخين HF الجاف مع ثالث كلوريد الفناديوم (VCl_3) إذ يتم أثناءها تفاعل تبادلي بين كلوريد الفناديوم و HF:



تكون ألوان محاليل هذه الهاليدات خضراء زاهية وعند تبلورها تضم إليها ستة جزئيات من الماء مكونة معقدات مائية بالشكل: $[V(H_2O)_6]Cl_3$.

(٦, ٥, ٢) كبريتات الفناديوم الثلاثية $V_2(SO_4)_3$

تحصل على هذه المركبات بالطريقة التي حصلنا بها على كبريتات الحديد الثلاثية نفسها $[Fe_2(SO_4)_3]$ وتشبه كبريتات الحديد الثلاثية إذ تدخل كبريتات الفناديوم بتركيب ملح ألم فيدعى المركب شب الفناديوم $(NH_4)_2 V_2(SO_4)_4 \cdot 12H_2O$.

(٦, ٥, ٣) هيدروكسيد الفناديوم الثلاثي $V(OH)_3$

تحصل على هذا المركب من تأثير الأمونيا على محلول كلوريد الفناديوم الثلاثي. تعد هيدروكسيد الفناديوم $V(OH)_3$ من القواعد الضعيفة جداً:



تتميه جميع أملاح الفناديوم بالماء فنجد إلى جانب الأيون V^{3+} الأيون $[VO]^+$ الذي يذكرنا بأيون الأنتيموناييل $[SbO]^+$.

(٦, ٥, ٤) أكسي هالوجينات الفناديوم الثلاثية $-VOBr$ و $VOCl$

وهي مركبات معروفة جيداً أهمها $VOCl$ و $VOBr$.

(٦, ٥, ٥) معقدات الفناديوم الثلاثية

يعطي أيون الفناديوم الثلاثي V^{3+} معقدات هامة منها $K_3[V(CN)_6]$ وهو معقد عديم التبلور يشبه معقد الحديد الثلاثي $K_3[Fe(CN)_6]$ وكذلك الأيون المعقد $[V(NH_3)_6]^{3+}$ الذي يشبه $[Cr(NH_3)_6]^{3+}$.

(٦, ٥, ٦) أكسيد الفناديوم الثلاثي V_2O_3

لونه أسود تشبه بنيته أكسيد الحديد الثلاثي (Fe_2O_3) وأكسيد الألومنيوم الثلاثي (Al_2O_3). يلعب الأكسيد V_2O_3 دور أكسيد معدني مشابه للأكسيد Fe_2O_3 فهو يعطي مع أكاسيد المعادن الثنائية سينيكلات الفناديوم $M^{II}V_2O_4$. كما يلعب V_2O_3 دور أكسيد متردد يميل قليلاً للقاعدية أكثر منه للحامضية. تمتاز جميع مركبات الفناديوم الثلاثية بأنها مركبات مختزلة: $E = 0,4$ فولت:



لدرجة حموضة $pH =$ الصفر.

(٦, ٦) مركبات الفناديوم الرباعية V^{4+}

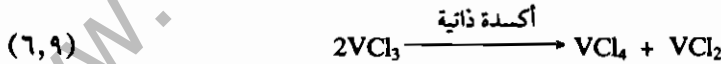
يمكننا الحصول على مركبات الفناديوم الرباعية من اختزال مركبات الفناديوم الخماسية V^{5+} .

(٦, ٦, ١) هالوجينات الفناديوم الرباعية VX_4

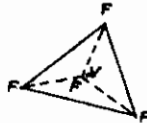
أهم هذه الهالوجينات هو رابع كلوريد الفناديوم (VCl_4) ونحصل عليه من التفاعل المباشر بين غاز الكلور ومعدن الفناديوم:



أو بالأكسدة الذاتية لثالث كلوريد الفناديوم إذ نحصل على مركبين متلازمين هما رابع كلوريد الفناديوم وثاني كلوريد الفناديوم (VCl_2):

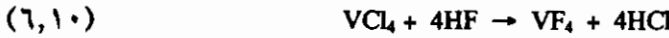


وبالتقطير نحصل على VCl_4 وبقوى VCl_2 بالوعاء.



الشكل رقم (٦, ٢). جزيء فلوريد الفناديوم الرباعي.

كما يمكننا الحصول على رابع فلوريد الفناديوم VF_4 من تأثير غاز HF الجاف والساخن على رابع كلوريد الفناديوم VCl_4 إذ يتم أثناءها تفاعل تبادلي بين كلوريد الفناديوم و HF:



لا يوجد للفناديوم الرباعي بروميدات أو يوديدات بسبب كبر نصف قطر أيون البروميد واليوديد وكذلك صغر نصف قطر أيون الفناديوم الرباعي $V^{4+} = 0,64$ أنجستروم (°A). تعتبر جزيئات VCl_4 و VF_4 رباعية الوجوه VCl_4 سائل أحمر يغلي بالدرجة $145^\circ C$ ويتعميه جزئياً بالوسط المائي معطياً الأيون $[VO]^{2+}$ الأزرق الذي يشبه الأيون $[ZrO]^{2+}$. يشكل $[VO]^{2+}$ العديد من الأملاح ك: VOF_2 و $VOBr_2$ و $VOSO_4$ والعديد من المعقدات مثل $[VOF_3]^{3-}$. نستنتج مما سبق أن هيدروكسيد الفناديوم الرباعي $V(OH)_4$ هو هيدروكسيد ضعيف جداً غير مبلور.

(٦, ٦, ٢) أكسيد الفناديوم الرباعي VO_2

لونه أزرق داكن له نفس بنية TiO_2 و MnO_2 و CrO_2 وهو أكسيد ذو صفات حمضية كما أنه يدخل مع الأكاسيد المختلفة في مركبات ك: $M_2^{II}V^{IV}O_4$ مثل Mg_2VO_4 التي تنتمي للسبينيالات (أكاسيد فلزية مزدوجة). تعتبر مركبات أيون الفناديوم الرباعية مختزلات ضعيفة وتكون أغلب روابطها تساهمية مشابهة لأيونات الكروم والمنجنيز والتيتانيوم الرباعية: $Ti^{4+}, Mn^{4+}, Cr^{4+}$.

(٦, ٧) مركبات الفناديوم الخماسية

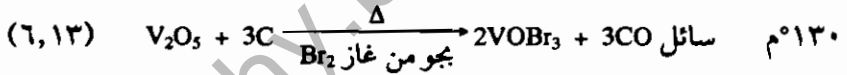
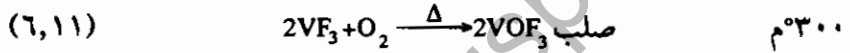
تمتاز مركبات الفناديوم الخماسية بشاتها الشديد وتعتبر المركبات الوحيدة التي نحصل منها على جميع مشتقات الفناديوم الأخرى وهي ذات روابط تساهمية.

٦, ١) مركبات الفناديوم الخماسية الهالوجينية

أهمها خامس فلوريد الفناديوم (VF_5) وهو ذو بنية تشبه PCl_5 ولا توجد له ينيات أخرى بسبب صغر نصف قطر الأيون V^{5+} وكبير حجم ما تبقى من ينيات.

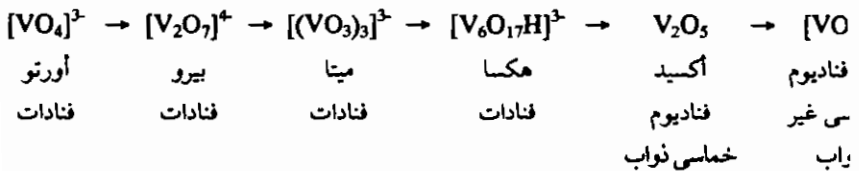
٦, ١) مركبات أكسي هالوجينات الفناديوم الخماسية

نجد العديد من هذه المركبات التي نحصل عليها من:



تعتبر هذه المركبات من هالوجينات الأيون $[VO]^{3+}$ ، كما يشكل الأيون $[VO]^{3+}$ من الأملاح ك: $(VO)_2(SO_4)_3$ و $(VO)_4(P_2O_7)_3$ التي تم عزلها والتأكد من تركيبها.

ينصهر الفناديوم ومشتقاته بالقواعد القوية مثل $NaOH$ بوجود مؤكسد ما بل بذلك على أورثوفنادات الصوديوم (Na_3VO_4) التي تنميها بالماء ويعد تبلورها على بلورات من $Na_3VO_4 \cdot 12H_2O$ ، على أن تكون درجة حموضة المحلول pH من ١٢ وبإضافة حمض ما تدريجياً لمحلول أورثوفنادات الصوديوم تتشكل نوات التالية:



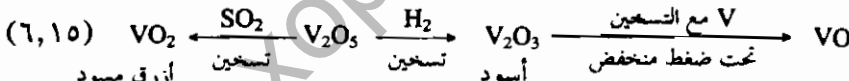
إن إضافة كلوريد الأمونيوم (NH_4Cl) إلى محلول أورثوفنادات الصوديوم (Na_3VO_4) يعطي راسبا من ميتافنادات التي تعتبر المادة الأساسية للحصول على خامس أكسيد الفناديوم (V_2O_5). تعطي أيونات الفناديوم المختلفة أحماضا ضعيفة أضعف من أحماض الفوسفور التي تعطيها مختلف أيونات الفوسفور المعروفة.

(٦, ٧, ٣) أكسيد الفناديوم الخماسي V_2O_5

وهو ذو لون أصفر برتقالي، يمكن اختزاله إلى أكسيد فناديوم رباعي (VO_2) بواسطة غاز ثاني أكسيد الكبريت (SO_2) وإلى أكسيد فناديوم ثلاثي (V_2O_3) الأسود اللون بواسطة غاز الهيدروجين (H_2) إلا أن تسخين ثالث أكسيد الفناديوم (V_2O_3) مع معدن الفناديوم يتشكل أكسيد الفناديوم الثاني:



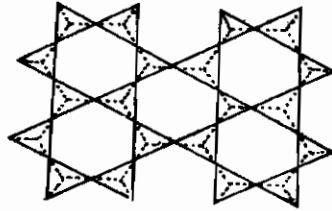
يعتبر خامس أكسيد الفناديوم المصدر الأساسي للحصول على جميع مشتقات الفناديوم الأخرى ذات درجات الأكسدة المختلفة وهو ذو صفات حمضية واضحة. تسود الرابطة الأيونية في درجات الأكسدة الدنيا للفناديوم بينما تسود الرابطة التساهمية في درجات الأكسدة العليا وهناك حالات وسط بين النوعين كما في المعادلة:



أزرق مسود

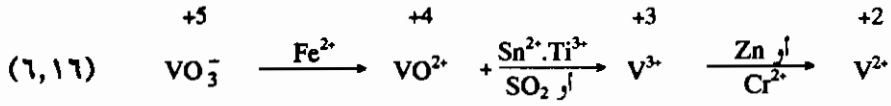
أسود

مخطط يبين تشكل مختلف أكاسيد الفناديوم من خامس أكسيد الفناديوم V_2O_5



الشكل رقم (٦, ٣). يشكل V_2O_5 رباعيات وجوه VO_4 غير منتظمة تضع بشكل مشترك ذرات الأكسجين على رؤوس الرباعي.

درجات أكسدة الفناديوم :



الجدول رقم (٦, ٢). أيونات الفناديوم المهمة مع عوامل الاختزال المواقفة.

لون المحلول المائي :	بنفسجية	خضراء	زرقاء	لا لون لها
جهد الاختزال :	- 0.2V	+ 0.3V		+ 1.0V
مركبات معروفة :	، VSO ₄	، V ₂ (SO ₄) ₃	، VOCl ₂	NH ₄ VO ₃
معقدات معروفة :	، [V(CN) ₆] ⁴⁻	، [V(NH ₃) ₆] ³⁺	، [VO(SCN) ₄] ²⁻	

الجدول رقم (٦, ٣). هاليدات وأوكسي هاليدات الفناديوم.

درجات الأكسدة	Fluorides	Chlorides	Bromides	Iodides
+٢		VCl ₂		VI ₂
+٣	VF ₃	VCl ₃	VBr ₃	VI ₃
	VF ₃ ·3H ₂ O	VCl ₃ ·6H ₂ O	VBr ₃ ·6H ₂ O	VI ₃ ·6H ₂ O
+٤	VF ₄	VCl ₄		
	VOF ₂	VOCl ₂	VOBr ₂	
+٥	VF ₅			
	VOF ₃	VOCl ₃	VOBr ₃	

(٦, ٨) مركبات الفناديوم نصف المعدنية

(٦, ٨, ١) كبريتيدات الفناديوم

تعرف للفناديوم عدة كبريتيدات منها VS ، V₂S₃ ، V₂S₅ . يعتبر كبريتيد V₂S₃ الأكثر ثباتاً ونحصل عليه من الاتحاد المباشر بين عنصره أو من تأثير المذيب كبريتيد

الكربون (CS_2) على خامس أكسيد الفناديوم (V_2O_5) ويتأثر غاز الهيدروجين (H_2) بدرجة $1200^\circ C$ على V_2S_3 نحصل على VS ، كما أن تسخين مزيج V_2S_3 مع الكبريت (S) بدرجة $400^\circ C$ يعطي خامس كبريتيد الفناديوم (V_2S_5) ذي الصفة الحامضية الواضحة.

(٦، ٨، ٢) نتريدات الفناديوم

نحصل على نتريد الفناديوم (VN) من تأثير غاز النتروجين على معدن الفناديوم بدرجات الحرارة العالية كما يتشكل VN_2 من تأثير هاليد الفناديوم على الأمونيا.

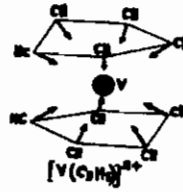
(٦، ٨، ٣) كربيدات الفناديوم

تشكل هذه الكربيدات من التأثير المباشر لعنصري هذه المركبات بدرجات حرارة عالية إلا أنها غير محددة الصيغة فقد تبدأ ب CV وتستمر حتى تصل إلى C_3V_4 .

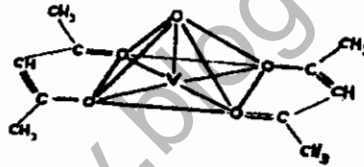
(٦، ٩) مركبات أخرى للفناديوم مع معقداته

يمتص الفناديوم كمية كبيرة من الهيدروجين قد تصل إلى ٥٠٪ إلا أن بنيته لا تتغير ولكنه يصبح هشاً سهل الكسر حتى وإن كانت كمية الهيدروجين الممتصة قليلة. يعطي معدن الفناديوم مع المجموعات العضوية مشتقات متنوعة من المعقدات المهمة كالأيون ثنائي سيكلوبنتادين الفناديوم $[V(C_5H_5)_2]Cl_2$ الذي نحصل عليه من تفاعل رابع كلوريد الفناديوم (VCl_4) مع الأيون ثنائي سيكلوبنتادين. يُظهر هذا المعقد صفات مغناطيسية موافقة للمجال (بارامجنتيك) بسبب الإلكترون الحر الوحيد الذي يمتلكه الفناديوم إذ للفناديوم ٢٣ إلكترونات في مداراته وكل حلقة من C_5H_5 تقدم له ٥ إلكترونات كما أن كل ذرة من ذرات الكلور تضع إلكترونات تساهمياً معه وعلى ذلك يصبح للفناديوم ٣٥ إلكترونات مما يجعل بنية الفناديوم أقل إلكترونات واحد عن بنية غاز الكريبتون الخامل. قد تستبدل حلقة واحدة من حلقتي سيكلوبنتادين بأربع مجموعات CO فيتشكل لدينا معقد جديد مهم هو $C_2H_5V(CO)_4$ وهو ذو مغناطيسية مخالفة

للمجال (ديايجنتيك) حيث يكون عدد إلكترونات الفناديوم في هذا المعقد $36 = 8 + 5 + 23$ مما يجعل بنيته هي نفس بنية غاز الكريبتون الخامل. وهناك العديد من المعقدات الأخرى للفناديوم تدعى شيلات مثل: $M_2[VO(OC_6H_4CO_2)_2]$ ، $M_2[VO(C_6H_4O_2)_2]$ ، $VO[acac]_2$ حيث [acac] تدل على مجموعة أسيتيل أسيتون وتكون لها البنية الفراغية التالية:



الشكل رقم (٤، ٦). بنية الأيون المعقد $[V(C_2H_3O)_2]^+$.



الشكل رقم (٥، ٦). بنية معقد ثنائي أسيتيل أسيتون فناديل.

تشكل هالوجينات الفناديوم الثلاثية مركبات إضافة ١ : ٢ مع بعض مانحات الإلكترونات النيتروجينية والكبريتية مثل: $VBr_3(NMe_3)_2$ و $VCl_3(SMe_2)_2$. كما يعطي معدن الفناديوم الثلاثي معقدات الشيلات مع الأكرالات وأسيتيل أسيتون ويبروكاتيكول: $V(acac)_3$ ، $[V(C_6H_4O_2)_3]^3$ ، $[V(C_2O_4)_3]^3$. يكون $V(acac)_3$ معقداً صلباً ذا لون أخضر، لا يذوب بالماء إنما يذوب في العديد من المذيبات العضوية، كما توجد معقدات سيانو ثيوسيانو للفناديوم مثل: $K_3[V(CN)_6]$ ، $K_3[V(CNS)_6]$.

تعطي درجات الأكسدة الثنائية للفناديوم مركبات معروفة كـ: $K_4[V(CN)_6]$ وكبريتات مزدوجة $K_2V(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ وهي من المركبات الشبكية التي لا تنتمي للمعقدات.

(٦, ١٠) تطبيقات الفناديوم ومركباته

يستخدم معدن الفناديوم في صناعة التعدين لما له من قوة ومثانة إذ يزيد من مقاومة المعادن لتغير شكلها. كما يزيد من قوة الفولاذ والفونت ويدخل الفناديوم مع مركبات الأسمت فيزيد من قساوتها على أن تجري إضافة الفناديوم لتلك المركبات بدرجة حرارة لا تقل عن ٦٠٠°م ليتسنى للفناديوم الانصهار. أما خامس أكسيد الفناديوم (V_2O_5) فيستخدم عامل حفز عند أكسدة غاز ثاني أكسيد الكبريت (SO_2) وحافزا في تحضير أكريلونيتريل ($CH_2=CH-CN$).

(٦, ١١) معدنا النيوبيوم Nb والتتاليوم Ta

كنا قد أشرنا فيما سبق إلى إمكانية دراسة العنصرين معاً نظراً لتشابه صفاتهما وقربهما من بعضهما في كثير من الصفات.

(٦, ١١, ١) وجود النيوبيوم والتتاليوم

يوجد معدنا النيوبيوم والتتاليوم في الطبيعة معاً والخام المشترك الذي يضمهما هو المعقد نيوبوتنتال وتركيبه $Fe[(Nb, Ta)O_3]_2$. ويمكن أن تحمل ذرة منجنيز (Mn) محل ذرة الحديد، وقد يوجد كلا العنصرين Ta+Nb في خام يحوي التيتانيوم أو العناصر الأرضية النادرة. يتبلور كلا المعدنين بالفئة المكعبة المركزية بطول $3,30 \text{ \AA}$ للنيوبيوم و $3,32 \text{ \AA}$ للتتاليوم وتكون كثافة النيوبيوم ٨,٤ وللتتاليوم ١٦,٦ في حين تكون أنصاف الأقطار الذرية لكلا المعدنين متساوية وتساوي $1,43 \text{ \AA}$. من المعروف أن أنصاف الأقطار هذه تقل عندما تزداد درجة أكسدة هذين المعدنين فمثلا تكون:

$$r_{Nb^{5+}} = 0,70 \text{ \AA} \text{ و } r_{Ta^{5+}} = 0,73 \text{ \AA}$$

(٦, ١١, ٢) تعدين النيوبيوم والتتاليوم

تكون عملية استخلاص معدني النيوبيوم والتتاليوم وفصلهما عن بعضهما صعبة للغاية إلا أن مبدأها يعتمد على تحويل العنصرين لأملاح الصوديوم الذوابة وهو

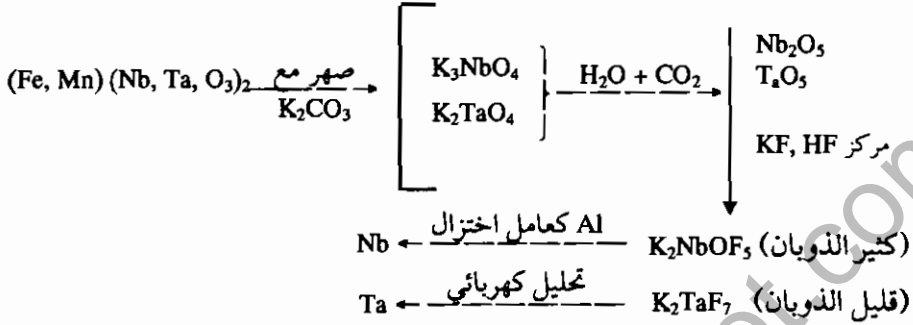
المبدأ الذي سنعمده نفسه عند فصل جميع العناصر الانتقالية. تبدأ العملية بالصهر المؤكسد للفلزات في وسط قاعدي ثم إضافة الماء الساخن فنحصل على محلول يحتوي على أيونات نيوبيات، تننالات، تيتانات، تنجستات، موليبدات في حين يبقى الحديد والمنجنيز والسيليكون مع المواد غير الذوابة، يفصل المحلول الصودي ويعالج بمحمض فنحصل على أحماض أو أكاسيد Mo, Ti, W, Ta, Nb. يعالج المجموع العام بمحلول فلوريد البوتاسيوم (KF) بوسط من حمض هيدروفلوريك HF المركز، فينفصل مركب K_2NbOF_5 القليل الذوبان ويبقى مركب التنتاليوم K_2TaF_7 الذواب بالمحلول يختزل أكسي فلورونيوبات البوتاسيوم (K_2NbOF_5) بمعدن الألومنيوم (Al) فنحصل على معدن النيوبيوم (Nb)، كما يفصل معدن التنتاليوم من محلول فلوروتنتالات البوتاسيوم (K_2TaF_7) بالتحليل الكهربائي.

تضطرنا الأهمية المتزايدة لهذين المعدنين للبحث عن طرق جديدة سهلة لاستخلاصهما وفصلهما بعضهما عن بعض. فبعد الحصول على مزيج الأكاسيد الناتجة (من معالجة أملاح الصوديوم بمحمض ما) نحولها إلى كلوريدات متطايرة بمعالجتها بالكربون والكلور، فنحصل على كلوريد النيوبيوم الخماسي ($NbCl_5$) وكلوريد التنتاليوم الخماسي ($TaCl_5$) نفصلهما عن باقي الأكاسيد الأخرى بالتقطير.

أما فصل كلوريدي النيوبيوم والتنتاليوم الخماسيين ($TaCl_5-NbCl_5$) بعضهما عن بعض فيتم باستخدام عامل مختزل ما حيث يختزل كلوريد النيوبيوم بسهولة أكثر من كلوريد التنتاليوم. فمثلا نختزل $NbCl_5$ بواسطة معدن النيوبيوم إلى رابع كلوريد النيوبيوم القليل التطاير بكثير من $TaCl_5$ ، وهكذا يفصل $TaCl_5$ بالتقطير. كما يمكن اختزال الكلوريدات الخماسية بواسطة الهيدروجين.

يمكننا بطريقة الفصل الكيميائية - الفيزيائية الحصول على معادن نقية نسبياً، مما يجعل عملية البحث عن طريقة للحصول على معادن ذات نقاوة عالية عملية غير مجدية. يمكننا فصل معدني النيوبيوم والتنتاليوم بعضهما عن بعض أيضاً بطريقة

الاستخلاص (سائل - سائل) لكلووريدات المعدنين في وسط من حمض هيدروكلوريك (HCl).



مخطط مختصر بين طريقة استخلاص معدن النيوبوم والتنتاليوم من خامات النيوبت والتنتاليت السالفة الذكر.

(٦, ١١, ٣) الخواص الفيزيائية لمعدني النيوبوم والتنتاليوم

(٦, ١١, ٣, ١) النيوبوم

للنيوبوم قساوة وسطى مما يجعله ذا خواص ميكانيكية ممتازة، وهو أقل توصيلية من معدن التنتاليوم، سهل التشكل بالعمليات الميكانيكية العادية، تبلغ درجة انصهاره المتواضعة ٢٤١٠°م.

(٦, ١١, ٣, ٢) التنتاليوم

للتنتاليوم خواص ميكانيكية ممتازة، وهو موصل جيد، يزداد هذا التوصيل كلما كان نقياً، سهل التشكل بالعمليات الميكانيكية العادية، درجة انصهاره ٢٨٥٠°م أعلى من معدن النيوبوم.

(٤، ١١، ٦) الخواص الكيميائية لمعدني النيوبيوم والتنتاليوم

(٢، ١١، ٤، ٦) النيوبيوم

لا يتأكسد النيوبيوم بالهواء في درجة الحرارة العادية إلا أنه يتأكسد ببطء في جو من الأكسجين أو الهواء إذا ارتفعت درجة الحرارة إلى 400°C ، حيث تتشكل طبقة من أكسيد النيوبيوم تقي بقية المعدن من الأكسدة اللاحقة. يحترق معدن النيوبيوم بارتفاع درجة الحرارة في جو من الكلور، كما يتحد بالكبريت. لا يتأثر معدن النيوبيوم بالأحماض ولا بالماء الملكي لكن الحمض الوحيد الذي يؤثر فيه هو حمض هيدروفلوريك (HF) إذ يهاجمه ببطء، كما لا تؤثر فيه القواعد لكنه شديد التأثر بهيدروكسيد الصوديوم (NaOH) أو البوتاسيوم (KOH) المنصهر.

(٢، ١٢، ٤، ٦) التنتاليوم

تشبه خواص التنتاليوم الكيميائية خواص النيوبيوم لكنه يتأكسد بسهولة أكثر من النيوبيوم بالأكسجين أو الهواء، كما يفكك بخار الماء عند درجة الاحمرار. لا يتآكل كل من معدني النيوبيوم والتنتاليوم بالأوساط الحمضية، لذلك يستخدم هذان المعدنان في الصناعة كمكثفين لحمض الهيدروكلوريك عند صناعة HCl.

(١٢، ٦) مركبات النيوبيوم والتنتاليوم

تشمل مركبات المعدنين درجات الأكسدة من +٢ إلى +٥ إضافة لمركبات نصف معدنية ومعقدات.

(١، ١٢، ٦) مركبات درجات الأكسدة +٢، +٣، +٤، +٥

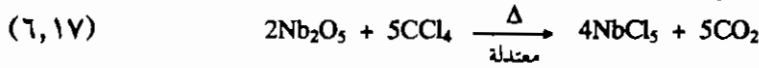
غالبية مركبات درجات الأكسدة (+٢، +٣، +٤) غير معروفة. أما المركبات

المعروفة حالياً فهي لدرجة الأكسدة الخماسية Ta^{5+} ، Nb^{5+} .

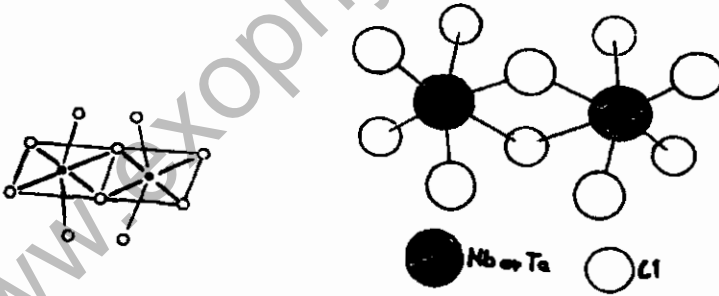
(٦, ١٢, ٢) هالوجينات معدني النيوبيوم والتنتاليوم

(٦, ١٢, ٣) الكلوريدات

يعرف لهذه المعادن كلوريدات خماسية مثل $NbCl_5$ و $TaCl_5$ التي نحصل عليها من التأثير المباشر لمركباتها أو من معالجة أكاسيد هذه المعادن بغاز الكلور (Cl_2) والكربون، أو رابع كلوريد الكربون (CCl_4):



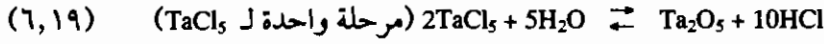
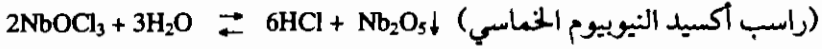
تبلغ درجات انصهار المركبين $NbCl_5$ و $TaCl_5$ ، ٢٠٨°م و ٢١١°م ودرجات غليان ٢٥٣°م و ٢٣٣°م . تعطي هذه المركبات محاليل صلبة. يفصل الكلوريدان $NbCl_5$ و $TaCl_5$ بعضهما عن بعض بالتقطير المجزأ، وهي عملية صعبة للغاية بسبب تقارب درجات انصهارهما وغليانتهما. ومع ذلك يفصلان بالحالة السائلة أو الغازية. لا يتفكك المركبان عند ذوبانهما بالمذيبات العضوية (كحول - إيثر - كلوروفورم). تتكون الجزيئات الصلبة من جزيء ثنائي M_2Cl_{10} على هيئة ثماني وجوه مزدوج كما يرى في الشكل رقم (٦, ٦).



الشكل رقم (٦, ٦). بنية الكلوريد الخماسي على هيئة جزيء ثنائي.

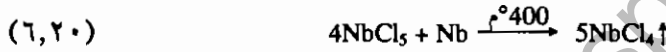
تتمياً للكلوريدات الخماسية بسهولة وفق المعادلات التالية:



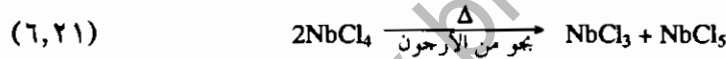


يدعى Nb_2O_5 بلا ماء حمض النيوبيك و Ta_2O_5 بلا ماء حمض التتاليك، تتم العملية نفسها مع مركبات البروم الخماسية للنيوبيوم والتتاليوم فتشكل NbOBr_3 من NbBr_5 و TaOBr_3 من TaBr_5 .

يمكننا أن نحصل على هاليدات معدن النيوبيوم ذات درجات الأكسدة الأقل من +5 باختزال كلوريد النيوبيوم الخماسي بواسطة معدن النيوبيوم بالدرجة 400°C فنحصل على NbCl_4 كما في المعادلة:



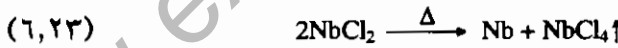
وفي جو من الأرجون (Ar) وفي درجة الحرارة نفسها يتفكك رابع كلوريد النيوبيوم لمركبين متلازمين هما:



كما يتفكك ثالث كلوريد النيوبيوم (NbCl_3) حرارياً إلى مركبين متلازمين هما:



وأخيراً يتطور مركب NbCl_2 حرارياً إلى معدن النيوبيوم الحر ورابع كلوريد النيوبيوم (NbCl_4) بالشكل:



نرى مما سبق أنه قد حدث مرور متتابع من بنية جزئية سهلة التطاير TaCl_5 إلى حالات صلبة أيونية NbCl_2 ثابتة جداً. نرى لبعض درجات أكسدة النيوبيوم معقدات عديدة أهمها: $[\text{NbCl}_6]^{3-}$ و $[\text{NbOCl}_4]^{2-}$ ، درجة أكسدة +3 ودرجة أكسدة +4 لأيون المعدن.

كما نرى للتتاليوم المركبات الكلورية نفسها والتي تبدأ من TaCl_4 و TaCl_3 و TaCl_2 وجميعها قابلة للاختزال بالهيدروجين لتعطي معدن التتاليوم الحر.

(٤, ١٢, ٦) الفلوريدات

يعطي معدنا النيوبيوم والتنتاليوم فلوريدات خماسية NbF_5 و TaF_5 ، كما يمكنهما تشكيل معقدات مهمة هي :



ويكون الأيون المعقد $[TaF_8]^{2-}$ على شكل منشور رباعي مزدوج مقلوب كما في الشكل رقم (٦,٧).

بنية الأيون $[TaF_8]^{2-}$

• ذرات الفلور

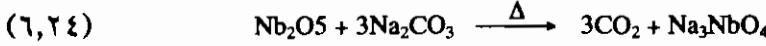
o ذرة معدن التنتاليوم

الشكل رقم (٦, ٧). بنية الأيون المعقد $[TaF_8]^{2-}$.

يثبت النيوبيوم الأكسجين بسهولة أكثر من معدن التنتاليوم ويبدو أن المجموعة NbO سريعة التشكل بسهولة.

(٥, ٢, ٦) أكاسيد معدني النيوبيوم والتنتاليوم

من أهم هذه الأكاسيد خامس أكسيد النيوبيوم Nb_2O_5 وخامس أكسيد التنتاليوم Ta_2O_5 اللذين نحصل عليهما من التأثير المباشر للأكسجين على كلا المعدنين بالتسخين أو سحب الماء من أحماض المعدنين الناتجين من تميء الكلوريدات الخماسية لكلا المعدنين (كما مر معنا قبل قليل) أو من حرق جميع مركبات المعدنين في الأكسجين. تعتبر هذه الأكاسيد Ta_2O_5 و Nb_2O_5 بلا ماء أحماضا ضعيفة تتفاعل مع الكربونات الصودية المنصهرة وتعطي أورثونيوبيات الصوديوم :



وباستخلاصها بالماء من وسط التفاعل تتحول أورثونيوبيات إلى ميتانيوبيات NaNbO_3 . يعطي النيوبيوم بسهولة أحماضا متكاثفة كـ: $[\text{Nb}_2\text{O}_7]^{4-}$, $[\text{Nb}_5\text{O}_{16}]^{7-}$, $[\text{Nb}_6\text{O}_{19}]^{8-}$.

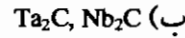
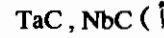
يسلك أكسيد التنتاليوم الخماسي (Ta_2O_5) سلوك أكسيد النيوبيوم الخماسي (Nb_2O_5) إلا أنه يمكن الحصول على أورثوتنتلات الصوديوم (Na_3TaO_4) دون الخوف من تحولها إلى ميتانتنتلات عند استخلاصها بالماء من وسط التفاعل. يشكل التنتاليوم متعدد التنتلات مثل $[\text{Ta}_6\text{O}_{19}]^{8-}$. لا يمكن الحصول على أكاسيد النيوبيوم والتنتاليوم ذات درجات الأكسدة الدنيا بسهولة من أكاسيدها الخماسية فهي صعبة الاختزال إلا أنه تحت ظروف خاصة يمكننا أن نحصل عليها فقد نحصل على:



(٦, ١٣) مركبات نصف معدنية للنيوبيوم والتنتاليوم

(٦, ١٣, ١) كبريدات

يعرف للنيوبيوم والتنتاليوم نوعان من الكبريدات:



تلعب هذه الكبريدات دوراً مهماً في بعض أنواع الفولاذ الخاصة.

(٦, ١٣, ٢) نتريدات

يعرف للنيوبيوم النتريد (NbN). كما أن له نتريدات إضافة غير محددة التركيب

تتراوح بين Nb_4N_3 و Nb_2N . أما التنتاليوم فله نتريد واحد هو TaN .

(٦, ١٣, ٣) كبريتيدات

يعرف للنيوبيوم والتنتاليوم عدة كبريتيدات غير محددة التركيب بدقة فنجد مثلاً كبريتيد النيوبيوم (NbS) الذي يحضر من التفاعل المباشر بين عنصرين بالتسخين. أما كبريتيد التنتاليوم (TaS₂) فيحضر من تأثير كبريتيد الكربون (CS₂) على خامس أكسيد التنتاليوم (Ta₂O₅).

(٦, ١٤) تطبيقات معدني النيوبيوم والتنتاليوم

(٦, ١٤, ١) النيوبيوم

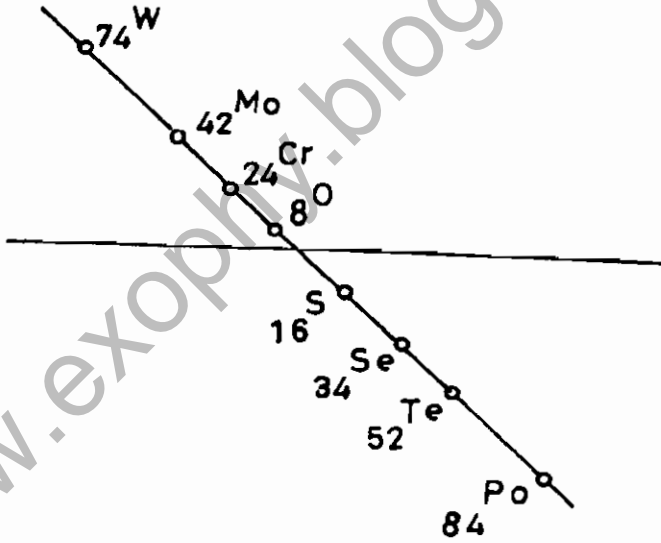
يستخدم معدن النيوبيوم في الصناعات الكيميائية لعدم تأثيره بالأحماض. ويضاف لل فولاذ بغية تثبيت الكربون داخل الفولاذ، ومنع احتواء كبريدات النيكل والكروم داخله. ونظراً لضعف امتصاصه للنيوترونات (غير منفذ للإشعاعات) فإنه يستخدم غلافاً للوقود النووي (خليط U-Mo). يقاوم تأثير الصوديوم المنصهر أو خليط الصوديوم والبوتاسيوم (Na-K) المستخدم لتبريد المفاعلات النووية، كما يستخدم الخليط Nb₃Sn سبيكة فائقة التوصيل.

(٦, ١٤, ٢) التنتاليوم

يستخدم التنتاليوم كالنيوبيوم فهو يقاوم تأثير الأحماض ويثبت الكربون داخل الفولاذ ونظراً لدرجة انصهاره العالية (٢٨٥٠°م) فإنه يستخدم في الصناعات الإلكترونية (شبكات، سخانات).

المجموعة VIB مجموعة الكروم

(٧, ١) مقدمة عامة عن المجموعة والخواص الذرية
تقع عناصر هذه المجموعة على الخط السادس للترتيب الدوري كما في الشكل رقم
(٧, ١). ويبين الجدول (٧, ١) البنية الإلكترونية لعناصر هذه المجموعة.



الشكل رقم (٧, ١). الخط السادس للترتيب الدوري.

الجدول رقم (١، ٧). البنية الإلكترونية لعناصر المجموعة السادسة.

العنصر عدده الذري نصف القطر الذري بالأنجستروم °A	Z	البنية الإلكترونية
Cr ٢٤ ١,٢٧ °A		١//٥-٦-٢//٦-٢//٢
Mo ٤٢ ١,٣٩ °A		١//٥-٦-٢//١٠-٦-٣//٦-٢//٢
W ٧٤ ١,٣٩ °A		٢//٤-٦-٢//١٤-١٠-٦-٢//١٠-٦-٢//٦-٢//٢

لمجموعة العناصر الانتقالية -VIB- (الكروم - الموليبدنيوم - التنجستن) البنية الإلكترونية الخارجية التالية $(n-1)d^5nS^1$ للكروم والموليبدنيوم و $(n-1)d^4nS^2$ للتنجستن. يختلف الكروم عن المعدنين الآخرين لأنه يشكل أيونات موجبة قليلة الشحنة Cr^{2+} و Cr^{3+} تشبه الأيونات الموجبة التي تشكلها عناصر مجموعة العناصر الانتقالية الأولى. وبالرغم من اختلاف البنية الإلكترونية للموليبدنيوم والتنجستن فإن أنصاف الأقطار الذرية والأيونية لكليهما متقاربة مما يجعل خواصهما الفيزيائية والكيميائية متشابهة تقريباً ويجعلنا ندرسهما معاً. ويبين الجدول رقم (٧، ٢) خواص ذرات هذه المجموعة.

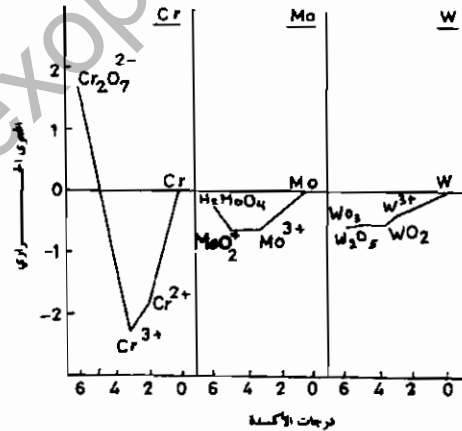
الجدول رقم (٢، ٧). خواص ذرات المجموعة السادسة VIB.

W	Mo	Cr	الخواص
٧٤	٤٢	٢٤	العدد الذري
$5d^46s^2$	$4d^55s^1$	$3d^44s^1$	البنية الإلكترونية
١,٣٩	١,٣٩	١,٢٧	نصف القطر الذري بالأنجستروم (°A)
-	-	٠,٦٤	نصف قطر الأيون M^{3+} (°A)
٠,٦٨	٠,٦٨	٠,٥٥	نصف قطر الأيون M^{4+} (°A)
٠,٦٧	٠,٦٢	٠,٥٢	نصف قطر الأيون M^{2+} (°A)
١٩,٣	١٠,٤	٧,١	الكتلة الحجمية (جرام/سم ^٣) الكثافة
٩,٥	٩,٤	٧,٣	الحجم الذري
٣٣٧٠	٢٦٢٠	١٩٢٠	درجة حرارة الانصهار المثوية °م
٧,٩٨	٧,١٨	٦,٧٦	طاقة التأين I (e.v)
٠,٠٥-	-	-	الجهد القياسي بالفولت E_0 للزوج M^{3+}/M

إن ظاهرة التقلص اللانثاندي المرافقة لامتلاء الطبقة f التي رأيناها في السلسلة الثالثة من العناصر الانتقالية في المجموعة IVB- و VB- تظهر واضحة من جديد في عنصر التنجستين وتمتاز عناصر مجموعة الكروم بألوانها البيضاء الفضية وليونتها وهي نقية صافية، تستخدم عناصر هذه المجموعة لتحضير السبائك (الخلايط) الصناعية إذ تعطي الفولاذ خواص مميزة خاصة سنتكلم عنها في حينها. كما نلاحظ ارتفاع درجات انصهار عناصر هذه المجموعة إذ تبلغ أقصاها في معدن التنجستين الذي يعتبر واحداً من العناصر الأعلى انصهاراً في سلاسل العناصر الانتقالية.

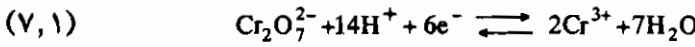
يتبلور معدن الموليبدنم والكروم α (شكل من أشكال الكروم) والتنجستين β (شكل من أشكال التنجستين) بالفئة المكعبة المركزية الوجوه. أما الكروم ذو الشكل β فيتبلور بالفئة السداسية المتراصة.

تكون طاقة تأين الإلكترون الأول في العناصر الانتقالية عادة ضعيفة، وهذا ما نراه في عناصر مجموعة الكروم إذ تفقد إلكتروناتها الأول بسهولة ويسر. ولو تفحصنا قيم الجهد القياسي لهذه العناصر لوجدنا أن الكروم أقوى العناصر المختزلة -0,7 فولت، والموليبدنيوم وأوسطها والتنجستين أضعفها. وكما رأينا في مجموعة الفناديوم فإن عناصر مجموعة الكروم تشكل طبقة لامعة من الأكسيد فوق المعدن تقيه الأكسدة اللاحقة. يُظهر الشكل رقم (٧، ٢) المحتوى الحراري لحالات الأكسدة المختلفة بين عناصر مجموعة الكروم في محاليلها المائية وبدرجة حموضة pH = الصفر.



الشكل رقم (٧، ٢). المحتوى الحراري لحالات الأكسدة المختلفة للمجموعة السادسة.

يعتبر أيون ثاني كرومات ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$) المؤكسد القوي الوحيد من بين مركبات عناصر مجموعة الكروم ذات درجات الأكسدة السادسة وهذا ما يظهر واضحا على الشكل رقم (٧, ٢). الجهد القياسي (E_0) للزوج $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} / \text{Cr}^{3+} = 1,33+$ فولت بدرجة حموضة $\text{pH} =$ الصفر. تتعلق قيمة طاقة الجهد القياسي للزوج بدرجة حموضة الوسط لأن التفاعل العكسي للقطب يضم أيونات هيدروجين:



وتكون طاقة الجهد القياسي للزوج ضعيفة في الأوساط القاعدية إذ يمكننا أن نحصل على الكرومات من أملاح الكروم الثلاثي Cr^{3+} .

تعتبر أيونات الموليبدنيوم والتنجستين السادسة (W^{6+} , Mo^{6+}) مؤكسدات ضعيفة ولا نراها إلا في المحاليل المائية فقط، ولدى مقارنة أيون الكروم الثلاثي Cr^{3+} بأيونات M^{3+} للسلسلة الأولى من العناصر الانتقالية: Ti^{3+} , V^{3+} , Cr^{3+} , Mn^{3+} , Fe^{3+} , Co^{3+} نرى أن أيونات التيتانيوم والفناديوم (V^{3+} , Ti^{3+}) التي تسبق الكروم هي من الأيونات المختزلة. أما أيونات المنجنيز والحديد والكوبلت (Co^{3+} , Fe^{3+} , Mn^{3+}) التي تلي الكروم فهي من الأيونات المؤكسدة.

يمكن لأيون التيتانيوم الثلاثي (Ti^{3+}) ذو البنية الإلكترونية $3d^1$ وأيون الفناديوم الثلاثي (V^{3+}) ذي البنية الإلكترونية $3d^2$ أن يفقدا إلكترونات الطبقة $3d$ لتصبح بنيتيهما مشابهة لبنية الغاز الخامل (Ar). أما أيونات العناصر ($3d^4$) Mn^{3+} والكوبلت [$\text{Co}^{3+}(3d^6)$] فتميل لاكتساب الإلكترونات لتكملة طبقتها $3d$. أما أيون الحديد الثلاثي [$\text{Fe}^{3+}(3d^5)$] فتكون طبقة d نصف ممتلئة فهو إذن من الأيونات الثابتة. ولو نظرنا إلى أيون الكروم الثلاثي (Cr^{3+}) الذي يقع بين أيون الفناديوم الثلاثي (V^{3+}) والمنجنيز الثلاثي (Mn^{3+}) فسوف نراه أقل أكسدة من أيون الحديد الثلاثي (Fe^{3+})، كما تعتبر أيونات الكروم الثنائية Cr^{2+} من أقوى عوامل الاختزال في المحاليل المائية. الجهد القياسي (E_0) للزوج $\text{Cr}^{3+} / \text{Cr}^{2+} = 0,41$ فولت، وهي طاقة أقل من الطاقة اللازمة لاختزال الماء، كما أن محلول أيونات الكروم الثنائي Cr^{2+} تستطيع أن تنتزع جميع ذرات الأكسجين الموجودة في مزيج غازي.

يمكن لعناصر مجموعة الكروم (Cr, Mo, W) أن تضع إلكتروناتها الستة أثناء التفاعلات (عدا الكروم) فتشكل بذلك مركبات MF_6 كما يمكنها تشكيل MO_3 و H_2MO_4 وهي مركبات مشابهة للمركبات التي تعطيها عناصر مجموعة الأكسجين لأن لها البنية الإلكترونية نفسها أو قريبة منها، فيمكن استبدال أيون الكبريت السداسي (S^{6+}) مثلاً بأيون الكروم السداسي (Cr^{6+}) أو أيون الموليبدوم السداسي (Mo^{6+}) في الحالة الصلبة. كما أن عناصر مجموعة الكروم تشبه بقية العناصر الانتقالية المعدنية إذ تعطي جميع درجات الأكسدة المحتملة بدءاً من +٢ حتى +٥ مشكلة بذلك:

١ - أيونات ملونة بسيطة.

٢ - معقدات أمينية أو مائية (هيدرات).

٣ - مركبات نصف معدنية.

تسود بدرجات الأكسدة الدنيا (+٢) الروابط الأيونية الواضحة إلا أنها تصبح تساهمية نموذجية أو تساندية عند ارتفاع درجة الأكسدة للمعدن. أما في درجات الأكسدة المرتفعة فتكون الروابط جميعها تساهمية واضحة، حيث تصبح الصفة المعدنية ظاهرة تماماً. يملك الكروم عدداً ذرياً قريباً من الحديد والمنجنيز فهو يتميز عن الموليبدوم والتنجستين اللذين يشكلان زوجاً متشابهاً كزوج (Nb-Ta) وزوج (Zr-Hf) وزوج (Tc-Re) لذا سندرسهما معا بعد معدن الكروم.

(٧, ٢) معدن الكروم Cr

(٧, ٢, ١) وجود الكروم

يشكل معدن الكروم ٠,٠٢% من القشرة الأرضية وهو من العناصر المهمة ومن أهم مركباته خام الكروميت $[(Cr_2O_3 \cdot FeO)FeCr_2O_4]$ وخام كرومات الرصاص $(PbCrO_4)$ الذي يعتبر أقل أهمية من فلز الكروميت. يشكل معدن الكروم عديداً من المركبات الملونة ويتبلور بالفئة المكعبة المركزية الوجوه. يتناقص نصف قطر أيونه بازدياد درجة أكسدته كما يلي:

Cr^{6+}	Cr^{4+}	Cr^{3+}
$A^{\circ}, 52$	$A^{\circ}, 55$	$A^{\circ}, 65$

يكون الكروم ذا الشكل β غير ثابت، ونحصل عليه أثناء ترسيب الكروم بالطريقة الكهربائية. وسبب ذلك هو تغلغل الهيدروجين في معدن الكروم المترسب أثناء عملية التحليل الكهربائي.

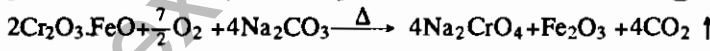
(٧، ٢، ٢) تعدين الكروم

تعتمد الصناعة عند تحضير الكروم طريقتين:

- ١ - على شكل (حديد - كروم) خلائط صناعية مهمة.
- ٢ - على شكل معدن نقي صافٍ.

نحصل على الشكل الأول بالاختزال المباشر لخام الكروميت ($Cr_2O_3 \cdot FeO$) بالفرن العالي الكهربائي (خليط Fe-Cr-C) أو بطريقة الألومنيوم الحراري. وللحصول على الشكل الثاني المعدني النقي يجب القيام بعدة عمليات كيميائية تجري على خام الكروميت وأثناءها نحصل على مركبات مختلفة للكروم وهذه العمليات هي:

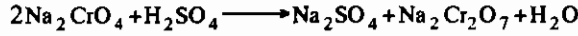
- ١ - طحن خام الكروميت ($FeCr_2O_4$) ثم أكسدته بالهواء في درجة $1200^{\circ}C$ بفرن دوار وبوجود كربونات الصوديوم (Na_2CO_3) وأكسيد الكالسيوم (CaO) الذي يمنع التصاق المزيج المنصهر بجدران الفرن الكهربائي حيث يتم أثناءها التفاعل التالي:



يعتبر أكسيد الحديد Fe_2O_3 أحد شوائب التفاعل. كما يتفاعل الألومينا (Al_2O_3) والسيليكا (SiO_2) فنحصل على الألومينات (AlO_2^-) وسليكوألومينات أو سليكات الصوديوم.

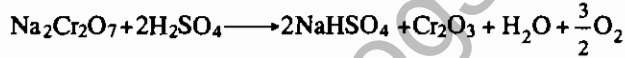
- ٢ - غسل الكتلة المتشكلة بالطريقة المعروفة وإذابة الكرومات والكربونات الزائدة مع قليل من الألومينات والسيليكات المرافقة. يرشح المجموع لفصل جميع المركبات غير الذوابة كأكسيد الحديد والسيليكات وأكسيد الكالسيوم والكروميت غير المتفاعلة.

٣ - معالجة المحلول الناتج بمحضر الكبريتيك (H_2SO_4) الذي يرسب السيليكا والألومينا ويفكك كربونات الصوديوم ويحول الكرومات إلى ثاني كرومات ($Cr_2O_7^{2-}$) كما في المعادلة:

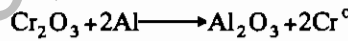


يرشح السائل الحاصل لفصل رواسب السيليكا (SiO_2) والألومينا (Al_2O_3).
٤ - ييخر سائل ثاني كرومات- كبريتات لحد معين لترسب كبريتات الصوديوم كنتاج صناعي ثانوي. أما السائل المتبقي فيحوي ثاني كرومات وقليلًا من الكبريتات لذلك نعالجه بطريقتين:

(أ) إذا أردنا الحصول على أكسيد الكروم والكروم (Cr^0 , Cr_2O_3) فيجب تبخير المحلول حتى الجفاف، ومن ثم معالجة المتبقي بمحضر الكبريتيك المركز كما في المعادلة:



ثم تسخن الكتلة المتشكلة المكونة من كبريتات الصوديوم الحامضية (درجة انصهارها $180^\circ M$) وأكسيد الكروم (Cr_2O_3) (درجة انصهاره $197^\circ M$) حتى الانصهار فتشكل طبقتان منفصلتان من السائل، تفصلان عن بعضهما بآنية فصل السوائل المعروفة. وللحصول على معدن الكروم نختزل أكسيد الكروم (Cr_2O_3) بطريقة الألومنيوم الحرارية المعروفة:



يفصل معدن الكروم المصهور ويبقى أكسيد الألومنيوم (Al_2O_3) عائماً على السطح.

(ب) إذا أردنا الحصول على مركبات الكروم فيجب إبعاد كبريتات الصوديوم كلية، وعليه يجب تركيز محلول ثاني كرومات الصوديوم (فقرة ٤) ثم إضافة محلول مشبع من كلوريد البوتاسيوم (KCl) له:

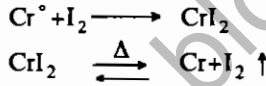


وبما أن ثاني كرومات البوتاسيوم قليلة الذوبان في وسط التفاعل فإنها تفصل بسهولة.

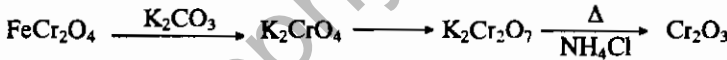
(٧, ٢, ٣) تنقية معدن الكروم

يحوي الكروم الذي نحصل عليه بهذه الطريقة بعض الشوائب كـ: Al_2O_3 نتيجة عملية الاختزال وكبريتيد الكروم الناتج عن كمية الكبريتات القليلة المتبقية، وكبريد الكروم ونتريد الكروم لذلك تصبح عملية تنقيته صعبة للغاية. لذلك تعتمد الصناعة إلى تنقيته بطريقة التحليل الكهربائي لكن هذه العملية تفضي لنوع من الكروم يدعي كروم β الذي يحتوي على كمية من الهيدروجين المتغلغل داخل المعدن المترسب على القطب السالب.

إن الحصول على معدن الكروم النقي جدا عملية صعبة للغاية ولم تستطع الصناعة الوصول إليه حتى وإن كانت الطريقة المتبعة هي طريقة المنطقة المنصهرة، وذلك لأن لمعدن الكروم ضغطا بخاريا عاليا عند نقطة انصهاره، لكن الطريقة المقبولة (نوعا ما) في الصناعة لتنقية الكروم هي طريقة فان اركل التي تعتمد على تحويل الكروم إلى مركب يودييد، ثم تفكيكه على سلك مسخن:



يمكننا تلخيص عمليات تعدين الكروم بالمخطط المختصر التالي:



(٧, ٢, ٤) الخواص الفيزيائية لمعدن الكروم

ينصهر الكروم عند درجة حرارة $1920^{\circ}C$ ويغلي عند $2300^{\circ}C$ ويبلغ ضغطه البخاري عند درجة غليانه $63,5$ مم زئبق. وله خواص ميكانيكية تتعلق بطريقة تحضيره. فالكروم المحضر بطريقة الألومنيوم الحراري والحاوي على بعض الشوائب يكون قاسيا غير موصل للكهرباء. وجميع العينات التي أمكن تحضيرها حتى الآن صعبة التشكل والصنع وهذا ما يحد من استعماله صناعيا.

أما معدن الكروم المحضر بطريقة التحليل الكهربائي بالوسط المائي فهو أيضا قاس جدا بسبب تغلغل الهيدروجين داخله والهيدروجين يجعل الكروم يتبلور بالفئة

السداسية المتراسة. والكروم النقي موصل جيد للكهرباء وهو على أية حال ذو خواص ميكانيكية ممتازة جدا.

(٥, ٢, ٧) الخواص الكيميائية لمعدن الكروم

يعتبر الكروم من المعادن الخاملة غير الفعالة في الهواء إذ يشكل طبقة رقيقة (فيلم) من أكسيد الكروم تحمي المعدن من الأكسدة اللاحقة، وهذه الطبقة هي التي تعطيه اللمعان الجذاب بعد جليها وتنعيمها. وعند رفع درجة الحرارة في جو من الأكسجين فإن عملية الأكسدة تتم ببطء، وعلى العكس من ذلك فإن الكروم يثبت النتروجين N_2 بداخله بسهولة، كما يتحد مع العديد من أشباه الفلزات B, Si, C, P, N, Te, Se, S، ويعطي مركبات نصف معدنية.

تؤثر الأحماض (HCl أو H_2SO_4) على الكروم ببطء إلا إذا كان المعدن على شكل مسحوق ناعم فإنه يتأثر بسرعة. كما يؤثر في معدن الكروم حمض النتريك ويشكل عليه طبقة رقيقة من أكسيد الكروم Cr_2O_3 تقي المعدن من التفاعل اللاحق. يشكل معدن الكروم العديد من الخلائط ليس فقط مع Mn, Ni, Co, Fe بل مع Al و U أيضا. بما أن الكروم يحتجز الأكسجين بداخله بقوة فإنه يضاف للفلولاذ ليقية من عمليات الأكسدة والتآكل اللاحقة.

(٣, ٧) مركبات معدن الكروم

تم دراسة مركبات الكروم المعدني وفق التقسيمات التالية:

١ - مركبات الكروم ذات درجات الأكسدة المختلفة (من ٢+ إلى ٦+).

٢ - مركبات الكروم ذات الجزيئات الكبيرة.

٣ - معقدات الكروم.

٤ - مركبات الكروم نصف المعدنية.

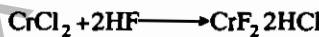
(١، ٣، ٧) مركبات الكروم ذات درجات الأكسدة المختلفة (من +٢ إلى +٦) كما رأينا سابقاً فإن بنية الكروم الإلكترونية هي $3d^5 4s^1$ ، وهي تؤدي لمركبات تتراوح درجات أكسدها بين +٢ و+٦ بالتتابع. وخلال هذه المراحل يتضاءل نصف قطر أيون الكروم حتى يصل لأصغر قيمة له في أيون الكروم السداسي (Cr^{6+})، وتبدأ الروابط الأيونية في مركبات درجة الأكسدة الصغرى (الدينيا) للكروم وتنتهي بروابط تساهمية محضة في المركبات ذات درجات الأكسدة العليا. وبين هذين النوعين من الروابط تتدرج روابط المركبات الأخرى.

(١، ٣، ٧) مركبات الكروم الثنائية Cr^{2+}

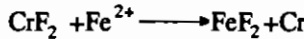
نحصل على مركبات الكروم الثنائية من اختزال مركبات الكروم الثلاثية (Cr^{3+}) أو من تفاعل المعدن مع الأحماض بمعزل عن الأكسجين.

(١، ٢، ٣، ٧) الهاليدات

نحصل على فلوريد الكروم الثنائي (CrF_2) من تفاعل معدن الكروم مع حمض هيدروفلوريك (HF) مباشرة أو من تفاعل حمض HF مع كلوريد الكروم الثنائي ($CrCl_2$) بالتبادل:



يحل أيون الحديد الثنائي بسهولة ويسر محل ذرة الكروم في مركب فلوريد الكروم الثنائي:



وهي طريقة مهمة لتنقية الكروم تدعى ONERA، والكروم الناتج يدعى كروم أونرا. يمكن الحصول على فلوريد الكروم أيضاً من تأثير مزيج $HF-NH_4F$ على معدن الكروم. يؤثر فلوريد الكروم الثنائي أنياً على قطعة الحديد المراد طليها بالكروم فتحل

ذرات الكروم محل ذرات الحديد على سطح القطعة وتشكل طبقة من الكروم اللامع بعد الجلي والتنعيم.

يعود هذا الإحلال إلى تقارب أنصاف أقطار ذرتي الحديد والكروم
 $CrCl_2 \cdot 6H_2O$. كما توجد للكروم الثاني كلوريدات منها $CrCl_2 \cdot 6H_2O$.
 تكتب بالشكل $[Cr(H_2O)_6]Cl_2$ نحصل عليها من اختزال مركبات الكروم ذات درجات الأكسدة العليا.

(٢, ٢, ٣, ٧) كبريتات وخلات الكروم

توجد للكروم الثاني كبريتات على شكل $[Cr(H_2O)_6]SO_4 \cdot H_2O$ وخلات على شكل $Cr(CH_3COO)_2$.

(٣, ٢, ٣, ٧) أكسيد الكروم الثاني CrO

يتشكل نتيجة الأكسدة الذاتية بالهواء لمحلول الكروم في الزئبق وهو أكسيد قاعدي يعطي $Cr(OH)_2$. وهي قاعدة قوية. روابط جميع هذه المركبات أيونية بنيتها $3d^4$ وهي بيضاء اللون ذات مغناطيسية موافقة للمجال (بارامجنتيك):

$$\mu_B = \sqrt{n(n+2)} = \sqrt{24} = 4,9$$

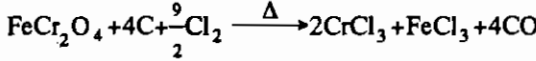
تعتبر هذه المركبات من عوامل الاختزال القوية وأيون الكروم الثاني يمكنه أن يحل محل أيون الحديد الثاني (Fe^{2+}) وأيون النيكل الثاني (Ni^{2+}) والكوبلت الثاني (Co^{2+}).

(٣, ٣, ٧) مركبات الكروم الثلاثية Cr^{3+}

تعتبر درجات أكسدة الكروم الثلاثية (Cr^{3+}) أكثر ثباتا من جميع درجات أكسدة الكروم الأخرى، وهي تعطي جميع مركبات الكروم العليا الأخرى بالتأثير الحراري. يمكننا الحصول على مركبات الكروم الثلاثية باختزال مركبات الكروم السداسية (Cr^{6+}) (أكسيد - كرومات - ثاني كرومات) بالطريقة الجافة أو الرطبة، كما يمكننا تحضيرها بالطريقة المباشرة من مركباتها.

CrX₃ (٧, ٣, ٣, ١)

يعرف للكروم أربعة هاليدات CrX₃، الكلوريدات ونحصل عليها من الاتحاد المباشر لغاز الكلور مع معدن الكروم أو من تأثير غاز الكلور (Cl₂) والكربون على أكسيد الكروم الثلاثي (Cr₂O₃) أو خام الكروميت (Fe Cr₂O₄):

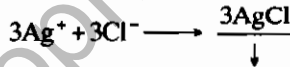


يفصل CrCl₃ عن FeCl₃ بالتسامي إذ يتسامي كلوريد الكروم بدرجة متوسطة. تبلغ درجة انصهار كلوريد الكروم الثلاثي ١٤٢٥°م ويكون ذا لون بنفسجي مزرق إذا لم يحتوي على جزيئات ماء. أما إذا كان مائيا فلونه يصبح بيا أزرق في درجة الحرارة العادية وأخضر إذا ارتفعت درجة الحرارة. يكون لون كلوريد الكروم الثلاثي بنفسجيا إذا أذيب بالماء البارد وبارتفاع درجة الحرارة يتحول إلى اللون الأخضر الزيتوني.

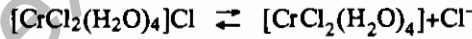
لقد درست محاليل كلوريد الكروم هذه بطريقة التوصيل الكهربائي وأظهرت الدراسة وجود أربعة أيونات في المحلول البنفسجي واثنين في المحلول الأخضر حيث يشكل المحلول البنفسجي الملح [Cr(H₂O)₆]Cl₃ الذي يتأين ويعطي أربعة أيونات هي:



يمكننا التأكد من الأيونات الثلاثة بترسيبها بواسطة أيونات الفضة:

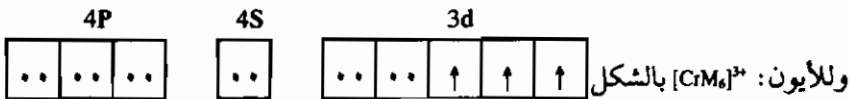


أما المحلول الأخضر فيشكل الملح [CrCl₂(H₂O)₄]Cl الذي يتأين، ويعطي أيونا فقط:



يمكننا التأكد من أيون الكلوريد الوحيد بالطريقة السابقة (بترسيبها بأيونات

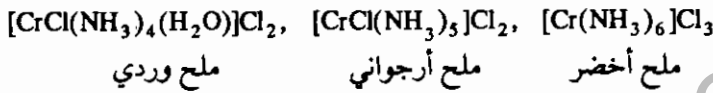
الفضة). تكون البنية الإلكترونية للأيون Cr³⁺ بالشكل:



يكون للإلكترونات الثلاثة الحرة في ذرة الكروم لكلا الأيونين عزم مغناطيسي موافق للحقل يساوي :

$$\mu_B = \sqrt{3 \times 5} = 3.9$$

يؤدي جزيء الأمونيا (NH₃) دور جزيء الماء نفسه ويعطي الأملاح التالية :



(٢، ٣، ٣، ٧) أكسيد وهيدروكسيد الكروم الثلاثي

نحصل على أكسيد الكروم الثلاثي (Cr₂O₃) من حرق الأكسيد CrO₃ أو حرق راسب ملح الكروميت المائي. يكون Cr₂O₃ ذا لون أخضر براق ومقدار بريقه يعتمد على طريقة تحضيره. يتبلور بالفئة المعنية فيشبه بذلك أكسيد الألومنيوم (αAl₂O₃)، ويعطي محاليل صلبة مع αFe₂O₃ و αAl₂O₃. عندما تستبدل أيونات الكروم الثلاثية (Cr³⁺) بأيونات Fe³⁺ و Al³⁺.

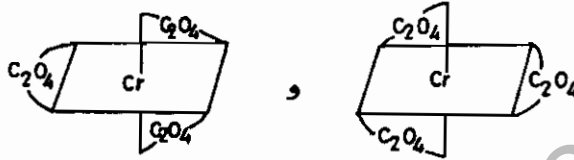
نحصل على هيدروكسيد الكروم الثلاثي [Cr(OH)₃.nH₂O] من تفاعل قاعدة ما مع ملح الكروم الثلاثي، يكون هذا الهيدروكسيد عديم التبلور متردد التأثير (قاعدتي - حمضي). تكون جميع روابط هذه المركبات تساهمية.

(٣، ٣، ٧) كبريتات الكروم الثلاثية

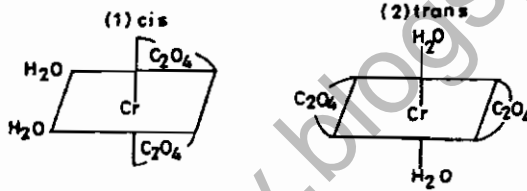
تتبلور كبريتات الكروم الثلاثية مع عدد متغير من جزيئات الماء [Cr(H₂O)₆]₂.(SO₄)₃.nH₂O. تعطي هذه الكبريتات عند ذوبانها بالماء أربعة أيونات ثلاثة منها كبريتات (3SO₄²⁻)، يمكننا التأكد منها بترسيبها بواسطة أيونات الباريوم (Ba²⁺)، كما يمكننا الحصول على كبريتات كروم ثلاثية خضراء تركيبها [Cr₂(H₂O)₆(SO₄)₃].nH₂O لا تعطي أي راسب مع أيونات الباريوم (Ba²⁺).

(٤، ٣، ٧) معقدات أيون الكروم الثلاثي

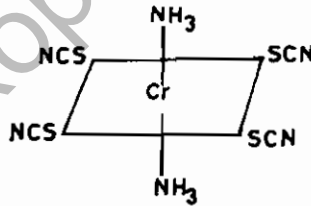
لأيون الكروم الثلاثي عدة معقدات معروفة منها: $H[Cr(H_2O)_2(SO_4)_2]$ و $H_3[Cr(SO_4)_3]$ كذلك نجد متراكب الأكزالات المهم $K[Cr(C_2O_4)_2(H_2O)_2]$ و $K_3[Cr(C_2O_4)_3]$ و $NH_4[Cr(NH_3)_2(SCN)_4] \cdot H_2O$ وجميع هذه المعقدات ذات بنية فراغية مهمة تشير إلى بعضها الأشكال (٣، ٧، ٤، ٧، ٥).



الشكل رقم (٣، ٧). الأيون $[Cr(C_2O_4)_3]^{3-}$ شكل d, I.



الشكل رقم (٤، ٧). الأيون $[Cr(C_2O_4)_2(H_2O)_2]^{3-}$ (سيس، ترانس).



الشكل رقم (٥، ٧). الأيون $[Cr(NH_3)_2(SCN)_4]^-$

(٤، ٣، ٧) مركبات الكروم الرباعية Cr^{4+}

تكون مركبات الكروم الرباعي قليلة العدد وتحضر من مركبات الكروم

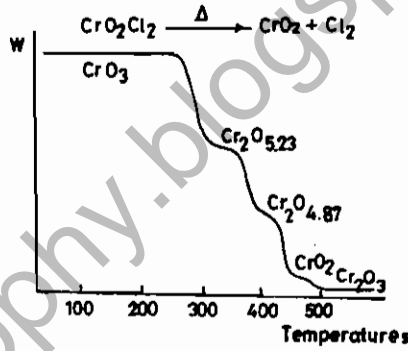
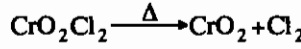
السداسية (Cr^{6+}):

(١, ٤, ٣, ٧) الهاليدات

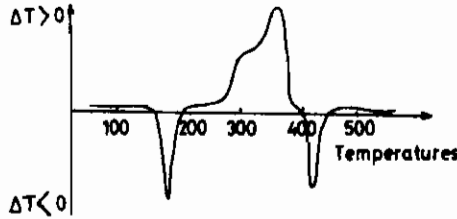
يعرف للكروم الرباعي الفلوريد والكلوريد (CrF_4) و(CrCl_4) إلا أنها قليلة الثبات أما البروميد CrBr_4 فغير موجود نظراً لكبر نصف القطر الذري للبروم وصغر نصف قطر أيون الكروم الرباعي (Cr^{4+}).

(٢, ٣, ٧) أكسيد الكروم الرباعي CrO_2

وهو من المركبات المهمة التي نحصل عليها أثناء التحول الحراري الذي يتم على أكسيد الكروم السداسي (CrO_3) لكن الطريقة المتبعة لتحضيره هي التفكك الحراري لأكسلي كلوريد الكروم (CrO_2Cl_2):

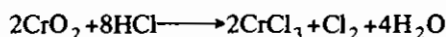


الشكل رقم (٦, ٧). منحني حراري وزني يبين تحول CrO_2 إلى أكاسيد ذات درجات أكسدة أقل.



الشكل رقم (٧, ٧). منحني حراري تفاضلي يبين تحول CrO_2 إلى أكاسيد ذات درجات أكسدة أقل.

وهو مركب صلب ذو لون أسود يتبلور كالروتيل TiO_2 و MnO_2 و VO_2 ذو مغناطيسية موافقة للحقل (بارا مغنيتيك)، لا يتأثر بالقواعد، لكنه يؤكسد HCl إلى غاز الكلور (Cl_2) كما في المعادلة:



يتحول CrO_2 حرارياً إلى أكسيد أسود Cr_2O_3 ذي فراغات يتوضع فيها معدن الكروم.

(٥، ٣، ٧) مركبات الكروم الخماسية Cr^{5+}

هذه المركبات قليلة العدد لا يعرف من هالوجيناتها إلا الفلوريد CrF_5 لأن بقية الهالوجينات ذات أنصاف أقطار ذرية كبيرة. كما لا يوجد الأكسيد Cr_2O_5 فممنحنى التطور الحراري لأكسيد الكروم السداسي (CrO_3) السابق يعطي نوعين من الأكاسيد ذوي جزيئات عملاقة مختلفة التركيب $\text{Cr}_2\text{O}_{5.2}$ و $\text{Cr}_2\text{O}_{4.46}$ لكن توجد أملاح للكروم الخماسي مثل $\text{Ba}_3(\text{CrO}_4)_2$ و Na_3CrO_4 التي تعتبر من مشتقات حمض الكروم الخماسي (H_3CrO_4)، والذي لم يفصل من محاليله. وعلى ذلك يعتبر الأكسيد Cr_2O_5 أنهيدريد حمض الكروم (H_3CrO_4).

(٦، ٣، ٧) مركبات الكروم السداسية Cr^{6+}

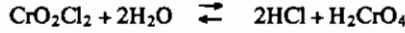
وهي أهم مركبات معدن الكروم نظراً لثبات درجة أكسدها السداسية فهي المصدر الوحيد تقريباً لمركبات الكروم الأخرى ذات درجات الأكسدة الدنيا.

(١، ٣، ٧) الهالوجينات وأكسي هالوجينات

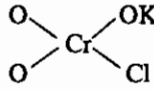
لا يوجد للكروم السداسي Cr^{6+} أي مركب هالوجيني، نظراً لصغر نصف قطر الأيون Cr^{6+} ، ولكن توجد له مركبات كأكسي هالوجينات: CrO_2Cl_2 و CrO_2F_2 سهلة التحضير، كأن يحضر كلوريد الكروم مايل من تفاعل غاز كلوريد الهيدروجين المحضر حديثاً (الوليد) مع أكسيد الكروم السداسي (CrO_3).



على أن يكون حمض الكبريتيك مركزا، وذلك لثبيت جزئيات الماء الناتجة عن التفاعل. يتميه كلوريد الكروم بالماء بسهولة ويعطي حمض الكروم (H_2CrO_4):



لهذا يعتبر كلوريد الكروم كلور حمض الكروم، وإذا لم تستمر عملية التمييه لنهايتها فإنه يعطي حمضا ملحه البوتاسي هو:



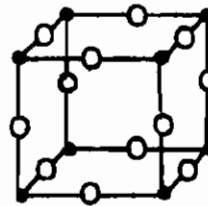
لم يفصل هذا الحمض، ولكن حضر ملحه. مركب كلوريد الكروميل سائل أحمر زاه يغلي عند درجة حرارة 117°C ، وهو سام جدا استخدم في الحرب العالمية الثانية غازا قاتلا.

(٢، ٦، ٣، ٧) أكسيد الكروم السداسي وحمض الكروميك H_2CrO_4

نحصل على أكسيد الكروم السداسي من التأثير المباشر لحمض الكبريتيك المركز على الكرومات أو ثنائي كرومات:



وهو مركب صلب أحمر اللون ينصهر بالدرجة 197°C روابطه كلها تساهمية تشبه روابط SO_3 ، كما تشبه بنيته بنية أكسيد الروديوم (RhO_3)، حيث تحتل ذرات الكروم زوايا مكعب في حين تحتل ذرات الأكسجين منتصفات أضلاعه.



● ذرات كروم

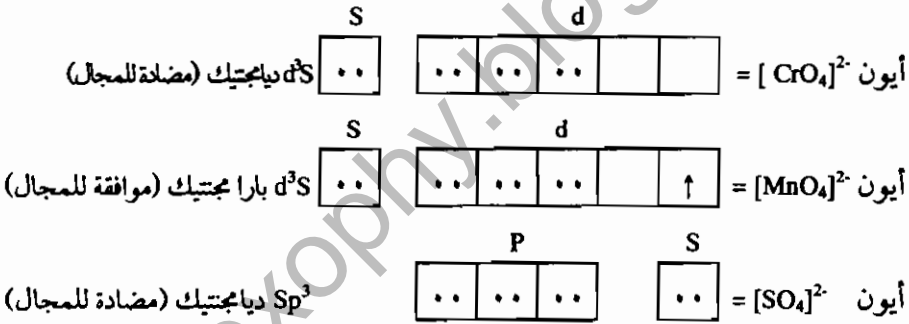
○ ذرات أكسجين

الشكل رقم (٨، ٧). بنية CrO_3 أو WO_3 .

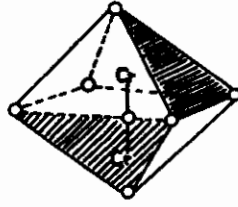
يتحول أكسيد الكروم السداسي (CrO_3) بالحرارة إلى بقية أكاسيد الكروم ذات درجات الأكسدة الدنيا عدا CrO . يعتبر CrO_3 أنهيدريد حمض الكروم (H_2CrO_4) الذي لم يفصل من محاليله، وهو من المؤكسدات القوية (مزيج سلفوكروميك). يبلغ الجهد القياسي E_0 للزوج $[\text{Cr}_2\text{O}_7]^{2-} / \text{Cr}^{3+}$ فولتا واحدا في درجة حموضة $\text{pH} = \text{صفر}$.

(٣، ٦، ٣، ٧) الكرومات

يعطي حمض الكروميك (H_2CrO_4) أملاحا قاعدية تدعى الكرومات كـ Na_2CrO_4 و K_2CrO_4 وأملاح معادن ثنائية PbCrO_4 غير مبلورة كالكبريتات والمنجنات. كما أن كرومات الباريوم تعطي محاليل صلبة ذات لون أزرق تستخدم في صناعة السيراميك. يبدى الأيون CrO_4^{2-} مغناطيسية مضادة للمجال (ديامجتيك) نتيجة البنية الإلكترونية لهذا الأيون:



يمكن أن يستبدل أيون الكروم السداسي (Cr^{6+}) بأيون المنجنيز السداسي (Mn^{6+}) أو أيون التنجستن السداسي (W^{6+}) أو أيون الموليبدن السداسي (Mo^{6+}). تعطي الكرومات القاعدية في وسط حمضي أيونات الكرومات وثاني كرومات $[\text{CrO}_4]^{2-}$ و $[\text{Cr}_2\text{O}_7]^{2-}$ التي تعتبر أيونات مضاعفة لحمض ثاني كروميك ($2\text{CrO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$) الذي لم يفصل من محاليله. يشبه الأيون $[\text{Cr}_2\text{O}_7]^{2-}$ الأيون $[\text{S}_2\text{O}_7]^{2-}$ إذ يكون الأيون على شكل منشورين رباعيين متصلين بذرة أكسجين كما في الشكل رقم (٩، ٧).



○ ذرات أكسجين
● ذرات كروم

الشكل رقم (٩، ٧). بنية أيون $[Cr_2O_7]^{2-}$ وتتكون من منشورين رباعيين متصلين بذرة أكسجين.

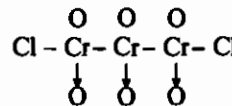
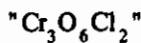
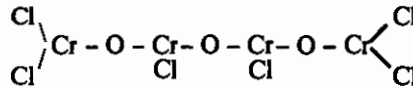
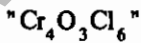
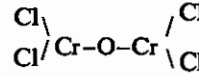
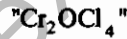
(٤، ٦، ٣، ٧) فوق الأكاسيد

يعطي تفاعل الماء الأكسجيني مع الكرومات فوق أكسي (بيروكسي) كرومات أو فوق أكسي حمض الكروم (H_2CrO_5) حسب ظروف التفاعل. إن بنية هذه المركبات لم توضح بعد إلا أنها ذات ألوان زرقاء وحمراء زاهية تستخدم للكشف عن وجود الماء الأكسجيني (H_2O_2).

