



كيمياء العناصر الانتقالية والمترابطات

الفرقة الثالثة

كلية التربية عام شعبة الكيمياء

ا.د/مصطفى ابو الوفا

د/هبة نصار

الفصل الدراسي الثاني ٢٠٢٣



كيمياء المتراكبات

الفرقة الثالثة

كلية التربية عام شعبة الكيمياء

ا.د/مصطفى ابو الوفا

الفصل الدراسي الثاني ٢٠٢٣

المركبات التناسقية :-

يمكن أن تكون 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 .

العناصر الانتقالية

يحمل مصطلح فلز انتقالي تفسيراً قديماً يتمثل بالانتقال بين العناصر الممثلة ذات الكهروموجبية العالية جداً (عناصر الركن S) و العناصر الممثلة ذات الكهروموجبية الواطئة جداً (عناصر الركن P)، أما التفسير الحديث فيستعمل بشكل أوسع ليشمل 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 السكنديوم Sc وتنتهي بالزنك Zn ، وتبدأ السلسلة الثانية بفلز يتريوم Y وتنتهي بالكادميوم 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)	8B (9)	8B (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						

d block elements
f block elements
Periodic table
Transition elements
Inner transition elements

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

عناصر المجموع الرئيسية التي تسبق المجموعة الانتقالية لا يوجد لها إلكترونات في المدار d ولكن 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 ($3d^54s^1$) قيتم ملئ المدار d أولاً لأنها الحالة الأكثر ثباتاً أي عند وجود خمسة أو عشرة إلكترونات في المدار d .

Table: Electronic Configuration of first row 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 :-

- تميز 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 .

حالات التأكسد المختلفة :-

تتصف العناصر الانتقالية بتكوينها أيونات موجبة في حالات تأكسد مختلفة وذلك بسبب تقارب طاقة الكترونات أوربيتالات $ns(n-1)d$ الأمر الذي يجعلها قادرة على المشاركة بعدد مختلف من الإلكترونات في الترابط الكيميائي و استقرار حالات التأكسد يعتمد على عوامل عديدة منها التركيب الإلكتروني، نوع الترابط و الكيمياء الفراغية ، ويوضح الجدول حالات التأكسد المختلفة للعناصر الانتقالية .

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 and (n-1)d

ونلاحظ ظهور اتجاه معين خلال الدورة للعناصر الانتقالية :-

- ١ . يزيد رقم التأكسد لكل أيون حتى الوصول لمنجنيز Mn وبعدها تبدأ بالتناقص ويعود ذلك إلى زيادة التجاذب بين الشحنة النووية المؤثرة و الإلكترونات .
- ٢ . كلما زادت حالة التأكسد كلما قل ثبات العناصر الانتقالية خلال الدورة ٢
- ٣ . تميل العناصر ذات حالات التأكسد العالية لتكون عوامل مؤكسدة جيدة بينما تميل العناصر ذات حالات التأكسد المنخفضة لأن تكون عوامل مؤكسد أكثر عند الانتقال خلال الدورة
- ٤ . الأيونات بحالة التأكسد الثنائية ($2+$) خلال الدورة تكون عوامل مختزلة قوية وتصبح أكثر ثباتاً عند الانتقال من عنصر لآخر.

تكوين أيونات ومركبات ملونة :-

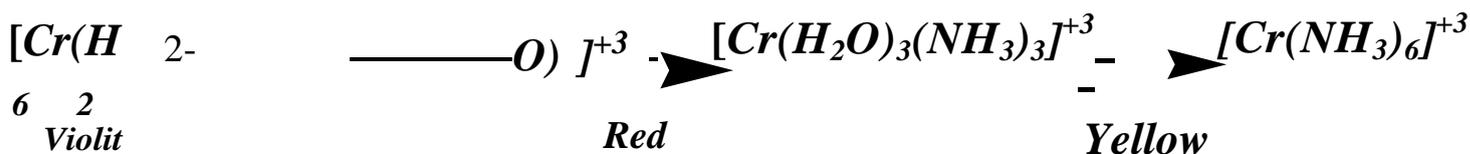
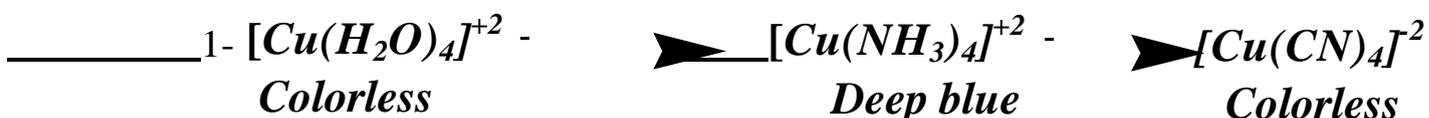
أن أوربيتالات d الخمسة لأيون الحر (الحالة الغازية) للفلز الانتقالي تكون ذات طاقة متشابهة أي انها متساوية الانحلال degenerate والإلكترونات تترتب فيها حسب قاعدة باولي Pauli Principle ، وتتأثر هذه الأوربيتالات بالمجال الكهرومغناطيسي حيث يكون الفلز وعند حالة تأكسد معينة العديد من الألوان الناتجة عن امتصاص ترددات

مختلفة عند اصطدامه بالمادة ، وتتبدل ألوان المركبات المعقدة بتبدل حالة التأكسد للفلز بما ينسجم وتغير عدد إلكترونات d و الجدول يبين التبدلات اللونية المعتمدة على حالة تأكسد الفلز .

Oxidation state Elements	+2	+3	+4	+5	+6	+7
V	V^{+2}	V^{+3}	VO^{+2}	VO^{2+}		
	Violet	Yellow	blue	yellow		

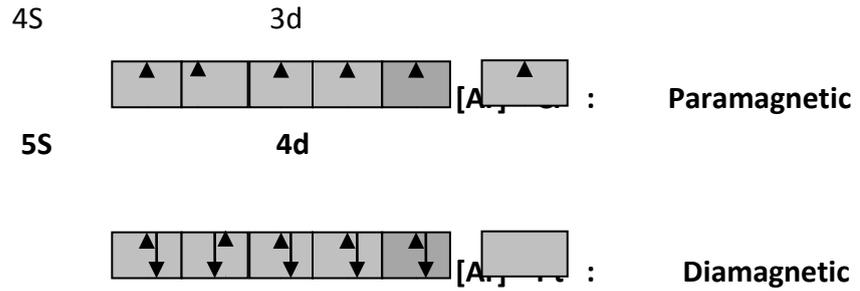
Cr	Cr^{+2}	Cr^{+3}			CrO_4^{-2}	
	Blue	green			yellow	
Mn	Mn^{+2}	Mn^{+3}		MnO^{3-}	MnO_4	MnO_4^{2-}
	Pink	red		blue	green	violet
Fe	Fe^{+2}	Fe^{+3}				
	green	purple				

وعند دراسة المعقدات بصورة موسعة سنرى أن أستبدل إحدى الليجندات في مركب معقد بليجند آخر أقوى مجالاً يؤدي الى زيادة فاصل الطاقة بين أوربتالات d المنحلة وبهذا ينحرف الضوء الممتص من منطقة إلى أخرى وهو سبب اختلاف ألوان معقدات الفلزات بحالة تأكسد معينة كما في التفاعلات التالية :



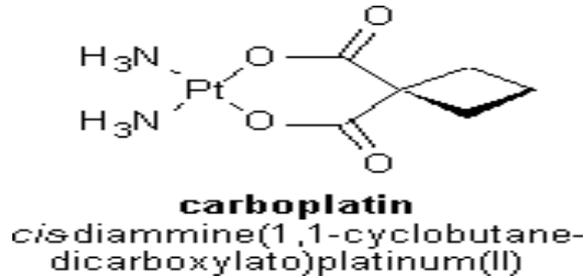
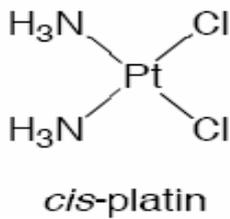
الصفات المغناطيسية للعناصر الانتقالية:-

تصنف المواد الى البارامغناطيسية وهي المواد التي تنجذب نحو المجال المغناطيسي وسبب ذلك هو امتلاك هذه المواد إلكترونات منفردة حيث تعمل هذه الإلكترونات بمثابة مغناط صغيرة،بالإضافة إلى المواد الدايا مغناطيسية التي تكون جميع إلكتروناتها مزدوجة كما في الأمثلة أدناه.



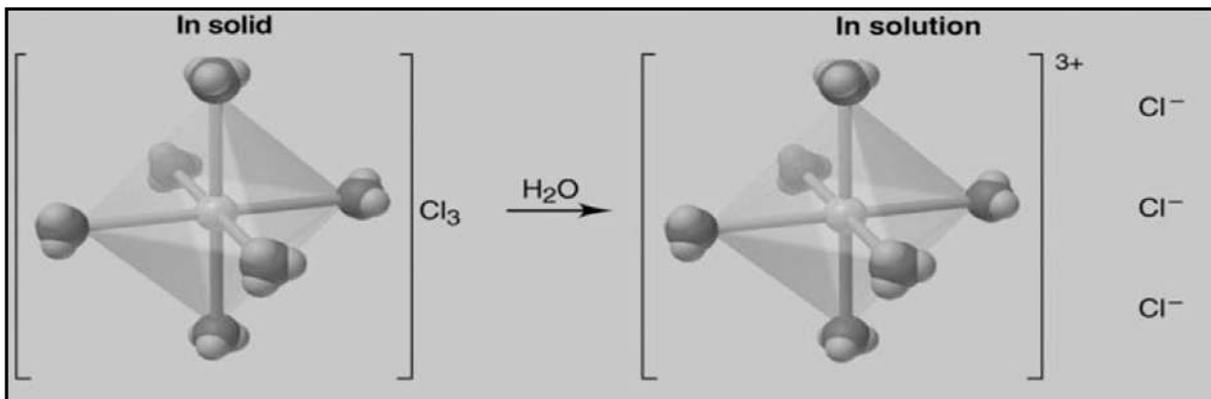
تكوين المركبات المعقدة :- تكون الفلزات الانتقالية مركبات معقدة ذات خصائص طيفية و مغناطيسية مهمة وكثير من هذه المركبات مكونة ضرورية في الأنظمة البيولوجية (الهيموجلوبين (معقد الحديد Fe)، والمركبات مضادات مرض السرطان،(carboplatin, cisplatin) كما مبين أدناه:

Anti-cancer compounds:



وقد يتبادر للذهن أن كل مركب مكون من عدة عناصر يعتبر مركباً معقداً مثل الشب أو ملح موهر (Mohr's Salt) وهذه أملاح مزدوجة (Double salts) و ليست مركبات معقدة . لذا يجب معرفة المركبات المعقدة لكي يتسنى لنا دراستها وتمييزها بالشكل الصحيح.

المركب التناسقي Coordination Compound هو مركب مستقر لا يعطي كافة الأيونات المكونة له عند ذوبانه في الماء، فمثلاً معقد $[Co(NH_3)_6]Cl_3$ عند ذوبانه لا يعطي أيون $Co(III)$ المجرد و جزيئات الامونيا ولكنه يعطي الايون المعقد $[Co(NH_3)_6]^{3+}$.



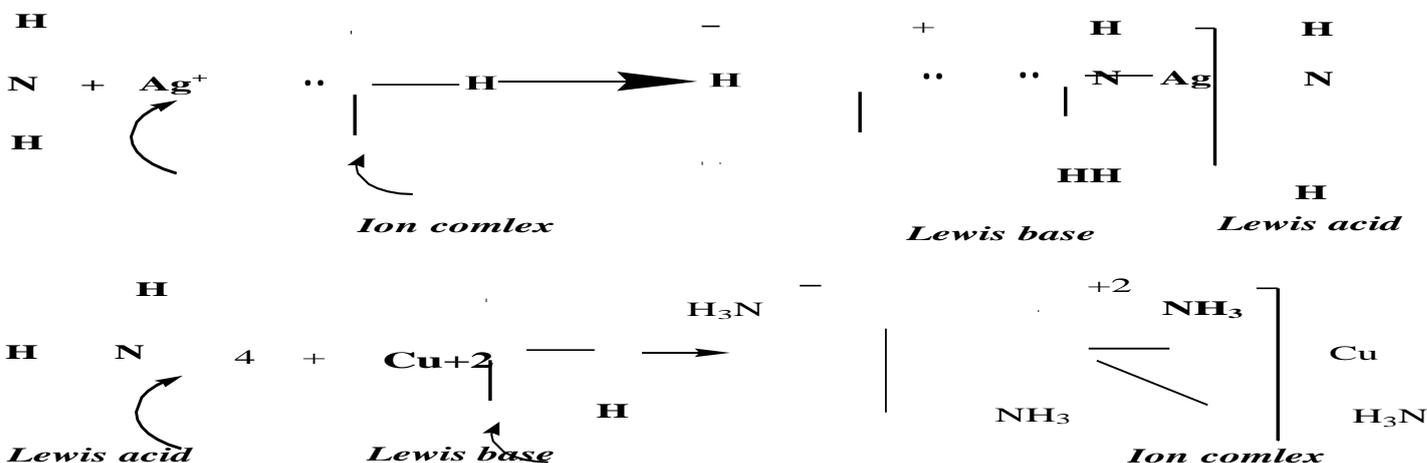
واستنادا إلى نظرية لوري Lowry يمكن للرابطة التناسقية (وبالتالي المركب المعقد) أن تتكون بين أي ذرة أو أيون يستطيع يتقبل زوجاً من الإلكترونات (acceptor) والذي يعد حامضاً حسب مفهوم لويس (Lewis Acid)، وأية ذرة أو أيون يستطيع أن يوفر هذا الزوج الإلكتروني (donor) والذي يعد قاعدة لويس (Lewis Base) (الليكاندات) وهي الجزيئات أو الأيونات الحبيطة بأيون الفلز المركزي والتي قد تمثل جزيئه متعادلة مثل CO, H_2O, NH_3 أو جزءاً من أيون مثل $Cl^-, CO_3^{2-}, NH_2CH_2COO^-$. واستنادا إلى حاصل مجموع الشحنات للمركب المعقد فإن المعقد الناتج قد يكون

- أيوناً موجباً (معقد كاتيوني cationic complex) مثل $[Co(NH_3)_6]Cl_3$.

- أيوناً سالباً (معقد أنيوني anionic complex) مثل $K_3[Cr(C_2O_4)_3]$.

- معقد غير الكتروليتي أي غير مشحون (يحمل الشحنة صفر) مثل $[Pt(NH_3)_2Cl_2]$.

ويمكن تمثيل تفاعل حوامض و قواعد لويس في تكوين المركبات المعقدة كما في التفاعلات التالية :-



Lewis acid= metal = center of coordination.

Lewis base = ligand \ molecules or ions covalently bonded to metal in complex.

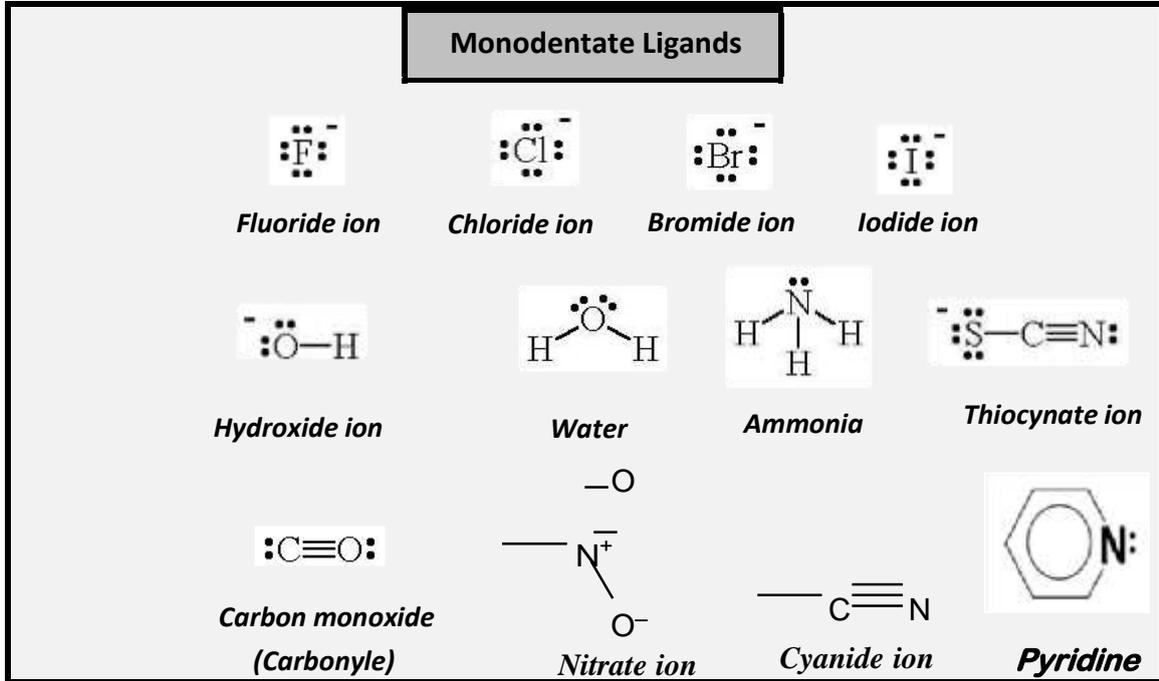
وتصنف الليجندات كقواعد لويس لأنها تشترك مع ذرات الفلزات بالمزدوجات الألكترونية لذلك سوف نتناول موضوع الليكاندات بشيء من التفصيل .

Type of Ligands

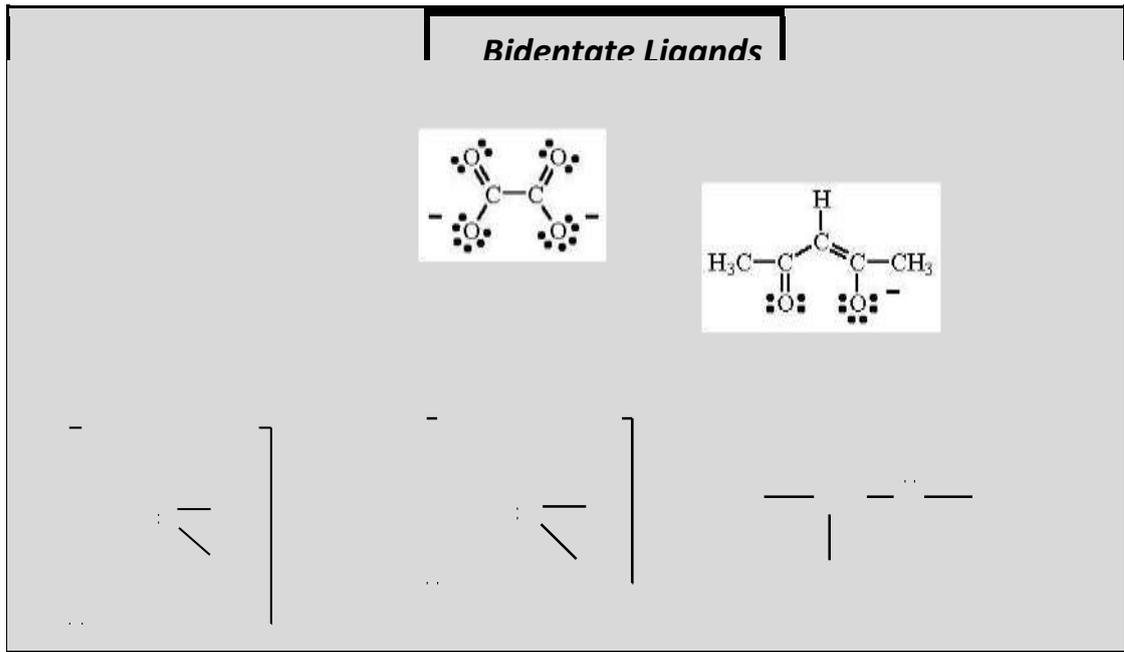
- أنواع الليجانادات :-

يمكن تعريف الليجند بأنه أي ذرة أو أيون أو جزيء يستطيع أن يلعب دور المانح في تكوين رابطة تناسقية واحدة أو أكثر ، وتقدم أغلب الليجندات زوجاً الكترونياً قابلاً للارتباط بأصرة سكما مع الذرة المركزية ، وهناك بعض الليجندات التي تستخدم الكترونات π في الارتباط مثل C_2H_4 و C_6H_6 وتسمى الليجندات التي تتضمن ذرة واحدة قابلة للارتباط مع الذرة المركزية للفلز بالليكاندات احادية السن (monodentate ligands) كما في الأمثلة التالية

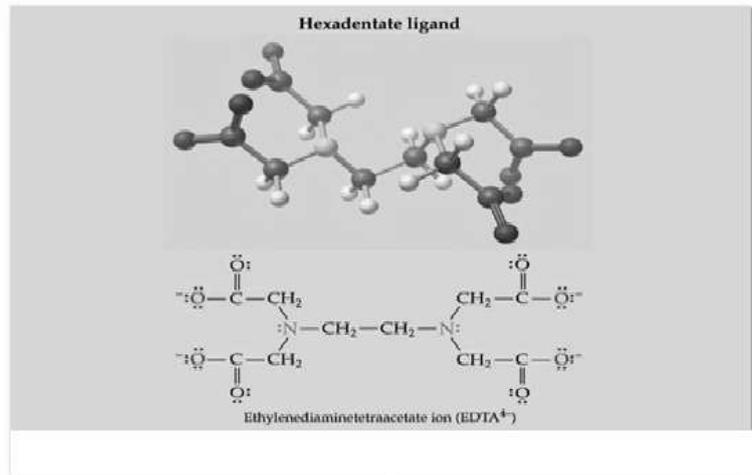
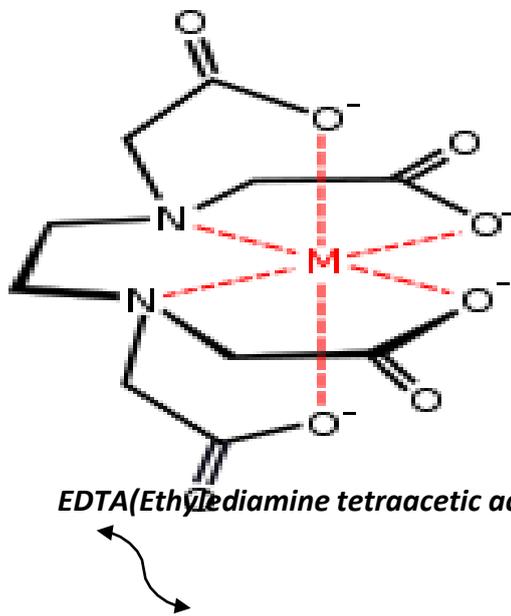
:-



- 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 ليجندات ثنائية السن (Bidentate ligands) كما في الأمثلة التالية :



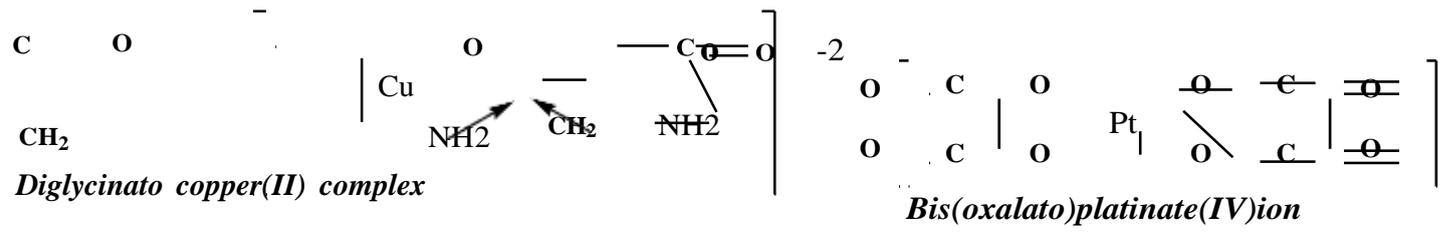
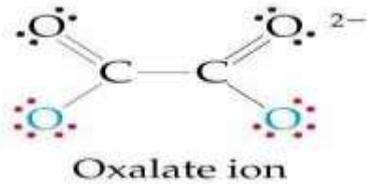
- أما المجاميع التي تحتوي على ثلاثة أو أربعة و أحياناً أكثر من ذلك من الذرات القادرة على المساهمة في ترابط تناسقي التي تسمى بالليجندات متعددة السن (**Multidentate Ligands**) وكمثال على ذلك ليجند حامص الخليك اثيلين ثنائي الأمين (EDTA) .



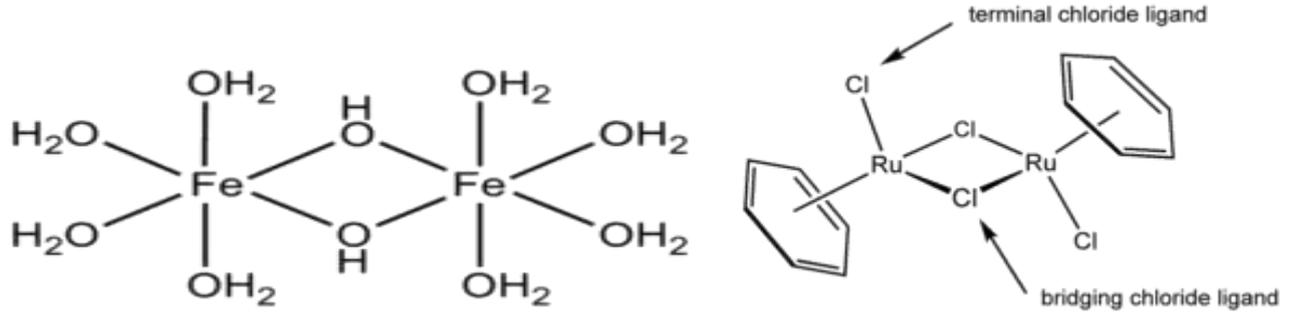
فالذرات الستة القادرة على الارتباط التناسقي التي يتضمنها الليجند ترتبط بشدة بأيونات الفلزات ،لذلك نجد إن لهذا الليجند استعمالات كثيرة ومهمة جداً.

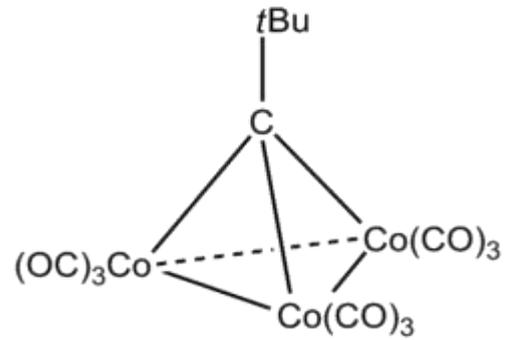
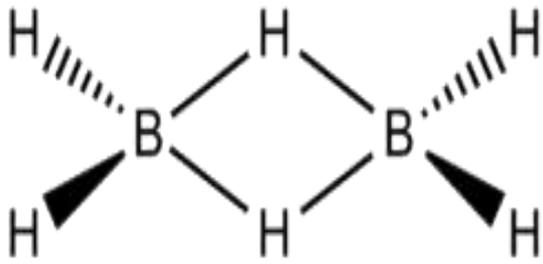
-أما الليجندات الكلتيية (**Chelating ligands**) فهي الليجندات التي تحتوي على مجموعتين وظيفيتين أو أكثر قادرة على وهب زوج من الالكترونات التي قد تهبها مجاميع متناسقة قاعدية مثل مجموعة الامين NH_2 : أو مجموعات حامضية فقدت بروتوناتها ونذكر من هذه المجاميع ($-COOH$, $-SO_3H$, $-NHO$) ، بحيث ترتبط في موقعين أو أكثر في

أن واحد مع نفس الأيون الفلزي مكونة حلقة أو أكثر ، كما تعد الليجندات الثنائية ايسط وأشهر الليجندات الكيليتية كما في الأمثلة التالية :

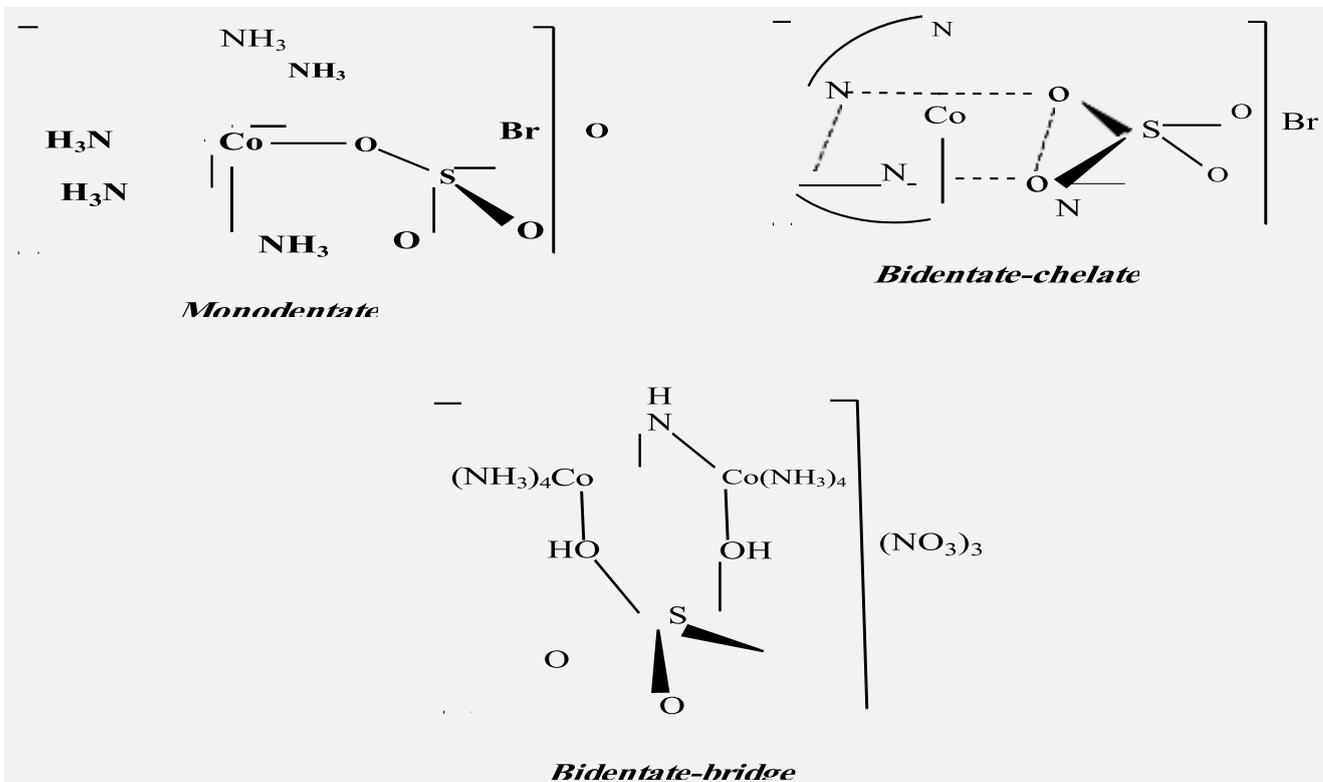


-ولابد من الإشارة الى بعض الليجندات التي يمكن أن تشغل في نفس التركيب مواقع تناسقية في ذرتين مركزيتين وربما في ثلاث ذرات ، أي يمكنها أن تقوم بدور الجسر لتعطي مركبات معقدة متعددة المركز ، وليكائدات كهذه تسمى بـ الليجندات الجسرية (Bridge ligands)، وفي كثير من الحالات يكون الليكائد الجسري أحادي السن مثل الهاليدات ، و الليجندات الحاوية على ذرة واحدة مانحة مثل OH^- و NH_2^- كما في الأمثلة التالية:





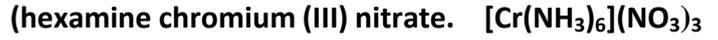
أما الليجندات التي تحتوي على أكثر من ذرة مانحة فتقوم غالباً بدور ليكاندات جسرية ثنائية السن، مثل أيون الكبريتات SO_4^{-2} الذي يمكن أن يسلك سلوك مختلف كما في الشكل :



تسمية المركبات المعقدة:

أن لجنة تسمية المركبات اللاعضوية التابعة للاتحاد الدولي للكيمياء التطبيقية والصرافة (International Union of Pure and Applied Chemistry) (يكتب بالحروف الأولى IUPAC) اعتمدت مجموعة من القواعد لتسمية المركبات المعقدة وفيما يلي تلخيص لهذه القواعد:

1- يسمى الايون الموجب أولاً ثم يتبع بالايون الموجب (التسمية الانجليزية) مثل



2- في تسمية المركب المعقد، فتسمى الليجندات أولاً قبل الفلز المركزي .

3-تسمية الليجندات :

- تسمى الليجندات السالبة أولاً ثم المتعادلة ويليهما الليجندات الموجبة .
- تسمى الليجندات السالبة حسب تسلسل الحروف الأبجدية وكذلك الحال بالنسبة الى الليجندات المتعادلة و الموجبة
- الليجندات السالبة تنتهي اسمائها بالحرف (و)، (O-).