(٧، ٣، ٧) مركبات الكروم ذات الجزيئات الكبيرة

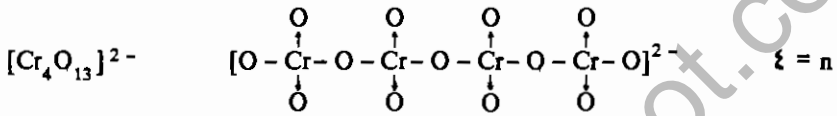
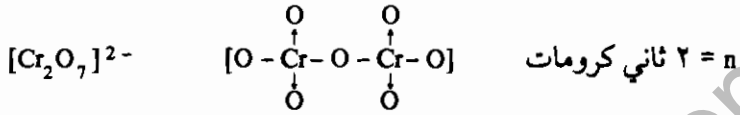
يعطي معدن الكروم الثلاثي ودرجات الأكسدة الأعلى عدة روابط تساهمية وبذلك يستطيع بناء هياكل جزيئية كبيرة ك:

(١، ٧، ٣، ٧) أكسي هالوجينات



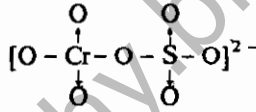
(٧، ٣، ٧، ٢) أيونات متكافئة للكروم السداسي +٦ (Cr⁶⁺)

وهي أيونات لأحماض متكافئة أو متعددة الأحماض متجانسة:



(٧، ٣، ٧، ٣) متعددة الأحماض غير متجانسة

يمكن للكبريت أن يحمل محل ذرة من ذرات الكروم في أيون ثنائي كرومات فنحصل على أيون مختلط:



(٧، ٣، ٨) معقدات الكروم المعدني والأحادي (Cr³⁺ و Cr⁶⁺)

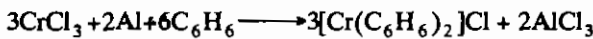
نحصل على هذه المعقدات من مشتقات الكروم المعدني (Cr³⁺) أو الكروم الأحادي

(Cr⁶⁺).

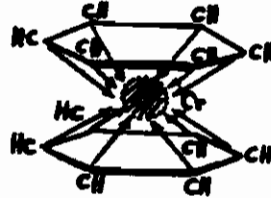
(٧، ٣، ٨، ١) بنزين الكروم

نحصل على متراكب بنزين الكروم من تفاعل كلوريد الكروم الثلاثي (CrCl₃)

مع البنزين والألومنيوم في أنبوب مغلق:

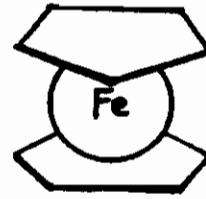
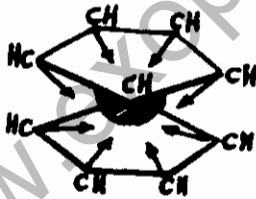


يختزل الأيون $[Cr(C_6H_6)_2]^+$ (وهو مشتق الكروم الأحادي) بواسطة الأيون $[S_2O_4]^{2-}$ فنحصل على متراكب بنزين الكروم $[Cr(C_6H_6)_2]$ الذي يكون الكروم فيه ذا درجة أكسدة صفر Cr^0 وذا بنية تشبه بنية الكريبتون الإلكترونية.



الشكل رقم (٧, ١٠). بنية ثنائي بنزين الكروم.

وكما نرى من الشكل فإن ذرة الكروم تتوضع بين مستويين عائدين لجزيئي البنزين حيث تعطي كل ذرة كربون موجودة في جزيئي البنزين إلكترون π لذرة الكروم فيتلقى الكروم بذلك ١٢ إلكترون π بالإضافة إلى ٢٤ إلكترون لذرة الكروم فيكون مجموع الإلكترونات لذرة الكروم ٣٦ إلكترون وهو عدد إلكترونات عنصر الكريبتون Kr نفسه. يكون لهذا المتراكب مغناطيسية مضادة للحقل (ديامغنتيك). كما يوجد متراكب آخر للكروم يشبه المتراكب السابق $Cr(C_5H_5)_2$ تشبه بنيته بنية الفروسين $[Fe(C_5H_5)_2]$.

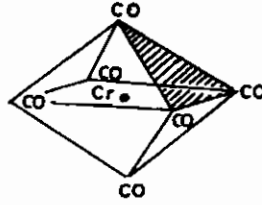


الشكل رقم (٧, ١١). بنية ثنائي (سيكلوبنتادين) الحديد (فروسين).
الشكل رقم (٧, ١٢). بنية ثنائي (سيكلوبنتادين) الكروم المعدني

نحصل على متراكب ثنائي (سيكلوبنتادين) الكروم من تأثير سيكلوبنتادين الصوديوم على كلوريد الكروم الثنائي $CrCl_2$ المذاب في رباعي هيدروفيوران.

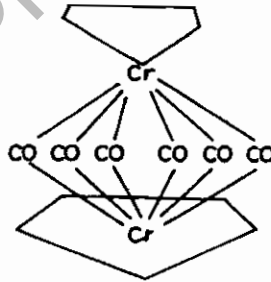
(٢, ٨, ٣, ٧) كربونيل الكروم

يمكن لذرة الكروم أن تتلقى ١٢ إلكترونات على شكل ستة أزواج من مجموعات الكربونيل الست وتشكل بذلك مترابك كربونيل الكروم المعروف بـ $\text{Cr}(\text{CO})_6$. يحضر هذا المترابك من التفاعل التالي:



الشكل رقم (٧, ١٣). بنية معقد كربونيل الكروم.

تتوضع مجموعات الكربونيل حول الكروم على شكل ثماني وجوه، ويبلغ طول الرابطة التساهمية بين ذرة الكروم وكل ذرة من ذرات الكربون ١,٩٢ أنجستروم (Å). كما يمكن أن تتفاعل مجموعات أول أكسيد الكربون CO مع ثنائي سيكلوبنتادين والكروم وتشكل مركب إضافة على شكل $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Cr}_2(\text{CO})_6$ أو الملح $[(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Cr}]^+[\text{C}_5\text{H}_5\text{Cr}(\text{CO})_3]^-$.



الشكل رقم (٧, ١٤). بنية المترابك $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Cr}_2(\text{CO})_6$.

ويرفع درجة الحرارة يتشكل المركب $\text{Cr}(\text{CO})_6$ السالف الذكر.

(٣, ٨, ٣, ٧) مشتقات الكروم الأحادية Cr^{1+}

للكروم الأحادي مترابك معروف هو $[Cr(C_6H_6)]^{1+}$ يظهر لنا عند تحضير مترابك بنزين الكروم.

(٩, ٣, ٧) مركبات نصف معدنية

تعطي أشباه الفلزات قليلة الكهربائية السالبة مع معدن الكروم مركبات دمج إذا كان نصف قطر شبه الفلز يسمح بذلك أما إذا كان نصف القطر هذا غير موافق فإنها تعطي مركبات نصف معدنية.

(١, ٩, ٣, ٧) الهيدروجين

يمكن للهيدروجين أن يندمج بالشبكة المعدنية للكروم الناتج عن التحليل الكهربائي بالوسط المائي مشكلا بذلك هيدريد الكروم CrH_3 :



(٢, ٩, ٣, ٧) الكبريت والتيليريوم (S, Te)

يؤدي الاتحاد المباشر بين الكبريت والكروم إلى CrS وهو نموذج يشبه $NiAs$ وفيه تختلف نسبة الكبريت من ٥٠٪-٥٤٪ لكل ذرة من ذرات الكروم كما يشكل التيليريوم النموذج $CrTe$ نفسه.

(٣, ٩, ٣, ٧) النيتروجين

يثبت الكروم النيتروجين بفعالية ممتازة ويعطي مركبات مختلفة التركيب يعتمد تركيبها على ظروف التجربة السائدة أثناء التفاعل إذ نحصل على CrN أو Cr_2N .

(٧, ٣, ٩, ٤) الكربون

تؤدي كبريدات الكروم الثلاثة Cr_3C_2 و Cr_7C_3 و $Cr_{23}C_6$ دورا مهما في صناعة تعدين الفولاذ الكرومي ذو النوعية الخاصة الذي يتصف بالقساوة العالية وعدم التأثر بالعوامل الجوية.

(٧, ٤) تطبيقات معدن الكروم ومركباته

(٧, ٤, ١) المعدن

لم يستخدم معدن الكروم حتى الآن كمعدن أساسي في صناعة التعدين بالرغم من خواصه الميكانيكية الممتازة وعدم تأكسده بالهواء وتوصيله الجيد إلا أن العمل به لتشكيله صعب للغاية بسبب قساوته بالرغم من أنه من أجود المعادن كمعدن مساعد للمعادن الأخرى في خلطاتها (سبائك) إذ يعطيها صفات ومميزات خاصة لا تتوافر في غيره. وكما أشرنا سابقا فإن معدن الكروم يتبلور بالفئة المكعبة المركزية كالحديد α ويضاف للفولاذ بنسبة ١٣٪ فيزيد من مقاومة الفولاذ للأكسدة اللاحقة كما أن الخليط المكون من Cr Ni Fe بنسبة ١٨ إلى ٨٪ من النيكل و ١٨٪ من الكروم من أهم الخلائط المعروفة للكروم، إذ تتبلور بالفئة المكعبة المركزية التي تمتاز بصفات ميكانيكية عالية ولا تتأكسد مع الزمن. فالعنصران الكروم والنيكل يشتركان معا في حماية ذرات الحديد من الأكسدة، كما يقاوم هذا الخليط عملية التحليل الكهربائي في الأوساط القاعدية مما يجعله واسع الانتشار في الأوساط العلمية والصناعية على حد سواء.

يتطلب تحضير هذا الخليط معدن حديد نقي لا يحوي الكربون لذلك تعتمد الصناعة إلى إضافة معدن التيتانيوم (Ti) ومعدن النيوبيوم (Nb) أو معدن التناليوم للسائل الذي يتكون منه الخليط أثناء صنعه لتخليصه من الكربون إذ تتشكل كبريدات موافقة لتلك المعادن TaC و NbC و TiC. كما يوجد خليط مكون من النيكل والكروم (Cr Ni) يمتاز بمقاومته العالية في درجات الحرارة المرتفعة (خليط للمقاومات الكهربائية) والضغط المرتفع.

يستخدم الكروم على نطاق واسع في تلييس سطوح بعض المعادن السريعة التآكسد بالهواء كالحديد والفولاذ بغية حمايتها من الأكسدة وإعطائها اللعان والبريق الجميل. يمتاز معدن الكروم الذي نحصل عليه بطريقة التحليل الكهربائي ببريقه ولمعانه الأزرق الأخاذ بعد جليه وتنعيمه.

(٢, ٤, ٧) مركبات معدن الكروم

هناك العديد من مركبات الكروم التي تستخدم كمواد صباغة. فأكسيد الكروم الثلاثي (Cr_2O_3) يعطي اللون الأخضر اللعاب وكرومات الباريوم ($BaCrO_4$) وكرومات الرصاص ($PbCrO_4$) تعطي لون أصفر الكروم. أما المركب $Pb(Cr-Mo)_4$ فيعطي لون برتقالي الموليدين. كما أن كرومات الخارصين ($Zn Cr O_4$) الصفراء تستخدم طبقة أساس تطلّى بها هياكل السفن إذ تعمل مادة مضادة للحشرات الطفيلية التي قد تعلق بالهيكل. أما ثاني الكرومات فتستخدم في دباغة الجلود (جلد كرومي) حيث يختزل الجلد أيون ثاني الكرومات $[Cr_2O_7]^{2-}$ فيرسب أكسيد الكروم (Cr_2O_3) داخل خلايا الجلد. يستخدم خام الكروميت ($FeCr_2O_4$) مادة مضادة للهب وهناك تجارب عديدة تجري حاليا لإدخال مادة الكروميت في دهانات المواد الخشبية للتقليل من حدوث الحرائق في البيوت.

(٧, ٥) الموليدين والتنجستين

(٧, ٥, ١) وجود معدني الموليدين والتنجستين وبنيتها

يشكل الموليدين ١٠٪ من القشرة الأرضية فهو يوجد في مركب الموليدينيت (MoS_2) وهو أهم المركبات للموليدين التي تستخدمها الصناعة للحصول على معدن الموليدين، أما التنجستين فيشكل أيضا ١٠٪ من القشرة الأرضية، ويوجد في خام الشيليت ($CaWO_4$) وخام الولفراميت المكون من مركبين الأول الفيريريت ($FeWO_4$) والثاني الهوبرنيت ($MnWO_4$). يستخدم ٩٠٪ من إنتاج العالم (١٥٠٠ طن) من معدن التنجستن لإنتاج خليط (تنجستين - فولاذ) لاستخدامه في صناعة الأدوات التي

يستخدمها العمال نظرا لمئاته وقوته، يتبلور الموليبدن والتنجستين بالفئة المكعبة المركزية ولهما أنصاف أقطار ذرية متشابهة تقريبا $1,39 \text{ \AA}$ بسبب التقلص اللانثانيدى بالرغم من الاختلاف الكبير في عدد الإلكترونات بين الإثنين. تبلغ كثافة الموليبدن والتنجستين $10,3$ ، $19,3$ بالترتيب، كما تكون أنصاف أقطار أيونات الموليبدن والتنجستين في حالات الأكسدة المختلفة على النحو التالي:

درجة الأكسدة	+1	+2	+3	+4	+5	+6
Mo	$1,13 \text{ \AA}$	$1,03 \text{ \AA}$	$0,92 \text{ \AA}$	$0,7 \text{ \AA}$	$0,68 \text{ \AA}$	$0,62 \text{ \AA}$
W	-	-	-	$0,7 \text{ \AA}$	-	-

يتبلور شكل (BW) بالفئة المكعبة المركزية الوجوه ونحصل عليه عند ترسيب معدن التنجستين بطريقة التحليل الكهربائي ثم تتحول فئة التبلور هذه إلى فئة مكعبة مركزية برفع درجة حرارة معدن التنجستين بيتا (BW).

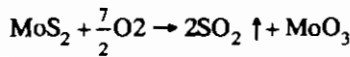
(٢، ٥، ٧) تعدين معدني الموليبدن والتنجستين

تختلف خامات كلا المعدنين. وكما مر معنا فإن خام الموليبدن الرئيسي هو الموليبدنيت (MoS_2) والخام الذي يعطي معدن التنجستين هو الولفراميت (التنجستات) المكون من مركب FeWO_4 و MnWO_4 . لكلا المعدنين طريقة تعدين واحدة بالرغم من اختلاف خاماتهما لكن درجات انصهارهما المختلفة كثيرا هي الأساس الذي نعتمد عليه في فصلهما عن بعضهما.

(١، ٢، ٥، ٧) الموليبدن Mo

نحصل على أكسيد الموليبدن السداسي من حرق خام الموليبدنيت (MoS_2) كما في

المعادلة:



وهو أكسيد متطاير لكننا نفضل إذابته بالأمونيا بغية تحويله إلى موليبدات الأمونيوم ثم بلورة الموليبدات من محلولها بعد الترشيح. نضيف للموليبدات حمضا ما فيرسب أكسيد الموليبدن (MoO_3) مرة أخرى، ثم يذاب هذا الأكسيد بإضافة الأمونيوم له فنحصل على موليبدات أمونيوم من جديد. وبعد بلورة هذه الموليبدات نحصل على موليبدات نقية ذات تركيب محدد هو: $XMoO_3 \cdot (NH_4)_2O \cdot 2H_2O$. تعد هذه الموليبدات من مركبات الجزئيات الكبيرة.

تحدد شروط التجربة (تركيز هيدروكسيد الأمونيوم، درجة الحرارة) التركيب الدقيق وشكل بلورات موليبدات الأمونيوم النهائي. أما شكل وحجم حبيبات أكسيد الموليبدن (MoO_3) فتحدده طريقة حرق موليبدات الأمونيوم، كذلك فإن شكل مسحوق الموليبدن الناتج عن اختزال MoO_3 بالهيدروجين وحجمه يحدده شكل حبيبات أكسيد الموليبدن (MoO_3) وحجمها.

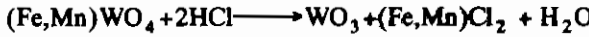
ينصهر مسحوق معدن الموليبدن بفرن كهربائي بجو من الأرجون Ar ليعطي معدن الموليبدن. لا توجد تقنية صناعية خاصة لتقية معدن الموليبدن فتقاوته تعتمد على نقاوة أكسيد الموليبدن (MoO_3) الأولى الذي نحصل عليه من حرق موليبدات الأمونيوم. يختزل الأكسيد MoO_3 أحيانا بالكربون، ولكن هذه الطريقة تؤدي لتلوث معدن الموليبدن بالكربون فنحصل على كريد الموليبدن (Mo_2C) إضافة إلى معدن الموليبدن. هناك طريقة أخرى للحصول على معدن الموليبدن النقي وذلك بتحضير مركب كلوريد الموليبدن الثلاثي ($MoCl_3$) أو متراكب الموليبدن الثلاثي $[MoCl_6] K_3$. وبالتحليل الكهربائي للمركب أو المتراكب في محلول LiCl-KCl نحصل على معدن الموليبدن. يمكننا تلخيص طريقة تحضير معدن الموليبدن بالشكل:



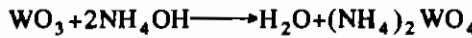
(٢, ٢, ٥, ٧) التنجستين W

هناك طريقتان للحصول على معدن التنجستين:

أ) طريقة حمضية: وفيها يسحق خام الولفراميت $[(Fe, Mn) WO_4]$ ثم يعالج بحمض هيدروكلوريك (HCl):



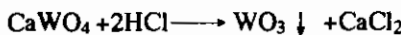
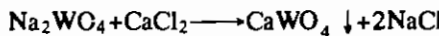
وبالترشيح نتخلص من محلول كلوريد الحديد والمنجنيز الشائي ويتبقى لدينا أكسيد التنجستين الصلب (WO_3) وبقية خام الولفراميت غير المتفاعل وكل المواد غير الذوابة. نعالج المجموع الصلب بمحلول الأمونيا فتذوب جميع الأكاسيد الحمضية وخصوصاً أكسيد التنجستين (WO_3) :



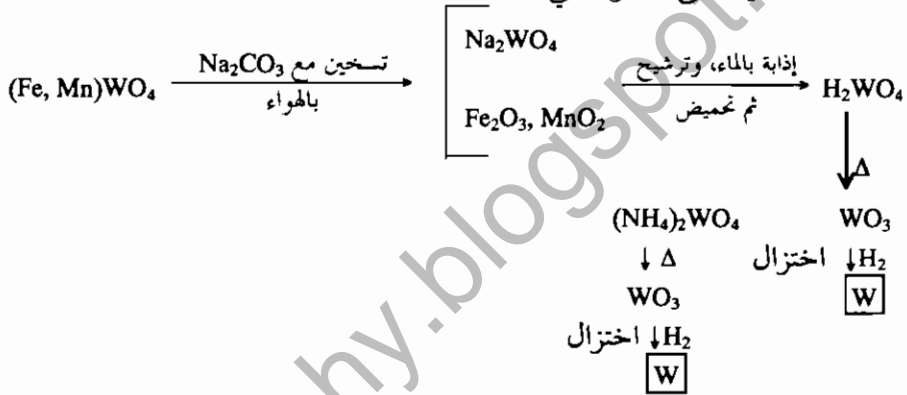
وبالترشيح تفصل جميع المركبات غير الذوابة ويبقى محلول تنجستات الأمونيوم شبه النقية، ولتنقيتها أكثر نرسب أكسيد التنجستين (WO_3) مرة أخرى بإضافة حمض ما إلى المحلول ثم نرشح الأكسيد الناتج ونغسله ثم نذيبه مرة أخرى في محلول الأمونيا. نكرر العملية عدة مرات حسب درجة نقاوة معدن التنجستن المطلوبة وفي آخر عملية نقوم ببلورة تنجستات الأمونيوم $[(NH_4)_2 WO_4]$ النقية ثم نحرقها حرارياً لنحصل على أكسيد التنجستين النقي:



ب) طريقة قاعدية: تشبه هذه الطريقة طريقة استخلاص معدن الألومنيوم من خام البوكسيت $(Al_2O_3 \cdot H_2O, Fe_2O_3 \cdot H_2O)$. تبدأ هذه الطريقة بمعالجة خام الولفرامات بهيدروكسيد الصوديوم (NaOH) تحت ضغط مرتفع فتشكل تنجستات الصوديوم (Na_2WO_4) الذوابة. أما الحديد والمنجنيز فيتحولان لأكاسيد (MnO_2, Fe_2O_3) صلبة. يرشح المحلول لفصل محلول تنجستات الصوديوم عن المركبات الصلبة الأخرى (كبريتات، خام الولفرامات غير المتفاعل، MnO_2, Fe_2O_3). ينقى المحلول الحاصل بعد عدة عمليات ترسيب لتنجستات الكالسيوم $(CaWO_4)$ ثم تذاب بحمض HCl:



يعالج أكسيد التنجستين WO_3 بالأمونيا ثم يبلور بشروط معينة دقيقة تتوافق وحجم بلورات تنجستات الأمونيوم المطلوبة لأنها هي التي ستعطي أكسيد التنجستين WO_3 بعد حرقها. يختزل أكسيد التنجستين السداسي بالهيدروجين فنحصل على مسحوق معدن التنجستين W. أما إذا أريد الحصول على كربيد التنجستين WC فيختزل أكسيد التنجستين WO_3 بواسطة الكربون. تتطلب الصناعة أحيانا كميات كبيرة من مركب التنجستين الحديدي (W-Fe) (Ferrotungstene) فتعمد إلى اختزال خام الولفراميت الفقير بالمنجنيز بطريقة الألومنيوم الحراري. يمكننا تلخيص طريقة تحضير معدن التنجستين على النحو التالي :



(٣، ٥، ٧) الخواص الفيزيائية لمعدني الموليبدن والتنجستين

تبلغ درجة انصهار معدني الموليبدن والتنجستين 2620°C ، 3370°C بالتتابع. وهما من المعادن القاسية والمقاومة ميكانيكيا إذ لا يتغير شكلهما بسهولة حتى في درجات الحرارة العالية وذلك بسبب ارتفاع درجات انصهارهما فهما يقاومان الاعوجاج أو الانحناء بعكس الحديد الذي يتميز بليونته عالية عند درجات الحرارة المرتفعة.

(٤، ٥، ٧) الخواص الكيميائية لمعدني الموليبدن والتنجستين

تعتبر معادن الموليبدن والتنجستين من المعادن النشطة كيميائيا إذ تتفاعل مع الأكسجين عند درجة الاحمرار وتعطي أكاسيد لا تحميه من الأكسدة اللاحقة. كما

تتفاعل مع الهالوجينات والعديد من أشباه المعادن. يعطي معدنا الموليبدنم والتنجستين خلائط مهمة جدا مع المعادن الانتقالية المجاورة لها.

يمكن تصنيف مركبات معدني الموليبدنم والتنجستين على النحو التالي:

١ - مركبات ذات درجات أكسدة متدرجة +٢، +٣، +٤، +٥.

٢ - مركبات ذات درجة الأكسدة السادسة +٦.

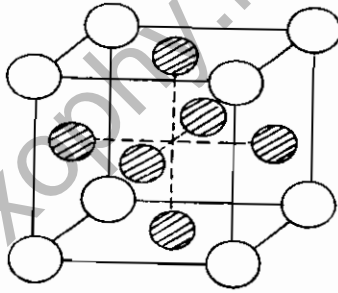
٣ - مركبات درجة الأكسدة صفر.

٤ - مركبات نصف معدنية.

(١، ٤، ٥، ٧) مركبات درجات الأكسدة المتدرجة (+٢، +٣، +٤، +٥)

تتصف هذه المركبات بعدم الثبات إلا إذا شكلت مجموعات مترابطة:

أ) درجة الأكسدة +٢: نجد لهذه الدرجة من الأكسدة مركبات هالوجينية معروفة متعددة الجزئيات (بوليمرات) $(MX_2)_n$ ، غالبا ما يكون العدد n ستة كـ $[Mo_6Cl_8]Cl_4 = (MoCl_2)_6$ و $(WCl_2)_6$.



● ذرات الموليبدنم

○ ذرات الكلور

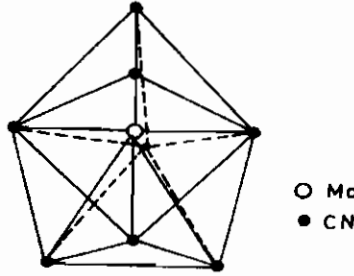
الشكل رقم (١٥، ٧). البنية الكمومية للأيون المترابك $[Mo_6Cl_8]^{4+}$ حيث تحتل منتصفات أوجهه ذرات الموليبدنم وتحتل زواياه ذرات الكلور.

ب) درجة الأكسدة +٣: يعطي معدنا الموليبدنم والتنجستين مركبات

هالوجينية (عدا اليود) كما يعطي معدن التنجستين مشتقات مترابطة كـ: $K[WF_6]$

و $[WCl_4]K$.

جـ) درجة الأكسدة +٤ : يعطي معدنا الموليبدن والتنجستين مركبات هالوجينية عديدة منها : MoF_4 ، $MoCl_4$ ، $MoBr_4$ ، WF_4 ، WOF_2 ، WI_4 ، وأكاسيد كـ : MoO_2 ، WO_2 وسيانيدات متراكبة ذات ثماني مرتبطات كـ : $[Mo(CN)_8]^{4-}$ و $[W(CN)_8]^{4-}$.

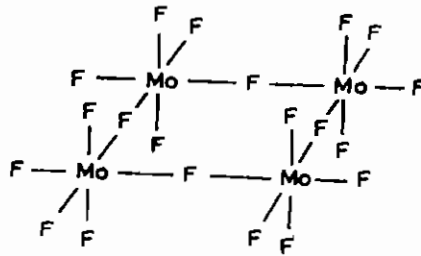


الشكل رقم (١٦ ، ٧). بنية الأيون المتراكب: $[Mo(CN)_8]^{4-}$.

د) درجة الأكسدة +٥ : يتحضر جميع مركبات هذه الدرجة باختزال مركبات ذات درجة الأكسدة السادسة +٦ وهي من المركبات المعروفة وتكون بنيتها ثنائية أو متعددة الجزئيات :



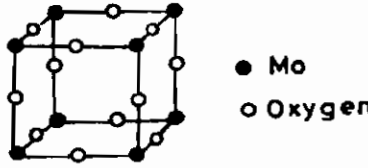
كما نجد المركبين $MoCl_5$ و WBr_5 الثابتين ونحصل عليهما من الاتحاد المباشر بين عناصرهما تحت ضغط مرتفع يكون جزيء كلوريد الموليبدن الخماسي على شكل جزيء مضاعف Mo_2Cl_{10} وعند رفع درجة حرارته لدرجة غليانه ($t_b = 268^\circ C$) فإنه يصبح أحادي الجزيء $MoCl_5$. كما يكون المركب MoF_5 مكونا من أربعة جزئيات بالدرجة العادية من الحرارة :



الشكل رقم (١٧ ، ٧). بنية فلوريد الموليبدن رباعي الجزئيات (بوليمر).

(٢, ٤, ٥, ٧) مركبات درجة الأكسدة +٦

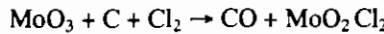
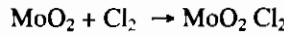
(أ) الأكاسيد: تتشكل أكاسيد معدني الموليبدين والتنجستين من احتراق المعدن في الهواء أو تسخين الأكاسيد الأخرى ذات درجات الأكسدة الدنيا أو الكبريتيدات بجو مؤكسد. لأكسيد الموليبدين بنية خاصة تشبه بنية WO_3 و CrO_3 و ReO_3 .



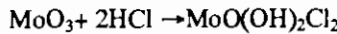
الشكل رقم (١٨, ٧). بنية أكسيد الموليبدين MoO_3 .

تختزل هذه الأكاسيد بالهيدروجين، فأكسيد الموليبدين MoO_3 يعطي باختزاله مركبين وسطين قبل الوصول للأكسيد MoO_2 البنفسجي المزرق، كما أن لأكسيد التنجستين الأصفر مركبين وسطين هما WO_2 و $W_{2.7}$ قبل الوصول للأكسيد WO_2 البني. ينصهر MoO_3 بسهولة ($T_f = 17,5^\circ C$) ويغلي بالدرجة ($T_b = 35^\circ C$)، يتقى الأكسيد MoO_3 بالتسامي بسهولة.

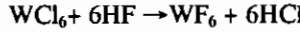
(ب) الهالوجينات: لا يوجد للموليبدين السداسي إلا MoF_6 بسبب صغر نصف قطر الأيون Mo^{6+} وكبر أنصاف أقطار أيونات الهالوجينات الأخرى، وهو هالوجين حمضي قابل للتيمه بسهولة كما توجد مركبات أوكسي هالوجينات عديدة معروفة جيدا ك: MoO_2F_2 و MoO_2Br_2 ونحصل عليها جميعا من تفاعلات إضافة الهالوجين على أكسيد الموليبدين الرباعي MoO_2 أو السداسي MoO_3 :



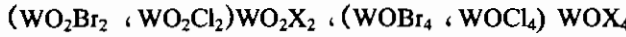
وهي هالوجينات حمض H_2MoO_4 . يؤثر غاز كلوريد الهيدروجين على أكسيد الموليبدين الثلاثي (MoO_3) ويعطي كلوريد حمض H_4MoO_5 :



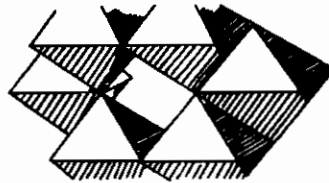
يعطي التنجستين هالوجينات سداسية كـ: WCl_6 ، WBr_6 ، WF_6 ويمكننا الحصول على كلوريد التنجستين (WCl_6) من تفاعل مباشر للكروم مع التنجستين المختزل حديثا وكذلك البروميد. أما فلوريد التنجستين فنحصل عليه من تفاعل تبادلي هالوجيني بالشكل :



وينتج عن تميؤ الكلوريدات تشكل أوكسي هالوجينات من النموذج :



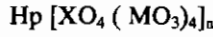
(ج) الأحماض: تعتبر الأكاسيد السداسية MoO_3 و WO_3 أحماضا ضعيفة لا مائة فعند إضافتها لقاعدة ما تشكل موليدات M_2MoO_4 و تنجستات M_2WO_4 ، كما تعطي أملاحا مشابهة مع المعادن ثنائية التكافؤ ذات الكهربائية الموجبة مثل الكالسيوم (Ca). تمتاز هذه الأملاح بأنها غير مبلورة. تبدي الأيونات $[MoO_4]^{2-}$ و $[WO_4]^{2-}$ مغناطيسية مضادة للمجال (ديامغنتيك) ولها بنية d^3S تشبه $[CrO_4]^{2-}$. كما أن لها محاليل صلبة كـ: $PbCrO_4 - PbWO_4$ و $PbMoO_4 - PbCrO_4$. تشكل الأكاسيد MoO_3 و WO_3 أحماضا متعددة متجانسة أو غير متجانسة معروفة، فمحاليل أحماض الموليديات والتنجستات تحوي الأيونات $[Mo_2O_7]^{2-}$ و $[W_2O_7]^{2-}$ وهذه الأيونات تنتج بشروط خاصة أثناء تبلورها متعددات الموليديات ومتعددات التنجستات مثل: $(NH_4)_6 Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$ و $12WO_3 \cdot 5Na_2O \cdot 28H_2O$ أو $7MoO_3 \cdot 3(NH_4)_2O \cdot 4H_2O$ أو $[Na_{10}W_{12}O_{41} \cdot 28H_2O]$. وهي مركبات عديدة جدا نراها على شكل سلاسل زاوية كبيرة الجزئية أو غير حلقيه ذات مجموعات ثمانية أوجه MoO_6 توضع بشكل مشترك ذراتها الأكسجينية مع مجموعتين متجاورتين.



الشكل رقم (١٩ ، ٧). ترتيب ثمانية وجوه MoO_6 في حمض ذي سلسلة مكونة من ست وحدات.

تشكل أحماض الموليبدن والتنجستين متعددات أحماض غير متجانسة تركيبها

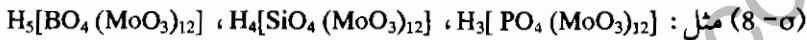
العام هو:



حيث $\text{W}, \text{Mo} = \text{M}$

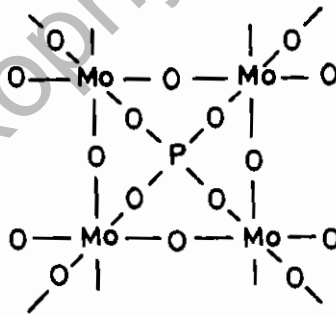
و $\text{B}, \text{Th}, \text{Hf}, \text{Zr}, \text{Sn}, \text{Ge}, \text{Ti}, \text{Si}, \text{As}, \text{P} = \text{X}$.

إذا رمزنا بـ σ لعدد الإلكترونات الخارجية للعنصر X فإن العامل P يساوي



حيث $n = 3$.

تدعى هذه الأحماض، الأحماض ١٢ وهي التي تتشكل غالبا إذ تعتمد بنيتها بالحالة الصلبة على التطور السلسلي لثمانيات الوجوه (MO_3) بدءا من المجموعة المركزية التي ترسل بكل اتجاه سلسلة من Mo-O-Mo ذو n عنصر، فعدد جزئيات MoO_3 يساوي $4n$ ، تظهر هذه الجزئيات الكبيرة سلسلة غير متجانسة من: $-\text{X-O-Mo-O-Mo}-$ ، تستخدم هذه المركبات في المعايرة الوزنية للفوسفور والمعايرة اللونية للسليكون والفوسفور بعد اختزال التنجستين للدرجة الأكسدة الرباعية (الأزرق).

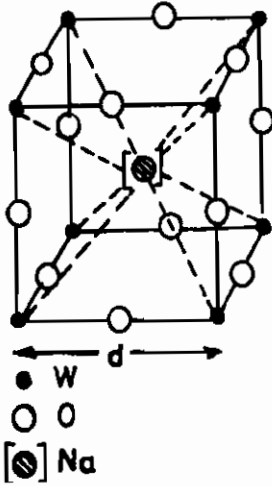


الشكل رقم (٢٠, ٧). بنية أيون فوسفو موليبدات.

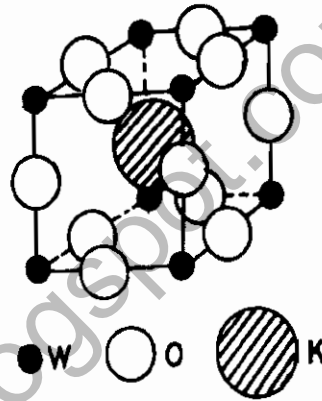
تبدي التنجستات القاعدية صفات خاصة فاخترالها بالحرارة مع معدن

التنجستين أو بالتحليل الكهربائي في حوض مليء بملح منصهر يعطي سلاسل مركبات

ذات ألوان مختلفة تبدأ بالصفراء ثم البنفسجية فالزرقاء فالبرتقالية ويكون لها بريق معدني أخاذ، وهي مركبات موصلة للكهرباء تدعى برونز التنجستين وقد سمي بهذا الاسم للونه الحيوي الجميل. أما صيغته فهي: M_xWO_3 حيث $M = Li, K, Na, X =$ ٢٥، ٠-١.



الشكل رقم (٢٢، ٧). بنية برونز التنجستين
حيث $Na = M$



الشكل رقم (٢١، ٧). بنية برونز التنجستين
حيث $K = M$

حيث في برونز التنجستين توضع ذرات المعدن القاعدي في فجوات الشبكة البلورية المكعبة (مراكز المكعبات) إذا كانت $1 = n$ أما إذا تناقصت قيمة n عن الواحد فإن عددا من مراكز المكعبات يصبح شاغرا فتقل معاملات وجوه المكعبات ويصبح لون البرونز أكثر قتامة وغير ثابت بعكس البرونز الزاهي اللون ($1 = n$) إذ يكون أكثر ثباتا.

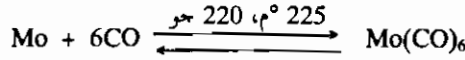
(٣، ٤، ٥، ٧) مركبات درجة الأكسدة صفر

يشكل معدنا الموليبدن والتنجستين مركبات كربونيلية كـ: $Mo(CO)_6$ و $W(CO)_6$

التي يمكن الحصول عليها من:

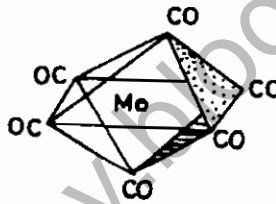
١ - التفاعل المباشر لأول أكسيد الكربون بدرجة حرارة ٢٢٥°م وضغط ٢٠٠

جوع المعدن:



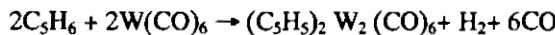
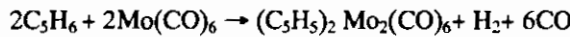
٢ - من تأثير CO على كلوريد المعدن.

تتلقى ذرة المعدن في هذه المركبات ٦ أزواج من الإلكترونات من المجموعات الكربونيلية الست فتصبح بنية الموليبدن الإلكترونية مشابهة لبنية الكزنيون Xe وبنية التنجستين الإلكترونية مشابهة لبنية الرادون Rn. تتصل جزئيات الكربونيل CO الستة بأزواج الإلكترونات المتوضعة على ذرات الكربون وتترتب على شكل ثماني وجوه حول ذرة المعدن.

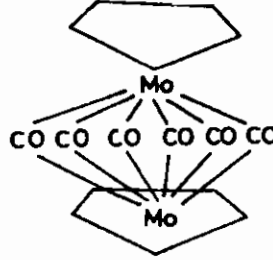


الشكل رقم (٢٣، ٧). بنية $\text{Mo}(\text{CO})_6$ (شكل ثماني الوجوه).

وهناك مركبات أخرى هي ثنائي سيكلوبنتادين كربونيل الموليبدن أو التنجستين $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Mo}_2(\text{CO})_6$ و $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{W}_2(\text{CO})_6$ فحصل عليها من تأثير سيكلوبنتادين على كربونيل الموليبدن أو التنجستين $\text{Mo}(\text{CO})_6$ ، $\text{W}(\text{CO})_6$ بالشكل:



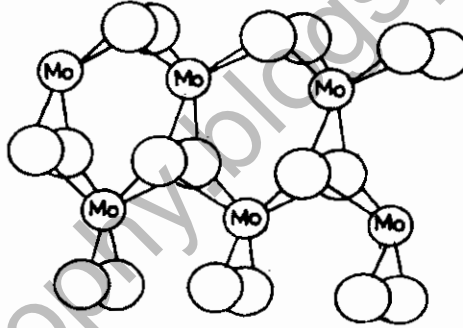
وهي مركبات ذات مغناطيسية مضادة للمجال (ديامجنتيك).



الشكل رقم (٢٤, ٧). بنية ثنائي سيكلوبنتاديين كربونيل الموليبدن أو التنجستين.

(٤, ٤, ٥, ٧) مركبات نصف معدنية

(أ) الكبريتيدات: يشكل الموليبدن الكبريتيدات التالية: MoS_3 ، MoS_2 ، MoS ، نتيجة تأثير H_2S على محاليل أحماض الموليبدات.



الشكل رقم (٢٥, ٧). مواقع ذرات الكبريت في خام الموليبدنيت MoS_2 .

تذوب هذه المركبات في كبريتيد الأمونيوم $[(\text{NH}_4)_2\text{S}]$ معطية ثوموليبدات $(\text{MoS}_2) - [\text{MoS}_4]^{2-}$ (الموليبدنيت) ذات شكل صفائحي كالجرافيت. يستخدم هذا الكبريتيد تحت اسم موليكدوت لتزيت الآلات أو الأدوات المتحركة (لتسهيل حركتها). يعطي التنجستين كبريتيدات مشابهة WS_2 ، WS_3 . قد تحمل ذرة كبريت محل ذرة أكسجين في التنجستات فنحصل من التنجستات على المركبات التالية:



ب) الكريبيدات: يشكل معدن الموليبدن ومعدن التنجستين كبريدات مهمة جدا منها: W_2C ، Mo_2C ، WC ، MoC تدخل في تركيب الفولاذ فتعطيه صفات فيزيائية وكيميائية خاصة وقد يتشكل $(Fe,W)_6C$ أيضا. يمكننا أن نجمل مركبات مجموعة الكروم (كروم - موليبدن - تنجستين) في الجدولين رقمي (٧،٣) و(٧،٤).

الجدول رقم (٧، ٣). مركبات مجموعة (الكروم - موليبدنيوم - تنجستن).

درجات الأكسدة	Cr	Mo	W
صفر	$K_6Cr(CN)_6$ ، $Cr(C_6H_6)_2$	$Mo(dipy)_3$	$W(CO)_6$
+١	$Cr(dipy)^+$	$(\pi-C_5H_5)MoC_6H_6$	
+٢	$CrCl_2$	$Mo(diars)_2Br_2$	$W_6Cl_8^{4+}$
+٣	$Cr_2(SO_4)_3$	$MoBr_2NH_2$ ، $Mo(acac)_3$	$K_3W_2O_9$
+٤	K_2CrF_6	MoO_2 ، $Mo(CN)_8^{4+}$	WBr_4
+٥	CrF_5	$MoCl_3$ ، MoF_3	WBr_3
+٦	CrO_2Cl_2 ، $K_2Cr_2O_7$	$MoOF_4$	WO_3

الجدول رقم (٧، ٤). هاليدات مجموعة الكروم (الكروم - الموليبدن - التنجستن).

درجات الأكسدة	Cr	Mo	W
+٢	CrF_2 ، $CrCl_2$	$MoCl_2$	WCl_2
	$CrBr_2$ ، CrI_2	$MoBr_2$ ، MoI_2	WBr_2 ، WI_2
+٣	CrF_3 ، $CrCl_3$	MoF_3 ، $MoCl_3$	
	$CrBr_3$ ، CrI_3	$MoBr_3$ ، MoI_3	WBr_3
+٤	CrF_4	MoF_4 ، $MoCl_4$	WF_4 ، WCl_4
		$MoBr_4$ ، MoI_4	WBr_4
+٥	CrF_5	MoF_5 ، $MoCl_5$	WCl_5
			WBr_5
+٦		MoF_6	WF_6 ، WCl_6
			WBr_6

(٧, ٥, ٥) تطبيقات معدني الموليبدن والتنجستين ومركباتهما

(٧, ٥, ٥, ١) المعادن

يستخدم معدن التنجستين وحده أو مخلوطا لصنع أسلاك المصابيح الكهربائية الداخلية بسبب ارتفاع درجة انصهاره وعدم تطايره. يضاف معدن الموليبدن والتنجستين ذو البنية α للحديد لزيادة قوته وتحمله ضد تغير شكله عند ارتفاع درجة الحرارة، كما يضاف المعدنان للفولاذ مع قليل من الكربون ليجعله مقاوما للأكسدة اللاحقة (نموذج INOX $\frac{A}{18}$) ويدخل معدنا الموليبدن والتنجستين في تركيب الفولاذ القاسي المستخدم في صناعة الأدوات التي يستخدمها العمال في الصناعات المختلفة كما يدخلان في خلطات خاصة مع النيكل والكروم والتي تستخدم في صناعة المركبات الفضائية التي تتحمل ارتفاع الضغط والحرارة.

(٧, ٥, ٥, ٢) مركبات نصف معدنية

تدخل مركبات معدني الموليبدن والتنجستين نصف المعدنية (كربيدات - بورات) القاسية جدا في تركيب قطع خاصة في جهاز صهر الزجاج وفي صناعة الفولاذ المسقي ذي القساوة العالية وفي المواد البلاستيكية المقواة.

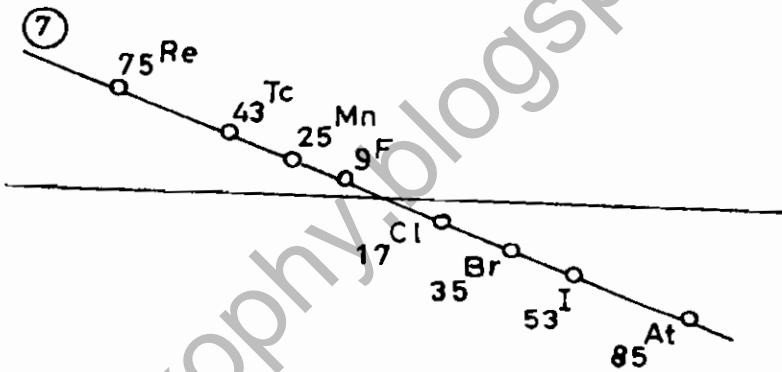
(٧, ٥, ٥, ٣) ملونات

يستخدم بروموز التنجستين ومحاليل كرومات - تنجستات أو كرومات - موليبدات الرصاص في صناعة صبغات ثابتة ذات بريق أخاذ.

www.exophy.blogspot.com

المجموعة VIIB مجموعة المنجنيز

(٨, ١) مقدمة عامة عن المجموعة والخواص الذرية
تقع عناصر هذه المجموعة على الخط السابع للترتيب الدوري كما يبين الشكل رقم
(٨, ١). ويبين الجدول رقم (٨, ١) البنية الإلكترونية لعناصر المجموعة.



الشكل رقم (٨, ١). الخط السابع للترتيب الدوري.

الجدول رقم (٨, ١). البنية الإلكترونية لعناصر مجموعة المنجنيز.

العنصر وعدده الذري (Z)	نصف القطر الذري بالأنجستروم (A)	البنية الإلكترونية
٢٥ Mn	٠ A ١,٢٦	٢//٥-٦-٢//٦-٢//٢
٤٣ Tc	٠ A ١,٣٦	١//٦-٦-٢//١٠-٦-٢//٦--٢//٢
٧٥ Re	٠ A ١,٣٧	٢//٥-٦-٢//١٤-١٠-٦-٢//١٠-٦-٢//٦-٢//٢

لمجموعة العناصر الانتقالية -VIII- (منجنيز - تكنسيوم - رينيوم) البنية الإلكترونية التالية: $(n-1)d^5s^2$ لمعدني المنجنيز والرنيوم و $(n-1)d^6s^1$ للتكنسيوم. تختلف خواص معدن المنجنيز عن معدني التكنسيوم والرنيوم المشابهين في خواصهما كثيراً وهي الملاحظة نفسها التي رأيناها أثناء دراسة عنصري النيوبيوم والتنتاليوم أو عنصري الموليبدن والتنجستين لذلك سندرس معدن المنجنيز أولاً ثم ندرس عنصري التكنسيوم والرنيوم معاً. تعتبر معادن المنجنيز والتكنسيوم والرنيوم من المعادن الانتقالية الواضحة لكل منها صفات معدنية واضحة. تحوي بطبقتها التكافؤية سبعة إلكترونات d, s ، كما أن أكاسيدها الثنائية ثابتة جداً وأن درجة الأكسدة السباعية للمعادن الثلاثة واضحة معروفة كما في فوق المنجنات $[MnO_4]$ وفوق التكنيتات $[TcO_4]$ وفوق الرينات $[ReO_4]$.

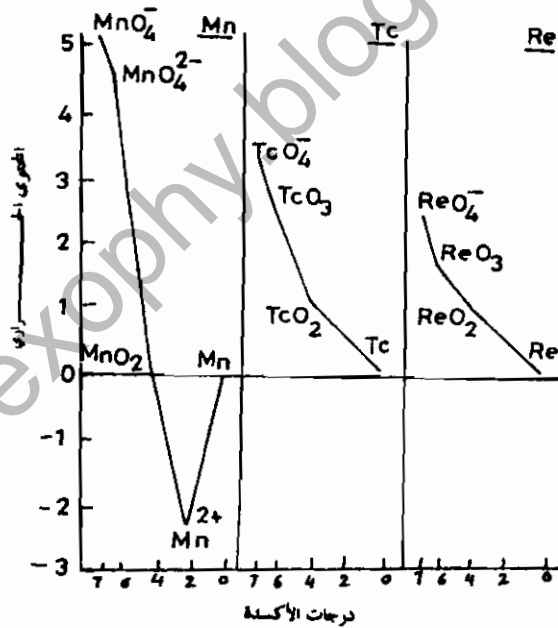
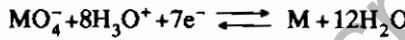
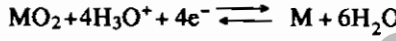
(٢، ٨) خواص ذرات المجموعة السابعة - VIII -

يوضح الجدول رقم (٢، ٨) خواص ذرات المجموعة السابعة.

الجدول رقم (٢، ٨). خواص عناصر مجموعة المنجنيز.

الحواص	Mn	Tc	Re
العدد الذري	٢٥	٤٣	٧٥
البنية الإلكترونية	$3d^5 4s^2$	$4d^6 5s^1$	$5d^5 6s^2$
نصف القطر الذري (°A)	١,٢٦	١,٣٦	١,٣٧
نصف قطر الأيون M^{2+} (°A)	٠,٨٠	-	-
الكتلة الحجمية (الكثافة) جرام/سم ^٣	٧,٤	١١,٥	٢٠,٥
الحجم الذري	٧,٤	٦,٨	٨,٨
درجة حرارة الانصهار (م°)	١٢٦٠	٢١٥٠	٣١٧٠
طاقة تأين الإلكترون الأول I_1 (e.v)	٧,٤٣	٧,٢٨	٧,٨٧
طاقة تأين الإلكترون الثاني I_2 (e.v)	١٥,٤٦	١٥,٢٦	-
الجهد القياسي بالفولت E_0 للزوج M^{2+}/M	- ١,٠٥	-	-
الجهد القياسي بالفولت E_0 للزوج MO_2/M	-	٠,٢٧+	٠,٢٥+
الجهد القياسي بالفولت E_0 للزوج MO_4/M	٠,٧٩+	٠,٤٧+	٠,٣٤+

تعتبر كثافة عناصر مجموعة المنجنيز طبيعية تتفق وموقع كل عنصر في أدوات جدول التصنيف الدوري وتمتع بدرجات انصهار عالية خصوصاً عنصر التكنسيوم وعنصر الرينيوم ولا يزيد على هذه الدرجات إلا درجة انصهار التنجستين (٣٣٧٠ م). تقترب قيمة طاقة تأين الإلكترون الأول والثاني لمعدن المنجنيز من طاقة تأين معدن المغنسيوم (Mg) لكن الجهد القياسي (E_0) للزوج Mn^{2+}/Mn أقل سالبية بكثير من عنصر المغنسيوم (Mg). ويعود هذا للارتفاع الكبير في درجة حرارة تسامي معدن المنجنيز. تتناسب جهد أزواج الأكسدة والاختزال للتكنسيوم والرينيوم مع التفاعلين التاليين:



الشكل رقم (٢، ٨). المحتوى الحراري لدرجات الأكسدة بالنسبة للمعدن في محلول مائي بدرجة حموضة pH = الصفر.

يبين الشكل رقم (٨، ٢) المحتوى الحراري (انثالية) بالنسبة للمعدن في محلول مائي بدرجة حموضة pH = صفر، والشيء الملاحظ هو ثبات أيون المنجنيز الثنائي (Mn^{2+}) كمؤكسد ومختزل في آن واحد، كما يرى عدم ثبات أيون المنجنيز الرباعي (Mn^{4+}) إلا في الأوساط القاعدية القوية. تتحول منجنات البوتاسيوم K_2MnO_4 فتتحول في الوسط الحمضي الضعيف كحمض الكربونيك (H_2CO_3) إلى MnO_2 , $KMnO_4$.



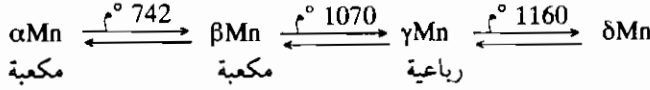
لا تعرف للتكنيتيوم أو الرينيوم أملاح مشابهة لكن درجة الأكسدة السباعية هي السائدة في مركبات Re, Tc، والأيونات الموافقة لدرجة الأكسدة السباعية تكون ذات قدرة قليلة على الأكسدة وأقل بكثير من الأيون MnO_4^- . ولا يوجد حمض فوق المنجنيز ($HMnO_4$) حراً بل بمحاليله المائية. أكاسيده Mn_2O_7 تنفكك منفجرة بعنف في درجات الحرارة فوق الصفر المئوي في حين تكون أكاسيد التكنيتيوم السباعي والرنيوم السباعي Re_2O_7 , Tc_2O_7 ثابتة جداً في الدرجات العادية من الحرارة. تعتبر عناصر مجموعة المنجنيز ذات درجة الأكسدة الأقل من +6 و +5 من المعادن الانتقالية فهي تشبه عناصر المجموعة الرابعة والخامسة (VB, IVB). وتعطى معادن مجموعة المنجنيز ذات درجة الأكسدة صفر و +1 معقدات عديدة وهامة وكذلك مركبات نصف معدنية. وتسود في مركبات مجموعة المنجنيز ذات درجة الأكسدة +2 و +3 الرابطة الأيونية وفوق تلك الدرجات يتدرج نوع الروابط من أيونية إلى تساهمية. أما في درجة الأكسدة العليا فتسود أيونات سالبة أكسجينية ذات روابط تساهمية فقط.

(٨، ٣) معدن المنجنيز Mn

تعنى كلمة منجنيز "الغامض" كما يدعى الأكسيد MnO_2 بالمنجنيز الأسود لسواد لونه، ولذا يستخدم في الدهانات و تلوين الزجاج.

(١, ٣, ٨) وجود المنجنيز

يشكل معدن المنجنيز ٠,٨٪ من القشرة الأرضية ويكون على شكل أكاسيد أهمها البيروكسيدات (MnO_2) الذي يتبلور بالفئة الرابعة. وتجري على معدن المنجنيز الصلب عدة تحولات حرارية تعطى أنواعا مختلفة من المنجنيز:



نصف القطر الذري ل Mn = ١,٢٦ Å وكثافة $\alpha Mn = 7,٤$ جرام/سم^٣.
نصف قطر الأيون $Mn^{2+} = ٠,٨٠$ Å و $Mn^{3+} = ٠,٧٠$ Å و $Mn^{4+} = ٠,٥٢$ Å و $Mn^{7+} = ٠,٣٠$ Å.

نحصل على شكل γMn عند ترسيب معدن المنجنيز بالطريقة الكهربية، لكنه يتحول بسرعة للشكل αMn .

(٢, ٣, ٨) تعدين المنجنيز

للمنجنيز أكاسيد طبيعية أهمها الأكسيد MnO_2 المسمى بيروكسيدات والأكسيد Mn_3O_4 وتترافق غالبا هذه الأكاسيد مع الحديد وتعتمد الصناعة في استخلاص معدن المنجنيز على:

١ - تحضيره على شكل خليط حديد-منجنيز.

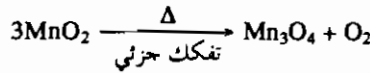
٢ - تحضيره نقيا.

(١, ٣, ٨) تحضير الخليط

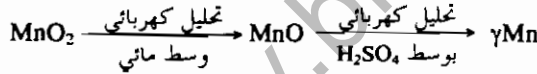
هناك نوعان من خلاط المنجنيز، النوع الأول يتكون من خليطين الأول يدعى سبيجل ويتكون من ٥٪ C و ٢٥٪ Mn و ٧٠٪ Fe. والآخر ويدعى سيليكوسبيجل ويتكون من (Fe-Mn-Si-C)، يستخدمان على نطاق واسع لتنعيم حبيبات الفونت وتحضير الفولاذ، ونحصل على الخليطين في الفرن العالي العادي الشديد الحرارة أو الفرن العالي الكهربائي من معالجة خام المنجنيز المضاف له فلز الحديد (إذا لزم الأمر). أما النوع الآخر من الخلاط فيتكون من ٢٠٪ حديد و ٨٠٪ منجنيز ويدعى خليط فيرومنجنيز.

(٢, ٢, ٣, ٨) تحضير معدن المنجنيز النقي

يتم تحضير معدن المنجنيز النقي من خام البيروليزيت الطبيعي (MnO_2) بطريقة الألومنيوم الحراري التي تعطى معدنا ذا نقاوة متوسطة تكفى لتحضير العديد من الخلائط. أما إذا كان خام البيروليزيت نقياً فإنه لا يختزل إلا بعد تفككه جزئياً بالحرارة، ويعود ذلك إلى تفاعل MnO_2 بعنف مع الألومنيوم. أما تفاعل Mn_2O_3 مع الألومنيوم فيكون لطيفاً هادئاً:



ويختزل أكسيد المنجنيز الرباعي (MnO_2) بالتحليل الكهربائي في الوسط المائي إلى MnO ، كما نحصل على المنجنيز ذي الشكل γMn باختزال MnO_2 بالتحليل الكهربائي إلى MnO ثم يضاف محلول حمض الكبريتيك للأكسيد MnO ويعاد تحليله كهربياً فنحصل على γMn . تستخدم عادة في حوض التحليل أقطاب فولاذية غير قابلة للأكسدة (INOX):



سرعان ما يتحول الشكل γMn إلى الشكل αMn السريع العطب. ويمكن تقوية الشكل αMn بإضافة ١٪ من النحاس إليه.

وتعتمد نقاوة معدن المنجنيز على درجة العناية المتوافرة أثناء تحضير محلول التحليل. ويتم الآن فصل معدن المنجنيز من خليط حديد-منجنيز بالتقطير تحت ضغط منخفض، وهذه الطريقة من أحسن الطرق للحصول على معدن المنجنيز النقي جداً.

(٣, ٣, ٨) الخواص الفيزيائية لمعدن المنجنيز

معدن المنجنيز ذو لون بني لمارع متطاير جداً ($T_f = 1260^\circ C$) وهو فيرومغناطيسي لأن المسافة بين ذرتي منجنيز (Mn-Mn) قصيرة نسبياً مما يؤدي إلى تزاوج غير متواز للعزوم فتظهر صفة الفيرومغناطيسية. يكون الشكل γMn لينا نسبياً بينما يكون الشكل αMn قاسياً جداً سريع الكسر، وهذه الصفة تجعله صعب التشكل والتكيف بالدقة

المتوخاة. ولذلك لا يستخدم وحده بل يضاف للفونت أو الفولاذ لتحسين خواصهما الميكانيكية.

(٤, ٣, ٨) الخواص الكيميائية لمعدن المنجنيز

تتأكسد طبقة معدن المنجنيز الخارجية بالخارجية بالهواء فتقى بقية المعدن من الأكسدة اللاحقة، إلا أن مسحوقه الناعم يحترق بالهواء أو الأكسجين، كما يفكك الماء عند درجة ١٠٠°م، ويتفاعل بسهولة مع غالبية أشباه المعادن، فيحترق بغاز الفلور ويعطى (MnF_2-MnF_3) وفي غاز الكلور يعطى $MnCl_2$ ، ويتحد مباشرة مع B, Si, S كما يعطى مع النتروجين نتريد المنجنيز Mn_3N_2 عند درجة ١٢٠٠°م وتؤثر أحماض H_2SO_4, HCl المخففة على المنجنيز وتعطى مركبات المنجنيز الثنائية الموافقة. ويشكل المنجنيز خلائط مع العديد من المعادن وخصوصاً الانتقالية المجاورة له ذات أنصاف الأقطار القريبة من نصف قطره مثل Fe, Co, Ni. ويشكل معدن المنجنيز مع الألومنيوم Al والنحاس Cu خلائط تدعى خلائط هوسلير المعروفة (فيرومغناطيسية) بسبب قرب ذرتي المنجنيز $(Mn-Mn)$ من بعضهما في هذه الخلائط.

(٤, ٨) مركبات المنجنيز

يمكن تصنيف مركبات المنجنيز على النحو التالي:

- ١ - مركبات ذات درجة الأكسدة $(2+, 3+, 4+, 5+, 6+, 7+)$.
- ٢ - مركبات درجة الأكسدة (صفر و ١+).
- ٣ - مركبات نصف معدنية.

(١, ٤, ٨) مركبات درجات الأكسدة المختلفة عدا (صفر و ١+)

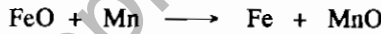
تؤدي إلكترونات $4s^2$ للمنجنيز (عدا حالة الأكسدة صفر و ١+) دوراً مهماً، فتعطي مركبات ذات درجة أكسدة دنيا $2+$ ثم تتابع إلكترونات $3d$ فنحصل على

مركبات ذات درجات أكسدة متتابعة إلى أن نصل لدرجة الأكسدة السباعية +٧. يتضاءل نصف قطر المنجنيز كلما ارتفعت درجة أكسدته كما تكون روابطه أيونية واضحة عندما تكون درجة أكسدته +٢ ثم تصبح شيئاً فشيئاً تساهمية كلما ارتفعت درجة الأكسدة.

(١, ١, ٤, ٨) مركبات المنجنيز الثنائية Mn^{2+} (مركبات المنجنوز)

نحصل على مركبات المنجنيز الثنائية من اختزال مركباته ذات درجات الأكسدة العليا بالتحويل الحراري لهذه المركبات:

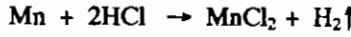
MnO: لأكسيد المنجنيز الثنائي (MnO) بنية بلورية مكعبة (نموذج NaCl) تشبه بنية FeO, NiO, CoO. ويعطى MnO محاليل صلبة. ونحصل على MnO من التفكك الحراري لكربونات المنجنيز الثنائي ($MnCO_3$) أو الأكسالات (MnC_2O_4). ويتأكسد MnO بسهولة فيتحول إلى Mn_2O_3 بعد تسخينه في الهواء إلى درجة ٣٠٠°م وهو مضاد للفرومغناطيسي ويشبه المركبات نصف المعدنية وذلك لاختلاف تركيبه من حالة إلى أخرى وفق طريقة تسخينه. يؤدي MnO دوراً مهماً مشابهاً للحديد وأكاسيده فهو يظهر في حوض تعدين الفولاذ:



و يمنع MnO أكسدة الفولاذ بعكس FeO وذلك لذويانته الضعيف في الطور المعدني ويشكل MnO محاليل صلبة مع FeO كما يشكل مع Fe_2O_3 السبيتل فريت ($MnFe_2O_4$) التي تعطى بدورها محاليل صلبة مع السبيلات المجاورة للمنجنيز مثل $Fe_2O_3-NiFeO_4$. $Mn(OH)_2$: نحصل على هذا الهيدروكسيد بترسيب ملح المنجنيز الثنائي بواسطة قاعدة قوية نسبياً أقوى من NH_4OH ويتأكسد $Mn(OH)_2$ في الهواء في درجة الحرارة العادية. (أ) الهالوجينات: نحصل على فلوريد المنجنيز الثنائي (MnF_2) من تأثير MnF_3 على الماء:



أما كلوريد المنجنيز الثنائي ($MnCl_2$) فنحصل عليه من تفاعل حمض هيدروكلوريك (HCl) مع معدن المنجنيز:



يتبلور $MnCl_2$ مع جزيئات الماء ليعطي معقد كلوريد المنجنيز المائي $[Mn(H_2O)_4]Cl_2$ الذي يشبه كلوريد الحديد الثنائي. ويمكن لفلوريد المنجنيز الثنائي أن يعطي أيونا معقدا بالشكل $[MnF_3]^-$.

(ب) الكبريتات: يتشكل نوعان من كبريتات المنجنيز الثنائية التي تحوي جزيئات ماء وذلك من التأثير المباشر لحمض الكبريتيك على معدن المنجنيز فالنوع الأول هو $[Mn(H_2O)_6]SO_4 \cdot H_2O$ عديم التبلور. والنوع الثاني $[Mn(H_2O)_4]SO_4 \cdot H_2O$ يشبه كبريتات النحاس $[Cu(H_2O)_4]SO_4 \cdot H_2O$ عديمة التبلور.

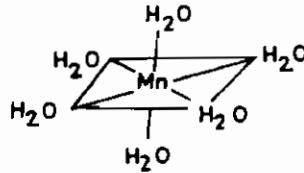
(ج) الكربونات: تتشكل الكربونات من تفاعل Na_2CO_3 مع ملح المنجنيز الثنائي (Mn^{2+}) فنحصل على $MnCO_3$ وهو غير قابل للذوبان وله بنية الكلسيت (فئة معينة) ($CaCO_3$) لأن نصف قطر الأيون Mn^{2+} صغير نسبيا.

(د) الفوسفات: تتشكل فوسفات أمينو المنجنيز الثنائي $[Mn(H_2O)_6 \cdot NH_4PO_4 \cdot H_2O]$ غير مبلورة تشبه فوسفات أمينو المغنسيوم.

(هـ) معقدات المنجنيز الثنائي Mn^{2+} : يحوي أيون المنجنيز الثنائي (Mn^{2+}) خمسة إلكترونات حرة وعزما مغناطيسيا موافقا للحقل يساوي:

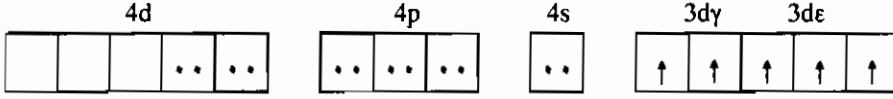
$$\mu \beta = \sqrt{35} = \sqrt{5(5+2)} = 5.92$$

ويكون محلول أيون المنجنيز ذا لون زهري وفي الحالة الصلبة يكون على شكل ثنائي الوجوه ويحتوي على ستة جزيئات ماء تحيط به.

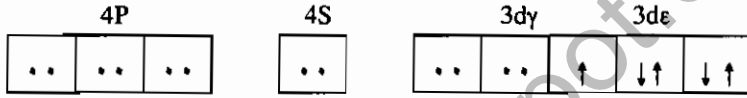


الشكل رقم (٣، ٨). بنية الأيون $[Mn(H_2O)_6]^{2+}$.

وتكون بنية الأيون الإلكترونية بالشكل :



تبقى الإلكترونات حرة دون تزاوج بسبب ضعف الحقل الكهربائي المتولد عن جزيئات الماء وعلى العكس من ذلك نرى في معقد أيون المنجنيز مع أيونات السيانييد $[Mn(CN)_6]^{4-}$. إن أيونات السيانييد تولد حقلا كهربائيا قويا تتزاوج بسببه الإلكترونات الحرة فتحصل على البنية الإلكترونية التالية :



إضافة إلى عزم مغناطيسي قدره :

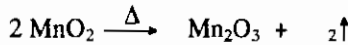
$$\mu_B 1,73 = \sqrt{3}$$

كما يشكل أيون المنجنيز الثنائي أيونات معقدة أخرى نذكر منها: $[MnF_4]^{2-}$ و $[MnCl_3]$ و $[MnCl_4]^{2-}$ و $[MnCl_6]^{4-}$ و $K_4[Mn(CN)_6]$ عديمة التبلور تشبه $K_4[Fe(CN)_6]$. تصعب أكسدة مركبات المنجنيز الثنائية لأن جهد الزوج $Mn^{2+}/Mn^{3+} = 1,05$ فولت مما يدل على أن أيون المنجنيز الثلاثي (Mn^{3+}) عامل مؤكسد قوي.

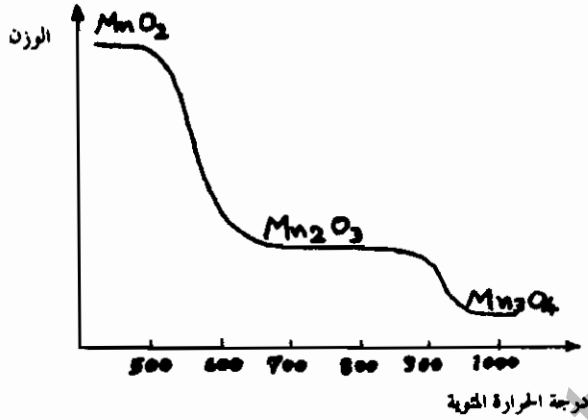
(٢, ١, ٤, ٨) مركبات المنجنيز الثلاثية (مركبات المنجنيزك)

نحصل على مركبات المنجنيز الثلاثية (Mn^{3+}) من الاختزال الحراري الجزئي لمركبات المنجنيز ذات درجات الأكسدة العليا :

أ) أكسيد المنجنيز الثلاثي Mn_2O_3 : يتشكل أكسيد المنجنيز الثلاثي (Mn_2O_3) من اختزال أكسيد المنجنيز الرباعي (MnO_2) بالهواء نتيجة التحول الحراري :



يتبلور Mn_2O_3 بشكلين: الأول بالشكل المعيني α والثاني مكعبي مثل γ . Fe_2O_3 ويختزل أيون المنجنيز الثلاثي (Mn^{3+}) بسهولة إلى أيون منجنيز ثنائي (Mn^{2+}).

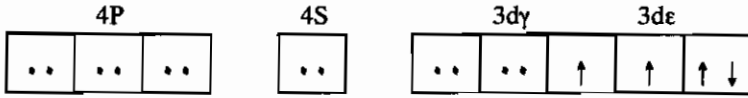


الشكل رقم (٤، ٨). منحنى وزني حراري يبين تحول MnO_2 إلى أكاسيد ذات درجات أكسدة أقل.

(ب) $Mn(OH)_3$: نحصل عليها من تسخين ملح المنجنيز الثلاثي بالهواء عند درجة $100^\circ C$ وقد يكون لها التركيب $MnO(OH)$ وهي عديمة التبلور تشبه $FeO(OH)$ و $AlO(OH)$.

(ج) أملاح أخرى لـ Mn^{3+} : ومنها فلوريد المنجنيز الثلاثي (MnF_3) ونحصل عليه من تأثير غاز الفلور (F_2) على يوديد المنجنيز الثنائي (MnI_2). كما يمكن الحصول على الأيون المعقد الفلوري $[MnF_6]^{3-}$. وتشكل هالوجينات المنجنيز الثلاثية من تأثير حمض ما على الأكسيد الثلاثي Mn_2O_3 . أما كبريتات المنجنيز $[Mn_2(SO_4)_3]$ فتدخل ضمن مركبات الألم (alum) كما نراه مع $Fe_2(SO_4)_3$.

(د) معقدات Mn^{3+} : جميع معقدات المنجنيز الثلاثي (Mn^{3+}) ملونة، وغير ثابتة، وتحتزل بسرعة إلى Mn^{2+} ولذلك يعتبر الأيون Mn^{3+} من المؤكسدات القوية. ولأيون المنجنيز Mn^{3+} اللامائي عزم مغناطيسي قوي يساوي: $\mu_p = \sqrt{24} = 4.9$ وتعطي أيونات Mn^{3+} معقدات ثمانية وجوه منتظمة d^2sp^3 ولها البنية الإلكترونية التالية:

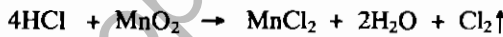


إضافة إلى عزم مغناطيسي يساوي $\mu_p = \sqrt{8}$ وأبرز تلك المعقدات هو: $K_3[Mn(CN)_6]$ غير المتبلور الذي يشبه معقد الحديد الثلاثي $K_3[Fe(CN)_6]$ وهناك معقدات أخرى فلورية ك: $[MnCl_5]^{2-}$, $[MnF_5]^{2-}$.

(٣, ١, ٤, ٨) مركبات المنجنيز الرباعية Mn^{4+} (منجنيت)

أكسيد المنجنيز الرباعي MnO_2 : يعطي أيون المنجنيز الرباعي مركبا واحدا هو أكسيد المنجنيز الرباعي (MnO_2) وهو معروف بالحالة الطبيعية. تتفكك نترات المنجنيز حراريا لتعطي ثاني أكسيد المنجنيز (MnO_2)، كما أن أكسدة الأكاسيد الدنيا للمنجنيز تعطي الأكسيد MnO_2 الذي يتبلور بالفئة الرباعية كنموذج الروتيل TiO_2 و VO_2 و CrO_2 التي مرت بنا سابقا. أحيانا تختلف صيغة هذا الأكسيد عن تركيبه الحقيقي وهو مضاد للفرومغناطيسي. ويتمتع الأكسيد MnO_2 بخواص كيميائية بارزة أهمها:

(أ) الأكسدة: يستخدم هذا الأكسيد لصفته المؤكسدة عاملا مزيلا للاستقطاب في عمود لوكلانشية. وتعتمد فعالية أكسيد المنجنيز الرباعي (MnO_2) على صفاته الفيزيائية-الكيميائية (مثل تركيبه - سطحه - عيوب الشبكة البلورية):



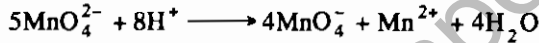
(ب) الصفات الحمضية: يستطيع أكسيد المنجنيز الرباعي MnO_2 المائي إزاحة CO_2 و CH_3COOH من أملاحهما. كما يشكل أملاح المنجنات مع القواعد أو القواعد الأرضية ك: $CaMnO_4$, Na_2MnO_4 وقد يظهر أحيانا تضاعفا لجزيئات الحمض كما في الملح الصودي $Na_2Mn_5O_{11}$ الذي ينتج عن تضاعف خمسة جزيئات من الأكسيد ($5MnO_2 \cdot H_2O$). ويتفاعل MnO_2 مع الأكاسيد القاعدية ويعطي أكاسيد مختلطة صلبة مثل: $[Mn^{4+} \cdot Mn^{2+}]O_4^{2-}$ أو Mn_3O_4 من نموذج السبينيل. ويؤثر ماء الأكسجين (H_2O_2) على $KMnO_4$ و $CuSO_4$ ويعطي الراسب $CuMnO_3$. ويشكل أيون المنجنيز الرباعي أيونات معقدة عديدة معروفة $K[MnF_6]$, $K_2[MnCl_6]$, $K[MnF_5]$.

(٤, ١, ٤, ٨) مركبات المنجنيز الخماسية Mn^{5+}

لا يعرف لأيون المنجنيز الخماسي حتى الآن إلا مركب واحد هو هيو منجنات الصوديوم $(Na_3MnO_4 \cdot 7H_2O)$.

(٥, ١, ٤, ٨) مركبات المنجنيز السداسية Mn^{6+} (منجنات)

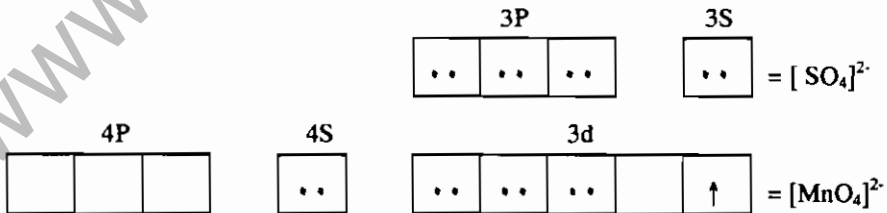
لا يعرف لأيون المنجنيز السداسي إلا مركبات المنجنات التي تعتبر أملاح الحمض H_2MnO_4 الذي لم يفصل من محاليله. كما أن الأكسيد MnO_3 غير معروف. يتفاعل مصهور الأكسيد MnO_2 مع القواعد المؤكسدة أو أملاح Mn^{2+} ليعطي أيون المنجنات $[MnO_4]^{2-}$ الذي يمكنه إنتاج الأيون Mn^{2+} و Mn^{7+} في الوسط الحمضي بسهولة:



تعطي منجنات البوتاسيوم (K_2MnO_4) مع الأحماض عدا حمض الكربونيك H_2CO_3 فوق منجنات البوتاسيوم:



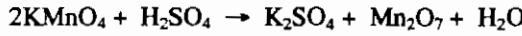
تتحول محاليل منجنات القواعد الخضراء اللون إلى اللون الوردى بالوسط الحمضي بسبب تشكل فوق المنجنات. تتشابه منجنات القواعد غير المبلورة الكبريتات والكرومات. تعطي منجنات الباريوم الخضراء وكبريتات الباريوم البيضاء محلولاً أزرقاً أخذاً لمركب صيغته الجزئية هي: $[S_{1-x}^{6+} Mn_x^{6+} Ba^{2+}]O_4^{2-}$. ولأيونات الكبريتات (SO_4^{2-}) والمنجنات (MnO_4^{2-}) بنية إلكترونية على التوالي SP^3 و d^3S والأيونان S^{6+} و Mn^{6+} يملكان البنية نفسها داخل رباعي وجوه تحتل رؤوسه ذرات الأكسجين.



يكون لأيون المنجنات (MnO_4^{2-}) عزم مغناطيسي يساوي $1.37\sqrt{3}$ μ_B بسبب وجود إلكترون حر وحيد في بنيته الإلكترونية ولقد تأكدت هذه القيمة عملياً.

(٦، ١، ٤، ٨) مركبات المنجنيز السباعي Mn^{7+} (فوق المنجنات)

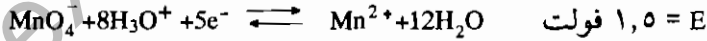
أ) الأكسيد Mn_2O_7 : نحصل عليه من تفاعل فوق منجنات البوتاسيوم ($KMnO_4$) مع حمض الكبريتيك (H_2SO_4) بالدرجة $20^\circ C$:



يمكننا تقطير السائل الأخضر الزيتوني المتشكل تحت الدرجة صفر مئوية للحصول على الأكسيد Mn_2O_7 لأن رفع درجة الحرارة إلى $10^\circ C$ يؤدي إلى انفجار الأكسيد. لا يعرف الحمض $HMnO_4$ إلا في محاليله ونحصل عليه من تميّه الأكسيد Mn_2O_7 كما يمكن الحصول على حمض فوق المنجنات ($HMnO_4$) من تأثير حمض الكبريتيك (H_2SO_4) على $Ba(MnO_4)_2$ أو تأثير حمض فلوروسيليكون على فوق منجنات البوتاسيوم $KMnO_4$:



يعتبر حمض فوق المنجنات من الأحماض القوية وأملاحه صعبة التميّه لكن المؤكسدات القوية بوسط قاعدي أو متعادل أو حمضي يمكنها إمهاة هذه الأملاح.

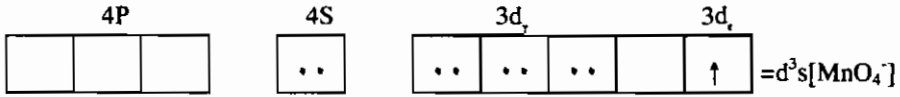


يؤثر حمض HF اللامائي على $KMnO_4$ ويعطي MnO_3F غير المستقر.

ب) فوق المنجنات: لأيون MnO_4^- مغناطيسية موافقة للحقل ضعيفة (بارامجنتيك)

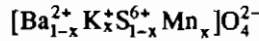
لوجود إلكترون حر وحيد في بنية Mn^{7+} الإلكترونية، كما أن فوق المنجنات عديدة التبلور وبنيته الإلكترونية تشبه بنية فوق الكلورات $KClO_4$, NH_4MnO_4 , NH_4ClO_4 :





تتفق هذه البنية مع ما تعطيه فوق منجنات البوتاسيوم (KMnO₄) لمحلول صلب

مع Ba SO₄



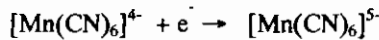
(٢، ٤، ٨) مركبات درجات الأكسدة (صفر و +١) للمنجنيز

(١، ٢، ٤، ٨) درجة الأكسدة صفر

من مركبات هذه الدرجة كربونيل المنجنيز [Mn₂(CO)₁₀] الذي يتكون من ذرتي منجنيز معدنيتين لأن العدد الذري لذرة المنجنيز فردياً، وهو مركب أصفر يتبلور بالفئة الأحادية الميل وينصهر بدرجة ١٥٥°م وتكون روابطه تساهمية نموذجية، حيث تتلقى كل ذرة منجنيز ١١ إلكترونات فتصل بذلك لبنية الكريبتون Kr (٣٦)، يمتاز هذا الكربونيل بمغناطيسية مضادة للمجال (ديامجنتيك). كما نجد لهذه الدرجة من الأكسدة مركبا آخر هو Mn(CO)₅X (حيث X = هالوجين) تتلقى فيه كل ذرة Mn (١١) إلكترونات لخمس أزواج إلكترونية من مجموعات الكربونيل CO وإلكترون واحد تساهمي من ذرة الكلور.

(٢، ٤، ٨) درجة الأكسدة +١

نرى هذه الدرجة من الأكسدة في الأيون المعقد [Mn(CN)₆]⁵⁻، والذي نحصل عليه من الأيون منجنو سيانيد [Mn(CN)₆]⁴⁻ بعد اختزاله بالألومنيوم بوجود قاعدة قوية:

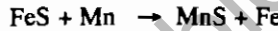


أو عند معالجة يوديد المنجنيز الثنائي (MnI₂) بكربيل أمين (RNC) فيتشكل الأيون [Mn(RNC)₆]³⁺ وهو من المعقدات المعروفة جيداً.

(٣، ٤، ٨) مركبات نصف معدنية للمنجنيز

يشكل المنجنيز كبقية المعادن الانتقالية مع أشباه المعادن الضعيفة الكهربائية السالبة الشائبة التكافؤ مركبات نصف معدنية خاصة ذات روابط تساهمية أو معدنية. تتعدد هذه المركبات العديدة مع معدن المنجنيز، وأغلبها ذو مغناطيسية موافقة للمجال والبعض فرومغناطيسي.

(أ) كبريت، سيلينيوم، تيلوريوم (Te, Se, S): يعطي معدن المنجنيز مع هذه العناصر مركبات من النموذج MnX (حيث X تشير لأحد أشباه المعادن السالفة الذكر). تتبلور هذه المركبات وفق نموذج $NaCl$ أو نموذج $NiAs$ أو نموذج ZnS . لكبريتيد المنجنيز MnS ثلاثة أشكال منها نموذجان يتبلوران بالفئة المكعبة (بلند) وثالث يتبلور بالفئة السداسية (ورتزيت). يؤدي كبريتيد المنجنيز (MnS) دوراً مهماً في التعدين. فالكبريت الموجود في الفولاذ يجعل الفولاذ سريع العطب نتيجة تغطية حبيبات الفولاذ بطبقة رقيقة من FeS مما يباعد بين هذه الحبيبات ويمنع تلاحمها ويوجد المنجنيز يحدث التفاعل التالي:



تتجمع حبيبات كبريتيد المنجنيز MnS بعد التبريد داخل الفولاذ على شكل عقد صغيرة إلى جانب حبيبات الفولاذ فلا تغير من نوعيته الميكانيكية ويبقى قاسياً متلاحم الحبيبات. تعرف للمنجنيز أيضاً مركبات من النموذج MnX_2 .

(ب) نتريدات: يعطي المنجنيز نتريدات من النموذج Mn_2N_3 نحصل عليها من تسخين معدن المنجنيز في جو من النتروجين (N_2). كما يوجد نتريد آخر للمنجنيز هو Mn_4N يمثل الحد الأدنى لتغلغل النتروجين في معدن المنجنيز.

(ج) كربيدات: يعطي المنجنيز مع الكربون كربيدات معروفة جيداً Mn_7C_3 , Mn_4C , Mn_3C وهي تدخل في محاليل صلبة مع محاليل كربيدات الحديد الصلبة.

(د) بورون جرمانيوم: يعطي المنجنيز مع البورون والجرمانيوم نماذج بورية أو جرمانية عديدة غير محددة التركيب.

(هـ) أنتيمون Sb: يعطي المنجنيز مع الأنتيمون Sb بدرجات الحرارة العالية مركب أنتيمونيور المنجنيز (MnSb) وهو طور شبه معدني غير منتظم ذو صفات فيرومغناطيسية، كما توجد هناك مركبات أخرى ك: MnBi, MnAs.

(٤، ٤، ٨) تطبيقات معدن المنجنيز ومركباته

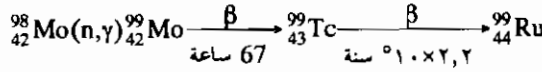
يستخدم معدن المنجنيز على نطاق واسع في صناعة التعدين، فهو يصاحب أكسيد الحديد ويدخل في تركيب الفونت جزئياً أو كلياً، كما يؤدي معدن المنجنيز دوراً مهماً في تنقية المعادن فهو يمنع أكسدة المعدن الممزوج به ويمنع الكبريت من الالتحام بالمعدن المراد تنقيته. يضاف معدن Mn للسبائك المنصهرة، كما يثبت الشكل γ Fe. يزيد المنجنيز من قساوة الفولاذ ويجعله أكثر مقاومة للكسر فيدعى عندئذ فولاذ هادفيلد إذا كانت نسبة المنجنيز في هذا الفولاذ ١٤٪، يستخدم هذا النوع من الفولاذ لصنع فكي مطارق دق المعادن كما يستخدم المنجنيز مخلوطاً مع النيكل والكروم.

(أ) خلاط المنجنيز: يدخل معدن المنجنيز في خلاطات عديدة للفولاذ والفونت والنيكل والنحاس والألومنيوم فيكسبها صفات خاصة جيدة كنا قد أشرنا إليها سابقاً.
(ب) MnO_2 : يستخدم أكسيد المنجنيز الرباعي (MnO_2) مزيلاً للاستقطاب في أعمدة لوكلانشية وفي الدهانات.

(٥، ٨) معدن تكنسيوم Tc

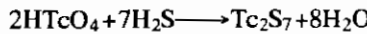
(أ) وجود معدن تكنسيوم وبنيته: يعتبر أول عنصر من العناصر التي حضرت صناعياً عام ١٩٣٧م من عنصر الموليبدنيوم وهو لا يوجد في الطبيعة إلا بنسبة ضئيلة جداً (آثار) على شكل تكنسيوم ٩٩ وهو أحد نواتج انشطار اليورانيوم U، يرى في طيف الشمس وبعض طيوف النجوم، يتبلور بالفئة السداسية ويبلغ نصف قطره الذري ١,٣٦ أنغستروم Å .

(ب) تعدين التكنسيوم: نحصل على معدن التكنسيوم من قصف معدن الموليبدن ($^{98}_{42}\text{Mo}$) بنيوترونات ذات طاقة عالية جداً إذ نعمل عملياً لتعريض معدن الموليبدن لإشعاعات المفاعل النووي لمدة طويلة من الزمن فنحصل على معدن التكنسيوم:



يشكل معدن التكنسيوم ٦,٩٩٪ من مركبات انشطار اليورانيوم النووي، فمفاعل نووي يعمل بطاقة ١٠٠ ميجاواط ينتج ٢,٥ كيلوجرام من معدن التكنسيوم يومياً، لذلك تعتبر هذه الطريقة المصدر الأساسي لهذا المعدن النفيس.

يضاف كلوريد رباعي فنييل الزرنيخ (Ph_4AsCl) للمحلول الحمضي الساخن لمركبات انشطار اليورانيوم الناتجة عن المفاعل، ثم تضاف زيادة من حمض فوق الكلوريك (HClO_4) للمحلول فنحصل على فوق كلورات كسائل جار للتكنيتات. يرشح السائل فنحصل على راسب من رباعي فنييل تكنيتات الزرنيخ ($\text{Ph}_4\text{AsTcO}_4$) وفوق كلورات رباعي فنييل الزرنيخ ($\text{Ph}_4\text{As ClO}_4$). أما السيزيوم والسترونشيوم (Cs, Sr) واللانثانيدات وبقية عناصر انشطار اليورانيوم النووي فتبقى في المحلول. نسترجع معدن التكنسيوم من مركبه بإذابة راسب فوق تكنيتات وفوق الكلورات في حمض الكبريتيك المركز ثم تجري تحليلاً كهربائياً على المحلول الحاصل باستخدام قطبين من البلاتين فيرسب أكسيد التكنسيوم الأسود (TcO_2). نذيب الأكسيد الرباعي TeO_2 بحمض فوق الكلوريد فيتأكسد الأكسيد TcO_2 إلى Tc_2O_7 . يستخلص أكسيد التكنسيوم السباعي (Tc_2O_7) بالتقطير ثم يستعاد بالماء. نرسب كبريتيد التكنسيوم من السائل بإمرار تيار من غاز H_2S (كبريتيد الهيدروجين) في المحلول فيتم التفاعل التالي:

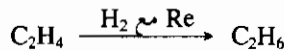
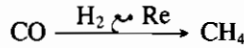


يختزل كبريتيد التكنسيوم (Tc_2S_7) بالتسخين بتيار من غاز الهيدروجين، فنحصل على معدن التكنسيوم. يمتاز معدن التكنسيوم بكثافته العالية ١١,٥ وبلونه الفضي

اللماع لكنه يعتمد بالهواء الرطب وهو كمعدن الرينيوم يحترق في جو من الأكسجين ويعطي أكسيده السباعي (Tc_2O_7). يذوب معدن التكنسيوم في حمض الكبريتيك (H_2SO_4) المركز وحمض النترك (HNO_3) لكنه لا يتأثر بحمض الهيدروكلوريك (HCl). يبدي معدن التكنسيوم ظاهرة التقلص اللانثانيدى كبقية العناصر الانتقالية، وله نصف قطر ذري وأيوني (لجميع درجات الأكسدة) يقارب معدن الرينيوم وأيوناته (لجميع درجات الأكسدة)، لذا فتفاعلات التكنسيوم الكيميائية ومركباته، تشابه تفاعلات معدن الرينيوم ومركباته وسنكتفي بذكر خواص الرينيوم ومركباته الكيميائية فقط.

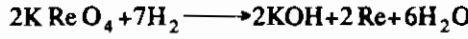
(٦، ٨) معدن الرينيوم Re

يعتبر اكتشاف معدن الرينيوم ثمرة بحوث علمية اعتمدت في أساسها على غياب عنصر من عناصر جدول التصنيف الدوري، وعلى حسابات دقيقة لخواصه الطيفية: (أ) وجود معدن الرينيوم: اكتشف هذا المعدن عام ١٩٢٥ م ممتزجاً بمخامات الموليبدن وخاصة خام الموليبدنيت (MoS) بنسبة لا بأس بها، كما أن بعض الفلزات المعدنية في النرويج تحوي ٢٠ جزءاً بالمليون من معدن الرينيوم (Re). (ب) تعدين الرينيوم: يمكن الحصول على معدن الرينيوم من اختزال رينات الأمونيوم (NH_4ReO_4) بالهيدروجين بدرجة حرارة $400^\circ C$ ، كما يمكن اختزال كبريتيد الرينيوم (Re_2S_7) وكلوريد الرينيوم الثلاثي ($ReCl_3$) وأكسيد الرينيوم الرباعي (ReO_2) بسهولة. لا يستخدم معدن الرينيوم حالياً في الصناعة، بل يقتصر دوره على كونه عامل حفز في تفاعلات الهدرجة:



يمكن استخلاص معدن الرينيوم بالأكسدة القوية لفلزات الرينيوم فنحصل على أيون فوق الرينات [ReO_4] وبإضافة محلول KCl يرسب ملح فوق رينات البوتاسيوم

($KReO_4$) القليل الذويان. ينقى ملح فوق رينات البوتاسيوم بالبلورة المتتابعة، ثم يسخن الملح في جو من الهيدروجين، فنحصل على معدن الرينيوم النقي نسبياً:



يغسل مسحوق معدن الرينيوم بالماء للتخلص من هيدروكسيد البوتاسيوم. يفضل اختزال فوق رينات الأمونيوم (NH_4ReO_4) عوضاً عن فوق رينات البوتاسيوم ($KReO_4$) لأن مسحوق معدن الرينيوم الناتج عن اختزال فوق رينات الأمونيوم لا يحتاج لعملية الغسل اللاحقة. يمكن تنقية معدن الرينيوم لأكثر من ذلك باستخدام طريقة فان أركل (تفكك يوديد المعدن على سلك من المعدن الساخن).

(ج) خواص الرينيوم الفيزيائية: يصبح مسحوق معدن الرينيوم قاسياً جداً عند تغلغل الهيدروجين في شبكته البلورية، كما يصبح قليل التوصيل. يمتاز معدن الرينيوم بدرجة انصهار عالية $3170^\circ C$.

(د) خواص معدن الرينيوم الكيميائية: لا يتأكسد معدن الرينيوم المتراص بسهولة، لكنه يتأكسد ببطء بالحرارة إذا كان مسحوقاً في جو من الأكسجين، ويعطي أكسيد الرينيوم السباعي (Re_2O_7) المتطاير. يشكل معدن الرينيوم ببطء في الهواء وبدرجة الحرارة العادية حمض فوق الرينيوم ($HReO_4$). لا يتأثر معدن الرينيوم بحمض الهيدروكلوريك HCl أو HF لكنه يتأثر ببطء بحمض الكبريتيك، ويهاجمه حمض النتريك (HNO_3) بعنف مشكلاً حمض فوق الرينيوم ($HReO_4$).

(٧، ٨) مركبات الرينيوم

لمعدن الرينيوم المركبات التالية:

١ - مركبات معدن الرينيوم ذات درجات الأكسدة (من ٢ إلى ٧+).

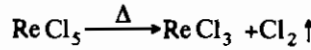
٢ - مركبات معدن الرينيوم ذات درجتي الأكسدة (صفر و ١+).

٣ - مركبات نصف معدنية.

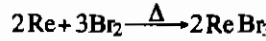
(١, ٧, ٨) مركبات معدن الرينيوم بدرجات أكسدة مختلفة

١ - درجة الأكسدة +٢: لا توجد مركبات معروفة لمعدن الرينيوم الثنائي، وهذا هو الفرق الوحيد بين معدن الرينيوم ومعدن المنجنيز.

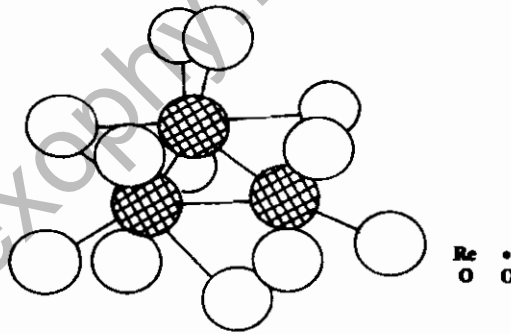
٢ - درجة الأكسدة +٣: يعرف للرينيوم الثلاثي كلوريد وبروميده (ReCl_3 و ReBr_3) إذ يمكن الحصول على الكلوريد من التفكك الحراري لكلوريد الرينيوم الخماسي ReCl_5 :



كما نحصل على بروميد الرينيوم الثلاثي ReBr_3 من تأثير البروم في معدن الرينيوم بالدرجة +٣ م:



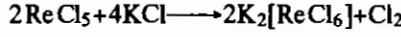
كما نرى لهذه الدرجة من الأكسدة معقدات منها الأيون المعقد $[\text{Re}_3\text{Cl}_{12}]^{3-}$ في محلول CsReCl_4 .



الشكل رقم (٥, ٨). بنية الأيون المعقد $[\text{Re}_3\text{Cl}_{12}]^{3-}$ في محلول CsReCl_4 .

٣) درجة الأكسدة +٤: تكون درجة أكسدة الرينيوم الرباعي ثابتة ومعروفة جيداً فهناك مركب فلوريد الرينيوم الرباعي (ReF_4) الذي نحصل عليه من اختزال

فلوريد الرينيوم السداسي (ReCl_6). أما ما تبقى من الهاليدات فلا توجد إلا على شكل أيونات معقدة ك: $[\text{ReCl}_6]^{2-}$:



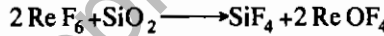
يتشكل أكسيد الرينيوم الرباعي (ReO_2) من تسخين أكسيد الرينيوم السباعي (Re_2O_7) مع معدن الرينيوم بالدرجة 600°C أو من اختزال حمض فوق الرينيوم (HReO_4) بواسطة $\text{HCl} + \text{Zn}$. يعطي ReO_2 مع القواعد أملاح الرينينات $\text{M}_2^{1/2}\text{ReO}_3$.

٤ - درجة الأكسدة +٥: يعرف لأيون الرينيوم الخماسي كلوريد ReCl_5 الذي نحصل عليه من تأثير غاز الكلور بالحرارة على معدن الرينيوم. لا يعرف للرينيوم الخماسي الأكسيد (Re_2O_5). لأيون الرينيوم الخماسي Re^{5+} ثلاثة أنواع من الأملاح: أملاح ميتارينات (M_1^1ReO_3) وبيرو ($\text{M}_2^1\text{Re}_2\text{O}_6$) وأورتو (M_3^1ReO_4).

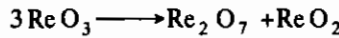
٥ - درجة الأكسدة +٦: يعرف لأيون الرينيوم السداسي فلوريد ReF_6 الذي نحصل عليه من تأثير غاز الفلور بدرجة 125°C في معدن الرينيوم، يتميزه فلوريد الرينيوم السداسي على النحو التالي:



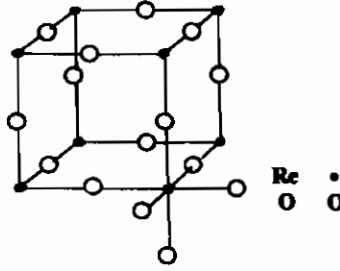
يؤثر فلوريد الرينيوم السداسي في السيليكا بالشكل:



نحصل على أكسيد الرينيوم السداسي ReO_3 من التفكك الحراري لمركبات الإضافة ($\text{Re}_2\text{O}_7(\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2)$) للأكسيد Re_2O_7 ، وثنائي أوكسان ($\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$)، وبتسخين أكسيد الرينيوم (ReO_3) نحصل على أكسيدين للرينيوم ذوي درجات أكسدة مختلفة، وذلك على النحو التالي:



لأكسيد الرينيوم السداسي (ReO_3) بنية مكعبة، ويتفاعله مع القواعد القلوية لتشكيل أملاح الرينات $\text{M}_2^{1/2}\text{ReO}_4$:



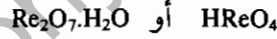
الشكل رقم (٦، ٨). بنية أكسيد الرينيوم السداسي ReO_3 .

٦ - درجة الأكسدة +٧:

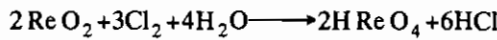
(أ) أكسيد الرينيوم السباعي Re_2O_7 : نحصل عليه من تسخين معدن الرينيوم بالهواء، أو في جو من الأكسجين، أو بتسخين أكاسيد الرينيوم الأخرى بدرجة ٢٠٠°C .

يتميز هذا الأكسيد بجسم صلب أصفر، يذوب بالدرجة ٣٠٠°C أو بالهيدروجين إلى ReO_2 .

(ب) حمض فوق الرينيوم وفوق الرينات: هناك نوعان من حمض فوق الرينيوم نحصل عليهما من الأكسيد Re_2O_7 :

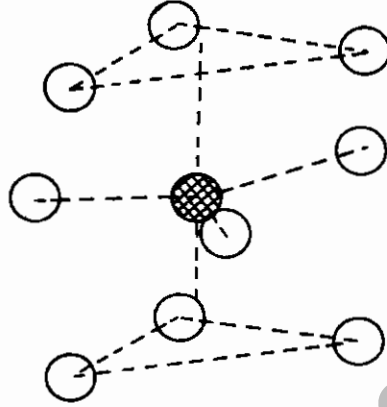


يعتبر الحمض HReO_4 وأملاحه من المركبات المهمة، نحصل على الحمض HReO_4 من الأكسدة المباشرة لأكسيد الرينيوم الرباعي ReO_2 بغاز الكلور، فتحصل على معلق الحمض في السائل:



يمتاز الحمض HReO_4 بقوته إذ يؤثر في معدن الخارصين Zn والحديد Fe والمغنسيوم Mg ويطلق الهيدروجين لكن هذا الحمض من المؤكسدات الضعيفة، ومن المختزلات القوية إذ يعطي المزيج المختزل $[\text{Re} - \text{ReO}_2]$.

تشبه فوق رينات البوتاسيوم ($KReO_4$) فوق الكلورات ($KClO_4$)، فهي قليلة الذوبان بالماء وترسب عند إضافة KCl ، أو KOH الحمض $HReO_4$. كما يرى للمركب الصلب K_2ReH_9 الأيون المعقد $[ReH_9]^{2-}$.

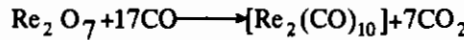


الشكل رقم (٧، ٨). بنية الأيون المعقد $[ReH_9]^{2-}$.

جـ) كبريتيد الرينيوم Re_2S_7 : لا يعتبر كبريتيد الرينيوم (Re_2S_7) من المركبات نصف المعدنية وهو ذو رابطة تساهمية، يتشكل عند غليان فوق رينات البوتاسيوم مع بيروكبريتات الصوديوم ($Na_2S_2O_7$)، أو من تأثير غاز H_2S في محلول حمضي قوي لفوق الرينات وبعد التسخين في جو من النتروجين يعطي $Re_2O_7 + ReS_2$.

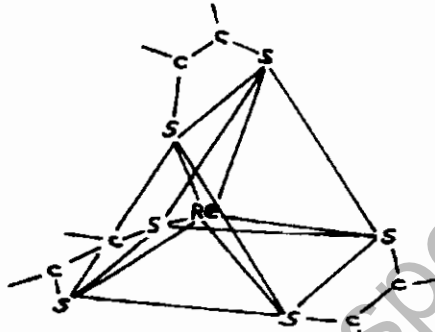
(٢، ٧، ٨) مركبات درجات الأكسدة (صفر و١+)

أ) كربونيل الرينيوم $[Re_2(CO)_{10}]$: نحصل على هذا المركب من تأثير غاز أول أكسيد الكربون على أكسيد الرينيوم السباعي (Re_2O_7) بدرجة $250^\circ C$ وضغط 300 كغ:



وهو مركب صلب ثابت في درجات الحرارة العادية، حيث تكتسب كل ذرة من ذرات الرينيوم ١١ إلكترونًا من روابط مختلفة، لتصبح بنيتها كبنية الغاز الخامل الرادون (Rn_{86}).

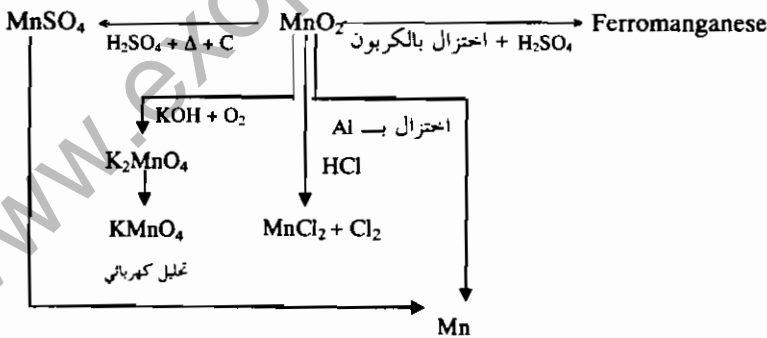
تعرف أيضاً لذرة الرينيوم معقدات أخرى كـ: $[Re(CO)_5]Cl$ و $H[Re(CO)_5]$ ، إذ ترى للرينيوم درجة أكسدة -١ و +١ وصفر. كما نرى للرينيوم معقداً آخر في الشكل (٨، ٨):



الشكل رقم (٨، ٨). بنية أيون ثنائي نيولات ١-٢ إيثيلين الرينيوم.

(٨، ٧، ٣) مركبات نصف معدنية

من الأمثلة على المركبات نصف المعدنية ReS_2 و Re_2S_3 و Re_7B_3 . يمكن أن نجمل مركبات مجموعة المنجنيز (Re-Tc-Mn) باللوحات التالية:



مخطط تفاعلات ثاني أكسيد المنجنيز MnO_2 .

الجدول رقم (٣، أ). هاليدات مجموعة المنجنيز.

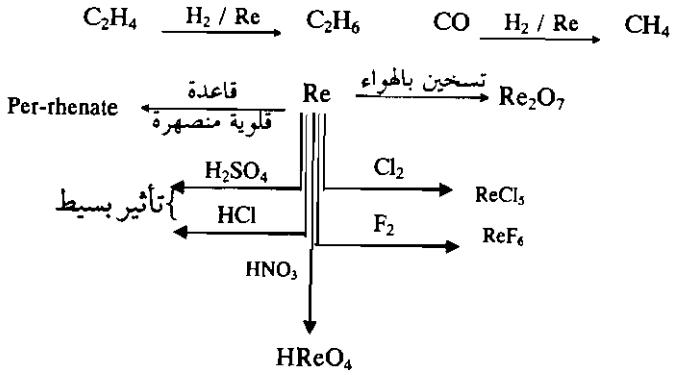
درجات الأكسدة	Mn	Tc	Re
+ 2	MnF ₂ , MnCl ₂ , MnBr ₂ , MnI ₂	—	
+ 3	MnF ₃	—	ReCl ₃ , ReBr ₃ , ReI ₃
+ 4	MnF ₄	TcCl ₄	ReF ₄ , ReBr ₄ , ReI ₄
+ 5	—	TcOBr ₃	ReF ₅ , ReCl ₅ , ReBr ₅ ReOF ₃
+ 6	—	TcF ₆ , TcCl ₆	ReF ₆ , ReCl ₆ ReOF ₄ , ReOCl ₄ , ReOBr ₄
+ 7	—		ReF ₇ ReOF ₅ ReO ₂ F ₃
	MnO ₃ F	TcO ₃ F	ReO ₃ F, ReO ₃ Cl, ReO ₃ Br

الجدول رقم (٤، أ). مركبات مجموعة المنجنيز لجميع درجات الأكسدة.

درجات الأكسدة	Mn	Tc	Re
- 1	[Mn(CO) ₅] ⁻	—	H[Re(CO) ₅]
0	Ph ₃ PMn(CO) ₄	Tc ₂ (CO) ₁₀	Re ₂ (CO) ₁₀
+ 1	Mn(CO) ₅ Cl	K ₅ Tc(CN) ₆ , Tc(CO) ₅ Cl	[Re(CO) ₅]Cl
+ 2	[Mn(H ₂ O) ₆] ²⁺	(C ₅ H ₅) ₂ Tc	Na ₃ Re(CN) ₅
+ 3	MnF ₃	[Tc(diars) ₂ Cl ₂]Cl	Re ₂ Br ₆
+ 4	MnF ₄ , MnO ₂	TcO ₂ , K ₂ TeF ₆	ReF ₄
+ 5	Na ₃ MnO ₄	TcOBr ₃	ReBr ₅
+ 6	MnO ₄ ²⁻	TcF ₆	ReO ₃
+ 7	MnO ₄ ⁻ , MnO ₃ F	TcO ₄ ⁻ , Tc ₂ S ₇	ReO ₃ F

الجدول رقم (٥، أ). أكاسيد مجموعة المنجنيز.

2+	MnO	—	—
	Mn ₃ O ₄	—	—
3+	Mn ₂ O ₃	—	—
4+	MnO ₂	TcO ₂	ReO ₂
6+	—	TcO ₃	ReO ₃
7+	Mn ₂ O ₇	Tc ₂ O ₇	Re ₂ O ₇



مخطط تفاعلات معدن الرينيوم.

www.exophy.blogspot.com

www.exophy.blogspot.com

المجموعة VIII مجموعة الحديد ومعادن البلاتين Iron Subgroup and Platinum Metals

الجدول رقم (١، ٩). عناصر مجموعة الحديد و معادن البلاتين.

Group VIII		
26 Fe 55.847	27 Co 58.933	28 Ni 58.70
44 Ru 101.07	45 Rh 102.906	46 Pd 106.4
76 Os 190.2	77 Ir 192.22	78 Pt 195.09

} مجموعة الحديد
} معادن البلاتين

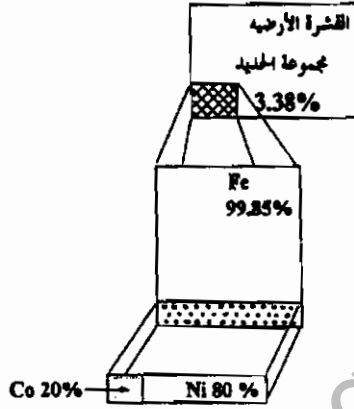
↑ ↑ ↑

Iron triad Cobalt triad Nickel triad
ثلاثية الحديد ثلاثية الكوبلت ثلاثية النيكل

(٩، ١) مقدمة

تتكون المجموعة الثامنة من تسعة عناصر هي الحديد Fe والروثنيوم Ru والأزميوم Os والكوبلت Co والروديوم Rh والإيريديوم Ir والنيكل Ni والبلاديوم Pd والبلاتين Pt، وسوف نقوم بدراستها كثلاثيات رأسية (vertical triads). كما ينبغي ملاحظة أن هذه العناصر التسعة يمكن تقسيمها إلى مجموعتين متميزتين هما مجموعة الحديد، وتشمل

Fe و Co و Ni ومعادن البلاتين وتضم العناصر الستة الباقية. ويمثل الشكل رقم (١، ٩) نسب عناصر مجموعة الحديد في القشرة الأرضية. كما يمكن ملاحظة نسبة الحديد الكبيرة جداً بالنسبة للعنصرين الآخرين Ni و Co في القشرة الأرضية.



الشكل رقم (١، ٩). نسب وجود عناصر مجموعة الحديد في الطبيعة.

(٩، ٢) الثلاثية الأولى Fe و Ru و Os The First Triad

تعتبر الثلاثية الأولى التي تضم الحديد (Fe) والروثينيوم (Ru) والأزميوم (Os) من أكثر مجموعات الجدول الدوري شيوعاً ويعزى هذا إلى أهمية عنصر الحديد، ويرمز للحديد بالرمز "Fe" المأخوذ من الاسم اللاتيني "Ferrum" وهو من أهم المعادن التي عرفها الإنسان منذ زمن بعيد، كما أن له دوراً كبيراً في التقدم الصناعي للمعادن، فقد عرف الإنسان البدائي معدن الحديد وقام باختزال خاماته بالفحم الحيواني عند درجات حرارة منخفضة وحصل على معدن مسامي تم تشكيله بالطرق عليه.

ومع بداية الثورة الصناعية تم استخدام فحم الكوك في اختزال خام الحديد، مما أدى إلى تحسين خصائص المعدن الناتج. أما من الناحية البيولوجية فإن الحديد يؤدي دوراً مهماً في نقل الأكسجين في الجسم بالإضافة إلى عمليات حيوية أخرى كثيرة تتم داخل جسم الكائن الحي. وفي مجال الكيمياء العضوية أدى اكتشاف معقد الفروسين (Ferrocene)

[Fe(η^5 -C₅H₅)₂] المحتوى على الحديد إلى تطور علم الكيمياء العضوية المعدنية للحديد وانتشاره. ويعتبر العنصران الآخران Ru و Os في الثلاثية الأولى أيضاً ذوي أهمية كبيرة ولكنهما بالطبع لا يمكن مقارنتهما بأهمية معدن الحديد. وقد تم اكتشاف هذين المعدنين في المخلفات المتبقية بعد إذابة خام البلاتين في الماء الملكي. ففي عام ١٨٤٤م اكتشف العالم الروسي كلاوس (Klaus) العنصر الأول وأسماه روثنيوم وهو اسم مأخوذ من الاسم اللاتيني Ruthenia ومعناه روسيا. وأما العنصر الثاني فقد قام باكتشافه العالم تينانت (Tennant) الذي أسماه أوزميوم وهو اسم مأخوذ من الكلمة اللاتينية "أوزم" ومعناها رائحة وذلك بسبب الرائحة المميزة والنفاذة لأكسيد الأوزميوم (OsO₄) المتطاير.

تحذير

أكسيد الأوزميوم مادة سامة متطايرة، وينبغي تجنب استنشاقها أو تعرض العين لبخارها.

(١، ٢، ٩) وجود العناصر Fe و Ru و Os في الطبيعة

يوجد كل من العنصرين Ru و Os في الطبيعة في الحالة الفلزية بنسبة ضئيلة مع معادن البلاتين الموجودة في خامات كبريتيد نيكل - نحاس بجنوب أفريقيا وكندا وفي رمال شواطئ بعض الأنهار في روسيا. ويعد هذان المعدنان من العناصر النادرة إذ أن نسبة وجودهما تقدر بحوالي 0.0001 ppm Ru و 0.005 ppm Os. بينما يعتبر معدن الحديد هو المكون الأساسي لقلب الكرة الأرضية (الذي يبلغ قطره 3500 km) كما يعد الحديد هو المكون الرئيسي في أحجار نيازك السيدرأيت (Sederite meteorites). ويمثل الحديد نسبة 0.5% من تربة سطح القمر (lunar soil)، كما يعتبر الحديد هو رابع عنصر (بعد الأكسجين والسليكون والألمنيوم) من حيث الوفرة في صخور القشرة الأرضية، وغالباً ما يوجد الحديد في صورة أكاسيد أو أملاح كربونات أو كبريتيد وأهم خاماته هي:

Haematite	(Fe ₂ O ₃)	هيماتايت
Magnetite	(Fe ₃ O ₄)	ماجنتايت
Limonite	(2Fe ₂ O ₃ .3H ₂ O)	ليمونايت
Siderite	(FeCO ₃)	سيدرايت
Pyrite	(FeS ₂)	بايرايت

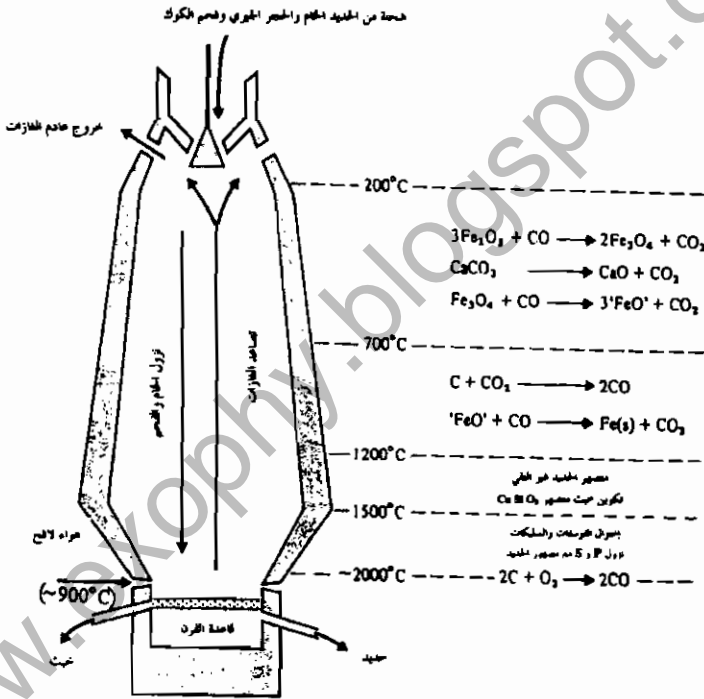
لكن خام البيرايت لا يستخدم غالباً مصدراً للحصول على معدن الحديد، وسبب ذلك هو صعوبة التخلص من الكبريت الموجود فيه. أما الخامات الأخرى فتعد مصدراً للحديد الذي يتم إذابته واستخلاصه من رواسب السليكات في صورة بيكربونات الحديدوز [Fe(HCO₃)₂] الذي يسهل أكسدته في المحلول. وعلى سبيل المثال إذا كان الوسط قلوياً أمكن ترسيب أكسيد الحديدك (Fe₂O₃) النقي من المحلول.

(٢, ٩) استخراج عناصر الثلاثة Fe و Ru و Os واستخداماتها

يتم إنتاج الحديد النقي على نطاق صغير باختزال أكسيد الحديد النقي باستخدام الهيدروجين أو "طريقة الكربونيل" وذلك بتسخين الحديد مع غاز CO تحت ضغط عال فيتكون خامس كربونيل الحديد [Fe(CO)₅] الذي يتفكك بعد ذلك عند درجة 250° C منتجاً مسحوق معدن الحديد، ويبلغ الإنتاج العالمي من الحديد 700 مليون طن سنوياً.

إن الخطوة الأولى في تحويل خام الحديد إلى صلب هي ما يحدث داخل الفرن اللافح (Blast Furnace)، الشكل رقم (٩,٢) حيث يتم اختزاله بفحم الكوك، كما يساعد الحجر الجيري على التخلص من الرمل والطفلة في صورة خبث (Slag)، ثم يصب مصهور الحديد في قوالب ليتم تشكيله حسب ما هو مطلوب، ويسمى هذا المنتج الحديد الزهر (Cast iron) الذي يحتوي على نسبة ٤٪ من الكربون بالإضافة إلى نسب قليلة من Mn و P و S. ويتميز الحديد الزهر بالصلابة غير أنه قابل للكسر وبالتخلص من الشوائب اللافلزية ينتج الحديد النقي المسمى بالحديد المطاوع (wrought iron) المتميز

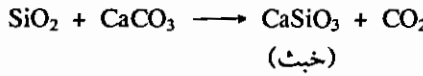
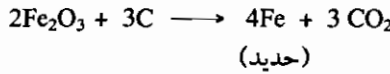
بمطواعيته ونقاوته، كما يمكن تحويل الحديد الزهر إلى صلب محتو على 0.5-1.5% من الكربون، ويتميز الصلب بأنه أرخص ثمناً من الحديد المطاوع وأكثر صلابة وقوة من الحديد الزهر، كما يتميز بإمكانية زيادة صلابته وذلك بتسخينه إلى درجة الاحمرار ثم التبريد الفجائي له، ويمكن الحصول على أنواع من الصلب متفاوتة في الصلابة وقابلية الطرق والسحب وذلك بتغيير درجة التسخين وسرعة التبريد. كما تصنع سبائك الصلب بإضافة معدن أو أكثر إلى الحديد للحصول على سبائك متميزة في الخواص الفيزيائية.



الشكل رقم (٢، ٩). الفرن اللاصفح.

ولقد تطورت الأفران اللاصفحة المستخدمة في صناعة الحديد تطوراً كبيراً منذ القرن الثامن عشر وحتى الآن إلى أن تم حديثاً تصنيع أفران لافحة ذات قطر يساوي

١٤ متراً وتنتج حوالي عشرة آلاف طن من الحديد يومياً. وتبدأ عملية استخلاص الحديد بشحن الفرن اللافح بمخليط من خام الهيماتايت وفحم الكوك والحجر الجيري ثم يتم إمرار تيار من الهواء الساخن من أسفل إلى أعلى، وبذلك يحترق فحم الكوك وتولد حرارة شديدة تصل إلى حوالي 2000°C في المنطقة السفلى وحوالي 200°C في قمة الفرن اللافح، ونتيجة لهذا يتم اختزال خام الحديد بينما تتحول الشوائب الرملية إلى خبث بالتفاعل مع الحجر الجيري كما يلي:



وفي قرار الفرن يطفو مصهور الخبث فوق مصهور الحديد وبذلك يتم فصلهما وجمع كل منهما من خلال فتحات جانبية في جدران الفرن، ثم يعاد شحن الفرن من أعلى بشحنة جديدة من خام الحديد لاستمرار عملية الاستخلاص، وقد تم تجميع أهم التفاعلات التي تحدث داخل الفرن اللافح في الشكل رقم (٩، ٢). وبما أن امتزاز الكبريت في مصهور الحديد من الأمور الضارة وغير المرغوب فيها فإن ذلك يمكن تجنبه بإضافة معدن المنجنيز الذي يتحد مع الكبريت مكوناً MnS الذي يتجمع في الخبث المنصهر. ويستخدم الخبث الصلب في رصف الطرق كما يستخدم الخبث المسامي في تصنيع مواد البناء مثل الركام المسامي في المباني الخفيفة وحوائط العزل الحراري وكذلك في تصنيع بعض أنواع الأسمنت (الأسمنت الحديدي).

(١، ٢، ٩) طريقة بيسيمار Bessemer process

قديماً كان الحديد المطاوع يتم إنتاجه من الحديد الزهر mp 1300°C وذلك بمخاط مصهور الحديد مع خام الهيماتايت بطريقة بدائية حيث يتم احتراق وأكسدة الكربون والشوائب والتخلص منهما، وكان الحديد المطاوع الناتج حينذاك يتم تحويله إلى حديد صلب على نطاق صغير وبطرق مكلفة مثل طريقة الامتصاص (Cementation Process)

بتسخين قضبان الحديد المطاوع المغموسة في مسحوق الفحم الحيواني لمدة أسبوعين عند درجة 1200°C فيتسم امتصاص الكربون ويتغلغل في قضبان الحديد، وكذلك طريقة البوتقة (Crucible process) حيث يتم صهر الحديد المطاوع مع كمية معلومة ومحسوبة من الفحم الحيواني في بوتقة. وفي منتصف القرن التاسع عشر ازدادت الحاجة إلى إنتاج الحديد وأصبحت هذه الطرق البدائية غير كافية، وفي عام ١٨٥٦م قدم العالم بيسمار (Bessemer) طريقة جديدة سميت باسمه وتشمل صب مصهور الحديد الزهر في مُحْوَلٍ أو قَلَابٍ له شكل بيضاوي ثم يتم إمرار تيار من الهواء الساخن لأوكسدة الكربون إلى غاز CO الذي يتصاعد من فوهة القلاب وبذلك تتناقص نسبة الكربون في الحديد. أما الشوائب الأخرى مثل P و S و Si فإنها تتأكسد وتتحد مع الطبقة المبطنة للقلاب مكونة خبثاً يتم التخلص منه خلال فتحة جانبية ويستخدم سماردا. وقد ساهم في نجاح طريقة بيسمار إضافة معدن المنجنيز وذلك للحد من نسبة الكبريت والأكسجين في المنتج.

(٢, ٢, ٩) طريقة الموقد المفتوح Open- hearth process

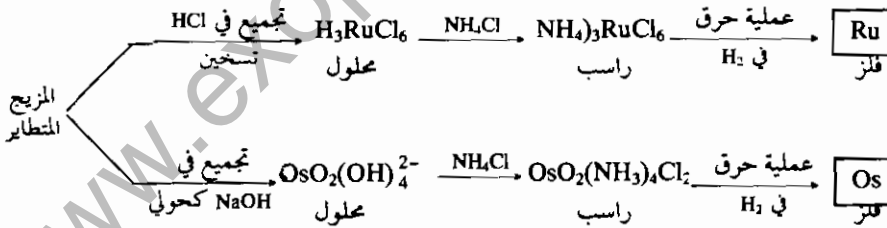
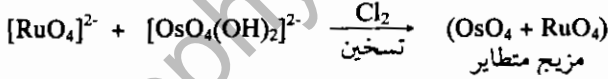
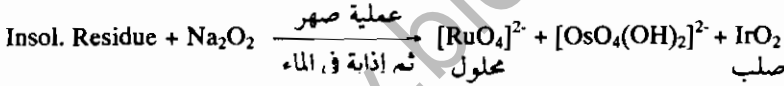
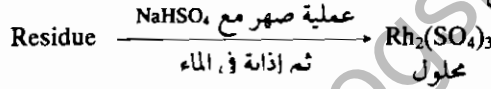
بعد نجاح طريقة بيسمار بسنوات قليلة ابتكر العالم وليام سيمنس (Siemens) طريقة تسمى "طريقة الموقد المفتوح" حيث تتم عملية الأكسدة في موقد مسطح مفتوح ويمكن تعديل الطريقة لتلائم أنواعاً مختلفة من خام الحديد (مثل الحديد الزهر والحديد المطاوع والبيماتيت) باستخدام بطانة للموقد حامضية أو قاعدية وإمرار خليط من CO و CO_2 و N_2 عليه. ويمكن إيقاف التفاعلات في أي وقت حسب نوع الصلب المطلوب، وقد حلت هذه الطريقة محل طريقة بيسمار لأنها تتميز بسهولة التحكم في تركيب الصلب الناتج وكذلك للتوفير في استخدام الوقود.

(٣, ٢, ٩) طريقة الأكسجين الأساسية Basic oxygen process

بدأت هذه الطريقة في النمسا وتطورت عام ١٩٥٢م وقد لقيت نجاحاً كبيراً حتى أصبحت من الطرق الشائعة في إنتاج الصلب. وتتلخص هذه الطريقة في إمرار تيار من

غاز الأكسجين النقي على الحديد الصلب (القابل للطرق والسحب) أو على سطح مصهور الحديد الزهر داخل الفرن، وتتحول الشوائب إلى خبث يمكن التخلص منه بإمالة قليلة للقلاب.

والآن نعود إلى المعدنين الآخرين وهما الروثنيوم (Ru) والأزميوم (Os) اللذين يتم استخلاصهما من معادن البلاتين التي يمكن الحصول عليها كرواسب على الأنود في التنقية الإلكتروليتية للنikkel. وتبدأ العملية بإزالة المعادن Pt و Pd و Au من الخام بمعالجته بالماء الملحي (1:3 HNO₃-HCl)، ويلبي هذا تسخين الخام مع كربونات الرصاص ثم إضافة حامض النتريك لإذابة الفضة Ag على هيئة نترات فضة، وتبقى بعد ذلك مادة صلبة غير قابلة للذوبان تحتوي على أربعة عناصر هي Ru و Os و Rh و Ir والتي يمكن فصلها كما يلي:



ويتم الحصول على هذين المعدنين على هيئة مسحوق، ويستخدم معدن الروثنيوم لزيادة صلابة البلاتين والبلاديوم، بينما يستخدم الأزميوم في إنتاج سبائك شديدة الصلابة لتصنيع أجزاء الماكينات التي تحتاج إلى صلابة عالية مثل محاور

الدوران ، كما يمكن استخدام كلا المعدنين عوامل حفازة مثل باقي معادن البلاتين الأخرى في بعض تفاعلات الهدرجة ، لكن ارتفاع سعر هذين المعدنين يحد من استخدامهما في الصناعة على نطاق واسع.

(٣ ، ٢ ، ٩) خصائص معادن الثلاثي Os و Ru و Fe

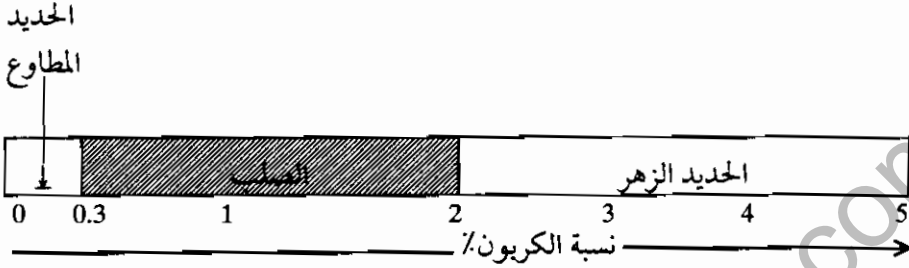
يضم جدول (٩،٢) بعض الخصائص المهمة لكل من معادن الثلاثي الأول وهي الحديد (Fe) والروثينيوم (Ru) والأزميوم (Os) ، كما يلاحظ أن عدد نظائر العنصرين الثقيلين Ru و Os أكثر من نظائر عنصر الحديد Fe.

جدول (٩، ٢). بعض خواص المعادن Os و Ru و Fe.

Fe	Ru	Os	الخواص
26	44	76	العدد الذري
4	7	7	عدد النظائر في الطبيعة
55.847	101.07	190.2	الوزن الذري
[Ar]3d ⁶ 4s ²	[Kr]4d ⁷ 5s ¹	[Xe]4f ¹⁴ 5d ⁶ 6s ²	الترتيب الإلكتروني
1.8	2.2	2.2	السالبية الكهربية
1.72	1.89	1.92	نصف قطر الذرة (Å)
7.87	7.37	8.7	طاقة التأين الأول (V)
1535	2282	3045	درجة الانصهار MP/°C
2750	4050	5025	درجة الغليان BP/°C
13.8	25.5	31.7	حرارة الانصهار $\Delta H_{fus} / \text{K.J.mol}^{-1}$
340	595	738	حرارة التبخر $\Delta H_{vap} / \text{K.J.mol}^{-1}$
7.87	12.41	22.57	الكثافة عند ٢٠°م d/g cm^{-3}
0.099	0.137	0.109	التوصيلية الكهربية $10^6 \text{ohm}^{-1} \text{cm}^{-1}$

وتتميز المعادن الثلاثة Fe و Ru و Os باللمعان المعدني واللون الفضي ، كما يتميز معدن الحديد النقي بقابليته للطرق والسحب أكثر من Os و Ru ، وتختلف الخواص

الفيزيائية لأنواع الحديد اختلافاً كبيراً حسب نسبة الكربون (C% wt) فيها، كما في الحديد الزهر والصلب والحديد المطاوع ويمكن توضيح ذلك فيما يلي:



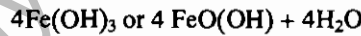
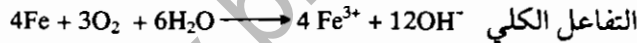
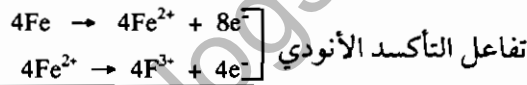
ومن ناحية أخرى تعتمد الخواص المغناطيسية للحديد على درجة نقائه، فمثلاً يعتبر الحديد النقي فرومغناطيسياً (ferromagnetic) حتى درجة حرارة تساوي 768°C (نقطة كوري)، وتعزى هذه الخاصية إلى التأثير المغناطيسي المتجمع من الإلكترونات المنفردة في ذرات الحديد المتجاورة، وكان هذه الإلكترونات تصطف جميعها في صف واحد بحيث يكون لها اتجاه الدوران المغزلي نفسه، وينشأ عن ذلك عزم مغناطيسي كبير جداً وتسمى هذه الظاهرة "الخاصية الفرومغناطيسية". أما إذا زادت درجة حرارة الحديد على نقطة كوري (Curie temperature) فإن الذرات تكتسب طاقة حرارية تؤثر في اصطفاؤها فيختل ترتيبها عما كان عليه وتبدى الذرات خاصية البارامغناطيسية العادية.

(٤، ٢، ٩) النشاط الكيميائي للمعادن Os, Ru, Fe

يتميز معدن الحديد عن العنصرين الآخرين Ru و Os بزيادة نشاطه الكيميائي فهو قابل للذوبان في الأحماض المخففة ويتحول إلى أملاح Fe^{2+} ، كما أنه يتأثر بالأحماض المؤكسدة مثل حامض النتريك وحامض الكروميك ويصاب بالخمول أو السلبية (passivation) ويعزى هذا إلى تكون طبقة عازلة غير منفذة من أكسيد الحديد على سطح المعدن تحد من نشاطه الكيميائي غير أن هذه الطبقة يمكن إزالتها بحامض HCl. ومن ناحية أخرى فإن المعدنين الآخرين Ru و Os لا يتأثران بالأحماض

غير المؤكسدة أو الماء الملحي ، ولكنهما يتفاعلا بصعوبة عند درجات الحرارة العالية مع اللافلزات ومع العوامل المؤكسدة فمثلا يمكن تحويل Os إلى OsO_4 بتأثير HNO_3 المركز. ويمكن إذابة كلا المعدنين Ru و Os بتعريضهما لأبخرة مؤكسدة مثل Na_2O_2 أو $KClO_3$ فيتحولان إلى روثنات $[RuO_4]^{2-}$ وأوزمات $[OsO_2(OH)_4]^{2-}$ التي يمكن استخلاصها بالماء ثم تعالج بالكلور والتسخين لإنتاج أكاسيد MO_4 يكون فيها المعدن ثماني التكافؤ.

ويعتبر كلا المعدنين Ru أو Os ثابتين يقاومان تأثير الرطوبة والأكسجين الجوي على عكس الحديد الذي يتعرض للتآكل والصدأ حيث يتكون $Fe(OH)_3$ أو $FeO(OH)$ ، وتعد عملية الصدأ عملية كهروكيميائية يمكن كتابتها بصورة مبسطة كما يلي :



وفي أجواء المدن الصناعية الكبرى ينتشر غاز SO_2 الذي يكون $FeSO_4$ كأحد نواتج صدأ الحديد. أما في المدن الساحلية فإن الهواء يكون مشبعاً بدقائق معلقة من الأملاح المعدنية (كالكتروليتات) تساعد على عدم توقف التفاعلات الكهروكيميائية ولا تتكون طبقة أكسيد عازلة على سطح الحديد وبذلك تستمر عملية الصدأ لفترة طويلة. إن حماية الحديد والصلب من الصدأ يمكن أن تتم بوسائل متعددة منها تغطية سطح المعدن بالطلاء أو تغطيته بمعدن آخر مثل القصدير أو الخارصين ويسمى حينئذ الحديد المجلفن (galvanized iron) ، كما يمكن معالجة المعدن بمشطات للصدأ (inhibitors) مثل الكرومات أو الفوسفات أو الهيدروكسيدات التي تعطي طبقة عازلة متماسكة على سطح المعدن من Fe_2O_3 ، ومن الطرق المكلفة لمنع الصدأ استخدام أنود من معدن

آخر أكثر نشاطاً وفعالية من الحديد مثل Mg أو Zn الذي يتآكل بدلاً من الحديد، وبذلك يتم حماية الحديد من الصدأ بتأثير الهواء (O₂) والرطوبة (H₂O). إن عدد تأكسد عنصر الحديد (+2) أو (+3) لكنه لا يصل إلى رقم المجموعة (+8) بل يصل فقط إلى (+6) في مركبات غير مستقرة يسهل اختزالها مثل [FeO₄]²⁻. أما العنصران الآخران Ru و Os فيمكن أن يصل عدد تأكسدهما إلى (+8) وهو أكبر عدد تأكسد لعنصر في الجدول الدوري، ويكون Ru⁸⁺ أقل استقراراً من Os⁸⁺. كما تتميز المعادن الثلاثة بقابليتها للتفاعل بالتسخين في الهواء حيث يتكون OsO₄, RuO₂, Fe₃O₄. ويمكن القول إن أعداد التأكسد الأكثر شيوعاً هي (+2) و(+3) بالنسبة للحديد و(+3) بالنسبة للروثينيوم و(+4) بالنسبة للأوزميوم. وفي الجدول (٩، ٣) يمكن ملاحظة أعداد التأكسد المختلفة للعناصر الثلاثة Os, Ru, Fe وبعض المركبات المناظرة لكل منها وكذلك عدد التناسق في كل مركب.

الجدول رقم (٩، ٣). أعداد التأكسد والشكل الجزيئي لبعض مركبات Os, Ru, Fe.

عدد التناسق	عدد التأكسد	الشكل الجزيئي	Fe	Ru, Os
0 (d ⁸)	5	Trigonal bipyramid	[Fe(CO) ₅]	[M(CO) ₅]
	6	Octahedral	[Fe(bipy) ₃]	_____
2 (d ⁶)	4	Tetrahedral	[FeCl ₄] ²⁻	RuH{N(SiMe ₃) ₂ }(PPh ₃) ₂
	6	Octahedral	[Fe(H ₂ O) ₆] ²⁺	[M(CN) ₆] ⁴⁻
	10	Sandwich	[Fe(η ⁵ -C ₅ H ₅) ₂]	[M(η ⁵ -C ₅ H ₅) ₂]
3 (d ⁵)	4	Tetrahedral	[FeCl ₄]	_____
	6	Octahedral	[Fe(CN) ₆] ³⁻	[MCl ₆] ³⁻
	8	Dodecahedral	[Fe(NO ₃) ₄]	_____
4 (d ⁴)	6	Octahedral	[Fe(diars) ₂ Cl ₂] ²⁺	[MCl ₆] ²⁻
6 (d ²)	4	Tetrahedral	[FeO ₄] ²⁻	[RuO ₄] ²⁻
7 (d ¹)	4	Tetrahedral	_____	[RuO ₄]
	6	Octahedral	_____	[OsOF ₅]
8 (d ⁰)	4	Tetrahedral	_____	MO ₄
	6	Octahedral	_____	[OsO ₄ (OH) ₂] ²⁻

يلاحظ في هذا الجدول أيضا وجود أعداد تأكسد كثيرة خصوصا للعنصرين الثقيلين Ru و Os ، ومن المعروف عموما في كيمياء العناصر الانتقالية أن الذرات ذات الحجم الصغير لها قابلية أو ميل ضعيف لتكوين معقدات ذات أعداد تناسقية كبيرة لأن غلاف التناسق فيها يكون صغيرا ، إلا أن ذرات المعدن Os (صغيرة الحجم) تشذ عن هذه القاعدة في حالات التأكسد العالية فهي تميل أكثر من ذرات Ru (الأكبر حجما) لتكوين مركبات ذات عدد تناسقي 6 ، وعلى سبيل المثال تمتلك ذرة Os في المركب OsO_4 غلafa تناسقيا أكبر من المركب RuO_4 بدليل أن غلاف الأول يتسع لاستقبال مزيد من المرتبطات فيعطي مثلا المعقد $[OsO_4(OH)_2]^{2-}$ على عكس المركب RuO_4 الذي لا يبدى هذا السلوك (انظر جدول ٩،٣).

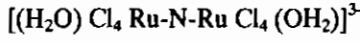
(٩، ٢، ٥) مركبات Os, Ru, Fe

(٩، ٢، ٥، ١) النيتريدات Nitrides

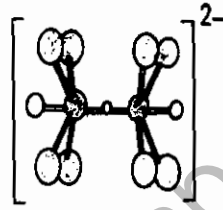
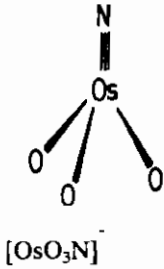
تتميز النيتريدات المعدنية بصفة عامة بالعتامة وشدة الصلابة وعدم تأثرها بالمواد الكيميائية وارتفاع درجة انصهارها ، ولذلك يستخدم بعضها في تصنيع بواتق تتحمل درجات الحرارة العالية كما يستخدم بعضها في تصنيع المزدوج الحراري (thermocouples). أما نتريد الحديد فإنه يستخدم عاملا حفازا في تفاعل فيشار-تروپش (Fischer-Tropsch) لهدرجة مركبات الكربونيل.

ويعد أيون النتريد (N^{3-}) من أهم المرتبطات الجيدة إذ أنه يعطي معقدات مع معظم عناصر السلسلة الانتقالية الأولى والثانية من الجدول الدوري ، كما يعد هذا الأيون N^{3-} من أقوى المرتبطات المانحة للإلكترونات باي (π) في معقدات النتريدو التي يتم تحضيرها إما بالتفكك الحراري لمركبات الأزيد مثل $Ru(N_3)_6$ أو بنزع بروتونات من NH_3 وتكوين معقد نتريدو مثل $[OsO_3N]^-$ ، وتحتوي مثل هذه المعقدات على الأيون $(M \leftarrow N)^-$ كمجموعة مرتبطة بالعنصر الانتقالي حيث يقدر طول الرابطة $M \leftarrow N$ بحوالي 40-50 pm وهي أقصر من الرابطة $M \leftarrow N$ المعتادة مما يدل على وجود رابطة ثلاثية

قوية جداً بينهما كما في المعقد $[Ru N(H_2O)X_4]$ ، وبالإضافة إلى هذا النوع من الترابط فإن هناك نوعاً آخر يسمى ترابط جسري خطي (linear bridging) كما في المعقد:



حيث يكون أيون النتريد هو الذرة المركزية في جزيء المعقد كما في الشكل (٩،٣).



الشكل رقم (٩، ٣). الشكل الجزئي لبعض معقدات النتريدو.

Oxides الأوكاسيد (٩، ٢، ٥، ٢)

يمكن تلخيص أهم أكاسيد هذه المجموعة وعرضها في الجدول رقم (٩،٤).

الجدول رقم (٩، ٤). أكاسيد الحديد والروثيوم والأوزميوم.

Oxidn. State	Fe	Ru	Os
+8	---	Ru O ₄	Os O ₄
+4	---	Ru O ₂	Os O ₂
+3	Fe ₂ O ₃	----	----
	Fe ₃ O ₄	----	----
+2	FeO	---	----

يلاحظ وجود ثلاثة أكاسيد للحديد هي FeO و Fe₃O₄ و Fe₂O₃ فالأكسيد الأول FeO ذو التكافؤ الأدنى يمكن الحصول عليه بتسخين الحديد تحت ضغط جزئي منخفض

للأكسجين (O_2) كما يمكن الحصول عليه في شكل مسحوق أسود وذلك بتسخين أكسالات الحديد الثنائية بمعزل عن الأكسجين ، وعند معالجة محلول مائي يحتوي على الأيون Fe^{2+} بمحلول قلوي بمعزل عن الهواء يتكون راسب من $Fe(OH)_2$ القاعدي والقابل للذوبان في الأحماض غير المؤكسدة ويعطي أملاح Fe^{2+} . أما في حالة وجود الأكسجين فإن لون هذا الراسب يقتم بسرعة حيث يتكون أكسيد الحديد الثلاثي البني المحمر ، أما الأكسيد Fe_3O_4 فإنه يعد مزيجاً من Fe_2O_3/FeO ويمكن تحضيره بالأكسدة الجزئية للأكسيد FeO أو بتسخين Fe_2O_3 إلى درجة أعلى من $1400^\circ C$. ويوجد الأكسيد Fe_3O_4 في الطبيعة في صورة خام الماجنتايت أو حجر المغناطيس (lodestone) ، وهو مادة سوداء فرومغناطيسية لا تذوب في الماء ولا الأحماض.

أما قابليتها الكبيرة للتوصيل الكهربائي فيمكن أن تعزى إلى الانتقال الإلكتروني بين الأيونين Fe^{II} و Fe^{III} . ويتميز الأكسيد Fe_2O_3 بوجوده في صورتين هما " ألفا " و " جاما " ، فعند معالجة محلول Fe^{III} بمحلول قلوي يترسب أكسيد مائي بني محمر يتحول عند تسخينه إلى درجة $200^\circ C$ إلى الأكسيد ألفا $\alpha - Fe_2O_3$ الموجود في الطبيعة في خام الهيماتايت والذي يستخدم في الأغراض التالية :

(أ) مصدراً للحصول على معدن الحديد.

(ب) صبغة (مادة ملونة).

(ج) في تحضير العقيق الأحمر (garnets) المكون من الحديد/عناصر أرضية نادرة

بنسبة $3Ln_2O_3/5Fe_2O_3$ والمستخدم مرشحاً لموجات الميكروويف في أجهزة الرادار.

(د) مادة براققة لامعة في مستحضرات التجميل (مثل الروج اللامع).

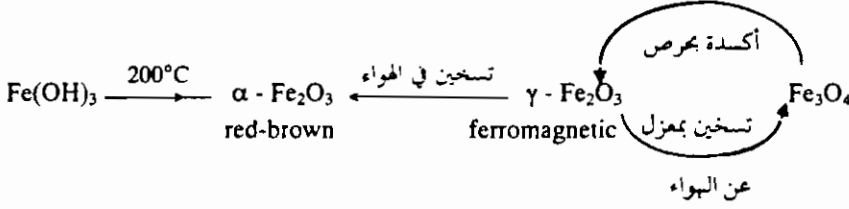
أما الأكسيد جاما $\gamma - Fe_2O_3$ الفرومغناطيسي فيمكن الحصول عليه بأكسدة

أكسيد الحديد المغناطيسي (Fe_3O_4) بمرص شديد حتى يتكون الأكسيد جاما $\gamma - Fe_2O_3$

الذي يتحول مرة أخرى إلى Fe_3O_4 عندما يتم تسخينه بمعزل عن الهواء ، أما تسخينه في

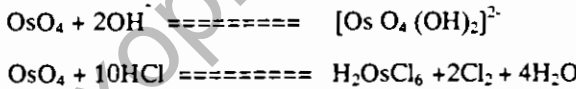
الهواء فيعطي الأكسيد ألفا $\alpha - Fe_2O_3$ ، ويمكن تليخيص كل هذه التحولات فيما

يلي :



من الجدير بالذكر أن أكسيد الحديد جاما $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (ذو الخاصية الفرومغناطيسية) يستخدم مادة مغناطيسية في صناعة شرائط التسجيل الكاسيت المغنطة. أما عنصر الروثينيوم Ru فإنه يعطي مع الأكسجين أكسيداً صلباً من RuO_2 ذي اللون الأزرق وذلك من تفاعل Ru مع O_2 عند درجة 1000°C ، ويعتقد أن اللون القائم لهذا الأكسيد يعزى إلى وجود كمية من ذرات المعدن Ru ذات تكافؤ آخر (ربما Ru^{III}) في التركيب. أما أكسيد الأوزميوم (OsO_2) الصلب ذو اللون البني فإنه يمكن تحضيره بتسخين المعدن مع غاز NO إلى درجة 650°C .

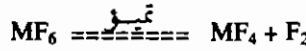
وتعد الأكاسيد الرباعية RuO_4 و OsO_4 من أهم الأكاسيد وهي صلبة وصفراء اللون وقابلة للتطاير، فالأكسيد الأول RuO_4 تبلغ درجة انصهاره 25°C بينما تبلغ درجة انصهار الثاني OsO_4 40°C ولكل منهما شكل رباعي السطوح. كما يتميز الأكسيد OsO_4 بقابليته للذوبان في المحلول القلوي وكذلك بقدرته على أكسدة الحامض HCl المركز كما يلي:



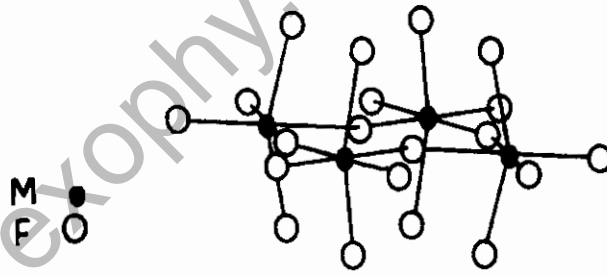
ويستخدم هذا الأكسيد OsO_4 كذلك في مجال الكيمياء العضوية في أكسدة الروابط $\text{C}=\text{C}$ إلى مركبات سيس دايل، ولكن للأسف يقل استخدامه بسبب الخطورة المحتملة منه نتيجة لسُميته الكبيرة وقابليته للتطاير وتأثيره الضار على العين. أما الأكسيد RuO_4 فهو أيضاً ذو شكل رباعي السطوح وهو أقل ثباتاً من OsO_4 وله القدرة على أكسدة حامض HCl المركز والمخفف، أما إذا تم تسخينه إلى درجة 100°C فإنه يتفكك إلى RuO_2 مع حدوث فرقة، وقد تحدث الفرقة نفسها في درجة حرارة الغرفة إذا تلامس الأكسيد الصلب مع مذيب عضوي مثل الكحول الإيثيلي.

Halides (٩, ٢, ٥, ٣)

يعطي معدن الحديد مركبات الهاليدات فقط عندما يكون عدد تأكسده +2 أو +3 بينما يعطي الأوزميوم أعلى هاليد في المجموعة وهو OsF_7 ويعد $OsCl_5$ أعلى مركب كلوريد و $OsBr_4$ أعلى مركب بروميد و OsI_3 أعلى مركب يوديد. أما المركب OsF_7 فيمكن الحصول عليه كمادة صلبة صفراء اللون وذلك بتفاعل مباشر بين المعدن Os والغاز F_2 عند درجة $600^\circ C$ وضغط $400atm$ ، وفي ظروف عملية أخف من ذلك تتكون الهاليدات OsF_6 أو RuF_6 ذات درجات الانصهار المنخفضة والتي تسمى بعنف في الماء وينطلق F_2 وهاليدات متدنية كما يلي :



أما مركبات خامس الفلوريد (OsF_5) و (RuF_5) فإنها ذات تركيب جزيئي متبلر يمكن كتابته في صورة أربع وحدات $[MF_5]_4$ مع وجود روابط جسرية تجعل كل ذرة من ذرات المعدن تبدو وكأنها محاطة بترتيب ثماني السطوح كما في شكل (٩، ٤).

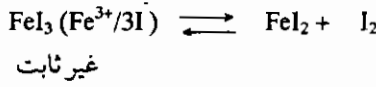


الشكل رقم (٩، ٤). تركيب متبلر خامس فلوريد Os, Ru $[M_4F_{20}]$.

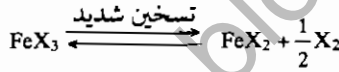
ويعد ثالث كلوريد الروثينيوم ($RuCl_3$) من أهم الهاليدات المعروفة ويمكن الحصول عليه في إحدى صورتين هما ألفا أو بيتا، فمثلا عند تسخين المعدن Ru إلى درجة $300^\circ C$ مع غاز $Cl_2 + CO$ يتكون المركب بيتا β ذو اللون البني الداكن الذي يمكن

أن يتحول إلى المركب ألفا بتسخينه مع Cl_2 إلى درجة أعلى من $450^\circ C$. أما المركب المائي $RuCl_3 \cdot 3H_2O$ فيمكن تحضيره بتبخير محلول مائي من RuO_4/HCl مع إمرار غاز HCl فيه.

والآن نعود مرة أخرى إلى الهاليدات اللامائية لمعدن الحديد +2 و +3 والتي يمكن الحصول عليها جميعاً في حالة مستقرة ما عدا FeI_3 غير الثابت بسبب تضاد الخاصية المؤكسدة لأيون Fe^{III} مع الخاصية المختزلة لأيون I^- وبذلك يتفكك FeI_3 ويتحول إلى FeI_2 كما يلي:



أما الهاليدات الأخرى للحديد فيمكن تحضيرها بتسخين المعدن مع غاز الهالوجين حيث تتكون مادة صلبة من جزيئات FeF_3 أو $FeCl_3$ أو $FeBr_3$ والتي تتفكك عند تسخينها بشدة بمعزل عن الأكسجين كما يلي:

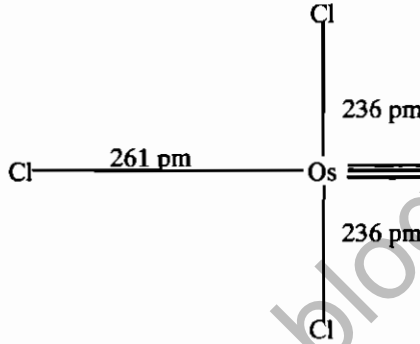


ويتميز $FeCl_3$ بقابليته للتسامي عند $300^\circ C$ ، وقد أكدت قياسات الضغط البخاري أن بخار هذا المركب يحتوي على تركيب ثنائي Fe_2Cl_6 يشبه تركيب المركب Al_2Cl_6 ، ويعد كلوريد الحديد الثلاثي من أهم هاليدات الحديد إذ أنه يستخدم مع النحاس (etching material) في تصنيع الدوائر الكهربائية المطبوعة (أكليشيه) ، كما يستخدم مادة مُخَثَّرَة (Coagulant) في معالجة مياه الشرب حيث يتحول في الماء إلى هيدروكسيد حديد III يساعد على إزالة (امتزاز) المواد العضوية والدقائق العالقة في الماء وذلك في الحالات التي تكون فيها الكبريتات $Fe_2(SO_4)_3$ غير مناسبة لمعالجة المياه.

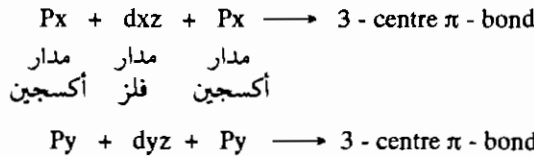
(٤، ٥، ٢، ٩) المعقدات Complexes

تعتبر معقدات عناصر هذه المجموعة Fe و Ru و Os كثيرة ومتنوعة ولذلك سوف نقوم بتقسيمها حسب أعداد تأكسد هذه العناصر فيما يلي:

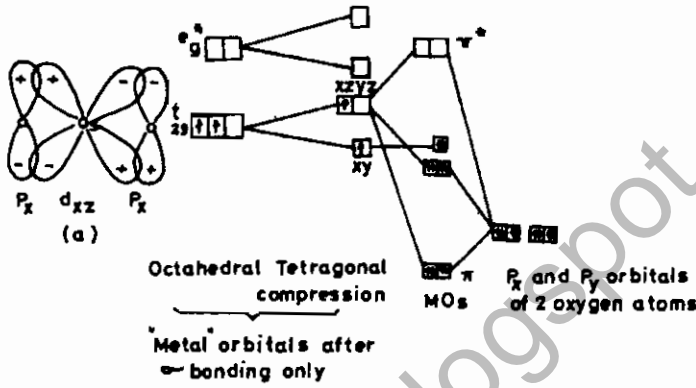
(أ) معقدات العناصر ذات عدد التأكسد VI (d^2): يعد معقد نتريدو الأوزميوم $[\text{OsNCl}_5]^{2-}$ ومعقد الأوزمايل $[\text{OsO}_2]^{2+}$ من أهم هذه المعقدات ، ويمتلك المعقد الأول شكل ثماني السطوح غير المنتظم كما يحتوي على رابطة ثلاثية $\text{Os} = \text{N}$ طولها 161 بيكومترا ويبدى المعقد تأثير ترانس (الذي سبق الإشارة إليه في نظرية المدارات الجزيئية) بمعنى أن الرابطة $\text{Cl}-\text{Os}$ في وضع ترانس مع الرابطة $\text{Os} = \text{N}$ ويبلغ طولها 261pm وهي أطول من الروابط $\text{Os} - \text{Cl}$ الأربعة الأخرى التي يبلغ طولها 236 pm مما يؤكد على قوة المرتبطة N^{3-} كما يلي :



ويعد الأنيون $[\text{OsO}_2(\text{OH})_4]^{2-}$ من أهم معقدات الأوزمايل الدايمغناطيسية والتي تحتوى على المجموعة $\text{O}=\text{Os}=\text{O}$ الخطية بالإضافة إلى أربع مرتبطات أخرى تشغل أركان مربع حول الذرة المركزية Os^{VI} . أما الخاصية الدايمغناطيسية فيمكن تفسيرها باستخدام نموذج نظرية المدارات الجزيئية مع الأخذ في الاعتبار تشوه ثماني السطوح على محور Z الذي يضم مجموعة الأوزمايل والذي يؤدي إلى انفصام المدارات e_g^* و t_{2g} ، ثم نفترض تكون (بالإضافة إلى روابط سيجمما) رابطتي باي تمتد كل منهما على الذرات الثلاث كما يلي :



إن تداخل ثلاثة مدارات ذرية يعطي ثلاثة مدارات جزيئية أحدها رابط π والثاني غير رابط n والثالث معاكس للرابط π كما في الشكل رقم (٩، ٥) وحيث إن هناك رابطتي باي فإن المدارات الجزيئية الستة المتولدة تكون $2\pi + 2n + 2\pi$ ، بينما تظل طاقة المدار الفلزي dxy كما هي دون تغير، وهنا يضطر الإلكترونان d^2 للتزواج فيه.

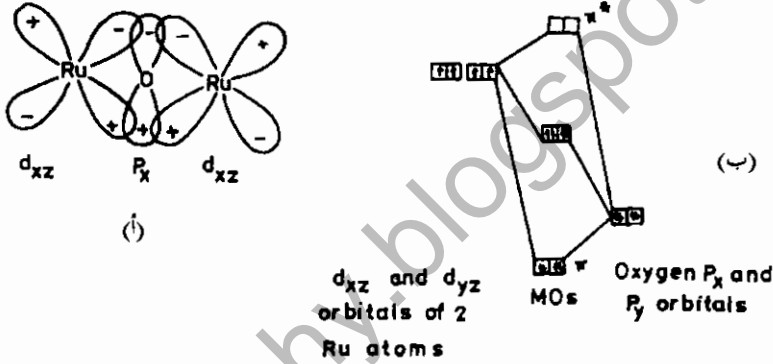


الشكل رقم (٩، ٥). مخطط المدارات الجزيئية في معقدات الأوزمايل $[OsO_2]^{2+}$.

إن مجموعة الأوزمايل $[OsO_2]^{2+}$ تشبه أيون اليورانيل $[UO_2]^{2+}$ كما تعتبر معقدات الأوزمايل ذات شكل ثماني السطوح يشغل أركانه أربع مرتبطات مثل OH^- أو هاليد أو $(C_2O_4)^{2-}$ أو NO_2^- أو NH_3 . أما معقدات الروثينيل $[RuO_2]^{2+}$ فتعتبر أقل شيوعاً وأهمها المعقد $Cs_2[RuCl_4O_2]$ الدايمغناطيسي والذي يتم تحضيره بإضافة $CsCl$ إلى محلول $conc. HCl / RuO_4$.

ب) معقدات العناصر ذات عدد الأكسدة $IV (d^4)$: تعتبر حالة الأكسدة IV من أكثر حالات الأكسدة ثباتاً بالنسبة لمعدن Os الذي يعطي المعقدات ذات الصيغة $[OsX_6]^{2-}$. أما معقدات الروثينوم $[RuX_6]^{2-}$ فهي أقل ثباتاً حيث يُخْتَزَل Ru^{IV} إلى Ru^{III} ، وتتميز معقدات كل من Ru و Os بأنها ذات شكل ثماني السطوح وذات لف إلكتروني منخفض يناظر إلكترونين منفردين.

ويتفاعل الأكسيد RuO_4 مع HCl في وجود KCl ويتكون المعقد $K_4[Cl_5RuORuCl_5]$ الدايمغناطيسي المحتوي على المجموعة $Ru-O-Ru$ الخطية فإذا اعتبرنا وجود هذه المجموعة على محور Z فإن الترتيب d^1_{yz} d^1_{xz} d^2_{xy} يكون هو توزيع لف إلكتروني منخفض. أما خاصية الدايمغناطيسية للمعقد فيمكن تحليلها بتكوين رابطتي باي (ذواتا ثلاثة مراكز ممتدة على الأنوية الثلاث) إحداهما تتكون من تشابك مدار الأكسجين p_x مع مداري أيوني الروثيوم d_{xz} والأخرى تتكون من تشابك مدار الأكسجين p_y مع المدارين d_{yz} على أيوني الروثيوم كما في الشكل رقم (٩، ٦).



الشكل رقم (٩، ٦). الترابط باي في المعقد $[Ru_2OCl_{10}]^+$:

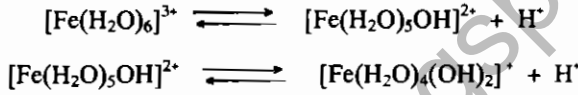
(أ) تشابك مدار الأكسجين p_x مع المدارين d_{xz} للأيونين Ru^{IV} لتكوين رابطة باي ذات ثلاثة مراكز.
 (ب) محظوظ المدارات الجزئية.

ويعطي أيون Os^{IV} معقدات كبريتيتو مثل $[Os(SO_3)_6]^{2-}$ ومعقدات $[Os(bipy)Cl_4]$ و $[Os(diars)_2X_2]$ حيث $X = Cl$ أو Br أو I . أما بالنسبة لمعدن الحديد فنادرًا ما يعطي معقدات يكون فيها عدد تأكسده أكبر من III.

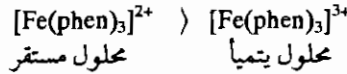
(ج) معقدات العناصر ذات عدد التأكسد III (d^5): تتميز معقدات Os^{III} و Ru^{III} بأنها ذات شكل ثنائي السطوح وذات لف إلكتروني منخفض يناظر وجود إلكترون

واحد منفرد. أما معقدات Fe^{III} فبعضها ذات لف منخفض وبعضها ذات لف عال ، كما يعطي الحديد مع معظم الأنيونات أملاحاً متبلرة تحتوي على الكاتيون $[Fe(H_2O)_6]^{3+}$. أما أحجار الشب (iron alums) فلها الصيغة $Fe_2(SO_4)_3 \cdot M_2^{II}SO_4 \cdot 24H_2O$ التي يمكن كتابتها في الصورة $[Fe(H_2O)_6] [SO_4]_2 [M(H_2O)_6]$ والتي تستخدم مواد كاوية في "عمليات الكي". أما أملاح الكبريتات $Fe_2(SO_4)_3 \cdot nH_2O$ فإنها تستخدم مواد مُخَثِّرة (Coagulant) في معالجة مياه الشرب ومياه الصرف الصحي والصناعي حيث يتمياً الحديد ويعطي في الماء راسباً بنياً تتعلق به الشوائب والمواد العالقة.