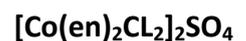
Ligand	Naming	Ligand	Naming
Nitrite NO_2^-	nitrito	CN	Cyano
Sulfate SO_4^{2-}	Sulfato	HS^-	Thiolo
Carbonate CO_3^{2-}	Crbonato	CH_3O^-	Methoxo
Nitrate NO_3^-	Nitrato	F	Fluoro
Disulfide S_2^{2-}	Disulfido	Cl	Chloro
Nitride N^{3-}	Nitrido	Br	Bromo
O^{2-}	Oxo	I	Iodo
OH	Hydroxo	O_2^{2-}	Peroxo
Acetate CH_3COO^-	Acetato	Thiocynate SCN^-	Thiocyanato

- أما بقية الليجندات كأيون موجب أو متعادل فلا يعطى لها أسم خاص و فيما يلي بعض هذه الليكاندات :

CO Carbonyl	OH Hydroxyl	$\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ Ethylene diamine
NO Nitrosyl	NH_2NH_3^+ Hydrazinium	$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}$ Triphenyl phosphine

• يشار للماء بصفته ليجد بكلمة aqua ويشار للأمونيا بكلمة ammine.

- تستعمل أدوات السبق (ثنائي di ، ثلاثي tri ، رباعي tetra ، خماسي penta ، سداسي hexa ، ... الخ) قبل أسماء الليجندات البسيطة مثل برومو ، نيترو و هيدروكسو ، في حين تستخدم الأدوات (bis ، tris ، tetrakis، الخ) قبل أسماء الليجندات المعقدة مثل اثيلين ثنائي أمين (en) و اثيلين ثنائي أمين رباعي حامض الخليك (EDTA) وخاصة عند احتواء أسماء الليجندات الأدوات di ,tri ,tetra مثل



- يعبر عن حالة تأكسد للذرة المركزية بالأرقام الرومانية وتحصر ما بين قوسين مباشرة بعد اسم الفلز .
- عندما يكون الايون المعقد ايوناً سالباً ضمن الكرة التناسقية فينتهي اسم الفلز المركزي بالمقطع (ate) ، أما في المعقدات الأيونية الموجبة أو المتعادلة فيبقى أسم الفلز المركزي دون تغيير

Calcium hexacyano ferrate(II). $\text{Ca}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$

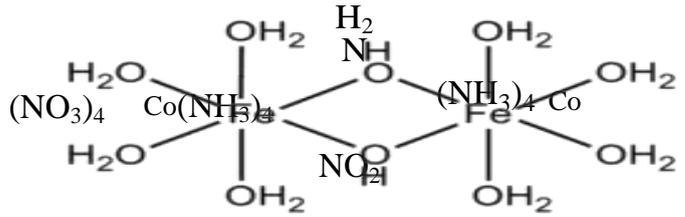
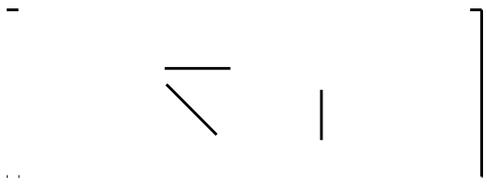
$[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{SO}_4$

hexaaqua iron(II) Sulphate.

$[\text{Ni}(\text{DMG})_2]$ Bis(dimethyl glyoximato)nickel(II).

$[\text{Cu}(\text{acac})_2]$ bis (acetyl acetanato)Copper(II).

- للمجاميع الجسرية (التي تربط ذرتي فلز أو أكثر) يستخدم الحرف الأغريقي ميو - μ - قبل أسم المجموعة وتكرر كتابة هذا الحرف قبل اسم مجموعة جسرية مختلفة يحويها المركب .



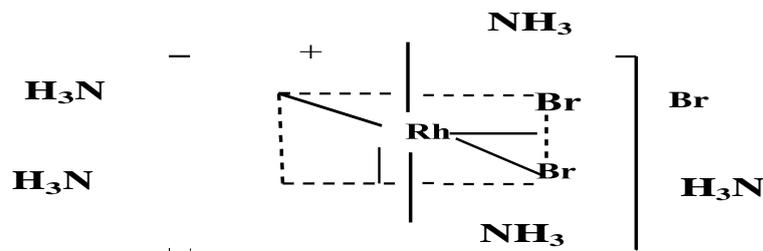
.Octaaqua-μ-dihydroxo diiron(III) sulphate

Octaammine-μ-amido-μ-nitro dicobalt(III)nitrate.

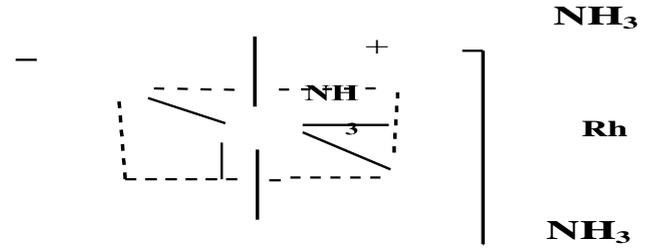
• عندما يكون لليجند أكثر من جانب الارتباط فليبين جانب الارتباط يكتب رمز العنصر المرتبط مباشرة بعد اسم المجموعة اسم بعد مباشرة المرتبط المجموعة

- ammonium hexathiocyanato-S-Platinate(IV). $(\text{NH}_4)_2[\text{Pt}(\text{SCN})_6]$:
ammonium hexathiocyanato-N-Chromate(III). $(\text{NH}_4)_3[\text{Cr}(\text{NCS})_6]$:

• تستعمل الأصلاحات cis- عندما تكون المجموعتان متجاورة و trans- عندما تكون المجموعتان متقابلة في حال تكون المعقدات الثمانية السطوح و المربع المستوي بشكل ايزومرات (نفس مجاميع العناصر لكن يختلف في ترتيب هذه المجاميع وسنتطرق الى ايزومرية المعقدات التناسقية في محاضرات قادمة) .



cis-dibromotetraammine-rhodium(III) ion



trans-dibromotetraammine-rhodium(III) ion

:

أمثلة لتسمية المعقدات

[Fe(OH₂)₆]Cl₂ : hexaaquairon(II)chloride.

K₃[Co(CN)₆] : Potassium hexacyanocobaltate(III) .

[PtCl₂(PMe₃)₂] : dichlorobis(trimethylphosphine)platinum(II)

[RhCl₂(H)(PiPr₃)₃] : dichlorohydrotris(tri isopropyl phosphine)rhodium(III)

K[Pt(NH₃)Cl₅] = potassium pentachloroammineplatinate(IV)

[Rh(NH₃)₅I]I₂ = iodopentaamminerhodium(III) iodide.

[Fe(C₂O₄)₃]⁻³ = trioxalatoferrate(III) ion.

[Co(en)₂(H₂O)Cl]Cl₂ = chloroaquabis(ethylenediamine)cobalt(III)Chlorid.

■ **قاعدة العدد الذري الفعال (EAN) : (Effective Atomic Number Rule)**

و تنص قاعدة الرقم الذري الفعال على أنه " حينما يتكون مترابك ، فإن الليجاندا تضاف حتى يصبح عدد الالكترونات على الذرة المركزية ، أو الأيونية بالإضافة إلى أزواج الالكترونات المعطاة بواسطة الليجاندا ت مساويا لعدد الالكترونات نفسها الموجودة على الغاز الخامل التالي"

He:2 , Ne:10 , Ar:18 , Kr: 36 , Xe: 54 , Rn: 86

■ أمثلة تبين بعض المعقدات المستقرة و التي تنطبق عليها القاعدة:

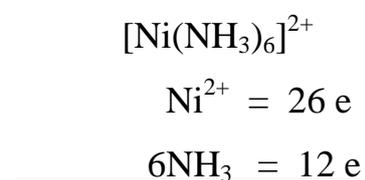
Fe = 26 e	-٢
5CO = 10 e	[Fe(CO) ₅]
[Fe(CO) ₅] = 26 + 10 = 36 e	
المتراكب الغير أيوني يحقق قاعدة العدد الذري الفعال والإلكترونات حول الحديد (Fe) ومماثل للعدد الذري لذرة (Kr) الكربتون = ٣٦.	

Co = 27 e	-١
Co ³⁺ = 24 e	[Co(NO ₂) ₆] ³⁻
6NO ₂ ⁻ = 12 e	
[Co(NO ₂) ₆] ³⁻ = 24 + 12 = 36 e	
المتراكب يحقق قاعدة العدد الذري الفعال والإلكترونات حول أيون الكوبلت (Co) ومماثل للعدد الذري لذرة (Kr) الكربتون = ٣٦.	

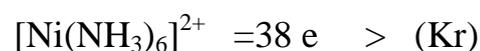
Mn = 25 e	٤- بوليمر polymer
Mn - Mn = 1 e	[Mn ₂ (CO) ₁₀]
رابطة تساهمية وحده	
(CO) ₅ - Mn - Mn - (CO) ₅	
5CO = 5 X 2 = 10 e	
[Mn ₂ (CO) ₁₀] = 26 + 10 = 36 e	
المتراكب يحقق قاعدة العدد الذري الفعال والإلكترونات حول الحديد (Mn) ومماثل للعدد الذري لذرة (Kr) الكربتون = ٣٦.	

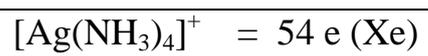
Ag = 47 e	-٣
Ag ⁺ = 46 e	[Ag(NH ₃) ₄] ⁺
4 NH ₃ = 8 e	
[Ag(NH ₃) ₄] ⁺ = 46 + 8 = 54 e	
المتراكب يحقق قاعدة العدد الذري الفعال والإلكترونات حول أيون الفضة (Ag) ومماثل للعدد الذري لذرة (Xe) الزينون = ٥٤.	

© و على الرغم من أن EAN تتوقع بصورة صحيحة عدد الليجاندا في عدد كبير من المعقدات ، إلا أنه توجد بعض الاستثناءات ، حيث إن EAN لا يصل إلى تركيب الغاز الخامل في عدد كبير جدا من المعقدات المتكونة و التي لها درجة ثبات كبيرة و عالية ، و على سبيل المثال:



<p>1. $[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]^{3-}$</p> $ \begin{array}{r} \text{Co}^{3+} = 24 \text{ e} \\ \underline{6\text{NO}_2^- = 12 \text{ e}} \\ [\text{Co}(\text{NO}_2)_6]^{3-} = 36 \text{ e (Kr)} \end{array} $	<p>2. $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$</p> $ \begin{array}{r} \text{Fe} = 26 \text{ e} \\ \underline{5\text{CO} = 10 \text{ e}} \\ [\text{Fe}(\text{CO})_5] = 36 \text{ e (Kr)} \end{array} $
<p>3. $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_4]^+$</p> $ \begin{array}{r} \text{Ag}^+ = 46 \text{ e} \\ \underline{4\text{NH}_3 = 8 \text{ e}} \end{array} $	<p>4. $[\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}]$ (polymer)</p> $ \begin{array}{r} \text{Mn} = 25 \text{ e} \\ \text{Mn} - \text{Mn} = 1 \text{ e} \end{array} $





❖ نظرية فرنر التناسقية : (Werner`s Coordination Theory)

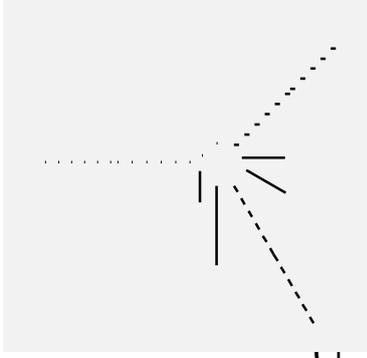
هذه النظرية أعطت تفسيراً مناسباً لوجود وسلوك المعقدات الفلزية حيث تعتبر إحدى القواعد الأساسية المؤدية إلى معرفة الكيمياء اللاعضوية ومفهوم التكافؤ بافتراض :

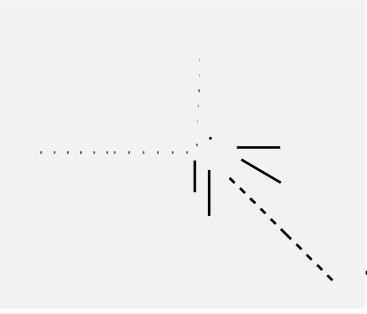
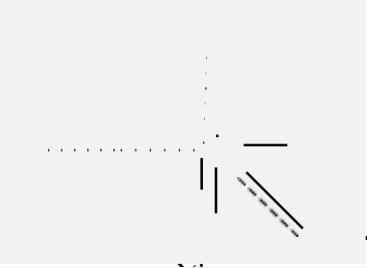
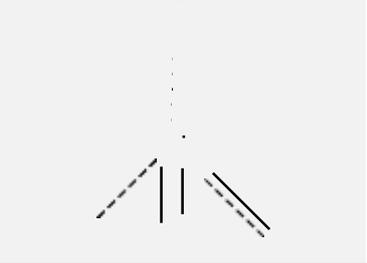
- 1- كل فلز يمتلك نوعين من التكافؤ ، تكافؤ أولي متأين والذي يعرف بحالة التأكسد (Oxidation state) و تكافؤ ثانوي غير متأين ويعرف بالعدد التناسقي (Coordination number).
- 2- يحاول إشباع التكافؤ الأولي و التكافؤ الثانوي كل عنصر.
- 3- تتجه التكافؤات الثانوية نحو مواقع ثابتة في الفراغ حول أيون الفلز المركزي .

وبالاعتماد على نتائج الدراسات العملية المبينة في أدناه ، يمكن توضيح نظرية فرنر التناسقية :

Colour	Formula			Product	Electrolyte
Yellow	CoCl ₃ . 6 NH ₃	+ excess Ag ⁺	————	3 AgCl	3 : 1
Purple	CoCl ₃ . 5 NH ₃	+ excess Ag ⁺	————	2 AgCl	2 : 1
Green	CoCl ₃ . 4 NH ₃	+ excess Ag ⁺	————	AgCl	1 : 1
Violet	CoCl ₃ . 4 NH ₃	+ excess Ag ⁺	————	AgCl	1 : 1

فالمركب الأول هو [Co(NH₃)₆]Cl₃ قد اشبع تكافؤه الأولي (OX.St) للكوبلت (III) بثلاثة من أيونات الكلوريد السالبة التي تعادل شحنة أيون الفلز المركزي ، أما التكافؤ الثانوي (Coordination N.) للكوبلت هو (6) الذي اشبع بجزيئات الامونيا المتعادلة (الليكاندات) المتصلة مباشرة بذرة الفلز و يقال أنها موجودة في الكرة التناسقية (Coordination Sphere) للفلز. والصيغ البنائية التي اقترحها فرنر للمعقدات يمكن توضيحها كما يأتي :

Complex	Ox.St	Co.N	Structure Formula	N.Ions in Solution	Conductivity
[Co(NH ₃) ₆]Cl ₃	3	6		[Co(NH ₃) ₆] ⁺³ + 3Cl ⁻	432

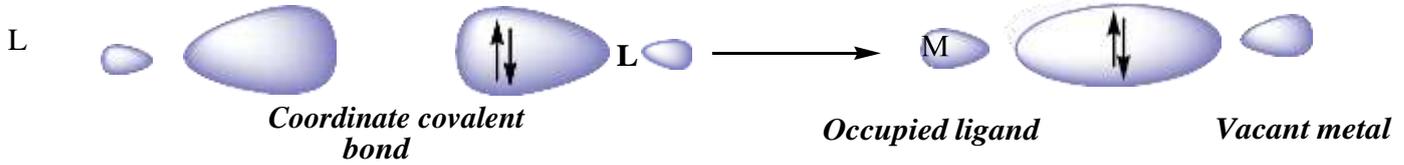
$\text{CoCl}_3 \cdot 5\text{NH}_3$	3	6	<p style="text-align: center;">Cl</p> 	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]^{+2} + 2\text{Cl}^-$	261
$\text{CoCl}_3 \cdot 4\text{NH}_3$	3	6		$[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]^{+1} + \text{Cl}^-$	97
$\text{CoCl}_3 \cdot 3\text{NH}_3$	3	6		$[\text{Co}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}_3]$	0

نظريات الترابط للمركبات التناسقية Bonding Theories For Coordination Compounds

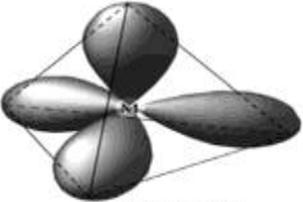
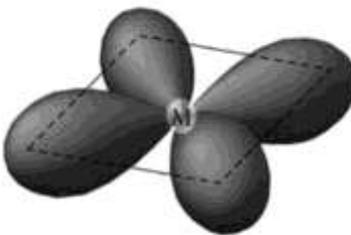
❖ نظرية رابطة التكافؤ (V.B.T) :- Valence Bond Theory

لقد تم تطوير كثير من المفاهيم الحديثة لنظرية أصرة التكافؤ و تطبيقاتها على المركبات التناسقية من قبل باولنك وهي ذات علاقة وثيقة بالتهجين و الشكل الهندسي و بموجب هذه النظرية تم تفسير البنيات و الخواص المغناطيسية للمركبات المعقدة حيث تفسر المركبات التناسقية بأنها تنتج من تداخل أوربيتالات الليكاند الممتلئة (*occupied orbital*) وأوربيتالات الفلز الشاغرة (*vacant orbital*) لغرض تكوين أواصر تساهمية تناسقية

(*Coordinate Covalent Bonds*)



وتحدد اعداد التناسق والبني الهندسية بشكل كبير بواسطة الأوربيتالات الجاهزة للتأصر ،الأوربيتالات الهجينة الشائعة التي نتعامل معها في المركبات التناسقية مبينة في الجدول التالي :

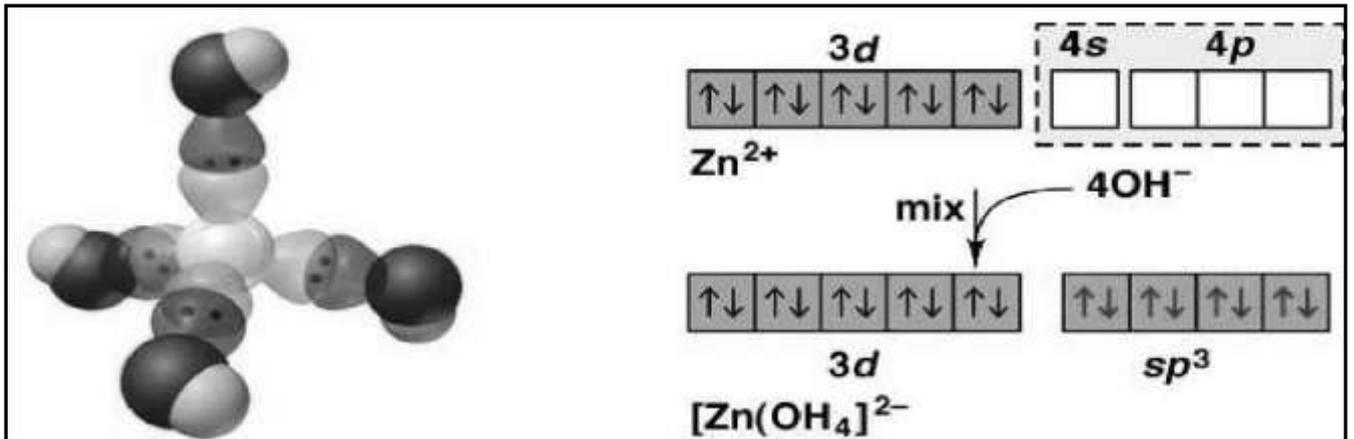
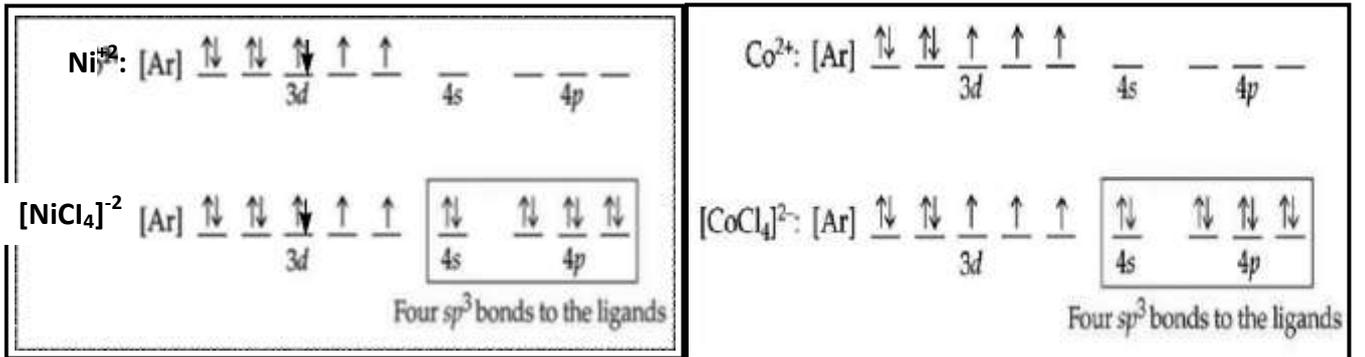
Coordination Number	Type of Hybridisation	Distribution of hybrid orbitals in space	Examples
2	Sp	 <p>Linear ligand arrangement: sp hybridization</p>	$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$
4	sp^3	 <p>Tetrahedral ligand arrangement: sp^3 hybridization</p>	$[\text{CoCl}_4], [\text{Ni}(\text{CO})_4], [\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{+2}$
4	dsp^2	 <p>Square planar</p>	$[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{-2}, [\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]^{+2}$
5	sp^3d	Trigonal bipyramidal	$[\text{TaF}_5], [\text{CuCl}_5]^{-3}$
6	sp^3d^2 (nd orbitals are involved – outer orbital complex or high spin or spin free complex)	Octahedral	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{+3}, [\text{PtCl}_6]^{-2}, [\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{+3}$
6	d^2sp^3 ((n-1) d orbitals are involved – inner orbital or low spin or spin paired complex)	Octahedral	$[\text{Co}(\text{CN})_6]^{-3}$

ويعد تكوين المعقد من وجهة نظر آصرة التكافؤ تفاعلاً بين قاعدة لويس (ليكاند) و حامض لويس (فلز او ايون فلز) مع تكوين آصرة تساهمية تناسقية ويمكن تمثيل أوربيتالات الفلز بشكل مربعات أو دوائر لبيان توزيع الكترونات الفلز و الليكاند ، ويعد اسلوب تطبيق آصرة التكافؤ ناجحاً على كثير من المركبات التناسقية وفيما يلي نوضح تطبيق هذه النظرية على المركبات التناسقية وباشكالها الهندسية الموضحة في الجدول اعلاه :

المعقدات ذات الشكل الهندسي رباعي السطوح (Tetrahedral) تهجين (sp³):

العدد التناسقي 4

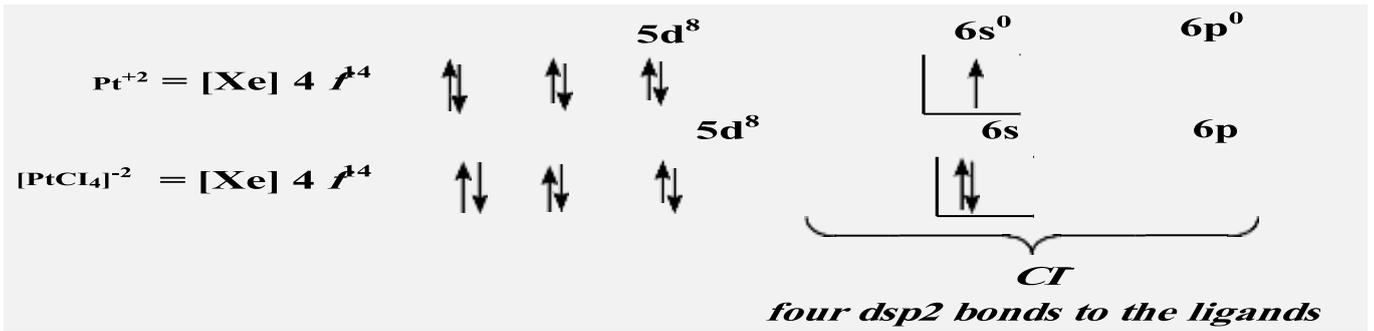
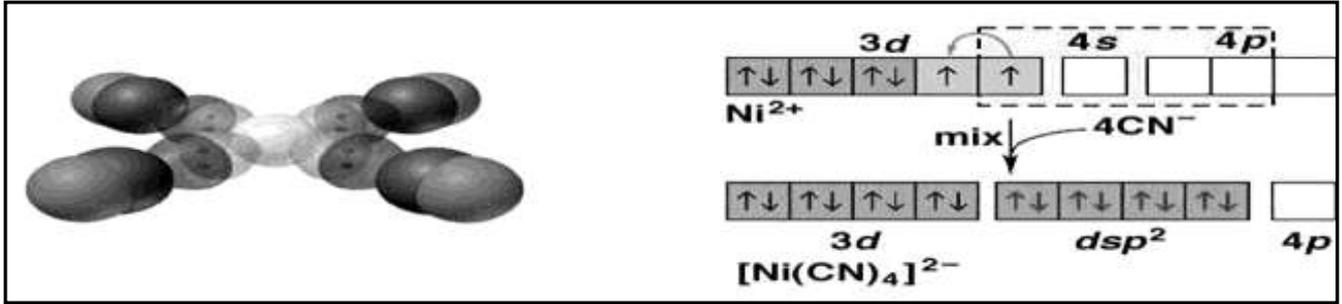
ايون Co(II) يمتلك سبعة الكترونات d ونتوقع وجود ثلاث الكترونات منفردة في الايون الحر ،وبذلك فالاوربيتالات الجاهزة للتأصر هي اوربيتال 4s واوربيتالات 4p الثلاثة ، وهذه الاوربيتالات مستعدة لاستقبال أزواج الالكترونات التي تهلجها التبعليقات مكونة معقداً رباعي السطوح أو اصره الهجينة من نوع sp³ كما في المعقد [CoCl₄]²⁻ الذي يكون ذا خواص بارامغناطيسية بسبب احتوائه على الكترونات منفردة ، ويمكن تمثيله حسب نظرية (V.B.T) كما في الشكل أدناه ،ومن الأمثلة على هكذا معقدات (معقد [NiCl₄]²⁻ (d⁸) ومعقد [Zn(OH)₄]²⁻ (d¹⁰)).



ونلاحظ أن ايون Zn(II) يمتلك عشرة الكترونات d ، ولهذا السبب لا تكون اوربيتالات 3d جاهزة لإغراض التأصر ، وبذلك تستعمل اوربيتالات 4s و 4p لتكوين معقدات رباعية السطوح كما في معقدات [ZnCl₄]²⁻ و [Zn(OH)₄]²⁻ .

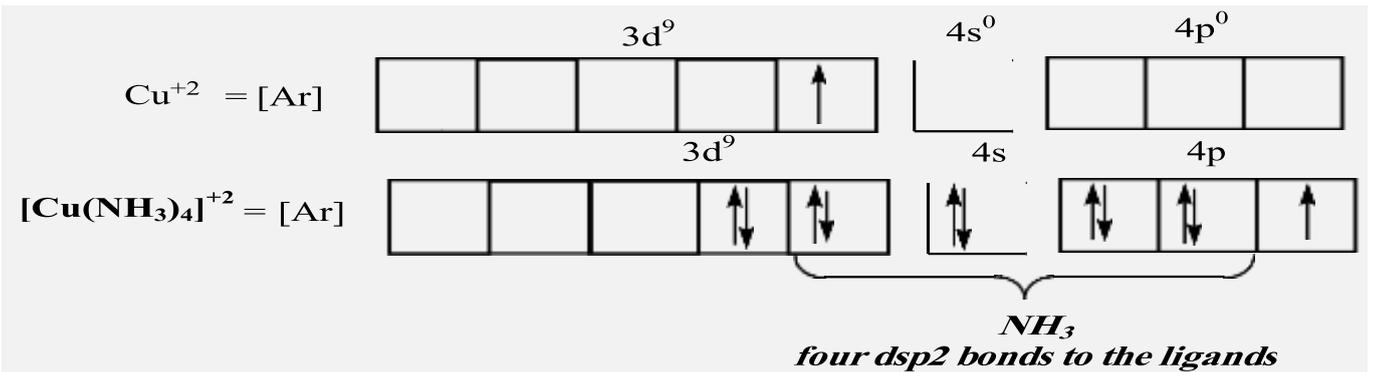
معقدات تناسقية ذات الشكل الهندسي مربع مستوي (Square planer) تهجين (dsp^2) :

تمتلك ايونات $Ni(II), Pd(II), Pt(II)$ تركيباً الكترونياً d^8 تؤهلها لتكوين معقدات رباعية مستوية dsp^2 ذات خصائص دايامغناطيسية وتعد البنية الأكثر شيوعاً لهذا ايونات حيث لا تحتوي على الكترونات منفردة ويمكن تمثيل الترتيب الالكتروني لهذه الايونات في معقداتها كما في أدناه:



ونلاحظ ان d^8 لا يون $Ni(II)$ أيضا يكون معقدات رباعية السطوح sp^3 ذات خصائص بارامغناطيسية كما بينا سابقاً لمعقد $[NiCl_4]^{-2}$ و معقد $[Ni(NH_3)_4]^{+2}$ ، ومن المعروف بصورة وصفية إن التركيب الالكتروني للفلز يفضل بنية هندسية معينة على بنية هندسية أخرى. فعندما تكون ذرة الفلز الانتقالي معقداً تساهمياً فهي تميل لأن تفضل إحدى البني الهندسية التي تؤمن لها اقل عدد ممكن من الالكترونات المنفردة. و تعد بنية المربع المستوي الأكثر شيوعاً لايونات (d^8) $Ni(II), Pd(II), Pt(II)$ و $Au(III)$ حيث لا تحتوي على الكترونات منفردة .

كما تشتهر بعض الايونات مثل $Cu(II) (d^9)$ ، $Ag(II)$ ، و $Co(II) (d^7)$ ، بتكوين هذا النوع من المعقدات وهي تحتوي على إلكترون منفرد واحد فقط ، أي أنها تكون ذات خصائص مغناطيسية مختلفة عن المعقدات الأخرى المشابهة لها في التهجين والشكل الهندسي.



وهناك أيضا علاقة بين حالة التأكسد و عدد التناسق . ، فالفلز نفسه بحالتي تأكسد مختلفتين يعطي أحيانا عدد تناسق مختلفين فأيون Cu(I) و أيون Ag(I) يكونان معقدات رباعية السطوح ، فهي حين أن أيوني Cu(II) و Ag(II) يكونان معقدات ذات شكل مربع مستوي . و المركب [Ni(CO)₄] حيث أن النيكل بحالة التأكسد (0) يكون شكل رباعي السطوح ، ومركبات Ni(II) عادة تكون مركبات ذو شكل مربع مستوي .