تمتلك أملاح الحديد III قابلية كبيرة للتميؤ في المحاليل المائية فمثلاً في أملاح البيركلورات $Fe(H_2O)_6(ClO_4)_3$ يحدث التميؤ على مراحل ينتج عنها أملاح قاعدية كما يلي :



ولكي نتجنب حدوث مثل هذا التميؤ فينبغي حفظ المحاليل عند رقم هيدروجيني (pH) منخفض ، و ذلك بإضافة محلول حامض ، فمثلاً لكي يتكون المعقد الأيوني $[Fe(H_2O)_6]^{3+}$ ذو اللون البنفسجي ينبغي إضافة حامض للمحلول حتى تصل قيمة pH إلى الصفر تقريباً. ومن ناحية أخرى يتميز الحديد Fe^{III} على Cr^{III} بأنه يميل إلى تكوين معقدات أكثر ثباتاً مع المرتبطات المحتوية على ذرات أكسجين مانحة للإلكترونات ، فالأيون Fe^{III} يعطي مع المرتبطات NH_3 و biby و phen (المحتوية على ذرات نتروجين مانحة) معقدات أقل ثباتاً وأكثر قابلية للتميؤ من معقدات الأيون Fe^{II} كما يلي :



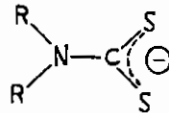
أما المرتبطات المحتوية على ذرات أكسجين مانحة ، فإنها تعطي معقدات ثابتة محتوية على الرابطة $Fe^{III}-O$ مثل تكوين المعقد القائم اللون عند إضافة محلول Fe^{III} إلى الفينول والذي يستخدم اختباراً مميزاً لهذه المواد العضوية ، وكذلك يختفي اللون الأصفر لمحلول $FeCl_3$ عند إضافة حامض H_3PO_4 نتيجة تكوين معقدات الفوسفاتو مثل $[Fe(PO_4)_3]^{6-}$ و $[Fe(HPO_4)_3]^{3-}$ وتوجد أمثلة عديدة للمعقدات المحتوية على $Fe^{III}-O$ مثل

$[Fe(acac)_3]$ و $[Fe(C_2O_4)_3]^{3-}$ لكن المعقد الأخير شديد التأثر بالضوء (photosensitive) فإذا ما تعرض للضوء يتأكسد أيون الأكسالات ويحتزل الأيون Fe^{III} وينتج عن هذا التحلل الضوئي المركب $CO_2 + FeC_2O_4$.

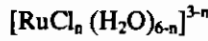
أما معقدات الحديد (Fe^{III}) مع أيون الفلوريد (F^-)، فهي ثابتة ولكنها مع أيون الكلوريد (Cl^-) والبروميد (Br^-) تكون أقل ثباتا. ومن ناحية أخرى فإن المعقد $[FeF_6]^{3-}$ له شكل ثماني السطوح. أما المعقدان $[FeCl_4]^-$ و $[FeBr_4]^-$ فلكل منهما شكل رباعي السطوح، كما يعطي الحديد (Fe^{III}) المعقد $[Fe(SCN)(H_2O)_5]^{2+}$ بلونه الأحمر الدموي المستخدم في الكشف عن أيون الحديد في التحليل الوصفي للكاثيونات.

وتعد معظم معقدات الحديد Fe^{III} ذات لف إلكتروني عال، ولا يظهر اللف المنخفض إلا في حالة المرتبطات القوية مثل bipy و phen. و CN^- الواقعة في مقدمة السلسلة الكيميائية الطيفية للمرتبطات، والتي يؤدي ارتباطها بالأيون Fe^{3+} (d^5) إلى ازدواج الإلكترونات في المعقد ذي اللف الإلكتروني المنخفض $[Fe(CN)_6]^{3-}$ ، والذي يمكن تحضيره بأكسدة المعقد $[Fe(CN)_6]^{4-}$ بماء الكلور. وجدير بالذكر أن المرتبطات مثل CN^- لها قابلية للاستبدال (labile) في المعقد الأول، مما يجعل له تأثيرا ساما على عكس المعقد $[Fe(CN)_6]^{4-}$ الذي لا يمتلك خاصية الاستبدال.

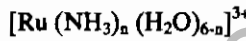
والآن سوف نستعرض باختصار الخواص المغناطيسية لمعقدات الحديد Fe^{III} ، والتي يكون بعضها ذا لف إلكتروني عال، ويساوي عزمها المغناطيسي حوالي 5.92 BM ويكون بعضها الآخر ذا لف إلكتروني منخفض، ويقارب عزمها المغناطيسي 2BM. وقد قام العالم كامبي (Cambi, 1931) بتحضير عدة معقدات لها الصيغة الجزئية العامة $[Fe(S_2CNR_2)_3]$ وتسمى ثنائي ألكايل ثنائي ثيوكارباميت الحديد III، وفيها يكون أيون الحديد محاطا بست ذرات كبريت، لأن هذه المرتبطة ثنائية الارتباط bidentate على النحو التالي:



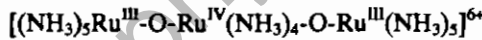
ولقد ذكرنا سابقا (في نظرية المجال البلوري) أن معقدا ما يكون ذا لف عال عندما تكون طاقة انفصام المدارات $\Delta_0 > P$ (طاقة ازدواج الإلكترونات)، وإذا حدث العكس فإن المعقد يكون ذا لف إلكتروني منخفض. وفي بعض الحالات الحرجة تتساوى كل من Δ_0 و P وتعتبر المعقدات $[\text{Fe}(\text{S}_2\text{CNR}_2)_3]$ من أشهر الأمثلة لحدوث حالة تقاطع لف عال - لف منخفض (high spin/low spin crossover). أما أيون الروثيوم (Ru^{III})، فإنه يعطي معقدات مائية سداسية التناسق مع الأيون Cl^- وتسمى معقدات كلورو-أكسو ذات الصيغة الجزيئية التالية:



حيث $n = 0$ إلى 6. كما يعطي الأيون Ru^{III} مع F^- معقدات فلورو مثل $[\text{RuF}_6]^{3-}$ ومع النشادر معقدات ذات الصيغة الجزيئية:



حيث $n = 3$ إلى 6 وإذا ما تم معالجة ملح الكلوريد RuCl_3 بمحلول الأمونيا المائية في الهواء يتكون معقد دايامغناطيسي ذو لون أحمر داكن في الصورة الصلبة وله الصيغة الجزيئية التالية:

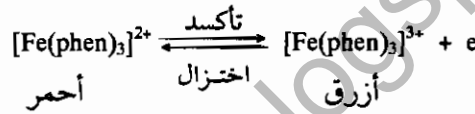


ويمكن تفسير الخاصية الدايامغناطيسية لهذا المعقد بافتراض حدوث تداخل باي بين مدارات الأكسجين ومدارات Ru وتكوّن رابطة ممتدة على خمس ذرات Ru-O-Ru-O-Ru، كما في حالة المعقد $[\text{Ru}_2\text{OCl}_{10}]^{4+}$ كما أسلفنا.

(د) معقدات العناصر ذات عدد التأكسد II (d^6): تحتوي المحاليل المائية لأملاح الحديد علي الأيون $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ ذي اللون الأخضر الباهت الذي يوجد كذلك في الحالة الصلبة في ملح البيركلورات $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ وملح الكبريتات $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ وفي ملح موهر $[(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot \text{FeSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ المستخدم مادة قياسية مختزلة في التحليل الحجمي، أما تميؤ هذه الأملاح فإنه يعطي محاليل غير حامضية (علي عكس تميؤ أملاح

Fe^{III} في الماء). وتعتبر معظم أملاح الحديد Fe^{II} غير ثابتة إذ أنها تتأكسد في الهواء الجوى وتتحول إلى أملاح Fe^{III} لكن قابليتها للتأكسد تعتمد على نوع الأنيون المرتبط (مثل CN^- و $C_2O_4^{2-}$ و EDTA) وكذلك على الرقم الهيدروجيني pH. فالمحاليل القلوية تتأكسد بسهولة، بينما في الوسط الحمضي تكون محاليل Fe^{II} أكثر ثباتا بالنسبة للتأكسد.

ويعطي الحديد معقدات ثماني السطوح ذات لف إلكتروني منخفض عندما يرتبط مع مرتبطات مثل phen و bipy و CN^- وتكون المعقدات الناتجة ثابتة، خصوصا عندما يكون التوزيع الإلكتروني في الحديد t_{2g}^6 . فمثلا يكون المعقد $[Fe(phen)_3]^{2+}$ ثابتا وذا لون أحمر قاتم، ويستخدم دليلا (فيروين Ferroin) في المعايرة لتفاعلات الأكسدة والاختزال بسبب التغير الملحوظ في اللون عندما يتأكسد إلى $[Fe(phen)_3]^{3+}$ كما يلي :



أما معقد سادس سيانو الحديدات II (حديدوسيانيد) الأصفر $K_4[Fe(CN)_6]$ فهو حامل حركيا، ولذلك فهو غير سام في الوسط القلوي والمتعادل. أما في الوسط الحمضي فإنه يتفكك وينتج HCN. كما يعطي هذا المعقد مع Fe^{III} راسبا أزرق داكنا يسمى أزرق بروسيا. ويستخدم المعقد الناتج في صناعة الحبر والبويات وطباعة الحروف الزرقاء، كما يعزي هذا اللون الأزرق إلى عملية انتقال الشحنة (Charge transfer) من الأيون Fe^{2+} إلى أيون Fe^{3+} . وفي عام ١٩٧٣ م نجحت الدراسات في تحضير بلورة منفردة (Single crystal) من هذا المعقد الذي له الصيغة الجزيئية التالية :

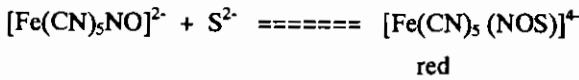


حيث x = من ١٤ إلى ١٦.

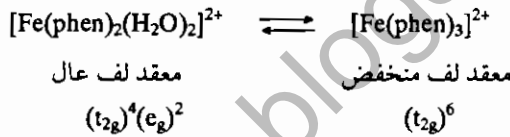
ويمكن استبدال أحد أيونات CN^- في هذا المعقد بأحد المرتبطات H_2O أو CO أو

NO_2^- وفي حالة استبدال CN^- بأيون NO^+ ينتج أيون النيتروبروسيد $[Fe(CN)_5NO]^{2-}$

الذي يمكن تحضيره عمليا بإضافة حامض HNO_3 30% إلى المعقد $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ ،
ويستخدم محلول النتروبروسيد الناتج في التحليل الوصفي للكشف عن أيون الكبريتيد
 S^{2-} حيث يعطي معقدا ذا لون أحمر كما يلي:

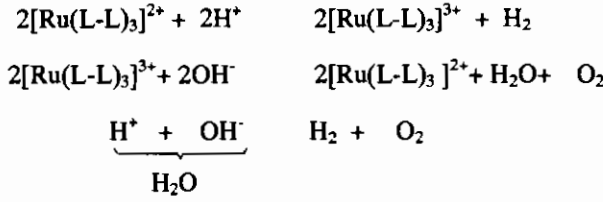


وتستخدم كبريتات الحديد II $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{SO}_4$ مع H_2SO_4 المركز في الكشف عن
أيون النترات في تجربة مشهورة تسمى "الحلقة السمراء" حيث يظهر لون بني يعزى إلى
تكوين معقد نيتروزايل الحديد $[\text{Fe}(\text{NO})(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$ الذي يبدو فيه أيون الحديد في حالة
التأكسد I. وتبدلي بعض معقدات Fe^{II} ما يسمى بتقاطع لف عال/لف منخفض مثل
معقد الحديد مع الفينانثرولين كما يلي:



فمثلا تعتبر المعقدات $[\text{Fe}(\text{phen})_2\text{X}_2]$ و $[\text{Fe}(\text{bipy})_2\text{X}_2]$ ديامغناطيسية عند درجة
حرارة أقل من -125°C وهذا يناظر التوزيع الإلكتروني $(t_{2g})^6$. أما إذا ارتفعت درجة
الحرارة إلى -75°C فإن العزم المغناطيسي μ للمعقد يزداد بسرعة ويتعدى القيمة SBM
التي تناظر التوزيع الإلكتروني $(t_{2g})^4(e_g)^2$ في الأيون Fe^{II} .

ويمكن الحصول على كثير من معقدات Ru^{II} باختزال كلوريد الروثنيوم RuCl_3
فنحصل على معقدات مثل $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ و $[\text{Ru}(\text{en})_3]^{2+}$ و $[\text{Ru}(\text{bipy})_3]^{2+}$ و $[\text{Ru}(\text{phen})_3]^{2+}$
والتي تتميز بقابليتها للتأكسد، وبذلك تعتبر عوامل مختزلة. وفي السنوات الأخيرة
تركزت بعض الدراسات على تحضير معقدات تصلح للاستخدام عوامل حفازة
في التحلل الضوئي للماء بفرض تحويل الطاقة الشمسية إلى وقود هيدروجين كما
يلي:

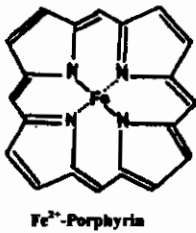


إن ثبات معقد النيتروزييل $[\text{RuL}_3\text{NO}]^{3+}$ واستقراره يمثل مشكلة عملية في التخلص من النفايات في محطات الطاقة النووية. ذلك أن الانشطار النووي لليورانيوم والبلوتونيوم ينتج عنه النظير المشع ^{106}Ru ثم يتم بعد ذلك فصل اليورانيوم والبلوتونيوم عن نواتج الانشطار (مثل Ln, Sr, Cs) بالاستخلاص بالمذيب TBP (ثالث بيوتاييل الفوسفات) فينتقل اليورانيوم والبلوتونيوم إلى هذا المذيب بينما تظل في الوسط HNO_3 المائي نواتج الانشطار جميعا ما عدا Ru الذي يصعب فصله والتخلص منه بسبب ترابط المذيب TBP مع معقد نيتروزييل الروثيوم الذي يظل ذائبا في وسط المذيب العضوي.

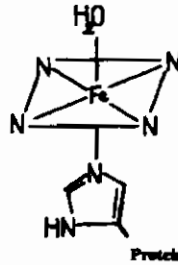
هـ) الكيمياء الحيوية للحديد

١ - دور الحديد في نمو النبات: يحتاج النبات لكي ينمو نموا طبيعيا إلى معادن كثيرة أهمها عنصر الحديد لكن Fe^{3+} يتمياً في التربة معطياً $\text{Fe}(\text{OH})_3$ غير القابل للذوبان، وبالتالي لا يستطيع النبات امتصاصه والاستفادة منه. ويؤدي نقص الحديد في النبات إلى خلل واضطراب في النمو، إذ تظهر أوراق النبات مصفرة ويؤثر هذا في إنتاج محاصيل الفاكهة مثل أشجار الموالح كالبرتقال والليمون. ويمكن معالجة هذه المشكلة الزراعية بإمداد الجذور بمحلول $\text{Fe}^{\text{III}}\text{-EDTA}$ الذائب الذي يصل إلى جذور الأشجار وفي زراعة فول الصويا في تربة قلوية يتحول الأيون Fe^{III} إلى $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ويمكن حل المشكلة بإضافة محاليل مرتبطة مخلبية (polydentate) قادرة على إذابة الحديد الذي يحتاج إليه النبات في النمو.

٢ - الحديد في الهيموجلوبين: في البداية يجب الإشارة إلى أهمية الهيموجلوبين في نقل الأكسجين في عمليات الأيض، حيث يتم نقل الأكسجين في الدم من الرئتين إلى أنسجة الجسم ثم يعود إلى الرئة دم غير محمل بالأكسجين، بينما يتم تخزين الأكسجين المنقول بواسطة بروتين يسمى "ميوجلوبين" بعدها يستخدم الأكسجين في عمليات الأيض داخل الجسم.



(أ)



(ب)

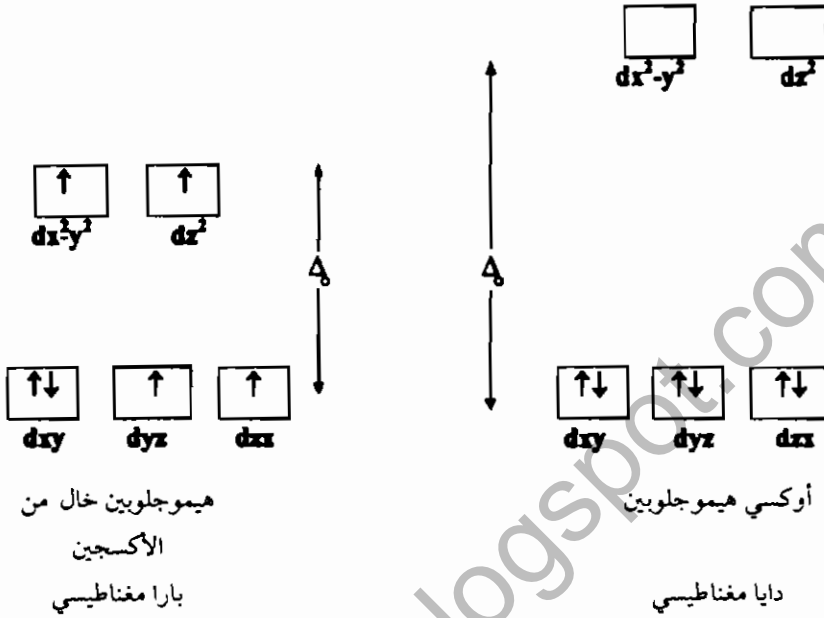


(ج)

الشكل رقم (٧، ٩). الشكل الجزئي للهيموجلوبين: (أ) معقد بورفيرين الحديدوز (مجموعة هيمو)، (ب) هيموجلوبين خال من الأكسجين، (ج) أوكسي هيموجلوبين..

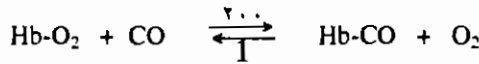
ويسمى معقد بورفيرين الحديدوز "مجموعة الهيمو"، ويمثل أهم جزء في تركيب الهيموجلوبين، حيث يرتبط فيه أيون الحديد Fe^{2+} بأربع ذرات نتروجين بالإضافة إلى ذرة نتروجين خامسة في الهستدين المرتبط بالبروتين. أما المرتبطة السادسة فهي جزيء H_2O في حالة عدم وجود أكسجين ويسمى "هيموجلوبين خالي الأكسجين" ويتميز بلونه الأزرق المميز لدم الأوردة، فإذا حل O_2 محل H_2O فإنه يتكون "أكسي هيموجلوبين" أحمر اللون المميز لدم الشرايين.

وهنا يطرح السؤال التقليدي وهو لماذا يكون أكسي هيموجلوبين معقدا ديامغناطيسيا بينما يكون هيموجلوبين الخالي من الأكسجين معقدا بارامغناطيسيا؟ وللإجابة على هذا السؤال يجب الرجوع إلى نظرية المجال البلوري مع الأخذ في الاعتبار أن جزيء O_2 (علي عكس جزيء الماء) مرتبطة قوية التأثير في انفصام المدارات 3d في أيون الحديد Fe^{2+} . كما في الشكل رقم (٨، ٩).



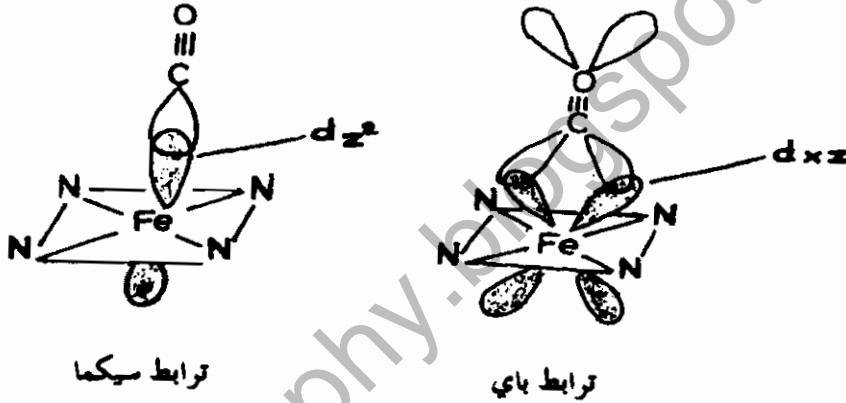
الشكل رقم (٨، ٩). انقسام المدارات 3d في الأيون Fe^{2+} في الهيموجلوبين.

والآن نطرح سؤالاً آخر عن تأثير غاز أول أكسيد الكربون في الإنسان إذا ما تم استنشاقه مع الهواء. والحقيقة أن غاز CO يعتبر مادة سامة لأنه يحل محل O_2 في معقد أكسي هيموجلوبين، ويتكون معقد أكثر ثباتاً يسمى "كربوكسي هيموجلوبين" لأن قابلية اتحاد الهيموجلوبين مع غاز CO تفوق قابليته للاتحاد مع غاز O_2 مائتي مرة تقريباً:



مما يدل على أن هذا الغاز السام يبطل مفعول الهيموجلوبين أو يفقده وظيفته في نقل O_2 من الرئة إلى خلايا الجسم ويترتب على ذلك الغيبوبة والإغماء، وربما الوفاة عندما تكون جرعة غاز CO المستنشق كبيرة.

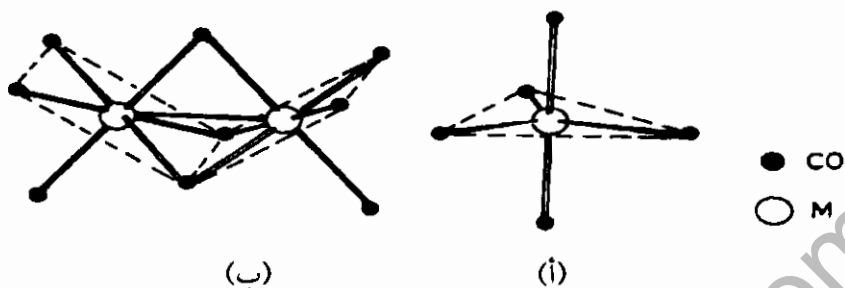
ويتميز معقد كربوكسي هيموجلوبين (Hb-CO) باستقراره. فما هو السبب في ذلك؟ إن سبب استقرار هذا المعقد يعزى إلى تكوين رابطة ثنائية بين Fe^{2+} مع ذرة كربون CO فتتكون رابطة سيجما (σ) بمنح زوج إلكترونات من ذرة الكربون إلى المدار الفارغ d_{z^2} في Fe^{2+} ، وكذلك يحدث تداخل بين المدار dxz في الحديد مع المدار الجزيئي المضاد للارتباط في $C=O$ وتتكون رابطة باي (π). وبذلك تتكون رابطة ثنائية تجعل الترابط بين Fe^{2+} و CO ترابطاً قوياً جداً في كربوكسي هيموجلوبين كما في الشكل رقم (٩،٩).



الشكل رقم (٩،٩). الترابط سيجما وباي بين Fe^{2+} وبين جزيء CO.

و) المركبات العضوية المعدنية Organometallic compounds

١ - مركبات الكربونيل: تعطي ذرات هذه المعادن الثلاثة Fe و Ru و Os معقدات كربونيل سائلة ذات الصيغة الجزيئية $M(CO)_5$ ، وتتم عملية التحضير بتفاعل غاز CO مع مسحوق المعدن (في حالة Ru, Fe) أو مع رابع الأكسيد (في حالة Os) عند درجات حرارة عالية وضغط عال. ويعد المعقد $Fe(CO)_5$ مادة سامة ذات تركيب جزيئي ثنائي الهرمية المثلي مثل $Ru(CO)_5$ و $Os(CO)_5$ ، كما في الشكل رقم (٩،١٠).

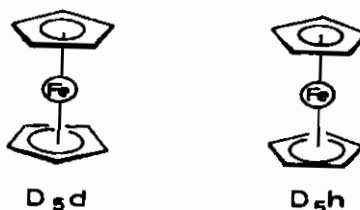


الشكل رقم (١٠، ٩). مركبات الكربونيل. (أ) $M(CO)_2$ ، (ب) $M_2(CO)_8$.

وعند إذابة المعقد $Fe(CO)_5$ في مذيبات عضوية ثم تعريضه للأشعة فوق البنفسجية تتكون بلورات برتقالية اللون متطايرة من المعقد الثنائي $Fe_2(CO)_9$ ، الذي يتكون تركيبه الجزيئي من شكل ثماني السطوح، مع وجود ثلاث مرتبطات CO جسرية فيه، كما في الشكل رقم (١٠، ٩b). وقد تم حديثاً تحضير معقدات الكربونيل مع Os وRu لكن المعقدات المتكونة لها تركيب ثلاثي $M_3(CO)_{12}$ المحتوي على ثلاث روابط فلزية M-M.

٢ الفيروسين: يسمى المركب $[Fe(\eta^5-C_5H_5)_2]$ فيروسين، ويتكون من أيون حديد مع جزئين من سيكلوبنتادايين. وبعد اكتشافه في بداية الخمسينات نقطة تحول في علم الكيمياء العضوية المعدنية. والمركب عبارة عن بلورات برتقالية درجة انصهارها 174°M ، وله ثبات حراري عند درجات حرارة أكبر من 500°M . ويمتلك هذا المعقد خاصية دايامغناطيسية يمكن تفسيرها ببساطة (طبقاً لنظرية رابطة التكافؤ) بأن الأيون Fe^{2+} (d^6) يستقبل في المدارات الستة المهجنة d^2sp^3 ستة أزواج من الإلكترونات، لأن كل جزيء من $C_5H_5^-$ يمنح ثلاثة أزواج من الإلكترونات غير المشتركة في روابط σ داخل الجزيء ويسمى هذا المركب ساندوتشا (sandwich compound) بمعنى أن دراسات التركيب الجزيئي تشير إلى وجود حلقتي سيكلوبنتادايين متوازيتين بينهما

أيون الحديد Fe^{II} كما أكدت القياسات البلورية للأشعة السينية أن الحلقتين في وضع اكليسييد (D_{5h}) وليست في وضع ستاجارد (D_{5d})، كما ساد بذلك الاعتقاد من قبل (الشكل رقم ٩، ١١).

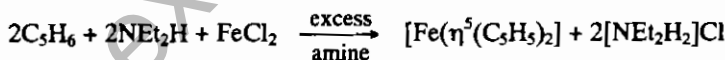


الشكل رقم (٩، ١١). تركيب الفيروسين $Fe(\eta^5-C_5H_5)_2$.

* يشير الرقم η^5 إلى عدد ذرات الكربون في المرتبطة التي تسمى Pentahapto ligand.

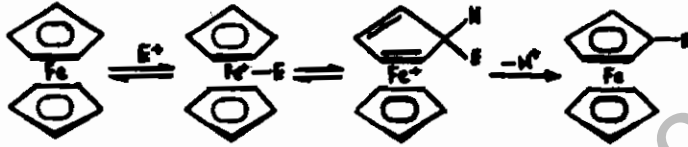
* طول الرابطة $Fe-C = 203 \pm 2$ pm وطول الرابطة $C-C = 139 \pm 6$ pm.

وقد وجد أن كلا من Ru و Os يعطي معقدات مشابهة وهي روثنوسين $[Ru(\eta^5(C_5H_5)_2)]$ وأوزموسين $[Os(\eta^5(C_5H_5)_2)]$ التي تمتلك التركيب الجزيئي نفسه مثل الفيروسين بمعنى أن حلقتي السيكلوبنتادايين متوازيتان في وضع اكليسييد، ويمكن تحضير الفيروسين عمليا باستخدام نتروجين قاعدي لتزغ بروتون من المركب C_5H_6 كما يلي:



ويتميز الفيروسين بالثبات الحراري في الماء، وفي الهواء الجوي، ولكنه تحت ظروف خاصة يمكن أن يتأكسد إلى أيون فيروسين $[Fe^{III}(\eta^5(C_5H_5)_2)]^+$. كما تتميز حلقتنا السيكلوبنتادايين بالخاصية الحلقية (aromaticity) في تفاعلاتها. فمثلا يصعب حدوث هدرجة للفيروسين، ولا يتفاعل كسائر الداينز تفاعل ديلز-ألدر ولا النترتة ولا الهلجنة، بسبب تأكسده إلى أيون الفيروسين، لكن الفيروسين يتفاعل تفاعل فريدل-كرافت، حيث يتم استبدال أيون H^+ بمجموعة إلكتروفيل E^+ تظهر في المركب الناتج.

وتبدأ خطوات التفاعل بارتباط المجموعة E^+ بذرة الحديد، يلي ذلك انتقالها إلى الحلقة C_5H_5 ثم خروج الأيون H^+ الذي تم استبداله. ويمكن تلخيص هذه الخطوات كما يلي:



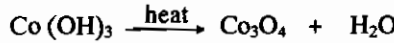
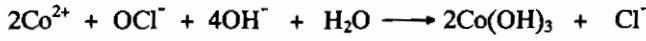
أما الروثينوسين والأوزموسين فيمكن أن يحدث لهما التفاعلات نفسها بدرجة أقل من الفيروسين. ويبدو أن سبب ذلك هو انخفاض فاعليتهما نتيجة لكبير الحجم الذري لهذين المعدنين Os, Ru.

(٣, ٩) الثلاثية الثانية Co, Rh, Ir

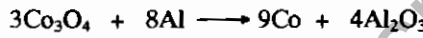
يعد العنصران الروديوم Rh والإيريديوم Ir من المعادن النادرة، إذ يبلغ الأول حوالي 0.0001 والثاني 0.001 من القشرة الأرضية ومع أن معدن الكوبلت أكثر وفرة إذ يبلغ 29 ppm فإنه يعتبر من حيث ترتيب الوفرة العنصر الثلاثين في القشرة الأرضية، وأقل عناصر السلسلة الانتقالية الأولى شيوعاً. ويوجد معدن الكوبلت في خامات أسمالتايت $CoAs_2$ وكوبلتايت $CoAsS$ ولينايت Co_3S_4 . وتوجد أهم هذه المصادر في أفريقيا وكندا وأستراليا وروسيا. أما معدنا الروديوم والإيريديوم فيوجدان في معادن البلاتين، وأهم الخامات التي تحتوي على المعدن الأول Rh هي خامات كبريتيد-نحاس-نيكل (في جنوب أفريقيا وكندا)، وتحتوي على نسبة 0.1% من Rh. أما الإيريديوم فيمكن الحصول عليه من خامات أوزميريديوم (المحتوية على 50% Ir) أو إريديوزميوم (المحتوية على 70% Ir) في ألاسكا وجنوب إفريقيا.

(١, ٣, ٩) استخلاص المعادن و استخدامها

تتم في البداية عملية تجميع الخام للتخلص من بعض الشوائب في صورة خبث. يلي ذلك إضافة حامض الكبريتيك إلى المتبقي من الخام، فلا يذوب النحاس وإنما يذوب كل من Fe و Co و Ni، ثم يتم ترسيب الحديد باستخدام الجير بينما يتم ترسيب الكوبلت باستخدام هيوكلوريت الصوديوم كما يلي:



ثم يلي ذلك اختزال أكسيد الكوبلت بتسخينه مع الفحم النباتي أو الألومنيوم، وبذلك يمكن الحصول على معدن الكوبلت كما يلي:

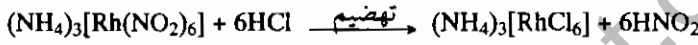
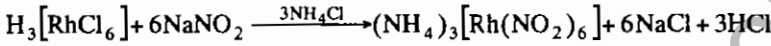
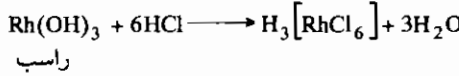


أما الكوبلت النقي فيمكن الحصول عليه من التحليل الكهربائي لمحلول مائي يحتوي على كبريتات الكوبلت الثنائي مع كبريتات الأمونيوم.

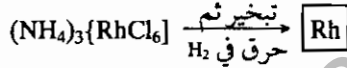
يصل الإنتاج العالمي إلى آلاف الأطنان من معدن الكوبلت. تستخدم نسبة كبيرة منه في إنتاج الكيماويات اللازمة لصناعة الخزف، وكذلك إنتاج الصبغات الزرقاء اللازمة لصناعة الحبر والبويات، كما تستخدم بعض مركبات الكوبلت عوامل حفازة في تفاعلات الهدرجة أو نزع الهيدروجين في التفاعلات العضوية. وحيث إن للكوبلت خاصية الفرومغناطيسية، فإنه يستخدم في تصنيع المغناطيسات القوية والدائمة في سبيكة معروفة تسمى أليكو (Al-Ni-Co) والتي لها قوة مغناطيسية أكبر بكثير من مغناطيس الحديد الصلب. أما سبيكة ستيليت (Stellite) فتتكون من W-Cr-Co وتتميز بالصلابة الشديدة حتى عند درجات الحرارة العالية، ولذا تستخدم في تصنيع آلات القطع الصلبة، وفي صمام آلات الاحتراق الداخلي والتربينات.

أما المعدنان الآخران Ir, Rh فيمكن الحصول عليهما من معادن البلاتين بعد إذابة Au, Pd, Pt في الماء الملكي وإذابة Ag في صورة ملح نترات وبعد ذلك تبقى مادة صلبة

يتم صهرها مع ملح NaHSO_4 ثم يضاف إليها الماء لإذابة الروديوم في صورة $\text{Rh}_2(\text{SO}_4)_3$ الذي نحصل منه على المعدن كما يلي :



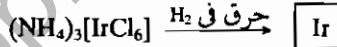
راسب



والآن نعود إلى المادة الصلبة المتبقية التي لم تذوب في الماء ، والتي يتم صهرها مع Na_2O_2 ثم إضافة الماء إلى الناتج لإذابة كل من Ru و يبقى IrO_2 مادة صلبة يمكن إذابتها في الماء الملكي ، ثم تحويلها إلى معقد غير ذائب كما يلي :



راسب



ونظرا لندرة هذين العنصرين فإن استخداماتهما تكون محدودة. فمثلا يستخدم العنصر Ir (مثل الأوزميوم) في تصنيع سبائك شديدة الصلابة وفي تصنيع الأقطاب Pt/Ir المعمرة التي تستخدم في طائرات الهليكوبتر. أما معدن الروديوم (Rh) فإنه يستخدم عاملا حفازا في التفاعلات الحفزية ، كما تستخدم معقدات Rh مع الفوسفين عوامل حفازة في تفاعلات الهدرجة.

(٢, ٣, ٩) خصائص الفلزات Ir, Rh, Co

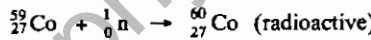
يلخص جدول (٩,٥) أهم خصائص المعادن Ir, Rh, Co، ويلاحظ أن فلز

الإيريديوم هو أكبر المعادن كثافة علي عكس الاعتقاد الذي كان سائدا من قبل بأن فلز الأوزميوم هو أكبر المعادن كثافة.

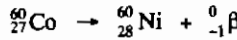
الجدول رقم (٥, ٩). بعض خواص الفلزات Ir, Rh, Co.

Ir	Rh	Co	الخواص
[Xe]4f ¹⁴ 5d ⁷ 6s ²	[Kr]4d ⁸ 5s ¹	[Ar]3d ⁷ 4s ²	التوزيع الإلكتروني
2.2	2.2	1.8	السالبية الكهربية
135.5	134	125	نصف قطر الذرة (pm)
2443	1960	1495	درجة الانصهار
22.61	12.39	8.90	الكثافة (g/cm ³)
26.4	21.6	16.3	حرارة الانصهار (ΔH _{fus} (KJ/mole)

ويتميز الكوبلت بأنه معدن صلب ذو لون أبيض مزرق، كما يتميز (مثل Ni, Fe) بالخاصية الفرومغناطيسية ويوجد للكوبلت نظير واحد هو ⁵⁹Co وعند قذفه بالنيوترونات يتحول إلى النظير ⁶⁰Co المشع كما يلي:



ويتميز النظير المشع ⁶⁰Co بالتحلل الإشعاعي بيتا حيث يتحول إلى النظير ⁶⁰Ni غير المشع كما يلي:



ويعتبر النظير ⁶⁰Co مصدرا لأشعة بيتا وأشعة جاما، ولذا يستخدم في مجال علاج الأورام الخبيثة. أما المعدنان Rh و Ir فهما يتميزان أيضا بالصلابة أكثر من الكوبلت. ويوجد في الطبيعة نظير واحد للروديوم، ونظيران للإيريديوم وهما ¹⁹¹Ir بنسبة 37.3% و ¹⁹³Ir بنسبة 62.7%.

(٣, ٣, ٩) النشاط الكيميائي للمعادن Ir, Rh, Co

يعتبر معدن الكوبلت أقل نشاطا من الحديد فلا يتأثر بالأكسجين الجوي في درجات الحرارة العادية ، ولكن عند تسخينه يتأكسد في البداية إلى Co_3O_4 ، فإذا استمر التسخين إلى $900^{\circ}C$ يتكون CoO . ويتميز الكوبلت بقابليته للذوبان ببطء في الأحماض المعدنية المخففة مثل HCl و H_2SO_4 ، ويحل محل الهيدروجين الذي يتصاعد ثم يتكون ملح Co^{2+} . أما حامض HNO_3 فإنه يصيب المعدن بحالة خمول Passivity ويتفاعل المعدن الساخن مع الهالوجينات ومع اللافلزات ماعدا H_2 ، N_2 .

يتفاعل المعدن Ir, Rh الساخن ببطء مع الأكسجين والهالوجينات ولكن المعدنين لا يتأثران بالأحماض ، ولذا يتم استخلاصهما بصهر المعدن مع أحد الأملاح الصلبة كما سبق الإشارة إلى طرق الاستخلاص. ويضم الجدول رقم (٩, ٦) أمثلة عديدة لمركبات المعادن في حالات تأكسد مختلفة.

الجدول رقم (٩, ٦). أعداد التأكسد والشكل الجزيئي لبعض مركبات Ir, Rh, Co.

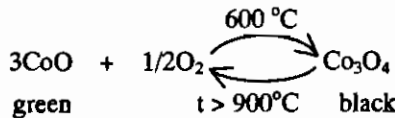
oxidn no.	coord no.	shape	Co	Rh/ Ir
0 (d^9)	6	octahedral	$Co_2(CO)_8$	$M_4(CO)_{12}$
1 (d^8)	4	square	—	$[RhCl(PPh_3)_3]$
	4	square	—	$Ir(CO)Cl(PPh_3)_2$
	6	octahedral	$[Co(bipy)_3]^+$	—
2 (d^7)	4	square	Co (phthalocyanine)	$RhCl_2\{P(o-MeC_6H_4)_3\}_2$
	4	tetrahedral	$[CoCl_4]^{2-}$	—
	6	octahedral	$[Co(H_2O)_6]^{2+}$	$[Rh_2(O_2CMe)_4(H_2O)_2]$
	8	dodecahedral	$[Co(NO_3)_4]^{2-}$	—
3 (d^6)	6	octahedral	$[Co(NH_3)_6]^{3+}$	$[MCl_6]^{3-}$
4 (d^5)	6	octahedral	$[CoF_6]^{2-}$	$[MCl_6]^{2-}$
5 (d^4)	6	octahedral	—	$[MF_6]^-$
6 (d^3)	6	octahedral	—	$[MF_6]$

ويلاحظ أن أعلى عدد تأكسد هو +6 (أقل من حالة الثلاثي الأول Os, Ru, Fe) وتعتبر حالات التأكسد +2, +3 أكثر حالات التأكسد شيوعاً بالنسبة للكوبلت، فيوجد في المحلول المائي معقد $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$. أما المعقد $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ فهو عامل مؤكسد لا يلبث أن يختزل بسرعة إلى Co^{2+} ، ويؤكسد الماء ويتصاعد غاز O_2 ، ولذا فإن معقدات الأيون Co^{3+} محدودة خصوصاً مع المرتبطات المحتوية على ذرات نتروجين مانحة للإلكترونات. كما تتميز تلك المعقدات بأنها ديامغناطيسية ذات الترتيب الإلكتروني t_{2g}^6 بسبب قوة المجال البلوري بين المرتبطات والأيون Co^{3+} . أما في المعقدات $[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, $[\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ فإن مقدار انفصام المدارات 5d, 4d يكون أكبر من حالة الكوبلت. وبناء على ذلك فإن أهم أعداد التأكسد للعنصرين Ir, Rh هو +3 (وليس +2).

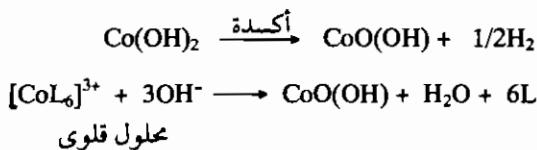
(٩, ٣, ٤) مركبات Ir, Rh, Co

(٩, ٣, ٤, ١) الأكاسيد Oxides

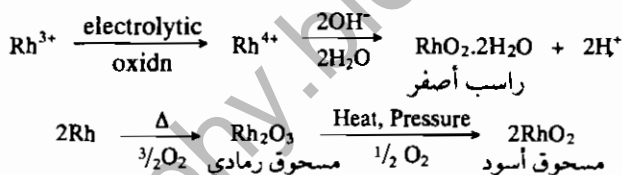
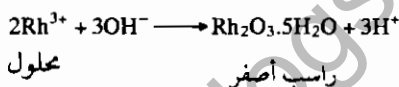
يعتبر CoO (مسحوق أخضر زيتوني) هو الأكسيد الوحيد لمعدن ثنائي التكافؤ، ويمكن تحضيره بالتسخين الشديد للمعدن في الهواء أو تسخين الهيدروكسيد أو الكربونات أو النترات بمعزل عن الهواء. ويعتبر الأكسيد CoO مستقراً في الهواء في درجة حرارة الغرفة ودرجات أعلى من 900°C . أما إذا تم تسخينه عند درجة 600°C مثلاً فإنه يتحول إلى الأكسيد الأسود Co_3O_4 الذي يمكن كتابته صيغته في صورة $(\text{Co}^{\text{II}}\text{Co}_2^{\text{III}}\text{O}_4)$. ويمكن تلخيص ذلك كما يلي:



كما تؤدي أكسدة الهيدروكسيد $\text{Co}(\text{OH})_2$ إلى تكوين مادة ذات لون بني داكن تعطي بعد تجفيفها عند 150°C أكسي هيدروكسيد الكوبالت III كما يلي:



أما الأكسيد Rh_2O_3 الرمادي اللون والذي يعد الأكسيد الوحيد الثابت للروديوم فيمكن الحصول عليه إما بتسخين المعدن مع O_2 حتى درجة 600°C ، أو بتسخين الملح الصلب RhCl_3 أو $\text{Rh(NO}_3)_3$. أما إذا أضيف محلول قلوي إلى محلول ملح Rh^{III} فإنه يتكون راسب أصفر من $\text{Rh}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ وكذلك إذا أجريت أكسدة الكتروليتية لـ Rh^{III} ثم أضيف إليه محلول قلوي يتكون راسب أصفر من $\text{RhO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ لا يمكن نزع الماء منه. أما الأكسيد RhO_2 اللامائي فيمكن تحضيره بتسخين Rh_2O_3 في جو من الأكسجين وتحت ضغط عال. ويمكن تلخيص هذه التفاعلات كما يلي :



أما الأكسيد IrO_2 الأسود فهو الأكسيد الوحيد المعروف للإيريديوم، ويمكن الحصول عليه بتسخين المعدن في الأكسجين أو بإضافة محلول قلوي إلى $[\text{IrCl}_6]^{2-}$ ثم نزع الماء من الراسب الناتج. والمشكلة التي تواجهه من يقوم بإجراء هذه التفاعلات هي وجود بعض ذرات المعدن غير المتفاعلة في الأكسيد IrO_2 . أما الأكسيد Ir_2O_3 فيمكن الحصول عليه بحرق الملح K_2IrCl_6 مع ملح Na_2CO_3 . إلا أن هذا الأكسيد غالباً ما يكون غير نقي، ويتأكسد بسرعة إلى ثاني أكسيد الإيريديوم IrO_2 .

Halides (٢, ٤, ٣, ٩) الهاليدات

يمكن تقسيم هاليدات المعادن Ir, Rh, Co إلى ثلاث مجموعات رئيسية باستثناء

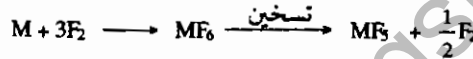
ثالث فلوريد الكوبلت CoF_3 :

(أ) فلوريدات $\text{IrF}_n, \text{RhF}_n$ حيث $n < 4$.

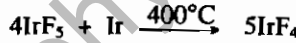
(ب) ثالث هاليد $\text{IrX}_3, \text{RhX}_3$.

(ج) ثاني هاليد الكوبلت CoX_2 .

وتوجد الفلوريدات $\text{IrF}_6, \text{RhF}_6$ في الحالة الصلبة، وتتميز بقابليتها للتطاير وعدم الثبات الحراري، ويمكن تحضيرها مباشرة من المعدن بتفاعله مع غاز الفلور F_2 ، ويؤدي التحلل الحراري لها إلى تكوين فلوريدات $\text{IrF}_5, \text{RhF}_5$ كما يلي:



أما رابع الفلوريد RhF_4 أحمر اللون فيمكن تحضيره من RhBr_3 مع BF_3 ، بينما يتم تحضير IrF_4 باختزال IrF_5 بكمية مناسبة من معدن الإريديوم الأسود كما يلي:



أما الهاليدات $\text{IrX}_3, \text{RhX}_3$ فهي أكثر الهاليدات استقراراً. ويمكن الحصول عليها في صورة لامائية من تفاعل المعدن نفسه مع الهالوجين. وتتميز هذه الهاليدات بضعف فاعليتها وعدم قابليتها للذوبان في الماء. ويمكن الحصول على هاليدات مائية مثل $\text{RhF}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ من المحاليل المائية المحتوية على الأيون $[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$. أما الملح المائي $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ فهو أشهر هاليدات الروديوم، ويتم تحضيره بتسخين الفلز Rh مع KCl وإمرار غاز Cl_2 ثم استخلاص المركب الناتج بالماء، ثم إضافة KOH إليه لترسيب Rh_2O_3 الذي يمكن إذابته في HCl ثم التبخير حتى الجفاف ليعطي ملح الكلوريد المائي $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. أما ثالث الفلوريد IrF_3 اللامائي فيتم تحضيره باختزال IrF_6 مع Ir. وأما الهاليدات $\text{IrBr}_3, \text{IrCl}_3$ فيتم تحضيرها بتسخين المعدن مع غاز Cl_2 أو Br_2 . وعند إذابة

الأكسيد Ir_2O_3 في حامض HCl ينتج ملح الكلوريد المائي $IrCl_3 \cdot 3H_2O$ القابل للذوبان في الماء ويعتبر هذا الملح نقطة البداية في تحضير الكثير من مركبات الإيريديوم. ويعتبر ثالث فلوريد الكوبلت CoF_3 البني اللون عاملاً مؤكسداً قوياً ينتج من تفاعل غاز F_2 مع $CoCl_2$ عند درجة حرارة $250^\circ C$ وهو حالة خاصة لثالث هاليد الكوبلت، أما باقي الهاليدات فكلها تمتلك الصيغة CoX_2 . فمثلاً يتم تحضير الملح CoF_2 اللامائي بتسخين $CoCl_2$ مع HF، وأما $CoCl_2$ و $CoBr_2$ فيمكن الحصول عليهما بتفاعل الهالوجين مع المعدن Co الساخن. ويتم تحضير ملح اليوديد CoI_3 بتفاعل HI مع المعدن الساخن وتسمى كل هذه الطرق بالطرق الجافة المستخدمة في تحضير الأملاح CoX_2 اللامائية التي تذوب في الماء معطية محاليل حمراء اللون تحتوي على $[Co(H_2O)_6]X_2$ ، كما يمكن الحصول على مثل هذه المحاليل بإذابة المعدن Co نفسه أو أكسيده، أو ملح الكربونات في الحامض HX المناسب. ويستخدم كلوريد الكوبلت ($CoCl_2$) دليلاً كاشفاً في السليكاجيل المجففة، فعندما يتعرض الملح اللامائي إلى الرطوبة يتحول لونه الأزرق إلى اللون الأحمر القرنفلي للملح المائي. كما يستخدم المحلول المائي لهذا الملح في الحبر السري فيكون لون الكتابة على الورق أحمر باهتاً لا يكاد يرى بالعين المجردة، وعند تسخين الورقة يصبح الملح $CoCl_2$ لامائياً، وتظهر الكتابة باللون الأزرق واضحة.

(٩, ٣, ٥) معقدات Ir, Rh, Co

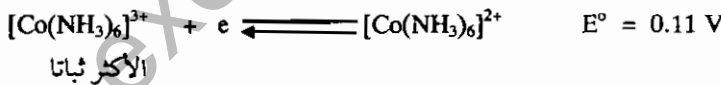
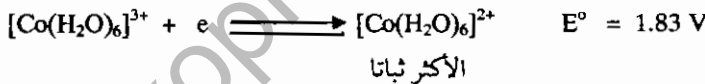
(٩, ٣, ٥, ١) معقدات العناصر ذات عدد التأكسد IV (d^5)

توجد هذه المعقدات في حالة مستقرة فقط مع الأيون Ir^{IV} ، فمثلاً تعتبر الأملاح $[IrX_6]^{2-}$ كلها ثابتة ومستقرة. ويمكن الحصول على المعقد $[IrF_6]^{2-}$ باختزال المركب $[IrF_6]^{3-}$. كما يمكن تحضير المعقد $[IrCl_6]^{2-}$ بأكسدة المركب $[IrCl_6]^{3-}$ بالكلور، ويسمى المعقد الناتج سداسي كلورو إريدات IV ويضم التوزيع الإلكتروني $(t_{2g})^5$. بمعنى أنه يحوى إلكترونات واحداً منفرداً، ويكون عزمه المغناطيسي $\mu = 1.73$ إلا أن قياسات العزم المغناطيسي تعطى عزمًا أقل من 1.73، ويقل العزم المقاس بزيادة درجة الحرارة. وقد

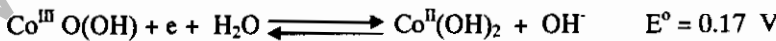
ساعد على تفسير ذلك قياسات طيف رنين اللف الإلكتروني (ESR) للمعقد $(\text{NH}_4)_2[\text{IrCl}_6]$. وقد أمكن تفسير التركيب الدقيق لطيف هذا المعقد باعتبار أن الإلكترون المنفرد في المدار $(t_{2g})^5$ يقضي ٨٠٪ فقط من وقته على الأيون Ir^{4+} ويقضي ٢٠٪ من وقته بالتساوي على المرتبطات الست 6Cl^- المحيطة بأيون الإريديوم. وقد كان هذا هو أول إثبات تجريبي على انتشار السحابة الإلكترونية من ذرة عنصر انتقالي على أجزاء المعقد أو المرتبطات المحيطة به.

(٢, ٣, ٥, ٩) معقدات العناصر ذات عدد التأكسد III(d^٥)

تأخذ هذه المعقدات شكل ثماني السطوح، وتكون ذات لف إلكتروني منخفض بترتيب $(t_{2g})^6$. ويعتبر كبر قيمة الطاقة الفاصلة Δ من أهم عوامل استقرار هذه المعقدات. ويبدى المعقد $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ خصائص اللف الإلكتروني المنخفض إلا أنه عامل مؤكسد قوى، أي أنه غير مستقر سرعان ما يختزل إلى $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ في الوسط المائي، ولذلك يندر وجود أملاح مائية من Co^{III} مما يدل على أن كبر قيمة Δ ليس هو العامل الوحيد المؤثر على استقرار عدد التأكسد III وإنما هناك عامل آخر وهو جهد الاختزال E° للأيونين $\text{Co}^{III}/\text{Co}^{II}$ والذي يختلف باختلاف المرتبطات كما يلي:

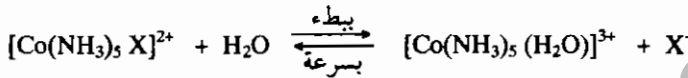


وهذا يعنى صعوبة تأكسد Co^{2+} إلى Co^{3+} في وجود H_2O وسهولة التأكسد في وجود NH_3 ، ويساعد أيضا على هذا التأكسد زيادة الرقم الهيدروجيني pH نتيجة تكوين الهيدروكسيد طبقا للمعادلة التالية:



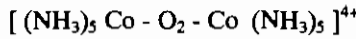
ويتم الحصول على معقدات Co^{III} خلال عملية أكسدة Co^{II} تحت ظروف مناسبة إما

بإمرار تيار من الهواء أو إضافة محلول مائي من H_2O_2 . فالمعقدات $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ و $[Co(NH_3)_4X_2]^+$ و $[Co(NH_3)_5X]^{2+}$ (حيث $X = Cl^-$ أو Br^- أو NO_3^-) يمكن تحضيرها بأكسدة الخليط المائي NH_3 , NH_4X , CoX_2 وتعتبر هذه المعقدات ثابتة حركيا إذ يصعب استبدال المرتبطة X بمرتبطة أخرى كما يلي :

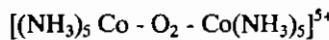


ولذا يستغرق تفاعل الاستبدال هذا فترة طويلة تصل إلى عدة ساعات أو عدة أيام حتى يتم الاستبدال.

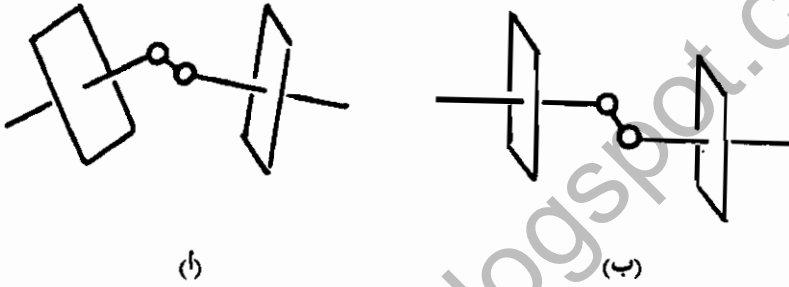
ويعتبر الأيون NO_2^- من أهم المرتبطات إذ أنه يتحد مع Co^{3+} ويعطي معقدا معروفا يسمى كوبلتي نيتريت الصوديوم $Na_3[Co(NO_2)_6]$ برتقالي اللون ويستخدم محلوله المائي في التحليل الوزني لأيون K^+ على هيئة $[Co(NO_2)_6]^{3-}$ الذي يمكن أن يتفاعل مع F_2 منتجا معقدا آخر هو $K_3[CoF_6]$ الذي يعتبر معقدا متميزا للكوبلتي لأنه المعقد الوحيد سداسي هالو، ولأنه المعقد الوحيد البارامغناطيسي إذ يقدر عزمه المغناطيسي بحوالي $5.8 BM$ عند درجة حرارة الغرفة. أما المعقد $[Co(CN)_6]^{3-}$ فهو دايا مغناطيسي ومستقر مثل $[Fe(CN)_6]^{4-}$ ويحوى الترتيب الإلكتروني $(t_2g)^6$ ، ولذا فهو مادة غير سامة بسبب استقراره الحركي. وعند تحضير معقد يحتوي على Co^{III} و NH_3 بأكسدة Co^{II} في محلول مائي من الأمونيا يتكون مركب وسيط صلب بنى اللون يمكن كتابة صيغته الجزئية كما يلي :



وهو معقد دايا مغناطيسي يحوى أيون Co^{III} ومجموعة بيروكسو O_2^{2-} ويتميز بالاستقرار في وجود محلول مركز من الأمونيا، أما في الوسط الحامضي فإنه يتفكك إلى Co^{II} ، O_2 . وعند معالجة هذا المعقد بعامل مؤكسد مثل $S_2O_8^{2-}$ فإنه يتحول إلى معقد آخر أخضر اللون بارامغناطيسي ($\mu = 1.7 BM$) يمكن كتابة صيغته الجزئية كما يلي :



ويحتوى الشكل الجزيئي للمركب الوسيط (البنّي) على المجموعة Co-O-O-Co التي لها الشكل الفراغي نفسه كما في الجزيء H-O-O-H (شكل ١٢، ١٩). أما بالنسبة للمعقد الثاني (الأخضر)، فقد أكدت قياسات ESR أن ذرتي الكوبلت متكافئتان فيه كما بينت قياسات الأشعة السينية أن المجموعة Co-O-O-Co مستوية الشكل وأن طول الرابطة O-O يقارب طولها في السوبر أكسيد O_2^- ، وبناء على ذلك فإن هذا المعقد يحوى أيوني Co^{III} مرتبطين بجسر سوبر أكسيد كما في الشكل (١٢، ٩ب).



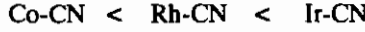
الشكل رقم (١٢، ٩). الرابطة O_2 الجسرية في معقدات الكوبلت.

(أ) جسر O_2^{2-} بيروكسو.

(ب) جسر O_2^- سوبر أوكسو.

وباستثناء معقدات Co^{III} الخضراء المحتوية على سوبر أكسيد ومعقدات الفلورو الزرقاء $[Co F_6]^{3-}$ ، $[Co F_3(H_2O)_3]$ فإن باقي معقدات الكوبلت الثلاثي (Co^{III}) تكون ذات لف إلكتروني منخفض $(t_2g)^6$ و بالتالي فهي جميعا دايا مغناطيسية. أما معقدات Rh^{III} فيمكن الحصول عليها من المركب $RhCl_3 \cdot 3H_2O$ ويتم تحضير معقدات Ir^{III} من المركب $(NH_4)_3[IrCl_6]$ ، وتتميز جميع هذه المعقدات بالخاصية الدايا مغناطيسية وشكل ثماني السطوح، ولها الترتيب الإلكتروني $(t_2g)^6$. كما تتميز معقدات الأمين مع كل من Ir^{III} ، Rh^{III} بالاستقرار والحمول الحركي الذي تترتب عليه صعوبة استبدال إحدى مرتبطات NH_3 الموجودة في المعقد. وأما أيون السيانيد فيعطى معقدات

ثابتة مع كل من المعادن الثلاثة في الصورة $[M(CN)_6]^{3-}$. وقد دلت قياسات ثوابت قوة الروابط (التي تم الحصول عليها من أطيف امتصاص الأشعة تحت الحمراء) على أن قوة الرابطة M-C تزداد بالترتيب التالي:



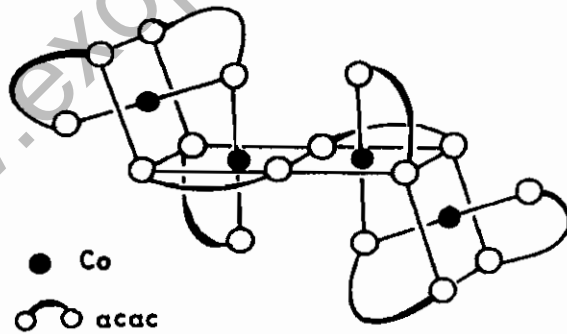
وعلى الرغم من وجود أوجه كثيرة للتشابه في خواص المعادن الثلاثة فإن هناك أيضا أوجه اختلاف. فمثلا تتفاوت الأيونات $Ir^{3+}, Rh^{3+}, Co^{3+}$ في قابليتها للاختزال ففي الوسط المائي يسهل اختزال المعقد $[Co(H_2O)_6]^{3+}$ إلى $[Co(H_2O)_6]^{2+}$. أما المركب $[Rh(H_2O)_6]^{3+}$ والمركب $[Ir(H_2O)_6]^{3+}$ فهما مستقران ولا يسهل اختزالهما، على عكس الكوبلت الثلاثي.

(٣، ٥، ٣، ٩) معقدات العناصر ذات عدد الأكسدة II (d^7)

تعتبر حالة الأكسدة II من أهم حالات الأكسدة المستقرة بالنسبة للكوبالت. أما بالنسبة للمعدنين الآخرين Rh^{II}, Ir^{II} فنادرًا ما يعطيان معقدات ثابتة مع المرتبطات المختلفة، ولذلك يعتبر عدد الأكسدة II قليل الأهمية بالنسبة لمعقداتهما. أما الأيون Co^{II} فيعطي معقدات كثيرة وعلى سبيل المثال يعطى مع أيون الخلات مركبا أحمر اللون له الصيغة الجزيئية $(MeCOO)_2Co \cdot 4H_2O$. أما هيدروكسيد الكوبلت $[Co(OH)_2]$ فهو متردد بمعنى أنه يذوب في الأحماض، وكذلك في محلول كلوي مركز معطيا محلولًا أزرق يحتوي على الأيونات $[Co(OH)_4]^{2-}$. وبالنسبة لقابلية معقدات Co^{II} للتأكسد إلى Co^{III} ، فقد تم الإشارة إليها سابقًا وملخصها أن هذا التأكسد لا يحدث إلا في وسط كلوي (ذي رقم هيدروجيني عال) وفي وجود مرتبطات قوية. أما إذا كان الوسط غير كلوي وكانت المرتبطات غير قوية (ليست في مقدمة السلسلة الطيفية الكيميائية) فإن تحضير معقدات Co^{II} يتم بسهولة، ولا يحتاج إلى احتياطات خاصة لتفادي الأكسدة

وعندئذ يتم الحصول على معقدات لها شكل ثماني السطوح وذات لف إلكتروني عال $(e_g)^2(t_{2g})^5$. أما المعقدات ذات اللف الإلكتروني المنخفض فيمكن الحصول عليها مع مرتبطات قوية مثل CN^- ، وبذلك يكون الترتيب الإلكتروني $(e_g)^1(t_{2g})^6$ ، ويسهل تأكسد هذه المعقدات إلى $[Co(CN)_6]^{3-}$. وقد تم حديثا الحصول على معقدات Co^{II} مع ثلاثي البيريدين بصيغتها الجزيئية $[Co(terpy)_2]X_2.nH_2O$ والتي يحدث فيها اتزان لف عال-لف منخفض، وفي هذه الحالة يتأثر العزم المغناطيسي المقاس بعوامل أخرى مثل الإنارة الإلكترونية والحرارية.

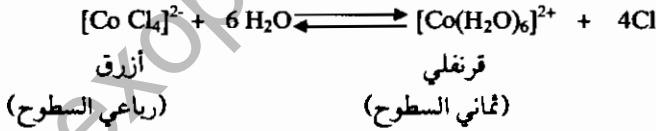
وتحتوى المحاليل المائية غالبا على المعقد الأيوني القرنفلي اللون $[Co(H_2O)_6]^{2+}$ الذي يتفاعل مع المرتبطات الثنائية المحتوية على نتروجين مثل إيثيلين ثنائي الأمين (en) وثنائي البيريدين (bipy) وفينانثرولين (phen) ويعطى معقدات ثمانية السطوح $[Co(L-L)_3]^{2+}$ وهي أكثر استقرارا بالنسبة للتأكسد من المعقد سداسي الأمين $[Co(NH_3)_6]^{2+}$. أما مرتبطة الأستيل أسيتون الثنائية (acac) فتعطي معقدا برتقالي اللون ذا شكل ثماني السطوح $[Co(acac)_2(H_2O)_2]$ الذي عندما تنزع منه جزيئات الماء يتحول إلى رباعي الجزيئية (tetrameric) ذي الصيغة الجزيئية $[Co(acac)_2]_4$ والذي يكون فيه كل أيون Co^{2+} في مركز ثماني السطوح كما في الشكل (٩، ١٣).



الشكل رقم (٩، ١٣). التركيب الترامر $[Co(acac)_2]_4$.

أما في معقدات الإيثيلين ثنائي الأمين رباعي حمض الخليك $[Co(EDTA)(H_2O)]^{2+}$ فإن أيون Co^{II} لا يكون سباعي التناسق بل سداسي التناسق، لأن إحدى ذرات الأكسجين في المرتبطة EDTA لا تشترك في الترابط بسبب بعد المسافة بينها وبين أيون الكوبلت والتي تقدر بحوالى 272 pm بيكومترا.

ويعتبر أيون الكوبلت الثنائي Co^{II} من أهم كاتيونات العناصر الانتقالية التي تعطى معقدات ذات شكل رباعي السطوح. فالمحاليل المائية تحتوى على الأيون $[Co(H_2O)_6]^{2+}$ مع نسبة صغيرة من الأيون رباعي السطوح $[Co(H_2O)_4]^{2+}$ ، فإذا تم إضافة حامض الخليك فإنه يسود في المحلول المعقد الأنيوني $[(MeCOO)_4Co]^{2-}$ رباعي السطوح. وكذلك تعطى الترابطات الأحادية مثل OH^- , SCN^- , I^- , Br^- , Cl^- مع الكوبلت الثنائي معقدات رباعية السطوح ذات الصيغة الجزئية $[Co X_4]^{2-}$. أما المعقد $[CoCl_2Py_2]$ فإنه يوجد في صورتين مختلفتين إحداهما معقد أزرق اللون (monomer) رباعي السطوح، والآخر معقد متبلر (polymer) تكون أيونات Co^{II} فيه سداسية التناسق، ويكون أيون Cl^- ثنائي الترابط أو كلوريدا جسريا. ويمكن التفريق بين المعقدات ثمانية السطوح والمعقدات رباعية السطوح بأن النوع الأول ذو لون بنفسجي أو قرنفلي، بينما يكون النوع الثاني أزرق اللون كما في الاتزان الكيميائي التالي:



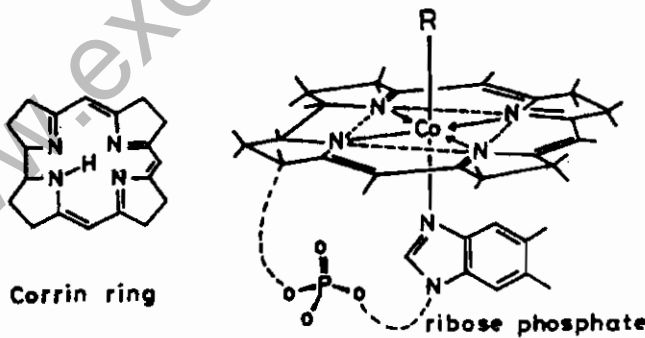
إلا أن التفريق بين النوعين بالألوان يعتبر طريقة بدائية مبسطة لا يمكن الاعتماد عليها كلية في كل الحالات، فيظهر المركب $CoCl_2$ مثلا باللون الأزرق مع أنه ثمانية السطوح. ولذا ينبغي التأكد والتحقق من التركيب الجزئي للمعقدات، وذلك بتحليل أطيايف الامتصاص الإلكتروني لها.

(٤، ٥، ٣، ٩) الكيمياء الحيوية للكوبلت

لوحظ في أواخر القرن الثامن عشر إصابة كثير من الأغنام والماشية بمرض الهزال، وذلك في دول كثيرة مثل بريطانيا ونيوزيلاندا وأستراليا. وقد ظن العلماء في بادئ الأمر أنها أعراض أنيميا ناشئة عن نقص الحديد في الجسم، ولذا قام البيطريون بمحاولة ناجحة وهي معالجة الحيوانات المريضة بأملح الحديد. وفي عام ١٩٣٠ تم اكتشاف السبب الحقيقي لنجاح التجربة وهو وجود نسبة صغيرة من الكوبلت كشوائب في أملاح الحديد إلا أن دور الكوبلت في العلاج لم يكن معروفا حتى ذلك الحين. وقد تبين الحقيقة بعد ذلك عندما تم استخلاص فيتامين ب_{١٢} من الكبد، وظهر تأثيره الناجح في حالات الأنيميا التي تصيب الماشية والأغنام.

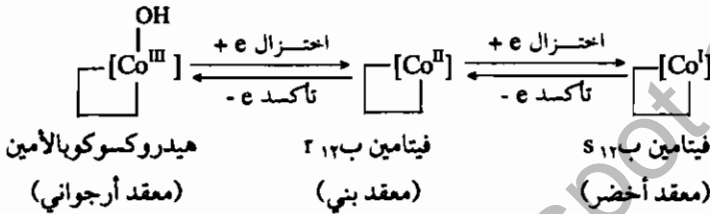
وقد أصبح الآن معروفا في مجال الكيمياء الحيوية أن فيتامين ب_{١٢} هو إنزيم مرافق coenzyme يدخل في تفاعلات حيوية كثيرة داخل الجسم تؤدي في النهاية إلى تكوين كرات الدم الحمراء.

إن هذا الإنزيم المرافق (فيتامين ب_{١٢}) ما هو إلا معقد كوبلت ثماني السطوح بني اللون ديامغناطيسي، يمكن تحييل تركيبه الجزئي، كما في الشكل رقم (٩، ١٤).



الشكل رقم (٩، ١٤). التركيب الجزئي لفيتامين ب_{١٢}.

يلاحظ في الشكل (٩، ١٤) أن غلاف تناسق الكوبلت يشبه إلى حد كبير الحديد في الهيموجلوبين. ففي كلا المعقدين يكون العنصر الانتقالي مرتبطاً بأربع ذرات نتروجين في مربع مستو بالإضافة إلى ذرة نتروجين خامسة في جزيء الإيميدازول. أما الفارق الجوهرى بينهما فهو ارتباط الحديد بجزيء O_2 في الهيموجلوبين وارتباط الكوبلت بذرة كربون (σ -bonded carbon) في فيتامين ب_{١٢}. أما بالنسبة لحالة تأكسد الكوبلت، فإن له ثلاث حالات تأكسد مختلفة ومتغيرة، يمكن تلخيصها كما يلي:



لكن ميكانيكية التفاعلات البيولوجية التي يدخل فيها فيتامين ب_{١٢}، وكذا طبيعة تفاعلات الأكسدة والاختزال لا تزال غير معروفة بدقة حتى الآن، ولا تزال تجرى الأبحاث العلمية للتوصل إليها. وكل ما أردنا الإشارة إليه في هذه الفقرة هو إبراز أهمية معقدات الكوبلت بوصفها عناصر انتقالية في مجال الكيمياء الحيوية.

(٩، ٤) الثلاثية الثالثة Pt, Pd, Ni The third triad

(٩، ٤، ١) وجود المعادن Pt, Pd, Ni في الطبيعة

يعتبر معدن النيكل العنصر الثاني والعشرين من حيث الوفرة في القشرة الأرضية (99 ppm). كما يعد المعدن السابع بالنسبة لوفرة العناصر الانتقالية. ويوجد معدن النيكل في خام جارنيرايت $(Ni, Mg)_6Si_4O_{10}(OH)_8$ وخام نيكل - فيراس - ليمونايت $(Fe, Ni)O(OH).nH_2O$ الموجود في كوبا، وكذلك خام بنتلاندايت $S_8(Fe, Ni)$ الذي يحتوى فقط على 1.5% Ni مع الحديد والنحاس والكوبلت وغيرها. ويوجد هذا الخام في كندا وروسيا وجنوب أفريقيا. أما معدنا البالاديوم Pd والبلاتين Pt فهما أكثر ندرة من النيكل وتقدر وفرتهما بحوالي 0.015 ppm للبالاديوم و0.010 ppm للبلاتين في

القشرة الأرضية. ويوجد هذان المعدنان مع معادن البلاتين، وكذلك في صورة كبريتيد أو زرنيخيد في خامات كبريتيد الحديد والنحاس والنيكل الموجودة في كندا وجنوب أفريقيا.

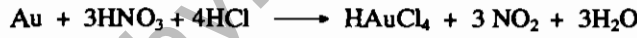
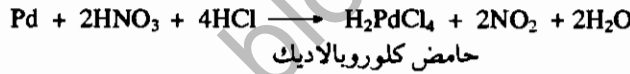
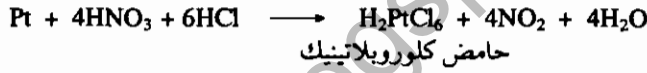
(٢، ٤، ٩) استخلاص المعادن Pt, Pd, Ni واستخداماتها

سنبداً باستعراض طريقة استخلاص معدن النيكل من خام الكبريتيد الذي يتم تركيزه في البداية بعملية الطفو، ثم الفصل المغناطيسي (من الشوائب غير المغناطيسية). ويتبع ذلك ما يسمى "الخام المركز" الذي يضاف إليه السليكا، ثم يتعرض لعملية التحميص والانصهار، بغرض خفض تركيز الكبريتيد والحديد فيه. حيث يتحول كبريتيد الحديد إلى أكسيد حديد ثم إلى سليكات حديد يتم التخلص منها على هيئة خبث. ثم يترك الخام ليبرد لعدة أيام حتى يتصلب هذا الخام المحتوي على كل من Cu_2S و Ni_3S_2 وبعد ذلك يتم تسخينه مع $NaHSO_4$ وفحم الكوك، فينتج مصهور الملح Na_2S الذي يذيب كبريتيد النحاس في الطبقة العليا بينما يظل مصهور كبريتيد النيكل طبقة سفلى سوداء اللون. وبعد تبريد الطبقتين يمكن فصل الطبقة السفلى وتحويل كبريتيد النيكل بالتحميص إلى أكسيد النيكل، الذي يمكن استخدامه كما هو في صناعة الصلب أو اختزاله بالكربون. وتستخدم طريقة التحليل الكهربائي في استخلاص Ni حيث يوضع أنود النيكل غير النقي في مواجهة كاثود من النيكل النقي، ويوضع بين القطبين محلول مائي والكتروليت من $NiCl_2$ و $NiSO_4$ ، ويحدث أثناء التحليل الكهربائي ذوبان للنيكل من الأنود ثم ترسبه على الكاثود بنسبة نقاء تصل إلى 99.9%.

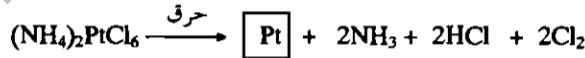
ويبلغ الإنتاج العالمي من معدن النيكل حوالي ٧٥٠ ألف طن سنوياً، يستخدم بعضها في إنتاج السبائك المعدنية، وصناعة "الصلب النيكلي" (nickel steel) الذي كان يستخدم طلاء للدروع لقوة صلابته. أما الفولاذ الصامد (stainless steel) فهو يحتوي على نسبة تصل إلى 8% Ni. وقد سبقت الإشارة إلى صلب أليكو (Alnico steel) المكون من Al-Ni-Co، والمستخدم في صناعة المغناطيس الدائم عند الحديث عن معدن

الكوبلت. ومن السبائك المشهورة أيضا فضة النيكل أو الفضة الألمانية (German silver) والتي يوحى اسمها إلى احتوائها على معدن الفضة، ولكنها في الواقع تتكون من $5-35\%Zn + 55-65\%Cu + 10-30\%Ni$ ، وتغطي هذه السبيكة بطبقة من الفضة بالطلاء الكهربى (electroplating)، وتستخدم في صناعة أدوات المائدة (tableware) مثل الملاعق وغيرها. أما معدن العملات الفضية فيتكون من نحاس (Cu) 80% ونيكل (Ni) 20%، وتتكون سبيكة النيكل كروم من 60%Ni و40%Cr.

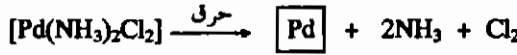
والآن نتقل إلى استخلاص كل من البالاديوم (Pd) والبلاتين (Pt) من الخامات المحتوية على معادن البلاتين. فبعد طحنها وتحميصها والفصل المغناطيسي لها يتم الحصول على "الخام المركز" الذي يعالج بالماء الملكي (HNO₃+HCl 1:3) الذي يذيب كلا من Au , Pt , Pd كما يلي :



فإذا ما أضيف محلول FeCl₂ يترسب الذهب ثم يتم فصله من المحلول، بينما يظل البلاتين ذائباً في صورة H₂PtCl₆ والبالاديوم في صورة H₂PdCl₄. وبعد ذلك يضاف محلول NH₄Cl فيترسب البلاتين في صورة (NH₄)₂PtCl₆، وبذلك يتم فصله عن البالاديوم الذائب. فإذا ما تم حرق هذا الراسب في بوتقة، فإنه يتحول إلى بلاتين كما يلي :



أما المحلول المحتوي على البالاديوم في صورة H₂PdCl₄ فيضاف إليه زيادة من محلول NH₄OH ثم حامض HCl فيترسب المعقد [Pd(NH₃)₂Cl₂] الذي يتم حرقه للحصول على معدن البالاديوم النقي كما يلي :



ويبلغ الإنتاج العالمي من معادن البلاتين حوالي ٢٠٠ طن سنويا، منها حوالي ٩٠ طنا من المعدن Pt، ونسبة أقل من المعدن Pd. وكلا المعدنين يستخدم عاملا حفازا في التفاعلات الكيميائية. فمثلاً يستخدم Pd في تفاعلات الهدرجة وتفاعلات نزع الهيدروجين من المركبات العضوية. أما معدن Pt فيستخدم عاملا حفازا في تفاعل أكسدة الأمونيا، لإنتاج حامض النتريك، وفي أكسدة الغازات العضوية الضارة المنبعثة من عادم السيارات، وكذلك في الصناعات الكيماوية، وصناعة الزجاج، وصناعة الأقطاب الكهربائية والتلغراف الكهربائي، والبواتق البلاتينية المستخدمة في التحليل الكيميائي، بالإضافة إلى إنتاج أنواع كثيرة من الحلي.

(٣، ٤، ٩) خصائص المعادن Ni و Pd و Pt

يوضح الجدول رقم (٩،٧) الخواص الفيزيائية المهمة للمعادن الثلاثة، وهي النيكل والبالاديوم والبلاتين، والتي تتميز بوجود نظائر كثيرة لها في الطبيعة. كما تتميز باللمعان المعدني واللون الفضي وكثافتها العالية وقابليتها للسحب والطرق. كما يمكن الحصول عليها على هيئة مسحوق ذي دقائق صغيرة، مما يجعلها عوامل حفازة نشيطة. فمثلا يتم الحصول على مسحوق البلاتين الأسود، بإضافة الكحول الإيثيلي إلى محلول PtCl_2 في وجود KOH ثم تسخين المزيج أو تدفئته.

الجدول رقم (٧، ٩). بعض خواص المعادن Ni و Pd و Pt.

الخاصية	Pt	Pd	Ni
العدد الذري	78	46	28
عدد النظائر	6	6	5
الوزن الذري	195.08	106.42	58.69
الترتيب الإلكتروني	$[\text{Xe}]4f^{14}5d^96s^1$	$[\text{Kr}]4d^{10}$	$[\text{Ar}]3d^84s^2$
السالية الكهربائية	2.2	2.2	1.8

تابع الجدول رقم (٧، ٩). بعض خواص المعادن Pt وPd وNi.

Ni	Pd	Pt	الخاصية
1.24	1.37	1.38	نصف قطر الذرة A°
0.48	0.61	0.62	نصف قطر الأيون M(IV)
0.69	0.86	0.80	نصف قطر الأيون M(II)
1455	1552	1769	درجة الانصهار $^\circ\text{م}$
17.2	17.6	19.7	حرارة الانصهار $\Delta H_{\text{fus}} / \text{KJ mol}^{-1}$
8.91	11.99	21.41	الكثافة g/cm^3
0.101	0.101	0.102	التوصيلية الكهربائية $10^6 \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$

(٤، ٤، ٩) النشاط الكيميائي للمعادن Ni وPd وPt Chemical Reactivity

تتميز هذه المعادن الثلاثة Ni وPd وPt، بقدرتها على مقاومة التآكل في الهواء الجوي (atmospheric corrosion)، عند درجات الحرارة العادية. وعند تسخين معدن النيكل في الهواء فإنه يفقد بريقه ولمعانه. وعندما يكون في صورة مسحوق ناعم، فإنه يتأكسد ويشتعل تلقائياً (pyrophoric)، عند تعرضه للهواء الجوي، ولذا ينبغي تداوله بحرص. كما يتفاعل النيكل الساخن مع بعض اللافلزات مثل B وSi وP وS والهالوجينات بالإضافة إلى قابليته للتأكسد في وجود بخار الماء. وكذلك ذوبانه في الأحماض المعدنية وخصوصاً HNO_3 المخفف. أما HNO_3 المركز فإنه يصيب النيكل بحالة خمول (passivity)، كما أنه لا يتأثر بالصودا الكاوية، ولذا يستخدم في صنع الأواني المستخدمة في إنتاج هيدروكسيد الصوديوم NaOH.

أما معدن البالاديوم فإنه يتأكسد بتأثير كل من O_2 و F_2 و Cl_2 عندما يكون ساخناً إلى درجة الاحمرار. كما يتميز بقابليته للذوبان ببطء في الأحماض المؤكسدة. أما معدن البلاتين فهو أكثر خمولا، وأقل تأثراً من البالاديوم بالأحماض، ما عدا الماء الملكي. وينصح بعدم تسخين مركبات تحتوي على B أو Si أو P أو As أو Bi أو Pb أو Sb في بوتقة من البلاتين تحت ظروف مختزلة، وذلك لأن هذه العناصر تتفاعل

مع البلاتين، مكونة نواتج ذات درجات انصهار منخفضة، مما يؤدي إلى تلف البوتقة.

ومن ناحية أخرى فإن المعادن الثلاثة Ni و Pd و Pt تتميز بقابليتها لامتناسص الهيدروجين (H_2)، وخصوصاً معدن البالاديوم. ويضم الجدول رقم (٩،٨) مركبات مختلفة لهذه المعادن الثلاثة، ويلاحظ أن أكبر عدد أكسدة هو +6، والذي يصل إليه عنصر البلاتين في المركب PtF_6 . أما المعدنان الآخران Ni و Pd، فأعلى عدد أكسدة يصلان إليه هو +4. كما يعتبر العدد +2 أكثر أعداد الأكسدة شيوعاً، بالنسبة لـ Ni و Pd. أما أهم أعداد أكسدة البلاتين فهي +2 و +4 في معظم مركباته التناسقية.

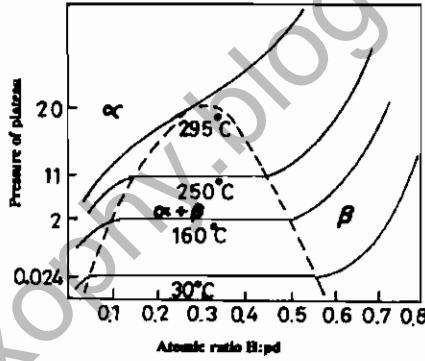
ويلاحظ أيضاً في الجدول رقم (٩،٨) أن أعداد تناسق المعادن الثلاثة Ni و Pd و Pt في المعقدات ليست كبيرة، فنادرًا ما تتعدى 6 كما يلاحظ أن للأيون Ni^{II} أعداد تناسق متعددة في معقدات ذات أشكال جزيئية مختلفة. وقد يتكون المعقد $[NiL_4]$ في المحاليل بشكليين مختلفين في حالة اتزان، وهما المربع المستوي ورباعي السطوح. أما الأيونان Pd^{II} و Pt^{II} فإن معقداتهما $[PdCl_4]^{2-}$ و $[PtCl_4]^{2-}$ تكون غالباً ذات شكل مربع مستو. وينبغي ملاحظة أنه في المحاليل المائية يوجد النيكل في صورة معقد أكوو $[Ni(H_2O)_6]^{2+}$ ، بينما يوجد البالاديوم في صورة معقد أكوو $[Pd(H_2O)_4]^{2+}$. أما أيون البلاتين فإنه لا يعطي معقدات أكوو في الوسط المائي.

(٩، ٤، ٥) مركبات المعادن Ni و Pd و Pt

سبقت الإشارة إلى خاصية هذه المعادن الثلاثة Ni و Pd و Pt، وقابليتها لامتناسص الهيدروجين الجزيئي (H_2). وتشير نتائج الدراسات التجريبية إلى عدم وجود دلائل قوية على إمكانية تكوين هيدريدات محددة مع كل من معدن النيكل والبلاتين على عكس البالاديوم، الذي يعطي هيدريدات محددة مع الهيدروجين.

Pd/H₂ System H₂/Pd نظام (٩, ٤, ٥, ١)

لقد جذب هذا الموضوع اهتمام العلماء منذ عام ١٨٦٦م، حين أعلن العالم جراهام أنه عند تبريد معدن البالاديوم الساخن، فإنه يكون قادراً على امتصاص كمية من غاز الهيدروجين تصل إلى 935 ضعف حجم المعدن نفسه. فإذا ما تم تسخينه مرة أخرى، فإن غاز الهيدروجين (H₂) يتصاعد وينفصل عن المعدن. ويمكن القول إنه كلما يتم امتصاص H₂ تتناقص توصيلية معدن البالاديوم، حتى يصبح نصف موصل (semiconductor) عندما يصير التركيب PdH_{0.5}، أي بنسبة 2:1 ويتميز معدن البالاديوم باحتفاظه بمرورته، مهما زادت كمية الهيدروجين الممتصة فيه. ففي البداية يتم امتصاص H₂ امتصاصاً كيميائياً (Chemisorption) على سطح المعدن، فإذا ما زاد ضغط الغاز فإن جزيئات H₂ تدخل إلى الشبكة الفلزية، حيث يتكون ما يسمى بهيدريد α وهيدريد β ، كما في الشكل رقم (٩, ١٥).



الشكل رقم (٩, ١٥). منحنيات التركيز والضغط في النظام H₂/Pd.

تضم المنطقة المظللة هيدريدات $\alpha + \beta$

أما طبيعة الترابط بين جزيئات H₂ وذرات المعدن Pd، فهي لا تزال غير معروفة بدقة، سوى أن جزيئات الهيدروجين لها قدرة كبيرة على الحركة والانتشار بسرعة داخل هذا المعدن. ولا يحدث ذلك مع الغازات الأخرى، ولذلك تستغل هذه الظاهرة في فصل غاز الهيدروجين من خليط من الغازات الأخرى. فإذا ما أردنا تجنب تكوين

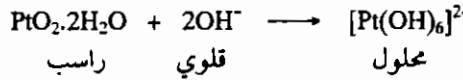
الهيدريد β ، فينبغي الاحتفاظ بدرجة حرارة النظام H_2/Pd فوق 300°C ، كما هو واضح في الشكل رقم (٩، ١٥).

(٢، ٥، ٤، ٩) الأكاسيد Oxides

تعطي عناصر هذه المجموعة نوعا واحدا من الأكاسيد، وهي NiO و PdO و PtO_2 . وعلى سبيل المثال يصعب الحصول على الأكسيد NiO بتسخين المعدن في جو من الأكسجين، حيث يكون تحول المعدن إلى أكسيد تحولاً غير كامل، ولذا يفضل تحضيره بتسخين الهيدروكسيد $Ni(OH)_2$ ، أو ملح الكربونات أو النترات، فيتكون NiO في صورة مسحوق أخضر، وهو بطبيعته قاعدي أي قابل للذوبان في الأحماض. أما تسخين معدن البالاديوم مع الأكسجين فينتج عنه الأكسيد PdO الأسود، الذي يتفكك عند درجة حرارة أعلى من 900°C ، كما يتميز بعدم قابليته للذوبان في الأحماض (ليست له طبيعة قاعدية). وعند إضافة محلول قلوي إلى الأيون Pd^{IV} في وسط مائي يتكون راسب أحمر قائم متغير التركيب سهل الاختزال (أي أنه عامل مؤكسد)، إذ أنه يفقد بعض ذرات الأكسجين في درجة حرارة الغرفة، وعند تسخينه إلى 200°C فإنه يتحول تماماً إلى الأكسيد PdO . أما أكسيد البلاتين فلا يمكن الحصول عليه في صورة مستقرة بإضافة قلوي إلى المحلول المائي المحتوي على الأيون Pt^{II} ، لأن الراسب الأسود $Pt(OH)_2$ يتأكسد بسرعة في الهواء الجوي، ويتحول إلى أكسيد مائي غير مستقر ذي صيغة جزئية غير محددة:



أما إذا أضيف محلول قلوي إلى محلول مائي من $PtCl_4$ فإن ثاني أكسيد البلاتين المائي الذي يتميز بأنه متردد بطبيعته يترسب، بمعنى أنه يذوب عند غليانه في زيادة من محلول قلوي مركز، معطياً معقد سداسي هيدروكسو كما يلي:



فإذا ما تم تسخين ثاني أكسيد البلاتين المتردد، فإنه يفقد جزيئات H_2O المرافقة له، ويتكون الأكسيد اللامائي PtO_2 الأسود الذي له ثبات حراري فقط حتى درجة حرارة 650°C ، بعدها يتفكك إلى عناصره.

Halides (٣, ٥, ٤, ٩)

يضم الجدول رقم (٩,٨) أهم هاليدات عناصر هذه المجموعة. ويلاحظ أن البلاتين هو المعدن الوحيد الذي يكون مركبات سادس فلوريد PtF_6 ، وخامس فلوريد $(PtF_5)_4$ ، ويمكن الحصول على كل منهما بتسخين المعدن Pt مع غاز F_2 . ويتميز المركب الأول بأنه مادة صلبة قابلة للتطاير، وقليلة الاستقرار، وسهلة الاختزال (عامل مؤكسد قوي). أما خامس فلوريد البلاتين، فإن له تركيباً جزيئياً متبلمراً وهو $(PtF_5)_4$ ، ويتميز بالنشاط الكيميائي. وعند تفككه يعطي كلا من رابع الفلوريد وسادس الفلوريد كما يلي :



الجدول رقم (٩, ٨). هاليدات Ni و Pd و Pt.

Oxid. no	Fluorides	Chlorides	Bromides	Iodides
+6	Pt F ₆ dark red	—	—	—
+5	Pt F ₅ deep red	—	—	—
+4	Pd F ₄ brick red Pt F ₄ yellow brown	Pt Cl ₄ red brown	Pt Br ₄ brown black	Pt I ₄ brown black
+3		Pt Cl ₃ green black	Pt Br ₃ green black	Pt I ₃ black
+2	Ni F ₂ yellow Pd F ₂ pale violet	Ni Cl ₂ yellow α-Pd Cl ₂ dark red α-Pt Cl ₂ olive green	Ni Br ₂ yellow Pd Br ₂ red black Pt Br ₂ brown	Ni I ₂ black Pd I ₂ black Pt I ₂ black

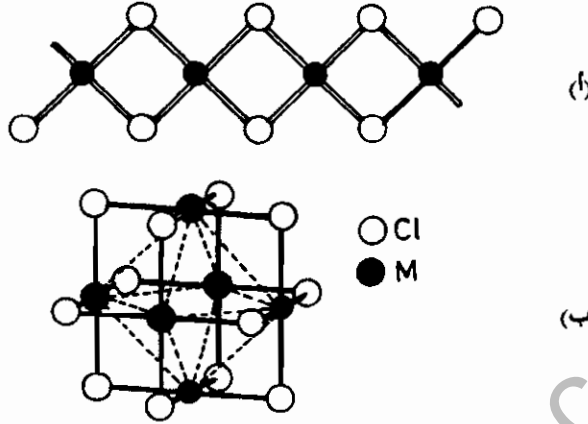
ويتميز البلاتين بقابليته لتكوين رابع هاليد مع كل الهالوجينات. ويتم تحضير

PtF_6 بتفاعل BrF_3 مع $PtCl_2$ عند درجة ٢٠٠م. ويتميز رابع الفلوريد الناتج بأنه يتمياً

بعنف في الماء. أما معدن البالاديوم، فلا يعطي رابع هاليد إلا مع الفلوريد فقط، ويكون المركب PdF_4 ذا لون أحمر، كما في الجدول رقم (٩،٨).

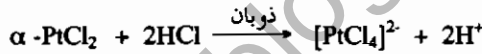
أما مركبات ثالث الهاليد $PtCl_3$ و $PtBr_3$ و PtI_3 فهي جميعاً مواد ديامغناطيسية. وقد بينت الدراسات التجريبية أن كلا من هذه الهاليدات يحتوي على Pt^{II} و Pt^{IV} ، وهذا يفسر سبب الخاصية الديامغناطيسية لهذه المواد. أما مركبات ثاني الهاليد NiX_2 فهي معروفة، كما في الجدول رقم (٩،٨). ويمكن تحضيرها بالتفاعل المباشر بين معدن النيكل والهالوجين. وتتميز المركبات الناتجة بقابليتها للذوبان في الماء معطية المعقد الكاتيوني $[Ni(H_2O)_6]^{2+}$ ، الذي يمكن تبلره والحصول عليه في الحالة الصلبة. كما يمكن تحضير محاليل NiX_2 بطريقة أخرى، وهي إذابة $Ni(OH)_2$ في حامض هيدروهاليك HX المناسب. أما ثاني الفلوريد NiF_2 فيمكن تحضيره بتفاعل الملح $NiCl_2$ مع غاز F_2 عند درجة $350^\circ C$ ويكون مركب الفلوريد الناتج شحيح الذوبان في الماء، ويتبلر في صورة $NiF_2 \cdot 3H_2O$.

يمكن الحصول على فلوريد البالاديوم PdF_2 البارامغناطيسي بالغليان راد (reflux) للمعقد $Pd^{II}[Pd^{IV}F_6]$ مع SeF_4 . وتعزى الخاصية البارامغناطيسية للأيون Pd^{II} إلى الترتيب الإلكتروني $(e_g)^2 (t_{2g})^6$. أما ثاني الكلوريد $PdCl_2$ ، فيمكن تحضيره بتفاعل المعدن مع غاز Cl_2 . وتوجد هذه المركبات في صورتين هما ألفا α وبيتا β . أما α - $PdCl_2$ فهو مادة حمراء ذات تركيب جزئي متبلر (الشكل رقم ١٦، ٩)، حيث يحيط بكل أيون Pd^{II} أربع مرتبطات Cl في شكل مربع مستو. ويعتبر α - $PdCl_2$ مادة متميعة، ويعد محلولها المائي نقطة البداية في دراسة كيمياء التناسق للأيون Pd^{II} . أما β - $PdCl_2$ فله شكل جزئي متبلر Pd_6Cl_{12} إذ يحاط كل أيون Pd^{II} بأربع مرتبطات في شكل مربع مستو (الشكل رقم ١٦، ٩ب).

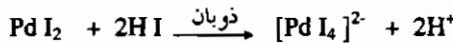
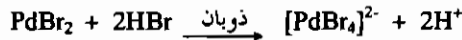


الشكل رقم (٩، ١٦). التركيب الجزيئي لكل من: (أ) α -PdCl₂ (ب) β -PdCl₂ و β -PtCl₂.

أما α -PtCl₂ الأخضر، فإنه لا يذوب في الماء، بل يذوب في HCl معطياً المعقد الأنيوني [PtCl₄]²⁻ كما يلي:



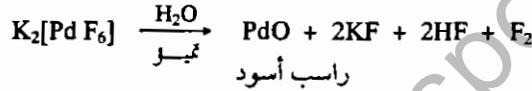
أما β -PtCl₂ فله الشكل الجزيئي للمركب β -PdCl₂ نفسه. وكما هو موضح بالجدول (٩، ٨) فإن للبالاديوم هاليدات أخرى، وهي PdBr₂ الأحمر و PdI₂ الأسود. ويمكن تحضير الأول بتفاعل المعدن مع Br₂ وتحضير الثاني بإضافة محلول يوديد I إلى محلول PdCl₂ المائي. ويتميز هذان المركبان بعدم قابليتهما للذوبان في الماء، ولكن يذوبان في حمض هيدروهاليك HX كما يلي:



المعقدات (٩، ٤، ٥، ٤) Complexes

(أ) معقدات العناصر ذات عدد التأكسد IV (d⁶): يأخذ هذا النوع من المعقدات شكل ثماني السطوح، ويتميز بالخاصية الدايمغناطيسية إذ يمتلك أيون العنصر الانتقالي

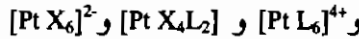
الترتيب الإلكتروني⁶(t_{2g}). لكن معقدات Ni^{IV} و Pd^{IV} أقل استقرارا من معقدات Pt^{IV}. فعلى سبيل المثال يعتبر المعقد K₂[NiF₆] عاملا مؤكسدا قويا، فيؤكسد الماء ويتصاعد غاز O₂. أما معقدات النوع [Ni^{IV}L](ClO₄)₂ (حيث H₂L = أوكزيم سداسي الارتباط)، فهي مستقرة فقط عندما تكون تحت ضغط منخفض، أو في جو مفرغ (vacuum). أما إذا تعرضت للهواء الرطب، فإنها سرعان ما تختزل. ومن أشهر معقدات الأيون Pd^{IV} سداسي كلورو البالاديت [PdCl₆]²⁻ الذي يتكون عند ذوبان المعدن في الماء الملحي. لكن الأيون Pd^{IV} يميل دائما إلى الاختزال إلى Pd^{II}، ولذلك يتمياً المعقد [PdF₆]²⁻ في المحلول المائي، ويتكون الأكسيد المائي PdO.xH₂O، كما يلي:



أما معقد سداسي كلورو البالاديت [PdCl₆]²⁻، ومعقد سداسي بروموالبالاديت [PdBr₆]²⁻ فكل منهما يختزل في المحلول المائي، ويتحول إلى معقد رباعي هالو البالاديت [PdX₄]²⁻ مع تصاعد غاز الهالوجين X₂ كما يلي:

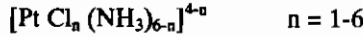


ومن ناحية أخرى، فإن معقدات Pt^{IV} تتميز بالثبات الديناميكي الحراري (thermodynamically stable)، والخمول الحركي (kinetic inertness). ويمكن كتابة صيغتها الجزيئية كما يلي:



حيث F = X أو Cl أو Br أو I أو CN أو SCN أو NH₃ = L أو مركب أميني. ويعتبر المركب التناسقي K₂[PtCl₆] من أشهر مركبات البلاتين Pt^{IV} الذي يمكن الحصول عليه تجارياً. كما يعتبر حامض كلوروبلاتينيك H₂[PtCl₆] (الذي يتكون من ذوبان المعدن في الماء الملحي) هو نقطة البداية في كيمياء البلاتين Pt^{IV} الرباعي التكافؤ.

أما الطريق إلى كيمياء البلاتين Pt^{II} الثنائي التكافؤ فيبدأ بترسيب المركب $K_2[PtCl_6]$ ثم اختزاله بالهيدرازين إلى المركب $K_2[PtCl_4]$ الذي يحتوي على الأيون Pt^{II} . أما معقدات كلوروأمين بلاتين IV ذات الصيغة الجزيئية :

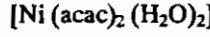


فقد حظيت باهتمام كثير من الباحثين في مجال كيمياء التناسق. وقد استخدمها العالم فرنر (Werner) في دراساته للتوصل إلى طبيعة الروابط التناسقية، وأشكال ثماني السطوح حول الأيون Pt^{IV} . ومن ناحية أخرى فإن هذا الأيون Pt^{IV} يميل إلى الارتباط بالمرتبطة المحتوية على ذرات مانحة مثل OH^- والأستيل أسيتون (acac). أما المرتبطة المحتوية على ذرات S أو Se أو P أو As، فإنها تميل إلى منح الأيون Pt^{IV} إلكترونات، واختزاله إلى الأيون Pt^{II} . ويمكن التنبؤ بهذا من خلال ملاحظة قيم السالبة الكهربية لهذه العناصر ومقارنتها، حيث إنها أقل من النتروجين والأكسجين، وبالتالي فهي أكثر قدرة على منح إلكترونات، واختزال الأيون Pt^{IV} .

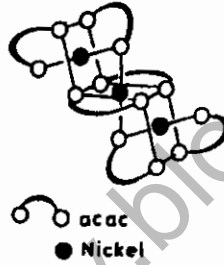
(ب) معقدات العناصر ذات عدد الأكسدة II (d^8): يعتبر رقم الأكسدة II أهم أرقام أكسدة هذه المجموعة من العناصر الانتقالية. وقد حظيت معقدات Ni^{II} و Pd^{II} و Pt^{II} باهتمام كبير في مجال الكيمياء الفراغية والكيمياء الحركية وميكانيكية التفاعلات. ولذلك سوف نستعرض معقدات كل عنصر على حدة.

١ - معقدات Ni^{II} : إن ثبات مركبات Ni^{II} وعدم ثبات أعداد الأكسدة الأخرى يدل على عدم إمكانية دخول الأيون Ni^{II} في تفاعلات أكسدة واختزال. أما أملاح النيكل في الوسط المائي فتحتوي جميعها على المعقد الكاتيوني الأخضر $[Ni(H_2O)_6]^{2+}$ الذي يبقى في المحلول إذا لم توجد معه مرتبطة قوية تحل محل جزيئات H_2O . أما عدد تناسق الأيون Ni^{II} فنادرا ما يتعدى 6. وتأخذ معقداته شكل ثماني السطوح (إذا كان عدد التناسق 6) أو شكل المربع المستوي (إذا كان عدد التناسق 4). وتتكون المعقدات الثمانية السطوح من إحلال ست مرتبطة مثل NH_3 , en , $Phen$, NCS^- , NO_2^- وثنائي ميثيل أكسيد الكبريت $(Me_2S=O)$ DMSO. ويتفاعل الأيون Ni^{II} كذلك مع الأستيل

أستيون مكونا معقدا ثماني السطوح محتويا على جزيئي H_2O ، وجزيئي (acac). ويمكن كتابة صيغته الجزيئية كما يلي:



وعند محاولة نزع جزيئات الماء من هذا المعقد تحدث عملية بلمرة ينتج عنها تكوين مركب ثلاثي الجزيئية $[Ni(acac)_3]$ ، يمكن ملاحظة تركيبه الجزيئي في شكل (٩، ١٧) حيث ترتبط بعض ذرات الأكسجين بذرتي Ni^{II} ، ومن ثم تسمى مثل هذه الذرة "الذرة الجسرية" وبناء على ذلك يحاط كل أيون Ni^{II} بست ذرات مانحة في شكل ثماني السطوح.



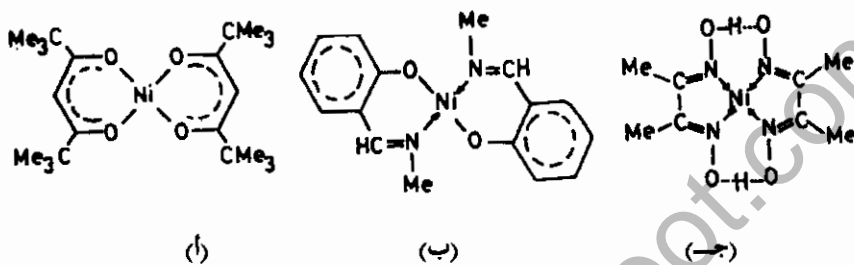
الشكل رقم (٩، ١٧). الشكل المتبلر للمعقد $[Ni(acac)_3]$.

يقدر العزم المغناطيسي المقاس لهذا المعقد بحوالي 3.2 BM، وهو يناظر وجود إلكترونين منفردين، أي أن عدد الكم المغزلي $S = 1$ طبقا للمعادلة التالية:

$$\mu = 2 \sqrt{S(S+1)}$$

ويظل هذا العزم المغناطيسي كما هو عند تبريد المعقد حتى درجة $-193^\circ C$ ، فإذا ما استمر التبريد أكثر من ذلك، فإن العزم المغناطيسي يزداد حتى يصل إلى 4.1 BM عند درجة $-268.7^\circ C$. وتعزى هذه الزيادة إلى الخاصية الفرومغناطيسية الناشئة عن الازدواج الفرومغناطيسي للإلكترونات $(t_{2g})^6$ في أيونات Ni^{II} في الجزيئات $[Ni(acac)_3]$ المتجاورة في المادة الصلبة. أما إذا تم استبدال المجموعة CH_3 في الأستيل أسيتون

بمجموعة أخرى مثل CMe_3 (أيزوبوتائل)، فإن ذلك يمنع حدوث بلعمة معقد النيكل الناتج الذي يظل في صورة أحادية $[\text{Ni}(\text{Me}_3\text{C-CO-CH}_2\text{-CO-CMe}_3)_2]$ ، كما في شكل (١٨، ١٩).

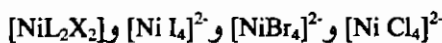


الشكل رقم (١٨، ٩). معقدات ذات شكل مربع مسطح.

(أ) $[\text{Ni}(\text{Me}_2\text{-acac})_2]$ ، (ب) $[\text{Ni}(\text{Me-Salicyl})_2]$ ، (ج) $[\text{Ni}(\text{DMGH})_2]$

إن كثيرا من معقدات النيكل Ni^{II} تأخذ شكل المربع المستوي، ومنها معقد رباعي سيانو نيكليت $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ الأصفر، والمعقد $[\text{Ni}(\text{N-Me salicylaldimine})_2]$ الأحمر، شكل رقم (١٨، ٩ب)، ومعقد ثنائي ميثيل جلايوكسيم $[\text{Ni}(\text{Dimethylglyoxime})_2]$ ، شكل رقم (١٨، ٩ج)، الذي يتكون في صورة راسب أحمر يستخدم في التحليل الوزني لأيون النيكل (Ni^{II}).

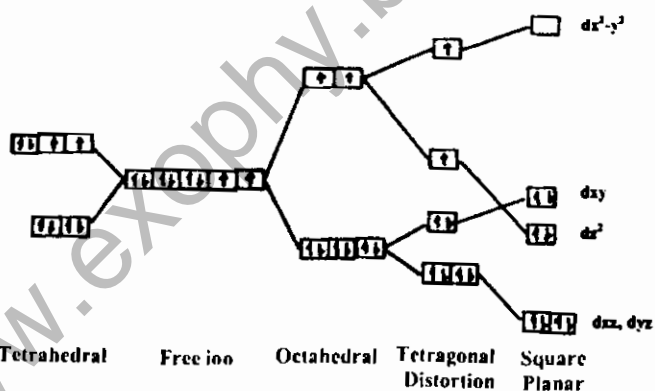
ويعطي أيون Ni^{II} بعض معقدات ذات شكل رباعي السطوح، لكنها أقل شيوعا من المعقدات ذات شكل المربع المستوي. ومن أمثلة هذا النوع معقدات رباعي هالونيكلت II مثل :



حيث $\text{X} =$ أيون هاليد و $\text{PR}_3 = \text{L}$ أو AsR_3 أو OPR_3 أو OAsR_3 . ومن ناحية أخرى، فإن معقدات النيكل ذات شكل رباعي السطوح تتميز بدرجات اللون الأخضر إلى الأزرق، بينما تأخذ المعقدات ذات شكل المربع المستوي درجات اللون الأحمر إلى

الأصفر، مما يدل على اختلاف أشكالها الجزيئية. لكن الاعتماد على اللون لا يكفي للتفريق بين أنواع معقدات النيكل وتمييزها، ويمكن الرجوع إلى الخواص المغناطيسية. فقد وجد من القياسات العملية للعزم المغناطيسي أن معقدات Ni^{II} ذات شكل ثماني السطوح، وشكل رباعي السطوح تكون بارامغناطيسية، بينما تكون معقدات المربع المستوي ديامغناطيسية. ويمكن تفسير ذلك بالرجوع إلى نظرية المجال البلوري، فيكون التوزيع الإلكتروني هو $(e_g)^2(t_{2g})^6$ في معقدات ثماني السطوح، و $(e)^4(t_2)^4$ في معقدات رباعي السطوح. وكلا النوعين يحتوي على إلكترونين منفردين، على عكس معقدات المربع المستوي التي يكون فيها التوزيع الإلكتروني $(d_{xy})^2(d_{z^2})^2(d_{xz})^2(d_{yz})^2$. (انظر الشكل رقم ٣، ٢٦)، ولذلك يكون هذا النوع من المعقدات ديامغناطيسيا.

والآن نحاول الإجابة عن السؤال المطروح، وهو لماذا تكون معظم معقدات Ni^{II} ذات شكل مربع مستو مستقر مع أن الترتيب الإلكتروني المتماثل $(e_g)^2(t_{2g})^6$ لا يتعرض لتأثيرات يان-تيلر. ومن ثم كان من المتوقع أن تأخذ المعقدات شكل ثماني السطوح المنتظم، بدلا من المربع المستوي؟.

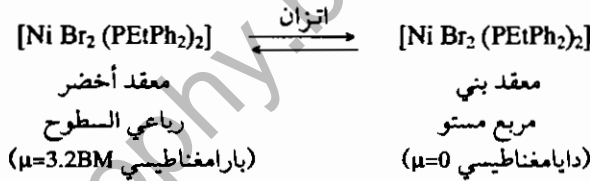


الشكل رقم (٩، ١٩). انقسام مدارات d في الأيون $Ni^{II}(d^8)$ في معقدات رباعي السطوح وثمانى السطوح والمربع المستوي.

وللإجابة عن هذا السؤال ينبغي الرجوع إلى الشكل رقم (٩، ١٩)، الذي يوضح أن الإلكترونات الثمانية في معقدات المربع المستوي تشغل أربعة مدارات

منخفضة الطاقة ، ويبقى المدار dx^2-y^2 خاليا. وبذلك تكون المعقدات ذات شكل المربع المستوي أكثر استقرارا من شكل رباعي السطوح ، وشكل ثماني السطوح ، خصوصا عندما تكون المرتبطات قوية ، ويكون انفصام المدارات Δ كبيرا. كأن يرتبط الأيون Ni^{II} مثلا بأيونات CN^- ، وبذلك يكون المعقد $[Ni(CN)_4]^{2-}$ ذا شكل مربع مستو ، وليس رباعي السطوح ، ولا ثماني السطوح $[Ni(CN)_6]^{4-}$.

إن التنبؤ بأشكال معقدات النيكل الثنائي أمر ليس سهلا ، لأن العوامل التي تحدد الشكل الجزيئي لهذه المعقدات -مثل الإعاقفة الفراغية والتوزيعات الإلكترونية- قد تتضاد بعضها مع بعض. فالمعقدات $[Ni(PR_3)_2X_2]$ تكون دايامغناطيسية ، وذات شكل مربع مستو عندما $R=X$ ، ويمكن أن تكون بارامغناطيسية ذات شكل رباعي السطوح عندما $R=Ar$ و $Cl=X$. فإذا كانت المجموعات R بعضها ألكايل وبعضها الآخر أرايل فإنه يحدث توازن في المحلول لإمكانية التشكل التوافقي (conformational isomerism). فتكون بعض جزيئات المعقد بارامغناطيسية ذات شكل رباعي السطوح ، وبعضها الآخر دايامغناطيسية ذات شكل مربع مستو في حالة اتزان كما يلي :



فإذا ما تم الحصول على هذا المعقد في الحالة الصلبة ، وقمنا بقياس العزم المغناطيسي له ، فإننا نحصل على قيمة لـ μ وسط بين الصفر وبين $3.2BM$ ، لأن المادة التي نقوم بقياس عزمها المغناطيسي ما هي إلا خليط من نوعين (2 isomers) من الجزيئات مختلفة في الشكل والخواص المغناطيسية. ومن ثم تعتبر معقدات النيكل Ni^{II} ذات سلوك شاذ (anomalous) يمكن تلخيصه في ثلاثة أنواع من الاتزانات الكيميائية كما يلي :

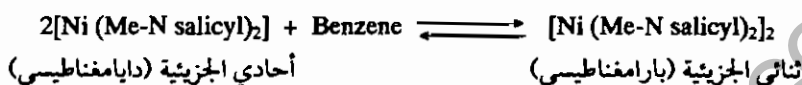
(أ) اتزان مربع مستو - رباعي السطوح :



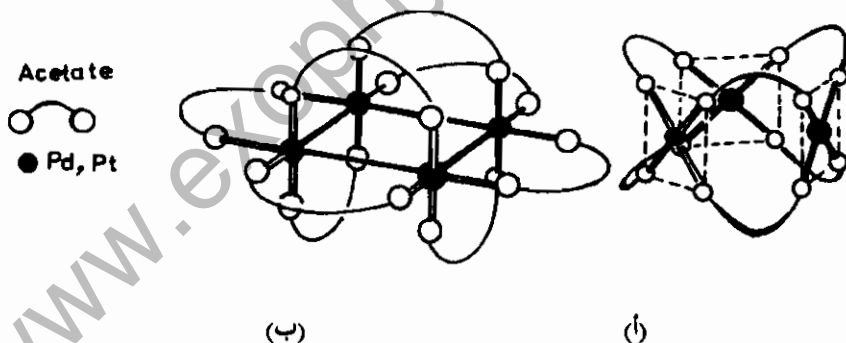
(ب) اتزان مربع مستو - ثماني السطوح :



(ج) اتزان مونومار - دايماير :



٢ - معقدات Pd^{II} , Pt^{II} : تتميز هذه المعقدات بأن لها شكل مربع مستويا، وخاصة دايامغناطيسية. كما يعطي كل من Pd^{II} , Pt^{II} معقدات قليلة مع المرتبطات المحتوية على ذرات أكسجين مانحة للإلكترونات مثل $[\text{Pd}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ ، ومركبات الخلات المتبلورة $[\text{Pd}(\text{OOCMe})_2]_3$ و $[\text{Pt}(\text{OOCMe})_2]_4$ ، والتي يمكن ملاحظة أشكالها الجزيئية في شكل (٩،٢٠).

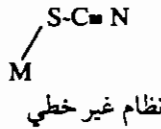


الشكل رقم (٩، ٢٠). التركيب الجزيئي لخلات البلاتين والبلاديوم المتبلورة.

(أ) $[\text{Pd}(\text{OOCMe})_2]_3$ حيث يكون Pd^{II} في مركز مربع مستو.

(ب) $[\text{Pt}(\text{OOCMe})_2]_4$ حيث يكون Pt^{II} في مركز ثماني السطوح.

كما يعطي كل من Pd و Pt معقدات ذات شكل مربع مستو مثل $[PdX_4]^{2-}$ ،
 و $[PtX_4]^{2-}$ مع الأنيونات $X = Cl$ و Br و I و SCN و CN . ويمكن فصل هذه المعقدات في
 الحالة الصلبة في صورة معقدات ثنائية النواة مثل $[M_2 Br_6]^{2-}$ و $[M_2 I_6]^{2-}$ ، والتي يكون
 فيها أيون الهاليد جسريا وأيون Pd^{II} و Pt^{II} في مركز مربع مستو. أما في حالة المعقدات
 $[Pd(SCN)_4]^{2-}$ و $[Pt(SCN)_4]^{2-}$ ، فإن أيون المعدن يكون مرتبطا بذرة الكبريت S المكتسبة
 للإلكترونات باي (π -acceptor) ، كما يلي :

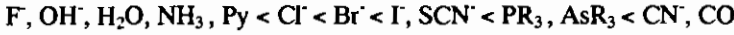


أما في المعقدات $[M(PR_3)_2(SCN)_2]$ و $[M(AsR_3)_2(SCN)_2]$ المحتوية على مرتبطات
 قوية في سحب إلكترونات π ، فإن الأيون M^{2+} يفتقر للكثافة الإلكترونية ، ولذلك
 يرتبط مع أيون الثيوسيانات من الجهة الأخرى أي بذرة النتروجين N بسبب الإعاقه
 الفراغية للمرتبطات PR_3 أو AsR_3 في جزيء المعقد كما يلي :

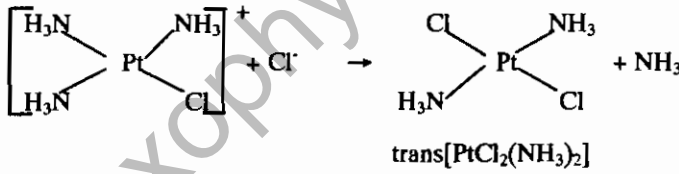
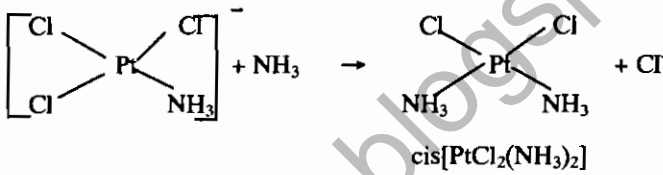


وقد كانت معقدات الأمونيا مع الأيون Pd^{II} و Pt^{II} أولى المعقدات التي عرفت
 قديما للبالاديوم والبلاتين. فقد قام العالم ماجنوس (G. Magnus, 1828) بتحضير أول
 معقد أمونيا مع البلاتين بإضافة NH_3 إلى محلول مائي من $PtCl_2$ ، ليتكون المعقد
 $[Pt(NH_3)_4]Cl_2$ والمعقد الأخضر $[PtCl_4][Pt(NH_3)_4]$ الذي يسمى "ملح ماجنوس". وكان
 الأمر غريبا في البداية ، إذ كيف يكون الملح الأخضر مكونا من كاتيون $Pt(NH_3)_4^{2+}$
 عديم اللون وأنيون $PtCl_4^{2-}$ أحمر اللون. والواقع أن التركيب البلوري لهذا الملح يتكون
 من كاتيونات وأنيونات متراسة ، وكلها ذات شكل مربع مستو. وتكون المسافة بين
 أيونات البلاتين Pt-Pt حوالي 325 pm فقط فيؤثر بعضها في بعض ، وينتقل الامتصاص
 الإلكتروني d-d من منطقة الضوء الأخضر عند 500 nm (حيث يكون الأنيون $PtCl_4^{2-}$
 أحمر) إلى منطقة الضوء الأحمر عند 650 nm (حيث يكون ملح ماجنوس أخضر).

وقد لوحظ أنه عند استبدال إحدى المرتبطات NH_3 في المعقد $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_3\text{X}]^+$ بمرتبطه أخرى X فإن المرتبطة الجديدة تختار موضعاً محددًا يعتمد على طبيعة المرتبطة ترانس (trans) بالنسبة لهذا الموضع المختار وتسمى هذه الظاهرة "الظاهرة ترانس". وقد أمكن ترتيب المرتبطات ترتيباً تصاعدياً كما يلي:



حسب قدرتها على جعل المرتبطة الجديدة X تدخل في موضع ترانس بالنسبة لها. فإذا ما قارنا المرتبطتين NH_3, Cl^- فإننا نجد من الترتيب السابق أن Cl^- أكثر قدرة على جعل المرتبطة الجديدة تشغل موضع ترانس بالنسبة لها طبقاً "للتأثير ترانس" الذي كان ولا يزال له دور مهم في تحضير المركبات التناسقية. ولناخذ بعين الاعتبار التفاعلين التاليين:



فإضافة جزئين من NH_3 إلى المعقد $[\text{PtCl}_4]^{2-}$ وإضافة أيونين Cl^- إلى المعقد $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ لا يعطي الناتج نفسه من ناحية التركيب الفراغي. إذ ينتج من التفاعل الأول أيزومار سيس، وينتج من التفاعل الثاني أيزومار ترانس والسبب هو "التأثير ترانس".

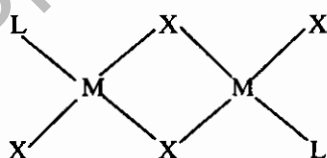
وقد تزايد الاهتمام بمعقدات البلاتين أكثر وأكثر، عندما اكتشف العالم روزنبرج (Rosenberg, 1969) قدرة المعقد سيس $[\text{PtCl}_2(\text{NH}_3)_2]$ على وقف نمو الأورام الخبيثة. كما أوضحت الدراسات بعد ذلك فاعلية المعقد $[\text{PtCl}_2(\text{en})]$ في علاج

بعض أنواع السرطان، ولذلك تسمى مثل هذه المعقدات "معقدات مضادة للأورام" (anti-tumour). ومن الغريب أن الأيزومارات ترانس للمعقدات نفسها ليست لها فاعلية ضد الأورام، على عكس الأيزومارات سيس. لكن ميكانيكية التفاعل الذي يتم به وقف نمو خلايا الأورام وانقسامها غير معروفة حتى الآن. ويعتقد أن بعض جزيئات DNA الموجودة في خلايا الجسم تشترك بذرات مانحة في تفاعلات تكوين معقدات يترتب عليها منع انقسام خلايا الأورام.

ويعطي أيون البلاتين Pt^{II} معقدات مستقرة أيضا مع المرتبطات المحتوية على ذرات فوسفور مانحة (مثل الفوسفين PR_3) أو ذرات زرنيخ مانحة (مثل الأرسين AsR_3)، ويمكن كتابة صيغتها الجزيئية كما يلي:



وقد دلت قياسات عزم ذي القطبين " μ " لمعقدات Pd^{II} أنها جميعا من النوع ترانس، حيث $\mu = 0$. أما معقدات البلاتين فبعضها يأخذ الشكل سيس، وبعضها يأخذ الشكل ترانس. وإذا ما تم غليان الفوسفين أو الأرسين في الكحول مع محلول PdX_2 أو PtX_2 فإنه تتكون معقدات ثنائية (دائما) ذات الصيغة $[MLX_2]_2$ ، وعزم ذي القطبين المقاس لها يساوي صفرا، مما يدل على أنها ذات شكل ترانس متماثل كما يلي:



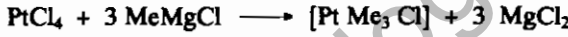
(٩, ٤, ٥, ٥) المركبات العضوية المعدنية Organometallic compounds

يعتبر المركب $[Pt(C_2H_5)_2Cl_2]_2$ هو أول مركب عضوي معدني تم اكتشافه، ويحتوي على هيدروكربون غير مشبع مرتبط بذرة معدن. وقد تم اكتشافه بواسطة العالم الدنماركي زايس (Zeise) عام ١٨٢٧م، ثم قام بعد ذلك بتحضير الملح

مركب كربونيل، فقد تم تحضيره عام ١٨٨٨ م بواسطة العالم موند (Mond). أما ميشيل البلاتين فقد قام بتحضيره العالم بوب (Pope) عام ١٩٠٧ م ضمن مركبات الألكايل للسلسلة الانتقالية الأولى. وفيما يلي عرض سريع لأهم المركبات العضوية المعدنية لمجموعة ثلاثي النيكل:

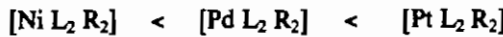
(أ) المركبات ذات الروابط سيجما: يمكن تقسيم هذه المركبات إلى نوعين هما مركبات بلاتين Pt^{IV} ، والتي عرفت منذ بداية هذا القرن، وتضم المجموعة $\{PtMe_3\}$ المستقرة، ومركبات M^{II} ، والتي تضم المعقد $[ML_2R_2]$ حيث المرتبطة $L =$ الفوسفين والمرتبطة $R =$ ألكايل أو أريل. ففي النوع الأول يكون الأيون Pt^{IV} في مركز شكل ثماني السطوح. فكيف يحدث ذلك؟

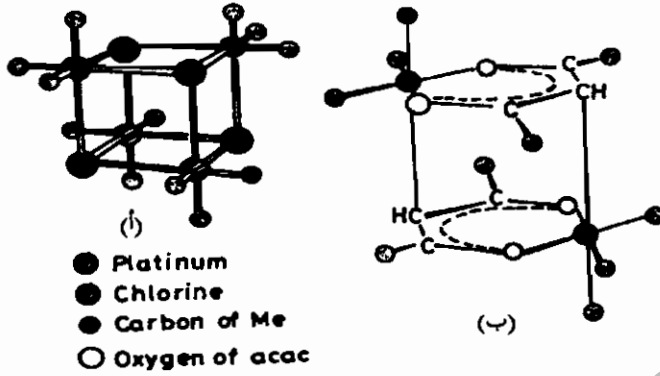
في الحقيقة يتم تحضير كلوريد البلاتين ثلاثي الميثيل طبقا للمعادلة التالية:



فعند معالجة كلوريد البلاتين بكاشف جرينيارد ($MeMgCl$) الذائب في البنزين يتكون المركب $[PtMe_3Cl]$ ويتبلر في صورة رباعية، $[Pt Me_3Cl]$ ، يمكن ملاحظته في شكل (٢١، ١٩) حيث توجد ذرات Pt الأربع في أركان شكل مكعب، وتكون كل ذرة من Cl جسرية ثلاثية (triple bridging). أما في المركب $[PtMe_3(acac)]_2$ الدائم فتكون المرتبطة (acac) متصلة بالبلاتين من خلال ذرتي الأكسجين والكربون، كما في شكل (٢١، ٩).

أما مركبات الفوسفين (النوع الثاني) ذات الصيغة الجزئية $[ML_2R_2]$ ، فيمكن الحصول عليها مع الأيونات الثنائية Ni^{II} و Pd^{II} و Pt^{II} للمعادن الثلاثة. كما يمكن ترتيب هذه المركبات حسب استقرارها كما يلي:





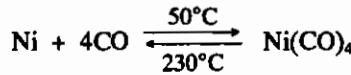
الشكل رقم (٢١، ٩). الشكل الجزيئي لمركبات Pt^{IV} .

(أ) الترامار $[PtMe_3Cl]$. مركب رباعي الجزيئية.

(ب) الدايمار $[PtMe_3(acac)]_2$. مركب ثنائي الجزيئية.

أي أنه في مركبات البلاتين Pt^{II} تكون الرابطة سيجما $R-Pt$ من أقوى الروابط لا بالنسبة للبالاديوم والنيكل فقط، بل بالنسبة لسائر العناصر الانتقالية التي ترتبط بروابط سيجما.

(ب) مركبات الكربونيل : إذا أخذنا بعين الاعتبار قاعدة الثمانية عشر إلكتروننا (18 e-rule)، فإننا نتوقع أن يؤدي التوزيع الإلكتروني $d^8 s^2$ للعناصر Ni و Pd و Pt إلى تكوين مركبات كربونيل ذات الصيغة الجزيئية $[M(CO)_4]$. وقد تم اكتشاف المركب $[Ni(CO)_4]$ عام ١٨٨٨ م، وهو مركب سائل عديم اللون (درجة انصهاره حوالي $-19^\circ C$)، وهو سام جدا، ويوجد في شكل رباعي السطوح. وقد استخدم العالم موند Mond عام ١٨٩٩ م هذا المركب للحصول على معدن النيكل النقي، وذلك بتفاعل النيكل غير النقي مع غاز CO، وتكوين المركب المتطاير $[Ni(CO)_4]$ طبقا للمعادلة التالية :



ثم يتم إمرار هذا المركب (في الحالة الغازية) عند درجة حرارة $230^\circ C$ على أفراس من النيكل النقي، فيترسب معدن النيكل بنسبة نقاء تصل إلى 99.95%.

ولا يعطي أي من معدني البالاديوم والبلاتين مركبات مستقرة من رباعي الكربونيل، ولكن تعطي هاليدات كربونيل ذات الصيغة $[M^{II}(CO)_2Cl_2]$ ، والتي تكون مستقرة مع البلاتين وغير مستقرة مع البالاديوم، ولا تتكون مطلقاً مع عنصر النيكل.

المجموعة IB النحاس والفضة والذهب

(١٠, ١) مقدمة

تعرف هذه العناصر بمعادن العملة (Coinage metals)، وذلك لاستخداماتها لهذا الغرض. وهي أقدم المعادن التي عرفت بالنسبة للإنسان. وكلها كانت تستخدم عملة، إذ تم استخدام الذهب عملة في مصر منذ حوالي ٣٤٠٠ سنة قبل الميلاد. وكان يُشكل من الذهب صفائح ذهبية لاستخدامها في أغراض عدة، وهو معدن جميل يعبر عن الغنى والمقدرة، ويمتلكه الأفراد الميسورون.

لقد تم اكتشافه في الشرق الأوسط منذ ٣٥٠٠ سنة قبل الميلاد، وفي سنة ٣٠٠٠ قبل الميلاد تم إضافة القصدير له، للحصول على برونز أشد صلابة. هذا وقد تم اكتشافه في مناجمه الأصلية منذ ٣٠٠٠ سنة قبل الميلاد في أسبانيا. ولذلك أصبح عملة، مهمة وخاصة في دول البحر الأبيض المتوسط.

(١٠, ٢) التصنيف الدوري والكيمياء العامة لهذه الفلزات

وضعت فلزات النحاس والفضة والذهب في المجموعة IB في الجدول الدوري المطبوع على الصفحات الأخيرة من هذا الكتاب. ولقد تم وضعها في التقسيمات الأولى في مجموعة فرعية انتقالية من المجموعة الأولى. مع أنها لا تشترك مع فلزات الأقلية إلا في قدرتها على تكوين مركبات عديمة اللون أحادية التكافؤ.

تدل جميع خواص النحاس على وجوب وضعه في نهاية السلسلة الانتقالية مع الفضة والذهب. تتمتع هذه الفلزات بريق معدني مميز، يمكن صقلها جيداً، وهي

تقاوم العوامل الجوية، ولها قابلية للطرق والسحب، وكذلك تعتبر موصلات جيدة للحرارة والكهرباء، وتنصهر عند درجة حرارة 1000°C . ويقع النحاس والفضة والذهب في نهاية السلسلة الكهروكيميائية.

تشابه النظم الإلكترونية لذرات النحاس والفضة والذهب، الجدول رقم (١٠، ١) إذ أن لجميعها إلكترون واحد في الغلاف الخارجي، وثمانية عشر إلكترونًا في الطبقة ما قبل الأخيرة، وتكون كل الفلزات نوعين من المركبات.

الجدول رقم (١٠، ١). بعض خواص كل من النحاس والفضة والذهب.

الخواص	Cu	Ag	Au
العدد الذري	٢٩	٤٧	٧٩
عدد النظائر الطبيعية	٢	٢	١
الوزن الذري	63.546 (± 0.003)	107.8682 (± 3)	196.9665
التركيب الإلكتروني	[Ar]3d ¹⁰ 4s ¹	[Kr]4d ¹⁰ 5s ¹	[Xe]4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6s ¹
السالية الكهربية	١,٩	١,٩	٢,٤
نصف القطر الذري (بيكومتر)	١٢٨	١٤٤	١٤٤
نصف قطر الأيون	-	-	٥٧
في حالة الأكسدة الخماسية	-	-	٨٥
في حالة الأكسدة الثلاثية	٥٤	٧٥	-
في حالة الأكسدة الثنائية	٧٣	٩٤	-
في حالة الأكسدة I	٧٧	١١٥	-
طاقة التأين كيلو جول/مول			
الإلكترون الأول	٧٤٥, ٣	٧٣٠, ٨	٨٨٩, ٩
الإلكترون الثاني	١٩٥٧, ٣	٢٠٧٢, ٦	١٩٧٣, ٣
الإلكترون الثالث	٣٥٧٧, ٦	٣٣٥٩, ٤	(٢٨٩٥)
درجة الانصهار $^\circ\text{C}$	١٠٨٣	٩٦١	١٠٦٤
درجة الغليان $^\circ\text{C}$	٢٥٧٠	٢١٥٥	٢٨٠٨
ΔH_{fus} KJmol ⁻¹	١٣, ٠	١١, ١	١٢, ٨
ΔH_{vap} KJmol ⁻¹	٣٠٧ (± ٦)	٢٥٨ (± ٦)	٣٤٣ (± ١١)
KJmol ⁻¹ أحادي الذرة ΔH غاز	٣٣٧ (± ٦)	٢٨٤ (± ٤)	٣٧٩ (± ٨)
الكثافة (20 $^\circ$) جم/سم ^٣	٨, ٩٥	١٠, ٤٩	١٩, ٣٢
المقاومة الكهربائية في درجة حرارة 20°C ميكرو أوم/سم	١, ٦٧٣	١, ٥٩	٢, ٣٥

(١, ٢, ١٠) مركبات أحادية التكافؤ

حيث تستخدم ذرة العنصر الإلكتروني الوحيد الموجود في طبقاته الخارجية، لتكوين رابطة التكافؤ الأحادية.

(١٠, ٢, ٢) مركبات عديدة التكافؤ

حيث يستخدم فيها كل من النحاس والفضة إلكترونين، وفي حالة الذهب ثلاثة إلكترونات لتكوين رابطة تكافؤ ثلاثي.

(١٠, ٣) المعادن: ولقرتها وأماكن انتشارها

توجد المعادن الثلاثة في القشرة الأرضية بالنسب التالية: (٦٨ جزءاً في المليون للنحاس، و٠,٠٨ جزء في المليون للفضة، و٠,٠٠٤ جزء في المليون للذهب). يوجد النحاس على شكل كبريتات وأكاسيد، أو كربونات. وأهم مناجمه هي المكونة من البيريت $CuFeS_2$ ، والتي تحتوي على ٥٠٪ من النحاس والكالكوسيت (Chalcocite) Cu_2S والكوبريت Cuprite (Cu_2O_2) والمالكيت $Cu_2CO_3(OH)_2$. وتوجد هذه الخامات في شمال وجنوب أمريكا وأفريقيا وروسيا.

يوجد النحاس الطبيعي النقي بجانب البحيرات لكن أكثره يوجد في بعض المناجم. توجد الفضة بنسبة قليلة في المناجم على شكل كبريت، وتتميز بالمعادن والبريق وتدعي الأرجنتيت (Ag_2S). كما توجد الفضة الطبيعية في بعض المناجم مع مركبات أخرى لكنها قد تتحول إلى $AgCl$ تحت تأثير الماء والأملاح، وهذا النوع من مركبات الفضة يوجد في تشيلي وجنوب ويلز، لكن من أهم الدول القديمة المنتجة للنحاس هي أسبانيا ثم روسيا. أما الآن فأهم الدول المنتجة له هي المكسيك وكندا وأمريكا وأستراليا.

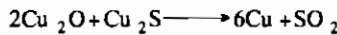
يعتبر الذهب من الفلزات القليلة المتناثرة هنا وهناك مع بعض المركبات كالكلورات والنترات على شكل عروق بين الصخور الاستحالية.

كما تحتوي مياه البحار على 1×10^{-3} جزء بالمليون من الذهب، لكن هذه النسبة قليلة لا تشكل مردوداً اقتصادياً جيداً، وأغلب مخزون العالم من الذهب موجود في الصخور الرسوبية منذ العصور القديمة، والذي نجده في جنوب أمريكا، كما تم اكتشافه في سيبيريا وفي أمريكا وجنوب ويلز الجديدة، وكذلك أستراليا وشمال غرب كندا.

(١، ٣، ١٠) استخلاص المعادن واستخدامها

(١، ٣، ١٠) النحاس

يحضر النحاس من أكاسيده باختزالها بواسطة الفحم، كما أنه يحضر بكمية أكبر من كبريتاته التي تحتوي على فلز الحديد، إذ يؤخذ حوالي ٢٥٠ طناً، ويركز إلى حوالي (١٥-٢٠٪ نحاس). تضاف السليكا إلى النحاس المركز، ثم يسخن في فرن تحت ضغط منخفض وبدرجة حرارة تصل إلى 1400°C ، وعندما ينصهر FeS يتحول إلى الأكسيد بشكل أسرع من Cu_2S وهكذا. وبإضافة السليكا التي تُكون مع الحديد طبقة، يتوضع أسفلها كبريتيد النحاس والحديد FeS، Cu_2S . يوضع السائل بعد ذلك في محلول يحوي السليكا، ويمر تيار من الهواء خلال الخليط، فيعمل على تحويل المتبقي من FeS إلى FeO ثم إلى الفلز. بينما الـ Cu_2S يتحول إلى Cu_2O ثم إلى فلز النحاس وفق المعادلات التالية:



تتم تنقية النحاس بالطريقة الإلكتروليتية، وذلك بمخلطه مع القطب الموجب، ثم يفصل النحاس من محلول التحليل الكهربائي المكون من CuSO_4 على هيئة شريحة نحاس نقية (القطب السالب). أما الشوائب والتي تعتبر مصدراً مهماً لـ Au, Ag فتتجمع بالقرب من القطب الموجب (المصعد) على هيئة رواسب.

يبلغ الإنتاج السنوي للنحاس حوالي ١٨ مليون طن. وأهم المنتجين له في سنة ١٩٨٠م الولايات المتحدة وتشيلي وكندا وزامبيا. كان يستخدم النحاس قديماً في العملة بعد خلطه بالقصدير، ومع الزنك (Cu-Zn). أما في الوقت الحالي فيستخدم في صناعة الموصلات الكهربائية.

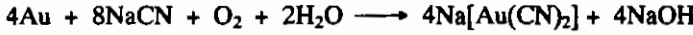
(٢، ١، ٣، ١٠) الفضة

نحصل على الفضة في الوقت الحالي ناتجاً ثانوياً في مصانع النحاس والرصاص والزنك. إذ تتم عند إنتاج النحاس بطريقة التحليل الكهربائي التي مر ذكرها سابقاً معاملة المواد المترسبة على القطب السالب بمحضر الكبريتيك (H_2SO_4) الحار، فتتحل بعض من المعادن المذكورة ثم تسخن مع مادة تساعد على صهر المعادن مثل CaO أو السليكا، للتخلص من المعادن الأخرى. ثم يجلل المتبقي تحليلاً كهربائياً في محلول النيتريت للحصول على الفضة بصورة نقية (٩٩٪).

لقد أنتج سنة ١٩٨٠م حوالي ١٠,٠٠٠ طن من الفضة في المكسيك والاتحاد السوفيتي (السابق) وبيرو والولايات المتحدة وأستراليا وبولندا. تستخدم الفضة في إنتاج الأفلام الفوتوغرافية والحلي وطلاء المرايات، وكذلك البطاريات ذات النوعية الممتازة ذات التركيب Ag-Zn-Ag-Cd.

(٣، ١، ٣، ١٠) الذهب

استخلص الذهب قديماً بكميات قليلة من سواحل الأنهار، نظراً لكثافة الذهب العالية، والتي تساوي (١٩,٣ جم/سم^٣) مقارنة بكثافة الرمل التي تساوي ٢,٥ جم/سم^٣. أما حديثاً فيتم استخلاصه من الصخور التي تحويه بنسبة (٢٥ جزءاً بالمليون) إذ يتم تعميمها بالطحن، ثم يستخلص منها الذهب بملغمته مع الزئبق، أو بمعالجته بمحلول مخفف من السيانيد. وبعدها يتم ترسيبه بإضافة مسحوق الزنك (Zn) إليه.



تستخدم طريقة التحليل الكهربائي أيضا لإنتاج الذهب النقي بنسبة ٩٩,٩٪. يبلغ إنتاج العالم السنوي من الذهب حوالي ١٢٠٠ طن.

(٢, ٣, ١٠) الخواص الفيزيائية لذرات هذه العناصر

لقد تم تلخيص بعض الخواص المهمة لهذه العناصر في جدول (١, ١٠)، حيث يملك الذهب نظيرا واحدا فقط والوزن الذري مسجل بكل دقة لـ Ag, Cu إذ أن كلا منهما يملك نظيرين، وهناك اختلاف بسيط في وفرة هذه المعادن.

يشبه التركيب الإلكتروني الخارجي لهذه العناصر التركيب الإلكتروني للعناصر Hf, Zr, Ti. لكنه أشدها في السالبية الكهربائية إذ تبلغ ساليته الكهربائية 2.4، وهي تساوي السالبية الكهربائية للسيلينيوم (Se)، والقريبة من سالبية الكبريت واليود. تأخذ الألفة الإلكترونية قيما عدة، ولكن القيمة المثلى لهذه العناصر (بوحدة kJmol^{-1}) تكون ٨٧ للنحاس، و٩٧ للفضة و١٩٣ للذهب مقارنة بـ ٨٧ للهيدروجين، و١٤٣ للأوكسجين و٢٩٦ لليود.

إن البنية الإلكترونية لـ Au^- هي $d^{10}s^2$ ، وهي تشبه بنية الأيونات الهالوجينية s^2p^6 . ويمكن الحصول على هذه المعادن (Au, Ag, Cu) بشكل نقي. يكون للنحاس لون أصفر، وللفضة لون أبيض. أما الذهب فذو لون أصفر براق. تستخدم هذه الألوان للتعرف على هذه العناصر وتمييزها بعضها عن بعض في أغلب الأحيان.

(٣, ٣, ١٠) التفاعلات الكيميائية لمجموعة العملة

اعتبر التصنيف القديم لمجموعة النحاس (Au, Ag, Cu) فرعا من المجموعة المحتوية على الفلزات القلوية alkali، وذلك لتشابه تركيبها الإلكتروني ($d^{10}s^1$) مع تركيب الفلزات القلوية (p^6s^1). فهي تتشابه في الخواص التي تعتمد على الشكل الفراغي

(Stoichiometries) لمركباتها ذات درجة الأكسدة +1 إذ أن الإلكترونات الموجودة في مدار d ذات قوة حجب للنواة (تجاه إلكترونات التكافؤ في المدار s) أكثر من حجب الإلكترونات الموجودة في المدار p. ونتيجة لذلك، فإن طاقة تأين الإلكترون الأول أقل في معادن العملة عنه في عناصر الأتلاء.

لعناصر العملة كثافة عالية، وفعالية قليلة. وهي شحيحة الذوبان في الأمونيا، بينما تكون المعادن القلوية أكثر نشاطا وأكثر ذوبانا.

تكون معادن النحاس والفضة والذهب سلسلة من السبائك مع المعادن الأخرى، وقد أدت هذه السبائك دورا مهما في التطور التكنولوجي، خلال السنوات الأخيرة.

يتناقص نشاط هذه الفلزات من أعلى مجموعة النحاس إلى أسفلها، حيث نجد أن الذهب يشبه البلاتين في خموله.

كل معادن مجموعة النحاس ثابتة في الهواء الجاف، وفي درجة حرارة الغرفة، لكن النحاس يميل إلى تكوين الأكسيد (Cu_2O) عند التسخين، ويتأثر بالكبريت والهالوجينات.

تتأثر الفضة بالكبريت، فتتشكل عليها طبقة سوداء من Ag_2S عند تعريضها لجو من بخار الكبريت. وهذا ما يحدث مع النحاس عند تعرضه للظروف نفسها. بينما لا يتفاعل الذهب مباشرة مع الكبريت. وعلى العموم فإن تفاعل هذه الفلزات لا يتم إلا بوجود عامل مؤكسد. كما تؤثر الأحماض المؤكسدة بمعزل عن الهواء في هذه المعادن وتذويبها، إذ يذوب النحاس والفضة في حمض H_2SO_4 وكذلك HNO_3 ، بينما لا يذوب الذهب (Au) إلا في الماء الملكي. كما تذوب هذه الفلزات في محلول السيانيد بسهولة.

(٤, ١٠) مركبات النحاس والفضة والذهب

تشكل عناصر مجموعة النحاس كبريدات من النوع M_2C_2 (مثل الأستايلدات)، التي يمكن الحصول عليها بإمرار غاز الأسيتلين C_2H_2 عبر محلول نشادري للنحاس أو

الفضة، وهي مركبات قابلة للانفجار. وبمعالجة الأستيلين الطبيعي بواسطة حمض مخفف لأيونات النحاس والفضة تتكون أزيدات شديدة الانفجار، لاحتوائها على المركب MN_3 الذي ينتج من تفاعل محلول الأمونيا مع أكسيد المعدن.

لا تتفاعل هذه المعادن بسهولة، مع H_2 ، ولكن يمكن الحصول على راسب بني من CuH عند تفاعل حمض الفوسفوريك (H_3PO_4)، مع كبريتات النحاس ($CuSO_4$).
 (أ) الأكاسيد: يعتبر كل من الأكسيد Cu_2O الأحمر اللون، و CuO الأسود اللون من أهم أكاسيد النحاس. ويمكن الحصول عليهما عند تسخين النحاس في الهواء، أو الأكسجين. إذ يتكون CuO في درجات الحرارة العالية، وهو يتمتع بدرجة انصهار عالية تساوي 1230° درجة مئوية.

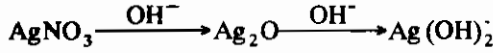
كما نحصل عليه من التفكك الحراري للكربونات القاعدية والهيدروكسيدات والنترات للنحاس. يختزل أكسيد النحاس (CuO) بسهولة إلى نحاس بواسطة الهيدروجين أو أول أكسيد الكربون عند درجة 300° م ويستخدم كعامل مؤكسد في التحليل العضوي الدقيق للكربون والهيدروجين:



يؤدي ضعف ميل الفضة والذهب للتفاعل مع الأكسجين إلى تكوين أكاسيد أقل ثباتاً بالتسخين من أكاسيد النحاس:



نحصل على أكسيد الفضة البني Ag_2O في محلوله، بإضافة قلوي ما إلى محلول ملح AgI ، أو $AgOH$ أو $AgNO_3$ ، وهو أكسيد لم يتم فصله في الحالة الصلبة. يختزل أكسيد الفضة (Ag_2O) إلى فضة بتسخينه عند درجة حرارة أعلى من 160° م. يتكون أكسيد الفضة الأسود (AgO) عند معالجة Ag_2O ، أو أي مركب من مركبات الفضة بأيون البيرسلفات ($S_2O_8^{2-}$). وقد أظهرت دراسة المغناطيسية المضادة (دايا مغنتيك) لهذا الأكسيد، أنه يتكون من Ag^{II} و Ag^{III} . يتميه Ag_2O_3 ، ليعطي مركباً بنياً $Ag_2O_3 \cdot H_2O$ كما أن إضافة زيادة من الماء تؤدي إلى تكوين الهيدروكسيد الأيوني:



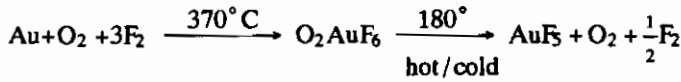
(ب) الهيدروكسيدات: يتم الحصول علي راسب أزرق فاتح من هيدروكسيد النحاس $\text{Cu}(\text{OH})_2$ ، بإضافة القلويات إلى محلول مائي للأيونات Cu^{II} . يذوب هيدروكسيد النحاس في الأحماض بنسبة قليلة، لكنه كثير الذوبان في القلويات المركزة، فنحصل علي محلول أزرق غامق من $[\text{Cu}(\text{OH})_4]^{2-}$ كما يعطي في الأمونيا أيونا أزرق من $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$.

(ج) الكبريتيدات: تكون الكبريتيدات كلها سوداء أو قريية من اللون الأسود، ذات تركيب M_2S أي تكون ثابتة مع المعادن في حالة الأكسدة الأحادية كـ Cu_2S ، إذ تبلغ درجة انصهارها 1130°C . ويمكن الحصول عليها عند تسخين النحاس في بخار كبريت أو غاز H_2S ، فيتشكل Cu_2S على شكل راسب غروي لزج وفق التفاعل التالي:



كما يتشكل في المحلول المائي المركب $\text{Cu}^I \text{Cu}^{II}(\text{S}_2)\text{S}$. كما نحصل على كبريتيد الذهب (Au_2S) من تفاعل H_2S مع محلول مائي ليوريد الذهب (AuI). كما يمكن تحضير المركب Au_2S_3 بإمرار H_2S خلال محلول بارد من AuCl_3 الإيثيري. يمتزج كبريتيد الذهب Au_2S_3 بسهولة إلى المعدن بإضافة الماء إليه.

(د) الهاليدات: وجد أن الذهب هو العنصر الوحيد من هذه المجموعة الذي يستطيع أن يكون خماسي الهاليد. أما النحاس فهو الوحيد الذي يعطي ثنائي الهاليد باستثناء AgF_2 . هذا وقد تمت جدولة هذه الهاليدات في جدول رقم (٢، ١٠). يكون المركب فلوريد الذهب الخماسي (AuF_5) غير مستقر، وهو على شكل مركب متضاعف (بوليمر) مخالف للمجال (دايا مغناطيسي) أحمر غامق نحصل عليه من تسخين $[\text{AuF}_6]$ مع $[\text{O}_2]$ تحت ضغط منخفض، ثم تقطير الناتج على قطعة من الذهب كما في المعادلة.



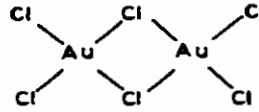
يتفكك AuF_5 إلى فلوريد ذهب ثلاثي بمعالجته بفلوريد الزينون في محلول لا مائي من حمض الهيدروفلوريك (HF) بدرجات حرارة منخفضة، لكننا نلاحظ أثناء هذا التفكك تشكل معقد على شكل بلورات صفراء من $[\text{Xe}_2\text{F}_3][\text{AuF}_6]$:



الجدول رقم (٣، ١٠). هاليدات مجموعة النحاس.

حالة الأكسدة	الفلوريدات	كلوريدات	بروميدات	يوديدات
+5	AuF_5 أحمر اللون	—	—	—
+3	AuF_3 أصفر برتقالي يتسامى عند 300°C .	AuCl_3 أحمر	AuBr_3 أحمر بني	—
+2	CuF_2 بني مصفر أبيض (785°) AgF_2 بني	CuCl_2 بني مصفر أبيض (630°)	CuBr_2 أسود (498°)	—
+1	—	CuCl أبيض (422°)	CuBr أبيض (504°)	CuI أبيض (606°)
—	AgF أصفر (435°)	AgCl أبيض (455°)	AgBr أصفر فاتح (430°)	AgI أصفر (566°)
—	—	AuCl ($d > 420^\circ$) أصفر	—	AuI أصفر
—	Ag_2F أخضر مصفر ($d > 100^\circ$)	—	—	—
$+\frac{1}{2}(0,+1)$	—	—	—	—

يشكل الذهب الثلاثي (Au^{III}) مع الهاليدات مركبات هاليدية ثلاثية تكون فيها الجزيئات ثنائية الذرة المعدنية كالكلووريدات والبروميديات، وهي مركبات صلبة ذات ألوان بنية محمرة يتم تحضيرها مباشرة من عناصرها، وهي على شكل جزيئات مستوية في الحالة الصلبة والغازية. أما يوديد الذهب الثلاثي AuI_3 فلم يتم فصله بعد، والمثال التالي يبين شكل جزيء كلوريد الذهب الثلاثي ثنائي الذرة المعدنية:



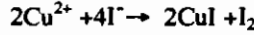
الشكل رقم (١٠، ١). جزيء كلوريد الذهب Au_2Cl_6 .

إذا سخن المركبان Au_2Cl_6 أو Au_2Br_6 ، فإنهما يعطيان أولاً مركبات أحادية الهالوجين AuX ، ثم الذهب المعدني الحر.

يعتبر كلوريد الذهب Au_2Cl_6 من أهم المركبات المعروفة للذهب، وهو يذوب في حمض الهيدروكلوريك ليعطي الأيون الثابت $[AuCl_4]^-$ وعند معالجته بواسطة غاز الفلور F_2 ، فإنه يعطي AuF_3 .

لا يعرف للذهب الثنائي أي هالوجين لكن الفضة تعطي الفلوريد الثنائي AgF_2 الذي يتم الحصول عليه بتسخين الفضة في غاز الفلور. يمتاز فلوريد الفضة بثباته حرارياً، وهو عامل مفلور جيد يستخدم لفلورة المركبات الهيدروكربونية.

هـ) هاليدات النحاس الأحادي Cu^I : تخضر مركبات النحاس الأحادي من النوع CuI ، $CuBr$ ، $CuCl$ البيضاء اللون بسهولة، إذ يخضر كلوريد النحاس $CuCl$ من اختزال محلول النحاس الثنائي في حمض هيدروكلوريك مع فلز النحاس، أو ثنائي أكسيد الكبريت. يخفف المحلول الناتج بكمية كبيرة من H_2O فيرسب كلوريد النحاس الأحادي ($CuCl$). أما الفلوريد فغير معروف عند درجة الحرارة العادية. يرسب يوديد النحاس الأحادي (CuI) عند إضافة أيونات اليوديد إلى محاليل أملاح النحاس الثنائية:



يحاط أيون النحاس بأيونات الهالوجين في مركباته الهالوجينية الصلبة مكونا مركبا ربايعيا مستويا، تذوب هذه الهاليدات في الماء كما تذوب في محاليل المعقدات ذات المرتبطات NH_3 أو $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ أو CN^{-} أو Cl^{-} . تحتوي محاليل كلوريد النحاس الأحادي CuCl في حمض الهيدروكلوريك المركز على الأيونات التالية: $(\text{CuCl}_4^{2-}, \text{CuCl}_3^{2-}, \text{CuCl}_2^{-})$ إذا كان لأيون الكلوريد (Cl^{-}) تركيز معين.

يمكن تحضير معقدات هاليدات النحاس الأحادية من جزيئات مانحة، وذلك بالتفاعل المباشر أو باختزال محاليل هاليدات النحاس الثنائية. وتكون هذه المعقدات ذات جزيئات متضاعفة (متبلمرة) كما في معقد الأزوميثان $(\text{CuCl})_2 \text{MeN} = \text{NMe}$.

نحصل على فلوريد الفضة الأحادي (AgF) من إذابة أكسيد الفضة (Ag_2O) في محلول حمض الهيدروفلوريك، وبتخفيف المحلول ترسب بلورات فلوريد الفضة AgF . أما هالوجينات الفضة الأخرى فيمكن الحصول عليها من إضافة محلول الهالوجين الموافق X^{-} إلى محلول نترات الفضة (AgNO_3) أو أي مركب للفضة الأحادية. تصنف هالوجينات الفضة بحساسيتها للضوء، لذلك تستخدم في التصوير الفوتوغرافي.

للذهب مركبات هالوجينية أحادية مثل AuCl , AuBr ، وهي تتشكل من تسخين هالوجينات الذهب الثلاثية إلى حوالي 150° درجة مئوية. أما AuI فيتشكل من تسخين الذهب واليود في درجة حرارة عالية. تتفكك هذه الهاليدات جميعها وتعطي المعدن الحر.

(٥, ١٠) حالة الأكسدة الثلاثية

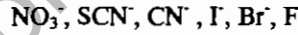
(أ) النحاس: إن مركبات النحاس ذات درجة الأكسدة الثلاثية غير شائعة، ويسهل اختزالها، وقد أصبحت هذه المركبات مهمة لدخولها في بعض العمليات البيولوجية.

يمكن الحصول على المعقد K_3CuF_6 بتفاعل F_2 مع $\text{CuCl} + 3\text{KCl}$ وهو من المعقدات التي يمكن اختزالها بسهولة، وهو المركب الوحيد ذو المغناطيسية الموافقة

للحقل (بارامغنتيك). أما مركبات النحاس الثلاثي الأخرى فهي ذات مغناطيسية معاكسة للحقل (ديامغنتيك)، وتكون على شكل مربع مستو، كما هو متوقع للكاثيونات التي تشبه Ni^{II} . وعليه تكون البنية الإلكترونية هي d^8 كالمعقد الثنائي برومو ثنائي ثيو ثنائي (سيانو البيوتيل) النحاسيك $[CuBr_2(S_2CNBu_2)]$ الذي يمكن الحصول عليه بتفاعل (CuS_2CNBu_2) مع Br_2 في CS_2 . أما المركب من النوع $MCuO_2$ (حيث $M = \text{فلز قلوي}$)، فنحصل عليه بتسخين M_2O مع CuO في جو من الأكسجين.

تشبه مركبات الفضة الثلاثية (III) مركبات النحاس (III)، فمعقدات الفضة الثلاثية ثابتة، ويمكن الحصول عليها من أكسدة Ag^+ بأيون فوق الكبريتات $S_2O_8^{2-}$ ، كما يمكن تحضير المركب $K[AgF_4]$ بفلورة مخلوط من $AgNO_3 + KCl$ بالتسخين عند درجة $30^\circ C$.

(ب) الذهب: تعتبر حالة الأكسدة الثلاثية للذهب أفضل حالة أكسدة إذ يشبه أيون الذهب الثلاثي أيون البلاتين الثنائي (Pt^{II}) في تركيبته الإلكترونية. يتم الحصول على أيون الذهب الثلاثي بإذابة المركب Au_2Cl_6 في حمض HCl المركز وبعد تبخير HCl نحصل على المركب $HAuCl_4 \cdot 4H_2O$ ، وبذلك نحصل على الأيون $[AuCl_4^-]$. كما أن هناك مركبات عديدة للذهب تحوي الأيون $[AuX_4^-]$. تشير X للأيونات التالية:

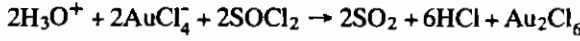


(ج) أكاسيد الذهب: يعتبر الأكسيد Au_2O_3 هو الأكسيد الوحيد المعروف، كذلك يمكن الحصول على المركب $Au_2O_3 \cdot nH_2O$ بإضافة قاعدة ما إلى $AuCl_4^-$ وهو عبارة عن مركب بني يتحلل بالتسخين إلى Au و O_2 و H_2O .

(د) الهيدروكسيدات: يعتبر هيدروكسيد الذهب الثلاثي حمضا ضعيفا، ويذوب في القواعد القوية معطيا الأيون $Au(OH)_4^-$.

(هـ) الهاليدات: يتم تحضير فلوريد الذهب الثلاثي بفلورة Au_2Cl_6 في درجة $300^\circ C$ ، وهو مركب مكون من بلورات صفراء. يتفكك إلى معدن الذهب في درجة $500^\circ C$. أما الكلوريد والبروميد فإنهما يكونان بلورات حمراء نحصل عليها من

التفاعل المباشر بين الهالوجين والذهب ، ولكن أفضل طريقة لتحضير Au_2Cl_6 هي التالية :



توجد هذه الهاليدات ثنائية الذرة في الحالة الصلبة والغازية ، وتذوب في الماء. أما في محلول HX فيتكون الأيون $[AuX_4]$. يعتبر كلوريد الذهب الثلاثي $[AuCl_4]$ من المركبات المؤكسدة القوية ، والذي يختزل إلى معدن الذهب Au.

تم تحضير العديد من المعقدات الموجبة مع الأميئات الأحادية السن (مثل NH_3) والمتعددة الأسنان كثنائي البيريدين (bipyridine). كما يمكن تحضير معقدات مع الفوسفين (PH_3) والأرسين $[(AsH_3) arsines]$.

يعطي أيون الذهب الثلاثي الأيون المعقد $[AuI_2(diams)_2]^+$ النادر ذا الشكل الثماني الوجوه حيث يبلغ عدد التناسق فيه أعلى من ٤ الذي يمكن اختزال أيون الذهب فيه إلى ذهب أحادي التكافؤ بسهولة ويسر.

(٦ ، ١٠) حالة الأكسدة الثنائية

تقل أهمية هذه الحالة من الأكسدة عندما يزيد العدد الذري في المجموعة إذ أن النحاس الثنائي أكثر الحالات استقرارا في المحلول المائي ، حيث تكون بنيته الإلكترونية d^9 في مركباته البسيطة ، وكذلك في معقداته.

لمركبات النحاس الثنائية أعداد تناسقية رباعية أو خماسية أو سداسية ذات أشكال هندسية مثالية قد يحدث عليها تشوهات نتيجة اختلاف أطوال الروابط والزوايا في هذه البلورات.

(أ) هاليدات النحاس: يعتبر فلوريد النحاس الثنائي (CuF_2) من المواد الصلبة البيضاء المتميعة ، أما الكلوريد فيكون ذا لون أصفر والبروميد ذا لون أسود. أما اليوديد فلا يمكن تحضيره بسبب اختزال Cu^{2+} بأيونات اليوديد.

تتكون بنية CuCl_2 البلورية من سلسلة لا نهائية من جزيئات CuCl_4 المسطحة مع ذرتين من الكلور تنتمي إلى سلاسل أخرى، لتكمل المحيط الرباعي الزوايا الذي يتكون من استطالة ثماني السطوح حول كل ذرة نحاس.

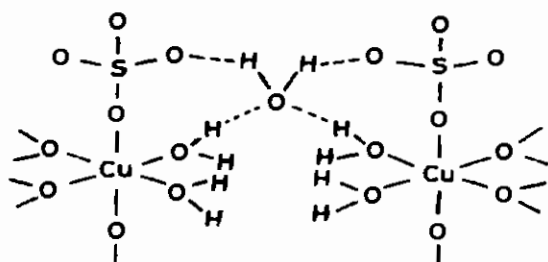
يتكون المركب $(\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O})$ من مستوى رباعي يتشكل من ذرتي كلور حول ذرة النحاس وجزيئين من H_2O مع ذرتي كلور إضافيتين تكملان بنية ثماني السطوح المشوه.

(ب) الهيدروكسييدات: نحصل على هيدروكسيد النحاس الثنائي $[\text{Cu}(\text{OH})_2]$ الأزرق من إضافة محلول هيدروكسيد الفلز القاعدي على محلول النحاس الثنائي المائي ويتركه جانبا، يزرق لونه أكثر حتى يصبح اللون أسود بالدرجة 30° بسبب فقده لجزيئات الماء وتحوله إلى أكسيد CuO .

يسلك هيدروكسيد النحاس المركز سلوك المركبات المترددة معطيا محاليل زرقاء غامقة من هيدروكسييدات النحاسات (II)، وفي الأمونيا يتكون الأيون الأزرق الغامق $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$.

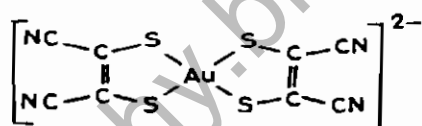
(ج) نترات النحاس (II): توجد نترات النحاس اللامائية $[\text{Cu}(\text{NO}_3)_2]$ على شكل معقد ذي بنية معقدة إذ ترتبط أيونات النحاس بشبكة لا نهائية من أيونات النترات. يمكن أن تتسامى نترات النحاس تحت ضغط منخفض دون أن تتفكك. كما نجد جزيئات $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ غير المترابطة في الحالة الغازية، حيث تشكل ذرات النحاس أعدادا تناسقية رباعية مع ذرات الأكسجين في مجموعة النترات الثنائية المخلب. أما المركب $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ فيكون ذا لون أزرق يذوب في الماء ويتبلور من المحاليل المائية.