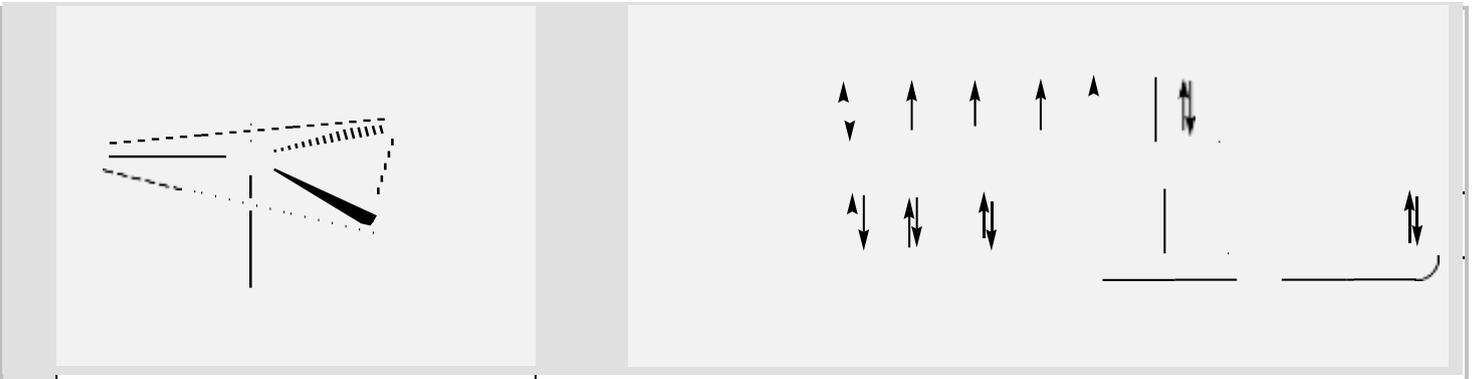
مثال: الأيون Cu(II) يكون مركبات ذات شكل رباعي مستوي ، و ايون Cu(I) يكون مركبات ذات شكل رباعي السطوح .
فسر ذلك على أساس الاوربيبتالات الهجينة المستعملة ؟

مثال : يعد المركب [NiCl₂(PPh₃)₂] بارامغناطيسي فيما يعد المركب المماثل لأيون pd⁺² ديامغناطيسي. فسر ذلك ؟

Examples of Sq.p Complexes	Examples of Tetrahedral Complexes
[Cu(py) ₂ Cl ₂]	[Cu(CN) ₄] ³⁻
[CuCl ₂ (H ₂ O) ₂]	[Cu(SC(NH ₂)CH ₃) ₄]Cl
[Cu(acac) ₂]	[CuCl ₄] ²⁻
[Mn(H ₂ O) ₄] ²⁺	[Zn(CN) ₄] ²⁻
[Mn(py) ₂ Cl ₂]	[ZnI ₄] ²⁻
[Co(NH ₃) ₂ X ₂] X=Cl ⁻ , Br ⁻ , I ⁻	[CrO ₃ X] X=F ⁻ , Cl ⁻
[Co(py) ₂ Cl ₂]	[Co(CO) ₃ NO]
[Ni(CN) ₄] ²⁻	[CoCl ₄] ²⁻ , M ⁺¹ [Co(NCS) ₄] M ⁺¹ =K ⁺ , NH ₄ ⁺

معدّات ذات شكل هندسي ثنائي الهرم المثلثي (trigonal bipyramidal) العدد التناسقي 5
تهجين dsp³ أو sp³d

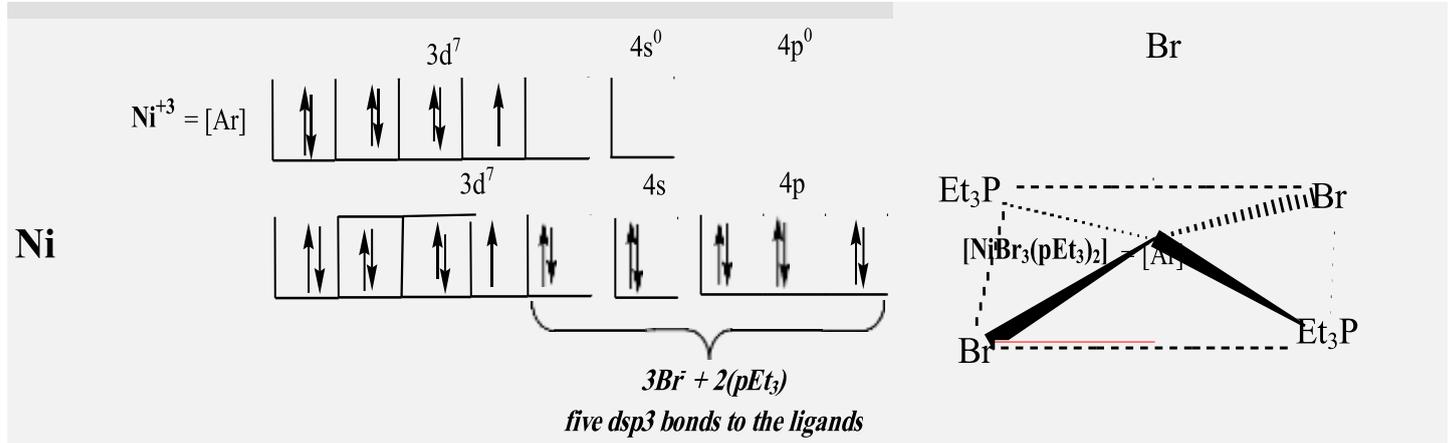
يتضمن التآصر في تركيب ثنائي الهرم المثلثي تهجين اوربيبتالات الذرة المركزية s, p^x, p^y, p^z, d² ليعطي خمس اوربيبتالات هجينة هي إما sp³d أو dsp³ (اعتمادا على كون اوربيبتال d المستعمل بنفس العدد الكمي لاوربيبتالات s و p أو يقل عنها بمقدار واحد) ، فمركبات الحديد و الرثينيوم يكونان مركبات الكربونيل ذات الصيغة M(CO)₅ وتتخذ هذه الجزيئات شكل ثنائي الهرم المثلثي ويتكون هذا الشكل الهندسي عندما تكون الليكاندات متكافئة كما مبين أدناه:



والمعدّات ذات الترتيب الخماسي ثنائي الهرم المثلثي تكون قليلة وأيضا من الأمثلة على ذلك معقد [CdCl₅]³⁻ ومن المركبات الأخرى ذات التناسق الخماسي التي يكونها النحاس هي [Ti(Cu(NO₂)₅), Rb[Cu(NO₂)₅], K₃[Cu(NO₂)₅]

معقدات خماسية التناسق ذات شكل هرم مربعي (Square pyramid) :

تركيب الهرم المربعي مؤكد للمركب $[NiBr_3((Et)_3P)_2]$ ويتضمن التآصر في هذا التركيب تهجين اوربيتالات $S, P_x, P_y, P_z, d_{x^2-y^2}$ بدلاً من اوربيتال dz^2 ، ويدل العزم المغناطيسي للمعقد بوجود إلكترون منفرد للنيكيل (III) كما مبين أدناه :

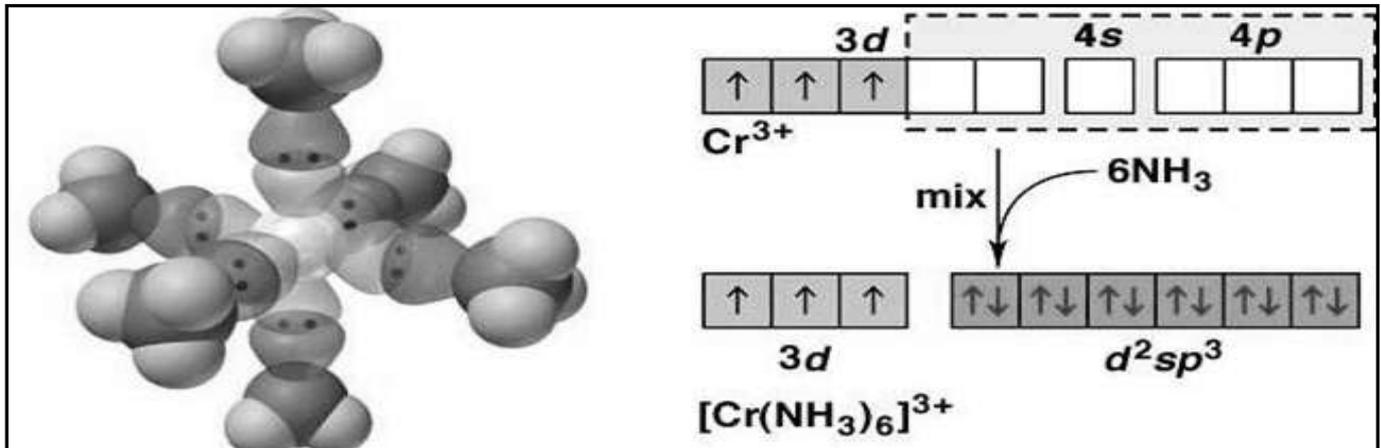


ويمثل المعقد $[VO(acac)_2]$ أحد الأمثلة المعروفة التي تتخذ شكل الهرم المربعي حيث تمثل ذرة الأوكسجين قمة الهرم.

المعقدات التناسقية الثمانية السطوح (Octahedral) و التهجين (d^2sp^3) :

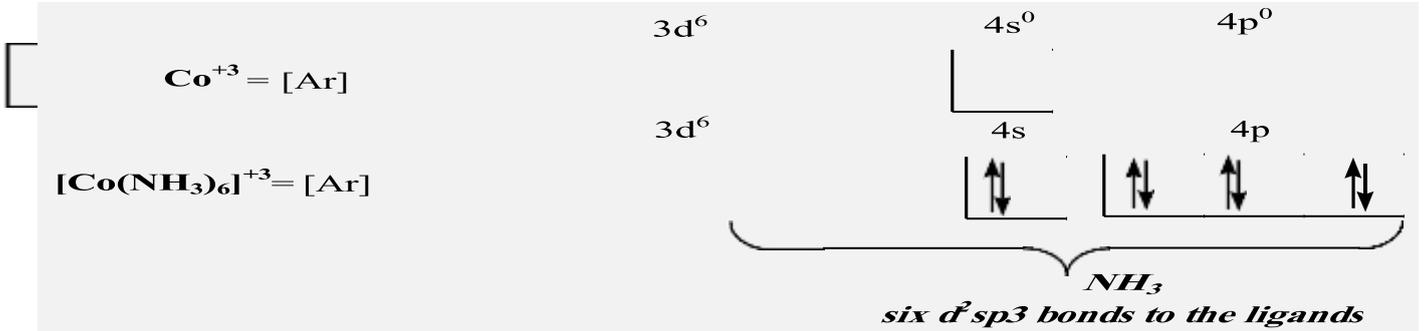
العدد التناسقي 6

بنية ثمانية السطوح فهي معروفة على نحو ثابت تقريباً لايونات $(Co(III), Rh(III), Pd(IV), Pt(IV))$. فمثلاً المعقد $[Cr(NH_3)_6]^{3+}$ يمتلك ايون $Cr(III)$ ثلاثة إلكترونات منفردة في اوربيتالات $3d$ ، وبذلك فالاوربيتالات الجاهزة للتآصر هي اثنان من اوربيتالات $3d$ و اوربيتال $4s$ و اوربيتالات $4p$ الثلاثة ، إن هذه الاوربيتالات مستعدة لاستقبال أزواج الإلكترونات التي تهبها ستة ليكاندات مكونة معقداً ثمانية السطوح أو اصره الهجينة من نوع d^2sp^3 ، كما مبين في أدناه :

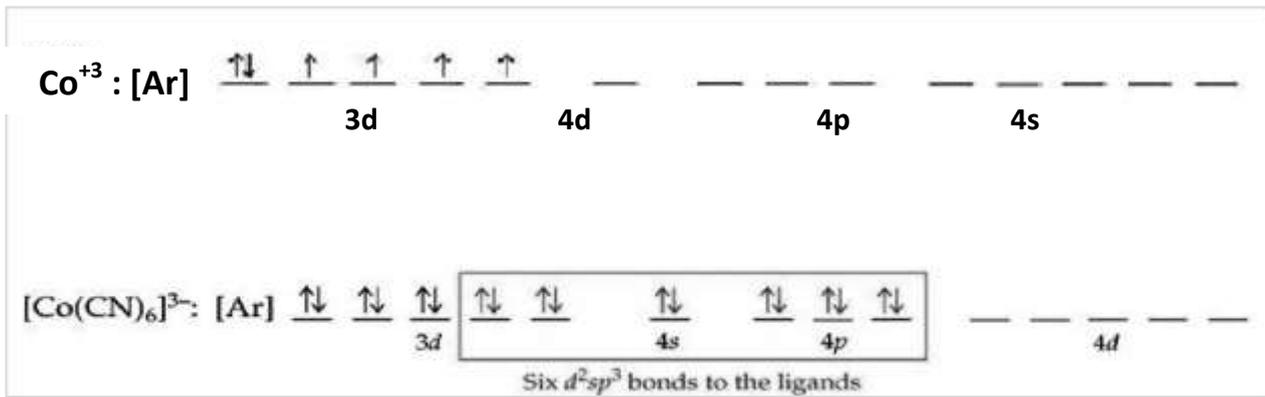


ايون الكوبلت $Co(III)$ و $Fe(II)$ يمتلك ستة إلكترونات d ، ونتوقع وجود أربعة إلكترونات منفردة في الايون الحر ومع ذلك عند تكوين ستة أو اصر قوية من خلال التناسق ، يجب إن يحصل على ربح في الطاقة يكفي لجعل الالكترونات الستة تزودج في ثلاثة من اوربيتالات d فقط تاركاً الاوربيتالات d^2sp^3 جاهزة لتكوين الأواصر ، فمثلاً معقدات $Co(III)$ (مثل

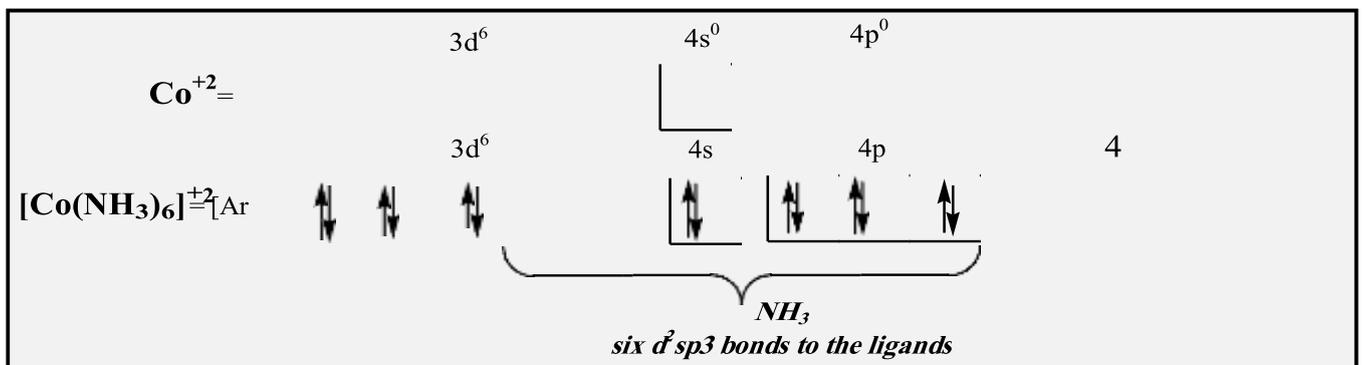
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ ، هي ذات صفات دايامغناطيسية مما يؤكد ان الالكترونات الستة قد ازدوجت فعلاً في ثلاثة من اوربيتالات 3d وكما مبين أدناه :



و يطلق على معقدات الاوربيتالات الهجينة d^2sp^3 اسم معقدات الاوربيتال الداخلي (inner orbital Complexes) ، كما يمكن ان يسلك ليكاند أيون السيانيد CN^- سلوك الأمونيا بتكوين معقدات ثمانية السطوح دايا مغناطيسية كما مبين :



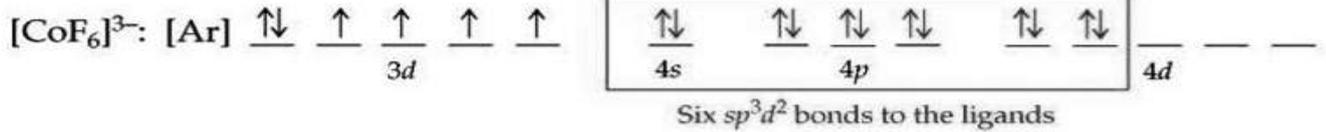
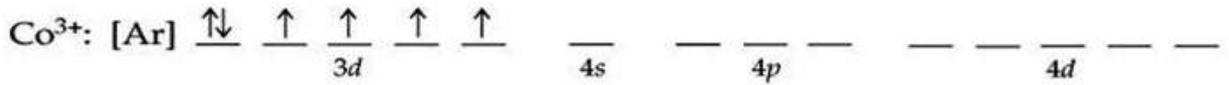
يمتلك ايون الكوبلت ($\text{Co}(\text{II})$) سبعة الكترونات d ، وبهذا العدد لا يمكن إخلاء اثنين من اوربيتالات 3d عن طريق ازدواج الالكترونات فأقترح باولئك طريقة لتوفير الاوربيتالات عن طريق ازدواج ستة الكترونات في ثلاثة اوربيتالات وترقية الالكترون السابع الى اوربيتال ذي طاقة أعلى ، ويعتقد ان الالكترون الذي رقي إلى مستوى أعلى يسهل فقده معطياً معقداً للأيون $\text{Co}(\text{III})$.



معقدات تناسقية ثمانية السطوح و التهجين sp^3d^2 :

بالرغم من ان اغلب معقدات الكوبلت (III) تكون دايا مغناطيسية ، ولكن تم اكتشاف امكانية تكون معقد بارامغناطيسي كما في $[\text{CoF}_6]^{3-}$ حيث يحتوي على أربعة الكترونات منفردة ، فقد تم تعديل النظرية فأقترح ان أيونات الفلوريد ترتبط

بالاورببتالات الخارجية 4d لذا يمكن تمثيله كما يأتي :



من هذا نستنتج ان المعقد خارجي المدار يتكون عند استعمال اورببتالات 4d ، حيث يطلق على هكذا معقدات اسم معقدات الاورببتال الخارجي (outer orbital Complexes) للإشارة إلى استعمال اورببتالات sp^3d^2 وليس d^2sp^3 .

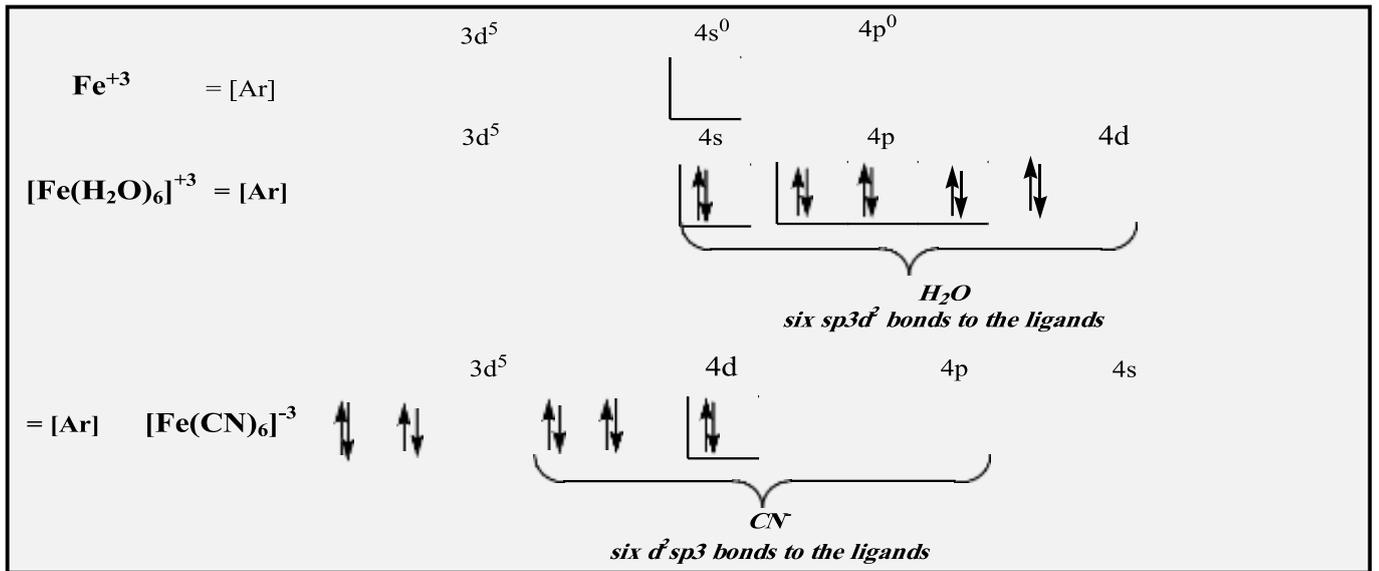
وايون Ni^{+2} يكون معقدات ثمانية السطوح ذات الاورببتال الخارجي و ذلك مع ليكاندات مثل H_2O و NH_3 ، لكنه مع ليكاند مثل CN^- التي لها ميل شديد لتكوين أواصر تساهمية قوية ، يكون معقدات رباعية مستوية ذات صفات دايامغناطيسية تتضمن التآصر dsp^2 .

• القياسات المغناطيسية وعدد الالكترونات المنفردة:

استعملت القياسات المغناطيسية بصورة واسعة لتقدير عدد الالكترونات المنفردة في المعقدات ومن البيانات المتوفرة يمكن الاستدلال على عدد اورببتالات d المستعملة في تكوين الاواصر و أيضا على الشكل الهندسي للمعقدات . حيث أطلق باولنك على المعقدات التي توفر اورببتالات للتآصر من خلال ازدواج الالكترونات باسم المساهمية (covalent complexes) . والمعقدات التي لا تستعمل اورببتالات d الداخلية للتآصر باسم لايونية (ionic complexes) ، كما في $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_6]^{+2}$ و $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{+2}$ و $[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{-3}$ و عند نقاشنا لنظرية المجال البلوري (Crystal Field Theory) سنتعرف على عبارات أخرى وهي المجال القوي و

المجال الضعيف و كذلك عبارات برم واطى وبرم عالي .

بالإضافة إلى عبارات الدايامغناطيسي و البارامغناطيسي التي يمكن إن تمييز بها المعقدات ، لكن في حالة الايونات الفلزية التي تمتلك عدداً فردياً من الكترونات d كما في d^5 مثل Fe^{+3} الذي سيتصف بالخواص البارامغناطيسية في جميع الأحوال بغض النظر عن تأثير الليكاند ، وبهذه الحالة فإن معرفة الخواص المغناطيسية مفيدة فمثلاً يحتوي الايون البارامغناطيسي $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{+3}$ على خمس الكترونات منفردة بينما يحتوي الايون البارامغناطيسي $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{-3}$ على إلكترون منفرد واحد ويمكن تمثيل هذه المعقدات كما يأتي :

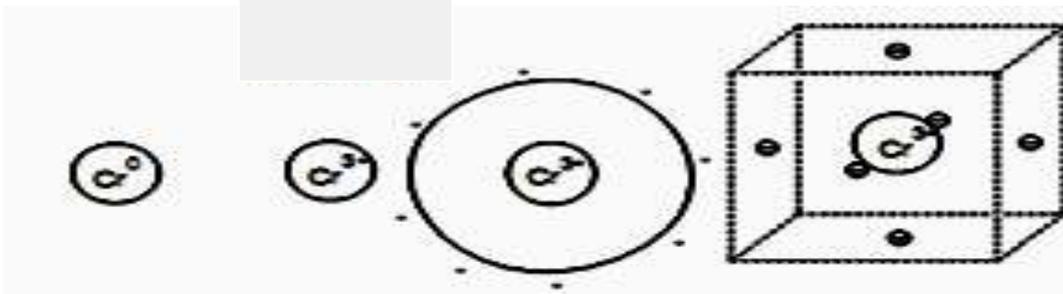


● معقدات الاوربييتال الداخلي و معقدات الاوربييتال الخارجي :

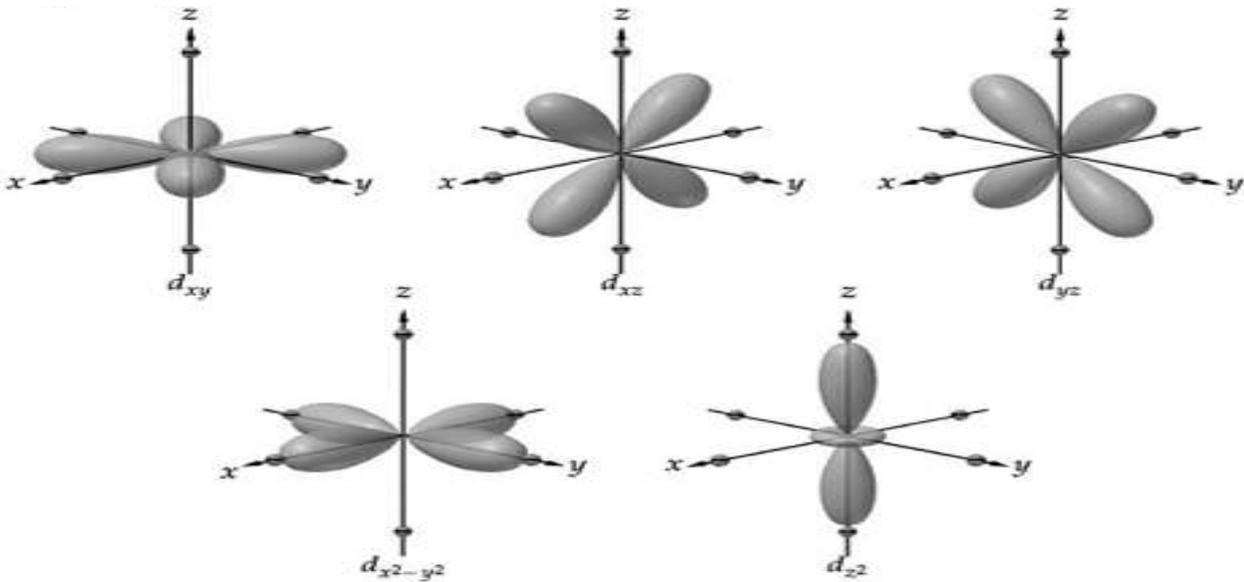
إن معقدات مثل $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_6]^{+2}$ و $[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{-3}$ لا يصح اعتبارها مفتقرة كلياً لبعض الخصائص التساهمية ، إذ إن اوربييتالات $4d$ في هذه الحالة يجب إن تكون ذات طاقة منخفضة تؤهلها لان تشترك إلى حد معين في تآصر تساهمي ، فالخيار إمام معقدات Zn^{+2} إما أن تكون معقدات رباعية السطوح او ثمانية السطوح ذات اوربييتال خارجي . والمعقدات الرباعية السطوح لهذا الايون تفضل على المعقدات الثمانية السطوح فالمعقدات الرباعية تقلل من تنافر ليكاند - ليكاند . المعقدات الرباعية المستوية تشتهر بها أيضا ايونات Pt^{+2} ، Pd^{+2} ، Cu^{+2} و Au^{+3} بحيث يمكن توفير اوربييتال d عن طريق ازدواج الالكترونات في جميع هذه الايونات باستثناء ايون Cu^{+2} فالإلكترون التاسع يمكن في ايون $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{+2}$ قد يرقى الى اوربييتال ذي طاقة عالية مما يسهل فقده ويتحول إلى Cu^{+3} ، لكن الواقع صعوبة حصول هذه الأكسدة لايون Cu^{+2} . والفشل في تفسير التآصر في المركبات النحاس المستقرة هو إحدى نقاط الضعف الرئيسية في نظرية آصرة التكافؤ . كما إن النظرية تخمن العدد التناسقي 5 لأنظمة $d8$ ذات البرم الواطئ على عكس ما معروف عن هذه الأنظمة التي ثبت أنها تعطي العدد التناسقي 4.

❖ نظرية المجال البلوري :- (Crystal Field Theory (C.F.T)

تفترض هذه النظرية على ان المعقدات الفلزية عبارة هن تداخل الكتروستاتيكي (يعني تأصر ايوني) بين الذرة المركزية (تعتبر كشحنة نقطية موجبة تحتوي على اوربيتالات d الخمسة) و الليكاندات المحيطة بها (كشحنة نقطية سالبة تنجذب نحو الشحنات الموجبة و يحدث التأصر ، وقد فسرت هذه النظرية الالوان و السلوك المغناطيسي و الطيفي للمعقدات.

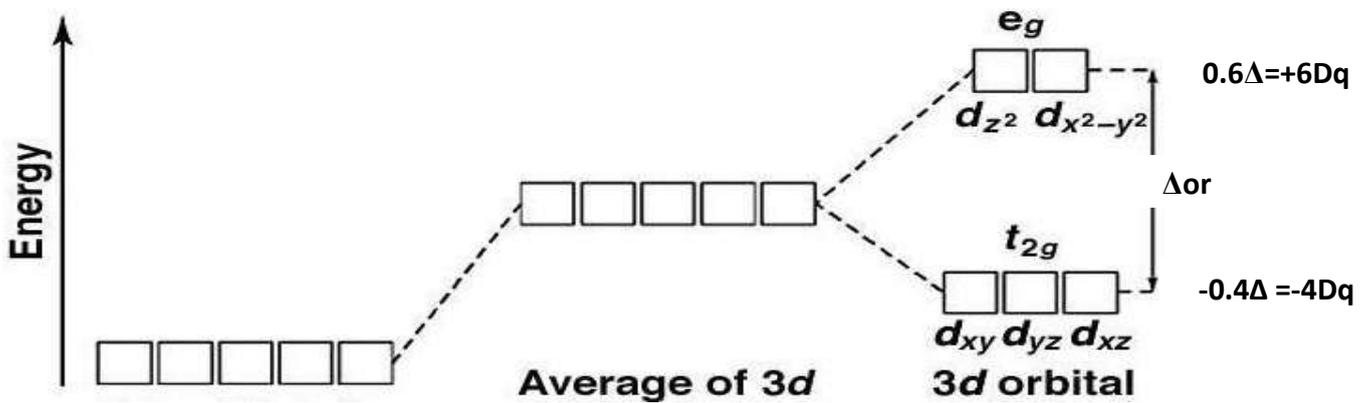


ولفهم نظرية المجال البلوري من الضروري معرفة الاتجاهات الفراغية لاوربيتالات d :-



من خلال تمثيل اوربيتالات d الخمسة نلاحظ أن اوربيتالات d_{yz}, d_{xy}, d_{xz} تقع ما بين المحاور ، أما اوربيتالي d_{x2-y2} و d_{z2} تقع كثافتها الالكترونية على المحاور لذلك عند اقتراب الليكاندات من اوربيتالات d الخمسة نتوقع حصول انقسام $splitting$ أو انحلال و التأثير الدقيق لهذه الظاهرة على طاقات اوربيتالات d يعتمد ترتيب الليكاندات حول الايون الفلزي (الشكل الفراغي) . ⊗

تأثير المجال البلوري للمعقدات الثمانية السطوح :- (splitting of d orbitals in octahedral complexes)
لنأخذ ذرة مركزية M محاطة بست نقاط مشحونة المتمثلة بالليكاندات وبسبب التداخل الالكتروستاتيكي على الاحداثيات X, Y, Z ، لذا فإن الالكترونات تكتسب استقراراً نسبياً في الاوربيتالات d_{yz}, d_{xy}, d_{xz} و التي يطلق عليها (t_{2g}) لان فصوصها تتجه ما بين الاحداثيات ويحصل عكس ذلك لأوربيتالي d_{z2}, d_{x2-y2} الذين يتجهان مباشرة نحو الشحنات السالبة و يطلق عليها بأوربيتالي (e_g) .



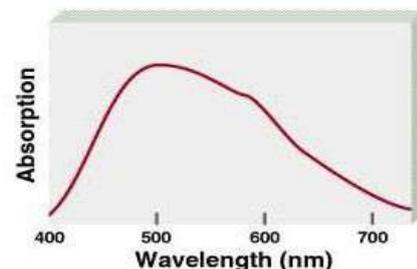
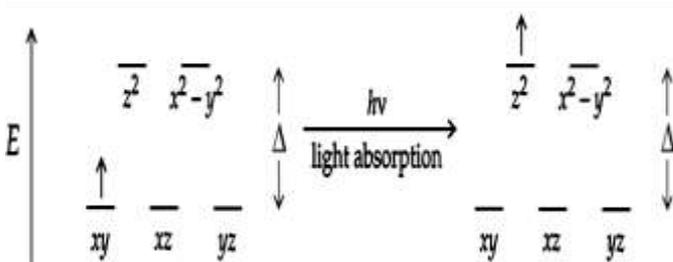
نلاحظ أن طاقة اوربิทัลي eg ترتفع (1.5 مرة) بقدر انخفاض طاقة اوربิทัล t_{2g} ويطلق على المسافة التي تفصل بين مدارات المستوى (e_g) ومدارات المستوى (t_{2g}) بالكمية (10Dq) أو (Δ₀) مهما كان مقدارها . ويتغير قيمته من معقد لآخر معتمده على نوع الليكاندات ونوع الأيون الفلزي وشحنته ونصف قطره .

قياس مقدار طاقة انفصام المجال البلوري Δ (10Dq) :-

يمكن قياس قيمة المقدار عن طريق معرفة الطاقة اللازمة لإنتقال إلكترون من المستوى (t_{2g}) الحالة المستقرة إلى (e_g) الحالة المثارة ومن المعروف أن الإلكترونات تميل لأن تستقر في المدارات الأقل في الطاقة وأيضاً تميل بأن تكون طليقة ومنفردة حسب قاعدة هوند .

ففي حالة المعقد $[Ti(H_2O)_6]^{3+}$ فإن أيون التيتانيوم (Ti^{3+}) وتركيبه الإلكتروني (d^1) الذي يحتل فيه الإلكترون المستوى الأقل في الطاقة المستوى (t_{2g}) ، فنجد أن عملية انتقال الإلكترون من الحالة المستقرة إلى الحالة المثارة

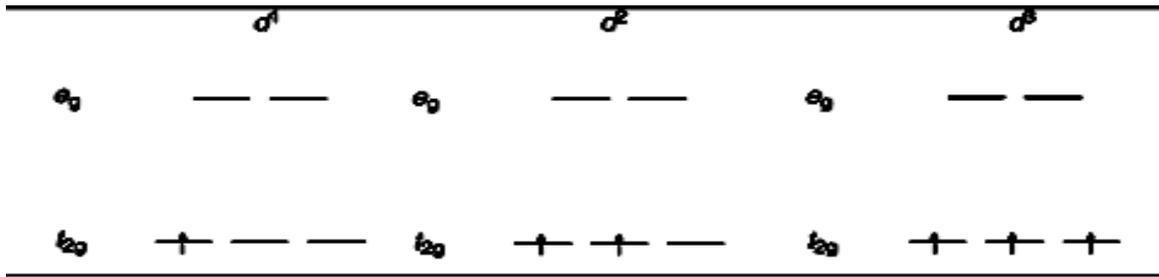
حيث يتحول لون المحلول ايون التيتانيوم (Ti^{3+}) للبنفسجي نتيجة لامتصاص طاقة ضوئية لكي ينتقل هذا الإلكترون الوحيد من اوربิทัลات t_{2g} إلى اوربิทัลات e_g و يعطيه طيف هذا المعقد حزمته امتصاص عند 20,400 سم⁻¹ (500nm) التي تمثل قيمة Δ₀ كما ممثل بالشكل.