(د) كبريتات النحاس (II): تحوي كبريتات النحاس الثنائية خمسة جزيئات ماء $(\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O})$ حيث يرتبط فيها النحاس مع أربعة جزيئات من الماء في مستو وتكمل رباعيات الزوايا بذرتي أكسجين من أيونات الكبريتات. أما الجزيء الخامس فيتوسط المجموعة بواسطة الرابطة الهيدروجينية، كما في الشكل رقم (٢، ١٠).



الشكل رقم (٢، ١٠). مخطط يمثل جانبا من بنية المركب $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.

يعرف للذهب الثنائي خليط من مركبات الذهب الأحادي والثلاثي ، فنجد كبريتاته بالشكل $\text{Au}^{\text{I}}\text{Au}^{\text{III}}(\text{SO}_4)_2$ ومعقداته الكلورية بالشكل $[\text{Au}^{\text{I}}\text{Cl}_2][\text{Au}^{\text{III}}\text{Cl}_4]$. Cs_2 ويبين شكل (٣، ١٠) بنية معقد الذهب الثنائي $[\text{Au}(\text{S}_2\text{C}_2(\text{CN})_2)]^{2-}$.



الشكل رقم (٣، ١٠). معقدات الذهب الثنائي مع مركبو مالمو نيتريل.

وهو ذو عزم مغناطيسي (في درجة للحرارة العادية) يساوي 1.85BM ، كما أن معقداته تتأكسد بسهولة إلى Au^{III} في المحلول. يشكل المركب المعروف لـ Ag^{II} مربع مستو (Square planar) وهو ذو مغناطيسية موافقة للحقل (بارا مجناتك) $\mu = 1.7-2.2\text{BM}$ وهو ما نتوقعه للأيون المشابه Cu^{II} .

نحصل على العديد من المعقدات مع الأمينات عديدة الحلقة عند أكسدة أملاح الفضة الأحادية Ag^{I} بواسطة الأيون $[\text{S}_2\text{O}_8]^{2-}$ في المحلول المائي ، وفي وجود المرتبطة المناسبة من الأمين. كالمركبين $[\text{Ag}(\text{py})_4]^{2+}$ ، $[\text{Ag}(\text{bipy})_2]^{2+}$ الثابتين ، وبعض المركبات

الأخرى التي تحوي مرتبطات فيها ذرات N-، O- المانحة للإلكترونات مثل البريدين والكربوكسيلات.

يمكن الحصول على كبريتات النحاس البيضاء (CuSO_4) من تسخين كبريتات النحاس المائية ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)، كما يمكن الحصول على بلورات المركب $\text{CuSO}_4 \cdot 4\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ الأزرق الغامق من إشباع محاليل كبريتات النحاس الثنائي بالأمونيا المركزة، ولهذا المركب شكل هرم مربع تحتل مركزه ذرة النحاس.

لخلات وكربوكسيلات النحاس الثنائي بنية ثنائية الذرة، يمكن بلورتها من محلولها المائي، كما أن للخلات البنية $[\text{Cu}(\text{OCOCH}_3)_2]2\text{H}_2\text{O}$.

يعطي النحاس الثنائي (Cu^{II}) أكبر عدد من المركبات الكيميائية المعروفة إذ يشكل معظم الأملاح البسيطة ما عدا CN^- ، I^- ، إذ يعطي معها مركبات متكافئة كـ CuI_2 الذوب في الماء. تذوب جميع أملاح النحاس في الماء، وينشأ لون محلول كبريتات النحاس عن الأيونات $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ ، والتي يتم بلورتها كهيدرات المحلول المائي.

تعتبر كبريتات النحاس ذات جزيئات الماء الخمسة أفضل أملاح أيون النحاس الثنائي ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)، إذ تستخدم علاجاً لحماية المحاصيل كالبطاطس من الآفات الزراعية وفي تنقية الماء، ولتحضير معظم مركبات النحاس.

تشكل بلورة كبريتات النحاس الخماسية جزيئات الماء ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) من أربعة جزيئات ماء على شكل مربع مستو (square-planar) حول أيون النحاس الثنائي Cu^{II} ، وذرتي أكسجين من الأيون SO_4^{2-} مكونة ثماني وجوه منتظماً. أما جزيء الماء الخامس (كما ذكر سابقاً) فيرتبط برابطة هيدروجينية مع جزيء ماء مرتبط بأيون الكبريتات. وبالتسخين المتدرج لكبريتات النحاس تفقد جزيئاته المائية تدريجياً، فتصبح ثلاثية ثم أحادية عند درجة الحرارة 200°C .

لقد باءت محاولات تحضير نترات النحاس الثنائية اللامائية بالفشل، وذلك لتفككها إلى نيتريت بسيط أو إلى أكسيد، لكنه أمكن الحصول على نترات النحاس الثنائية ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$) بإذابة معدن النحاس في محلول إيثيل أستات لثاني أكسيد النيتروجين

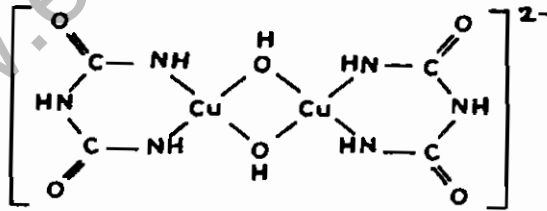
$[(2NO_2)N_2O_4]$ ، إذ يتشكل الجزيء $Cu(NO_3)_2N_2O_4$ ، وتسخينه لفوق الدرجة 100°C نتخلص من N_2O_4 .

أهم أعداد التناسق بالنسبة لـ Cu^{II} هي 6,5,4، ويكون الشكل الهندسي لها المربع المستوي أو الرباعي الأوجه، بينما ثماني الوجوه لا يتكون بسهولة.

يتم تحضير المركب $Cu(NH_3)_4SO_4 \cdot XH_2O$ بإضافة الأمونيا إلى محلول النحاس الثنائي Cu^{II} في الإيثانول. وإذا تمت بلورته في محلول الأمونيا ذي الكثافة 0,088، فإننا نحصل على خماسي الأمين البنفسجي المزرق لكن الجزيء NH_3 الخامس يفقد بسهولة. أما سداسي الأمين فيمكن الحصول عليه من الأمونيا المخففة، وهذا المركب يتم حفظه في محلول الأمونيا. يشبه البيريدين والأمينات الأحادية الأخرى الأمونيا، والتي تكون فيها الذرة المانحة عبارة عن ذرة النيتروجين مثل الإيثيلين ثنائي الأمين (en)، وثنائي البيريدين.

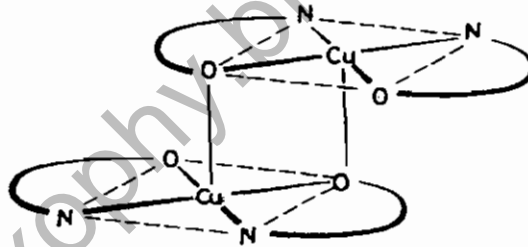
هناك العديد من المعقدات ذات عدد الارتباط الخماسي مثل $[Cu(bipy)_2]^+$ ، وهي تأخذ شكلا هرميا ثنائيا ثلاثي الأوجه (trigonal bipyramids).

كما يوجد العديد من المركبات الحلقية التي تكون فيها الذرة المانحة هي N مثل فيثالوسيانين (Phthalocyanine)، وهي معقدات لها شكل مربع مستو (square planar)، كمعقد النحاس. يتفاعل مركب البيوريت $[HN(CONH_2)_2]$ في محلول قلوي مع كبريتات النحاس، ليعطي مركبا بنفسجيا (Violete) كما بالشكل (٤، ١٠):



الشكل رقم (٤، ١٠). معقد النحاس الثنائي مع البيوريت.

يستخدم هذا التفاعل لاختبار وجود البيوريت، بإضافة مادة غير معروفة إلى محلول هيدروكسيد الصوديوم المركز مع قليل من كبريتات النحاس (CuSO_4) يكشف لنا وجود البروتين أو أي مركب آخر يحوي رابطة ببتيدية، وذلك عند ظهور اللون البنفسجي. يكون النحاس الثنائي معقدات ثابتة مع ذرة الأكسجين (O) المانحة ك:
 $[\text{Cu}(\text{acac})_2]$ الذي يمكن ترسيبه وبلورته من محلول مائي. كذلك نحصل على معقدات النحاس مع حمض الطرطريك الذي يستخدم في كاشف فهلنج.
تكون المرتبطات التي تحتوي على خليط من الموانح ك: O و N مثل قواعد شيف (Schiff-bases) على درجة كبيرة من الأهمية، وذلك لأنها لا تعتبر فقط مثالا جيدا للشكل المربع المستوي، بل لأنها تعطي في الحالة الصلبة الشكل الهرمي ذا القاعدة المربعة عن طريق اشتراك ذرتي معدن، كما في الشكل رقم (١٠،٥).

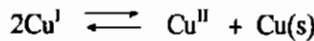


الشكل رقم (١٠، ٥). شكل تخطيطي يوضح ارتباط النحاس الثنائي مع قواعد شيف على شكل هرم ذي قاعدة مربعة.

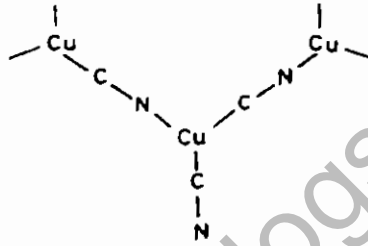
(٤، ٤، ٣، ١٠) حالة الأكسدة I (d^{10})

يكون المحلول المائي للنحاس الأحادي غير مستقر إذ يتحول إلى النحاس الثنائي

بالشكل:



كما أوضحت دراسات حديثة له أنه في درجة ٢٥°م يكون وجود الأيونات الثنائية والأحادية للنحاس معا $[Cu^I]$ و $[Cu^{II}]$ كبيرا. يمكن تثبيت حاله أكسدة النحاس الأحادية بإدخاله في مركبات قليلة الانحلال أو معقدات ذات مرتبطات تملك ذرات مانحة من النوع π مثل ثنائي البيريدين والفينول. وتأخذ معقدات النحاس شكل رباعي الأوجه (tetrahedral) كما في المعقدات $[Cu(CN)_4]^{2-}$, $[Cu(Py)_4]^+$ و $[Cu(L-L)_2]^+$. وكما في $K[Cu(CN)_2]$ التي تكون في الحالة الصلبة ذات شكل مثلث مستو مثل $[Cu(CN)_2]$ الذي يكون على شكل سلسلة متضاعفة (متبلمرة)، كما في الشكل رقم (٦، ١٠).

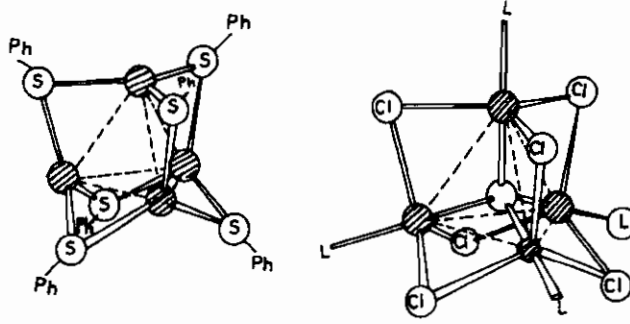


الشكل رقم (٦، ١٠). سلسلة من أيونات Cu^+ مرتبطة بين أيونات CN^- مكونة من الأيون $[Cu(CN)_2]$ في المعقد $K[Cu(CN)_2]$.

تعتبر معقدات النحاس الأحادي (Cu^I) المتبلمرة من المعقدات المعروفة وأهمها النوع $[CuXL]_n$ حيث X تشير إلى هالوجين وL إلى فوسفين أو أرسين وهي لا تحوي رابطة معدنية M-M وتأخذ الشكل التالي:



أما الشكل الرباعي الأوجه والذي يحوي أربع ذرات نحاس، فقد وجد في معقدات عدة مثل $[Cu_4(SPh)_6]^{2-}$ حيث تكون الذرة المانحة ذرة كبريت S تعمل بوصفها جسرا بين زوايا رباعي الأوجه. أما في المركب $[Cu_4OCl_6(OPPh_3)_4]^{4-}$ فيعمل فيه أيون الكلوريد (Cl) جسرا بين زوايا رباعي الوجوه وذرة الأكسجين التي تتوسط هذا الرباعي كما نراه في الشكل رقم (٧، ١٠).

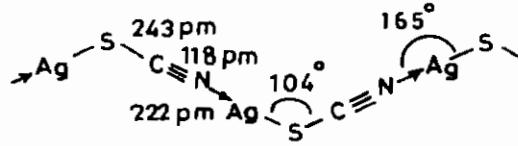


الشكل رقم (٧، ١٠). معقدات النحاس الأحادي $[Cu_4OCl_4L_4]^+$ و $[Cu_4(SPh)_4]^{2+}$.

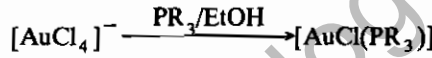
(أ) الفضة: تعتبر درجة أكسدة الفضة الأحادية (+1) أكثر درجات أكسدة الفضة استقراراً، حيث تكون الفضة أملاحاً مع معظم الأيونات السالبة باستثناء النيتريت والبيوكلوريت والفلوريد، وذلك لميل أيون الفضة الأحادي (Ag^+) للارتباط بالأكسجين، ومعظم هذه الأملاح لا تذوب في الماء. يعطي ثنائي الهيدريت في المحلول المائي الأيونات $[Ag(H_2O)_2]^+$.

يكون عدد التناسق السائد للفضة الأحادية هو ٢، في حين يكون عدد تناسق النحاس ٤. تكون الفضة الأحادية عدداً من المعقدات المستوية مع مرتببات تحوي ذرات مانحة مثل S, P, N المهمة. يعود ذوبان مركبات كلوريد الفضة ($AgCl$) إلى تشكيل الأيون المعقد $[Ag(NH_3)_2]^+$.

يتشكل الأيون المتضاعف (المتبلر) $[M(CN)_2]^-$ عند معالجة الفلز بواسطة السيانيد. (تشير M إلى كل من الذهب والفضة) إذ يشكل سيانيد الفضة ($AgCN$) بلمراً خطياً بالشكل $(Ag-C \equiv N \rightarrow Ag-C \equiv N \rightarrow)$. أما في حالة المركب $AgSCN$ فلا يكون خطياً بسبب التهجين sp^3 الذي يجبر المركب على أخذ الشكل المتعرج. ولأنها لا تستطيع تكوين معقدات مستوية، فإنها تعتمد على تكوين بلمر. أما المركبات ذات عدد التناسق الأكثر من ٢ فيمكن أن تكون معقدات ذات شكل رباعي الوجوه المنتظم، كما في الأيون المعقد من النوع $[Ag(L-L)_2]^+$ ، حيث تشير L-L إلى مرتببات متعادلة.

الشكل رقم (٨ ، ١٠). معقد أيون الفضة من النوع $[Ag(SCN)]_n$.

يكون المركب $[AgI(PPh_3)]_4$ ذو عدد التناسق الرباعي ، وهاليدات الأرسين $[AgXL]_4$ على شكل سلسلة مستوية ، كما وجد أن كلا من أيونات الذهب والفضة (Ag, Au) تشكل بسهولة معقدات ذات عدد تناسق ثنائي ، كما في الأيون المعقد $[Ag(CN)_2]$. تفضل الفلزات اللينة تكوين معقدات ثابتة مستوية مع ذرات مانحة ثقيلة (لينة) مثل S, P, As ، حيث يمكن الحصول على معقدات ثابتة على شكل مستو عندما يختزل ثلاثي الفوسفين أيون الذهب الثلاثي (Au^{III}) في الإيثانول :



يتكون كلوريد الذهب الأحادي من تسخين Au_2Cl_6 إلى درجة $160^\circ C$ ، ويكون على شكل مسحوق أصفر يتفكك في درجة الحرارة العالية ، ويتحلل بواسطة الماء ، ويكون على شكل سلسلة مستقيمة من $Cl-Au-Cl$.

(٥ ، ٣ ، ١٠) المركبات العضوية المعدنية للنحاس والفضة والذهب

يتم تحضير مركبات النحاس العضوية ، الأليفاتية والأروماتية بتأثير LiR أو كاشف جرينيارد في هاليدات النحاس الأحادية $Cu(I)$ كما يلي :



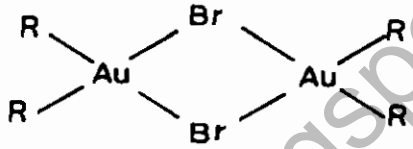
حيث يكون المركب $CuMe$ متضاعفا (بلمر) صلبا ينفجر عند تركه ليحذف في الهواء . أما المركب $CuPh$ فيكون أبيض ومتبلورا وأكثر استقرارا ، ولكنه يتأثر بالهواء والرطوبة. تكون مركبات الفضة الألكيلية والأروماتية غير مستقرة حراريا ، ويتم تحضيرها بمعاملة $AgNO_3$ مع رباعي الألكيل ورباعي الأريل للرصاص :



أما الذهب فإنه يشبه البلاتين في تكوينه لعدد من روابط سيجمما σ ، ويتفاعل مع كاشف جرينيارد كما مر معنا في النحاس، ليعطي مركبا صلبا عديم اللون من R_2AuX :

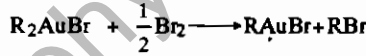


لا يذوب في الماء ولكنه يذوب في المذيبات العضوية وهو عبارة عن ثنائي الذرة المعدنية، إذ يشكل أيون الهالوجين جسراً كما في الشكل رقم (٩، ١٠).

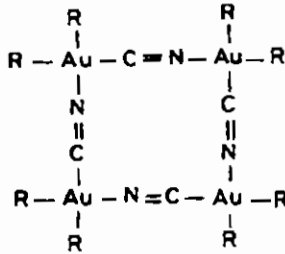


الشكل رقم (٩، ١٠). معقد الذهب الناتج من تفاعل جرينيارد.

يتفاعل R_2AuBr مع الهاليدات، لتعطي مشتقات حمراء اللون:

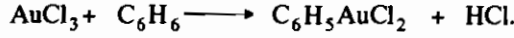


وكذلك مع السيانيذ ليعطي جزيئا رباعي الذرة المعدنية مستويا، كما في الشكل رقم (١٠، ١٠).



الشكل رقم (١٠، ١٠). معقد ذهب رباعي الذرة مع أيون السيانيذ.

لا تتشكل مركبات الأريل Aryl من تفاعل غرينارد، ولكنها تخضر من إذابة هاليدات المعدن في المركبات الهيدروكربونية الأروماتية، فالمركب الأصفر $ArAuCl_2$ اللون نحصل عليه من إذابة $AuCl_3$ في المركبات الهيدروكربونية الأروماتية بالشكل:



أما المركبات الكربونيلية الأحادية الذرة المتعادلة لهذه الفلزات، فلا نحصل عليها عند درجة الحرارة العادية، لكننا نحصل على مركبات هاليدات الكربونيل للنحاس والذهب غير الثابتة من النوع $[M(CO)Cl]$ من إمرار غاز CO عبر محلول MCl في HCl أو NH_3 .

كما نحصل على المركبات العضوية لتلك المعادن، من تفاعل هاليد المعدن مع السيكلوبنتادايين C_5H_6 و CuO و PEt_3 المنحلة في إيثر البترول، فنحصل مثلا على المركب $[Cu(\eta^1-C_5H_5)(PEt_3)]$ وبالطريقة نفسها على المركب $[Au(\eta^1-C_5H_4Me)(PPh_3)]$.

المجموعة IIB

الزئبق - الكاديوم - الزئبق (2, 4, 6)

(١، ١١) مقدمة عامة عن عناصر المجموعة، ووضعها في الجدول الدوري تتبع هذه المجموعة مجموعة النحاس والفضة والذهب، وتملك إلكترونين في المدار s- حيث إن البنية الإلكترونية هي $(n-1)d^{10}ns^2$. نجد بعضا من خواص هذه المعادن في الجدول رقم (١١، ١)، وعند التدقيق في البنية الإلكترونية لعناصر هذه المجموعة يظهر ما يلي:

يكون المدار d في Cu, Ag, Au ممثلًا بالإلكترونات، ومن المحتمل أن يخسر إلكترونًا أو اثنين من إلكتروناته، ليعطي أيونا أو أيونا معقدا في حالات الأكسدة الثنائية والثلاثية II أو III. أما في حالة هذه المجموعة IIB التي تشمل Zn, Cd, Hg فلا يحدث هذا إذ لا نلاحظ درجة أكسدة أعلى من $(2+)$. ولا يحدث التكافؤ $(2+)$ في الحالات التالية:

- ١ - الرابطة الأحادية بين أيون فلز وأيون فلز آخر M_2^{+2} كالأيون Hg_2^{+2} الثابت.
- ٢ - أيونات الزئبق وهي في حالة الأكسدة الجزئية الواضحة $(Hg^{0.33+})$.
- ٣ - معقد الزئبق Hg^{3+} الذي يمتلك حياة قصيرة حيث إن حالة التأين الثالثة تكون عالية، ومعادلة الطاقة والتكوين الشبكي عادة مستحيلة.

الجدول رقم (١، ١١). بعض الخواص لمعادن الزنك والكاديوم والزنق.

Hg	Cd	Zn	الخواص
٨٠	٤٨	٣٠	العدد الذري
٧	٨	٥	عدد النظائر الطبيعية
٢٠٠,٥٩١	١١٢,٤١	٦٥,٣٨	الوزن الذري
[Xe] 4f ^{١٤} 5d ^{١٠} 6s ^٢	[Kr]4d ^{١٠} 5s ^٢	[Ar] 3d ^{١٠} 4s ^٢	الشكل الإلكتروني
١,٩	١,٧	١,٦	السالبية الكهربية
١٥١	١٥١	١٣٤	نصف القطر الذري pm
١٠٢	٩٥	٧٤	نصف قطر الأيون الثاني M ²⁺ pm
١١٩	-	-	نصف قطر الأيون الأحادي M ¹⁺ pm
١٠٠٧	٨٧٦,٥	٩٠٦,١	طاقة تأين الإلكترون الأول kJ mol ⁻¹
١٨٠٩	١٦٣١	١٧٣٣	طاقة تأين الإلكترون الثاني kJ mol ⁻¹
٣٣٠٠	٣٦٤٤	٣٨٣١	طاقة تأين الإلكترون الثالث kJ mol ⁻¹
+٠,٨٥٤٥	-٠,٤٠٣٠	-٠,٧٦١٩	E _٥ = للزوج M ²⁺ /M بالفولت
-٣٨,٩	٣٢٠,٨	٤١٩,٥	درجة الانصهار المثوية
٣٥٧	٧٦٥	٩٠٧	درجة الغليان المثوية
١٣,٥٣	٨,٦٥	٧,١٤	الكثافة جرام/سم ^٣ عند الدرجة ٢٥°م
٩٥,٨	٧,٥	٥,٨	المقاومة عند الدرجة ٢٠°م (ميكروم)

تشكل هذه المعادن مركبات يكون فيها المدار d ممتلئاً بالإلكترونات، لذلك فإنها تعتبر عناصر غير انتقالية، لكننا نعتبرها عناصر انتقالية، كما اعتبرنا فصيلة النحاس التي قبلها (Cu, Au, Ag). تكون عناصر هذه المجموعة أقل صلابة وأقل درجة انصهار، كما أن Cd و Zn يعتبران أكثر إيجابية من العناصر الانتقالية القريبة، والإلكترونات مدارات d لهذه العناصر ذات قدرة على تشكيل معقدات خاصة مع الأمونيا والأمينات وأيونات الهالوجين والسيانيد. يرجع عدم تكون رابطة dπ بين المعدن والمرتبطة بسبب انخفاض طاقة d، ولا نشاهد معقدات للكربونيل والنيتروسايل مع هذه العناصر.

تكون الخواص الكيميائية للزنك والكاديوم متشابهة، ولكنها تختلف عن خواص Hg، فالمركب $Zn(OH)_2$ ، $Cd(OH)_2$ ذو تأثير حمضي، في حين يكون المركب $Hg(OH)_2$ ذا تأثير قاعدي. أما كلوريدا كل من الزنك والكاديوم فيكونا مركبين أيونيين، في حين يعطي $HgCl_2$ شبكة جزيئية.

يعتبر الزنك والكاديوم من المعادن الموجبة، لكن الزئبق أكثر إيجابية منهما، وتكون أيونات الزنك والكاديوم الثنائية (Cd^{+2} ، Zn^{+2}) مترددة الخواص، بينما لا يسلك أيون الزئبق (Hg^{+2}) السلوك نفسه. كما يستطيع الأيون Hg^{2+} تشكيل معقدات أكثر استقرارا من الأيونات Cd^{+2} ، Zn^{+2} .

(٢، ١١) الشكل الكيميائي الفراغي Stereo-Chemistry

لقد تم تلخيص الأشكال الفراغية التي تتخذها مركبات مجموعة الزنك في حالة الأكسدة الثنائية M^{2+} بالجدول رقم (٢، ١١)، حيث لا نرى في حالة الزنك والكاديوم اللذين يملكان مدارات d ممتلئة أي تأثير للمرتبطة على ثبات المركب. إن احتمال تأثير حجم أيون الكاديوم الثنائي (Cd^{+2}) يجعل أيون الكاديوم ذا تناسق سداسي أكثر من الأيون Zn^{+2} . يتبلور أكسيد الزنك (ZnO) على شكل شبكي يكون فيه أيون Zn^{+2} محاطا بأربعة أيونات من الأكسيد، مشكلا بذلك رباعي سطوح منتظما، بينما يكون أكسيد الكاديوم (CdO) غير متبلور على شكل ملح صخري. كما يتبلور كلوريد الزنك ($ZnCl_2$) على شكل رباعي وجوه، بينما يكون كلوريد الكاديوم ($CdCl_2$) على شكل ثماني وجوه. يكون لمجموعة الزنك (Hg, Cd) في معقداتها عدد ارتباط رباعي وخماسي والخماسي أكثر شيوعا. أما بالنسبة للزنك فإن عدد ارتباطه في مركباته اثنان في الغالب.

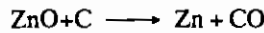
(٣، ١١) معدن الزنك Zn: وجوده واستخلاصه

يشكل معدن الزنك والكاديوم حوالي 10^{-1} من القشرة الأرضية، ولقد عرف معدن الزنك منذ القدم، وذلك لسهولة الحصول عليه.

الجدول رقم (٢، ١١). الشكل الكيميائي لمركبات الزنك والكاديوم والزنك ثنائية التكافؤ.

عدد الارتباط	الشكل الهندسي	المثال
٢	خطي	$Zn(CH_3)_2, HgO, Hg(CN)_2$
٣	مستو	$[Me_3S]^+ HgX_3^-, [MeHg\ bipy]^+$
٤	رباعي السطوح	$[Zn(CN)_4]^{-2}, ZnCl_2(s), ZnO$
٤	مستو	$[Cd(NH_3)_4]^{+2}, HgCl_2(OAsPh_3)_2$
٤	مستو	$[Bis(\text{glycyl})Zn]$
٥	مربع مستو	$Zn(acac)_2 \cdot H_2O$
٥	Tbp	$[Zn(SCN)tren]^+$
٦	ثماني السطوح	$[Zn(NH_3)_6]^{+2}, [Hg(en)_3]^{+2}$
٧	ثنائي الهرم خماسي	$[Zn(H_2dapp)(H_2O)]^{+2}$
٧	الزوايا	$Cd(quin)(H_2O)(NO_3)_2$
٨	منشور مربع القاعدة	$[Hg(NO_2)_4]^{-2}$
٨	ذو الاثني عشر وجها	$(Ph_4As)_2 Zn(NO_3)_4$

يستخلص معدن الزنك غالبا من مركباته الكبريتية، ويتم ذلك بطريقتين حسب تركيزه في الصخر، وذلك إما بالترسيب أو الصهر والحرق، باستخدام غاز ثاني أكسيد الكبريت (SO_2) الناتج عن صناعة حمض الكبريتيك، ثم يعالج أكسيد الزنك الناتج (ZnO) بواسطة حمض الكبريتيك المخفف، وبعدها يتم تحليل كبريتات الزنك ($ZnSO_4$) المتشكلة كهربائيا على مهبط من الألومنيوم فنحصل على معدن الزنك النقي الذي تبلغ نقاوته ٩٩,٩٥%:

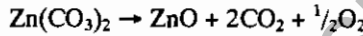
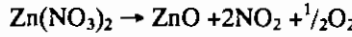
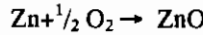


يستخدم معدن الزنك لأغراض عدة منها تكوين طبقة على سطوح المعادن بنسبة ٤٠-٣٥%، ويتم عملية تكوين هذه الطبقة بعدة طرق منها غمس المعادن في مصهور الزنك أو بطريقة إلكتروليزية أو الرش بالزنك السائل، أو تسخين المعدن مع

مسحوق الزنك، أو بطلائه بدهان يحتوي على مسحوق الزنك، كما أن كمية كبيرة من معدن الزنك تستخدم في صناعة البطاريات الجافة، إذ أن الزنك والكربون هما العنصران الشائعان لصنع هذه البطاريات.

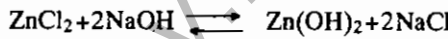
(١، ٣، ١١) مركبات الزنك

(أ) الأكاسيد: يتشكل أكسيد الزنك ZnO من تسخين معدن الزنك أو نترات الزنك أو كربوناته حرارياً وفق المعادلات التالية:



كما تنتج أنجزة الأكاسيد من تحلل الألكيلات بالحرارة.

(ب) هيدروكسيد: يحضر هيدروكسيد الزنك $[\text{Zn}(\text{OH})_2]$ بإضافة كمية مكافئة من محلول هيدروكسيد الصوديوم إلى أحد أملاح الزنك:



وهيدروكسيد الزنك مركب جيلاتيني أبيض قليل الذوبان في الماء، إذ تبلغ ذوبانيته 10^{-17} وفق المعادلة التالية:



يمكن تخفيف هيدروكسيد الزنك عند الدرجة ٨٥ مئوية، كما يذوب بسهولة في زيادة من القواعد القلوية ليعطي أيون الزنكات ذات التركيب $[\text{Zn}(\text{OH})_3\text{H}_2\text{O}]^{-1}$ ، أو $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{-2}$ إذا كانت درجة حموضة المحلول (pH) عالية. عند إضافة NH_3 إلى محلول هيدروكسيد الزنك $[\text{Zn}(\text{OH})_2]$ يتكون الأيون المعقد الموجب $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$.

(ج) كبريتيد الزنك ZnS: يعتبر كبريتيد الزنك (ZnS) المصدر الأساسي لمعدن الزنك، وهو بلورات عديمة الذوبان في الماء، ويتشكل في درجة الحرارة العالية إذ

تشكل ذرة الزنك رباعي سطوح مع أربع ذرات كبريت (S)، في حين ترتبط كل ذرة كبريت بدورها مع أربع ذرات زنك (Zn) مكونة بذلك رباعي سطوح أيضا. يكون كبريتيد الزنك (ZnS) النقي أبيض كـ ZnO، ونحصل عليه من تفاعل كبريتات الزنك مع كبريتيد الباريوم:



يذوب كبريتيد الزنك (ZnS) في الأحماض بسهولة معطيا غاز كبريتيد الهيدروجين (H₂S) في حين يكون تفاعل احتراق هذا الكبريتيد قليل الفعالية، لذا يستخدم في دهانات لعب الأطفال، فهو أقل ضررا عند استنشاقه.

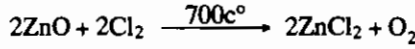
(د) الهاليدات: تعرف للزنك هاليداته الأربعة، وهي ذات صفات مبينة بالجدول رقم (١١، ٣)، حيث تسود الرابطة الأيونية في مركب فلوريد الزنك (ZnF₂) أكثر من هاليدات المعادن الأخرى.

الجدول رقم (١١، ٣). هاليدات (يوديدات، بروميدات، كلوريدات، فلوريدات) الزنك والكاديوم والزنق موضحا ألوانها ودرجة انصهارها.

يوديدات	بروميدات	كلوريدات	فلوريدات
ZnI ₂	ZnBr ₂	ZnCl ₂	ZnF ₂
أبيض (446 - 700°)	أبيض (394-702°)	أبيض (275-756°)	أبيض (872-1500°)
CdI ₂	CdBr ₂	CdCl ₂	CdF ₂
أبيض (388°-717)	أصفر (566-863°)	أبيض (568°-980°)	أبيض (1049-1748°)
HgI ₂	HgBr ₂	HgCl ₂	HgF ₂
أصفر محمر (257-351°)	أبيض (238-318°)	أبيض (280-303°)	أبيض (d>645°)
Hg ₂ I ₂	Hg ₂ Br ₂	Hg ₂ Cl ₂	Hg ₂ F ₂
أصفر ويتسامى عند درجة ١٤٠ مئوية	أبيض (Suble 345°)	أبيض (d>383°)	أصفر (d>570°)

نحصل على كلوريد الزنك (ZnCl₂) من تأثير حمض الهيدروكلوريك على فلز الزنك أو أكسيد الزنك أو كربوناته. وبعد تبخير المحلول نحصل على سائل ثقيل القوام

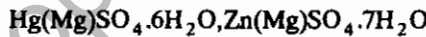
يرسب منه كلوريد الزنك أحادي الهيدرات ($ZnCl_2 \cdot H_2O$). أما كلوريد الزنك اللامائي، فيتم الحصول عليه من تأثير غاز الكلور في الزنك أو أكسيد الزنك عند درجة ٧٠٠م:



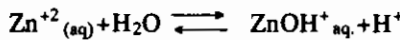
كما نحصل على كلوريد الزنك من إمرار غاز كلوريد الهيدروجين على معدن الزنك، أو تبخير محلول كلوريد الزنك الأحادي في تيار من غاز كلوريد الهيدروجين (HCl). أما إذا بخر محلول كلوريد الزنك حتى الجفاف بمعزل عن غاز كلوريد الهيدروجين فإن هيدروكسي كلوريد الزنك $[Zn(OH)Cl]$ يتشكل. وكلوريد الزنك اللامائي مادة بيضاء سهلة التميع، لها ميل شديد لامتصاص بخار الماء، وبالتالي فإنها تستخدم عامل امتصاص للماء، ومادة حافظة في الكيمياء العضوية. تجدر الإشارة إلى أنها أكثر هاليدات الزنك ماصة للرطوبة (hygroscopic).

(٢, ٣, ١١) الأملاح الأكسجينية Oxo Salts

تذوب أملاح النترات والكبريتات والكبريتيت والبيركلورات والخلات لمعدن الزنك والكاديوم، مشكلة أيونات الزنك والكاديوم الثنائية (Cd^{+2}, Zn^{+2})، التي تشبه أيونات المغنيسيوم الثنائي (Mg^{+2}). كما أن العديد من أملاح الزنك والكاديوم تشبه في تبلورها أملاح الماغنسيوم مثل:

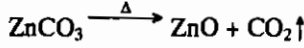


تشكل الأيونات M^{2+} المائية أحماضا قوية، ومحاليلها المائية تتميه بالشكل:



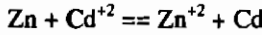
(أ) خللات الزنك: نحصل على خللات الزنك من تقطير الخللات الطبيعية تحت ضغط منخفض مع معدن الزنك $Zn_4O(OCOCH_3)_6$ ، وتأخذ الشكل البلوري نفسه لخللات البريليوم، وهي تتميه بسهولة بالماء.

(ب) كربونات الزنك: تتشكل كربونات الزنك من إضافة محلول بيكربونات الصوديوم إلى أحد محاليل أملاح الزنك، وهي عبارة عن مسحوق أبيض عديمة الذوبان في الماء، وتفقد ثاني أكسيد الكربون بالتسخين الخفيف، لتعطي أكسيد الزنك:



(٤، ١١) الكاديوم Cd

توجد مركبات الكاديوم في الصخور بنسبة $١٠ \times ٢^{-١} \%$ ، وخصوصا في الصخور التي تحتوي على مركبات الزنك. يفصل الكاديوم عن الزنك بالتقطير أو الترسيب من محلول الكبريتات بواسطة بخار الزنك Zn:



يكون الكاديوم في مناجمه على شكل كبريتيد الكاديوم (CdS)، وتكون نسبة الخام في هذه المناجم قليلة. ونتيجة للتشابه الكيميائي والتماثل البلوري بينه وبين الزنك، فإنه يحدث إحلل لكلا المعدنين في الصخور التي تحوي الزنك.

يتفاعل الكاديوم بسهولة مع الأحماض التي لا تحتوي على الأكسجين، مطلقا الهيدروجين، ومعطيا الأيونات المقابلة. لا يتفاعل الكاديوم مع القواعد لعدم ثبات أيونات الكاديوم، كما أنه يتفاعل بسهولة بالتسخين مع الأكسجين ليعطي أكسيد الكاديوم. يستخدم الكاديوم لطلاء بعض المعادن بالطرق الكيميائية، ويصهر مع بعضها الآخر لتكوين سبائك، وكذلك تصنع منه قضبان التحكم في المفاعلات الذرية بسبب قدرة نظير الكاديوم ^{113}Cd على امتصاص النيوترونات الحرارية الناتجة عن المفاعل.

تفاعل المعادن الثلاثة الزنك والكاديوم والزنبيق (Hg, Cd, Zn) مباشرة مع الهاليدات ومع اللافلزات مثل P, Se, S، كما يشكل معدنا الزنك والكاديوم العديد من السبائك الخاصة والمهمة صناعيا.

(١، ٤، ١١) مركبات الكاديوم

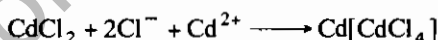
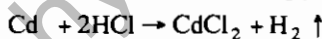
أ) الأكاسيد والهيدروكسيدات: يتكون أكسيد الكاديوم (CdO) عند تسخين معدن الكاديوم في الهواء، أو من تفكك كربوناته (CdCO₃) أو نترات Cd(NO₃)₂. وبخار أكسيد الكاديوم سام جدا ومتعدد الألوان. تتدرج ألوانه بين الأخضر والبني فالأسود.

وهذه الألوان ناتجة عن اختلاف شبكته البلورية. لا تتفكك هذه الأكاسيد في درجات الحرارة العالية.

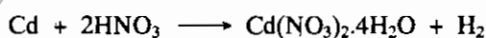
يفصل هيدروكسيد الكاديوم من محاليل أملاحه بإضافة القواعد إليها، وتتصف هيدروكسيدات مجموعة الزنك بذوبانيتها الضعيفة، إذ تبلغ ذوبانية هيدروكسيد الكاديوم $[Cd(OH)_2] \cdot 10^{-4}$ ، لكنه يذوب في الأحماض المخففة وفي محلول NH_4Cl ، كما أنه قليل الذوبان في المحاليل القلوية. يعتبر هيدروكسيد الكاديوم قاعدة أقوى من هيدروكسيد الزنك $[Zn(OH)_2]$ ، ويتفكك عند درجة حرارة 470° كلفن.

(ب) الهاليدات: يشكل الكاديوم مع جميع الهاليدات أملاحا ذات خواص موضحة في الجدول رقم (١١،٣). وكما رأينا في معدن الزنك، فإن فلوريد الكاديوم مركب ذو روابط أيونية CdF_2 ، لذلك يملك درجتي انصهار وجليان عاليتين، كما أن هاليدات مجموعة الزنك لا تتحلل كليا، وبالتالي فهي إلكتروليات ضعيفة.

يعطي الكاديوم مع حمض HCl كلوريد الكاديوم $(CdCl_2)$ الذي من المفروض أن يتفكك إلى أيونات Cd^{2+} وأيونات $2Cl^-$ ، لكن هذه الأيونات سرعان ما ترتبط مع جزيئات كلوريد كاديوم جديدة غير متأينة، لتعطي معقدا رباعيا هو كلوريد الكاديوم وفق المعادلتين التاليتين:



(ج) نترات الكاديوم: يتم تحضير نترات الكاديوم من إذابة فلز الكاديوم في حمض النيتريك HNO_3 ، فتتكون نترات الكاديوم المائية $[Cd(NO_3)_2 \cdot 4H_2O]$:



(د) كبريتات الكاديوم: توجد كبريتات الكاديوم في بعض المناجم، كما يمكن تحضيرها من تسخين أكسيد الكاديوم والكبريت، أو بإضافة H_2S إلى محلول حمض ضعيف لأيونات الكاديوم الثنائي (Cd^{2+}) . يتكون عند إذابة معدن الكاديوم في حمض الكبريتيك المركب التالي $CdSO_4 \cdot 2\frac{2}{3}H_2O$.

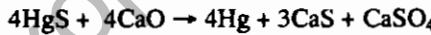
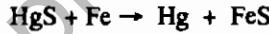
هـ) سيانيد الكاديوم: يتفاعل أيون الكاديوم الثنائي مع محلول سيانيد البوتاسيوم (KCN)، فنحصل على راسب أبيض من سيانيد الكاديوم $[Cd(CN)_2]$ ، الذي يذوب في زيادة من KCN مكونا معقدا بوتاسيا ريعيا اسمه رابع سيانيد الكاديوم $K_2[Cd(CN)_4]$. تشبه مركبات الكاديوم مركبات الزنك في خواصها بسبب تشابه الخواص الكيميائية بين الزنك والكاديوم.

(١١، ٥) الزئبق Hg

يشكل معدن الزئبق ١٠×٥ % من القشرة الأرضية (lithosphere). ويوجد في صورة كبريتيد الزئبق (HgS)، حيث يستخلص معدن الزئبق الحر (Hg) بعد قطع الصخر ثم طحنه وتركيزه باستخدام مذيبات مناسبة، ثم التسخين بالهواء للدرجة ٦٠٠ م، فيتحول الزئبق إلى بخار الزئبق. ويتكثفه نحصل على معدن الزئبق السائل. يتم بهذه الطريقة إنتاج ما يقرب من ثمانية آلاف طن سنويا:



كما يتم تحضيره من تسخين مسحوق الصخور التي تحويه مع مسحوق الحديد، أو أكسيد الكالسيوم كما يلي:



وبعد تمرير الهواء خلال هذا الخليط تتحول المعادن الموجودة مثل Pb, Zn, Cu, Fe إلى أكسيد، إذ يمكن التخلص منها بسهولة، ثم ينقى معدن الزئبق بالتقطير تحت ضغط منخفض.

(١١، ٥، ١) استخدامات الزئبق

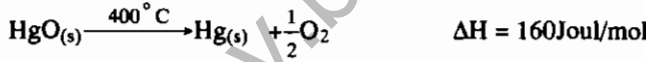
يستخدم معدن الزئبق في مقاييس الضغط ($١٠ \times ١,٣$ ملم) في درجة ٢٠ م. كما يستخدم في مصابيح الزئبق التجارية، وفي العديد من الأجهزة العلمية مثل

الثيرمومترات. يذوب في كل المذيبات سواء كانت قطبية أو غير قطبية. له قابلية عالية للتطاير، كما أنه سام جدا، لذلك يجب حفظه في إناء جيد الإغلاق، لأن الزئبق يتطاير بسهولة من محلوله المائي المخفف وحتى من محاليل أملاحه، بسبب اختزالها السهل بقليل من المادة المختزلة، وبتسخين الزئبق يتشكل بخار الزئبق الأحادي الذرة.

تتفاعل معادن الزنك والكاديوم بسهولة مع الأحماض غير المؤكسدة (non-oxidizing acids)، مطلقة الهيدروجين، ومعطية الأيونات المقابلة، بينما يكون تفاعل الزئبق تفاعلا خاملا مع الأحماض اللا أكسجينية. تذوب أملاح الزئبق في القواعد القوية.

(٢, ٥, ١١) مركبات الزئبق

يتفاعل الزئبق مع الأكسجين في درجة حرارة الغرفة معطيا أكاسيد ثابتة عدا (HgO)، حيث يتم ارتباط الذرتين ببطء. يسرع هذا الارتباط برفع درجة الحرارة إلى ٣٠٠°م، ويبدأ المركب بالتفكك ليعطي معدن الزئبق الحر عند الدرجة ٤٠٠°م:



ولقد أشير قديما إلى قدرة الزئبق على امتصاص الأكسجين من الهواء، وتكوينه لأكسيد الزئبق النقي.

(٣, ٥, ١١) الزئبق الأحادي (I): يبدو أن الزئبق يشكل أيونات من النوع Hg_2^{2+} في أملاح الزئبق الأحادي (I) إذ تتشكل هذه الأيونات الموجبة من ذرتي زئبق Hg^+-Hg^+ . إن الدلائل التجريبية التي تظهر بنية هذا الأيون بالشكل Hg_2^{2+} هي التالية:

١ - باستخدام البييل الكهربائي:

إذا كانت لدينا خلية للتحليل مقسومة لقسمين بواسطة حاجز مسامي:

(أ) إذا وضعنا في القسم الأول نترات الزئبق الأحادي بتركيز ٠,٠٠٥

جزئي في محلول حمض النتريك تركيزه ٠,١ عياري.

(ب) وإذا وضعنا في القسم الثاني نترات الزئبق الأحادي بتركيز ٠,٠٥، جزئياً في محلول حمض النتريك تركيزه ٠,١ عياري. فإن القوة المحركة الكهربائية لهذه الخلية تبلغ ٠,٠٢٩ فولت في الدرجة ٢٥°م. وبما أن علاقة نرنست في هذه الحالة هي التالية:

$$E = \frac{RT}{nF} \log \frac{a_1}{a_2}$$

فإنه بالتعويض بالمعطيات السابقة فيها نحصل على:

$$E = \frac{RT}{nF} \log \frac{0,05}{0,005} = \frac{0,059}{n}$$

$$0,029 = \frac{0,059}{n}$$

$$n \approx 2$$

إن الشحنة n التي يقدمها الأيون الموجب والمسؤولة عن التفاعل على المسارين تبلغ ٢، وهكذا فإن الأيون الموجب يجب أن يكون مشحوناً بشحنتين موجبتين.

٢ - تتميز مركبات الزئبق الأحادي (I) بمغناطيسية مضادة للمجال (ديامغنتيك) سواء كان ذلك في الحالة الصلبة أم في المحلول، في حين يتمتع الأيون Hg^+ - لو وجد - بالكترون حر وحيد في التركيب $5d^{10}6s^1$.

٣ - بينت دراسة الأشعة السينية، المطبقة على كلوريد الزئبق الأحادي (I) ذي البنية الرباعية الأوجه، أن البلورة الأحادية تحوي الوحدات الأساسية المولفة من $Cl-Hg-Hg-Cl$.

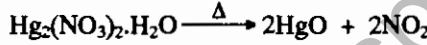
٤ - لا يعطي الأيون الموجب البسيط أي خطوط في طيف رامان، لأنه لا يملك طاقة اهتزاز. لكن طيوف رامان لأملح الزئبق الأحادي (I) بينت وجود خط طيفي يعود للأيون الموجب الذي يشير إلى إمكان اهتزاز الأيون الموجب $[Hg-Hg]^{2+}$ ، وبالتالي إلى وجود ذرتي زئبق.

٥ - إن تغيرات التوصيل الكهربائي لأملح الزئبق الأحادي (I) بدلالة التركيز تشبه تغيرات التوصيل للإلكتروليات المكونة من أيونات ثنائية الشحنة.

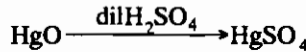
يتضمن إذن أيون Hg_2^{2+} وجود رابطة بزوج إلكتروني. إن هذا النوع من الروابط معدن - معدن شائع الحدوث خاصة في المعقدات العضو معدنية، إذ نجد في المعقد $Mn_2(CO)_{10}$ ، والأيون المعقد $[Ni_2(CN)_6]^{4-}$

(٤, ٥, ١١) مركبات الزئبق الثنائي التكافؤ

أ) أكسيد الزئبق الثنائي HgO : يتكون أكسيد الزئبق الثنائي (HgO) على هيئة راسب أصفر، عندما تضاف قاعدة ما (OH^-) إلى نترات الزئبق $[Hg(NO_3)_2]$ على البارد. وراسب أحمر عند إضافة محلول ساخن من Na_2CO_3 إلى محلول نترات الزئبق، كما أنه يحضر بتسخين نترات الزئبقوز والزئبقيك:



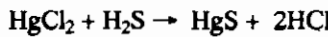
أو بتفاعل مباشر بين الأكسجين والزئبق في درجة $300-350^\circ C$ ، ويصبح أحمر بلوريا بتسخينه في محلول K_2HgI_4 القاعدي. يختلف المركبان الأحمر والأصفر بعضهما عن بعض في كيفية توزيع ذرات الأكسجين بين ذرات الزئبق، ويكون للمركب شكل متعرج بزاوية تقرب من 109° درجات، وبطول رابطة (O-Hg) تبلغ $2,03 \text{ \AA}$ أنجستروم، أو بزاوية تقرب من 179° درجة، وبطول رابطة (O-Hg) يبلغ $2,82 \text{ \AA}$ أنجستروم. يتفاعل HgO الأحمر مع حمض H_2SO_4 المخفف و يعطي كبريتات الزئبق $HgSO_4$:



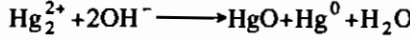
يدوب أكسيد الزئبق في الماء. أما الهيدروكسيدات، فهي ضعيفة الذوبان في الماء:

$$K_p = [Hg^{+2}][OH^-]^2 / [Hg(OH)_2] = 1.8 \times 10^{-22}$$

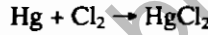
ب) كبريتيد الزئبق: يمكن تحضير كبريتيد الزئبق HgS من إضافة محلول كلوريد الزئبق $HgCl_2$ إلى محلول H_2S ، فنحصل على مركب أسود يترسب من المحلول المائي:



من الصعب تحضير أكسيد أو كبريتيد أو سيانيد الزئبق الأحادي الذرة. وقد جرت محاولات عدة لفصل هذه المركبات لكن نواتج التفاعل كانت تكوين مركب من الزئبق الثنائي (Hg^{2+})، والمعدن الحر Hg^0 ، كما هو موضح في المعادلة:



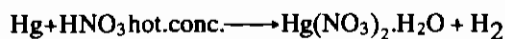
(ج) هاليدات الزئبق: لقد تمت الإشارة إلى هاليدات الزئبق في الجدول رقم (١١,٣). إذ يتم الحصول على فلوريد الزئبق (Hg_2F_2) بمعالجه Hg_2CO_3 بمحلول مائي من حمض هيدروفلوريك (HF) وهو مركب ذواب في السماء لكنه يتميه إلى أكسيد الزئبق الأسود، الذي يعتبر مزيجاً من Hg , HgO . وهو ملح أيوني ناتج عن حمض ضعيف وقاعدة ضعيفة، ولدى مقارنة فلوريد الزئبق والهاليدات الأخرى للزئبق نجد أن تلك الهاليدات لا تذوب في السماء، لذا يمكن ترسيبها من المحلول المائي للمركب $Hg_2(NO_3)_2$ ، وذلك بإضافة أيونات الهالوجين الموافق X^- . أما كلوريد الزئبق ($HgCl_2$) فيتم تحضيره بالتفاعل المباشر بين الكلور والزئبق:



وهو مركب مبلور ويبلغ طول الرابطة فيه $Hg-Cl$ طول الرابطة نفسه $Hg-Cl$ في المركب $HgCl_2$. تحاط ذرة الزئبق في المركب $HgBr_2$ بست ذرات Br مكونة شبكة بلورية تكون فيها ذرتان اثنتان من ذرات البروم الست أقرب إلى ذرة الزئبق من الأربع الأخرى. بينما في المركب HgI_4 يكون الشكل الفراغي له رباعي الوجوه (Tetrahedral).
تفكك هاليدات الزئبق من النوع Hg_2X_2 إلى $Hg + HgX_2$ ، ويعتبر Hg_2I_2 أكثرها تفككا.

(د) أملاح الزئبق الأكسجينية: تعتبر أملاح النترات والكبريتات وفوق الكلورات من الأملاح القوية التآين، وهي تتميه بسهولة مكونة هيدروكسيد الزئبق الذي يعتبر قاعدة ضعيفة لذلك لا بد من تميض محاليل هذه الأملاح لتبقى ثابتة.

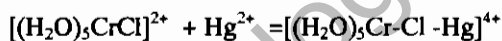
يتم تحضير المركب $Hg(NO_3)_2$ بإذابة الزئبق في حمض النيتريك المركز الساخن طبقاً للمعادلة:



وهو يتأين بسهولة في الماء مكونا $\text{Hg}(\text{NO}_3)_3^-$ و HgNO_3^+ و Hg^{2+} . وإذا كان تركيز أيونات النترات (NO_3^-) عاليا يتكون المعقد $[\text{Hg}(\text{NO}_3)_4]^{2-}$.

وتعزى أهمية كربوكسيلات وثلاثي فلوروخلات الزئبق لكونها تستطيع أن تهاجم الهيدروكربونات غير المشبعة، ويمكن الحصول على هذه الكربوكسيلات من إذابة أكسيد الزئبق (HgO) في حمض الخليك الساخن ثم بلورة المحلول الناتج. يذوب ثلاثي فلوروخلات في البنزين والأسيتون ورباعي هيدروفيوران (THF). بينما تذوب الخلات في الماء والكحولات.

وهناك أملاح أخرى مثل الأوكسالات والفوسفات تذوب في الماء مكونة أيون الزئبق الثنائي (Hg^{2+}) الذي يستخدم عاملا مساعدا في تحضير بعض المعقدات مثل $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_5\text{X}]^{2+}$:

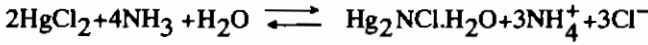
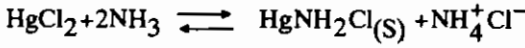
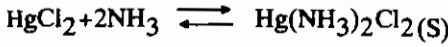


(٥, ٥, ١١) معقدات الزئبق

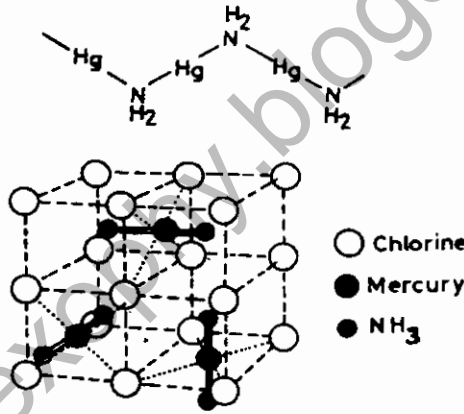
أشرنا سابقا إلى عدد من هذه المعقدات، إذ يمكن لأيون الزئبق الثنائي (Hg^{2+}) تكوين معقدات عديدة التناسق. حيث تكون المعقدات ذات الروابط الثنائية خطية. أما المعقدات ذات الروابط الأربعة، فتكون على شكل رباعي وجوه منتظم. كما أن المعقدات ذات الروابط الثماني تكون على شكل ثماني أوجه منتظم (وهي أقل شيوعا). أما المعقدات ذات الثلاث أو الخمس الروابط فهي قليلة العدد لكنها معروفة. تعتبر المعقدات المتكونة مع المرتبطات التي تحوي ذرات مانحة ك: C, N, P, S أهم معقدات الزئبق.

(٦, ٥, ١١) بعض مركبات الزئبق مع النيتروجين

هناك ثلاثة مركبات معروفة، ناتجة عن تفاعل الزئبق مع الأمونيا، ويعتمد تحضير كل واحد منها على ظروف التفاعل، حيث تكون النواتج $\text{Hg}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$ ، و HgNH_2Cl و $\text{Hg}_2\text{NClH}_2\text{O}$ وفق المعادلات الآتية:



يمكن التحكم في النواتج بالاعتماد على تركيز NH_3 وأيون NH_4^+ ، حيث يتم فصل المركب ثنائي الأمين $\text{Hg}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$ من محاليل كلوريد الأمونيوم المركزة، وهو مركب أبيض صلب. وفي محلول مخفف من NH_3 وعدم وجود NH_4^+ يتكون الأمين HgNH_2Cl . ويتم فصل المركب $\text{Hg}_2\text{NCl} \cdot \text{H}_2\text{O}$ بمعالجة المركب $\text{HgNOH} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ بواسطة حمض الهيدروكلوريك. ويكون ثنائي الأمين على شكل ثماني السطوح (شكل ١١، ١)، بينما الأمين على شكل سلاسل $\text{Hg}-\text{NH}_2-\text{Hg}-\text{NH}_2$ ، حيث تكون الروابط بين ذرة الزئبق وذرة النيتروجين $\text{N}-\text{Hg}-\text{N}$ مستقيمة. أما الروابط حول النيتروجين، فتكون على شكل هرم رباعي، وأيونات الكلوريد تتوضع بين السلاسل كما يلي:



الشكل رقم (١١، ١). الشكل البلوري للمركب $\text{Hg}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$ يوضح مجموعة $\text{NH}_2-\text{Hg}-\text{NH}_2$ على اسطوانة واحدة بداخل شبكة من أيونات الكلوريدات.

يؤثر محلول الأمونيا في مركبات الزئبق العضوية مثل $\text{C}_6\text{H}_5\text{HgCl}$ ، فيعطي مشتقات الأمين $(\text{C}_6\text{H}_5\text{Hg})_2\text{NH}_2^+$ ، وهي مشتقات أيونية بطبيعتها.

(٦، ١١) مركبات الزنك والكاديوم والزئبق العضوية

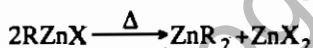
تعتبر مركبات الزنك العضوية مهمة، لأنها أول المركبات العضوية المعدنية التي تم تحضيرها، وقد تم اكتشافها بواسطة العالم فرانك بند (Frankbnd) سنة ١٨٤٩م، وأدى ذلك إلى التطور الحاصل الآن في الروابط الكيميائية.

تعتبر المركبات العضوية لمجموعة الزنك من النوع R_2M , RMX معروفة ما عدا $BuCdCl$. ولقد تم فصل المركبات من النوع R_2Cd .

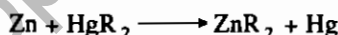
أما الألكيلات من النوع $RZnX$, R_2Zn فيتم تحضيرها بالطريقة المباشرة، وذلك بتسخين Zn مع RX الساخن في جو من ثاني أكسيد الكربون أو النيتروجين (N_2 أو CO_2) الخاملين:



ثم يقطر المركب ثنائي الألكيل (ZnR_2):



يتم هذا التفاعل بصورة أفضل عندما يكون الهالوجين المستخدم هو اليود $X=I$. يفصل ثنائي الأريل (Diaryls) بشكل جيد من المركبات العضوية المناسبة للبورن، أو المركبات العضوية للزئبق كما في المعادلة:



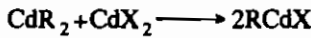
تتكون المركبات من النوع ZnR_2 بروابط تساهمية، مكونة سوائيل غير قطبية، أو مواد صلبة ذات درجات غليان منخفضة، الجدول رقم (٤، ١١). تكون أحادية الذرة في المحلول، وترتبط على شكل جسور مستوية $C-Zn-C$ مع ذرة الزنك وتتأثر بالهواء، كما أن المركبات ذات الأوزان الجزيئية الصغيرة منها سهلة الاحتراق مطلقة أبخرة ZnO . تشبه تفاعلات هذه المركبات مع الماء والكحولات والأمونيا تفاعلات كواشف غرينارد، لكنها أقل نشاطا منها، وتختلف عنها في عدم تأثرها بسغاز ثاني أكسيد الكربون، وبالتالي يمكن تحضيرها في وسط مشبع بهذا الغاز.

الجدول رقم (٤، ١١). مقارنة لبعض المركبات العضوية المعدنية للزنك والكاديوم والزرنيق.

R	Zn MP/°C درجة الانصهار	BP/°C درجة الغليان	Cd MP/°C درجة الانصهار	درجة غليان BP/°C	Hg MP/°C	درجة غليان BP/°C
Me	-29.2	46	-405	105	-	92.5
Et	-28	117	-21	64° (14 mm Hg)	-	159
Ph	107	280	173	-	121,8	204

(mm Hg) يتسامى

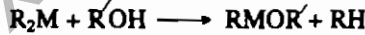
تخضر المركبات العضوية للكاديوم من تفاعل كاشف غرينارد المناسب مع هاليدات الكاديوم، كما في المعادلتين التاليتين:



تبدو هذه المركبات أقل استقرارا عند رفع درجة الحرارة عن مركبات الزنك، وأقل حساسية للأكسجين. تفيد هذه المركبات في تحضير كيتونات من كلوريدات الأحماض كما في المعادلة:



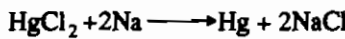
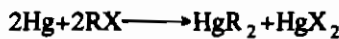
ولا يستخدم كاشف غرينارد هنا، لأنه قد يتفاعل مع الكيتون الناتج. وقد وجد أن كل مركبات الكاديوم والزنك تتفاعل بسهولة مع المركبات التي تحوي هيدروجينات فعالة مثل الكحولات:



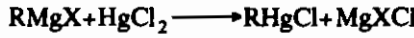
(٧، ١١) مركبات الزرنيق العضوية

عرف العديد من المركبات العضوية للزرنيق، وذلك نظرا لأهميتها البيولوجية. فهناك النوع RHgX ، R_2Hg ، وهي شبيهة بمركبات الزنك والكاديوم. ويتم تحضير

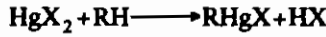
R_2Hg ، RHgX من تأثير مملغم الصوديوم في المركب الهالوجيني RX :



ويتم تحضيرها من تفاعل كاشف غرينارد مع $HgCl_2$ في مذيب ريباعي هيدروفيوران THF على البارد:



كما يمكن تحضيرها من تفاعل مع HgX_2 مع الهيدروكربونات الموافقة:

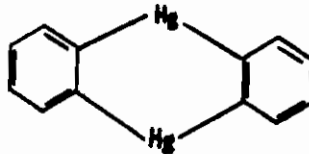


تكون المركبات من النوع HgR_2 ، $RHgX$ على شكل بلورات صلبة ذات درجات انصهار منخفضة أو سائلة، وهي سامة جدا، الجدول رقم (٤، ١١).

وتعتمد خواص مركبات الزئبق على طبيعة X ، حيث تكون روابط تساهمية مع الزئبق إذا كانت $X = Cl^-$ ، Br^- ، I^- ، CN^- ، SCN^- ، or OH^- ، ويصبح المركب تساهميا غير قطبي، وأكثر ذوبانية في المذيبات العضوية من الماء. وإذا كانت $X = SO_3^{2-}$ or NO_3^- فإن المركب يصبح أيونيا وشبهها بالأملاح مثل $[RHg]^+NO_3^-$. وفي حالة $X = I^-$ or SCN^- تتشكل المعقدات الأيونية $RHgI_2^-$ and $RHgI_2^{2-}$.

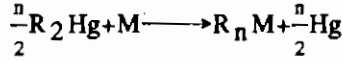
تكون معقدات الزئبق مع ثنائي الألكيلات وثنائي الأريلات غير قطبية ومتطايرة، وسامة وغير ملونة، ولا تتأثر بالهواء، ويرجع ذلك إلى صغر قطبية الرابطة $Hg-C$. وقد وجد أنها تتأثر بالضوء والحرارة.

تترابط كل المركبات من النوع $RHgX$ و R_2Hg على شكل سلاسل خطية. ويبدو أنها تشكل وحدات مستوية من $R-Hg-X$ أو $R-Hg-R$ تنشأ من التهجين sp للمعدن، كما يتطلب أحيانا حدوث تضاعف (بلمرة) للمحافظة على هذا الاستواء كما في أورثو فينيلين الزئبق (o-Phenylene mercury). الشكل رقم (٢، ١١).

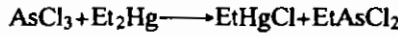


الشكل رقم (٢، ١١). أورثو فينيلين الزئبق.

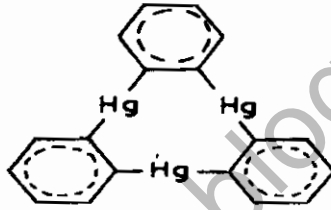
تكمّن فائدة مركبات الزئبق ثنائي الألكيل، وثنائي الأريل في أهميتها في تحضير مركبات عضوية أخرى بالتبادل مثل:



يستمر التفاعل حتى النهاية مع Ca, Li, Sn, Ga, Al, Zn, Se, Bi, Sb, Pb, Te، لكنه يصبح انعكاسياً مع In, Tl, Cd، كما قد تحدث ألكلة جزئية للهاليد بالشكل:



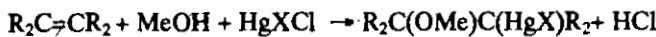
كما قد ترتبط مركبات الزئبق العضوية الحلقية بعضها مع بعض فتشكل ثلاثيا حلقيا، كما في الشكل رقم (١١،٣).



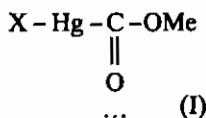
الشكل رقم (١١، ٣). مركبات زئبق عضوي حلقية.

لمركبات الزئبق العضوية ميل قليل للارتباط مع موانع إلكترونية، فنجد عدداً من المركبات غير عادية ذات ثلاث روابط (3-coordination) معروفة جيداً، ولا تتوافق مع نموذج التهجين sp. من بين هذه التفاعلات المفيدة والكثيرة الاستعمال تلك التي تتشكل من امتصاص محاليل أملاح الزئبق المذابة بالميثانول للأولفينات، وخصوصاً خلاص الزئبق. فقد وجد أن النواتج ليست معقدات ترتبط برابطة π، وإنما مركبات ترتبط برابطة سيجمما:

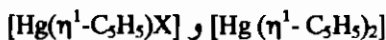
وللحصول على الألكين مرة أخرى يحمض المحلول بواسطة HCl كما في المعادلة:



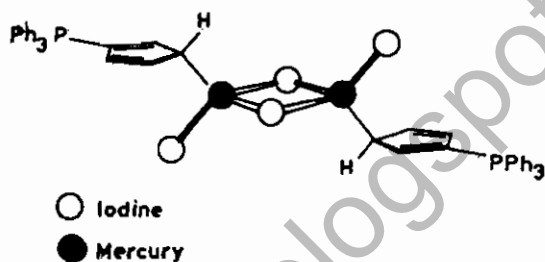
يتمص محلول من Hg^{II} في إيثانول مجموعة CO، ليعطي المركب (I) الذي يرتبط برابطة سيجمما:



وتتأثر مركبات الزئبق خماسية الحلقة والمحتوية على رابطة π بالضوء مثل:



كما تؤكد دراسة الأشعة السينية للمركب $[\text{Hg}(\eta^1\text{C}_5\text{H}_4\text{PPh}_3)\text{I}_2]_2$ وجود رابطة من النوع سيجما σ بين ذرة الكربون وذرة الزئبق، كما في الشكل رقم (١١، ٤).



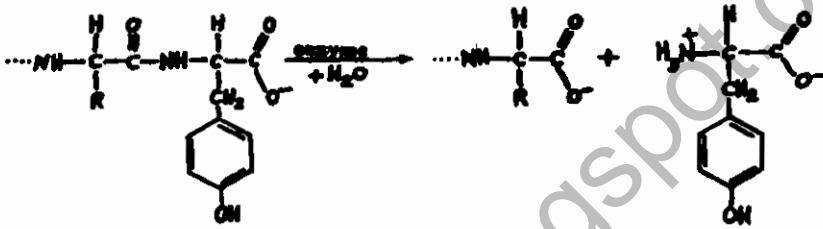
الشكل رقم (١١، ٤). الشكل الفراغي للمركب $[\text{Hg}(\eta^1\text{-C}_5\text{H}_4\text{PPh}_3)\text{I}_2]_2$.

(١١، ٨) الأهمية البيولوجية والبيئية لمجموعة الزنك

يعتبر معدن الزنك من المعادن المهمة بيولوجيا، بينما لا يوجد للكاديوم والزرنيق أي دور بيولوجي سوى أنهما من بين المعادن السامة. فجسم الإنسان البالغ يحوي ٢ جم من الزنك. نجد أيضا إنزيمات في معظم خلايا جسم الإنسان تحتوي على الزنك، مثل كاربوكسي بيتايديز-A- وكاربونيك أنهيدريز.

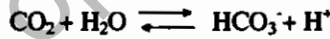
(أ) إنزيم كاربوكسي بيتايديز A: يحفز تحلل الرابطة الببتيدية الطرفية في البروتينات أثناء عملية الهضم، وله وزن جزيئي يتراوح بين حوالي ٣٠,٠٠٠ و ٣٥٠,٠٠٠. ويحوي ذرة الزنك ذات التناسق الرباعي مع ذرتي نيتروجين من الهستيدين، (وكاربوكسي أكسجين) من الجلوتامات، وأخيرا مع جزيء ماء.

أما ميكانيكية (عمل) الإنزيم، فلم نحسم بصورة نهائية حتى الآن، ولكن الخطوة الأولى التي تتم هي إبدال جزيء الماء المتصل بالإنزيم بمجموعة البيتيد الطرفية، وهذا يجعلها في حالة استقطاب. وينتج عن ذلك أن يكون على ذرة الكربون شحنة موجبة، مما يجعله عرضة للهجوم النيوكليوفيلي، هذا الهجوم الذي يتم بواسطة (-OH) من جزيء الماء متبوعاً بإعادة الترتيب، ثم كسر الرابطة بين الكربون والنيتروجين في الرابطة البيتيدية (C-N). يمكننا توضيح تركيب الإنزيم بالشكل رقم (١١،٥).



الشكل رقم (١١، ٥). تركيب إنزيم كاربوكسي ببتايدز.

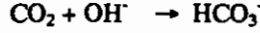
(ب) إنزيم الكربونيك أنهيدريز: لقد اكتشف إنزيم الكربونيك أنهيدريز في النباتات والحيوانات، وهو على أشكال ثلاثة متصلة ومتقاربة وجدت في خلايا الدم الحمراء للثدييات، حيث تحفز اتزان التفاعل التالي:



يظهر تفاعل الهدرته أثناء أخذ الدم لـ CO₂ من خلايا النسيج. بينما يحدث تفاعل انتزاع الماء عندما يتحرر CO₂ في الرئتين. فالإنزيم يزيد من سرعة (معدلات) هذه التفاعلات بمعدل مليون مرة.

يتراوح الوزن الجزيئي للإنزيم بين ٢٨,٠٠٠ و ٣٠,٠٠٠. وجزيء الإنزيم كروي الشكل، ويحوي ذرة زنك متصلة بجزيء البروتين، الذي يحوي عدداً من جزيئات الماء. تتناسق ذرة الزنك مع ثلاث ذرات نيتروجين إيميدازول من الهستيدين ومع جزيء ماء. تفاصيل عمل الإنزيم كما أسلفنا لم نحسم بعد، ولكن يبدو أن الماء

المتناسق يتأين إلى (Zn-OH) وOH⁻ النيوكليوفيلي عندئذ تتفاعل OH⁻ مع كربون جزئيء ثاني أكسيد الكربون المثبتة بروابط هيدروجينية إلى ذرتي الأكسجين فتشكل البيكربونات [HCO₃]:



يتم التفاعل في درجة حموضة عالية (pH)، لأن عمل الإنزيم يتطلب وسطا مناسباً، فهو يساعد على تفكك جزيء الماء الذي يتم في درجة حموضة $\text{pH} = \text{pK}_a$. يعتبر الكاديوم (Cd) ساماً جداً، ويتراكم في جسم الإنسان في الكليتين والكبد. وامتصاصه واستنشاقه المستمر، حتى ولو بكميات صغيرة جداً يؤدي إلى تعطيل عمل الكليتين، وكذلك يعمل بالارتباط مع مجموعة -SH في سستين البروتينات، مما يؤدي إلى تثبيط عمل إنزيمات الزنك بإزاحته لذرة الزنك من الإنزيم.

للزئبق سمية معروفة منذ القدم، واستخدام كلوريد الزئبقيك بوصفه سما معروف. كما أن استخدام أملاح الزئبق في إنتاج اللباد للقبعات والغبار الناتج عن ذلك في الورش المنتجة للباد السيئة التهوية يؤدي إلى اضطراب الأعصاب المعروفة باسم رعشات القبعي (tiatter's shakes).

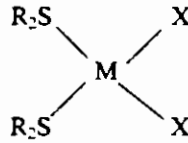
وللزئبق ضغط بخاري سام، بسبب الصداع والرجفة والتهاب المثانة وفقد الذاكرة. وأوضح مثال على ذلك حالة الفريد ستوك، إذ سبب استعماله الثابت للزئبق في أنابيب التفريغ المستخدمة في دراسات هيدريدات البورون والسليكون المشكلات الصحية له على مدى سنوات طويلة، وذلك بناء على ما نشره ستوك في عام ١٩٢٦م، إذ أشار إلى وجوب الاحتراس والحذر والتهوية الجيدة عند استعمال مركبات الزئبق أثناء العمل.

(٩، ١١) معقدات مجموعة الزنك

أ) الزنك^{II}: يعتبر أيون الزنك الثنائي (II) أيوناً أكثر حمضية من الأيون Hg^{2+} أو Cd^{2+} ، فهو يشبه أيون المغنيسيوم (Mg^{2+}) في تكوينه لمعقدات ثابتة مع الموانح التي تحوي ذرة الأكسجين كذرة مانحة، كما في بيتا ثنائي الكيتون (β -diketones). وهذه

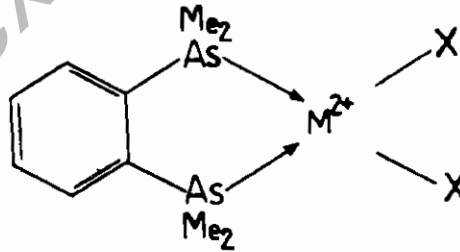
المعقدات عادة ما ترتبط مع الزنك مشكّلة رباعي وجوه. كذلك فإن خلات الأسيتون أحادي الهيدريت $[Zn(acac)_2 \cdot H_2O]$ تكون خمس روابط مع ذرة الزنك، حيث يترتب الأكسجين حول ذرة الزنك في أركان ثنائي هرم ثلاثي الزوايا. أما العدد التناسقي السداسي فهو غير شائع في معقدات الزنك.

ب) الكادميوم" والزنق": تعطي هذه الأيونات أحماضا لينّة (Softacids) أكثر من الأيون Zn^{2+} ، وبالتالي فإنهما يكونان روابط قوية مع الكبريت والفوسفور أكثر من الأكسجين والنيروجين، كما أن ثنائي الهاليد للمعادن الثلاثة تشكل مركبات مع الثيواثيرات (thioethers):



حيث R = ألكيل ، $M = Zn, Cd, Hg$ و X = هالوجين.

تكوّن ثنائي هاليدات هذه الفلزات ماعدا الفلوريدات معقدات مع Phenylenebisdimethylarsin، وهي متعادلة حيث ترتبط ذرة الفلز على شكل رباعي أوجه مع ذرتي الزرنيخ وذرتي الهالوجين. كما أن ثنائي هاليدات الزنق تكون جسورا مع استبدال ذرات الفوسفور والزرنيخ.



تشكل أملاح مجموعة الزنك مع الأمينات معقدات موجبة رباعية الوجوه ذات صيغة $[M(NH_3)_4]^{2+}$. كما أن أملاح الزنق الثنائية تكون مع ثنائي الأمين معقدات

مستوية. أما أملاح الزنك والكاديوم، فتشكل مع سداسي الأمين ثماني وجوه منتظما $[M(NH_3)_6]^{2+}$. كما أن مرتبطة الإيثيلين ثنائي أمين تعطي مع هذه الفلزات ثماني وجوه أيونيا منتظما بالشكل $[Men_3]^{2+}$. يعطي الزئبق قليلا من المعقدات، وذلك يرجع إلى أن Hg^{2+} يكون رابطة قوية مع معظم الموانح، ولذلك لا يتناسب الأيون Hg^{2+} ونواتج التفاعل مع الزئبق الأحادي I. والممانح يكون معقدا مع أيون الزئبق الثنائي (Hg^{2+}). كما أن الأنيلين يعطي معقدا ثابتا أيونيا $[Hg(NH_2Ph)_2]^{2+}$

www.exophy.blogspot.com

المراجع

- 1- A. Michel Et J. Benard (1984). *Chimie Minerale Masson et Editeurs* 4 en Edition (Pairs).
- 2- F. Albert Cotton and Geoffrey Wilkinson (1980). *Advanced Inorganic Chemistry*. Fourth Edition, John, Wiley & Sons, United States of America.
- 3- H.G. Uerin (1986). *Chimie Mineral Dunod Inorganique Flammarion* 1er Edition (Paris).
- 4- N.N. Greenwood and A. Earnshaw (1989). *Chemistry of the Elements*. Pergamon press Ltd. England.
- 5- Therald Moeller (1982). *Inorganic Chemistry Modern Introduction*, John Wiley and Sons United States.
- 6- R.B. Heslop et P.L. Robinson (1987). *Chimie Inorganique Flammarion* 1er Edition (Paris).
- 7- M. Tournier, (1971). *Chimie Tom (1) Vuiber* (Paris).
- 8- F. Mathy, A. Sevin, (1991). *Introduction Ala Chimie Moleculaire Des Elements De Transition*. Ellipses (Paris).
- 9- G.S. Manku, (1984). *Theoretical principles of Inorganic Chemistry*. University, of Delhi, Teta Mc Graw-Hill publishing Company Ltd.
- 10- W.L. Jolly, (1980). *Modern Inorganic Chemistry*. University of California, Mc Graw-Hill Book Co.
- 11- D.W.A. Sharp, (1972). *Organic Chemistry*, Series one. Volume 5, Transition Metal -Part 1, Volume editor D.W. A. Sharp, University of Glasgow, Butterwoths. univ. Park Press.
- 12- D.G. Cooper, (1974). *Chemical Periodicity*. Birkenhead College of Technology, John Murray.
- 13- I. J. Sallomy, (1986). *Coordination Chemistry*. University of Mosul.