تميل الالكترونات في حالة السكون إلى إشغال اوربيتالات t_{2g} قبل اوربيتالي e_g وهذا الملى التدريجي يعطي استقرارية إلى استقرارية الايون الدهر وهذه الطاقة الاضدادية تسمى طاقة استقرار المجهال البلوري (Crystal field Stabilization Energy) ، و تحسب الطاقة الكلية لأستقرارية المجال البلوري من المعادلة :

$$CFSE = -0.4 \Delta_o n_{t_{2g}} + 0.6 \Delta_o n_{e_g}$$

حيث $n_{t_{2g}}$ ، n_{e_g} هي عدد الالكترونات التي تشغل المدارين e_g ، t_{2g} على التوالي.

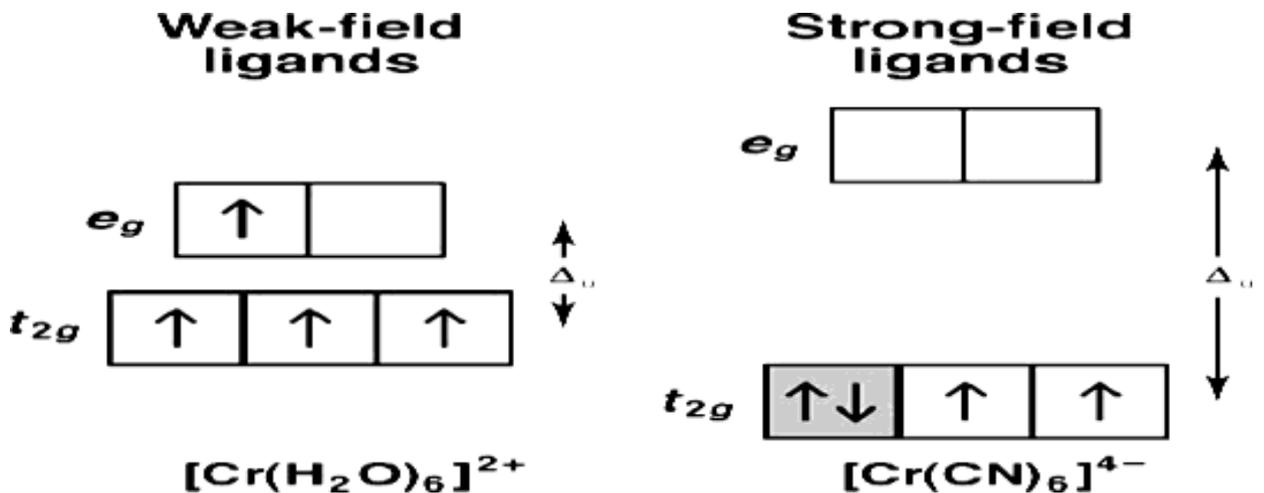


و طاقة أستقرارية المجال البلوري تساوي صفرا في حالة الأيونات ذات التركيب ، d^0 ، d^{10} ، في مجالات كل من الليكاندات الضعيفة و القوية .

وللترتيب الالكتروني d^4 يظهر احتمالان لهذه الحالة هي حالة :- (1) المجال الضيف (weak field) حيث الفرق بين

طاقة المستويين (e_g) ، (t_{2g}) صغير اذا ماقورنت بطاقة الازدواج الالكتروني : (p) Electron pairing energy

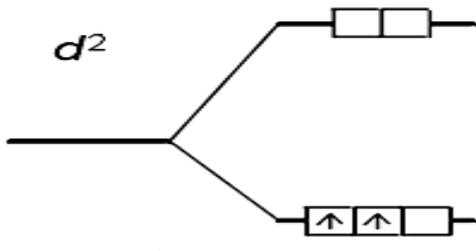
وهي الطاقة اللازمة لازدواج الكترونان في مدار واحد ، فإذا كانت كبيرة فالإلكترون الرابع سيدخل أحد المدارات الموجودة في المستوى (e_g) بدلاً من أن يزدوج في المدارات (t_{2g}) . وتكون طاقة الاستقرار للمجال الضيف هي ($3x - 4Dq + 6Dq = -6Dq$) ويكون التوزيع الالكتروني $(t_{2g}^3 e_g^1) = d^4$. ويمكن حساب طاقة إستقرار المجال البلوري للتركيب من (d^5) إلى (d^7) في حالة المجال الضيف بنفس الطريقة .



0 حالة المجال القوي (strong field): حيث الفرق بين طاقة المستويين كبيرة بحيث تكون الطاقة اللازمة لانتقال

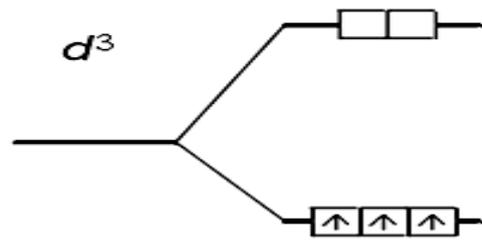
الالكترون الى احدى مدارات eg اعلى من طاقة الازدواج ($\Delta_o > P$) لهذا الالكترون يزدوج بدلاً من الانتقال الى اوربيتال . eg

أمثلة: اكتب التوزيع الالكتروني للأيونات d^2 , d^3 , d^4 في مجال ليكائدي ثماني الأوجه (octahedral) قوي و ضعيف ، ثم أحسب طاقة استقرار المجال البلوري CFSE ؟



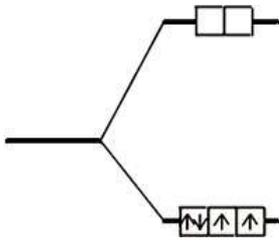
$$d^2 : (t_{2g})^3(e_g)^0$$

$$CFSE = 3 \times -0.4\Delta_o = -1.2 \Delta_o$$



$$d^3 : (t_{2g})^3(e_g)^0$$

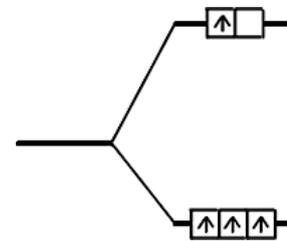
$$CFSE = 3 \times -0.4\Delta_o = -1.2 \Delta_o$$



$$d^4 : (t_{2g})^3(e_g)^1 \text{ (high spin)}$$

$$CFSE = 3 \times -0.4\Delta_o + 1 \times 0.6 = -0.6\Delta_o$$

$$p < \Delta_o$$



$$d^4 : (t_{2g})^4(e_g)^0 \text{ (low spin)}$$

$$CFSE = 4 \times -0.4\Delta_o + p = -1.6\Delta_o + p$$

$$p > \Delta_o$$

ويبين الجدول التالي ملخص لترتيب وطاقة استقرار المجال البلوري (CFSE) وعدد الالكترونات المزدوجة للتراكيب من $d^1 \rightarrow d^{10}$ في حالتَي المجال الضعيف و المجال القوي :

Weak Field				Strong Field			
d	configuration	Unpaired electron	CFSE	d	configuration	Unpaired d	CFSE
d ¹	t _{2g} ¹ eg ⁰	1	-0.4 Δ _o	d ¹	t _{2g} ¹ eg ⁰	1	-0.4 Δ _o
d ²	t _{2g} ² eg ⁰	2	-0.8 Δ _o	d ²	t _{2g} ² eg ⁰	2	-0.8 Δ _o
d ³	t _{2g} ³ eg ⁰	3	-1.2 Δ _o	d ³	t _{2g} ³ eg ⁰	3	-1.2 Δ _o
d ⁴	t _{2g} ³ eg ¹	4	-0.6Δ _o	d ⁴	t _{2g} ⁴ eg ⁰	2	-1.6Δ _o +p3
d ⁵	t _{2g} ³ eg ²	5	0Δ _o	d ⁵	t _{2g} ⁵ eg ⁰	1	-2Δ _o +2p
d ⁶	t _{2g} ⁴ eg ²	4	-0.4Δ _o +p	d ⁶	t _{2g} ⁶ eg ⁰	0	-2.4Δ _o +3p
d ⁷	t _{2g} ⁵ eg ²	3	-0.8Δ _o +2p	d ⁷	t _{2g} ⁶ eg ¹	1	-1.8Δ _o +3p
d ⁸	t _{2g} ⁶ eg ²	2	-1.2Δ _o +3p	d ⁸	t _{2g} ⁶ eg ²	2	-1.2Δ _o +3p
d ⁹	t _{2g} ⁶ eg ³	1	-0.6Δ _o	d ⁹	t _{2g} ⁶ eg ³	1	-0.6Δ _o +3p
d ¹⁰	t _{2g} ⁶ eg ⁴	0	-oΔ _o +5p	d ¹⁰	t _{2g} ⁶ eg ⁴	0	-oΔ _o +5p

من الجدول نجد أن في التوزيعات الالكترونية d¹, d², d³, d⁸, d⁹, d¹⁰ متساوية في كلاً من المجال الضعيف و المجال القوي بغض النظر عن قيمة Δ. أما بالنسبة للتوزيع من d⁴ إلى d⁷ فأننا نستخدم قيمة CFSE بالإضافة إلى قيمة طاقة الازدواج (P) لكي يتم توقع المعقد من النوع برم عالي (High spin) أو برم واطئ (Low spin).

مثال :- أن قيمة Δ_o للأيون [Cr(H₂O)₆]³⁺ تساوي 17400 cm⁻¹، ماهي طاقة استقرار المجال البلوري لهذا الأيون

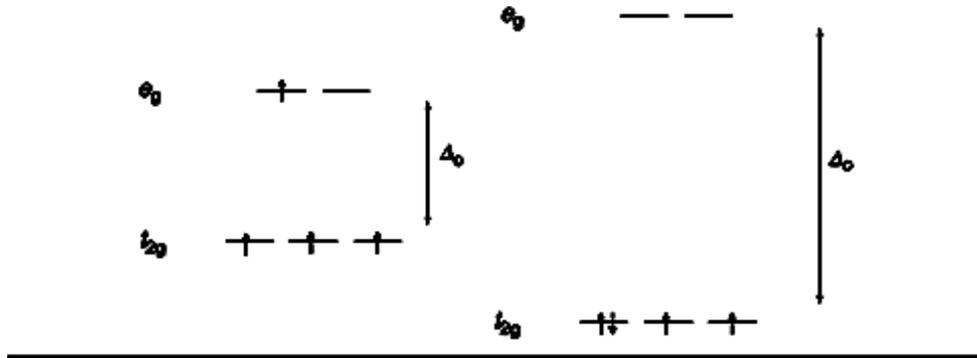
أيون Cr³⁺ يتخذ التركيب الإلكتروني (t_{2g})³ وطاقة استقرار المجال البلوري بوحدة Δ_o هي: 3 x -0.4Δ_o = -1.2Δ_o

وطاقة (CFSE) بوحدة cm⁻¹ هي: -1.2 x 17400 = -20880 cm⁻¹

مثال :- لديك القيم Δ_o = 2100 cm⁻¹ ، P = 28000 cm⁻¹. للمعقد [Mn(H₂O)₆]³⁺ بين هل المعقد عالي البرم (High spin) ام واطئ البرم (Low spin) ؟



تتوزع d⁴ كما يلي



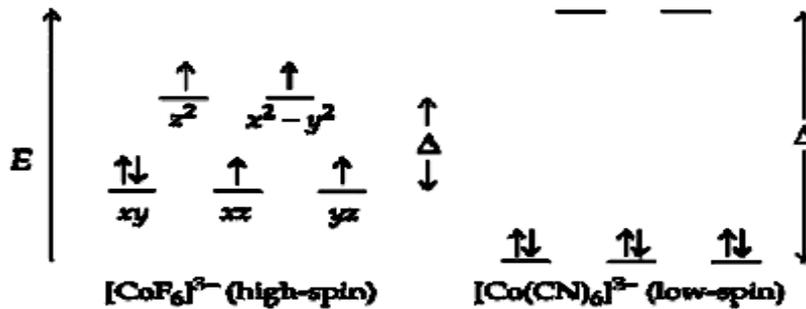
High Spin Weak field $CFSE = -6Dq$ $= -6 \times 2100 = -12600 \text{ cm}^{-1}$	Low Spin Strong field $CFSE = -16Dq + p$ $= -16 \times 2100 + 28000$ $= -5600 \text{ cm}^{-1}$
--	--

لا يوجد ازدواج للإلكترونات لأن الفرق بين طاقة المجال القوي والضعيف مساوية إلى (-7000 cm^{-1}) . أي أن المعقد يفضل التواجد بحالة البرم العالي .

نستنتج من الملاحظات والجدول أعلاه أن :

- إن انقسام المجال البلوري يقود إلى معرفة الخواص المغناطيسية (معقدات عالية البرم و معقدات الواطنة البرم).
- المعقدات العالية البرم (high spin) هي ذات خواص بارامغناطيسية و المعقدات الواطنة البرم (low spin) ذات خواص ديامغناطيسية .

- *Weak-field ligands lead to high-spin paramagnetic systems.*
- *Strong-field ligands lead to low-spin diamagnetic systems.*

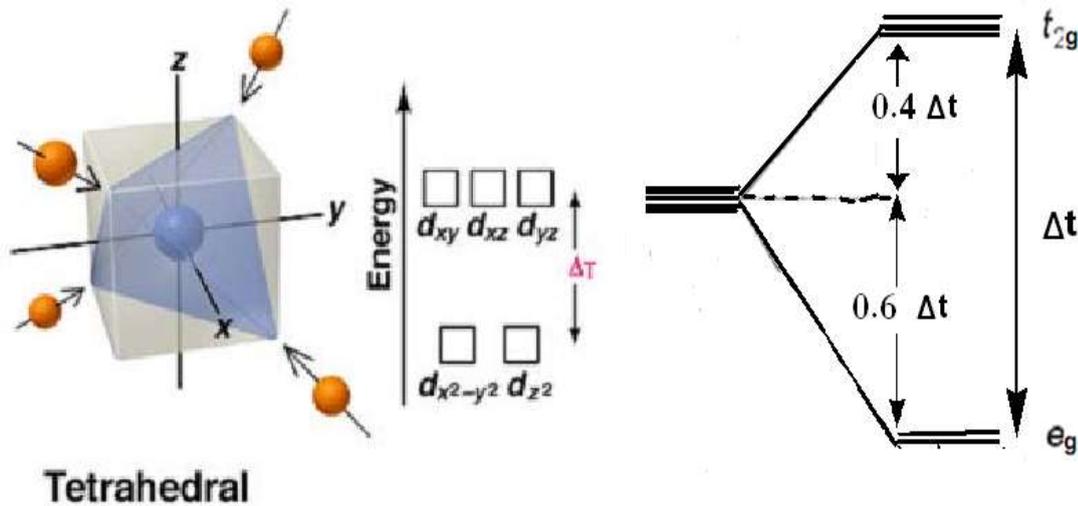


☒ تأثير المجال الليكاندي للمعقدات الرباعية السطوح :-

Splitting of d orbitals in Tetrahedral Complexes

أحد الأشكال الهندسية التي تتخذها المعقدات ذات التناسق الرباعي هو شكل رباعي السطوح وفي هذا الترتيب تكون الليكاندات أقرب لاوربيتالات t_{2g} منها لاوربيتالات e_g و بذلك فإن اوربيتالات t_{2g} سوف تعاني تنافراً أشد مما تعانيه اوربيتالات e_g و بالتالي سترتفع الطاقة لاوربيتالات t_{2g} على عكس ما هو عليه في حالة ثماني السطوح ، و لكن لوجود

عدد أقل من الليكاندات لذلك فإن طاقة الانقسام في حالة رباعي السطوح تكون أقل مما هو عليه في حالة ثماني السطوح
 للأسباب التالية: أولاً: نظراً لوجود أربعة ليكاندات بدلاً من ستة ، ثانياً: أن أوريبيتالات d لا تتكيف بصورة جيدة مع
 التناظر الرباعي السطوح ، و هكذا فإن الإنقسام في رباعي الأوجه Δ_t سوف يساوي تقريباً $4/9$ الانقسام الموجود في
 ثماني الأوجه Δ_o ، و ذلك عند ثبات بقية العوامل.
 $\Delta t = 4/9 \Delta_o$



و نظراً لأن قيمة Δ_t في رباعي الأوجه دائماً أصغر من Δ_o في ثماني الأوجه ، فالمعقدات رباعية الأوجه دائماً ما
 تفضل عدم ازدواج الإلكترونات و يعطي معقدات برم عالي (High spin) مع جميع الليكاندات سواء كانت قوية أو
 ضعيفة ، حيث تكون طاقة الازدواج أكبر من قيمة طاقة المجال البلوري ($p > \Delta_o$). كما نجد أن قيمة CFSE في
 ثماني الأوجه سوف تكون أكبر من قيمة CFSE في رباعي الأوجه . ومن مقارنة قيم CFSE في كل من رباعي
 السطوح و ثماني السطوح في جدول أدناه ، فإنه يتبين بأن الترتيبات d^0 , d^5 , d^{10} سوف تساوي صفراً في كل
 من

المعقدات رباعية السطوح و ثماني السطوح.

ويلاحظ في المعقدات الرباعية السطوح إن اعلي استقرارية يضيفها المجال الليكاندي هي في نظري
 d^2, d^7 (high spin) ولهذا السبب يتخذ نظام d^2 أو d^7 الشكل المنتظم لرباعي السطوح. الجدول التالي يوضح قيمة

(CFSE) للتشكيل (d^n) :-

D^n	High spin (HS)	Low spin (LS)	Tetrahedral
D	Octahedral	Octahedral	Complexes
d^1	-0.4	-0.4	-0.6
d^2	-0.8	-0.8	-1.2

d^3	-1.2	-1.2	-0.8
-------	-------------	-------------	-------------

d^4	-0.6	-1.6	-0.4
d^5	0	-2.0	0
d^6	-0.4	-2.4	-0.6
d^7	-0.8	-1.8	-1.2
d^8	-1.2	-1.2	-0.8
d^9	-0.6	-0.6	-0.4
d^{10}	0	0	0

لوحظ تجريبياً أن أيوني d^3 و d^8 (Cr^{3+} , Ni^{2+}) يفضلان إلى حد كبير التناظر الثماني السطوح ، أما أيون d^7 (Co^{2+}) الذي يتخذ أحيانا التناظر الرباعي السطوح.

التشوه الرباعي في المعقدات ثمانية السطوح (تشوه جان : تيلر) :

التشوه يقصد به تحول الشكل الفراغي للمعقد الثماني السطوح المنتظم المتناظر إلى شكل ثنائي الهرم ألمربعي الأقل تناظراً بتحريك الليكاندات في وضع ترانس ، الشكل الثماني السطوح هو المفضل بالنسبة إلى أيون فلزي موجب محاط بست شحنات سالبة لكن إذا اختلف التوزيع لهذه الشحنات بسبب الترتيب الالكتروني الغير متماثل لبعض ايونات الفلزات فيصبح الشكل الثماني غير مستقر ونظرية جان – تيللر تعالج هذه التغيرات . لتوضيح ذلك نأخذ مثال أيون النحاس الثماني (d^9) وتتوزع الالكترونات بالصيغة $(eg)^3 (t_{2g})^6$ فيكون التوزيع باحتمالين :

$$(d_{z^2})^2(d_{x^2-y^2})^1 (A)$$

$$(B) (d_{z^2})^1(d_{x^2-y^2})^2$$

ففي الصيغة (A) أوربيتال ($d_{x^2-y^2}$) يكون غير ممتلئ ، فإن الليكاندات في المستوي xy تنجذب نحو نواة النحاس بشدة أقوى من انجذاب الليكاندات الموجودة على امتداد إحداثي Z ، ونتيجة لهذا التجاذب غير المتكافئ تكون المسافة بين فلز – ليكاند في المستوي XY اقصر من المسافة بين فلز- ليكاند على المحور Z ويعني ذلك وجود أربعة أواصر قصيرة في مستوي XY واصرتين طويلتين على امتداد المحور Z ، وهذا يمثل شكل ثماني السطوح منحرف $distorted$ ، وإطالة الأواصر إلى مالا نهاية يؤدي إلى تكوين الشكل الرباعي المربع المستوي $square\ planer$.

حيث يظهر الترتيب المماثل في مركبات الايونات الاليتية:

Electronic configuration	t_{2g}	eg	Examples
high spin d^4	$(t_{2g})^3$	$(eg)^1$	Cr(II).Mn(III)
low spin d^7	$(t_{2g})^6$	$(eg)^1$	Co(II).Ni(III)
d^9	$(t_{2g})^6$	$(eg)^3$	Cu(II),Ag(II)

و لو كان ترتيب إلكترونيات المدار d متماثلاً بالنسبة لمجال الليكاند ثماني الأوجه فإنها سوف تتناظر مع الليكاندات الستة بالتساوي، و عليه فإنه سوف يتكون شكل ثماني السطوح منتظم. حيث يظهر الترتيب المتماثل في الترتيبات الإلكترونية التالية :

Electronic configuration	t_{2g}	eg	Nature of ligand field	Examples
d^0			Strong or weak	$Ti^{IV}O_2$, $[Ti^{IV}F_6]^{2-}$
d^3	$(t_{2g})^3$	(eg)	Strong or weak	$[Cr^{III}(oxalate)_3]^{3-}$, $[Cr(H_2O)_6]^{3+}$
d^5	$(t_{2g})^3$	$(eg)^2$	Weak	$[Mn^{II}F_6]^{4-}$, $[Fe^{III}F_6]^{3-}$
d^6	$(t_{2g})^6$	(eg)	Strong	$[Fe^{II}(CN)_6]^{4-}$, $[Co(NH_3)_6]^{3+}$
d^8	$(t_{2g})^6$	$(eg)^2$	Weak	$[Ni^{II}F_6]^{4-}$, $[Ni^{II}(H_2O)_6]^{2+}$
d^{10}	$(t_{2g})^6$	$(eg)^4$	Strong or weak	$[Zn^{II}(NH_3)_6]^{2+}$, $[Zn^{II}(H_2O)_6]^{2+}$

إما الحالة (B) فهي عكس الحالة (A) وأيضاً نادرة الحدوث.

إما الترتيب الغير متماثل الحاصل في اوربيبتالات (t_{2g}) يكون اقل أهمية ويسبب انحرافاً اصغر بكثير من الانحراف الذي يعزى للترتيب الغير متناظر في اوربتالي (eg) وذلك لأن اوربيبتالات (t_{2g}) اقل تأثراً بالليكاندات المحيطة من اوربيبتالي (eg) والتركيب الغير متماثل لاوربيبتالات (t_{2g}) نجده في :

Electronic configuration	t_{2g}	eg	Nature of Spin
d^1	$(t_{2g})^1$	(eg)	High spin
d^2	$(t_{2g})^2$	(eg)	High spin
d^4	$(t_{2g})^4$	(eg)	Low spin

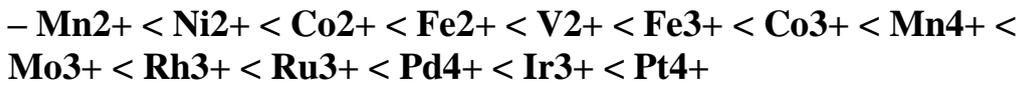
d^5	$(t_{2g})^5 (eg)$	Low spin
d^6	$(t_{2g})^4 (eg)^2$	High spin
d^7	$(t_{2g})^5 (eg)^2$	High spin

في المعقدات ذات الشكل ثماني الأوجه فإن التشوهات الناتجة من مستويات t_{2g} سوف تكون صغيرة جدا و لا يمكن اكتشافها ، و لكن التشوهات الناتجة من الامتلاء غير المتساوي لمدارات e_g ذات أهمية كبيرة.

العوامل المؤثرة على قيمة Δ_o :

(a) حالة الأكسدة لأيون الفلز . Oxidation state

تزداد قيمة Δ_o كلما زاد عدد تأكسد الفلز و صغر نصف قطره ، و على هذا فإن قيمة Δ_o للمعقدات المحتوية على M^{3+} تكون ذات قيمة مضاعفة تقريبا للقيمة الموجودة في حالة المعقدات المحتوية على M^{2+} ، كما يتضح من السلسلة الآتية:

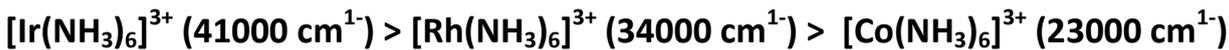


زيادة الشحنة على الأيون الفلزي يقلل حجم الأيون الفلزي و يؤدي ذلك الى جذب الليجاندات أكثر و جعلها أقرب من مدارات d للفلز، مما يزيد من قوة التنافر بين الليجاندات و المدارات أكثر، و يجعل المدارات أكثر تهيجا و تزداد بالتالي درجة انقسام مدارات d .

b - طبيعة الأيون الفلزي:

لا تتغير قيمة Δ_o كثيرا بين أيونات السلسلة الواحدة التي لها حالة تأكسد واحدة.

بينما تزداد قيمة Δ_o كلما اتجهنا أسفل المجموعة في العناصر الانتقالية كما يلي:



بحيث يكون الاختلاف فقط في رقم الغلاف الرئيسي. نلاحظ أن الليكاند يكون قريب من المدار $5d$ لأنه أكبر من $4d$ و $3d$ ، فيصبح تأثيره أكبر مما يؤدي إلى قوة تنافر أعلى مع $5d$ و قيمة Δ_o تصبح أكبر.

و هذا يفسر ظهور معقدات ذات برم واطئ low spin بدون استثناء تقريبا مع عناصر السلسلة الثانية والثالثة ، مقارنة مع ظهور مركبات معقدة مع عناصر السلسلة الأولى ذات البرم العالي high spin.

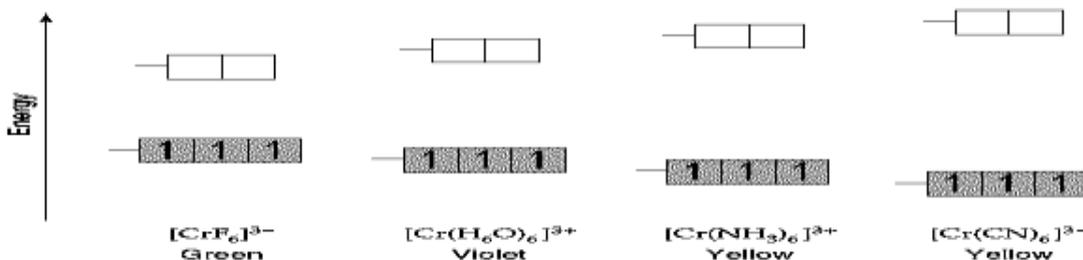
c- الشكل الهندسي للمعقد .

قيمة انقسام المجال البلوري في معقدات رباعي السطوح تساوي $\Delta_t = 4/9 \Delta_{oct}$ ، فيكون بالتالي قيمة Δ_o في رباعي

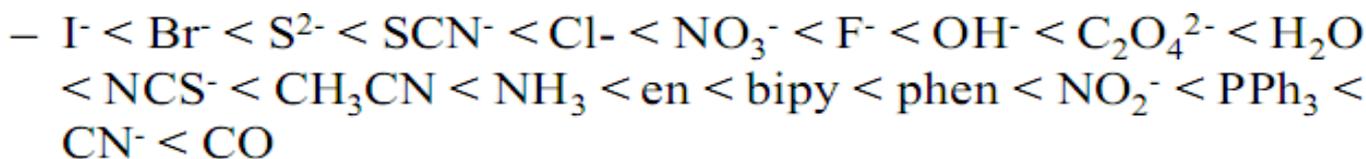
السطوح أقل من ثماني السطوح لنفس الفلز و نفس الليكاندات المتصلة ، فوجود أربع ليكاندات بدلاً من ستة في المعقدات الثمانية السطوح يؤدي إلى انخفاض في المجال البلوري في حالة تساوي العوامل الأخرى.

d- طبيعة الليكاندات

تؤثر طبيعة الليكاندات على درجة انقسام مدارات d و بالتالي على قيم Δ_o و تظهر بوضوح في أطياف الامتصاص . و بدراسة الطيف الالكتروني لسلسلة كاملة من معقدات الفلز الانتقالي ساعدت على إيجاد طاقة الانقسام Δ_o عملياً، و وجد أن قيمة Δ_o لأي أيون فلزي انتقالي تختلف حسب الليكاند المتصل بالفلز ، كما يتضح في المثال التالي:



و تسمى الليكاندات التي تسبب انقساماً ضئيلاً لمستويات المدار d بالليكاندات الضعيفة ؛ في حين أن التي تحدث انقساماً كبيراً يطلق عليها الليكاندات القوية، و يمكن ترتيب الليكاندات الشائعة في سلسلة على حسب قوتها بالاعتماد على النتائج التجريبية ، و تسمى هذه السلسلة بالسلسلة الطيفوكيميائية (Spectrochemical Series)، و هي كالتالي:



→ Increased Δ , Strong Field

والجدول أدناه يبين قيم انقسام المجال البلوري Δ_o لبعض المعقدات الفلزية الثمانية السطوح:

Table 6.5 Ligand field splitting parameters Δ_0 of ML_6 complexes*

	Ions	Ligands				
		Cl^-	H_2O	NH_3	en	CN^-
d^3	Cr^{3+}	13.7	17.4	21.5	21.9	26.6
d^5	Mn^{2+}	7.5	8.5		10.1	30
	Fe^{3+}	11.0	14.3			(35)
d^6	Fe^{2+}		10.4			(32.8)
	Co^{3+}		(20.7)	(22.9)	(23.2)	(34.8)
	Rh^{3+}	(20.4)	(27.0)	(34.0)	(34.6)	(45.5)
d^8	Ni^{2+}	7.5	8.5	10.8	11.5	

*Values are in multiples of 1000 cm^{-1} ; entries in parentheses are for low-spin complexes.
Source: H.B. Gray, *Electrons and chemical bonding*, Benjamin, Menlo Park (1965).

مثال: رتب المعقدات الآتية حسب تسلسل أزدیاد قيمة Δ_0 : $[Cr(H_2O)_6]^{3+}$, $[CrCl_6]^{3-}$, $[CrF_6]^{3-}$

الجواب: من ملاحظة السلسلة الطيفوكيميائية نجد أن المجال الليكائدي يقع حسب التسلسل $H_2O > F^- > Cl^-$ وبذلك فإن قيمة Δ_0 المعطاة في هذا المثال تتبع نفس التسلسل .

محاسن و عيوب نظرية المجال البلوري :

- قدرتها على إعطاء نتائج جيدة في تفسير تكون المركبات التناسقية .
 - قدرتها على تفسير أطياف الامتصاص.
 - قدرتها على تفسير تكون المعقدات البارا مغناطيسية و الدايا مغناطيسية.
 - أوجدت السلسلة الطيفوكيميائية التي استطاعت أن توضح الليجانادات القوية و الضعيفة ؛ و لكنها لم تستطع تفسير هذه السلسلة بناء على المعلومات القياسية المعتادة مثل (السالبية الكهربائية ، الحجم ، الاستقطاب ، العزم القطبي) فمن المفترض بناء على فرضية النظرية أن تكون الليجانادات السالبة الشحنة أكثر قدرة على إحداث انقسام المدارات d بسبب التنافر الناشئ مع إلكترونات ذرة العنصر الانتقالي كما في ليكائد ايون الفلوريد.
 - موقع خطأ النظرية يعود إلى عدم اهتمامها بالتأثيرات التساهمية .
- وبالتالي فإن الفرضية الالكتروستاتيكية المستخدمة في هذه النظرية و اعتبار الليكائد كنقاط مشحونة تؤثر على أوربيتالات d للذرة المركزية و تؤدي إلى انقسامها فقط ؛ و لا تمتزج أوربيتالاتها مع أوربيتالات الليكائد و لا تشترك إلكتروناتها في حدوث الأصرة و التي اعتبرتها هذه النظرية بأنها رابطة أيونية) لا يتطابق مع حالات كثيرة ؛ نظرا لكون

الليكاندات تمتلك أوربيتالات إلكترونات و حجوما مختلفة مقارنة مع الذرات الفلزية تتداخل مع مدارات الفلز ، أدى كل ذلك إلى ظهور نظرية المدار الجزيئي.

نظرية الاوربيتال الجزيئي للمعقدات:

Molecular Orbital Theory:

إن نظرية الاوربيتال الجزيئي تعطي وصفا أكثر دقة للترابط الكيميائي في معقدات العناصر الانتقالية في هذه النظرية ننشئ سلسلة من مدارات جزيئية (و هي التي تمثل مدارات المعقد) و ذلك باستخدام طريقة الإتحاد الخطي للمدارات من مدارات ذرية على أيون الفلز و الليكاندات (Linear Combination of Atomic Orbitals LCAO)

إن أول ما ينبغي معرفته عند تطبيق نظرية الأوربيتالات الجزيئية على نوع معين من المعقدات الفلزية " هو تحديد أي الأوربيتالات التي يمكنها أن تتداخل و أي المدارات التي لا يمكنها أن تتداخل ".

بداية يتم شرح تداخل أوربيتالات الفلز و الليكاند التي تمتلك الخواص المتماثلة تداخلا خطيا (تأصر محوري) لتكوين أوربيتالات الترابط σ التساهمية (bonding molecular orbital).

التأصر σ في المعقدات الثمانية السطوح:-

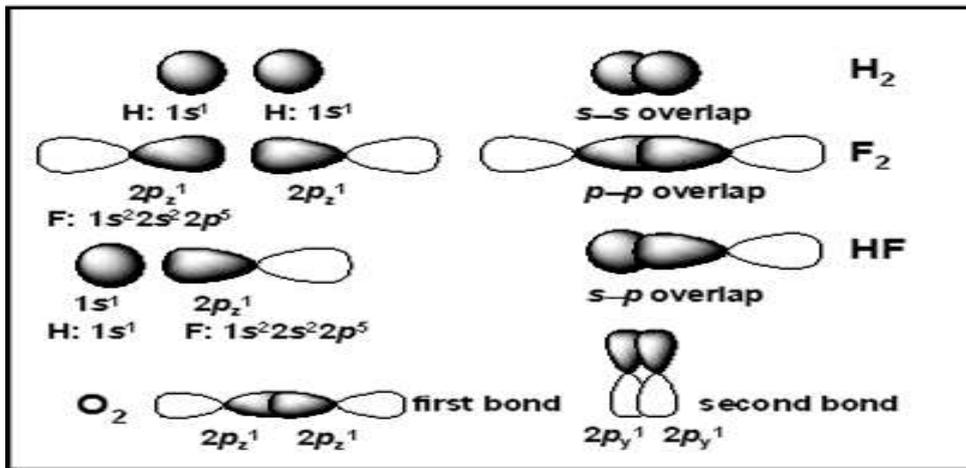
فإذا اعتبرنا معقد ثماني السطوح (octahedral) ML_6 و افترضنا بأن ترابط σ سيكون هو المهم فقط (حيث يحدث التداخل بين مدارات التكافؤ الخارجي).

فإننا نجد أن مدارات غلاف تكافؤ الفلز الانتقالي في السلسلة الأولى هي: $3d$ $4s$ $4p$ و هي تسعة مدارات ؛ و من بينها نجد أن ستاً منها فقط لها فصوص تتجه نحو أركان ثماني السطوح (على طول الرابطة M-L) و هي مدارات ذرية بنية لتكوين روابط من نوع سيجما و هي كالتالي $3d^2$ $3d^2_{x-y}$, $3d^2_z$, $4s$, $4p_x$, $4p_y$, $4p_z$ حيث يرمز لها حسب نظرية المجموعة (Group Theory) على التوالي

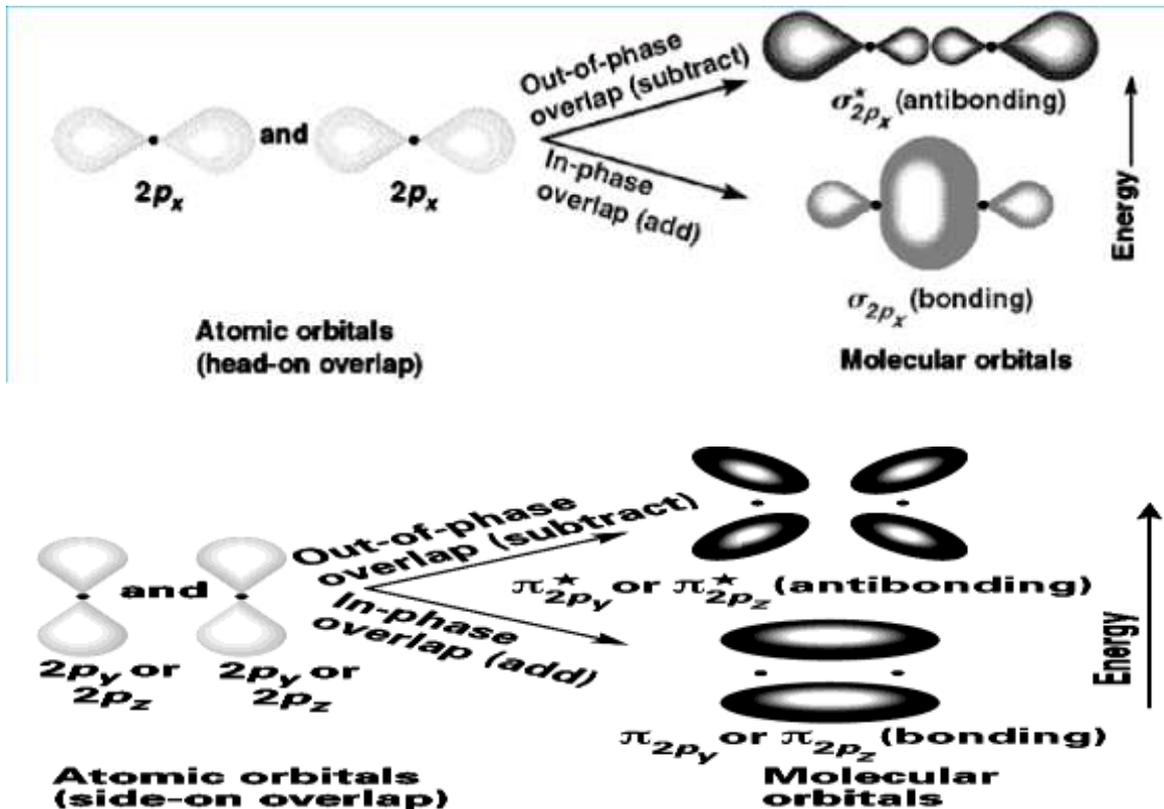
رمزية التناظر	الاوربيتال
t_{1u}	($4p_z$, $4p_y$, $4p_x$)
a_{1g}	($4s$)
e_g	($3d^2_z$, $3d^2_{x-y}$)
t_{2g}	(d_{xy} , d_{yz} , d_{xz})

أما الأوربيبتالات الثلاثة الأخرى و هي $3d_{xy}$, $3d_{xz}$, $3d_{zy}$ (t_{2g}) فإن فصوصها تقع بين الإحداثيات الديكارتية x,y,z و بالتالي فهي لا تناسب من حيث شكلها الترابط سيكما لذلك فإنها تعد غير آصرية (non-bonding).

أما مدارات غلاف تكافؤ الليكاندات فهي تتركب غالبا في معظم الليكاندات من مدارات d , p , s و تعطي مدارات ذات تماثل مماثل لمدارات الفلز لتكوين روابط σ .



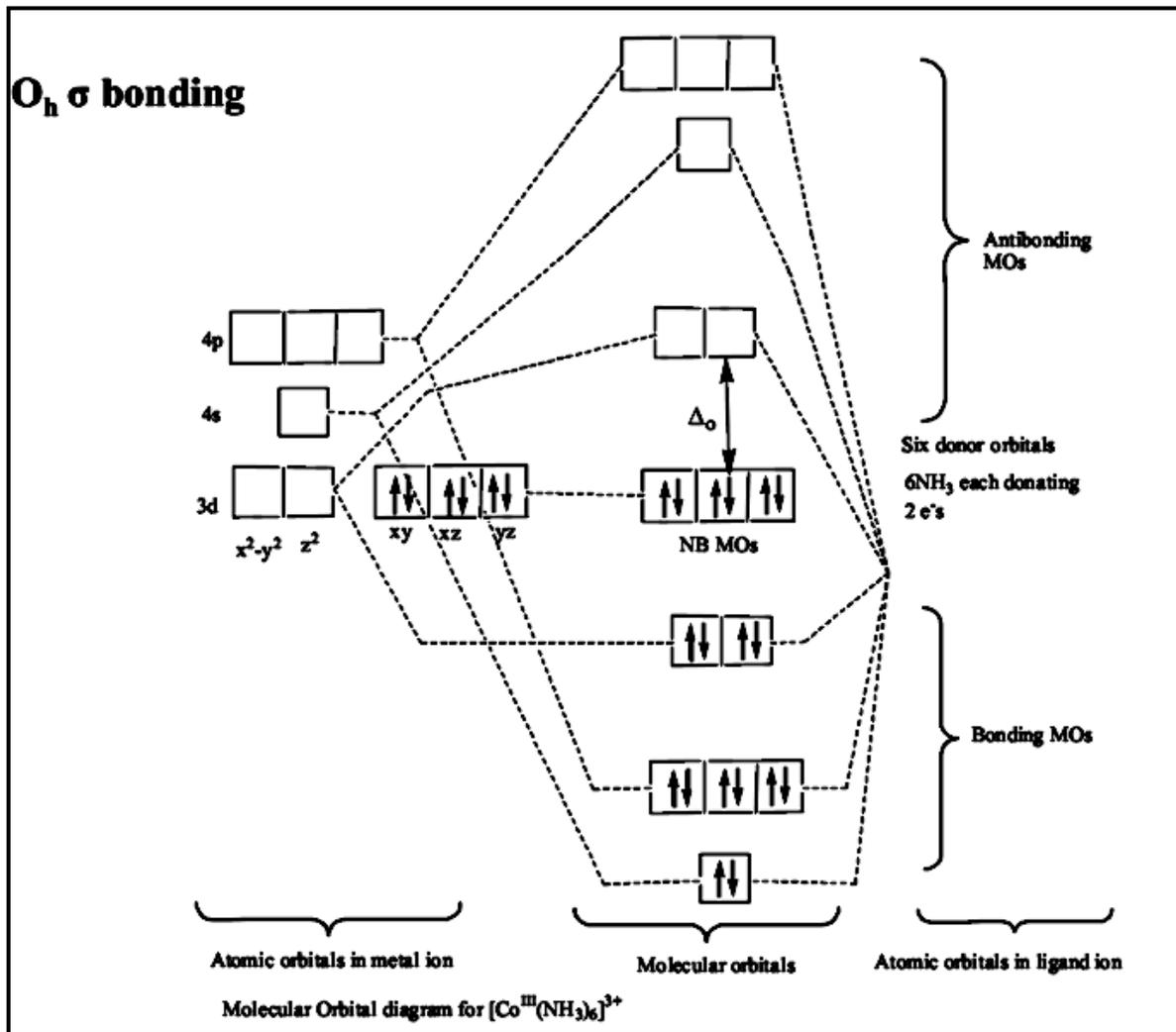
و فيما يلي أشكال الاتحاد الخطي للمدارات الذرية :



تفترض نظرية الأوربيتالات الجزيئية بصورة عامة أن للأوربيتالات الجزيئية الرابطة (bonding molecular orbital) لها طاقة أوطأ من طاقة الأوربيتالات التي أسهمت في تكوينها و المعاكسة للارتباط (antibonding) لها طاقة اعلى من طاقة الأوربيتالات التي أسهمت في تكوينها ، إما الأوربيتالات غير الاصلية لها نفس طاقة الأوربيتالات العائدة لها ، و ينتج عن ذلك ما يسمى بمخطط مستوى الطاقة (Energy level diagram) المتمثل بالشكل أدناه.

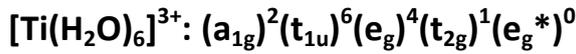
A. تملأ الأوربيتالات التآصلية (وهي eg, t_{1u}, a_{1g}) باثني عشر إلكترون (الالكترونات الليكاندات الستة) لتكوين الأواصر سكما في المعقدات الثمانية السطوح.

B- أما الالكترونات ايون الفلز الخاصة به فتشغل الأوربيتالات غير الاصلية (t_{2g}) وإذا اقتضى الأمر يملأ الأوربيتالين (eg^*) كما في المثال التالي :



مثال: باستخدام نظرية الاوربيتال الجزيئي ، أكتب التوزيع الالكتروني لمعقد سداسي مائات التيتانيوم (III) $[Ti(H_2O)_6]^{3+}$. ثم أذكر لماذا يعتبر بارامغناطيسي و بنفسجي اللون .

الحل :



من فحص التركيب الالكتروني نجد أن المعقد يحتوي على الكترون واحد منفرد ؛ فيكون بارامغناطيسي . و اللون البنفسجي للمعقد نتيجة الانتقال الإلكتروني $t_{2g} \rightarrow e_g^*$ حيث أن طاقة هذا الانتقال تقع في منطقة الضوء المرئي.

مخطط الاوربيتال الجزيئي MOT للمعقدات السداسية التناسق:-

يجب معرفة انواع الليكاندات من حيث تكوين الأواصر:-

- كل الليكاندات مانحة لأصرة سكما .
- هناك ليكاندات مانحة لأصرة سكما σ فقط مثل CH_3^- , H^- , NH_3 .
- هناك ليكاندات مانحة لأصرة سكما σ و آصرة باي π مثل الليكاندات الضعيفة (التي تمتلك الكترونات في اوربيتالات غير تصرية وهي اوربيتالات P مثل O^{2-} , CO_3^{2-} , F^- , Cl^- , Br^- , OH^- .

هناك ليكاندات مانحة لأصرة سكما σ و مستقبل لـ π و مثالها CO , CN^- , $phen$, $bipy$ (التي تمتلك اوربيتالات جزيئية π شاغرة) .

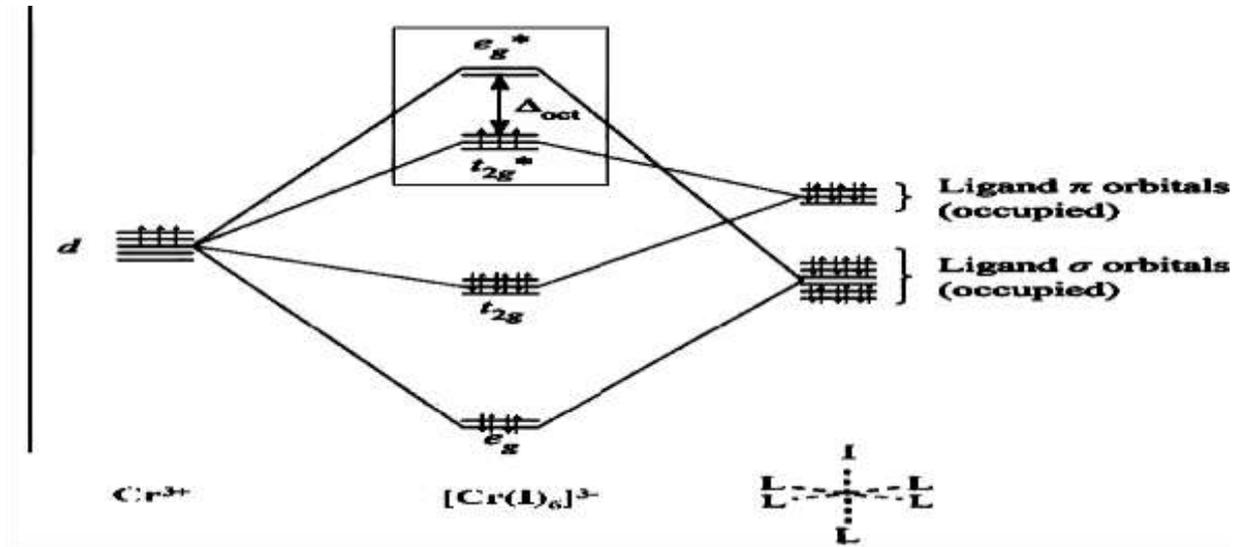
مخطط مستوى طاقة المعقد المحتوي على روابط باي π :

تتكون الرابطة باي π بين ايون الفلز و الليكاندات في معقد نتيجة التداخل بين اوربيتالات الايون الفلزي t_{2g} الثلاثة

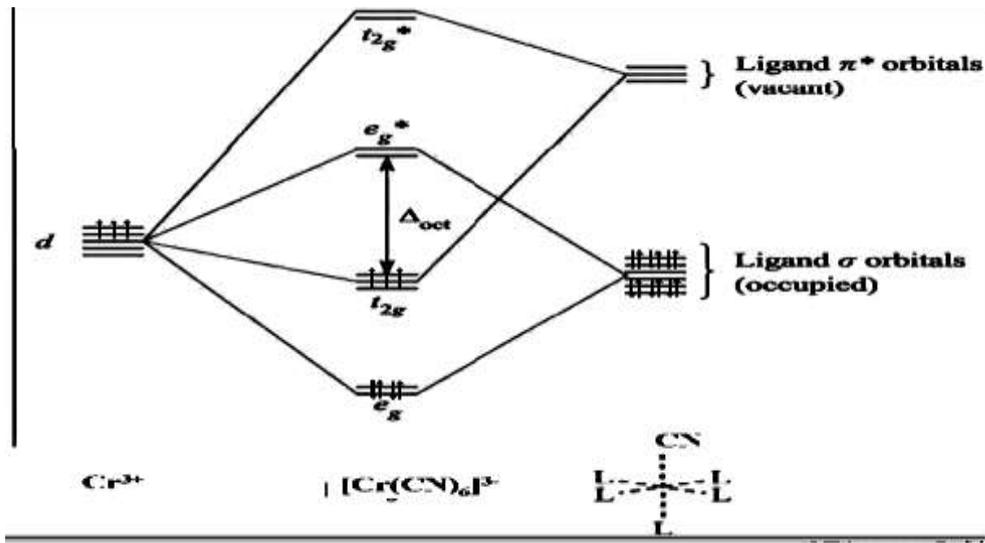
(المتجهة بفصوصها بين المحاور) و بين أحد أوربيتالات الليكاندات القادرة على تكوين روابط باي π :

- الحالة الأولى: تكوين روابط من النوع باي π نتيجة تداخل مدار الفلز من النوع t_{2g} مع اوربيتالات p من اوربيتالات الليكاند الممتلئة بالالكترونات. (و ينتج عنها انتقال الشحنة من النوع $p \rightarrow d_{\pi^*}$ أو $L \rightarrow M$)

و تحدث عندما تكون مدارات الليكاند ذات التماثل π ممتلئة بالالكترونات و واطئة في طاقتها و هذه تتمثل في مدارات p الممتلئة على أيونات F^- ، Cl^- و ناتج هذا التأثير يجعل Δ_0 صغيرة ، لذا فهي تعد ليكاندات ذات مجال ضعيف كما في $[CrI_6]^{3-}$ و $[MnCl_6]^{4-}$



- الحالة الثانية: تكوين روابط من النوع باي π نتيجة تداخل مدار الفلز من النوع t_{2g} مع نفس النوع من مدارات الليكاند أو مع مدارات مضادة للربط π^* من مدارات الليكاند (و ينتج عنها انتقال الشحنة من النوع $L \rightarrow M$) أو $(d\pi \rightarrow p\pi^*)$ أو $(d\pi \rightarrow p\pi)$. و تحدث عندما تكون مدارات الليكاند ذات التماثل π فارغة و عالية الطاقة و من أمثلتها تلك الليكاندات التي تحتوي ذرات الفوسفور و الكبريت و الزرنيخ الواهبة لالكترونات σ و تمتلك مدارات فارغة من d_{π} و سالبيتها الكهربائية ضعيفة ، أو كانت مداراتها π^* خالية من الالكترونات و يشمل هذا النوع من الليكاندات تلك التي تحتوي على روابط مضاعفة مثل CN^- ، CO و الإيثيلين فهذه تمتلك مدارات جزيئية و مضادة للربط و فارغة π^* و يكون لها طاقة أعلى من طاقات كل من مدارات الليكاندات و المدارات الفلزية . و تدعى مثل هذه الليكاندات بليكاندات مستقبلة π (π acceptor ligands) ؛ و تكون المحصلة الكلية لهذا التأثير هو زيادة قيمة Δ_0 كما في الشكل التالي $[Cr(CN)_6]^{3-}$. و هذه تسبب انفصاما كبيرا بين e_g^* ، $t_{2g}(\pi)$ في المدارات الجزيئية للمعقد، لذا فهي تعد ليكاندات ذات مجال قوي و توضع في أول السلسلة الطيفوكيميائية ، كما نلاحظ أن معقدات الكربونيلات عديمة اللون بسبب ابتعاد الامتصاص الالكتروني عن منطقة طيف الأشعة المرئية إلى منطقة طيف الأشعة فوق البنفسجية .



ويسمى هذا النوع من التآصر بالتآصر الرجوعي back bonding أو بالوهب الرجاعي back donation ، وهذا يقلل من تراكم الشحنة السالبة على الفلز مما يجعل Δ كبيرة، ويتضح ان التآصر الرجوعي CN M في المركب $[\text{Cr}(\text{CN})_6]^{3-}$ يزيد من الصفة التساهمية للالصرة التي تربط الفلز بالليكاند وكذلك معقدات الكربونيلات $\text{M}(\text{CO})_n$.

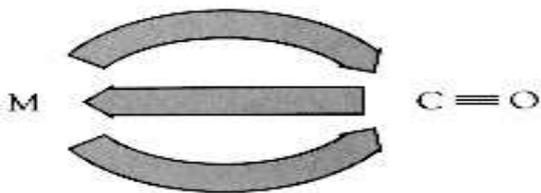


Figure 18.32 A depiction of the synergistic effect in the bonding of carbon monoxide to a low oxidation state metal ion.

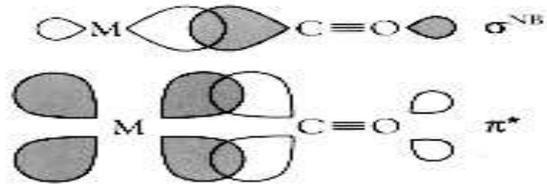
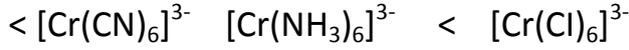


Figure 18.31 The interaction of the HOMO, σ^{NB} , and the LUMO, π^* , of carbon monoxide with the appropriate d orbitals of a transition metal ion. The filled orbitals are shaded.

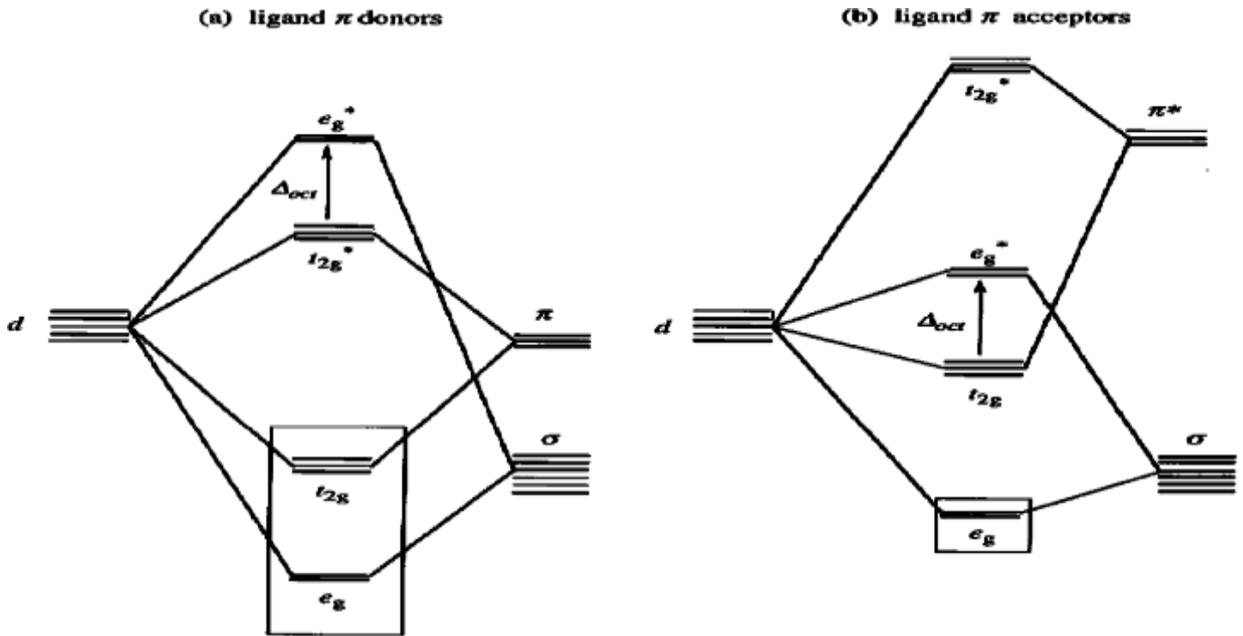
من الدراسة السابقة نجد أن تداخل الفلز مع الليكاند بروابط من النوع π تستطيع أن تفسر السلسلة الطيفوكيميائية ، حيث تستطيع تفسير قوة CO, CN^- و تواجدها في أول السلسلة و ضعف الهالوجينات و تواجدها في نهاية السلسلة ، حيث أن ترابط π قد يزيد أو يقلل من قوة المجال البلوري.

بينما يبقى H_2O و الليكاندات التي لا ترتبط بروابط من نوع باي π و تكون روابط من نوع σ فقط في منتصف السلسلة .

مثال : كيف تفسر حقيقة أزدیاد Δ_0 حسب تسلسل كتابة المركبات الآتية:



برغم الشحنة السالبة للأيون Cl^{-1} نلاحظ Δ_0 لهذا الأيون اصغر من Δ_0 لجزيئة NH_3 وذلك بسبب تأثيرات التنافر بين الكترونات π لايون Cl^{-1} والكترونات $d\pi$ لايون Cr^{3+} ، Δ_0 لايون السيانيد CN^{-1} كبيرة جداً وذلك بسبب التآصر الراجع $CN \rightarrow Cr$ ان الكثافة الالكترونية في اوربیتال $d\pi$ لايون Cr^{3+} تنحرف نحو اوربیتال π^* النقيض التآصر في ايون CN^{-1} وهذا التأثير يزيد من استقرارية اوربیتال $d\pi$ فيجعل Δ_0 كبيرة.



مثال: قارن نتائج التأثير π المتبادل في معقدي $[Fe(CN)_6]^{4-}$ و $[FeF_6]^{3-}$.

ان ايون السياتيد في المركب الاول يمتلك اوربیتال π شاغراً مماثل لاوربیتال الحديد الممتلئ (اوربیتال t_2g) لكنه ذو طاقة اعلى يمتلك ايون الفلوريد في المركب الثاني اوربیتال غير تاصرية ممتلئة ذات تناظر مشابه لكنها ذات طاقة اوطأ من اوربیتال الحديد. أرسم مخططين لمستويات الطاقة ببيان كيفية حصول هذه التأثيرات.

مثال: قارن Δ_0 لمعقدي لايون d^6 يحتوي الاول على ايون OH^- ويحتوي الثاني على جزيئة PH_3 ؟

تحتوي اوربیتال t_2g في هذا الأيون على ستة الكترونات ، المعقد الذي يحتوي على ايون OH^- يحتوي على اوربیتال π ممتلئة ويعطي مع ايون الفلز التآصر π $OH^- \leftarrow M$ وهذا التأثير يعمل على زيادة الكثافة الالكترونية في ايون الفلز و يقلل من استقرارية اوربیتال t_2g فتصبح Δ_0 صغيرة.

المعقد الذي يحتوي على جزيئة PH_3 يحصل في هذه الحالة التآصر $L \rightarrow M$ الراجع وهذا التآصر يقلل من الشحنة السالبة على الفلز ويضعها في احد اوربيتالات PH_3 غير التآصرية الشاغرة وهذا التأثير يزيد من استقرارية اوربيتالات t_{2g} فتصبح Δ_0 كبيرة.

س : كيف تفسر نظرية الاوربيتال الجزيئي موقعي Cl^- و NO_2^- في السلسلة الطيفو كيميائية ؟

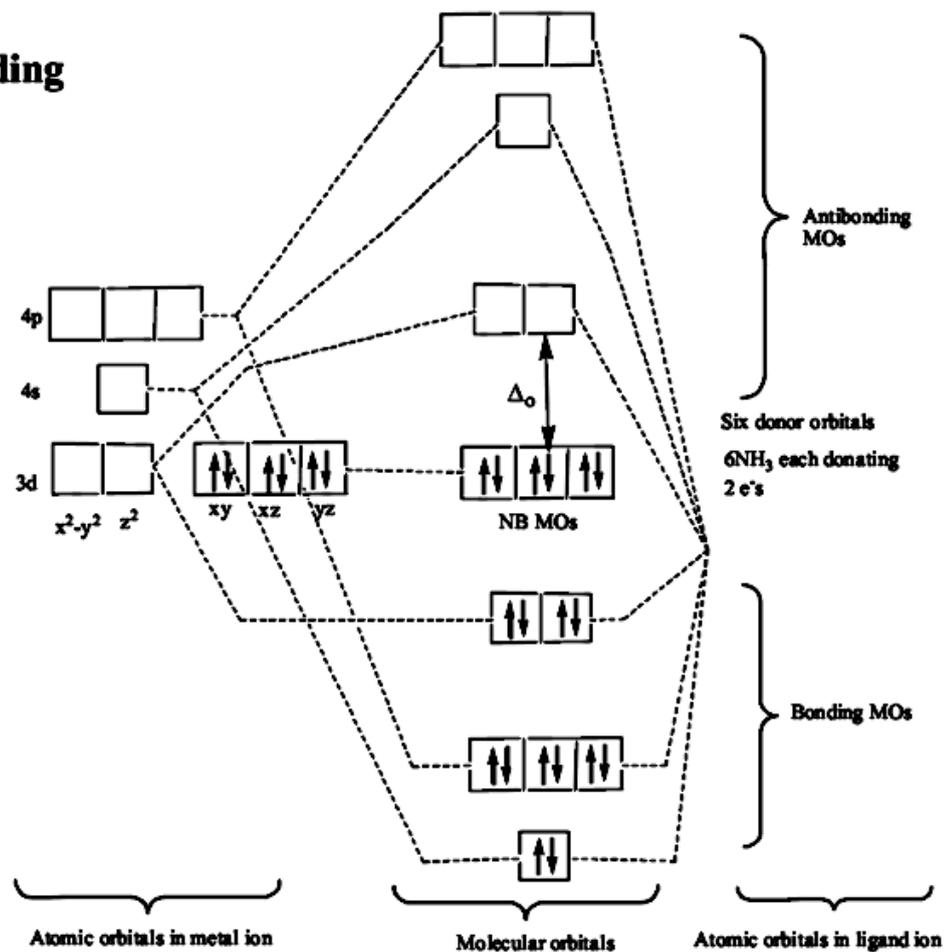
س : أرسـم مخططاً لمستويات طاقة الاوربيتالات الجزيئية للمعقد $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ مبيناً أشغال الاوربيتالات ؟

س : إذا علمت أن Δ_0 لمعقد $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ تساوي 10400 Cm^{-1} ماهي طاقة استقرار المجال البلوري لهذا الايون؟

س : المركب $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ ذو برم عال ، لكن المركب $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ ذو برم واطئ. فسر ذلك؟

س : يتخذ ايون Fe^{3+} في معقداته الشكل الثماني السطوح. أيهما أكثر استقراراً لهذا الايون مركبات البرم العالي أم مركبات البرم الواطئ؟

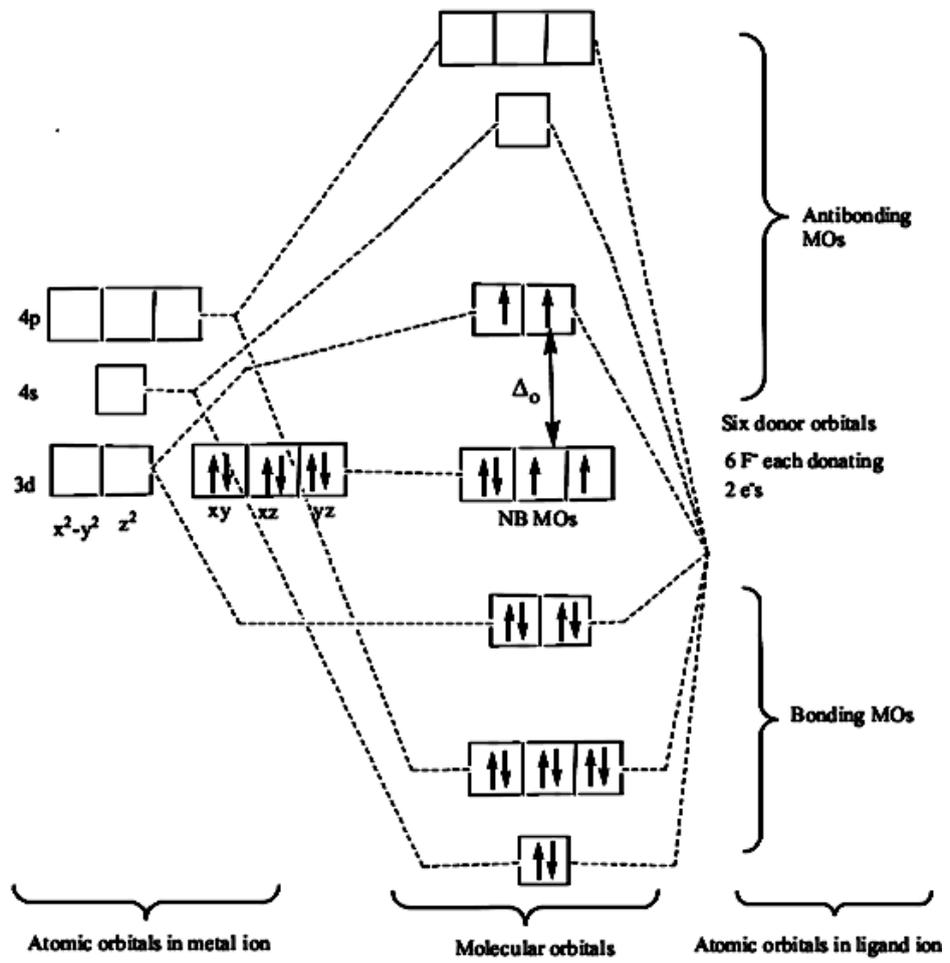
O_h σ bonding



Molecular Orbital diagram for $[Co^{III}(NH_3)_6]^{3+}$

مخطط مستويات طاقة الاوربيبتالات الجزيئية في $[Co(NH_3)_6]^{3+}$

$O_h \sigma$ bonding



مخطط مستويات طاقة الاوربيتالات الجزيئية في $[CoF_6]^{3+}$

تطبيق النظرية على معقد رباعي السطوح (tetrahedral):

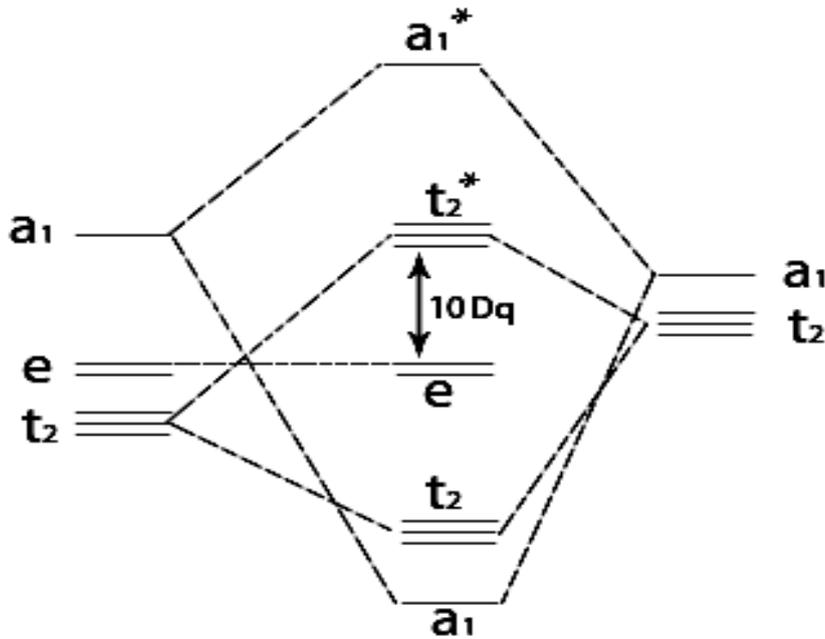
إذا اعتبرنا معقد رباعي السطوح ML_4 و افترضنا بأن ترابط σ هو المهم فقط .