- 14- L. Pauling, (1960). *The Nature of the Chemical Bond*. 3rd ed., Cornell Univ., Ithaca, N.Y.

www.exophy.blogspot.com

ثبت المصطلحات

أولاً: عربي - إنجليزي



Coupling	ازدواج
Cement	أسمنت
Addition	إضافة
Adsorption	امتزاز
Absorption	امتصاص
Anion	أيون سالب
Cation	أيون موجب
Attained	أدرك
Contraction	انكماش
Degeneracy	انحلال
Extraction	استخلاص
Electron	إلكترون
Fission	انشطار
Fusion	اندماج
Hydration	إمالة
Isomer	أيزومير
Oxidation	أكسدة

Reduction	اختزال
Polarization	استقطاب
Probability	احتمال
Paramagnetic	بارامغناطيسي
Crystal	بلورة
Structure	بنية
Crucible	بوتقة
Intermetallic	بين فلزي
Corrosion	تآكل
Photolysis	تحلل ضوئي
Dilution	تخفيف
Compactness	تراص
Frequency	تردد
Filtration	ترشيح
Structure	تركيب
Concentration	تركيز
Efflorescence	تزهير
Covalent	تساهمي
Dispersion	تشتيت
Alternation	تعاقب
Multiplicity	تعددية
Decay	تفكك (إشعاعي)
Ageing	تقادم

Covalency	تكاثر
Pyrolysis	تكسير حراري
Calcination	تكلس
Hydrolysis	تميؤ
Deliquescence	تميع
Hybridization	تهجين
	ثا
Inhibited	ثبط
Octahedral	ثمانى الأوجه
Couple	ثنائى (زوج)
Diatomic	ثنائى الذرة
Doublet	ثنائية
	ج
Graphite	جرافيت
Particle	جسيم
Potential	جهد
Adjacency	جوار - تجاور
	ح
Catalyst	حافز
Critical	حرج
Catalysis	حفز
Intrinsic	حقيقي
Diffraction	حيود
	خ
Ore	خام

Inert	د	خامل
Slag		خبث
Properties		خصائص
Internal	د	داخلي
Hydrophobic		دفع للماء
Particle	ذ	دقيقة مادية
Vibration		ذبذبة
Control rod		ذراع تحكم
Atom		ذرة
Dodecahedral	ر	ذو الإثني عشر وجها
Bonding		رابط
Bond		رابطة
Compactness		رصص
Foil		رقائق
Angular	ز	زاوي
Liquid	س	سائل
Alloy		سبيكة
Stoichiometric		ستوكيومترى
Hexagonal		سداسى
Surface		سطح

Lanthanide Series

سلسلة اللانثانيدات

Filament

سلك الإضاءة

ش

Impurity

شائبة

Metalloid

شبه فلز

Charge

شحنة

Cleavage

شطر

Gangues

شوائب فلزية

ص

Pigment

صبغة

Cladding

الصفيحة

Polishing

صقل

Solid

صلب

Fusion

صهر

Formula

صيغة

ض

Antiferromagnetism

ضد الفرومغناطيسية

Double

ضعف

ط

Exothermic

طارد للحرارة

Energy

طاقة

ع

Magnetic Moment

عزم مغناطيسي

Metallurgy

علم المعادن

Perpendicular

عمودي - متعامد

Element

عنصر

Default

عيب تشوه

ع

Irreversible	غير انعكاسي
Amorphous	غير متبلور
Asymmetric	غير متماثل
Nonbonding	غير مرتبط

ها

Cavity	فجوة
Ferro magnetism	الفرومغناطيسية
Dialysis	فصل المواد الغروية غير الذائبة - ديلسة
Activity	فعالية - نشاط
Metal	فلز
Metallic	فلزي
Disorder	فوضى - عدم ترتيب

هـ

Combustibility	القابلية للاحتراق
Polarizability	قابلية الاستقطاب
Alpha emitters	قاذفات ألفا
Base	قاعدة
Basic	قاعدي
Crust	قشرة صلبة
Electrode	قطب
Polar	قطبي

و

Detector	كاشف (جهاز)
Reagent	كاشف (محلول)

Abundance	كثرة
Detection	كشف
ل	
Non bonding	لا رابط
Non-stoichiometric	لاستوكيومترى
هـ	
Internuclear	ما بين النوى
Diamond	ماس
Endothermic	ماص للحرارة
Hygroscopic	ماص للرطوبة
Donor	مانح
Homonuclear	متجانس النوى
Amphoteric	متعدد
Polynuclear	متعدد النوى
Deliquescent	متميع
Crystalfield	مجال بلورى
Adjacent	مجاور
Hetero nuclear	مختلف النوى
orbital	مدار
Compact	مدمج
Ligand	مرتبطة
Compound	مركب
Mixture	مزيج
Porous	مسامي
Acceptor	مستقبل - مكتسب
Plane	مستوى

Polished	مصقول
Antibonding	مضاد للارتباط
Complex	معقد - متراكب
Absorption cross section	المقطع العرضي للامتصاص
Equivalent	مكافئ
Amalgam	مخلغم
Back donation	منح عكسي
Hybrid	مهجّن
Mono chromator	مُوحدّ اللون
Electron affinity	ميل إلكتروني
	ن
Co-ordination	نسق - تناسق
Artificial radio activity	النشاط الإشعاعي الصناعي
Array	نظام - ترتيب
	ط
Halogen	هالوجين
Halide	هاليد
Hybrid	هجين
Hydration	هدرنة - تميؤ
Pyramidal	هرمي
Hydride	هيدريد
	و
Abundance	وجود - كثرة
Monochromatic	وحيد اللون

ثانياً: إنجليزى - عربى

A

Absorber	ماص
Absorption	امتصاص
Absorption coefficient	معامل الامتصاص
Absorption cross section	المقطع العرضى للامتصاص
Abundance	وجود كثرة
Acceptor	مستقبل - مكتسب
Actinide series	سلسلة الأكتينيدات
Activation	تنشيط
Activity	فعالية نشاط
Addition	إضافة
Adjacent	مجاور
Adsorption	امتزاز
Affinity	ميل (قابلية)
Alloy	سبيكة
Alpha emitters	قاذفات جسيمات ألفا
Alternation	تعاقب - تناوب
Amalgam	مملغم
Amorphous	غير متبلور

Amphoteric	متعدد
Amplitude	سعة
Angular	زاوي
Anion	أيون سالب أنيون
Anode	مصعد
Anti bonding	مضاد للارتباط
Anti ferromagnetic	مضاد للمغناطيسية الحديدية
Array	نظام - ترتيب
Artificial radioactivity	النشاط الإشعاعي الصناعي
Asymmetric	غير متماثل
Atom	ذرة
Attained	أدرك نال
B	
Base	قاعدة
Basic	قاعدي
Beta decay	تفكك بيتا (انحلال)
Bombarding particle	جسيم القذف
Bond	رابطة
C	
Calcination	تكليس (حرق) تفكك بالحرارة
Catalyst	حافز (عامل مساعد)
Cathode	مهبط (قطب سالب)
Cation	أيون موجب كاتيون
Cement	أسمنت
Charge	شحنة

Cladding	الصفیحة
Cleavage	انشطار
Coefficient	معامل
Combination	تركيب (اتحاد)
Combustibility	القابلية للاحتراق
Compact	متراص (مدمج)
Compactness	تراص (دمج)
Complex	معقد (متراكب)
Compound	مركب
Concentration	تركيز
Confined	مقيد - محدد
Consumed	مستهلك
Contraction	انكماش - تقلص
Control rod	ذراع تحكم
Coolant	مبرد
Coordination	تساند - تناسق
Corrosion	تآكل
Couple	ثنائي (زوج)
Coupling	ازدواج
Covalency	تكافؤ مشترك - تساهم
Covalent	تكافؤ
Critical	حرج
Crucible	بوتقة (جفنة)
Crust	قشرة صلبة
Crystal	بلورة
Crystalfield	مجال بلوري

D

Daughter nuclei	النواة الوليدة
Default	عيب (تشوه)
Degeneracy	انحلال
Deliquescent	متميع
Detection	كشف
Detector	كاشف
Dialysis	فصل المواد الغروية عن المواد الذائبة فيها - الديليسة
Diamond	ماس
Diatomic	ثنائي الذرة
Diffraction	حيود
Diffuse	يتتشر
Dilution	تخفيف
Discontinuities	توقف
Disorder	فوضى (غير مرتب)
Dispersion	تشتيت - انتشار
Dissipated	تبدد (تشتت)
Dodecahedral	ذو الاثنى عشر وجهاً
Donor	مانح
Double	مضاعف (ثنائي)
Doublet	ثنائية

E

Effective mass	الكتلة الفعالة
Elasticity	مرونة
Electrode	قطب

Electron	إلكترون
Electron affinity	ألفة إلكترونية (ميل إلكتروني)
Element	عنصر
Element	عنصر
Endothermic	ماص للحرارة
Energy	طاقة (قدرة)
Equivalent	مكافئ
Exothermic	طارد للحرارة
Extraction	استخلاص

F

Family	مجموعة - زمرة
Ferromagnetism	المغناطيسية الحديدية
Filament	سلك الإضاءة
Filtration	ترشيح
Fission	انشطار (انقسام)
Floating	تعويم (طفو)
Formation	تكوين
Formula	صيغة
Frequency of Vibration	تردد التذبذب
Fusion	انصهار - اندماج

G

Gangues	شوائب فلزية
Graphite	جرافيت

H

Halide	هاليد
--------	-------

Halogen	هالوجين
Heteronuclear	متغاير النوى (مختلف النوى)
Hexagonal	سداسي
Hybrid	مهيجن (هجين)
Hybridization	تهجين
Hydration	إمالة (هدرنة)
Hydride	هيدريد
Hydrolysis	تيمؤ
Hygroscopic	ماص للرطوبة (جاذب للماء)
I	
Impurity	شائبة
Inert	خامل
Inhibited	ثبط (مثبط)
Insertion	حشر (إدخال)
Intermetallic	بين فلزي
Internal	داخلي
Internuclear	ما بين النوى
Interstice	حشري (الحشر الفراغي)
Intrinsic	حقيقي (أصلي)
Irreversible	غير انعكاسي
Isomer	أيزومر - متشكل
L	
Laminating rolling	رقائق مصفحة
Lancuna	فجوة
Ligand	مرتبطة - ليجاند

Liquefaction	إسالة
Liquid	سائل
Localisation	تمركز (تموضع)

M

Macrostructure	بنية كبيرة
Magnetic Moment	عزم مغناطيسي
Magneto-crystalline	مغناطية التبلور
Metal, Metallic	فلز - فلزي
Metalloids	شبه فلز
Metallurgy	علم المعادن
Mixture	مزيج (مخلوط)
Monochromatic	وحيد اللون (متحد اللون)
Monochromator	موحد اللون
Monoclinic	أحادي الميل
Monocrystal	بلورة أحادية
Multiplicity	تضاعفية (تعددية)

N

Nonbonding	غير مرتبط
Non-stoichiometric	لا أستوكيومترى (غير متفق مع التكافؤ)

O

Octahedral	ثمانى الأوجه
Orbital	مدار - فلك
Orthorhombic	أحادي الميل
Oxidation	أكسدة

P

Paramagnetic	بارا مغناطيسي
--------------	---------------

Particle	دقيقة مادية (جسيم)
Perpendicular	عمودي (متعامد)
Perupheric	سطحي (خارجي)
Photolysis	تحليل ضوئي
Pigment	صبغة
Plane	مستوى
Polar	قطبي
Polarity	استقطابية (قطبية)
Polarizability	قابلية الاستقطاب
Polarization	استقطاب
Pole	قطب
Polished	مصقول
Polynuclear	متعدد النوى
Porous	مسامي
Potential	جهد
Probability	احتمال
Projection	مسقط
Propagation	انتشار
Properties	خواص (خصائص)
Pyramidal	هرمي
Pyrolysis	تكسير حراري

ملحق الكتاب

أ) اختصارات بعض الوحدات.

A	أنجستروم	erg	إرج
pm	بيكومتر	Ω	أوم
g	جرام	S	ثانية
$^{\circ}\text{K}$	درجة كلفن	J	جول
cal	سعر	cm	سنتيمتر
V	فولت	F	فاراد
C	كولوم	Kg	كيلوجرام
mm	ملليمتر	m	متر
nm	نانومتر	mol	مول
Hz	هرتز	N	نيوتن

ب) اختصارات بعض المرتبطات والمجموعات.

Ar	أرايل
Ac	أستيل
acac	أستيل أستون
Et	إثيل
en	إثيلين ثنائي أمين
EDTA	إثيلين ثنائي أمين رباعي حمض الخليك

تابع: اختصارات بعض المرتبطات والمجموعات.

pr	بروبيل
py	بيريدين
tea	ثلاثي إيثانول أمين
terpy	ثلاثي بيريدين
tren	ثلاثي (٢ - أمينو إيثيل) أمين
dien	ثنائي إيثيلين ثلاثي أمين
DMSO	ثنائي ميثيل سلفو أكسيد
bipy	ثنائي بيريدين
dtc	ثنائي ثيوكاربامات
Ph	فينيل
H ₂ pc	فثالوسيانين
phen	فينانثرولين
Me	ميثيل
nta	نيتريلو ثلاثي حمض الخليك
CDTA	هكسان حلقي ١ و ٢-ثنائي أمين رباعي حمض الخليك

ج) رموز بعض مجموعات التماثل.

أمثلة	رمز تماثل المجموعة	نوع الشكل
SO ₂ , H ₂ O, H ₂ O ₂ (cis)	C _{2v}	غير خطي
H ₂ O ₂ (trans)	C _{2h}	
NH ₃ , N = SF ₃	C _{3v}	هرمي ثلاثي
SF ₆ , [Co(NH ₃) ₆] ³⁺	O _h	ثمانى الوجوه
CH ₄ , Ni(CO) ₄	Td	رباعي الوجوه
[Re ₂ Cl ₈] ²⁻ , [PtCl ₄] ²⁻	D _{4h}	مربع أو منشور مربع

تابع: رموز بعض مجموعات التماثل.

أمثلة	رموز تماثل المجموعة	نوع الشكل
BX_3, PF_5	D_{3h}	مثلث أو ثنائي الهرمية الثلاثي
$R_3W = WR_3$	D_{3d}	منشور ثلاثي معكوس
Ferrocene (eclipsed)	D_{5h}	منشور خماسي أو ثنائي الهرمية الخماسي
Ferrocene (staggered)	D_{5d}	منشور خماسي معكوس

د) ثوابت فيزيائية وكيميائية.

$N = 6.0222 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$	عدد أفوجادرو
$e = 1.6022 \times 10^{-19} \text{ C}$	شحنة الإلكترون
$m_e = 9.1096 \times 10^{-31} \text{ Kg}$	كتلة الإلكترون الساكن
$m_p = 1.6726 \times 10^{-27} \text{ Kg}$	كتلة البروتون
$h = 6.6262 \times 10^{-34} \text{ Js}$	ثابت بلانك
$k = 1.3806 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$	ثابت بولتزمان
$R = 109737$	ثابت ريدبرج
$F = 9.6486 \times 10^4 \text{ C mol}^{-1}$	ثابت فارادي
$c = 2.9979 \times 10^8 \text{ m s}^{-1}$	سرعة الضوء
$a_0 = 0.529 \text{ \AA}$	نصف قطر مدار بوهر
$\epsilon_0 = 8.854 \times 10^{-12} \text{ C}^2 \text{ m}^{-1} \text{ J}^{-1}$	نفاذية الفراغ
$\mu_B = 9.274 \times 10^{-24} \text{ A m}^2$	بوهر مجنتون

هـ) الأسماء اللاتينية لبعض العناصر.

K	بوتاسيوم Kalium	Sb	أنتيمون Stibium
Ag	فضة Argentum	Cu	نحاس Cuprum
Na	صوديوم Natrium	Au	ذهب Aurum
Sn	قصدير Stannum	Pb	رصاص Plumbum
W	تنجستن Wolfram	Hg	زئبق Hydrargum

(و) مقاطع المضاعفات والأجزاء العشرية للوحدات.

Giga	G	10^9	جيجا
Mega	M	10^6	ميغا
Kilo	K	10^3	كيلو
Deca	Da	10	ديكا
Deci	D	10^{-2}	ديسي
Milli	M	10^{-3}	ميلي
Micro	μ	10^{-6}	ميكرو
Nano	N	10^{-9}	نانو
Pico	P	10^{-12}	بيكو
femto	F	10^{-15}	فيمتو

(ز) بعض معاملات التحويل

1 cal	= 4.184 J
1 eV/molecule	= 96.485 k J mol ⁻¹
1 k cal mol ⁻¹	= 349.76 cm ⁻¹ = 0.0433 eV
1 k J mol ⁻¹	= 83.54 cm ⁻¹
1 wave number cm ⁻¹	= 2.8591 x 10 ⁻³ k cal mol ⁻¹
1 cm	= 10 ⁸ A°
1 nm	= 10 A° = 10 ³ pm
1 J	= 1 Kg m ² S ⁻² = 10 ⁷ erg

(ح) التركيب الإلكتروني للعناصر.

		العدد الذري			العدد الذري	
4s ² 3d ¹	[Ar]	Sc	21	1S ¹	H	1
4s ² 3d ²	[Ar]	Ti	22	1S ²	He	2
4s ² 3d ³	[Ar]	V	23	2s ¹	[He]	Li
4s ¹ 3d ⁵	[Ar]	Cr	24	2s ²	[He]	Be
4s ² 3d ⁵	[Ar]	Mn	25	2s ² 2p ¹	[He]	B
4s ² 3d ⁶	[Ar]	Fe	26	2s ² 2p ²	[He]	C

تابع: التركيب الإلكتروني للعناصر.

			العدد الذري				العدد الذري
$4s^23d^7$	[Ar]	Co	27	$2s^22p^3$	[He]	N	7
$4s^23d^8$	[Ar]	Ni	28	$2s^22p^4$	[He]	O	8
$4s^13d^{10}$	[Ar]	Cu	29	$2s^22p^5$	[He]	F	9
$4s^23d^{10}$	[Ar]	Zn	30	$2s^22p^6$	[He]	Ne	10
$4s^23d^{10}4p^1$	[Ar]	Ga	31	$3s^1$	[Ne]	Na	11
$4s^23d^{10}4p^2$	[Ar]	Ge	32	$3s^2$	[Ne]	Mg	12
$4s^23d^{10}4p^3$	[Ar]	As	33	$3s^23p^1$	[Ne]	Al	13
$4s^23d^{10}4p^4$	[Ar]	Se	34	$3s^23p^2$	[Ne]	Si	14
$4s^23d^{10}4p^5$	[Ar]	Br	35	$3s^23p^3$	[Ne]	P	15
$4s^23d^{10}4p^6$	[Ar]	Kr	36	$3s^23p^4$	[Ne]	S	16
$5s^1$	[Kr]	Rb	37	$3s^23p^5$	[Ne]	Cl	17
$5s^2$	[Kr]	Sr	38	$3s^23p^6$	[Ne]	Ar	18
$5s^24d^1$	[Kr]	Y	39	$4s^1$	[Ar]	K	19
$5s^24d^2$	[Kr]	Zr	40	$4s^2$	[Ar]	Ca	20
$6s^24f^{13}$	[Xe]	Tm	69	$5s^14d^4$	[Kr]	Nb	41
$6s^24f^{14}$	[Xe]	Yb	70	$5s^14d^5$	[Kr]	Mo	42
$6s^24f^{14}5d^1$	[Xe]	Lu	71	$5s^24d^5$	[Kr]	Tc	43
$6s^24f^{14}5d^2$	[Xe]	Hf	72	$5s^14d^7$	[Kr]	Ru	44
$6s^24f^{14}5d^3$	[Xe]	Ta	73	$5s^14d^8$	[Kr]	Rh	45
$6s^24f^{14}d^4$	[Xe]	W	74	$4d^{10}$	[Kr]	Pd	46
$6s^24f^{14}5d^5$	[Xe]	Re	75	$5s^14d^{10}$	[Kr]	Ag	47
$6s^24f^{14}5d^6$	[Xe]	Os	76	$5s^24d^{10}$	[Kr]	Cd	48
$6s^24f^{14}5d^7$	[Xe]	Ir	77	$5s^24d^{10}5p^1$	[Kr]	In	49

تابع: التركيب الإلكتروني للعناصر.

			العدد الذري				العدد الذري
$6s^1 4f^{14} 5d^9$	[Xe]	Pt	78	$5s^2 4d^{10} 5p^2$	[Kr]	Sn	50
$6s^1 4f^{14} 5d^{10}$	[Xe]	Au	79	$5s^2 4d^{10} 5p^3$	[Kr]	Sb	51
$6s^2 4f^{14} 5d^{10}$	[Xe]	Hg	80	$5s^2 4d^{10} 5p^4$	[Kr]	Te	52
$6s^2 4f^{14} 5d^{10} 6p^1$	[Xe]	Tl	81	$5s^2 4d^{10} 5p^5$	[Kr]	I	53
$6s^2 4f^{14} 5d^{10} 6p^2$	[Xe]	Pb	82	$5s^2 4d^{10} 5p^6$	[Kr]	Xe	54
$6s^2 4f^{14} 5d^{10} 6p^3$	[Xe]	Bi	83	$6s^1$	[Xe]	Cs	55
$6s^2 4f^{14} 5d^{10} 6p^4$	[Xe]	Po	84	$6s^2$	[Xe]	Ba	56
$6s^2 4f^{14} 5d^{10} 6p^5$	[Xe]	At	85	$6s^2 5d^1$	[Xe]	La	57
$6s^4 4f^{14} 5d^{10} 6p^6$	[Xe]	Rn	86	$6s^2 4f^1 5d^1$	[Xe]	Ce	58
$7s^1$	[Rn]	Fr	87	$6s^2 4f^3$	[Xe]	Pr	59
$7s^2$	[Rn]	Ra	88	$6s^2 4f^4$	[Xe]	Nd	60
$7s^2 6d^1$	[Rn]	Ac	89	$6s^2 4f^5$	[Xe]	Pm	61
$7s^2 6d^2$	[Rn]	Th	90	$6s^2 4f^6$	[Xe]	Sm	62
$7s^2 5f^2 6d^1$	[Rn]	Pa	91	$6s^2 4f^7$	[Xe]	Eu	63
$7s^2 5f^3 6d^1$	[Rn]	U	92	$6s^2 4f^7 5d^1$	[Xe]	Gd	64
$7s^2 5f^4 6d^1$	[Rn]	Np	93	$6s^2 4f^9$	[Xe]	Tb	65
$7s^2 5f^6$	[Rn]	Pu	94	$6s^2 4f^{10}$	[Xe]	Dy	66
$7s^2 5f^7$	[Rn]	Am	95	$6s^2 4f^{11}$	[Xe]	Ho	67
$7s^2 5f^7 6d^1$	[Rn]	Cm	96	$6s^2 4f^{12}$	[Xe]	Er	68
$7s^2 5f^{13}$	[Rn]	Md	101	$7s^2 5f^9$	[Rn]	Bk	97
$7s^2 5f^{14}$	[Rn]	No	102	$7s^2 5f^{10}$	[Rn]	Cf	98
$7s^2 5f^{14} 6d^1$	[Rn]	Lw	103	$7s^2 5f^{11}$	[Rn]	Es	99
				$7s^2 5f^{12}$	[Rn]	Fm	100

ط) السلسلة الكهروكيميائية.

	نصف التفاعل		الجهد القياسي بالفولتات E°
	عوامل اختزال قوية جدا	عوامل مؤكسدة ضعيفة جدا	
هذه العناصر تطلق (H_2) (g) من الحمض	$Li(s) \longrightarrow Li^+(aq) + e^-$		$3,04 +$
	$Na(s) \longrightarrow Na^+(aq) + e^-$		$2,71 +$
	$Zn(s) \longrightarrow Zn^{2+}(aq) + 2e^-$		$0,76 +$
	$Fe(s) \longrightarrow Fe^{2+}(aq) + 2e^-$		$0,44 +$
	$Ni(s) \longrightarrow Ni^{2+}(aq) + 2e^-$		$0,25 +$
	$Sn(s) \longrightarrow Sn^{2+}(aq) + 2e^-$		$0,14 +$
هذه العناصر لا تطلق (H_2) (g) من الحمض	$H_2(g) \longrightarrow 2H^+(aq) + 2e^-$		صفر
	$Cu(s) \longrightarrow Cu^{2+}(aq) + 2e^-$		$0,34 -$
	$2I^-(aq) \longrightarrow I_2(s) + 2e^-$		$0,54 -$
	$H_2O_2 \longrightarrow O_2(g) + 2H^+(aq) + 2e^-$		$1,78 -$
	$NO_2(g) + H_2O \longrightarrow NO_3^- + 2H^+ + e^-$		$0,78 -$
	$Fe^{2+}(aq) \longrightarrow Fe^{3+}(aq) + e^-$		$0,77 -$
	$Ag(s) \longrightarrow Ag^+(aq) + e^-$		$0,80 -$
	$Hg(l) \longrightarrow Hg_2^{2+} + e^-$		$0,79 -$
	$Mn^{2+}(aq) + 4H_2O \longrightarrow MnO_4^- + 8H^+ + 5e^-$		$1,52 -$
	$2F^-(aq) \longrightarrow F_2(g) + 2e^-$		$2,87 -$
	عوامل اختزال ضعيفة جدًا	عوامل مؤكسدة قوية جدًا	

www.exophy.blogspot.com

كشاف الموضوعات

- العدد التناسقي ١٣٧-١٤٠
- العقيق الأحمر ٣٧٩
- الفضة الألماني ٤١٥
- الفولاذ الصامد ٤١٤
- إلكتروفيل ٣٩٦
- الكيمياء الحيوية للحديد ٣٩١
- الكيمياء الحيوية للكوبالت ٤١٢
- اللف العالي ١٨٣، ١٨٧
- المركب ساندوتش ٣٩٥
- ألنيكو (سبيكة) ٣٩٨، ٤١٤
- امتزاز ٤١٩
- انتقال الشحنة ٢١٤، ٢١٧
- أنصاف الأقطار الأيونية ١٨٨
- أنيميا (نقص فيتامين ب١٢) ٤١٢
- أيزومرات ضوئية (الشكل الضوئي) ١٤٢
- أيزومرات هندسية (شكل هندسي) ١٤٠، ١٤١
- أيونات مماهة (مهدرنة) ٢٢٤
- أ**
- انثالي (المحتوى الحراري) ٩٥، ٢٢٤، ٢٢٩
- أحجار الشب ٢٨٠، ٣٨٦
- أحجار نيازك السيدرايت ٣٦٧
- أحماض لينة ٢٣٥، ٤٥٨، ٤٨٤
- أشكال
- المدارات الجزيئية ٦٧، ٧٠، ٧٢، ٢٠٢، ٢٠٥، ٢٠٦
- الأشكال الهندسية للمربعات ١٣٦
- الشبكة البلورية المعدنية ١٠٧
- أطياف انتقال الشحنة ٢١٤
- أطياف مجال المرتبطة ٢١٨
- أعمدة لوكلانشية ٣٤٨
- أكتينيدات ٤
- الأطياف الإلكترونية للمعقدات ١٨٤، ١٩٤
- الانتقالات المحظورة ٢٢٣، ٢٢٤
- التفكك الحراري (التحول الحراري) ٣١١، ٣٤٧
- الحلقة السمرام ٣٩٠
- السلسلة الكيميائية الطيفية للمربعات ٣٨٧
- الطين (الرنين) ٩٩
- ب**
- بارامغناطيسي (بارامغناطيسية) ١٨٢
- بايرايت ٣٦٨

توصيل كهربي	بروسيا (أزرق بروسيا) ٣٨٩
للفلزات ١٠٦، ٢٤٥	بوهر مجنون ١٨٠
للمعقدات ١٥١، ٤٧٢	بيروكسو (جمر O_2^2- بيروكسو) ٤٠٨
تيتانيوم	بيرمنجات ٣٥٠
المجموعة الرابعة ٢٥١	ث
المعدن ٢٥٣، ٢٦٣	تأثير كيزوم ١١١
المعقدات ٢٦٣	تأثير ديببي ١١٢
ث	تأثير لوندن ١١٤
ثابت الاستقرار ٢٢٨، ٢٣٠	تأثير يان-تيلر ١٩٠، ١٩٢
ثبات الأيونات المعقدة ٢٢٤، ٢٣٣، ٢٣٧	تأثير (التأثير المخليبي) ٢٣٧
ثبات المرتبطات الكيميائية ٢٣٧	تحلل حراري وزني ٣١١
ثبات ديناميكي حراري ٢٢٨	تحويل الطاقة الشمسية (إلى وقود هيدروجين)
ثلاثيات المجموعة الثامنة	٣٩٠، ٣٩١
الثلاثية الأولى ٣٣٦	تداخل (تشابك) المدارات ٧٠، ٧٢، ٢٠٢،
الثلاثية الثانية ٣٩٧	٢٠٥، ٢٠٦
الثلاثية الثالثة ٤١٣	تربة سطح القمر ٣٦٧
ثمانني الوجوه (السطوح) ١٧٠، ١٧٨، ١٩١	تركيب جزئي متبلر ٣٨١
ثنائي القطب	تسمية المعقدات ١٥٥
جزئيات قطبية ١٠٢	تفاعل فيشار-ترويش ٣٧٧
عزم ذي القطبين ١٠٣	تفاعل فريدل كرافت ٣٩٦، ٣٩٧
ثنائي ألكيل ثنائي ثيوكارباميث الحديد ٣٨٧	تفكك حراري ٣١١، ٣٤٧، ٤٧١
ج	تقلص لانتاندي ١٠-١٢
جائزة نوبل ١٩١٣ م لفيرنر ١٤٨	تكنسيوم ٣٥٣
جرينارد (كاشف جرينارد) ٤٥٨-٤٦٠،	تعدد السحابة الإلكترونية ١٩٥
٤٧٨	تميه (هدرنة) الأيونات ٢٢٤
جسر خطي ٣٧٨	تنجستن ٣٢٣، ٣٢٤
	تهجين المدارات ٨٣، ١٦٢

دورة بورن- هابر ٣٦

دور الحديد في نمو النبات ٣٩١

ذ

ذرات العناصر الانتقالية

الخواص المميزة ٦

التركيب الإلكتروني ١١٩

ر

رابطة الجسر الهيدروجيني ١١٧

رباعي الوجوه (السطوح) ١٧٣

رتبة الرابطة ٨٠، ٢٠٧

رعاش القبعي (مرض) ٤٨٣

روابط أيونية ٢٤

روابط تساهمية ٤٨

روابط تساندية (تناسقية) ٥١

روابط فلزية ١٠٤

روابط فاندر فالس ١١٠

روابط سيجما ٧١، ١١٩، ٢٠٣

روابط باي ٧٢، ٢٠٩، ٣٨٣

روتايل (أكسيد تيتانيوم) ٢٥٣

ز

زمرة الأكتينيدات ٥، ٦

زمرة اللانثانيدات ٥

زنك (خارصين)

المجموعة الثانية ٤٦١

المعدن ٤٦٣، ٤٦٤

استخدامه ٤٦٤

زيجلار- ناتا (عامل حفاز) ٢٧٠

ح

حافزات زيجلر- ناتا ٢٧٠

حبر سري ٤٠٥

حجر المغناطيس (الماجنتايت) ٣٦٨، ٣٧٩

حديد مجلفن ٣٧٥

حديد

المجموعة الثامنة ٣٦٥

المعادن ٣٦٨-٣٧٣

المعدن ٣٨٢

حزم الامتصاص ١٩٣

حلقة

(بورن- هابر) ٣٦

(الحلقة السمرء) ٣٩٠

حموض (الحموض الصلبة واللينة) ٢٣٥،

٤٥٨، ٤٨٤

خ

خامات الحديد ٣٦٨

خام جارنيرايت ٤١٣

خمول المعادن ٣٧٤، ٤٠١، ٤١٧

خواص العناصر الانتقالية ٦

خواص أكاسيد الكروم ٣١١

خواص مغناطيسية

للعناصر الانتقالية ٧

لأيونات العناصر الانتقالية ١١٩

د

دالة موجية (التابع الموجي) ٥٩، ٦٦، ٧٠

طيف رنين اللف الإلكتروني ١٩٣، ٤٠٦

ظ

ظاهرة

الظنين ٩٥، ٩٩

يان- تيلر ١٩٠، ١٩٢

تنافس ترانس ٤٣٢

ظروف تفاعل

استخلاص البلاتين ٤١٤، ٤١٥

استخلاص الذهب ٤٤١، ٤٤٢

استخلاص الفضة ٤٤١

ع

عدد كم العزم الزاوي ٢٢٠

عزم (عزوم) مغناطيسي ١٨٠، ١٨٣،

٣٠٩، ٣٧٤

عزم ثنائي القطب ١٠٣

عملة معدنية (عناصرها) ٤١٥

عناصر أرضية نادرة ٤

ف

فاندرفالس ١١٠

فرن (الفرن اللاصق) ٣٦٨، ٣٦٩

فناديوم

المجموعة الخامسة ٢٧٣

المعدن ٢٧٥، ٢٧٧

المعدنات ٢٨٠، ٢٨٦

فولاذ صامد ٤١٤

فيتامين ب ١٢ ٤١٢، ٤١٣

فيرنر ١٤٨، ٤٢٥

زيركونيوم ٢٦٥

زيركونات ٢٦٩

س

سبيكة ستيليت ٣٩٨

سبينيلات (سبينل) ٢٦٢

سكانديوم

المجموعة الثالثة ٢٤١

المعدن ٢٤٢

المعدنات ٢٤٩

سلسلة انتقالية أولى ١٢

سلسلة كيميائية طفيفة ١٩٦

سيرايت ٣٦٨

ش

شب (الشب) ٢٨٠، ٣٨٦

شبكة (الشبكة البلورية المعدنية) ١٠٧

ص

صفر (درجة أكسدة صفر) ٣٧٦، ٤٠١

صناعة شرائط التسجيل المغنطة ٣٨٠

صناعة الحبر والبويات ٣٨٩، ٣٩٨

ط

طاقة استقرار المجال البلوري ١٧٤

طاقة الشبكية ١٠٧

طاقة المدارات الجزئية ٢١٥

طرق تسمية المعدنات ١٥٣

ظنين (ظاهرة الظنين أو الرنين) ٩٥، ٩٩

طيف (أطياف) الرنين النووي المغناطيسي ١٩٤

ليمونايت ٣٦٨
 م
 ماجنيتايت ٣٦٨
 مشطبات الصدأ ٣٧٥
 محتوى حراري (انثاليبي) ٩٥، ٩٦، ٢٢٤،
 ٢٩٩
 مدارات جزيئية
 في جزيء ثنائي الذرة ٧٠، ٧٢، ٢٠٢،
 ٢٠٦، ٢٠٥
 سيجما ٢٠٢، ٢٠٣، ٢١٠،
 باي ٢٠٥، ٢٠٦، ٢٠٨، ٢١٠
 مرتبطات (ليجانادات) ١٣٦، ١٤٥-١٤٨
 مركبات الألم (الشب) ٢٨٠، ٣٨٦
 مصطلحات الأنظمة الإلكترونية ٢٢٠-٢٢٢
 مضاد للفرومغناطيسية ١٩٦
 معادن البلاتين ٣٦٥
 معالجة مياه الشرب ٣٨٢، ٣٨٦
 معامل انضغاط لاندي ٢٢٢
 معقدات مضادة للأورام ٤٣٣
 معقدات
 أنواع المعقدات ١٢٧-١٤٤
 الترابط في المعقدات ١٦١-١٩٦
 التوصيل الكهربائي للمعقدات ١٥١،
 ٤٧٢
 طيف الامتصاص الإلكتروني ١٨٤،
 ١٩٤
 متراكبات ساندوتش ٣٩٥
 ملح ماجنوس ٤٣١

فيروسين (الفيروسين) ٣٩٥
 فيروسين (دليل كاشف) ٣٨٩
 فيرومغناطيسية (مضاد الفرومغناطيسية)
 ١٩٦، ٣٧٤، ٣٩٨

ق

قابلات الإلكترونات ١٥٧
 قواعد الاختيار ٢٢٣
 قوى التنافر ٢٨، ٣٣، ٦٥
 قوى (فاندرفالس) ١١٠

ك

كاربوكسي بيتايديز (إنزيم) ٤٨١
 كاربونيك أنهيدريز (إنزيم) ٤٨١
 كاشف جرينيارد (جرينارد) ٤٥٨-٤٦٠،
 ٤٧٨
 كاشف (النتروبروسيد) ٣٨٩
 كروم
 المجموعة السادسة ٢٩٧
 المعدن ٣٠١، ٣٠٢، ٣٠٥
 المعقدات ٣١٠، ٣١٧، ٣١٨
 كهربائية موجبة ٧
 كويلت
 الثلاثية الثانية ٣٩٧
 المعادن ٣٩٨-٤٠٠
 المعقدات ٤٠٥

ل

لا فلزات ١١٠
 لانتانيدات ٤

8

هاليدات عناصر

- المجموعة الأولى ٤٤٥
 المجموعة الثانية ٤٦٦
 المجموعة الثالثة ٢٤٨
 المجموعة الرابعة ٢٥٨-٢٥٥
 المجموعة الخامسة ٢٧٩، ٢٨٠،
 ٢٨٥
 المجموعة السادسة ٢٠٦، ٣٠٨،
 ٣١٢
 المجموعة السابعة ٣٤٤، ٣٤٥،
 المجموعة الثامنة ٣٧٦، ٣٨١،
 ٣٨٢
 هدرتة (أوتمية) الأيونات ٢٢٤
 هيما تايت ٣٦٨
 هيما جلوبين
 تركيبه الجزيئي ٣٩٢
 وظيفته ٣٩٢
 تأثيره بأول أكسيد الكربون ٣٩٣، ٣٩٤
 خواصه المغناطيسية ٣٩٢
- وجود التيتانيوم ٢٥٣
 وجود الزنك (الخارصين) ٤٦٣
 وجود الفناديوم ٢٧٥
 وجود الكروم ٣٠١
 وجود المنجنيز ٣٤١
 وجود عناصر- مجموعة الحديد ٣٦٦

ملح موهر ٣٨٨

منجنيز

- المجموعة السابعة ٣٣٧
 المعدن ٣٤٠-٣٤٢
 تطبيقاته ٣٥٣
 معقداته ٣٤٥-٣٥٠
 منح عكسي (في حالة الروابط باي) ٢٠٨
 منحنى وزني حراري ٣١١، ٣٤٧، ٤٧١
 موانع الإلكترونات ١٥٩
 ملونات ٣٣٥
 موليدنيوم ٢٢٥، ٢٣٥

9

- نظام هيدروجين/بلاديوم ٤١٩
 نظرية المجال البلوري ١٦٩-١٩٦
 نظرية المدارات الجزيئية ١٩٧-٢١٢
 نظرية رابطة التكافؤ ١٦١
 نظرية ألفريد فيرنر ١٤٨
 نحاس
 المجموعة الأولى ٤٣٧
 المعدن ٤٤٠
 المعقدات ٤٥٤
 نيتروبروسيد ٣٨٩
 نيكل
 الثلاثية الثالثة (المجموعة الثامنة) ٤١٣
 المعدن ٤١٣-٤١٧
 المعقدات ٤٢٣
 كروم ٤١٥

وفرة عناصر مجموعة السكنديوم ٢٤٢

وفرة معادن العملة ٤٣٩

www.exophy.blogspot.com

الماضرة الاولى

الكيمياء التناسقية

Coordination Chemistry

مقدمة إلى الكيمياء التناسقية :- Introduction of Coordination Chemistry

المركبات التناسقية: Coordination or Complexes Compounds

الكيمياء التناسقية هي كيمياء العناصر الانتقالية لأن المركبات التناسقية هي التي تحتوي على أيون أو ذرة فلز مركزية محاطة بعدد من الأيونات أو الجزيئات (الليكاندات) و أيون الفلز المركزي المتمثل بالفلزات الانتقالية أي عناصر الركن d أو f التي تكون ذات خصائص مغناطيسية و طيفية مختلفة لذلك سوف نهتم بشيء من التفصيل في دراسة خصائص الفلزات الانتقالية .

-الفلزات الانتقالية:- Transition Elements

تشمل عناصر الركن d من الجدول الدوري الحديث أي الفلزات التي تحتوي على أوربتالات d الممتلئة جزئياً أي أنه هناك ثلاث سلاسل من الفلزات الانتقالية تبدأ السلسلة الأولى بفلز السكندسيوم Sc وتنتهي بالزنك Zn ، وتبدأ السلسلة الثانية بفلز يتريوم Y وتنتهي بالكاديوم Cd ، وتبدأ الثالثة بفلز لانثيوم La وتنتهي بالزئبق Hg كما في الجدول الدوري التالي.

d Block and f Block Elements

Period	1A (1)	2A (2)	TRANSITION ELEMENTS d block										3A (13)	4A (14)	5A (15)	6A (16)	7A (17)	8A (18)
			3B (3)	4B (4)	5B (5)	6B (6)	7B (7)	8B (8)	9 (9)	10 (10)	1B (11)	2B (12)						
1																		
2																		
3																		
4			21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn						
5			39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd						
6			57 La	72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg						
7			89 Ac	104 Rf	105 Db	106 Sg	107 Bh	108 Hs	109 Mt	110	111	112						

**INNER TRANSITION ELEMENTS
f block**

58 Ce	59 Pr	60 Nd	61 Pm	62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb	71 Lu
90 Th	91 Pa	92 U	93 Np	94 Pu	95 Am	96 Cm	97 Bk	98 Cf	99 Es	100 Fm	101 Md	102 No	103 Lr

d block elements
 f block elements
 Periodic table
 Transition elements
 Inner transition elements

الشكل الإلكتروني للعناصر الانتقالية :- Of Transition Elements Configuration

Electronic

عناصر المجاميع الرئيسية التي تسبق المجموعة الانتقالية لا يوجد لها إلكترونات في المدار d ولكل العناصر الانتقالية تحتوي على المدار d و s ففي السلسلة الانتقالية الأولى من Zn Sc يمتلئ المدار d فقط ماعدا النحاس Cu و Cr حيث أن المدار s الخارجي لعناصر المستوى الفرعي d يكون في حالة طاقة أقل من طاقة المستوى الفرعي d للمستوى n-1 ونظراً لأن الذرات تميل لأن تكون أقل حالات الطاقة فيتم ملئ المدار s أولاً ولكن النحاس ($3d^{10}4s^1$) و الكروم ($3d^54s^1$) فيتم ملئ المدار d أولاً لأنها الحالة الأكثر ثباتاً أي عند وجود خمسة أو عشرة إلكترونات في المدار d .

Table: Electronic Configuration of first raw transition Metals

Element	Partial Orbital Diagram			Unpaired Electrons
	4s	3d	4p	
Sc	↑↓	↑		1
Ti	↑↓	↑ ↑		2
V	↑↓	↑ ↑ ↑		3
Cr	↑	↑ ↑ ↑ ↑ ↑		6
Mn	↑↓	↑ ↑ ↑ ↑ ↑		5
Fe	↑↓	↑↓ ↑ ↑ ↑ ↑		4
Co	↑↓	↑↓ ↑↓ ↑ ↑ ↑		3
Ni	↑↓	↑↓ ↑↓ ↑↓ ↑ ↑		2
Cu	↑	↑↓ ↑↓ ↑↓ ↑↓ ↑↓		1
Zn	↑↓	↑↓ ↑↓ ↑↓ ↑↓ ↑↓		0

الخواص الكيميائية للعناصر الانتقالية :-

- تتميز العناصر الانتقالية بخواص تميزها عن بقية العناصر منها :-
- ❖ تكوينها حالات تأكسد مختلفة .
- ❖ تكوينها أيونات و مركبات ملونة .
- ❖ تكوينها مركبات ذات خواص بارامغناطيسية .
- ❖ تكوينها المركبات المعقدة .

١٩٤ حالات التأكسد المختلفة :-

تتصف العناصر الأنتقالية بتكوينها أيونات موجبة في حالات تأكسد مختلفة وذلك بسبب تقارب طاقة الكترونات اوربيتالات $ns, (n-1)d$ الأمر الذي يجعلها قادرة على المشاركة بعدد مختلف من الإلكترونات في التآصر الكيميائي و استقرار حالات التأكسد يعتمد على عوامل عديدة منها التركيب الالكتروني ،نوع التآصر و الكيمياء الفراغية ، ويوضح الجدول حالات التأكسد المختلفة للعناصر الأنتقالية .

Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn
							1+	1+	
	+2	+2	+2	+2	+2	+2	+2	+2	+2
	+3	+3	+3	+3	+3	+3	+3	+3	
	+4	+4	+4	+4	+4		+4		
		+5	+5	+5	+5				
			+6	+6	+6				
				+7					

loss of ns e-

Loss of ns and (n-1)d

ونلاحظ ظهور اتجاه معين خلال الدورة للعناصر الأنتقالية :-

- A. يزيد رقم التأكسد لكل أيون حتى الوصول للمغنيز Mn وبعدها تبدأ بالتناقص ويعود ذلك إلى زيادة التجاذب بين الشحنة النووية المؤثرة و الإلكترونات .
- B. كلما زادت حالة التأكسد كلما قل ثبات العناصر الأنتقالية خلال الدورة .

تهتم الكيمياء التناسقية بدراسة مركبات العناصر الفلزية.

و يُطلق عليها بالمعقدات الفلزية أو المركبات التناسقية أو المترابكات complexes . وهي عبارة عن تجمعات ذرية ذات تركيب معقد لا يتفق مع النظريات التقليدية في التكافؤ. و من أكثر المعقدات أهمية تلك التي توجد في الطبيعة مثل الكلوروفيل و هو معقد المغنسيوم وله أهمية بالغة في عملية التمثيل الغذائي للنباتات ، و الهيموجلوبين الذي فيه معقد الحديد و هو يعمل كحامل للأكسجين في الدم ص . و تلعب المعقدات دورا حيويا في العمليات البيولوجية المختلفة الحيوانية والنباتية على حد سواء، و في الكيمياء التحليلية . و لقد اسهمت دراستها في فهم الروابط في الكيمياء غير العضوية.

المركبات التناسقية: - هي المركبات الناتجة من اتحاد ذرتين :

احدهما: - لها ميل لتهدب مزدوج الكتروني وتسمى ليكاند.

الأخرى: - توفر اوربتالات(الحيز الذي يشغله الإلكترون) فارغة ليشغلها المزدوج

الالكتروني وتسمى الفلز.

تعريف المركبات التناسقية (المعقدات أو المترابطات):

(المعقد أو المركب التناسقي يتكون عندما يتحد عدد من الايونات أو الجزيئات المتعادلة اتحادا مباشرا مع الذرة الفلزية، بحيث يتعدى هذا العدد التكافؤ الاعتيادي (حالة الأكسدة) لهذه الذرة).

إذا يتكون المركب التناسقي من :

1-أيون فلزي موجب ويعتبر الذرة المركزية

2-محاط بعدد من الأيونات السالبة أو بعدد من الجزيئات المتعادلة، بحيث يتعدى هذا العدد التكافؤ الاعتيادي . فكلوريد الفضة وهو ليس معقد يذوب في محلول الأمونيا مكونا الأيون $[Ag(NH_3)_2]^+$ يعتبر معقد لأن عدد المجاميع المتأصرة يتعدى حالة تأكسد الفضة و هي $1+$ ، وتوضع داخل قوسين [] و يمكن تسميتها بكرة التناسق.

3- يطلق على كل مجموعة من المجاميع التي تحيط الأيون الفلزي الموجب احاطة مباشرة اسم الليكاند (ligand) .

4- يطلق على عدد الليجانداات المرتبطة بالذرة المركزية بعدد التناسق.

5-تمتاز تلك الليجانداات بامتلاكها أزواج الكترونية غير مرتبطة تستطيع أن تهدبها ذرة الفلز المركزي لعمل رابطة تساهمية تناسقية، و تعرف بالتالي بالجزيئات الواهبة.

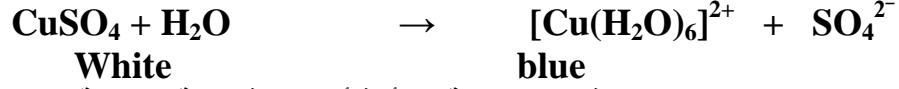
6- لا بد أن تمتلك ذرة الفلز المركزي مدارات خاوية في غلاف التكافؤ و تكون ملائمة لإستقبال هذه الأزواج الإلكترونية عن طريق تداخلها مع مدارات الليجانداات و أن تكون شحنة النواة الفعلية (المؤثرة) Effective nuclear charge عالية ،

7-تعرف الرابطة بين الليجاندا و الفلز المركزي بالرابطة التناسقية.

8-تحمل كرة التناسق شحنة تتعين بمقدار شحنة الفلز المركزي و مجموع الليكانداات المحيطة فقد تكون متعادلة او مشحونة بشحنة موجبة أو مشحونة بشحنة سالبة.

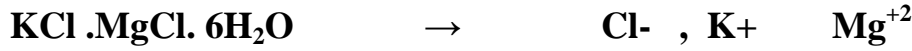
9-يمكن اعتبار المحاليل المائية للأملاح البسيطة معقدات، لأن الماء يعد ليكاندا لذا فمن غير الممكن وضع أيون فلز انتقالي في المحلول المائي دون أن يكون معقدا.

مثال: ملح كبريتات النحاس الأبيض في حالته الصلبة يعتبر ملح بسيط ، و في حالة إذابته في الماء يتكون المحلول الأزرق الرائق لكبريتات النحاس الثنائي و هو عبارة عن محلول لأيونات معقدة تحتوي على جزيئات ماء تترايط أو تتأصر تناسقيا و تحيط بالذرة المركزية (النحاس الثنائي) :



تتوزع الليجاندات حول الذرة المركزية و تأخذ أوضاع فراغية هندسية محددة .

الملح المزدوج : وهو مركب إضافة مستقر يعطي عند إذابته في الماء الايونات المكونة له كافة



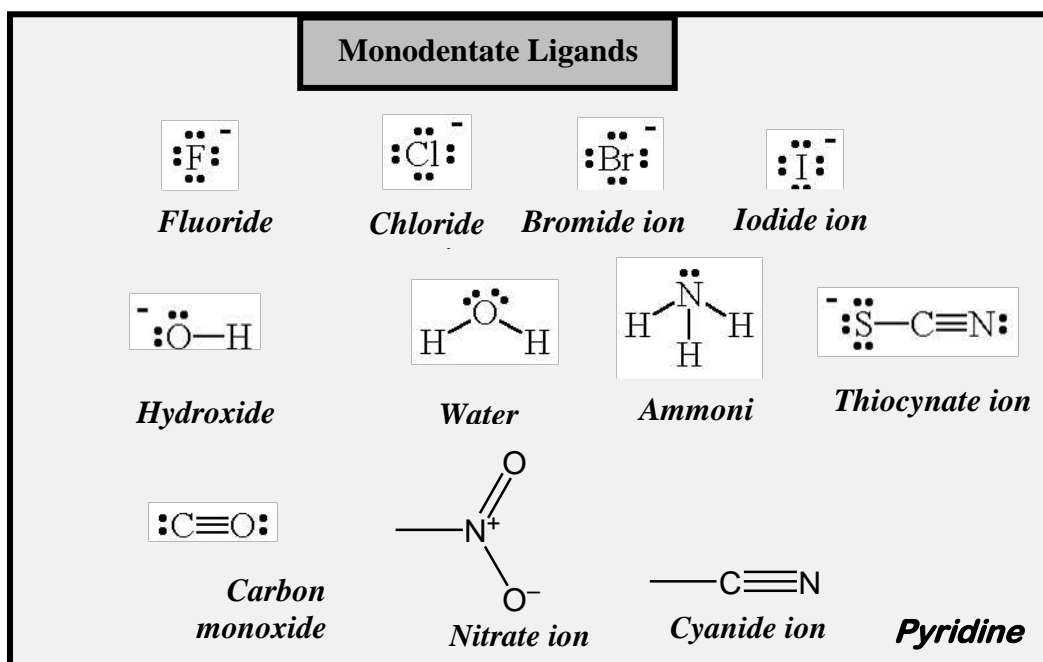
إذا المركب التناسقي: وهو مركب اضافة مستقر ولكنه لا يعطي كافة الايونات المكونة له عند ذوبانه في الماء



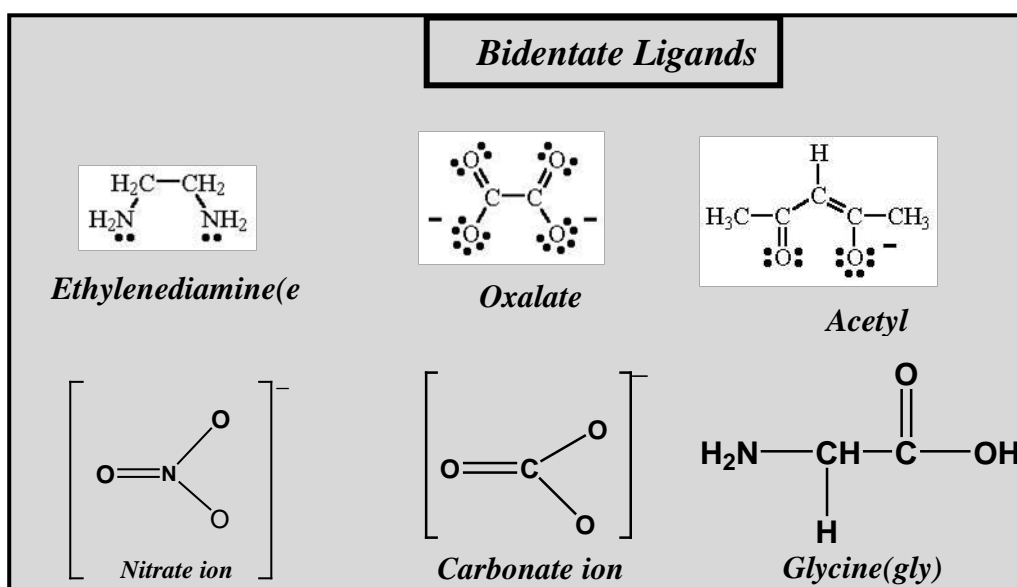
Type of Ligands

أنواع الليكاندات :-

يمكن تعريف الليكاند بأنه أي ذرة أو أيون أو جزيء يستطيع أن يلعب دور المانح في تكوين آصر تناسقية واحدة أو أكثر ، وتقدم أغلب الليكاندات زوجاً الكترونياً قابلاً للارتباط بأصرة سكما مع الذرة المركزية ، وهناك بعض الليكاندات التي تستخدم الكترولونات في الارتباط مثل C_2H_4 و C_6H_6 وتسمى الليكاندات التي تتضمن ذرة واحدة قابلة للارتباط مع الذرة المركزية للفلز بالليكاندات احادية السن (monodentate ligands) كما في الأمثلة التالية :-

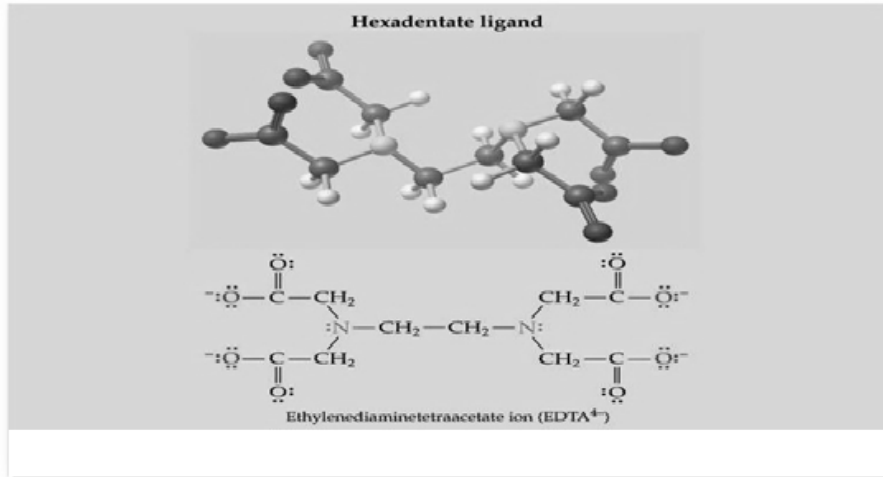


- وهناك العديد من الأيونات أو الجزيئات التي لها القدرة على الارتباط بأيون الفلز عبر أكثر من ذرة مساهمة واحدة أي إذا احتوت الجزيئة أو الأيون على ذرتين قادرتين على الارتباط بأيون الفلز المركزي بأنها ليكاندات ثنائية السن (Bidentate ligands) كما في الأمثلة التالية :



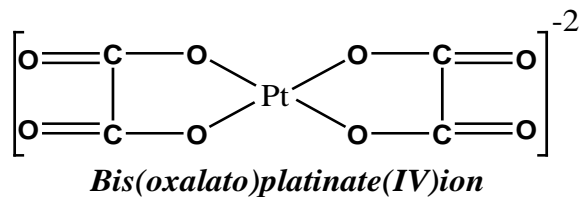
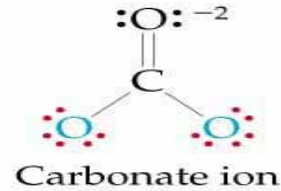
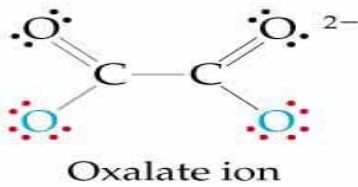
أما المجاميع التي تحتوي على ثلاثة أو أربعة و أحياناً أكثر من ذلك من الذرات القادرة على المساهمة في ترابط تناسقي التي تسمى بالليكاندات متعددة السن (Multidentate Ligands)

وكمثال على ذلك ليكاند حامص الخليك اثيلين ثنائي الأمين (EDTA).

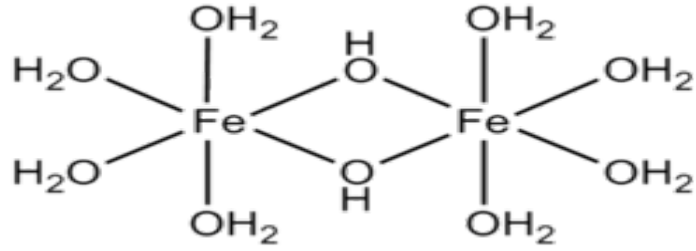


EDTA (Ethylenediamine tetraacetic acid) bounded Co^{+3} by six donors in

فالذرات الستة القادرة على الارتباط التناسقي التي يتضمنها الليكاند ترتبط بشدة بأيونات الفلزات ،لذلك نجد إن لهذا الليكاند استعمالات كثيرة ومهمة جداً.
-أما الليكاندات الكليتيية (Chelating ligands) فهي الليكاندات التي تحتوي على مجموعتين وظيفيتين أو أكثر قادرة على وهب زوج من الالكترونات التي قد تهبها مجاميع متناسقة قاعدية مثل مجموعة الامين NH_2 : أو مجموعات حامضية فقدت بروتوناتها ونذكر من هذه المجاميع ($-COOH$, $-SO_3H$, $-NHO$) ، بحيث ترتبط في موقعين أو أكثر في آن واحد مع نفس الأيون الفلزي مكونة حلقة أو أكثر ، كما تعد الليكاندات الثنائية ابسط وأشهر الليكاندات الكليتيية كما في الأمثلة التالية :



-ولابد من الاشارة الى بعض اليكاندات التي يمكن أن تشغل في نفس التركيب مواقع تناسقية في ذرتين مركزيتين وربما في ثلاث ذرات ، أي يمكنها أن تقوم بدور الجسر لتعطي مركبات معقدة متعددة المركز ، وليكاندات كهذه تسمى باليكاندات الجسرية (Bridge ligands)، وفي كثير من الحالات يكون الليكاند الجسري أحادي السن مثل الهاليدات ، والليكاندات الحاوية على ذرة واحدة مانحة مثل OH^- و NH_2^- كما في الأمثلة التالية:



ما هي اهم النظريات التي فسرت تكوين المعقدات وما هي النظرية

الاكثر قبولا

الجواب – 1

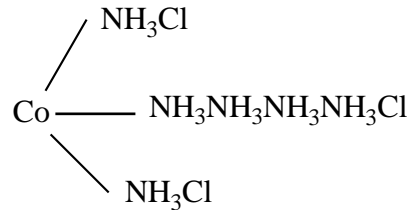
نظرية السلسلة (اقترحت ان المعقدات هي مركبات ترتبط بنفس طريقة ارتباط السلاسل الكربونية في المركبات العضوية . وان الفلز المكون للمعقد لا يمتلك سوى تكافؤ واحد . ونظرا لان هذه النظرية لم تستطع تفسير كافة الخواص للمعقدات لذلك كان مصيرها الفشل وعدم القبول)

*** نظريات تفسير المركبات التناسقية***

أولا- نظرية السلسلة chain theory

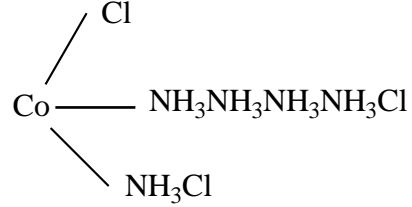
اكتشفت هذه النظرية من قبل العالم بولستراند عام (1864 م) وطورت من قبل تلميذه جور جنسن حيث افترض هذا العالم وجود ثلاث أواصر للكوبلت في معقداته وقال إن هذا الكلام يطبق على جميع معقدات المركبات التناسقية تمكن هذا العالم من تحضير مجموعة من المركبات لتطبيق نظريته عليها وهذه المركبات هي:-

المركب الأول هو $(\text{CoCl}_3\text{6NH}_3)$ وعند تطبيق نظرية السلسلة على المعقد



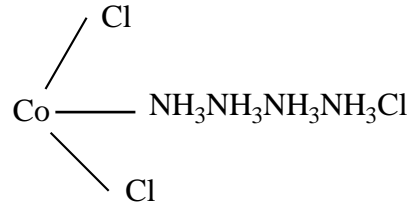
وقال العالم بولستراند إن وجود ثلاث ذرات كلور بعيدة عن ذرة الكوبلت المركزية يمكن ترسيبها بإضافة عامل مرسب مثل $(AgNO_3)$ حيث يتكون ثلاث مولات من الراسب $(AgCl)$.

المركب الثاني هو $(CoCl_3 \cdot 5NH_3)$ وعند تطبيق نظرية السلسلة على المعقد



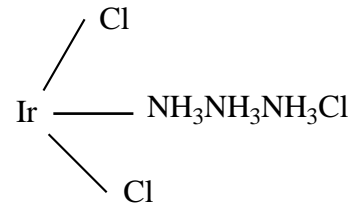
في هذا المعقد وحسب تفسير بولستراند وجود ذرتين من الكلور بعيدة عن الذرة المركزية وبالتالي فإن كمية الراسب تكون أقل أي مولين من $(AgCl)$

المركب الثالث هو $(CoCl_3 \cdot 4NH_3)$ وعند تطبيق نظرية السلسلة على المعقد



في هذا المعقد وحسب تفسير بولستراند وجود ذرة واحدة من الكلور بعيدة عن الذرة المركزية وبالتالي فإن كمية الراسب تكون أقل أي مول واحد من $(AgCl)$.

المركب الأخير الذي حضره بولستراند هو $(IrCl_3 \cdot 3NH_3)$ وعندما فسره حسب نظرية السلسلة كان شكل المعقد هو



المفروض وحسب تفسير بولستراند ان يتكون راسب باعتبار وجود ذرة كلور واحدة بعيدة عن الفلز لكن بولستراند لم يحصل على راسب وبالتالي لم تتمكن هذه النظرية من تفسير هذا المعقد

وهذا هو سبب فشل نظرية السلسلة .

ثانيا- نظرية فيرنر Werner theory

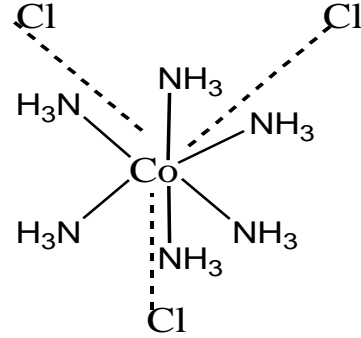
اكتشفت هذه النظرية من قبل العالم فيرنر عام (1950 م) وافترض هذا العالم ثلاث افتراضات

- (وهي النظرية الاكثر قبولا لتفسيرها خواص المعقدات بصورة دقيقة حيث افترضت)
 أ - تمتلك أكثر العناصر نوعين من التكافؤ، تكافؤ أولي متأين يمثل بخط منقطع--- (---والذي يعرف بحالة **التأكسد** وتكافؤ ثانوي غير متأين يمثل بخط متصل ويعرف بالعدد التناسقي

ب-يحاول كل عنصر عند اشتراكه في تكوين مركب معقد إشباع كلا التكافؤين، حيث تتشبع التكافؤات الأولية

بايونات سالبة أما التكافؤات الثانوية فتتشبع بايونات سالبة أو جزيئات متعادلة.
 ج- تتجه التكافؤات الثانوية نحو مواقع ثابتة في الفراغ تدعى بالمجال التناسقي حول ايون الفلز المركزي

وهذا هو أساس الكيمياء الفراغية للمعقدات الفلزية.



حسب تفسير فيرنر فان التكافؤ الأولي هو 3 لوجود ثلاث ذرات كلور والتكافؤ الثانوي هو 6 لوجود ستة جزيئات متعادلة

- الآن على الطلاب تطبيق نظرية فيرنر على المعقدات التي حضرها فيرنر والتميز بينها من عيوب هذه النظرية أنها لم تناقش
 أ- ألوان المعقدات .
 ب - التشوه الحاصل في أشكال المعقدات.
 ج - الخواص المغناطيسية للمعقدات

أسئلة :-

- 1- عرف : الليكاند ، الفلز، المركب ألتناسقي ، اللاوربييتال
- 2- طبق نظرية السلسلة وفيرنر على المعقد ($\text{NiCl}_5 \text{NH}_3$) وقارن بين التفسيرين ؟
- 3- ماهو سبب فشل نظرية السلسلة وفيرنر؟
- 4- استنبط شكل المعقد (CoCl_3NH_3).
- 5- اعطي مثال للكند احادي السن وثنائي السن وممتعدد السن

الماضرة الثانية

طريقة كتابة المعقد

- 1- يتكون المعقد من الذرة المركزية المتمثلة بالفلز والتي تحمل التكافؤ الاولي (عدد التاكسد للفلز(موجب او سالب او متعادل أي صفر))
- 2- تحيط بالفلز مجموعة من الليكاندات (المشحونة او المتعادلة) وترتبط هذه الليكاندات بالفلز باواصر تناسقية مكونة مجال يعرف بمجال التناسق
- 3- تحصر المجموعة المتكونة من الفلز والليكاندات بقوسي المجموعة [] وتسمى بالمعقد التناسقي
- 4- يحمل المعقد التناسقي شحنة اذا كانت محصلة الشحنة للفلز والليكاندات اكبر او اقل من الصفر ويسمى (الايون المعقد)
- 5- اما اذا كانت محصلة الشحنة للمعقد = صفر فهذا يعني ان المعقد لا يتاين بالماء ويسمى (المعقد المتعادل)
- 6- المركب التناسقي اما ان يكون متكون من (ايون معقد موجب وايون سالب بسيط) او (ايون معقد سالب وايون موجب بسيط)
- 7-الايون السالب او الموجب البسيط يقع خارج كرة التناسق

جوامض لويس: هو ذرة او جزيئة تمتلك اوربيتال فارغ قادر على اكتساب زوج الكتروني ويعتبر الفلز في المعقد التناسقي هو حامض لويس

قاعدة لويس: ذرة او جزيئة تمتلك زوج الكتروني تستطيع ان تشارك به لتكوين الاصرة التناسقية وتعتبر الليكاندات قواعد لويس

الاصرة التناسقية: هي الاصرة التي تنشأ بين ذرتين احدهما تمتلك زوج الكتروني قابل للمشاركة واخرى تمتلك اوربيتال فارغ لاستقبال الزوج الالكتروني

الليكند: جزيئة او ايون يرتبط بالذرة المركزية (الفلز) عن طريق او اصر تناسقية بحيث تهب الليكاندات المزدوجات الالكترونية للفلز المكون للمعقد التناسقي فقد يهب الليكاند مزدوج الكتروني واحد ويسمى احادي المخلب او مزدوجين ويسمى ثنائي المخلب او اكثر

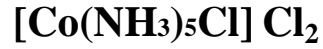
الايون المركزي: تمتاز المركبات التناسقية بوجود ذرة مركزية مستقبلة للمزدوجات الالكترونية، وعادة تكون فلزا يرتبط كيميائيا بالليكند بأصرة تناسقية. تسمى هذه الذرة المركزية بالايون المركزي بحيث تحمل هذه الذرة شحنة موجبة او سالبة او لا تحمل شحنة وتسمى هذه الشحنة بالتكافؤ الاولي. وحينما تظهر الشحنة على الذرة المركزية تسمى حينئذ بالايون المركزي

المعقد التناسقي : وهو المركب الناتج من اتحاد الذرة المركزية (الفلز) مع عدد من الليكاندات بوساطة أو اصر تناسقية.

عدد التاكسد : هو الشحنة التي يحملها الفلز في المعقد التناسقي وقد تكون سالبة او موجبة او تكون صفرا

مثال جد شحنة الذرة المركزية للمعقد $[Co(NH_3)_5Cl] Cl_2$

عندما يعطي معقد يتكون من شقية السالب والموجب (أي ليس ايون) فان محصلة الشحنة الكلية = صفر كما في مثالنا اعلا



$$X + 5(0) + (-1) + 2(-1) = 0$$

$$CO^{+3} \quad X + 0 -1 -3 = 0 \quad X = +3$$

مثال جد شحنة الذرة المركزية للمعقد $[Cr(en)(NH_3)_2I_2]^+$

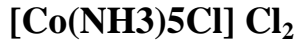
عندما يعطي معقد ايني نلاحظ الشحنة على المعقد لانها تمثل محصلة الشحنة وفي مثالنا محصلة الشحنة = +1



$$X + 0 + 2(0) + 2(-1) = +1$$

$$Cr^{+3} \quad X + 0 -2 = +1 \quad X = +3$$

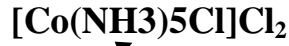
عدد التناسق: عدد الجزيئات او الايونات المرتبطة بالذرة المركزية مضروبا في عدد المخالب التي يملكها الليكاند او عدد الاواصر التي ترتبط بالذرة المركزية مباشرة ويمكن حسابها بشكل عام من عدد الازواج الالكترونية المحيطة بالذرة المركزية والتي يمكن تمثيلها بخط مستقيم بين الذرة المركزية ومخالب الليكاندات



عدد التناسق = مجموع الجزيئات او الايونات داخل مجال التناسق = 5 + 1 = 6

ملاحظة : كل ذرة مركزية في المعقد التناسقي تحمل نوعين من التكافؤ الاول يمثل الشحنة التي تظهر على الذرة المركزية وقد تكون موجبة او سالبة او صفر والثاني هو عدد الارتباطات الناتجة من ارتباط المخالب لليكاندات مع الذرة المركزية (الفلز)

مجال التناسق: يعبر عن المركب المعقد جزيئياً بحيث تكون ذرة الفلز المركزية والليكاندات المتصلة به داخل أقواس مربعة [] تدعى هذه الاقواس بالمجال التناسقي أو المجال الداخلي بينما يطلق على الجزء الذي يكتب خارج هذه الاقواس المربعة بمجال التأين أو المجال الخارجي



للمعقد

المجال التناسقي (المجال الداخلي)

المجال الخارجي (مجال التآين)

الايون المعقد : هو عبارة عن ذرة او ايون مركزي تحيط به مجموعة من الليكاندات بحيث تظهر على مجال التناسق شحنة موجبة او سالبة تمثل محصلة الشحنة الكلية بين الفلز والليكاندات

يحمل السيانيد سحنة -1 تضرب ل ستة ليكاندات = -6 بينما الحديد يحمل شحنة = +2 وبالتالي فان المحصلة = -6+2= -4



الشحنة التي يحملها الايون المعقد = -4

المعقد المتعادل: هو المعقد الناتج من ارتباط الذرة او الايون المركزي مع مجموعة من الليكاندات المحيطة بحيث تكون محصلة الشحنة النهائية في مجال التناسق = صفرا



$$0 = \text{محصلة الشحنة الكلية للمعقد} + 2 + 0 + 2(-1) = 0$$

قاعدة العدد الذري الفعال EAN

تنص هذه القاعدة على ان المعقد التناسقي يصبح مستقرا اذا كان مجموع الالكترونات الموجودة على الفلز والالكترونات الممنوحة من قبل الليكاندات تساوي العدد الذري لأحد الغازات النبيلة (86) Rn او (54) Xe او (36) Kr ويسمى المجموع الكلي للالكترونات على الذرة المركزية والممنوحة من الليكاندات بالعدد الذري الفعال.

العدد الذري الفعال = الالكترونات المركزية + الالكترونات الممنوحة من الليكاندات

سؤال : بين هل تنطبق قاعدة العدد الذري الفعال على المركب $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_6]^{+4}$

الجواب نحسب تاكسد palladium (الذرة المركزية) $X + 6(0) = +4$

اذا تاكسد البلاديوم = +4

العدد الذري ل palladium = 46 وحيث ان حالة التأكسد موجبة (+4) اذا معناة ان

العنصر فقد اربعة الكترونات

عدد الالكترونات المتبقية على palladium $42e = 46 - 4 =$

ترتبط بالذرة المركزية ستة ليكاندات (NH3) كل ليكاند يمنح زوج من الالكترونات اذا

$$\text{عدد الالكترونات الالكترونات الممنوحة} = 12e = 6 \times 2$$

العدد الذري الفعال = الالكترونات الذرة المركزية + الالكترونات الممنوحة من الليكاندات
 $54 e = 42 + 12 =$ وهنا العدد الذري يشابة (54) xe اذا تنطبق عليه قاعدة
 العدد الذري الفعال

سؤال: بين هل تنطبق قاعدة العدد الذري على المركب $[\text{Ni(en)}_3]^{+2}$

الجواب: نحسب حالة تأكسد النيكل = $X = +2$ $X + 3(0) = +2$
 العدد الذري للنيكل = 28

عدد الالكترونات الذرة المركزية = العدد الذري - عدد التأكسد = $26 e = 28 - 2$

الليكاند (en) هو ثنائي المخلب اي ان كل ليكاند يهب زوجين من الالكترونات ولذلك ثلاث
 ليكاندات منة تهب

عدد الالكترونات التي تهبها الليكاندات = $12 e = 3 \times 4$

عدد الالكترونات المحيطة بالذرة المركزية = عدد الالكترونات الذرة المركزية + عدد
 الالكترونات الممنوحة من الليكاندات

$38 e = 12 + 26 =$ وبالتالي لا تنطبق قاعدة العدد الذري لانها لم تماثل اي

غاز نبيل

ولقد وجد أن هذه النظرية يمكن تطبيقها على عدد لا بأس به من المعقدات
 الأمثلة التالية توضح ذلك :

1 - $[\text{Ni}(\text{CO})_4]^-$ لل Ni^0 عدد ذري 28 الكترون

أربعة مجموعات CO تعطي 8 الالكترونات لذرة النيكل
 المجموع $36e$ (Kr)

2 - $[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]^{3-}$ لأيون Co^{+3} عدد ذري 24 $27 - 3 =$

ست مجموعات NO_2 تعطي 12 الالكترونات

المجموع $24 + 12 = 36$ (Kr)

3 - $[\text{Fe}(\text{NO}_2)_6]^{4-}$ لل Fe^{+2} عدد ذري 24 $26 - 2 =$

ست مجموعات NO_2 تعطي 12

المجموع $12 + 24 = 36$ (Kr)

4 - $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_4]^+$ لأيون Ag^+ عدد ذري 46 $47 - 1 =$

أربعة مجموعات NH_3 تعطي 8

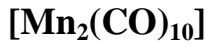
$$\text{(Xe)} \quad 46 + 8 = 54 \text{ المجموع}$$

$$78 - 4 = 74 = \text{عدد الكترولونات } \text{Pt}^{+4} [\text{Pt Cl}_6]^{-2} - 5$$

ستة مجموعات Cl تمنح 12 الكترولون

$$\text{(Rn)} \quad \underline{86 \text{ المجموع}}$$

وتنطبق هذه النظرية على جميع الكاربونيلات التي يكون فيها للذرة المركزية عدد ذري فردي . وجد ان مثل هذه المعقدات لا توجد بشكل مزدوجات جزئية مثل



$$\text{Mn} = 25$$

العدد الذري لكل ذرة = 25 + الكترولون قادم من الذرة المجاورة

$$\text{Mn-Mn} = 1e$$

$$5\text{CO} = 5 \times 2 = 10 \quad \underline{10 e = 2 \times 5} \quad \text{كل ذرة ترتبط بها خمسة ليكاندات تعطي}$$

$$25 + 1 + 10 = 36$$

المجموع

إذا كل ذرة تتحقق فيها قاعدة العدد الذري الفعال



العدد الذري للذرة المركزية

$$\text{Co} = 27e$$

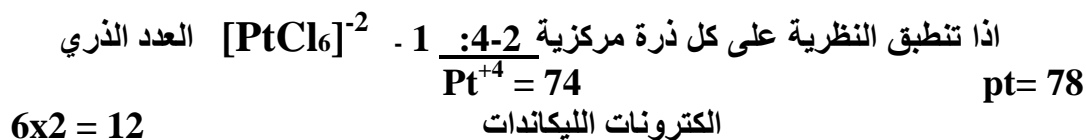
$$\text{Co} - \text{Co} = 1 e \quad \text{كل ذرة ياتيها الكترولون من الذرة المجاورة}$$

$$4\text{Co} = \underline{\hspace{2cm}} \quad \text{كل ذرة ترتبط بها اربعة ليكاندات تهب ثمانية الكترولونات}$$

$$4 \times 2 = 8$$

$$27 + 1 + 8 = 36$$

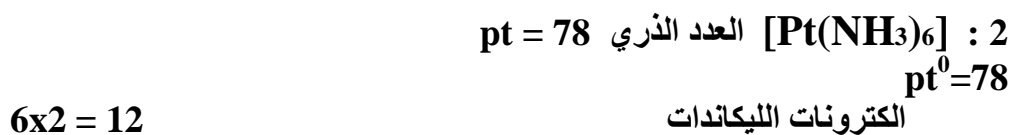
المجموع



$6 \times 2 = 12$

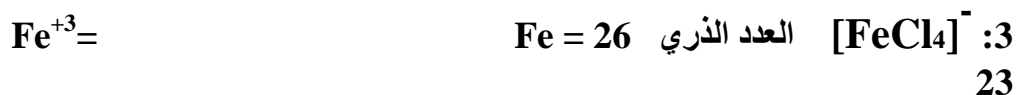
86 e المجموع (ينطبق)

يشابة Rn



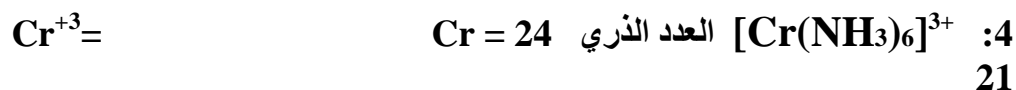
$6 \times 2 = 12$

80 e المجموع (لا تنطبق)



$4 \times 2 = 8$

31 e المجموع (لا ينطبق)



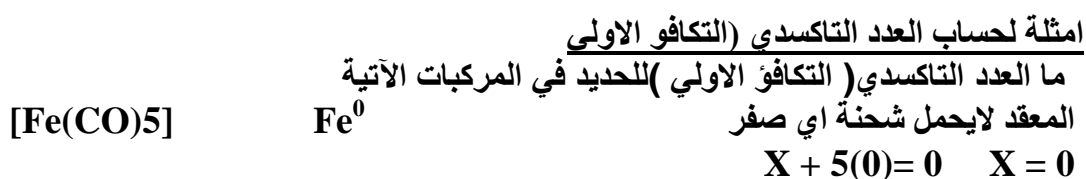
$6 \times 2 = 12$

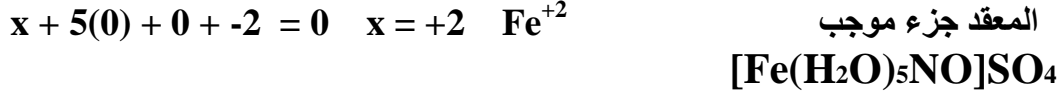
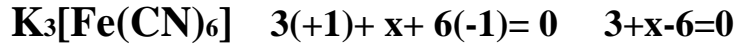
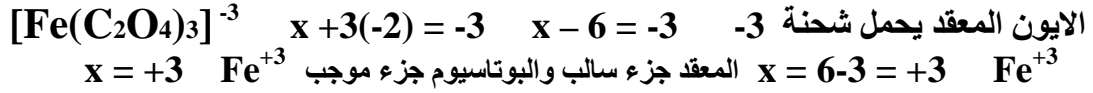
33e المجموع (لا ينطبق)



$2 \times 2 = 4$

50 e المجموع (لا ينطبق)





الخواص المغناطيسية للمعقدات (Magnetic properties):

لعبت الخواص المغناطيسية للمعقدات دورا مهما في تفسير نظريات التآصر (تكوين المركبات الكيميائية).

☒ فتظهر حالتان نتيجة اختلاف وضع الالكترونات :

1. الكترن غير مزدوج (مفرد) (↑) : وينشأ عنه خواص بارامغناطيسي paramagnetic .