نجد أن الأوربيتالات الذرية المناسبة لتكوين روابط من نوع σ كالتالي :

$$4s(a_{1g}), 3d_{x-y}, 3d_{x-z}, 3d_{y-z} (t_{2g})$$

أما الأوربيتالات $3d_{x^2-y^2} (eg)$, $3d_z^2$ فهما يستعملان للتأصر π فقط .

ولرسم مخطط لاوربيتالات الجزئية المتضمن التأصر σ فقط نستعمل الاوربيتالات الفلزية أعلاه مع الاوربيتالات σ الخاصة بالليكاند كما مبين أدناه:



مخطط مستوى طاقه المعقد ML_4 الشكل الرباعي الاوجه

الملاحظات حول الشكل :

- الاوربيتالات الجزئية ذات الطاقة الاوطأ هي اوربيتالات a_{1g} , t_{2g} التي تتسع لاربعة مزدوجات الكترونية التي يهبها الليكاند .
- اوربيتالات eg هي اوربيتالات غير تأصرية .
- توضع الكترونات d للفلز في اوربيتالات eg و t_{2g}^* وفرق الطاقة بين هذه الاوربيتالات صغير ولهذا يلاحظ تركيب البرم العالي لأغلب المعقدات الرباعية السطوح .

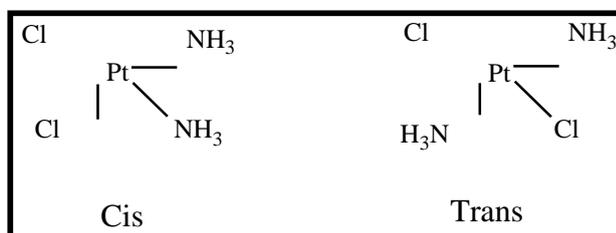
التشابه الجزيئي في المركبات التناسقية:

Isomerism in metal complexes

عندما تحتوي المركبات على الصيغة الكيميائية الجزيئية نفسها و تختلف في التوزيع الإلكتروني أو التوجه الفراغي في الفضاء، تعرف بالتشابه الجزيئي (Isomerism). وتعطي المعقدات الفلزية أنواعا مختلفة من الايزومرية ، ويمكن تقسيم الإعداد الكبيرة للايزومرات إلى صنفين واسعين:

1- التشابه الهندسي أو التشابه الفراغي: Geometrical Isomerisation or Stereoisomerism

تستطيع الليكاندات في المعقدات الفلزية أن تحتل مواقع مختلفة حول الذرة المركزية و يمكن إن تقع الليكاندات المعينة بشكل متجاور (cis-) أو يقابل أحدها الآخر (trans-)، و لا تستطيع المعقدات ذات الإعداد التناسقية 2,3 وكذلك المعقدات رباعية السطوح أن تعطي هذا النوع من الايزومرية إذ تكون جميع المواقع التناسقية في هذه الأنظمة متجاورة . الايزومرية (cis-trans) يكون شائعاً في معقدات المربع المستوي و ثماني السطوح ، و تعتبر معقدات البلاطين (II) أحسن الأمثلة المعروفة للمعقدات التي لها تركيب المربع المستوي *planar square* ، فيمكن تحضير شبيهين هندسيين للمترابك $[Pt(NH_3)Cl_2]$.



يحضر الشبيه المجاور *cis* بتفاعل K_2PtCl_4 مع محلول الأمونيا المائي: $k_2[PtCl_4]^+ + NH_4OH$ ويكون للمعقد عزم قطبي.

و يحضر الشبيه المتعاكس أو المضاد *trans* بإضافة HCl إلى أيون $[Pt(NH_3)_4]^{2+}$ و لا يكون للمعقد عزم قطبي نظراً لوجود مركز تماثل.

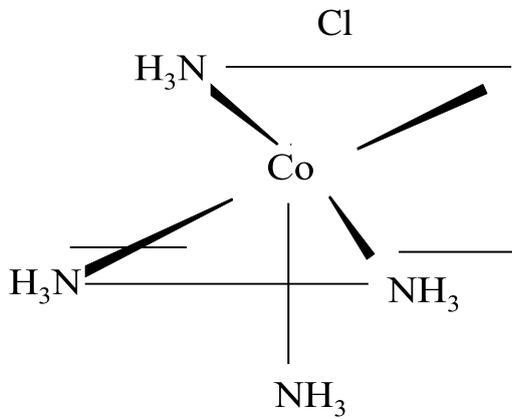
و بذلك نستطيع التمييز بين النوعين سيز و ترانس بقياس العزم القطبي لكل منهما ، وأيضاً من خلال استخدام حيود الأشعة السينية.

ولقد وجدت الايزومرية الهندسية أيضاً في الأنظمة المربعة المستوية التي تحتوي على ليكاندات ثنائية السن غير

المتماثلة $[M(AB)_2]$ (unsymmetric bidentate ligands) ومن الأمثلة على ذلك ايون الكلايسينات (ion

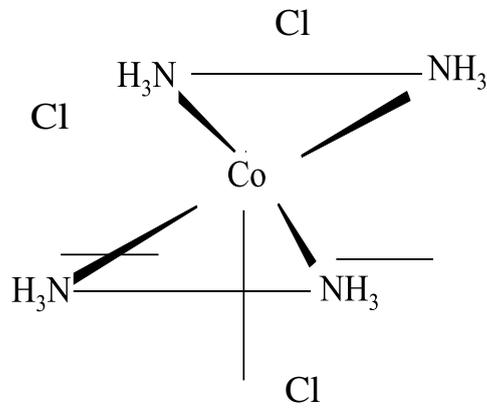
(glycinate

- وبالطريقة نفسها فإن المعقدات ثنائية الاستبدال ثمانية الأوجه octahedral تتواجد في صورة المجاور *cis*، و المتقابل *trans* مثال: المعقد $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]\text{Cl}$ له الشبيهين الهندسيين التاليين .



cis

(Green)



trans

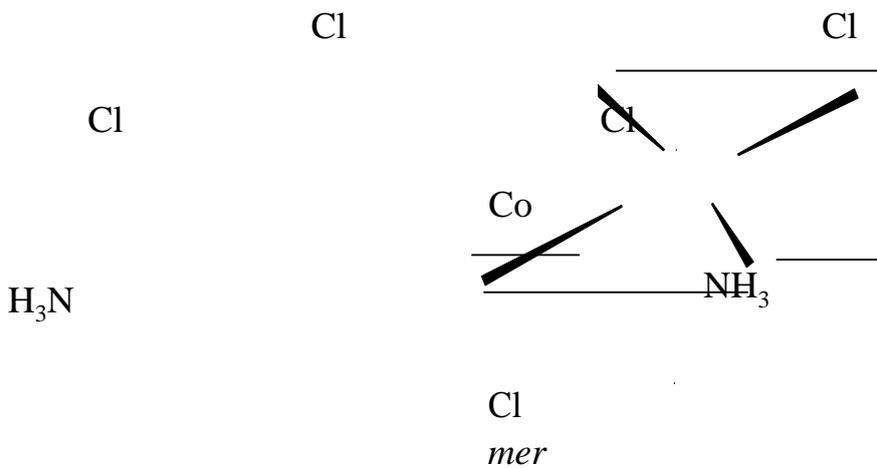
(Violet)

ولقد تم تحضير و تشخيص خواص مئات المركبات الايزومرية من أنواع $[\text{M}(\text{AA})_2\text{X}_2]$ $[\text{MA}_4\text{YX}]$ $[\text{M}(\text{AA})_2\text{XY}]$, $[\text{MA}_4\text{X}_2]$

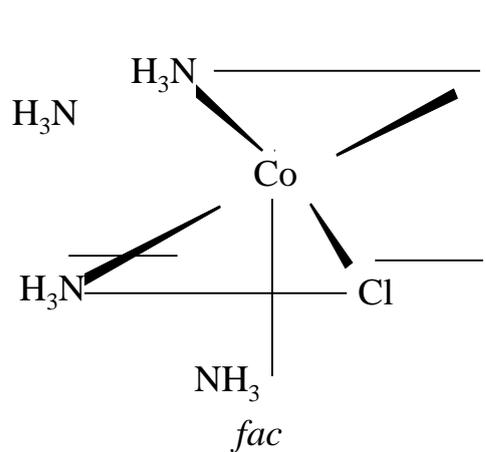
$\text{M}=\text{Co}(\text{III}),\text{Cr}(\text{III}),\text{Rh}(\text{III}),\text{Ir}(\text{III}),\text{Pt}(\text{IV}),\text{Ru}(\text{II}),\text{Os}(\text{II})$

حيث :

ومعروف أيضاً عدد من الايزومرات من نوع $[\text{MA}_3\text{X}_3]$ وفي هذا النوع من المركبات تعطي ايزومرين هندسيين فقط، كما في المعقد $[\text{Co}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}_3]$



(facial)*fac* وجهيا (trans)



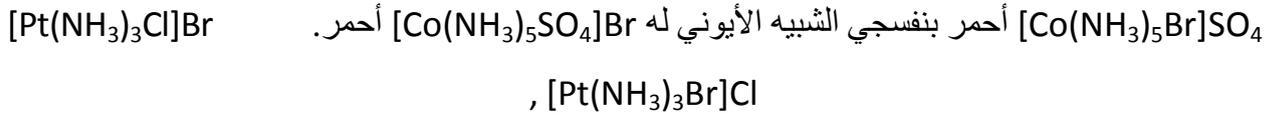
(meridional)*mer* محوريا (cis)-

2- الايزومرية الموقعية Position isomers او الايزومرات التركيبية structural isomers

- وهي ايزومرات لها نفس مجاميع الذرات و لكن ترتيب الأواصر فيها مختلف فمثلاً صيغة C_2H_6O تمثل ايزومرين من هذا النوع وهما الكحول الايثيلي CH_3CH_2OH و الايثر الميثيلي CH_3-O-CH_3 .

• التشابه التأييني: - Ionization isomerism

ينتج عند إذابة معقد ما، و يظهر نتيجة لتبادل الليكاندات بين أيون يشغل احد الليكاندات داخل الايون المعقد و الأيونات خارجه، فيكون له نفس الصيغة الجزيئية. مثال:



• التشابه التميهي: - Hydrated isomerism

هذا التشابه حالة خاصة من تشابه التأيين ، وفي هذا النوع يتم التبادل الداخلي للمذيب (وهو الماء عادةً) بين المعقد و بقية المركب مثال:



• التشابه الارتباطي: - Linkage isomerism

تحتوي بعض الليكاندات على أكثر من ذرة يمكن لها أن تشارك بزواج من الإلكترونات، مثال: أيون NO_2^- ، إذ أن كلا من ذرة النيتروجين و الأوكسجين يمكن لها أن تشارك بزواج من الإلكترونات. فإذا ارتبطت من خلال ذرة النيتروجين فيسمى نايترو nitro أو أن ترتبط من خلال ذرة الأوكسجين فيسمى نايترينو nitrite ، كما في شبيهي المعقد النايترو $[Co(NH_3)_5NO_2]Cl_2$ لارتباطه من خلال ذرة النيتروجين (حيث تهب للذرة المركزية زوج الإلكترونات من خلال ذرة النيتروجين). و المعقد النايترينو $[Co(NH_3)_5ONO]Cl_2$ لارتباطه من خلال ذرة الأوكسجين (حيث تهب للذرة المركزية زوج الإلكترونات من خلال ذرة الأوكسجين). و يمكن توقع هذا النوع من الايزومرية مع ليكاندات أخرى، مثل حيث يرتبط من خلال ذرة الكبريت فيسمى ثايوسياناتو thiocyanato أو من خلال ذرة

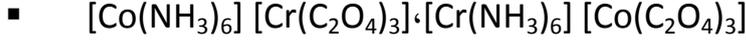
nitrite

SCN^-

النيتروجين فيسمى ايزوثايوسياناتو isothiocyanato .

• تشابه التناسق: - Coordination isomerism

▪ عندما يكون كل من الأيون السالب و الموجب في مركب أيوني أيونا معقدا، يمكن لأي ليكاند أن يرتبط بذرة الفلز في الأيون السالب أو في الأيون الموجب، و بذلك توجد للمركب ذي الصيغة الواحدة عدة احتمالات يطلق عليها أشباه التناسق، مثال:



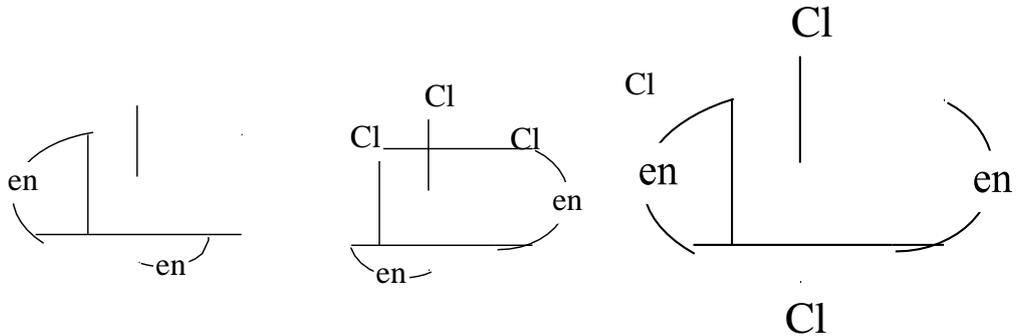
• التشابه البصري: optical isomerism

▪ اكتشفت ظاهرة التشابه البصري لأول مرة في المركبات العضوية عندما تكون ذرة الكربون مرتبطة بأربع مجاميع مختلفة.

و ثبت تواجده في الجزيئات اللاعضوية أيضا. و يظهر في حالة عدم تماثل الجزيء، فإنه لا يمكن تطابقه على صورته في المرآة، نظرا لعدم احتوائه على مركز تماثل و ليس له مستوى أو محور تماثل. فالشبيهان البصريان يختلفوا في الخواص الفيزيائية و في الأطياف فقط. و تسمى الصورتان و اللتان لهما التماثل نفسه الذي يظهر بواسطة اليد اليمنى و اليسرى بزواج اينانوموروفي Enantimorphic و الصورتان متشاكلتان ضوئيتان.

و هو عبارة عن جزيئيتين أحدهما صورة مرآة للثانية و لا تنطبق الواحدة على الأخرى. و نظرا لعدم تطابقهما فهما غير متمثلتين رغم كون أطوال جميع الروابط و مقادير الزوايا في أحدهما مطابقا لما في الثانية. يدخلان في التفاعلات الكيميائية بأسلوب واحد و يختلفان فقط في اتجاه دوران مستوى الضوء المستقطب حيث تدير أحدهما المستوى باتجاه اليمين بمقدار معين و الثانية تدير المستوى بنفس المقدار و لكن باتجاه اليسار، و يطلق على الأول اسم الشبيه اليميني (d) dextro و الثاني اسم الشبيه اليساري (l) leavo .

يظهر المعقد $[Co(en)_2Cl_2]^+$ إشكال (cis – trans)، و يكون النوع ترانس غير نشط ضوئيا لأنه جزئ متمثل، و يكون النوع (cis) نشط ضوئيا و يتواجد في صورة (d,l) كما في الشكل التالي:



(l) cis-structure (d)

Trans-structure

المراجع:

١- كتاب اساسيات الكيمياء غير العضوية

٢- كتاب الكيمياء التناسقية



كيمياء العناصر الانتقالية

الفرقة الثالثة

كلية التربية عام شعبة الكيمياء

د/ هبة نصار

الفصل الدراسي الثاني ٢٠٢٣

مقدمة في الكيمياء غير العضوية

تصنيف العناصر في الجدول الدوري

يحتوي الجدول الدوري على 117 عنصر، تقوم الإلكترونات بالدور الأكثر أهمية في تحديد الخواص الفيزيائية والكيميائية لهذه العناصر (بالأخص الإلكترونات الموجودة في مستويات الطاقة الخارجية التي تعرف بالإلكترونات التكافؤ) ويعتمد تصنيف العناصر في هذا الجدول على هذه الخواص حيث:-

* تصنف هذه العناصر إلى (7) صفوف تسمى دورات (ترتب فيها العناصر حسب ازدياد العدد الذري وكلها تمتلك عدد كم رئيسي n نفسه)، وإلى (18) عمود تسمى مجموعات (حيث أن العناصر في نفس الزمرة تحتوي على نفس العدد من الإلكترونات في غلاف التكافؤ الخارجي).

* كما صنفت العناصر من خلاله إلى فلزات (لها القدرة على فقدان إلكترونات بسهولة والتحول إلى أيونات موجبة M^{+x})، وإلى لافلزات (لها القدرة على اكتساب إلكترونات والتحول إلى أيونات سالبة M^{-x})، وإلى أشباه فلزات (لها خواص وسط بين الفلزات واللافلزات).

* كما يمكن تصنيف العناصر إلى أربعة تجمعات أو بلوكات (Blocks) تبعاً لنوع المستوى الثانوي الذي ينتهي به الترتيب الإلكتروني للعنصر (**s, p, d, f**)؛ حيث تقع عناصر تجمع-s في أقصى يسار الجدول الدوري وتضم الزمرتين IA و IIA والتي ينتهي ترتيبها الإلكتروني بمستوى الطاقة الثانوي s (عدا الهيليوم He يوضع مع العناصر النبيلة في أقصى اليمين).

وتقع عناصر تجمع-p في أقصى يمين الجدول الدوري والتي ينتهي ترتيبها الإلكتروني بمستوى الطاقة الثانوي p، وتشمل ستة مجموعات الخمسة الأولى منها هي (VIIA, VIA, VA, IVA, IIIA) والمجموعة الأخيرة التي تقع أقصى اليمين

(المجموعة VIIIA أو المجموعة صفر) فتسمى بمجموعة العناصر النبيلة. ويطلق على عناصر التجمعين (s, p) بعناصر المجموعة A. وتسمى العناصر التي تكون ممثلة جزئياً بالإلكترونات في الأغلفة الثانوية s و p وكذلك زمرة العناصر النبيلة بالعناصر الممثلة أو عناصر المجموعة A. بينما تقع عناصر تجمع-d في وسط الجدول الدوري وهي عناصر فلزية ينتهي ترتيبها الإلكتروني بمستويي الطاقة الثانويين (s, d) ويطلق عليها العناصر الانتقالية الرئيسية (Main Transition elements) أو عناصر المجموعة B. كما تقع عناصر تجمع-f في أسفل الجدول الدوري وينتهي ترتيبها الإلكتروني بمستوى الطاقة الثانوي (f) ويطلق عليها العناصر الانتقالية الداخلية (Inner-transition elements) وتضم (١٤) عمود وتنتمي إلى الدوريتين السادسة والسابعة.

بعض الخواص الدورية الهامة للعناصر:

(١) نصف القطر الذري:

ويعرف نصف قطر ذرة ما بأنه نصف المسافة بين ذرتين متماثلتين في رابطة كيميائية، كما في جزيئات مثل (I₂, Br₂, Cl₂, F₂, H₂).

(٢) طاقة التأين:

وتعرف بالقيمة الدنيا للطاقة اللازمة لانتزاع إلكترون واحد بصورة تامة من ذرة عنصر ما. حسب المعادلة



ويطلق على قيمة الطاقة اللازمة لانتزاع الإلكترون الأضعف ارتباطاً بذرة ما (طاقة التأين الأول) ويشار إلى قيمة الطاقة اللازمة لانتزاع إلكترون ثان من الأيون الحاصل M⁺ بـ (طاقة التأين الثاني).

(٣) الكهروسالبية:

وهي عدد يوضح درجة جذب ذرة ما لألكترونات الرابطة في الجزيء؛ حيث تتزاح إلكترونات الربط في رابطة بين ذرتين مختلفتين إلى الذرة التي تتميز بميل أكبر لجذب الإلكترونات نحوها. ويعتبر بولينك (Pauling) أول من اقترح طريقة لتقييم كهروسالبية العناصر.

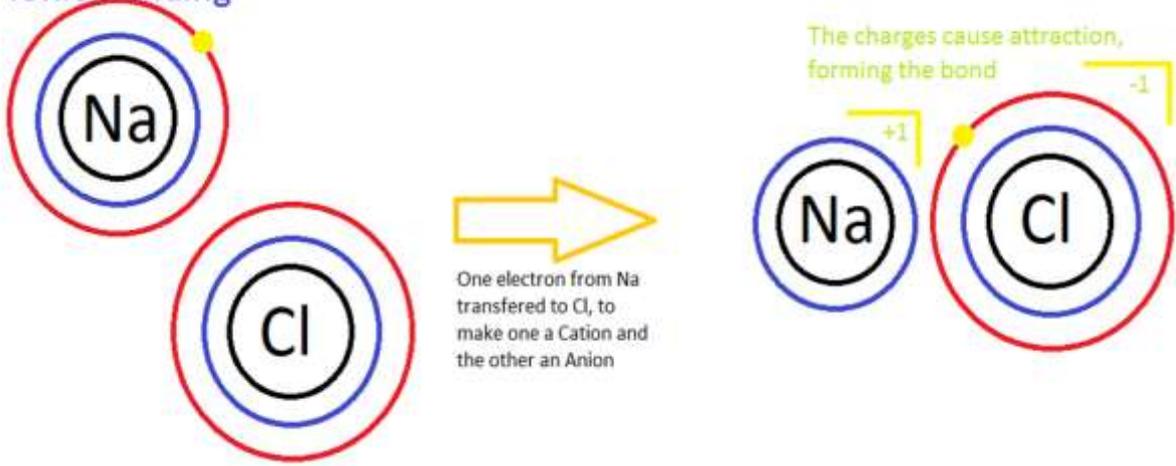
الروابط الكيميائية:

إنَّ الخواص الفيزيائية والكيميائية للمركبات ترتكز على نوعية الروابط الموجودة فيها بالإضافة إلى نوعية العناصر المكونة لها. يمكن تواجد عدة أنواع من الروابط في نفس المركب مما يقتضي بعض التعقيد على موضوع الرابطة الكيميائية. فيمكن تقسيم الروابط الكيميائية إلى قسمين:

(١) الروابط ذات الطاقة الكبيرة والتي تتكون بين الذرات داخل الجزيئة الواحدة وهي بدورها تنقسم إلى ثلاثة أنواع:-

أ- الرابطة الأيونية:- كالرابطة التي توجد في المركبات البلورية (CsF, NaCl)؛ حيث ينتقل الكترون واحد أو أكثر من الطبقة الخارجية لعنصر معين إلى الطبقة الخارجية لعنصر آخر وبذلك نحصل على ايون موجب للعنصر الأول (الواهب) وعلى ايون سالب للعنصر الثاني (المستقبل)، وتصبح لكل من الايونين طبقة إلكترونية خارجية مشبعة بالإلكترونات وينشأ بذلك تجاذب كهربائي بين الأيون الموجب والأيون السالب يسمى رابطة.

Ionic Bonding



ب- الرابطية التساهمية: - وهي موجودة في المركبات العضوية وكثير من المركبات اللاعضوية؛ حيث ترتبط ذرتا العنصرين مع بعضهما وتنتج رابطة مكونة من زوج من الإلكترونات ساهمت فيه كل ذرة بإلكترون واحد، وهذا الزوج من الإلكترونات لا تختص به ذرة دون أخرى بل يعود إلى الجزئ ككل؛ ويرمز لهذه الرابطة بخط مستقيم.



وعلى هذا الأساس فإنَّ المبدأ في تشكيل الرابطة التساهمية هو عملية ازدواج الإلكترونات المفردة الموجودة في الطبقة الخارجية (أو التي تحتها) بغض النظر عن العدد، ويمكن ملاحظة ما يلي:

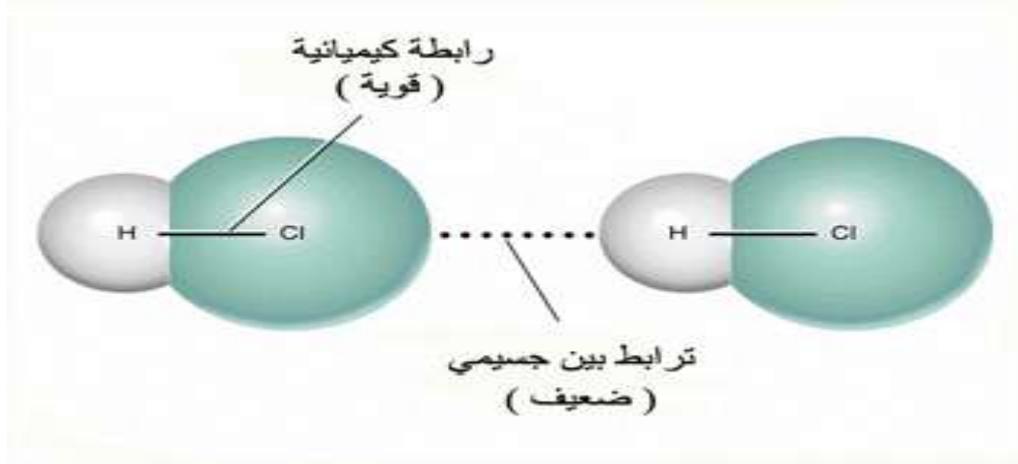
١- يمكن لعنصرين تكوين **أكثر** من رابطة تساهمية بينهما باستعمال أكثر من **زوج من الإلكترونات**، ففي حالة استعمال زوجين نحصل على رابطة ثنائية، وفي حالة استعمال ثلاثة أزواج تتكون الرابطة الثلاثية.

٢- في حالة تكوين رابطة تساهمية بين ذرتين مختلفتين في الكهروسالبية (مثل هيدروجين وكلور)، يميل الزوج الإلكتروني الرابط نحو الذرة التي لها كهروسالبية أكبر وينتج عن ذلك مركبات قطبية.

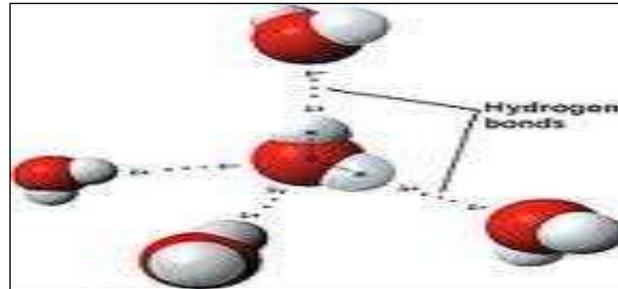
ج- **الرابطة (التناسقية):** - يحدث في بعض الأحيان أن إحدى الذرتين تساهم بالإلكترونين لتكوين الأصرة التي هي مشابهة تماما للرابطة التساهمية العادية؛ لكن يستوجب هنا أن تكون إحدى الذرات مانحة لزوج إلكتروني والأخرى مستقبلة لهذا الزوج، ويرمز لهذه الأصرة بسهم متجهاً من العنصر **المانح** إلى العنصر **المستقبل** في المركب.

د- **الرابطة المعدنية:** - وهي موجودة في المعادن والتي يتولد عنها التناسق الحاصل في هذا النوع من العناصر؛ حيث تتميز المعادن عن غيرها من العناصر الكيميائية لعدة خواص مثل نقل الحرارة وتوصيل الكهرباء... الخ، وتفسر هذه الخواص بوجود إلكترونات حرة التنقل بين ذرات المعدن يمكن اعتبارها غير منتمية إلى ذرة معينة بل هي تلعب دور عامل التحام بين ذرات المعدن وتكوّن رابطة تدعى (المعدنية).

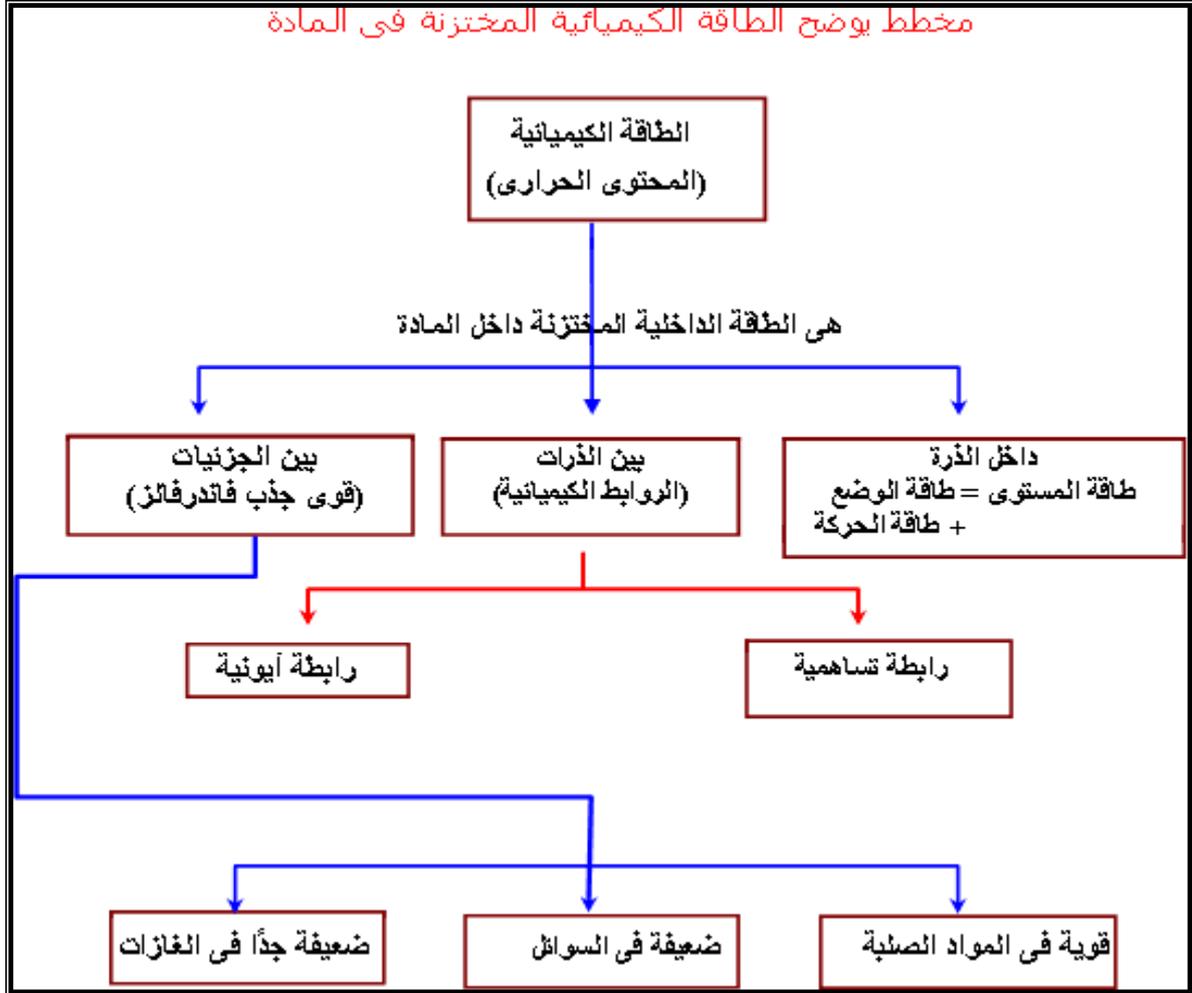
(٢) الروابط ذات الطاقة الضعيفة وتتكون ما بين الجزئيات وهي بدورها تنقسم إلى نوعان:-



أ- الرابطه الهيدروجينية:- الناتجة عن وجود جسور هيدروجين؛ فعندما يتحد الهيدروجين مع عنصر لا معدني شديد الكهروسالبية (Cl, F, O, N) تنتج رابطه تساهمية متميزة بقطبية عالية يميل فيها الزوج الإلكتروني إلى العنصر الكهروسالبي، مما يجعل ذرة (H) أقرب إلى أن تكون بروتوناً قادراً على جذب الطرف السالب لأحد الجزئيات المجاورة له، الأمر الذي يؤدي إلى تكوين ما يسمى بالرابطه (الهيدروجينية).