و تتجاذب المواد البارامغناطيسية مع المجال المغناطيسي الخارجي المسلط ، وتتنظم في اتجاهه ، و يكون لها بالتالي أثر كبير ، فيكون لها القدرة على المغنطة . و يعتمد مقدار هذا الجذب على عدد الالكترونات المنفردة الموجودة في الذرة .

2. الكترن مزدوج (↑↓) : وينشأ عنه خواص دايامغناطيس diamagnetic ، قيمة الدايامغناطيسية ضئيلة ، من السهل قياس البارامغناطيسية في المختبر ويعبر عنه:

(بدلالة العزم المغناطيسي المؤثر μ) ، و وحدته بورماجنيون $B.M.$

☒ قانون العزم المغناطيسي :

○ حيث : $n =$ عدد الالكترونات المنفردة

$$\mu = \sqrt{n(n+2)}$$

حيث تكمن أهمية العزم المغناطيسي في:

أنه يعطي معلومات مهمة عن عدد الإلكترونات المفردة في الذرات و المدارات المشغولة في الفلز المركزي. و في بعض الحالات يوضح تركيب المعقدات و يحدد الشكل الهندسي لها.

○ العزم المغناطيسي للمعقدات الدايا مغناطيسي = صفر لأنها لا تحتوي الكترونات مفردة .

$$\mu = 0$$

○ العزم المغناطيسي للمعقدات البارامغناطيسي لها قيمة تتحدد بعدد الالكترونات المفردة.

فَعدَما تكون :

B.M. 1.73 = μ فإن , n = 1	→	$\mu = \sqrt{1(1+2)} = 1.73 \text{ B.M}$
B.M. 2.83 = μ فإن , n = 2	→	$\mu = \sqrt{2(2+2)} = 2.83 \text{ B.M}$
B.M. 3.87 = μ فإن , n = 3	→	$\mu = \sqrt{3(3+2)} = 3.87 \text{ B.M}$

هذا بارامغناطيسي

الماضرة الثالثة

قواعد تسمية المركبات التناسقية

1- عند تسمية مركب ايوني باللغة العربية يسمى الايون السالب أولاً ثم يتبع بالايون الموجب، كما هو الحال في تسمية الأملاح البسيطة (مع ملاحظة عند التسمية باللغة الانكليزية يسمى الايون الموجب أولاً ثم يتبع بالايون السالب.)

2- في المركبات التناسقية، تسمى الليكاندات أولاً ثم الفلز وفي حالة وجود أكثر من ليكاند متشابه الشحنة فإنها تذكر في التسمية حسب الترتيب الأبجدي، ويراعى في كرة التناسق تسمية الليكاندات السالبة ثم لليكاندات المتعادلة ثم الموجبة

مثال $[CoClCNNO_2(NH_3)_3]$

ChloroCyanoNitroTriammineCobalt(III)

3- تنتهي الليكاندات السالبة بالحرف و وباللغة الانكليزية بالحرف (o) بينما تسمى الليكاندات المتعادلة باسم الجزيئة دون تغيير عدا الماء فيسمى اكو aqua والامونيا بالأمين و ammine حيث يتكرر الحرف m مرتين عند التعبير عن الامونيا لتفريقها عن الأميئات الأخرى حيث تكتب باستخدام حرف m واحد. أما الليكاندات الموجبة فتنتهي بالمقطع (ium يوم)

4- تستعمل البادئات ثنائي (di) وثلاثي (tri) ورباعي (tetra) الخ قبل أسماء الليكاندات البسيطة مثل برومو ونايترو وغيرها عندما يوجد أكثر من ليكاند من نفس النوع في المعقد، في حين تستخدم البادئات بس (bis) وتريس (tris) قبل أسماء الليكاندات المعقدة مثل اثلين ثنائي أمين والذي يرمز له (en) واثيلين ثنائي أمين رباعي حامض الخليك والذي يرمز له (EDTA)

5- يعبر عن حالة التأكسد للذرة المركزية بالأرقام الرومانية وتحصر بين قوسين مباشرة بعد اسم الفلز. وعندما تكون حالة التأكسد سالبة توضع الإشارة (-) قبل الرقم الروماني، بينما عندما تكون حالة التأكسد مساوية صفرأ فيستعمل الرقم 0

6 - عندما يكون المعقد ايونا سالبا ينتهي اسم الفلز المركزي ب (ات) ate وفي أكثر الأحيان تستعمل الأسماء اللاتينية للفلز (مثلاً الحديد فيرم والصوديوم نتروم والرصاص بليم .. الخ .) أما في المعقدات الأيونية الموجبة أو المتعادلة فيبقى اسم الفلز المركزي دون أي تغيير .

امثلة تطبيقية :

قبل الشروع في امثلة التسمية لا بد من حفظ اسماء الليكاندات التالية

الليكاندات المتعادلة (احادية المخلب)

- 1

H ₂ O(agua)	NH ₃ (ammine)	CO(carbonyl)	NO(nitrosyl)
اكوا	امين	كاربونيل	نتروسيل
		C ₅ H ₅ N (pyridine)	CH ₃ NH ₂ (ethylamine)
		بيريدين	اثيل امين

2

-الليكاندات المتعادلة (ثنائية المخلب)

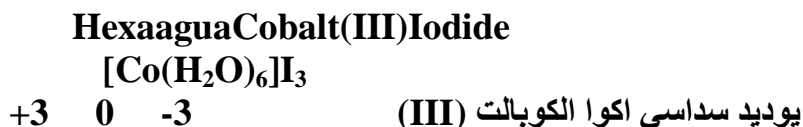
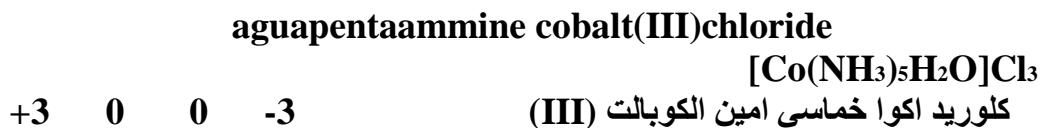
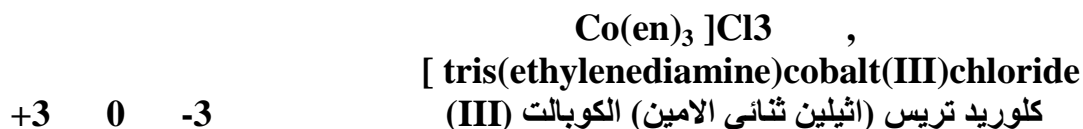
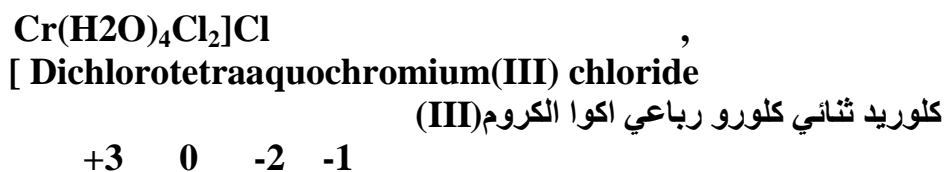
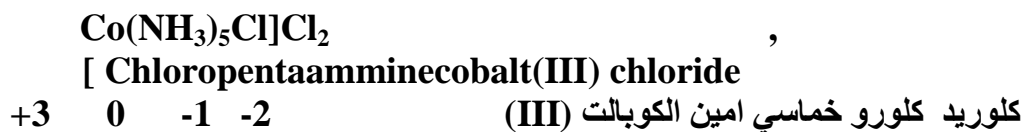
NH ₂ NH ₂ (Hydrazen)	CH ₃ COCH ₂ COCH ₃ (Acetylacetonate)	NH ₂ CH ₂ CH ₂ NH ₂ ethylenediamine () (en)
هيدرازين	استيل اسيتونيت	اثيلين ثنائي الامين
NH ₂ CH ₂ CH ₂ NHCH ₂ CH ₂ NH ₂ (diethylenetriamine)(en)	ethylenediaminetetraacetat (o (EDTA) متعدد المخلب	C ₅ H ₄ N-C ₅ H ₄ N (dipyridyl)
ثنائي اثيلين ثلاثي الامين	اثيلين ثنائي امين رباعي اسيناتو	ثنائي بيريديل

الليكاندات السالبة

Cl ⁻ (chloro) كلورو	B ⁻ (bromo) برومو	F ⁻ (fluoro) فلورو	I ⁻ (iodo) ايودو
-ONO ⁻ (nitrito) نترينو	CN ⁻ (cyano) سيانو	OH ⁻ (hydroxo) هيدروكسو	SO ₄ ²⁻ (sulfato سولفاتو
NO ₃ ⁻ (nitrato) نتراتو	SO ₃ ²⁻ (sulfite) سولفيتو	N ⁻³ (azido) ازيدو	O ⁻² (oxo) اوكسو
(thiocyanato) SCN	C ₂ O ₄ ⁻² (oxalato)	CO ₃ ⁻ كاربوناتو ² (carbonato	NH ⁻² (amido) اميدو

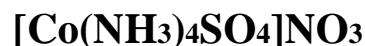
	او كز اليت	
--	------------	--

امثلة تطبيقية



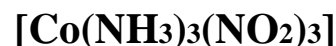
سداسي سيانو نيكلات (II) البوتاسيوم

SulfatoTetraammineCobalt(III)nitrate



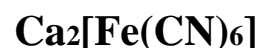
نترات سولفاتو رباعي امين الكوبالت (III)

TriNitrotriammineCobalt(III)



ثلاثي نيترو ثلاثي امين الكوبالت (III)

CalciumHexaCyanoFerate(II)



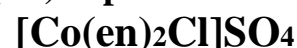
سداسي سيانو فيرات (II) الكالسيوم

TetrathioCyanatoDiammineChroumate(III) Amounum



رباعي ثايوسياناتو ثنائي امين كرومات (III) الامونيوم

Chlorobis(ethylenediamine) Cobalt(III)sulphate



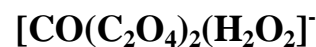
كبريتات كلورو بس(اثيلين ثنائي امين) الكوبالت (III)

ChloronitroTetraamminePlatin (IV)Sulphate



كبريتات كلورو نايترو رباعي امين بلاتين (IV)

DiOxalatoDiaguaCobalt(III)Ion



ايون ثنائي اوكسالاتو ثنائي اكوا الكوبالت

DiIodoDiamminebis(EthyleneDiamine)Chromum(III)Ion



ايون ثنائي ايودو ثنائي امين (اثيلين ثنائي امين) الكروم (III)

Tetrakis(triethylamine)cobalt(II)Ion.



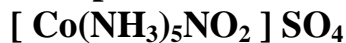
ايون تتركس (اثيلين امين) الكوبالت (II)

tris(dimthyldiamine)manganese(II) Chloride



كلوريد تريس(ثنائي مثيل ثنائي امين) المنغنيز (II)

Nitropentaamminecobalt (II) sulphate



كبريتات نايترو خماسي امين الكوبالت

Bis(dimethyl glyoximato) nickel(II)



بس (ثنائي مثيل كلايكوسيماتو النيكل

Hexaaquatitanium(III)chloride



كلوريد سداسي اكوا التيتانيوم

Tris(ethylenediamine)cobalt(III)ion



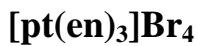
ايون ترييس (اثلين ثنائي الامين)الكوبالت(III)



Pentachlorozink(III)ion

خماسي كلوريد الزنك(III)

Tris(ethylenediamine)Platinum(IV)bromide



بروميد ترييس (اثلين ثنائي الامين) البلاتين(IV)

Potassium TetraChloroCuprate(II)



رباعي كلورو نحاسات (II) البوتاسيوم



pentacarbonyliron(0)

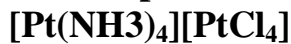
خماسي كاربونيل الحديد (0)



potassiumhexacyanoferrate(II)

سداسي سيان وفيرات البوتاسيوم

Tetraammineplatinume(II) tetrachloroplatinate(II)



رباعي كلورو بلاتينات رباعي امين البلاتين

المعاصرة الرابعة

نظريات التآصر في المركبات التناسقية

Bonding Theories in coordination compounds

لقد كانت نظرية السلسلة ونظرية التناسق لفرنر لتفسير بنية المعقدات التناسقية مقدمة بسيطة لفهم التآصر في المركبات التناسقية، تلى ذلك توسعا واهتماما كبيرين نتج عنهما نظريات تستعمل في الوقت الحاضر لوصف طبيعة التآصر في المعقدات التناسقية هي

1. نظرية رابطة التكافؤ. Valence Bond Theory.
2. نظرية المجال البلوري. Crystal Field Theory.
3. نظرية الأوربتال الجزيئي. Molecular Orbital Theory.
4. نظرية المجال الليجاندلي. Ligand Field Theory.

نظرية اصرة التكافؤ VBT

ويعد تكوين المعقد حسب هذه النظرية تفاعلا بين قاعدة لويس (الليكند) وحامض لويس (الفلز) مع تكوين اصرة تناسقية بين الليكند والفلز. وترتبط هذه النظرية بالتهجين والشكل الهندسي للذرة المركزية حيث تمثل هذه النظرية اوربتالات الفلز بمربعات (أو في بعض الاحيان دوائر) لبيان توزيع الكترولونات الغلاف الخارجي للفلز والالكترولونات الممنوحة من الليكندات. ولا بد من التعرض الى ان الليكاندات التي ترتبط بالذرة المركزية تختلف من حيث القوة فالليكاندات القوية تضغط على الالكترولونات المنفردة لترغمها على الازدواج والجدول التالي يوضح تصنيف قوة الليكاندات

أولاً: نظرية رابطة التكافؤ: تشتمل هذه النظرية على الفرضيات التالية:

- 1) تهجين الاوربتالات الذرية في الذرة المركزية ، و نحصل بذلك على عدد من الاوربتالات الجزيئية المهجنة مساويا لعددها .
- 2) تتكون المدارات المهجنة الاتجاهية على ذرة الفلز من تهجين مدارات s , p , d
- 3) لم تحدد النظرية أشكال مدارات الليجاند إلا أنها فرضت كونها مدارات تآصرية من نوع سيجما مملوءة بالالكترولونات .

- (4) تُمنح أزواج الإلكترونات من اوربتالات الليجاندات المناسبة إلى مدارات أيونات الفلز المهجنة و الفارغة في غلاف التكافؤ ، لتكوين روابط سيجما التساهمية .
- (5) تتكون الجزيئات أو الأيونات المعقدة ذات الأشكال الهندسية المعينة التي تعتمد على نوع التهجين .
- (6) تظهر الرابطة التناسقية الناتجة بأنها رابطة تساهمية بين الليجاند و الفلز. و تمثل هذه النظرية المدارات الموجودة على الفلز بمربعات أو دوائر لغرض توزيع الإلكترونات الموجودة في الذرة أو الأيون المركزي و الإلكترونات الآتية من الليجاندات المتفاعلة في هذه الاوربتالات.

ليكنادات ضعيفة	ليكنادات قوية
I- يوديد	CN- سيانيد
Br- بروميد	NH ₃ اموني
Cl- كلوريد	NH ₂ CH ₂ CH ₂ NH ₂ اثلين ثنائي امين
F ⁻ فلوريد	NO ₂ ⁻ نترت
OH ⁻ هيدروكسيد	CO كاربونيل
H ₂ O ماء	C ₅ H ₅ N بيريدين

ملاحظات

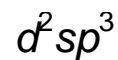
- 1- يمكن تخمين الشكل الهندسي للذرة المركزية من خلال التهجين بالشكل التالي
- SP: الشكل خطي Linear وعدد التناسق في المعقد = 2
- SP²: اما مثلث مستو او هرم ثلاثي القاعدة Trigonal planar وعدد التناسق = 3
- SP³: رباعي الوجة tetrahedral وعدد التناسق = 4
- dsp² مربع مستو squair plener عدد التناسق = 4
- Dsp³ مثلث ثنائي الهرم Trigonal bipyramidal عدد التناسق = 5
- d³sp³ ثماني السطوح Octahedral عدد التناسق = 6
- 2-يمكن التوصل من خلال قيمة الزخم الزاوي الى نوع التهجين كما سياتي في الامثلة لاحقا

3- من خلال قيمة الزخم الزاوي يمكن معرفة فيما اذا كان المعقد دايا او بارا مغناطيسي فاذا كانت قيمة الزخم الزاوي = صفر فالمعقد دايا مغناطيسي اما اذا كانت قيمة الزخم الزاوي اكبر من صفر فالمعقد بارا مغناطيسي

العنصر	التوزيع الإلكتروني	المجموعة
Sc ₂₁	[Ar] ¹⁸ 4s ² 3d ¹	3 B
Ti ₂₂	[Ar] ¹⁸ 4s ² 3d ²	4 B
V ₂₃	[Ar] ¹⁸ 4s ² 3d ³	5 B
Cr ₂₄	[Ar] ¹⁸ 4s ¹ 3d ⁵	6 B
Mn ₂₅	[Ar] ¹⁸ 4s ² 3d ⁵	7 B
Fe ₂₆	[Ar] ¹⁸ 4s ² 3d ⁶	8 B
Co ₂₇	[Ar] ¹⁸ 4s ² 3d ⁷	
Ni ₂₈	[Ar] ¹⁸ 4s ² 3d ⁸	
Cu ₂₉	[Ar] ¹⁸ 4s ¹ 3d ¹⁰	1 B
Zn ₃₀	[Ar] ¹⁸ 4s ² 3d ¹⁰	2 B

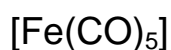
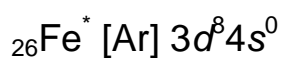
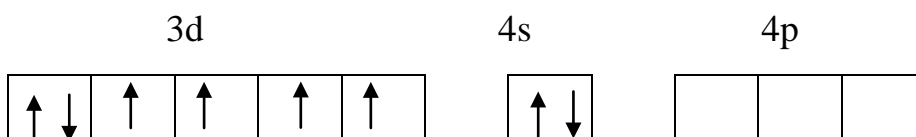
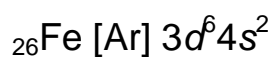
(جدول يلخص أنواع التهجين المختلفة والأشكال الهندسية التي تنتج عنه)

المدارات المهجنة	التهجين	الهندسي		
0	S			
1	p			
2	Sp	خطي		



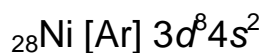
1. 12 الكترونا آتية من 6 ليجاندات.
2. نوع التهجين d^2sp^3 .
3. الشكل الهندسي للمعقد ثماني الأوجه octahedral .
4. الخواص المغناطيسية للمعقد دايا مغناطيسية .

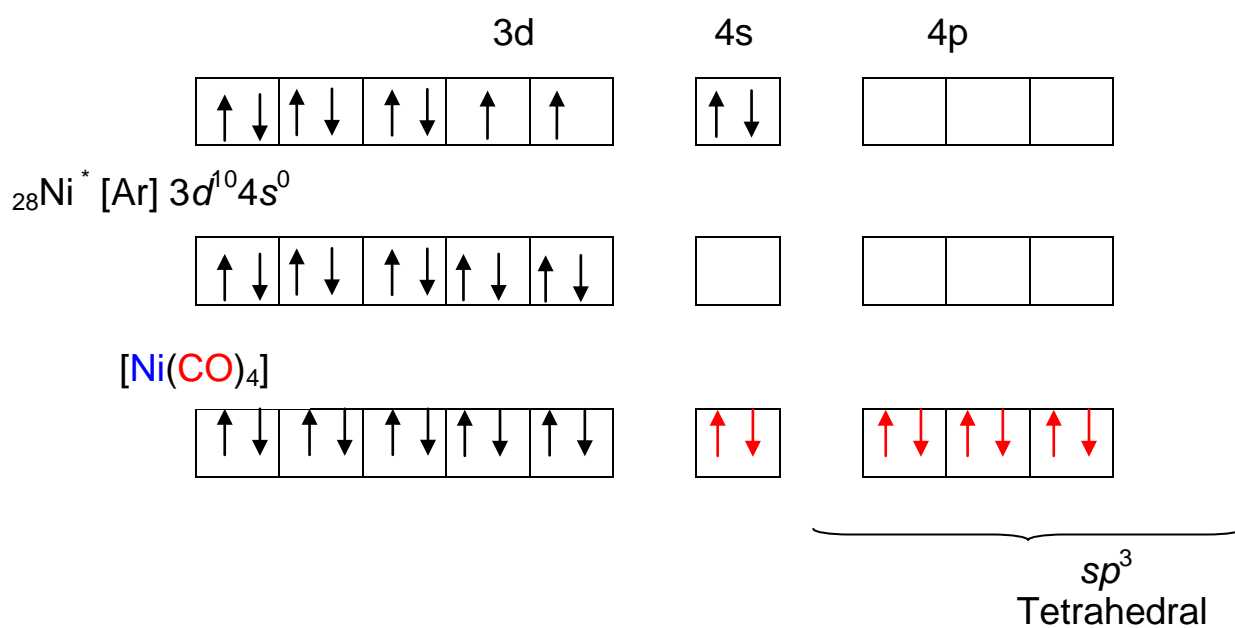
Example 2: $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$



1. 10 الكترونا آتية من 5 ليجاندات.
2. نوع التهجين dsp^3 .
1. الشكل الهندسي للمعقد ثنائي الهرم مثلثي القاعدة Trigonal Bipyramid .
2. الخواص المغناطيسية للمعقد دايا مغناطيسية

Example 3: $[\text{Ni}(\text{CO})_4]$





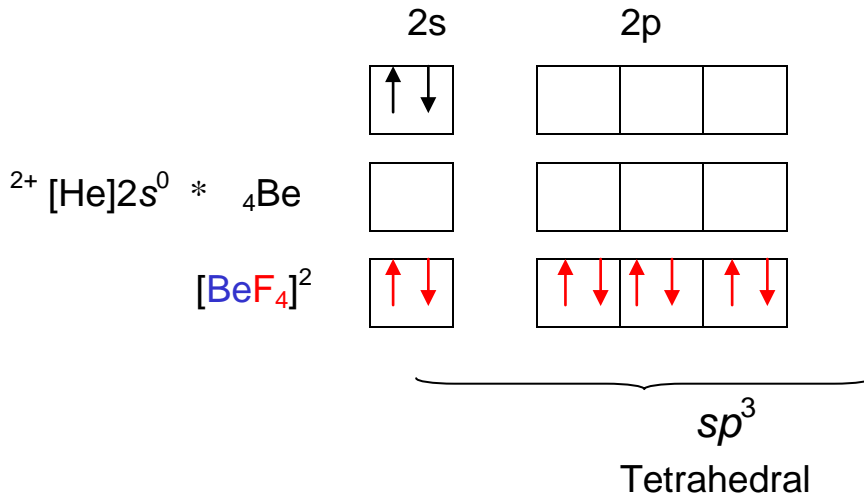
1. 8 الكترونا آتية من 4 ليجاندات.
2. نوع التهجين sp^3 .
3. الشكل الهندسي للمعقد رباعي السطوح Tetrahedral.
4. الخواص المغناطيسية للمعقد دايا مغناطيسية

II طُبقت بصورة واسعة مع المركبات الفلزية في حالات الأكسدة أعلى من الصفر:

مثل الأيونات الفلزية Cu^+ ، Zn^{2+} ، Ga^{3+} ، أ، الفلزات من الدورة الثانية Ag^+ ، Cd^{2+} و التي يكون لها الترتيب الالكتروني $nd^{10}(n+1)s^0$ ، الفلزات التي لها الترتيب الالكتروني $1s^2$ مثل Li^+ ، Be^{2+} ، B^{3+} .

أمثلة:





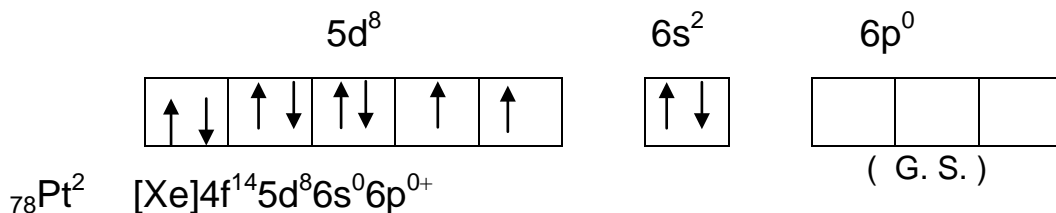
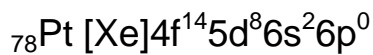
If complex is diamagnetic

1. 8 الكترونا آتية من 4 ليجاندات.
2. نوع التهجين sp^3 .
3. الشكل الهندسي للمعقد رباعي السطوح Tetrahedral.
4. الخواص المغناطيسية للمعقد دايا مغناطيسية

III في حالة الأيونات ذات الترتيب الالكتروني d^8 :

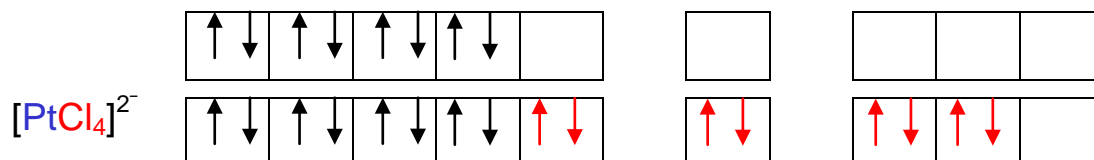
أولاً: المعقدات التي لها العزم المغناطيسي $\mu = 0$ ، يكون شكلها الهندسي دايا مغناطيسي diamagnetic ، فتأخذ شكل المربع المستوي square planar ، و تظهر مع الأيونات Pt^{2+} ، Pd^{2+} ، و أحيانا أيون Ni^{2+} حيث تعمل الليجاندات على ازدواج الالكترونين المنفردين فيكون التهجين كما يلي:

1Example : $[\text{PtCl}_4]^{2-}$





(Ex. State)⁺⁺Pt²

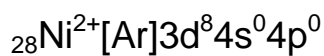
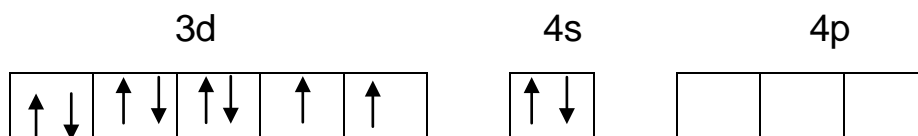
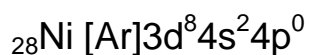


dsp^2

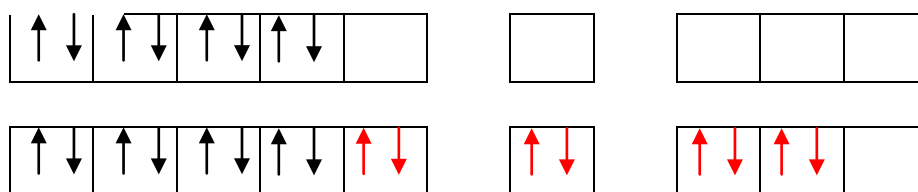
square planar

1. 8 الكترونا آتية من 4 ليجاندات.
2. نوع التهجين dsp^2 .
3. الشكل الهندسي للمعقد مربع مستو square planar.
4. الخواص المغناطيسية للمعقد دايا مغناطيسية
5. نوع الليجاند : يعمل على ازدواج الالكترونين في الفلز (مجال قوي).

Example 2: $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$



(Ex. State)⁺⁺Ni²



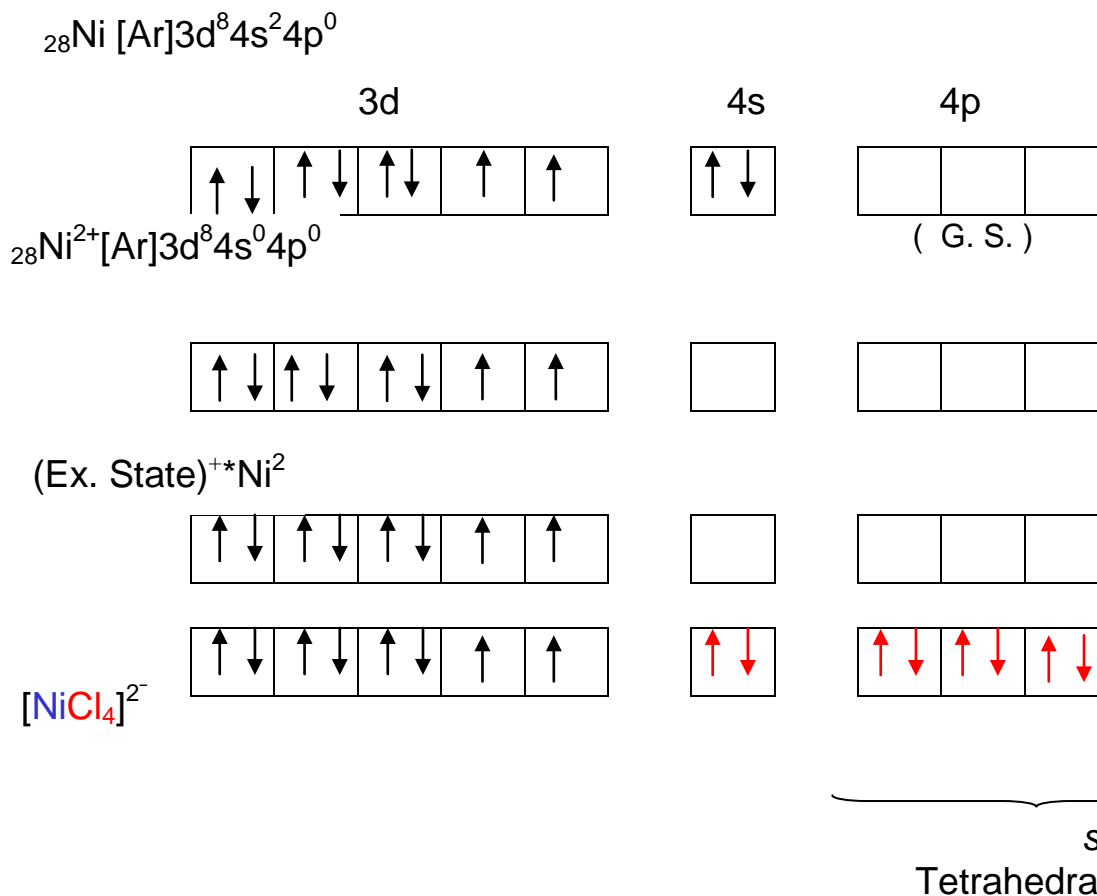
$[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$

dsp^2
square planar

1. 8 الكترونا آتية من 4 ليجاندات.
2. نوع التهجين dsp^2 .
3. الشكل الهندسي للمعقد مربع مستو square planar .
4. الخواص المغناطيسية للمعقد diamagnetic
5. نوع الليجاند : يعمل على ازواج الالكترونين في الفلز(مجال قوي).

ثانياً: المعقدات التي لها العزم المغناطيسي $\mu < 0$ ، فيكون الشكل الهندسي لها بارامغناطيسي paraamagnetic ، فتأخذ شكل رباعي السطوح tetrahedral ، وتظهر حالة استقرار عالية مع أيونات Ni^{2+} حيث يعمل الكلور كليجاند ضعيف مع أيون النيكل (مجال ضعيف) فلا تزدوج الالكترونات ، ويكون التهجين كما يلي:

Example 1: $[NiCl_4]^{2-}$



If complex is paramagnetic

1. 8 الكترونا آتية من 4 ليجاندات.
2. نوع التهجين sp^3 .
3. الشكل الهندسي للمعقد رباعي الأوجه tetrahedral
4. الخواص المغناطيسية للمعقد paramagnetic
5. نوع الليجاند : لايعمل على ازدواج الالكترونين في الفلز(مجال ضعيف).

الماضرة الخامسة

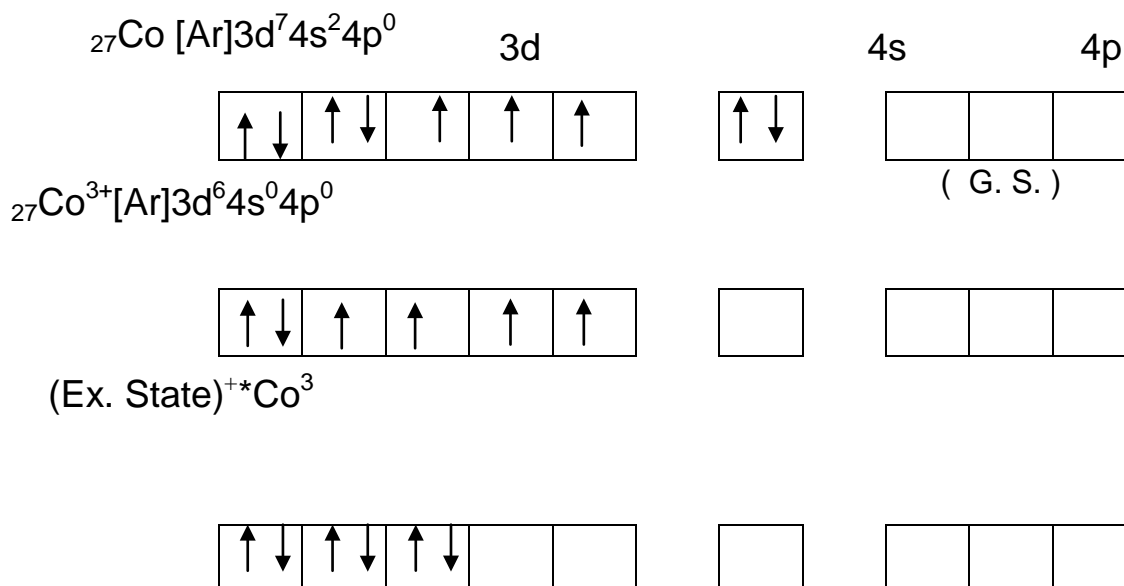
IV: في حالة الأيونات ذات الترتيب الالكترون d^6 :

اقترحت نظرية رابطة التكافؤ احتمالين للمركبات المعقدة سداسية التناسق التي تحتوي على أيون ترتيبه الالكتروني d^6 .

أولاً: معقدات تساهمية دايا مغناطيسية أو معقدات المدار الداخلي (inner orbital complexes) عندما تكون الليجانادات قوية مثل NH_3 .
مثل أيونات Fe^{2+} ، Co^{3+} و التي لمعقداتها خصائص دايا مغناطيسية .

حيث حضر فيرنر معقدات الكوبلت الثلاثية و كانت جميعها دايا مغناطيسية ، و أستطاع باولنك تفسير نوع التآصر و الأشكال الهندسية و نوع التهجين لهذه المعقدات استنادا الى نظرية رابطة التكافؤ كما يلي:

Example 1: $[Co(NH_3)_6]^{3+}$





octahedral

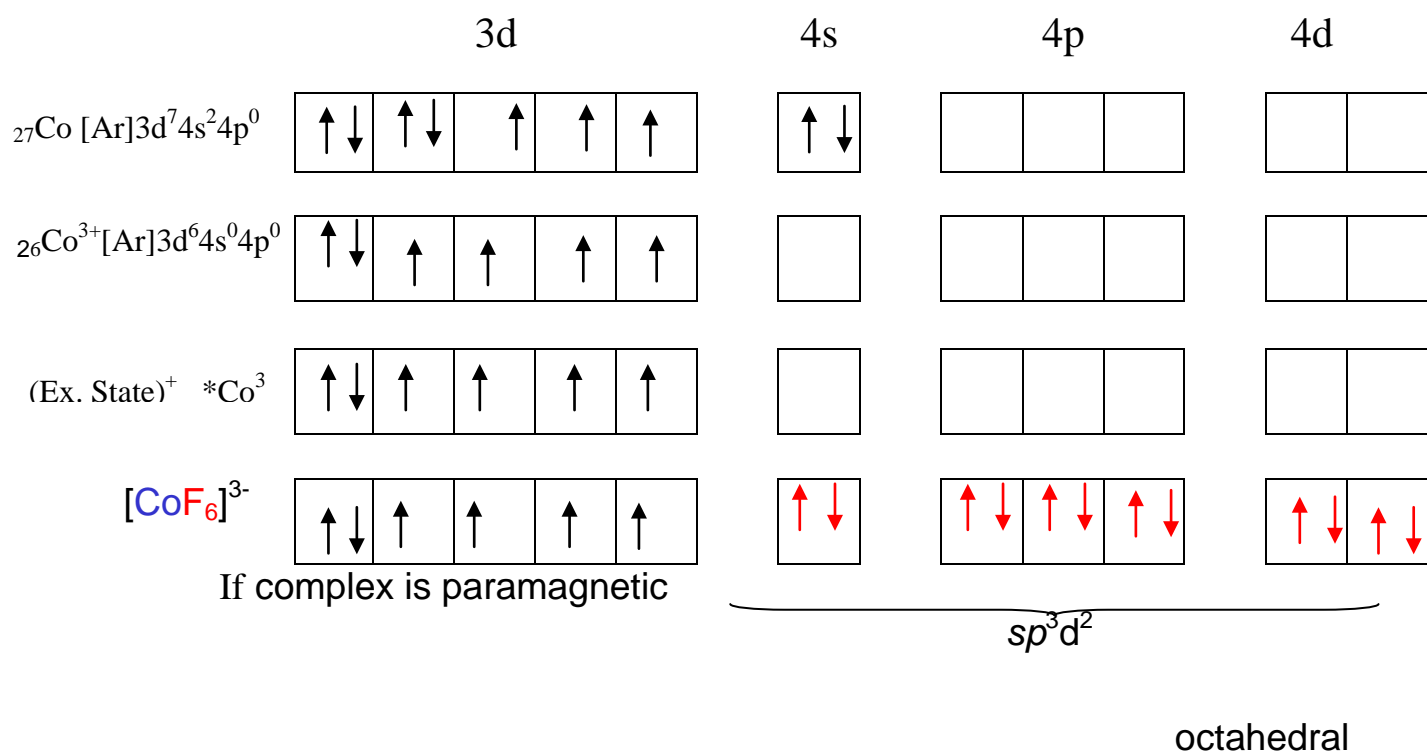
d^2sp^3

1. 12 الكرونا آتية من 6 ليجاندات.
2. نوع التهجين d^2sp^3 ، (معقد داخلي)
3. الشكل الهندسي للمعقد ثماني الأوجه octahedral
4. الخواص المغناطيسية للمعقد diamagnetic ، $\mu=0$
5. نوع الليجاند : يعمل على ازدواج الالكترينين في الفلز (مجال قوي).
6. تسمى بمعقدات الأوربتالات الداخلية أو بالمعقدات التساهمية و ذلك بسبب فرضية استعمال المدار 3d الداخلية ، و الذي له عدد الكم الاساسي للاوربتال d أقل بواحد عن عدد الكم الاساسي لاوربتالات s,p .

ثانياً: معقدات أيونية بارامغناطيسية أو معقدات المدار الخارجي (outer orbital complexes)

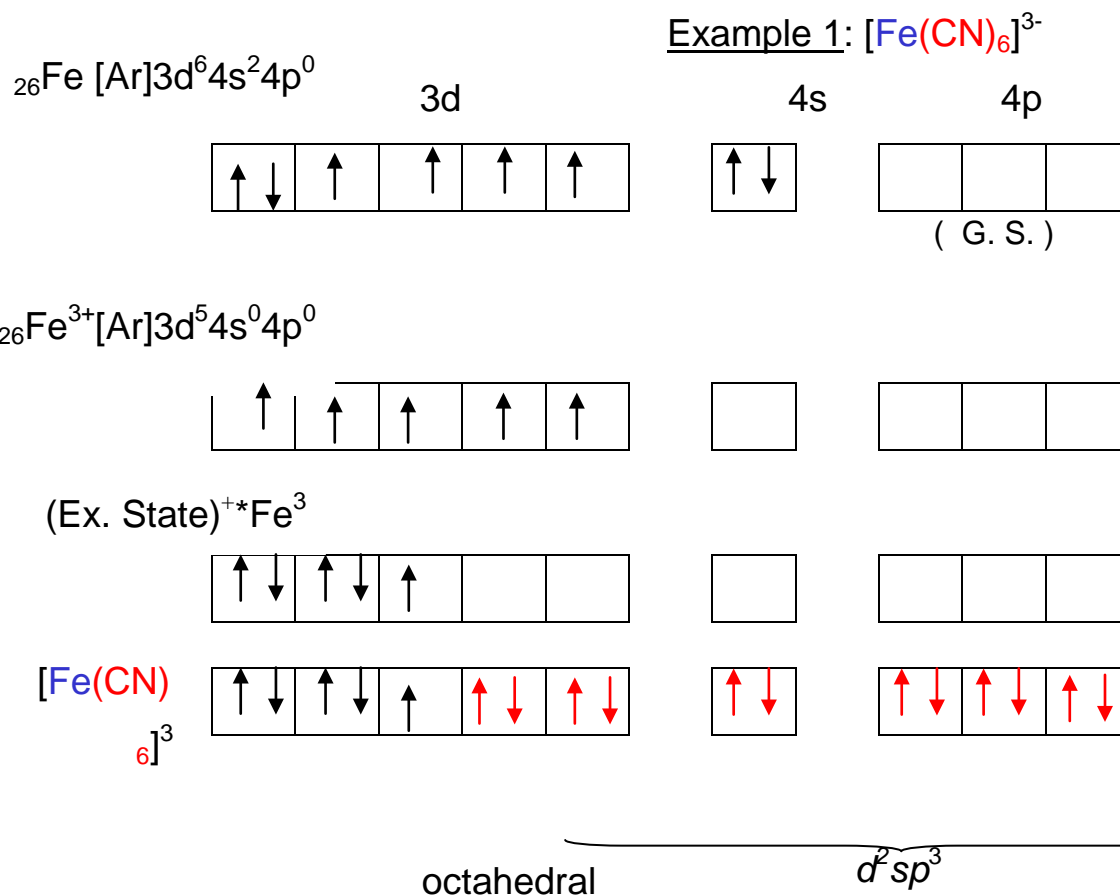
عندما تكون الليجاندات ضعيفة . حيث أمكن فيما بعد تحضير معقدات بارامغناطيسية مع أيون الكوبلت الثلاثي ذي الترتيب d^6 خصوصاً مع الليجاندات الضعيفة مثل الأيون F^- في المعقد $[CoF_6]$ الذي يحتوي أربعة الكترونات منفردة ، حيث تملأ مدارات d الداخلية . و قد برهن بذلك على حاجة النظرية إلى بعض التعديل ، و قد كانت أحد الاقتراحات بأن أيون الفلور يوجد بشكل أيونات الفلوريد و لذلك لا يحتاج إلى أن يشغل مدارات 3d في الكوبلت (اقتراح غير منطقي) ، و قد قدم باولنك اقتراحاً لتفسير هذا التعارض و هو الأقرب إلى الحقيقة (كما سنرى لاحقاً من نظرية M.O.T) حيث قال بإمكانية ارتباط الفلور من خلال مدارات 4d الخارجية بدلاً من 3d ، و بذلك يكون التهجين في هذه الحالة $4s4p^34d^2$ و يمتلك تماثلاً متشابهاً مع تهجين $3d^24s4p^3$

3: $[\text{CoF}_6]^{3-}$ Example



1. 12 الكترونا آتية من 6 ليجاندات.
2. نوع التهجين sp^3d^2 .
3. الشكل الهندسي للمعقد ثماني الأوجه octahedral
4. الخواص المغناطيسية للمعقد paramagnetic ، $\mu > 0$
5. نوع الليجاند: لا يعمل على ازدواج الالكترونين في الفلز (مجال ضعيف).
6. تسمى بمعقدات الأوربتالات الخارجية أو بالمعقدات الأيونية و ذلك بسبب فرضية استعمال المدار 4d الخارجي ، ، و الذي يستعمل فيه الاوربتال d الذي له نفس عدد الكم الاساسي لاوربتالات s,p .

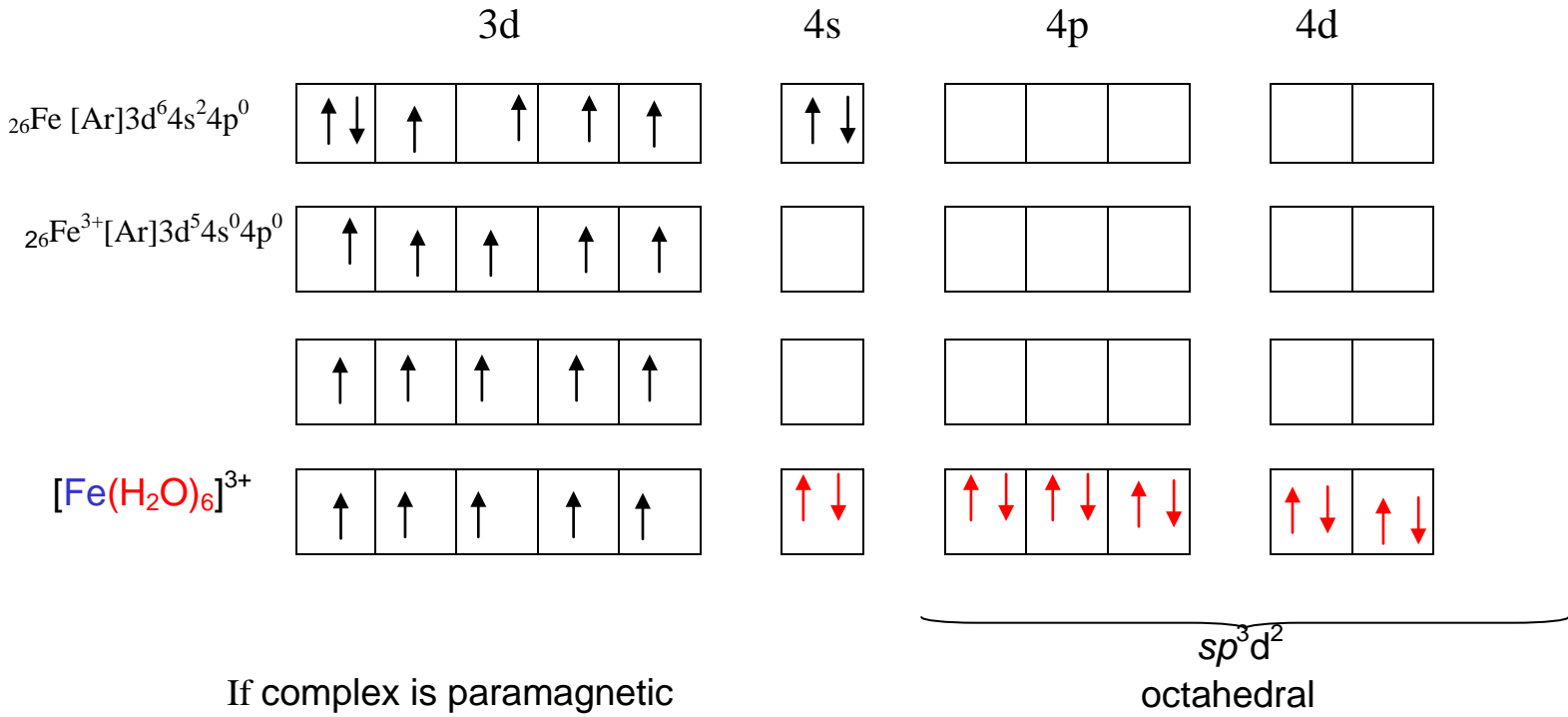
V- في حالة الأيونات ذات الترتيب الالكترون d^5 :



If complex is diamagnetic

1. 12 الكترونا آتية من 6 ليجاندات.
2. نوع التهجين d^2sp^3 ، (معقد داخلي)
3. الشكل الهندسي للمعقد ثماني الأوجه octahedral
4. الخواص المغناطيسية للمعقد paramagnetic ، $\mu > 0$
5. نوع الليجاند : يعمل على ازدواج الالكترونين في الفلز (مجال قوي).
6. تسمى بمعقدات الأوربتالات الداخلية أو بالمعقدات التساهمية و ذلك بسبب فرضية استعمال المدار 3d الداخلية ، و الذي له عدد الكم الاساسي لاوربتال d أقل بواحد عن عدد الكم الاساسي لاوربتالات s,p .

2: $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ Example



1. 12 الكترونا آتية من 6 ليجاندات.
2. نوع التهجين sp^3d^2 .
3. الشكل الهندسي للمعقد ثماني الأوجه octahedral
4. الخواص المغناطيسية للمعقد paramagnetic ، $\mu > 0$
5. نوع الليجاند: لا يعمل على ازدواج الالكترونين في الفلز (مجال ضعيف).
6. تسمى بمعقدات الأوربتالات الخارجية أو بالمعقدات الأيونية و ذلك بسبب فرضية استعمال المدار 4d الخارجي ، ، و الذي يستعمل فيه الاوربتال d الذي له نفس عدد الكم الاساسي لاوربتالات s,p .

قاعدة التعادل الإلكتروني والناقص الخفسي (الرجوسي)

ان احدى الصعوبات الظاهرة في نظرية اصرة التكافؤ هي تجمع الشحنة السالبة على الفلز المركزي نتيجة لاكتساب الكترولونات عند تناسقه مع جزيئات الليكندات الواهبة للالكترولونات . ففي حالة المركبات المعقدة للايون في حالة الاكسدة (2) من النوع $[ML_6]^{2+}$ تشترك اللكندات الستة مع الايون المركزي باثني عشر الكترولون ولما كانت هذه الالكترولونات اتية من اللكندات فقط تتولد شحنة شكلية سالبة (Formal negative charge) على الايون او الفلز المركزي مقدارها (-6) والتي تتعادل دزئيا من قبل شحنة الايون الموجبة (+2) ولهذا فيجب ان تكون الشحنة على الفلز المركزي تساوي (-4) لقد عالج بولنك هذه الناحية وتبين ان الفلز المركزي سوف لا يكتسب شحنة سالبة بهذا المقدار للسبب التالي :

ان اللكندات الواهبة للالكترولونات هي ذرات ذات كهروسالبية عالية مثل الهالوجينات والنتروجين (في الامونيا) والاكسجين في (الماء) ولهذا فان اشتراك الالكترولونات بين اللكندات والايون المركزي لا يكون متساويا . وقد اقترح بولنك بما يسمى قاعدة التعادل الالكتروني التي تبين : ان المركب المعقد يصبح مستقرا عندما تقترب الشحنة على الايون المركزي من وضع التعادل .

وقد قام بولنك ومشاركوه بحسابات شبه كمية تبين وجود علاقة بين قابلية استقرار المركبات التناسقية والشحنة على الذرة المركزية وقد بينت هذه الحسابات ان تجمع شحنات سالبة زائدة على الفلز قد تجعل المركب المعقد غير مستقر كما وجد بولنك ان كل ذرة من اللكندات المتفاعلة تعطي مقدارا من الشحنة السالبة او الموجبة يعتمد على طبيعة اللكندات وكهروسالبية الذرات المشتركة في هذه اللكندات .

ففي حالة الماء (H_2O) تعطي ذرة الاوكسجين شحنة مقدارها (-0.06) وذرة الهيدروجين شحنة مقدارها (+0.29) وفي حالة الامونيا تعطي ذرة النتروجين شحنة مقدارها (+0.2) وذرة الهيدروجين شحنة مقدارها (+0.16) . فلمقارنة درجة استقرار مركب معقد باخر يكون المركب اكثر استقرارا اذا كانت الشحنة الشكلية على الايون المركزي اقل سالبية .

ففي المركبين المعقدين $[Be(H_2O)_6]^{2+}$, $[Be(H_2O)_4]^{2+}$ تكون الشحنة الشكلية السالبة على ذرة Be في الايون $[Be(H_2O)_6]^{2+}$ تساوي -1.12 ويكون ذلك كما يلي :

$$+2 = 6 \times (-0.06) + 12 \times 0.29 + 0.29 + X$$

$$+2 = 0.36 + 3.84 + X$$

$$X = -1.12$$

اما في حالة الايون $[Be(H_2O)_4]^{2+}$ فتكون الشحنة الشكلية السالبة -0.08 حيث

$$+2 = 4(-0.06) + 8 \times 0.29 + X$$

$$+2 = -0.24 + 3.32 + x = -0.08$$

وبهذا يكون الايون المعقد $[Be(H_2O)_4]^{2+}$ اكثر استقرار من الايون المعقد $[Be(H_2O)_6]^{2+}$ لان الشحنة الشكلية السالبة على الايون المركزي اقل مما في الاخير .

نرى مما تقدم ان اربع جزيئات من الماء يمكن ان تعادل تقريبا شحنة البريليوم ولكن ست جزيئات من الماء تعطيه كثافة الكترونية اكثر من اللازم .

ان الشحنة الشكلية السالبة تؤدي الى عدم استقرار الايون $[Be(H_2O)_6]^{2+}$ وينفس الطريقة نرى ان ست جزيئات من الماء في $[Al(H_2O)_6]^{3+}$ تعطي اذرة الالمنيوم شحنة متعادلة تقريبا مع العلم ان ستة جزيئات من الامونيا تعطي شحنة شكلية سالبة ولهذا يكون الايون $[Al(NH_3)_6]^{3+}$ اقل من الايون $[Al(H_2O)_6]^{3+}$

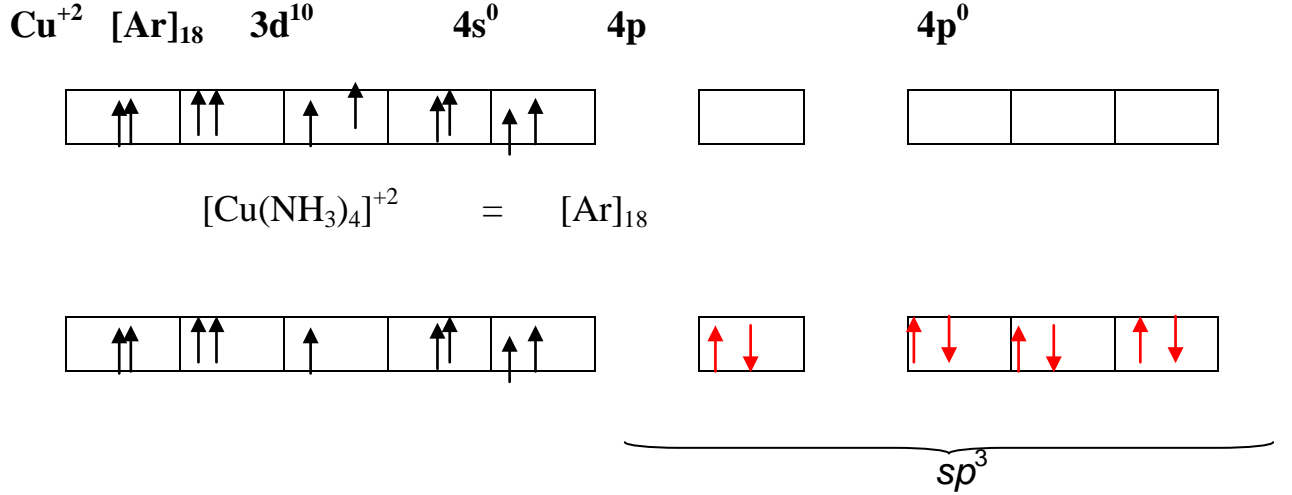
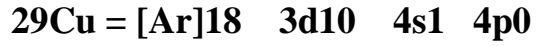
ان ذرة الأوكسجين في الماء تعطي شحنة (- 0.06) وذرة الهيدروجين في الماء تعطي شحنة (+0.29) وذرة النتروجين في الامونيا تعطي شحنة (+0.2) والهيدروجين شحنة +0.16

نجاح وفشل اصرة التكافؤ

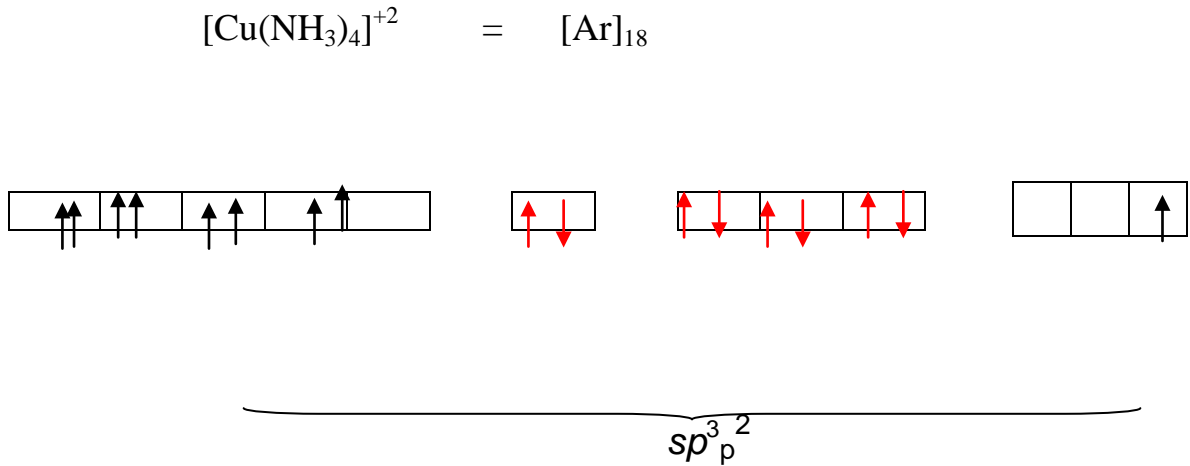
استعملت نظرية اصرة التكافؤ لمدة عشرين سنة لتفسير التاصر في المركبات التناسقية وذلك سهولتها في تفسير الصفات التركيبية والمغناطيسية للمعقدات واشكالها

نقاط الضعف في نظرية اصرة التكافؤ

- 1- افتقارها لوسيلة ظاهرية للتنبؤ بشكل المعقد الرباعي التناسق (شكل رباعي السطوح او شكل المربع المستوي)
مثل لايون المعقد $[Cu(NH_3)_4]^{-4}$ شكل رباعي السطوح كما مبين ادناه:



الا ان الدراسات الخاصة بالاشعة السينية تبين ان جزيئات الامونيا الاربع تترتب على شكل مربع مستوي حول ايون النحاس Cu^{+2} مما يفرض تهجينه dsp^2 وقد افترض بولنك الترتيب الالكتروني التالي :



انتقال الالكترون من الاوربيتل 3d الى 4p

2-ان النظرية عجزت عن بيان السبب في عدم تكون شكل ثماني السطوح في حالة ايون النحاس

3- ابرزت ضعف في نظرية اصرة التكافؤ هو تركها الكلي للحالة المثيجة وهذه تبين الالوان الزاهية عند الانتقال من مستوى الى مستوى

4- لم تتمكن النظرية من تفسير الخواص البارامغناطيسية للمعقدات بتغير درجة الحرارة

الماضرة السادسة

نظرية المجال البلوري

نظرية المجال البلوري: هي نظرية إلكتروستاتيكية تفترض أن التأصر (الترابط) في

معقد ما : " هو نتيجة تجاذب الكترولستاتيكي نقي بين أيون الفلز المركزي الموجب و الليجندات المحيطة بها كنقاط مشحونة " ، فيكون الترابط أيوني نقي .

❖ **أنواع المدار d :** (مدارات d الخمسة ليست متماثلة)

1. مدارات t_{2g} و التي توجه فيها فصوص المدار d بين المحاور (x, y, z) .

و هي : $(d_{x-y}, d_{x-z}, d_{y-z})$

▪ حيث تدل الرموز على مايلي:

(t triplet degenerate أي ثلاثة مدارات متساوية في الطاقة ، بين المحاور

بزواوية 45°

(g grade متماثل حول مركز المحاور.

(2 غير متماثل حول المستوى .

2. مدارات e_g و فيها توجه الفصوص على طول المحاور.

و هي : $(d_{x^2-y^2}, d_{z^2})$

▪ حيث تدل الرموز على مايلي:

(e doublet degenerate أي مدارين متساويين في الطاقة.

(g grade متماثل حول مركز المحاور.

❖ **وتعتمد النظرية على الافتراض الآتي :**

1. تعامل الليجاندات كأنها شحنات متركزة .

2. لا يوجد تداخل بين مدارات الفلز و مدارات الليجاندات .

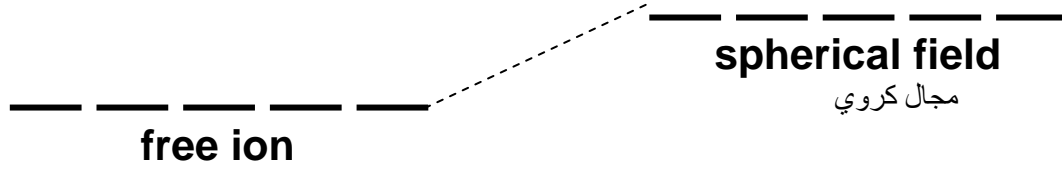
3. التداخل الوحيد بين أيون الفلز و الليجاند هو تجاذب و تنافر الكترولستاتيكي نقي ،

فيكون الترابط بين الفلز و الليجاند أيوني نقي ، (Ionic Interaction)

❖ نفترض أن هذا الأيون الفلزي قد تم وضعه في مركز كرة مشحون بشحنة سالبة ، فإن

قيمة طاقة المدارات الخمس سترتفع نظرا للتنافر الموجود بين المجال الكروي سالب

الشحنة و الالكترونات الموجودة على الفلز، و لكن تبقى مدارات d الخمس أيضا متساوية الطاقة و لكن عند مستوى أعلى من حالة الأيون الحر.

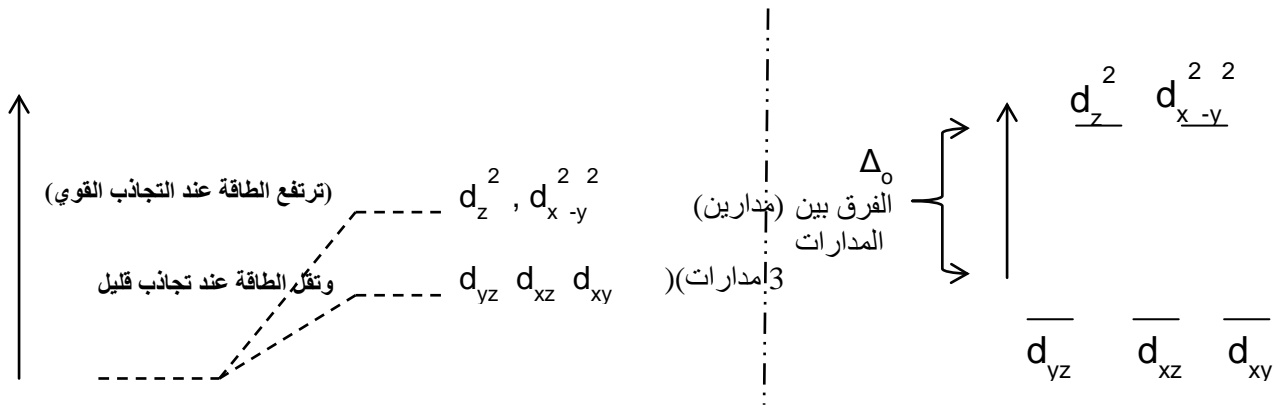


☒ أولاً: تأثير المجال البلوري في متراكبات ثمانية الأوجه: (عدد التاسق 6) أيون حر

في المتراكبات ثمانية الأوجه ، فإن الفلز سوف يكون في مركز ثماني الأوجه ، و سوف تكون الليجانادات الستة عند أركان هذا الشكل ، و لو وضع هذا الشكل في مكعب ، نجد أن الفلز يقع في مركز المكعب، و تقع الليجانادات في مركز الأسطح الستة لهذا المكعب.

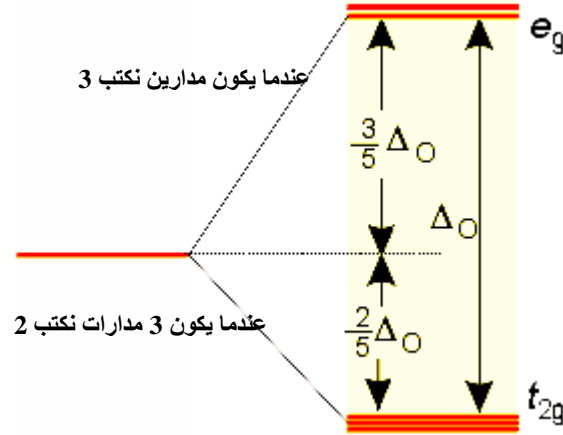
• فإن المدار d سوف ينقسم إلى مجموعتين ذات طاقة :

1. مجموعة المدارات $e_g (d_z^2, d_{x^2-y^2})$: ذات الطاقة العالية .
و هما مداران وتكون مواجهة لليجانادات. و يكون ارتفاع كل مدار بمقدار $+0.6 \Delta_o$.
2. مجموعة المدارات $t_{2g} (d_{yz}, d_{xz}, d_{xy})$: ذات الطاقة المنخفضة .
و هي ثلاث مدارات تقع بين الليجانادات. و يكون انخفاض كل مدار بمقدار $-0.4 \Delta_o$.



$\Delta_o =$ هي طاقة المجال البلوري وحدتها نفس وحدة الطاقة الجول و الكالوري

و فيما يلي مخطط مستويات الطاقة للمدارات d في المجال ثمانى الأوجه



❖ **طاقة استقرار المجال البلوري ثمانى الأوجه :** و هي طاقة الإستقرار التي يستفيد بها

المعقد نتيجة وضع المدارات d في مجال بلوري ما بالنسبة للمجال الكروي. و هو المجموع الجبري لطاقات جميع الالكترونات في المدارات الخمس d في ذلك المجال. و يرمز لها بالرمز (CFSE)

• حساب طاقة الاستقرار المجال البلوري : فيكون المستوى t_{2g} أكثر استقرارا لأنه أقل طاقة .

و تعطى الطاقة الكلية لثبات المجال البلوري من المعادلة :

$$CFSE(O_n) = (-0.4 x + 0.6 y) \Delta_o + nP$$

(x, y ← عدد الألكترونات ، n ← عدد أزواج الألكترونات ، P ← طاقة تكوين زوج من الألكترون)

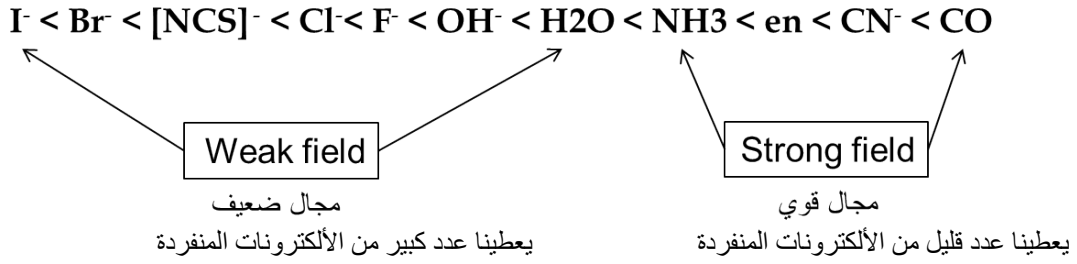
❖ **طاقة الازدواج الالكتروني (p) :** هي الطاقة اللازمة لازدواج الكترونان في مدار واحد ،

فإذا كانت كبيرة ، فإن الالكترون يفضل أن يقفز إلى مدار أعلى في الطاقة .

1. فإذا كان $p > \Delta_o$ يكون المجال قوي (high spin)

2. أما إذا كان $p < \Delta_o$ يكون المجال ضعيف (low spin)





❖ العوامل المؤثرة على قيمة Δ_0 : يتأثر بنوع الليجند و الذرة المركزية **.

** ذرة الفلز المركزية ذات حالة تأكسد منخفضة ، و هذا يقلل من قيمة Δ_0 .



س / قارني المجال بين $[Fe F_6]$ و $[Fe(CN)_6]^{3-}$ هل هو قوي أو ضعيف

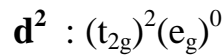
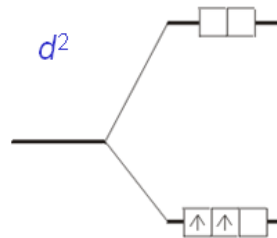
؟

$[Fe(CN)_6]^{3-}$ → مجال قوي و عدد الألكترونات قليل .

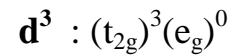
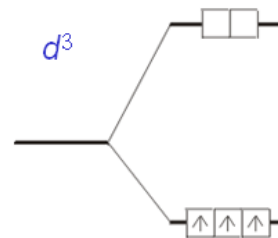
$[Fe F_6]$ → مجال ضعيف و عدد الألكترونات كبير .

أمثلة: اكتب التوزيع الالكتروني للأيونات d^2 , d^3 , d^4 في مجال ليجندي ثماني الأوجه

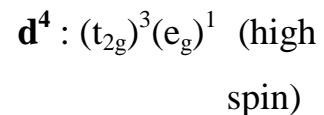
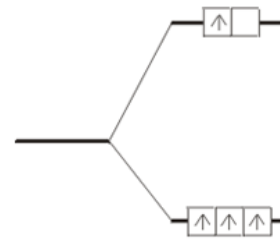
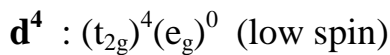
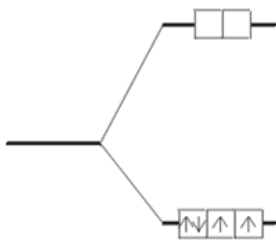
(أوكتاهيدرالي) قوي و ضعيف ، ثم أحسبي طاقة استقرار المجال البلوري CFSE



$CFSE = 2 * -0.4\Delta_0 = -0.8 \Delta_0$



$CFSE = 3 * -0.4\Delta_0 = -1.2 \Delta_0$



$$CFSE = 4 * -0.4\Delta_o + p = -1.6\Delta_o + p$$

$$\Delta_o > p$$

$$\Delta_o < p$$

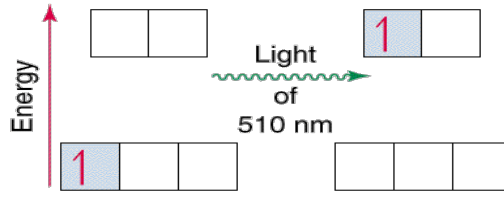
طاقة الازدواج < طاقة استقرار المجال البلوري
طاقة الازدواج > طاقة استقرار المجال البلوري

$$CFSE = 3 * -0.4\Delta_o + 1 * +0.6 = -0.6\Delta_o$$

$$+0.6 = -0.6\Delta_o$$

■ أستطاعت نظرية المجال البلوري أن تعطي تفسير مقنع و واضح لظهور الألوان في مترابكات الفلزات الانتقالية. حيث بينت العلاقة بين ألوان المعقدات المتعددة و الواسعة النطاق و الفلز الأيوني .

وذلك بتحول الألكترون المنفرد من المجموعة t2g إلى مجموعة eg ثم يعود و عند عودته يطلق موجة

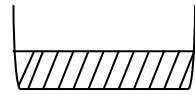


(II) النحاس

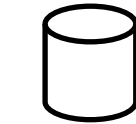
في معقد رباعي أمين

$[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ لدينا لونه أزرق ماهو اللون الممتص إذا ؟

400 nm 800nm



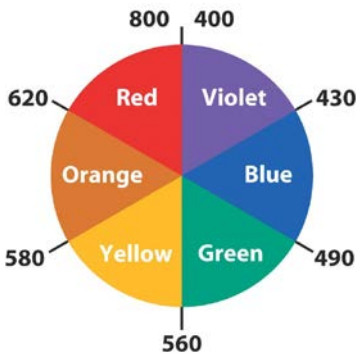
ضوء أبيض
(ضوء النهار)



لون أزرق



اللون الممتص هو ؟ ؟



عندما نمرر اللون الأبيض عبر كأس يحتوي على المعقد المذكور فإن

اللون الممتص هو اعتماداً على دائرة الألوان هو يرتقالي .

توضيح :

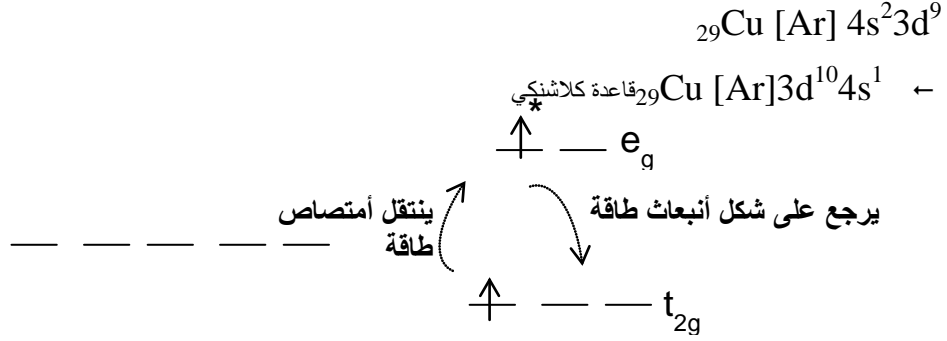
اللون المرئي أحمر إذا اللون الممتص هو أخضر .

اللون المرئي أصفر إذا اللون الممتص هو بنفسجي .

اللون المرئي أزرق إذا اللون الممتص هو برتقالي .

■ ماهو سبب وجود اللون في المعقدات العناصر الانتقالية ؟

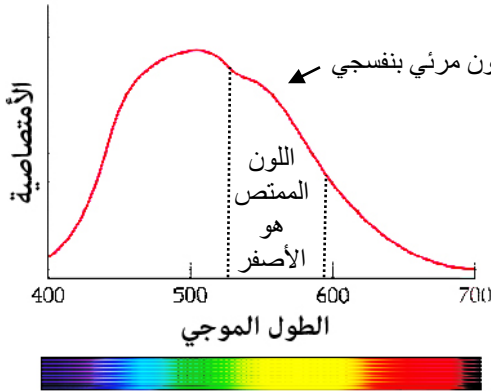
بسبب انتقال الألكترونات في مدار d ، تنتقل الألكترونات من المدار الأسفل إلى المدار الأعلى



$$\Delta E = E(e_g) - E(t_{2g}) = h\nu$$

$$\Delta E = h\nu = \frac{hc}{\lambda} = hc \left(\frac{1}{\lambda} \right) = hc\bar{\nu}$$

↑ فرق الطاقة ↑ ثابت بلانك ↑ التردد ↑ طول الموجة ← سرعة الضوء

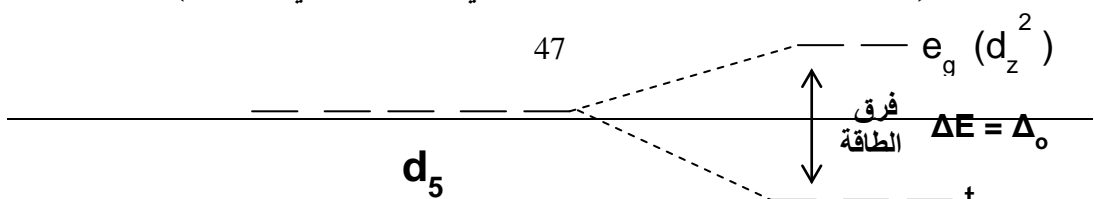


(لونه بنفسجي)

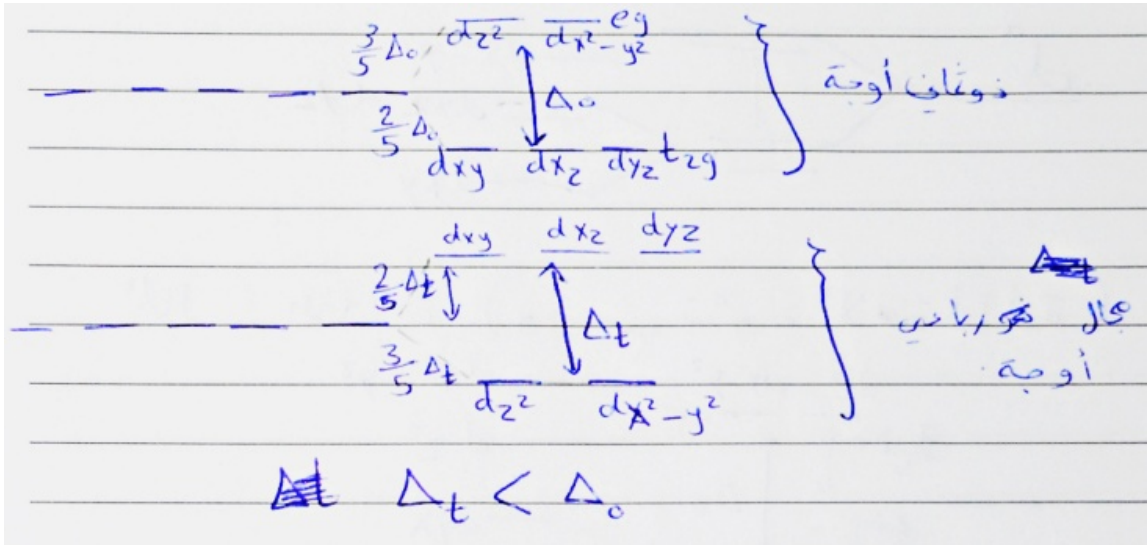
ثانيا: تأثير المجال البلوري في متراكبات رباعية الأوجه (عدد التاسق 4) :

■ ماهو سبب أنقسام المدارات إلى (t_{2g} و e_g) ؟ لان التجاذب الألكتروستاتيكي مختلف بين نقطتين بحيث : أن المدار d_z^2 و المدار $d_{x^2-y^2}$ في تجاذب قوي مع الليجاند ، و المدار d_{xy} و d_{xz} و d_{yz} تجاذب ضعيف مع الليجاند في المجال ذو ثماني الأوجه .

(مخطط مستويات الطاقة للمدارات في المجال ثماني الأوجه)



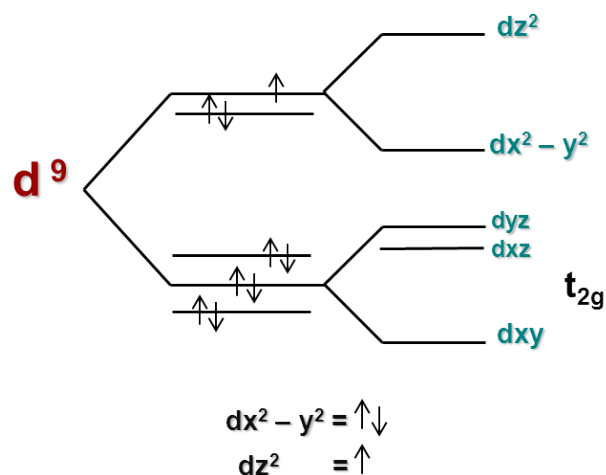
هل التجاذب الألكتروستاتيكي في متراكبات رباعي الأوجه هو نفسه في المجال ثماني الأوجه؟ ليس نفسه ، قيمة Δ_t في رباعي الأوجه دائما أصغر من Δ_o في ثماني الأوجه .



تأثير جان - تيلر

▪ متى نحصل على شكل oh المنتظم؟

نحصل عليه عندما يكون [d0-d3-d5-d6-d8-d10] وما عدا ذلك يكون الشكل غير منتظم . تظهر ظاهرة Jhan Teller عندما يكون هناك اختلاف في توزيع الإلكترونات في eg ($dx^2 - y^2$, dz^2) أي يوجد إلكترون مفرد ، ووجود إلكترون مفرد يدل على أنه من الممكن أن يكون النحاس شكليين (حنا ندرس شكل واحد فقط) .



الجسم الثماني المتطاول

و قد تظهر حالة أخرى في حالة تواجد الإلكترونين في مدار $d_{x^2-y^2}$ ، في حين أن الإلكترون المتبقي يشغل المدار d_z^2 ، و على هذا فإن الليجاندات الموجودة في إتجاهات $+x$, $-x$, $+y$, $-y$ ؛ سوف تتنافر بقوة أكبر من الليجاندات الأخرى ؛ مما يؤدي الى تكوين التشوه ، مع وجود أربع روابط طويلة و رابطتان قصيرة (و يسمى تشوه انكماش) **Compressed** ؛ فتزداد طاقة المدار d_z^2 ، و بالتالي تزداد طاقة المدارين d_{zy}, d_{xz} ، و تنخفض طاقة المدار