ب- رابطة فاندر فالس (Van der Waals):- حيث هنالك نوع آخر من الروابط الضعيفة جداً بالطاقة بحدود (٥) كيلوجول/مول أو أقل والتي تؤثر أيضاً في صفات المادة، تعرف بروابط فان در فالز.



العناصر الانتقالية

العنصر الانتقالي: هو فلز (يفقد الإلكترونات بسهولة متحولاً إلى أيون موجب M^{+x}) يتميز بأن ذرته أو أحد أيوناته تمتلك إلكترونات في أغلفة **d** أو **f** (الخارجية)؛ على أن يكون الغلاف الخارجي ممتلئاً جزئياً أو نصف ممتلئاً، أي هو عنصر ذرته أو أحد أيوناته لها إلكترونات في غلاف **d** ويكون هذا الغلاف غير مشبع.

غير ان الزنك **Zn** والكاديوم **Cd** والزرنيق **Hg** لا يمكن اعتبارها في بعض الاحيان عناصر انتقالية: (لأن أوريبتال **d** لها ممتلئ كلياً في الحالة الذرية وفي ايوناتها). بينما هناك عناصر في نهاية السلاسل الانتقالية تكون أغلفة إلكترونية **d** أو **f** (الخارجية) لها **مشبعة** في الحالة **الذرية** إلا إن هذه الأغلفة نفسها تكون **مملوءة جزئياً** في حالات تأكسدية أخرى (عندما تكون بشكل **أيونات**)، مثال ذلك عنصر **النحاس** ذو الترتيب الإلكتروني $Cu: [Ar]3d^{10}4s^1$ ؛ الذي يظهر خواص العنصر الانتقالي في الحالة التأكسدية $(2+)$ ذات الترتيب الإلكتروني $Cu^{+2}: [Ar]3d^94s^0$ ، لذا أصبح من الضروري اعتباره (والفضة والذهب) عنصراً انتقالياً (لأن الخواص الكيميائية لمجموعة النحاس تشابه خواص العناصر الانتقالية). بينما **السكانديوم** ذو الترتيب الإلكتروني $Sc: [Ar]3d^14s^2$ والذي يقع في بداية السلاسل الانتقالية؛ يكون عنصراً **انتقالياً** في الحالة **الذرية** لانه أوريبتال **d** ممتلئاً جزئياً، بينما لا يكون كذلك عند حالة التأكسد $(3+)$ حيث يكون ترتيبه الإلكتروني فيها $Sc [Ar]3d^14s^2$.

هناك **صنفان** من العناصر الانتقالية Transition elements او Transition metals وهي مرتبة حسب تركيبها الإلكتروني:

١- العناصر الانتقالية الأساسية:

تمتاز بوجود عدد من الالكترونات لا يصل لحد التشبع في مستوى الطاقة الداخلي (d) وتنتهي بالتشكيل الالكتروني $(ns^2(n-1) d^{1-9})$ مع ملاحظة وجود إلكترونين في المدار **ns** غير ضرورياً ، وتسمى هذه المجموعة بعناصر "d-block elements" العناصر او ايوناتها التي تحتوي على غلاف **d** غير ممتلئ وبذلك يخرج من هذا

التعريف عناصر الخارصين والكاديوم والزنبق لان غلافها الخارجي d يكون ممتلاً في كلا الحالتين الذرة وايوناتها في نفس الوقت يمكن اعتبار هذه العناصر (الخارصين والكاديوم والزنبق) من العناصر الانتقالية وذلك لاملاكها نفس خصائص العناصر الانتقالية

٢- العناصر الانتقالية الداخلية:

سميت بهذا الاسم لأنها تقع ضمن متسلسلات العناصر الانتقالية الأساسية ويطلق عليها أيضا العناصر الأرضية النادرة ، وتتميز بأن الغلاف (f) غير مشبع بالإضافة إلى الغلاف (d) أيضاً غير مشبع وتنقسم إلى مجموعتين:

أ- مجموعة اللانثانيدات وتحتوي على مدار 4f ممتلئ جزئياً أو كلياً.

ب- مجموعة الاكتينيدات وتحتوي على مدار 5f ممتلئ جزئياً أو كلياً.

ويطلق على هذه المجموعة بعناصر. "f-block elements"

اولا :- العناصر الانتقالية الأساسية (Transition elements) والتي تسمى "d-block elements"

تعريف العنصر الانتقالي: Definition of the transition element:

هو العنصر الذي يحتوي على المدار (d) أو (f) ممتلئ جزئياً بالالكترونات سواء في الحالة الذرية أو في أي حالة من حالات أكسدها ، يعني ذلك أنه من الممكن معاملة فلزات العملة (Coinage metal) النحاس والفضة والذهب باعتبارها فلزات انتقالية ، فأيون النحاس الثنائي الموجب له الترتيب الإلكتروني $3d^9$ ويمتلك أيون الفضة الترتيب الإلكتروني $4d^9$ وكذلك يمتلك أيون الذهب الثلاثي الموجب الترتيب الإلكتروني $5d^8$ ، وبالرجوع إلى الجدول الدوري يمكن أن نتعرف على (٥٨) عنصر يمكن اعتبارها عناصر انتقالية ، وتنقسم العناصر الانتقالية إلى ثلاثة مجاميع رئيسية (3d) و (4d) و (5d)

عناصر الكتلة (d) السلاسل الانتقالية الأولى والثانية والثالثة:

العناصر الانتقالية الأساسية : وهي عناصر الفئة (d) وهذه العناصر جميع مستوياتها الرئيسية مكتملة ما عدا المستويين الرئيسيين الأخيرين وتشمل:

السلسلة الانتقالية الأولى (3d)

تحتوي عناصر هذه المجموعة على المدار (3d) ممتلئ جزئياً وتبدأ عناصر هذه المجموعة بعنصر السكانديوم (Sc_{21}) الذي له التوزيع الإلكتروني ($4s^2 3d^1$) ويعتبر هذا العنصر أخف عناصر هذه المجموعة وتحتوي العناصر التالية للسكانديوم على المدار (d) ممتلئ جزئياً ما عدا (عنصر النحاس أو أحد أيوناته وأيون السكانديوم) ، وتنتهي هذه المجموعة بعنصر الزنك (Zn_{30}) الذي له التوزيع الإلكتروني ($4s^2 3d^{10}$) ولا يحتوي هذا العنصر على المدار (d) ممتلئ جزئياً حتى أيوناته لا تحتوي على المدار (d) ممتلئ جزئياً.

السلسلة الانتقالية الثانية (4d)

تحتوي عناصر هذه المجموعة على المدار (4d) ممتلئ جزئيا ، عناصر هذه المجموعة هي (Y , Zr , Nb , Mo , Tc , Ru , Rh , Pd , Ag) تشمل هذه العناصر على المدار 4d ممتلئ جزئيا ما عدا (Cd) الكاديوم وأيون (Ag) الفضة ، كما تشمل أحد أيوناتها التنشيطية على المدار (4d) مملئ جزئيا (كلهم ما عدا الليثيوم) ، مرة أخرى نجد عناصر لا تحتوي على امتلاء جزئي في المدار (d) ، حتى نصل إلى عنصر اللانثانيوم ذو التركيب الإلكتروني في المدار الأخير $6s^2 5d^1$ ، وبعد عنصر اللانثانيوم نلاحظ أن الإلكترونات لا تتجه لملئ المدار (5d) ولكننا نلاحظ أن الإلكترونات تملئ المدار (4f) حيث أنه أصبح أكثر استقرار من المدار 5d وتشتمل هذه المجموعة من العناصر عنصر السيريوم (Ce58) $(Xe54 6s^2 4f^1 5d^1)$ حتى عنصر اللوتيتيوم $(Lu71)$ ونظرا لأنها تأتي بعد عنصر اللانثانيوم فقد سميت باللانثانيدات وتسمى أيضا بالعناصر الأرضية النادرة للأسباب الآتية:

١- خامات هذه العناصر توجد على صورة أكاسيد وكلمة أكسيد تعني أرض (earth) ولذلك سميت أرضية.

٢- خامات هذه العناصر توجد مختلطة مع بعضها البعض وقد وجد العلماء صعوبات عديدة لفصل كل عنصر بصورة نقية عن باقي العناصر المختلطة به ولذلك سميت نادرة.

ولكن تسميتها بأنها عناصر نادرة غير دقيقة للأسباب الآتية:

١- خامات هذه العناصر ليست نادرة لأنها توجد في الطبيعة بنسبة أكبر من وجود كثير من العناصر المتوفرة مثل اليود واليزموث.

٢- يمكن حاليا فصل عناصر اللانثانيدات عن بعضها بسهولة بواسطة المبادلات الأيونية ولها نشاط كيميائي ومتشابهة إلى حد كبير في خواصها الكيميائية وتشبه في تفاعلاتها عنصر الكالسيوم وغالبا ثلاثية التكافؤ لأن إلكترونات التكافؤ فيها جميعا هي $6s^2 5d^1$

السلسلة الانتقالية الثالثة 5d

تشتمل عناصر هذه المجموعة على المدار (5d) ممتلئ جزئياً وتبدأ بعنصر الهافنيوم (Hf) له التركيب الإلكتروني $6s^2 5d^2$ بعد ذلك يأتي (Ta , W , Re , Os , Ir , Pt , Au) كل من هذه العناصر أو أحد أيوناتها يحتوى على المدار 5d ممتلئ جزئياً في العنصر المتعادل أو أحد أيوناته ما عدا الذهب في العنصر المتعادل . ونلاحظ بعد عنصر الزئبق لا يمكن مشاهدة فراغات في المدار (d) وهكذا حتى نصل إلى عنصر الأكتينيوم ذو التركيب الإلكتروني $7s^2 6d^1$ حيث تبدأ الإلكترونات في ملء المدار 5f وتكوين مجموعة جديدة تحتوي على (14) عنصر تعرف بالاكتيديات تبدأ بعنصر الثوريوم ($Rn86 7s^2 5f^1 6d^1$) (Th90) وتنتهي بعنصر اللورنسيوم ($Rn86 7s^2 5f^{14} 6d^1$) (Lw (Lw103) ويلاحظ فيها ما يأتي ١- عدد عناصرها (14) عنصر.

٢- تسمى الاكتينيدات بالعناصر المشعة لأن أنويتها غير مستقرة.

٣- يوجد في الطبيعة منها ثلاث عناصر فقط هي الثوريوم (Th90) والبروتواكتينيوم (Pa91) اليورانيوم. (U92)

٤- باقي العناصر لا توجد في الطبيعة ولكنها تحضر صناعياً في المفاعلات الذرية ، ويمكن الحصول عليها بقذف أنوية العناصر الثقيلة بقذائف النيوترون أو بنويات عناصر خفيفة مثل الهليوم أو الكربون.

الفرق بين عناصر الكتلة (d) وعناصر الكتلة (f)

١- طاقة التأين: Ionization Energy

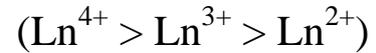
هي الطاقة اللازمة لنزع إلكترون من الذرة بحالتها الغازية ، وعند مقارنة قيم طاقات التأين الثلاث الأولى لكل من مجموعتي العناصر نلاحظ انخفاض هذه القيم لعناصر الكتلة (f) عن العناصر الانتقالية ، ويعزى هذا الانخفاض إلى أن فقد الإلكترون الثالث من الغلاف (f) الموجود بعمق الذرة المحجوب بالإلكترونات كل من (s , p)

٢- حرارة التذرية: Heat dissipation

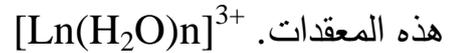
هي الحرارة اللازمة لتحطيم البلورات وهي مقياس لقوة الربط ما بين الذرات كما أنها مؤشر لقسوة المعدن أو ليونته . وعند مقارنة قيم حرارات التذرية لمجموعتي العناصر نجد أن لعناصر الكتلة (f) حرارات تذرية أقل ولعل هذا يعزى لكون إلكترونيات العناصر الانتقالية تقع في الغلاف (d) وهذا يجعلها أفسى من عناصر اللانثانيدات والاكثينيدات التي تقع إلكتروناتها في الغلاف (f).

٣- تكوين المركبات المعقدة: Composition of complex compounds

لكل من المجموعتين القدرة على تكوين المركبات المعقدة ، لكن الملاحظ تكون المركبات المعقدة لعناصر الكتلة (f) بشحنات موجبة عالية عند مقارنتها بتلك التي تكونها العناصر الانتقالية ، وترتيب ميل الأيونات الرباعية والثلاثية والثنائية لعناصر الانثانيدات لتكون المركبات المعقدة هو:



والسبب هو أن أيون الانثانيوم يميل لجذب الليجاند بقوة إلكتروستاتيكية ومن أمثلة



٤- النشاط الكيميائي: Chemical activity

تزداد فعالية عناصر الكتلة (f) عن العناصر الانتقالية ، ويمكن اعتبار تفاعل عنصر الانثانيوم مع الماء وانطلاق الهيدروجين دلالة على ازدياد نشاط عناصر الكتلة (f) مقارنة بالعناصر الانتقالية:

وتزداد هذه الفعالية مع ازدياد الوزن الذري تماما كما هو الحال في عناصر (s)

٥- الخواص المغناطيسية: Magnetic properties

تختلف الخواص المغناطيسية لأيونات عناصر الكتلة (f) عن أيونات العناصر الانتقالية (d) ويظهر هذا الاختلاف عند رسم العلاقة بين الاستجابة المغناطيسية وعدد الإلكترونات في كل من الغلافين (d) و (f) فأيونات العناصر الانتقالية تزداد استجابتها المغناطيسية بزيادة عدد الإلكترونات المفردة في الغلاف (d) أما استجابة عناصر الكتلة (f) فمرتبطة بكيفية تحرك الإلكترونات في المدارات الفرعية للغلاف (f) وبالجب الحاصل للإلكترونات هذا الغلاف لوجوده في عمق الذرة مما أبعدته عن المؤثرات الخارجية.

٦- الخواص الطيفية: Spectral properties

يتضح عند مقارنة أطياف الامتصاص لأيونات الثلاثية لكل من العناصر الانتقالية وعناصر الكتلة (f) أن هناك اختلافا في حدة الامتصاص بين هذه الأيونات ، والملاحظ أن أطياف الامتصاص لأيونات عناصر الكتلة (f) أكثر حدة من أطياف العناصر الانتقالية ولعل هذا يعزى إلى لجب إلكترونات الغلاف (f) بالإلكترونات. (s , p)

الفرق بين عناصر السلسلة الانتقالية الأولى وعناصر كتلتى: (s , p)

تسمى العناصر الانتقالية أو عناصر المجموعة (d) بذلك الاسم ، نظرا لموقعها المتوسط في الجدول الدوري بين عناصر المجموعة (s) وعناصر المجموعة (p) وكذلك لأن خواصها تعتبر انتقالية بين عناصر المجموعة (s) الفلزية وذات النشاط العالي والتي تكون مركبات من الطراز الأيوني وبين عناصر المجموعة (p) والتي تكون غالبيتها تساهمية ، وفي المجموعة (d) فإن الأغلفة الإلكترونية الداخلية تتمدد من ثمانية إلى ثمانية عشرة بإضافة إلكترونات. (d)

ونظرا لأن الأغلفة الإلكترونية الداخلية لجميع هذه العناصر تتمدد مما يؤدي إلى التنبؤ بأن كثير من خواصها الفيزيائية والكيميائية تكون متشابهة ، وهكذا فإن جميع العناصر الانتقالية عبارة عن فلزات.

١- انصاف الاقطار الذرية Atomic radius

يتناقص نصف القطر للعناصر من اليسار إلى اليمين خلال الدورة في سلسلة العناصر الانتقالية حتى قرب النهاية فنجد إن الحجم يزداد قليلا وذلك بسبب انه إذا اتجهنا من اليسار إلى اليمين فإن العدد الذري يزداد فإن الشحنات الموجبة المضافة توضع في النواة وبالتالي تضاف مدارات إلكترونية إضافية . وتحجب المدارات الإلكترونية بصورة غير كاملة شحنة النواة . حجب إلكترونات (d) أقل كفاءة عن إلكترونات (p) والتي بالتالي أقل من إلكترونات (s) ، ولذا فإن شحنة النواة تجذب الإلكترونات الخارجية أكثر ويحدث تقلص في الحجم.

وذرات العناصر الانتقالية أصغر حجما من عناصر المجموعة الأولى والثانية في نفس الدورة وهذا يعزى إلى أن قوة حجب المدار (d) و إلى إضافة الإلكترونات إلى الغلاف (d) الداخلي أكثر من إضافتها إلى الغلاف الخارجي للذرة.

وعند الهبوط خلال مجموعة من عناصر المجموعات الرئيسية (s , p) فإن حجم يزداد نظرا لوجود أغلفة إلكترونية إضافية اما العناصر الانتقالية فتظهر العناصر في المجموع الأولى من عناصر الركن (d) العناصر الانتقالية () الازدياد المتوقع في الحجم من (Sc Y La) ولكن في المجموعة الثانية فإنه يوجد زيادة في نصف القطر

بين العنصر الأول والثاني ، ولكن توجد زيادة ضئيلة بين العنصر الثاني والثالث . ويتوسط عنصر اللانثانيوم والهافنيوم أربعة عشر عنصرا حيث يعبأ الغلاف (4f) الثاني قبل الأخير ، ويوجد تناقض منتظم في الحجم لعناصر اللانثانيدات من السيزيوم إلى اللوتيتيوم والذي يطلق عليه الانكماش اللانثانيدي (lanthanides contraction) وإن الانكماش اللانثانيدي يلغي بالضبط الزيادة العادية في الحجم ، عند الهبوط خلال المجموعة . ونظرا لأن العنصرين الثاني والثالث في المجموعة لهما نفس أنصاف الأقطار وأيضا لهما نفس الطاقات الشبكية ، وطاقات الذوبان وطاقات التأين ، فإن الفرق في الخواص بين العنصر الأول والثاني في مجموعة ما سيكون بالتالي أكبر من الفرق بين العنصرين الثاني والثالث ، وتأثير ظاهرة الانكماش اللانثانيدي تبدأ في الثلاثي ، كلما اتجهنا يمينا في عناصر المجموعة. (d)

٢- الكثافة: Density

الأحجام الذرية للعناصر الانتقالية صغيرة ، بالمقارنة بعناصر المجموعة الأولى والثانية المجاورة ، نظرا لأن المدارات الداخلية تصبح ممثلة ولأن الزيادة في شحنة النواة تجذب الإلكترونات إلى الداخل . وبالتالي فإن كثافة العناصر الانتقالية تكون كبيرة ، وفي الحقيقة فإن كثافة الاسكانديوم تبلغ (٣.٥ جم / سم^٣) في حين تبلغ (٤.٥ جم/سم^٣) لكل من Ti و Y) وهذه العناصر هي الوحيدة التي لها كثافة أقل من (٥ جم / سم^٣).

٣- درجات الانصهار والغليان: Melting and boiling degrees

درجات الانصهار والغليان للعناصر الانتقالية عموما عالية جدا ، وتعتبر عناصر (Zn , Cd , Hg) مستثناة نظرا لامتلاء المدار (d) ، بصرف النظر عن هذه العناصر الثلاثة ، وعنصر اللانثانيوم والفضة والتي لها درجات انصهار تبلغ (٩٢٠ - ٩٦١) على التوالي ، فإن جميع العناصر الأخرى تنصهر فوق (١٠٠٠) وهذا على نقيض عناصر المجموعة (s) والتي ينصهر فيها الليثيوم عند (١٨١) ، والسيزيوم عند درجة (٢٩).

٤ - طاقات التأين: Ionization Energy

إن سهولة انتزاع إلكترون من ذرات العناصر الانتقالية (بمعنى جهد التأين) تكون وسيطة بين طاقات التأين لعناصر المجموعات (s , p) وتختلف قيم طاقات التأين الأولى على مدى واسع من (٥٤١) كيلو جول / مول لعنصر اللانثانوم إلى (١٠٠٧) كيلو جول / مول في عنصر الزئبق ، وهذه القيم يمكن مقارنتها مع قيم الليثيوم والكربون على التوالي ، وهذا قد يوحي بأن العناصر الانتقالية أقل خاصية موجبة من عناصر المجموعة الأولى والثانية ، وقد تكون إما رابطة أيونية أو تساهمية معتمدة على الظروف ، وعموما فإن حالات التأكسد المنخفضة تكون أيونية ، وتكون حالات التأكسد المرتفعة تساهمية ، ويقل الميل لكي تكون ذات صفة أيونية كلما زاد حجم الذرة . بصورة عامة تزداد طاقة التأين ابتداء من Sc إلى Ni يفسر هذا الازدياد على اساس ازدياد الشحنة المؤثرة للنواة بنفس الاتجاه ومعنى ذلك ازدياد القوة التي تمسك الإلكترون المراد ازالة ابتداء من Sc إلى Ni

٥ - اللون: Color

عادة ما تكون المركبات الأيونية والتساهمية للعناصر الانتقالية مميزة بألوانها وعلى النقيض من مركبات عناصر المجموعات (s , p) والتي تكون غالبيتها بيضاء . ويرتبط اللون بمقدرة الإلكترون على الانتقال من مستوى طاقة إلى مستوى طاقة آخر ، ويحصل على كمية الطاقة الملائمة لذلك من امتصاص الضوء ذي طول موجي مميز.

والمدارات (d) ليست كلها متساوية في الطاقة . وفي حالة العناصر الانتقالية والتي يكون فيها المدار (d) ممتلئا جزئيا فإنه من الممكن انتقال إلكترون ، خلال مستويات الطاقة للمدار . (d) وهذا الانتقال يقابل فرقا صغيرا في الطاقة ، وهكذا فإن الضوء سوف يمتص في المنطقة المرئية . ولو امتص الضوء الأحمر مثلا فإن الضوء المشع يحتوي على ألوان الطيف الأخرى ، وبالأخص الأزرق وعلى هذا فإن المركب يظهر ذا لون أزرق مثل (Cu^{2+}) وتظهر بعض المركبات للعناصر الانتقالية بيضاء اللون مثل $(ZnSO_4)$ و (TiO_2)

وفي هذه المركبات فإنه من المستحيل انتقال الإلكترونات خلال المدار (d) في أيون (Zn^{2+}) نظراً لأن مدار (d) ممتلئ ، في حين أن المدار (d) في (Ti^{2+}) يكون فارغ . ولا توجد انتقالات من النوع (d-d) في حال عناصر المجموعات (s , p) إذ إن الطاقة اللازمة لانتقال إلكترون من المدار (d) إلى مستوى طاقة أعلى أكبر بكثير ، وهذه تقابل تماماً لطاقة الضوء فوق البنفسجي

السلسلة الانتقالية الأولى

المجموعة	3B	4B	5 B	6B	7B	8			1B	2B
العنصر	21 Sc	22T i	23 V	24C r	25M n	26F e	27C o	28N i	29C u	30Z n

الأهمية الاقتصادية لعناصر السلسلة الانتقالية الأولى

العنصر	أهم ما يميزه	استخداماته وأهم مركباته
السكانديوم	غير متوفر	ليس له استخدامات مهمة
التيتانيوم ثاني العناصر وفرة بعد الحديد	<ul style="list-style-type: none"> أقوى من الصلب وأقل منه كثافة. مقاوم للتآكل. يحافظ على متانته في درجات الحرارة المرتفعة عكس الألومنيوم 	<p>يفوق الألومنيوم في صناعة: الصواريخ. الطائرات الأسرع من الصوت.</p>
الفاناديوم	<ul style="list-style-type: none"> مركباته لها ألوان متعددة وجميلة. قاسى يتحمل الصدمات 	<p>يستخدم في صناعة الصلب. <u>أهم مركباته:-</u> خامس أكسيد الفاناديوم ويستخدم كعامل حفاز في صناعة حمض الكبريتيك.</p>
الكروم	<ul style="list-style-type: none"> فلز رمادى اللون أيوناته ملونة. نشط كيميائياً ولكنه يقاوم فعل العوامل الجوية لتكون طبقة من الأكسيد غير مسامية تمنع تفاعله مع أكسجين الهواء 	<p>طلاء المعادن. سبيكة النيكل كروم التي تستخدم في ملفات التسخين في المكواة والدفايات الكهربائية. سبيكة الصلب المقاوم للصدأ.</p>
المنجنيز	<ul style="list-style-type: none"> الثالث في العناصر الانتقالية من حيث الوفرة يشبه الحديد في مظهره 	<p>يستخدم في صناعة الصلب في صورة سبيكة فرومنجنيز حيث يتفاعل مع الأكسجين ويمنع تكون فقاعات هوائية داخل الصلب أثناء تبريده. أهم مركباته:- ثاني أكسيد المنجنيز ويستخدم:-</p>

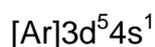
العنصر	أهم ما يميزه	استخداماته وأهم مركباته
		عامل مؤكسد قوى. صناعة العمود الجاف. برمنجنات البوتاسيوم:- ويستخدم كمادة مؤكسدة ومطهرة.
الحديد	<ul style="list-style-type: none"> • أكثر العناصر الانتقالية وفرة 	متعددة
الكوبلت	<ul style="list-style-type: none"> • له اثنا عشر نظيراً مشعاً أهمها كوبلت ٦٠ • ضرورى لبعض العمليات الحيوية التى تتم داخل جسم الإنسان. • يدخل فى تركيب فيتامين ب ١٢ 	<p>يدخل فى تكوين سبائك عديدة. تدخل مركباته فى تلوين الزجاج. <u>أهم مركباته:-</u> ١- كلوريد الكوبلت المائى:- لونه وردي فاتح ولا يظهر فى الكتابة وعند التسخين تظهر الكتابة باللون الأزرق الغامق ولذلك يستخدم فى صناعة الحبر السرى. $CoCl_2 \cdot 6H_2O \rightleftharpoons CoCl_2 + 6H_2O$ أزرق غامق وردي فاتح ٢- كلوريد الكوبلت اللامائى (الأزرق):- يستخدم فى التنبؤات الجوية حيث تطلّى به أوراق خاصة وعندما يصبح لونها وردي فاتح يدل على ارتفاع نسبة الرطوبة واحتمال سقوط الأمطار.</p>
النكل	<ul style="list-style-type: none"> • مقاوم للصدأ. • لا يتأثر بالقلويات أو الأحماض ولا بفلوريد الهيدروجين السائل. 	<p>يستخدم فى حفظ فلوريد الهيدروجين السائل. يستخدم فى السبائك التى تتميز بالصلابة ومقاومة الصدأ والأحماض.</p>
النحاس	<ul style="list-style-type: none"> • عنصر أحمر طرى. • يتميز بتوصيل حرارى وكهربى عالى. 	<p>يستخدم فى كثير من الأدوات والأسلاك الكهربائية. يستخدم فى كثير من السبائك مثل النحاس الأصفر والبرونز والعملات المعدنية.</p>

التركيب الإلكتروني وحالات التأكسد

المجموعة	العنصر	التوزيع الإلكتروني	3d					4s	عدد التأكسد
IIIB	²¹ Sc	[Ar]3d ¹ 4s ²	↑					↑↓	<u>٣+</u>
IV B	²² Ti	[Ar]3d ² 4s ²	↑	↑				↑↓	<u>٤+</u> ، <u>٣+</u> ، <u>٢+</u>
V B	²³ V	[Ar]3d ³ 4s ²	↑	↑	↑			↑↓	<u>٥+</u> ، <u>٤+</u> ، <u>٣+</u> ، <u>٢+</u>
VI B	²⁴ Cr	[Ar]3d ⁵ 4s ¹	↑	↑	↑	↑	↑	↑	شاذ <u>٦+</u> ، <u>٥+</u> ، <u>٤+</u> ، <u>٣+</u> ، <u>٢+</u>
VII B	²⁵ Mn	[Ar]3d ⁵ 4s ²	↑	↑	↑	↑	↑	↑↓	<u>٧+</u> ، <u>٦+</u> ، <u>٥+</u> ، <u>٤+</u> ، <u>٣+</u> ، <u>٢+</u>
VIII	²⁶ Fe	[Ar]3d ⁶ 4s ²	↑↓	↑	↑	↑	↑	↑↓	<u>٦+</u> ، <u>٥+</u> ، <u>٤+</u> ، <u>٣+</u> ، <u>٢+</u>
	²⁷ Co	[Ar]3d ⁷ 4s ²	↑↓	↑↓	↑	↑	↑	↑↓	<u>٥+</u> ، <u>٤+</u> ، <u>٣+</u> ، <u>٢+</u>
	²⁸ Ni	[Ar]3d ⁸ 4s ²	↑↓	↑↓	↑↓	↑	↑	↑↓	<u>٤+</u> ، <u>٣+</u> ، <u>٢+</u>
I B	²⁹ Cu	[Ar]3d ¹⁰ 4s ¹	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑	شاذ <u>٢+</u> ، <u>١+</u>
II B	³⁰ Zn	[Ar]3d ¹⁰ 4s ²	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	<u>٢+</u>

[١] تقع عناصر السلسلة الإنتقالية الأولى بعد الكالسيوم (²⁰Ca) [Ar]4s² :
 حيث يتتابع فيها امتلاء أوربيتالات المستوى الفرعى (3d) الخمسة بالإلكترونات
 المفردة حتى نصل إلى المنجنيز (3d⁵) ثم يحدث ازدواج فى الإلكترونات حتى
 نصل إلى الزنك (3d¹⁰)

يشذ التركيب المتوقع لكل من :-



(أ) الكروم (²⁴Cr) يكون :

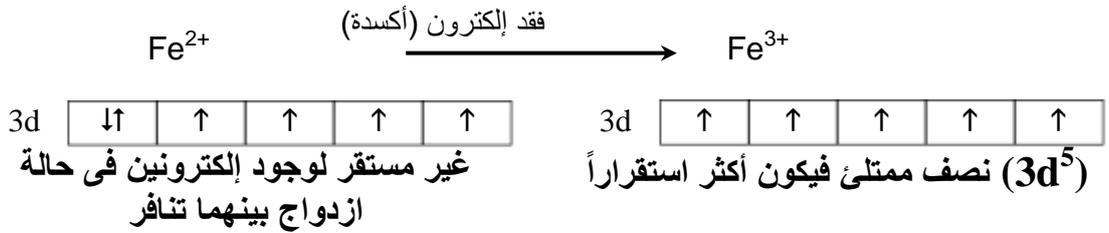
(ب) النحاس ($_{29}\text{Cu}$) يكون $[\text{Ar}]3d^{10}4s^1$:

حيث ينتقل إلكترون من (4s) إلى (3d) حتى يكون (3d) نصف ممتلئ في الكروم وتام الامتلاء في النحاس ويكون (s) نصف ممتلئ وبذلك تكون الذرة أكثر استقراراً.

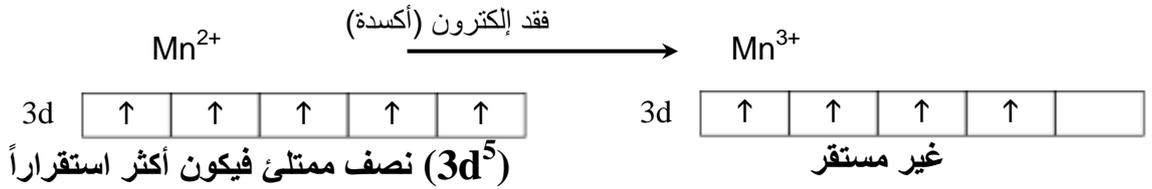
[٢] الذرة تكون أقل طاقة وأكثر استقراراً عندما يكون المستوى الفرعي (d) في إحدى الحالات الآتية:-

تام الامتلاء (d^{10})	نصف ممتلئ (d^5)	خالي (d^0)
Zn^{2+}	$\text{Mn}^{2+}, \text{Fe}^{3+}$	$\text{Ti}^{4+}, \text{Sc}^{3+}$

[٣] يسهل أكسدة Fe^{2+} إلى Fe^{3+}



[٤] يصعب أكسدة Mn^{2+} إلى Mn^{3+}



حالات التأكسد:-

تتميز عناصر السلسلة الإنتقالية الأولى بتعدد حالات تأكسدها عن الفلزات العادية وذلك لتقارب 3d, 4s في الطاقة حيث يفقد إلكترون (4s) أولاً لأنه أبعد عن النواة ثم يتتابع خروج الإلكترونات من (3d).

ملاحظات على حالات التأكسد:-

[١] حيث تتضاعف جهود التأين كلما زادت حالة التأكسد بمقدار الوحدة ويشذ عن ذلك أيون Sc^{4+} مما يدل على أنه لا يتكون بسهولة لأن ذلك يتسبب في كسر مستوى طاقة مكتمل.

[٢] تعطى جميع عناصر السلسلة الانتقالية الأولى حالة التأكسد (٢+) ما عدا
السكانديوم يعطى (٣+) لأن في هذه الحالة يكون (3d⁰) فارغاً تماماً من
الإلكترونات فيكون أكثر استقراراً.

[٣] تعطى أقصى حالات التأكسد عندما تفقد الذرة جميع إلكترونات المستويين d, s.
Mn⁷⁺, Cr⁴⁺, V⁵⁺, Ti⁴⁺, Sc³⁺

[٤] أعداد التأكسد لا تتعدى رقم المجموعة ما عدا المجموعة (1B) وتشمل عناصر
العملة؛ النحاس والفضة والذهب (٢+).

[٥] عناصر العملة (النحاس - الفضة - الذهب):-

الذهب [79Au]	الفضة [47Ag]	النحاس [29Cu]
[54X] 4f ¹⁴ , 5d ¹⁰ , 6s ¹	[36Kr] 4d ¹⁰ , 5s ¹	[18Ar] 3d ¹⁰ , 4s ¹

تعتبر عناصر انتقالية لأنها

عند التفاعل تفقد الإلكترون العاشر من (d) المنقول إليها أصلاً من (s) فيصبح (d)
غير ممتلئ بعد التفاعل أى في حالة التأكسد (٢+) أو (٣+)

[٦] عناصر المجموعة (IIB) (الخاصين - الكاديوم - الزئبق):-

لا تعتبر عناصر انتقالية لأن

المستوى الفرعى (d¹⁰) تام الامتلاء سواء في الحالة الذرية أو في أى حالة من
حالات التأكسد.

الخواص العامة للعناصر الانتقالية

[١] عناصر السلسلة الإنتقالية الأولى فلزات نموذجية:- لأنها

- ١- قابلة للطرق والسحب.
- ٢- لها بريق ولمعان معدنى.
- ٣- جيدة التوصيل للحرارة والكهرباء.
- ٤- تتميز بدرجات انصهار وجليان مرتفعة.
- ٥- ذات كثافة عالية وحجوم صغيرة.
- ٦- تكون مع بعضها أو مع فلزات غير انتقالية سبائك.

[٢] الحجم الذرى:-

بزيادة العدد الذرى يحدث تناقص بسيط فى نصف قطر الذرة حتى أن أنصاف أقطارها تكاد تكون متقاربة فالعناصر من الكروم إلى النحاس تكون أنصاف أقطارها متشابهة

ويرجع ذلك إلى عاملين متضادين هما:-

[أ] العامل الأول:-

يعمل على نقص نصف قطر الذرة؛ وهو زيادة شحنة النواة من عنصر إلى عنصر مما يسبب نقص الحجم الذرى.

[ب] العامل الثانى:-

يعمل على زيادة نصف قطر الذرة؛ وهو زيادة عدد الإلكترونات فى المستوى الفرعى (3d) والذى يؤدي إلى زيادة قوة التنافر مما يسبب زيادة حجم الذرة.

ملاحظات:-

تزداد طاقة التأين بنقص نصف القطر وبالتالي يكون من الصعب تأكسد العناصر كلما اتجهنا من اليسار إلى اليمين.

عندما تتماثل أنصاف الأقطار الذرية تتشابه العناصر فى الخواص كما فى ثلاثية
(الحديد - الكوبلت - النيكل)

$$\text{الكثافة} = \frac{\text{الكتلة}}{\text{الحجم}}$$

تزداد بزيادة العدد الذرى

وحيث أن الحجم الذرى لذرات العناصر الانتقالية تقريباً ثابت فإن الكثافة تزداد بزيادة
الكتلة الذرية.

[٤] درجة الانصهار والغليان:-

تتميز بارتفاع درجة الانصهار والغليان لوجود إلكترونات مفردة فى (3d, 4s) والتي
تكون روابط فلزية تزيد من قوة التجاذب فى الشبكة البلورية للفلز فتحتاج إلى طاقة
كبيرة لإبعادها أثناء الانصهار أو الغليان.

[٥] الخواص المغناطيسية:-

العناصر الانتقالية وكثير من مركباتها تتجاذب مع المجال المغناطيسى الخارجى
ويرجع ذلك لوجود إلكترونات مفردة فى (3d) وينتج عن حركتها مجالات مغناطيسية
تتجاذب مع المجال الخارجى.

تنقسم العناصر الانتقالية من حيث الخواص المغناطيسية إلى:-

[١] مواد بارامغناطيسية. [٢] مواد دايامغناطيسية.

المواد الدايمغناطيسية	المواد البارامغناطيسية	المقارنة										
مواد تتنافر مع المجال المغناطيسي الخارجى ويرجع ذلك إلى ازدواج الإلكترونات فى أوربيتالات (3d).	مواد تتجاذب مع المجال المغناطيسى الخارجى ويرجع ذلك إلى وجود الإلكترونات المفردة فى أوربيتالات (3d).	التعريف										
يساوى صفر	يساوى عدد الإلكترونات المفردة فى أوربيتالات (3d)	العزم المغناطيسى										
$_{30}\text{Zn} : [_{18}\text{Ar}] 4s^2 3d^{10}$ 3d <table border="1" style="display: inline-table; vertical-align: middle;"> <tr> <td>↓↑</td><td>↓↑</td><td>↓↑</td><td>↓↑</td><td>↓↑</td> </tr> </table> العزم = صفر	↓↑	↓↑	↓↑	↓↑	↓↑	$_{26}\text{Fe} : [_{18}\text{Ar}] 4s^2 3d^6$ 3d <table border="1" style="display: inline-table; vertical-align: middle;"> <tr> <td>↓↑</td><td>↑</td><td>↑</td><td>↑</td><td>↑</td> </tr> </table> العزم = ٤	↓↑	↑	↑	↑	↑	مثال
↓↑	↓↑	↓↑	↓↑	↓↑								
↓↑	↑	↑	↑	↑								

[٦] تنوع الألوان :-

- تتميز العناصر الانتقالية بأن أيوناتها أو ذراتها ملونة والسبب فى ذلك :-
 أن العناصر الانتقالية تحتوى على إلكترونات مفردة فى (3d) سهلة الإثارة حيث تكفى طاقة الضوء المرئى (ألوان الطيف) إلى إثارتها عن طريق امتصاص المادة لبعض هذه الألوان والتي طاقتها تساوى الطاقة اللازمة لهذا المادة
 مركبات هذه الفلزات ملونة غالبا ويرجع ذلك إلى الانتقال الداخلى للإلكترونات داخل المدار (d) ، حيث أن هذا الانتقال يحتاج إلى طاقة بسيطة يمتصها من الضوء المرئى كما الحال فى أملاح النحاس حيث أن هذه الأملاح تبدو زرقاء لأن الانتقال (d-d) يحتاج إلى طاقة بسيطة يستمدتها من امتصاص اللون الأحمر وبالتالي الضوء المنتقل يحتوي على كمية أكبر من الألوان الأخرى غالبيتها الأزرق وبالتالي تبدو أملاح النحاس ملونة باللون الأزرق ، هذه الظاهرة لا تحدث فى أملاح العناصر (s , p) حيث أن الإلكترونات فى هذه الأملاح لا تنتقل انتقالا داخليا أي (s-s) ، (p-p) إنما تنتقل إلى المدارات الخارجية وهذا يحتاج كمية طاقة

كبيرة تمتص من المنطقة فوق البنفسجية وهذه المنطقة غير ملونة وبالتالي فإن أملاح الـ (s , p) غير ملونة

ملحوظات

- اللون الذي لا يمتص يسمى اللون المتمم والذي ينعكس فتراه العين.

اللون المتمم	← →	اللون الممتص
أزرق	← →	برتقالي
بنفسجي	← →	أصفر
أزرق مخضر	← →	أحمر
بنفسجي محمر	← →	أخضر

إذا امتصت المادة اللون الأبيض فإن العين ترى هذا المادة سوداء.
إذا لم تمتص المادة أى لون من ألوان الطيف فإن العين ترى هذه المادة بيضاء.
إذا امتصت المادة لون معين من ألوان الطيف ترى هذه المادة باللون المتمم له.
أمثلة:-

مركبات الكوبلت (II):- تمتص اللون الأحمر وتترك اللون المتمم له وهو الأزرق المخضر فترى العين هذه المركبات زرقاء مخضرة.
مركبات النحاس (II):-

تمتص اللون البرتقالي وتترك اللون المتمم له وهو الأزرق.

المركبات تكون عديم اللون فى الحالات الآتية:-

- ١- جميع إلكترونات (d^{10}) مزدوجة.
- ٢- (d^0) فارغة من الإلكترونات.
- ٣- الإلكترونات المفردة تكون فى مستويات (s) أو (p) فتحتاج لإثارتها طاقة أعلى من طاقة الضوء المرئى.

[٧] النشاط الحفزى:- (دور العامل الحفاز فى الصناعة)

تعتبر العناصر الانتقالية عوامل حفز مثالية لأنها تحتوى على إلكترونات مفردة فى المستوى الفرعى (d) تكون روابط مع جزيئات المتفاعلات مما يؤدى إلى:-

تركيز هذه المتفاعلات على سطح الحافز، فتزيد من سرعة التفاعل مما يؤدي إلى زيادة الإنتاج.

أمثلة:- دور العامل الحفاز في الصناعة:

(١) خامس أكسيد الفانديوم أو أكاسيد الحديد أو أكسيد الكروم أو البلاتين الغروي المرسب على الاسبستس في تحضير حمض الكبريتيك.

(٢) مركبات التيتانيوم في تحويل الإيثيلين إلى بولي إيثيلين (البلاستيك)

(٣) الحديد أو المولبديوم في تحضير النشادر.

Multiple oxidation cases

إحدى الصفات المميزة للعناصر الانتقالية الأساسية هي قابليتها على إظهار عدة حالات تأكسد وتعتمد كل حالة على طبيعة العناصر المتحدة مع هذه الفلزات فتظهر أعلى حال تأكسد عندما تتفاعل هذه الفلزات مع الفلور أو الأكسجين أو مع كليهما لأن هذان العنصران هما أكثر العناصر كهروسالبية ويمكن إعطاء تفسير لذلك على أساس قاعدة تعادل الشحن الكهربائية فتكون اصرة بين فلز يحمل شحنة موجبة عالية وبين أيون الأكسيد أو الفلوريد السالب يساعد على التقليل من شحنة الفلز أما إذا تم انتقال كلي لإليكترون واحد من اللافلز O^{2-} ، F^{-} إلى أيون الفلز فإن الفلز سيعاني اختزالاً بينما يعاني اللافلز تأكسداً وعليه فلا يمكن لغير العناصر ذات الكهروسالبية العالية الاتحاد مع الفلز والمحافظة على حالة تأكسده العالية ، ونلاحظ أن حالات التأكسد تزيد كلما اتجهنا من أعلى إلى أسفل في المجموعة الواحدة وتكون أكثر استقراراً فعلى سبيل المثال في السلسلة الأولى يمتلك المنغنيز حالات أكسدة شائعة وهي $+2$ في Mn^{+2} و $+4$ في MnO_2 و $+7$ في MnO_4^{-1} ويمكن أن تكون حالات أخرى غير شائعة منها $(+3, +5, +6)$ أما في الحديد فبالإمكان ملاحظة حالات الأكسدة $(+2$ و $+3)$ حيث تكون أكثر شيوعاً بينما تكون $+4$ نادرة ، وبصفة عامة نجد أن حالات التأكسد

العالية (+4) فصاعد تكون أكثر ثباتاً في العناصر الانتقالية للمتسلسلات الثانية والثالثة عنها في المتسلسلة الأولى وهذا يرجع إلى زيادة حجم الذرات كلما اتجهنا إلى أسفل ، فإذا قارنا طاقات التأين لتكافؤات النيكل والبلاتين نجد أن الطاقة اللازمة لتكوين (Ni^{2+}) أقل من تلك اللازمة لتكوين (Pt^{2+}) وتلك اللازمة لتكوين (Ni^{4+}) أكبر من تلك اللازمة لتكوين (Pt^{4+}) وعلى ذلك فإن مركبات (Ni^{2+}) من الناحية الترموديناميكية أكثر ثباتاً من مركبات (Pt^{2+}) بينما مركبات (Pt^{4+}) تكون أكثر ثباتاً من مركبات (Ni^{4+})

تبدأ عناصر السلسلة الأولى بفقدان الكترونات ns ثم يتبعه فقدان من d(n-1) ويتم تسجيل أعلى حالة أكسدة +7 كما ذكرنا سابقاً في MnO_4^{-1} والكروم +6 في CrO_4^{-2} وبعد المنجنيز يتوقف هذا النسق كما في الشكل حالات الأكسدة العالية مثل البرمنجنات MnO_4^{-1} و الدايكرومات CrO_4^{-2} في المحيط الحامضي تمتلك صفة العوامل المؤكسدة القوية.

تكون المركبات الحاوية على أيونات العناصر الانتقالية ذات الأعداد التأكسدية الواطئة مركبات أيونية مثلاً MnCl_2 بينما تعتبر مركبات العناصر ذات أعداد التأكسدية العالية مثل MnO_4^{-1} مركبات ذات روابط تساهمية Mn-O

أيونات العناصر الانتقالية ذات الغلاف d غير الممتلئ يمكن أن تمنح أو تكتسب الكترونات وهذه الخاصية تعتبر هي الأساس في فعالية العوامل المساعدة

[٨] - تكوين المعقدات Complexity of Complexities

تكون العناصر الانتقالية مركبات تناسقية عديدة وهذا على النقيض لعناصر المجموعة (s) والمجموعة (p) وهذا يرجع إلى صغر حجم الأيونات ، وارتفاع شحنتها ، وكذلك تحتوي على مدارات فارغة لها طاقة مناسبة تستقبل الأليكترونات من الليجندات المجموعات المعطية

مجموعات أو طوائف العناصر الانتقالية :-

تنقسم العناصر الانتقالية الي عدة مجموعات تختلف عن بعضها البعض في خواصها الكيميائية و الفيزيائية و عددها و مدي وجودها في الطبيعة و كيفية تفاعلها مع غيرها من العناصر و طرق تحضيرها و الحصول عليها.

مجموعة الاسكانديوم • Scandium Grup

تتكون هذه المجموعة من العناصر الاتية :-

أ-	الاسكانديوم
ب-	اليتريوم
ت-	اللانثانوم
ث-	اللانثيدات

من الصفات المميزة لمجموعة الاسكانديوم أنها تشبه بعضها البعض فمثلاً عنصر اليتريوم يشبه عنصر الاسكانديوم و هو عنصر فلزي شديد النشاط و يسبب هذا التشابه ووجود هذه العناصر مع بعضها البعض يصعب فصلها عن بعضها و الانثيدات تحتوي علي اربعة عشر عنصر تختلف عن بعض في العديد من الصفات .

تجاوزت هذه العناصر في الجدول الدوري المعادن القلوية الترابية و هي لا تختلف عنها و تكون ايونات كأيونات المعادن القلوية الترابية و تتمتع هذه العناصر بخواص معدنية و لكن أضعف مما في حالة المعادن القلوية الترابية ، و تشكل مركبات ذات خواص ملحية واضحة .

و تزداد كهروجابيتها مع نشاطها الكيميائي بالترتيب من عنصر الاسكانديوم حتي عنصر اللانثانوم

وجودها في الطبيعة و استعمالها :-

يعتبر وجودها في الطبيعة نادر و توجد في الطبيعة مترافقة مع بعضها البعض و مع عناصر مجموعة التيتانيوم و تنقسم أكاسيد هذه العناصر الموجودة في الطبيعة و المعروفة بالأتربة النادرة الي مجموعتين هما مجموعة الايتريبت و هو يحوي من بين العناصر النادرة الايتريديوم و السكندسيوم أما المجموعة الثانية هي مجموعة الأتربة السيريوم و ينتمي اليها أكسيد اللانتانوم.

و لم يتم العثور علي عناصر هذه المجموعة في الصورة أو الحالة المعدنية الحرة النقية الا باستثناء اللانتانوم الذي فصل من كلوريده المصهور $LaCl_4$ و يستعمل أكسيد اللانتانوم في صناعة الزجاج المقاوم للكسر أما معدن الايتريوم يستعمل في ميدان صناعة الطائرات و ذلك لخفه كما يستخدم أوكسيده في الآلات الحاسبة و الأدمغة الالكترونية .

الصفات الكيميائية العامة لهذه المجموعة :-

تتفاعل عناصر الأتربة النادرة مع الأكسجين بالتسخين غير أن عنصر اللانتانوم يتفاعل معه في درجة الحرارة العادية و تحترق عناصر مجموعة السكندسيوم بالتسخين مع الهالوجينات مكنة الهاليدات

و تتفاعل عناصر الأتربة النادرة مع الكربون بالتسخين مكونة كربيدات صيغتها العامة $M C_3$

تكون كلوريدات و نترات و خلات السكندسيوم و الايتريوم و اللانتانوم أملاح جيدة الانحلال في الماء و في حين تكون فلوريداتها و كربوناتها و فوسفاتها و حمضاتها صعبة الانحلال الكبريتات فيتناقص من عنصر السكندسيوم حتي الأنتانوم .

و تشكل معظم أملاح هذه المجموعة أملاحاً مضاعفة أو معقدة بتفاعلها مع أملاح المعادن القلوية ، كما تشكل أملاح عنصر السكندنيوم بلورات مميّهة بتفاعلها مع الماء و تكون نسبة الماء في هذه البلورات عالية .
و يمكن تعيين عناصر مجموعة السكندنيوم كميّاً بترسيبها بشكل حوامض و يعين السكندنيوم معمليّاً بفصله من عناصر مجموعته بترسيبه بالثيوكبريتات أو بأ نحلالة علي هيئة فلوريد الامونيوم .
أما عناصر الأتربة النادرة فيمكن فصلها بعدة طرق منها طريقة الاستخلاص و طريقة الكروما توغرافيا بأشكالها المختلفة

مجموعة التيتانيوم : Titanium Group

تحتوي هذه المجموعة علي عناصر

أ- التيتانيوم Ti

ب- الزركونيوم Zr

ت- الهافنيوم Hf

الزركونيوم	الهافنيوم	التيتانيوم	الصفة
١٥٨	١٥٩	١٥٨	طاقة التأين
٢١٢٥	٢٧٧٠	١٩٥٠	درجة الانصهار
٤٧٠٠	٤٩٠٠	٣٥٥٠	درجة الغليان
4d ² 5S ²	4f ¹⁴ 5d ² 6S ²	3d ³ 4S ²	توزيع الالكتروني

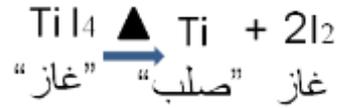
و لها صفات موضحة في هذا الجدول :-

الزركونيوم و الهافنيوم عنصران متشابهان بدرجة كبيرة كيميائياً و فيزيائياً و اهم مركباتهما المعروفة هي الزركونيوم يستخدم ككبسولات للوقود النووي في المفاعلات النووية وذلك بسبب أنه يقاوم التآكل و له درجة انصهار عالية أما الهافنيوم يستعمل كقضبان تحكم في المفاعلات النووية .

أما التيتانيوم يمكن تحضيره في المعمل بواسطة التفكيك الحراري ليودييد المتطاير علي سلك النحاس و التيتانيوم مهم تجارياً فيستخدم كصبغة بيضاء كما يستخدم في هياكل الغواصات و الطائرات وذلك لصلابته و قوته و كثافته الصغيرة و التيتانيوم عنصر انتقالي نموذجي . تشبه عناصر هذه المجموعة عناصر مجموعة السكندنيوم بعدد من الخواص منها صعوبة انصهار أكاسيدها و تكون هيدريدات ذات تركيب غير محدد.

كما ترافق عناصر هذه المجموعة عناصر مجموعة السكندنيوم في كثير من الفلزات

ويمكن تحضير كميات صغيرة من Ti في المعمل بواسطة التفكك الحراري ليوديد المتطاير علي سلك النحاس و يكون التفاعل كالاتي :-



تيتانيوم نقي .

و ناتج يكون

كما يحضر التيتانيوم تجارياً بتحويل ثاني أكسيد التيتانيوم لرباعي كلوريد التيتانيوم و منه يعطي تيتانيوم بتفاعل الاتي :-



وجودها في الطبيعة و استعمالها :-

عنصر التيتانيوم واسع الانتشار في الطبيعة أما عنصر الزركونيوم يكون أقل أنتشار من عنصر التيتانيوم و يوجد عنصر الهافنيوم غالباً في فلزات عنصر الزركونيوم ذلك بسبب التشابه الكيميائي لهذان العنصران و لجميع عناصر المجموعة مظهر الفولاذ و لذلك هي قابلة لطرق و السحب و يمكن الحصول علي عناصر هذه المجموعة في الحالة المعدنية الحرة و ذلك بإرجاعها من كلوريدها بالصوديوم أو بالمغنيسيوم .

و عنصر التيتانيوم يستعمل في صناعة هياكل الغواصات و الطائرات و ذلك لصلابته و قوته و كثافته الصغيرة و لان عنصر الزركونيوم يقاوم التآكل و له درجة انصهار عالية و قليل الامتصاص للنيوترونات فهو يستعمل ككبسولات للوقود النووي كما أن عنصر الهافنيوم يستعمل كقضبان تحكم في المفاعلات النووية .

و يستخدم أكسيد التيتانيوم في صناعة الدهانات أما أكسيد الهافنيوم يستخدم في صناعة الزجاج .

أهم فلزات هذه المجموعة :-

أهم فلزات عنصر التيتانيوم هي فلز الروتيل TiO_2 و فلز الالومينيت $FeTiO_3$ و فلز التيتانيت $CaTiSiO_5$ أما عنصر الزركونيوم فأهم فلزاته هي فلز الزركون $ZrSiO_4$ و فلز البادليت ZrO_2 .

الصفات الكيميائية العامة لهذه المجموعة :-

تزداد الكهرو أجايبه للعناصر مجموعة التيتانيوم حتى عنصر الهافنيوم و بذلك تزداد خاصية تكوين الاكاسيد مع تناقص في خاصية تكوين الاحماض و درجة الاكسدة الاكثر ثباتاً لهه العاصر هي ((٤ +)) أما مركباتها تتأكسد بدرجات الاكسدة الاخري هي (+٢ و +٣) و تعتبر عناصر مجموعة التيتانيوم خاملة كيميائياً في درجة الحرارة العادية و تكون نشطة كيميائياً في درجات الحرارة المرتفعة و تخترق عناصر المجموعة في جو من الاكسجين عند تسخينها الي درجة التوهج (فوق ٦٠٠ م) و أكاسيد هذه المجموعة هي عبارة عن مواد بيضاء صعبة الانصهار و الانحلال في الماء و الاحماض و لكن ينحل ببطء كل من TiO_2 و ZrO_2 في حمض H_2SO_4 المركز و تتحل بسهولة أكاسد هذه المجموعة في القلويات المصهورة و تتحد عناصر هذه المجموعة مع فوق أكسيد الهيدروجين مكونة فوق أكاسيد و مركبات بيروكسي و يكون كل من Ti^{4+} و Zr^{4+} أملاح أيونية عديمة اللون

و يمكن الحصول علي التيتانات و الزركونات بصهر TiO_2 و ZrO_2 مع اكاسيد المعادن أو القلويات و تكون صيغة المركبات الناتجة هي A_4MO_4 و

A_2Mo_2 و معظم التيتانات و الزركونات صعبة الانحلال في الماء و يكون

عنصر التيتانيوم أيضاً التيتانات $A_2 Ti_2 O_5$

أما هاليدات عناصر مجموعة التيتانيوم يمكن الحصول عليها بحرق مزيج من الاكسيد الموافق للمعدن مع الكربون في وجود الهالوجين و يحدث هذا التفاعل كما يلي بصيغة عامة :-

$MO_2+2CX_2 \rightarrow 2CO+MX_4$ و تختلف خواص هذه الهاليدات من

عنصر التيتانيوم حتى عنصر الهافنيوم عن بعضها اختلافاً كبيراً و تعطي جميع الهاليدات MX_4 معقدات صيغتها العامة $A_2[MX_6]$ حيث A معدن احادي التكافؤ و تكون هذه المعقدات عديمة اللون تقريباً في كل من عنصر الزوركونيوم و الهافنيوم و التيتانيوم و من المعقدات الهاليدية $H_2[TiX_6]$ و معقد الهاليد و معقد الهاليد $A_2 [ZrX_6]$.

و تتحد عناصر مجموعة التيتانيوم مع الكوبون في درجة حرارة عالية مكونة الكرييدات ذات الصيغة MC و ايضاً تتحد مع السيليسيوم مكونة مركبات ذات الصيغة العامة MSi_2 كما تتحد مع الازوت مكونة مركبات mn و تتم هذه التفاعلات بوجود كمية كبيرة من الحرارة

أهم مركبات عناصر مجموعة التيتانيوم :-

١- مركبات التيتانيوم تنائي التكافؤ و من أمثلتها كلوريد التيتانيوم $TiCl_2$ و

هو مسحوق أسود يحضر بأرجاع $TiCl_4$ بتيار من الهيدروجين في درجة حرارة (٧٠٠ م) و ذلك بطريقة الجافة أو بالطريقة الرطبة .

٢- مركبات التيتانيوم رباعي التكافؤ و من اهمها الاوكسيد الابيض TiO_2

و الإماءات الهلامية البيضاء $Ti(OH_4)$ و الهاليدات TiX_4 و معداتها .

٣- مركبات الزركونيوم رباعي التكافؤ و من أهمها أكسيد ZrO_2 و ماءات $Zr(OH_4)$ و الزركونات.

مجموعة الفانديوم :- « Vanadium Group »

تتكون هذه المجموعة من عناصر

أ- الفانديوم . V

ب- النيوبيوم . Nb

ت- التنتالم . Ta

و الجدول الاتي يوضح بعض صفات هذه المجموعة .

الصفة	فانديوم	النتوبيوم	التنتالم
طاقة التآين	١٥٥	١٥٩	١٨٢
درجة الانصهار	٢١٩٠	٢٧٧٠	٣٢٧٠
درجة الغليان	٣٦٥٠	٤٩٠٠	٥٦٠٠
توزيع الالكتروني	$3d^3 4S^2$	$4d^5 5S^{-1}$	$5d^3 6S^2$

عنصر الفانديوم النقي يصعب تحضيره بأختزال V_2O_5 بواسطة ال Ca و اهم مركبات الفانديوم هو V_2O_5 الذي يستعمل كعامل مخفر ، و الاستعمال الرئيسي للفانديوم هو إنتاج سبيكة الفيروفانديوم و التي تستعمل في النوابض و تحضر هذه السبيكة بتحسين V_2O_5 مع الحديد في وجود عامل مختزل مثل C ، AL .

و تكون سبائك الفانديوم قابلة لسحب و طرق و قوة الشد ؛ تكون حالات تأكسد هذه المجموعة مختلفة من 2^+ الي 5^+ .

وجودها في الطبيعة و استعمالها :-

يوجد عنصر الفانديوم في القشرة الارضية بنسبة ٠.٠٢% وزناً أما عنصر النيوبيوم فتبلغ كميته في القشرة الارضية حوالي ٠.٠٠٢% وزناً بينما لا تتجاوز كمية عنصر التنتالوم خمس هذه القيمة و يوجد كل من عنصر التنتالوم و عنصر النيوبيوم مرتبطان مع بعضهما البعض و ذلك لتشابهما كيميائياً و يمكن الحصول علي هذه العناصر بالتحليل الكهربائي لأحد أملاحها و نحصل علي عنصر الفانديوم النقي بتفكك يوديده بحرارة و تكون عناصر مجموعة الفانديوم النقي بيضاء اللون ذات بريق فولاذي و تكون قابلة لطرق و السحب و يمتاز الفانديوم بقساوته و يعتبر عنصر الفانديوم من اهم عناصر مجموعته من حيث أستعماله المعملية فهو يدخل في تركيب الفولاذ فيزيد من مقاومته للتآكل تماسكه و يستخدم الفانديوم في صناعة الطائرات البرمائية و ذلك لخفته و يستخدم عنصر النيوبيوم جراحة العظام و يستخدم أوكسيد الفانديوم V_2O_5 و سيطها في صناعة حمض الكبريت

أهم فلزات مجموعة الفانديوم :-

من اهم فلزات الفانديوم عنصر الفانديوم هو فلز الكارنوتيت $K_2(VO_4)_2 \cdot 3H_2O$ و فلز البانروتيت $Pb_5(VO_4)_3Cl$ و اهم فلزات عنصران النيوبيوم و التنتالوم هي فلز الكولومبيت $Fe(NbO_3)_2$ للنيوبيوم و فلز التنتاليت $Fe(TaO_3)_2$ للتنتالوم .

الصفات الكيميائية العامة للمجموعة الفانديوم :-

تتفاعل عناصر مجموعة الفانديوم في درجات الحرارة المرتفعة مع الاوكسجين و الهالوجينات و الكبريت و الازوت و الكربون و تمتص عناصر هذه المجموعة الهيدروجين بدرجة كبيرة دون أن تكون مركبات هيدروجينية

و هذه العناصر لا تتأثر بالمحاليل القلوية و تكون عناصر هذه المجموعة عدد من المركبات المعدنية العضوية ذات الروابط «TI» و بتسخين عناصر هذه المجموعة الي درجة التوهج في تيار من الاكسجين نحصل علي أوكسيد M_2O_5 حيث M هي عبارة عن (V,Nb,Ta) و يكون أوكسيد الفانديوم V_2O_5 ذو صفات حمضية أما أوكسيدات Nb_2O_5 و Ta_2O_5 فتكون خواصها الحمضية ضعيفة جداً و يكونان كل عنصران النيوبيوم و التنتالوم مع الهالوجين مركبات صيغتها العامة MX_5 أما عنصر الفانديوم فهو يعرف با VF_5 في المركبات الهالوجينية .

و تتكون النيوبات و التنتالات بصهر الاكسيد الموافق مع القلوي .

أهم مركبات عناصر مجموعة الفانديوم :-

١- مركبات الفانديوم رباعي التكافؤ و من اهم هذه المركبات هو ثاني أكسيد الفانديوم VO_2 و هو مادة بلورية زرقاء اللون يحضر VO_2 بإرجاع V_2O_5 بالفحم و ذلك بالتسخين من درجة حرارة ٤٠٠ م الي درجة حرارة ٧٠٠ م .

٢- مركبات الفانديوم ثلاثي التكافؤ و من أهمها أوكسيد الفانديوم V_2O_3 و هو مسحوق اسود و يمكن تحضيره بأرجاع V_2O_5 بالهيدروجين في درجة حرارة ٧٠٠ م .

٣- مركبات النيوبيوم خماسي التكافؤ من هذه مركبات أوكسيد Nb_2O_5 و يتم تحضيره بتفاعل النيوبيوم مع الاكسجين مباشرةً في درجة حرارة عالية .

مجموعة الكروم: «Chromium Group»

و تشمل هذه المجموعة عناصر الآتية

أ- الكروم Cr

ب- المدليبيدوم Mo

ج- التنجستن W

و يمكن معرفة صفات هذه المجموعة من الجدول الآتي :-

الصفة	الكروم	المدليبيدوم	التنجستن
طاقة التأين	١٥٦	١٦٤	١٨٤
درجة الانصهار	٢١٧٦	٢٨٩٠	٣٦٥٠
درجة الغليان	٢٩٠٠	٤٩٠٠	٥٩٠٠
توزيع الالكتروني	$3d^5 4S^1$	$4d^5 5S^1$	$5d^4 6S^2$

العناصر الثلاثة قاسية و تقاوم التآكل و لها درجات انصهار و غليان مرتفعة

كما لها استعمالات تجارية كفلزات نقية أو كسبائك

و عنصر الكروم يستعمل في الطلاء ليحمي من التآكل الفلزات لأنه خامل

بدرجة كبيرة و يستعمل للزينة لأنه لامع و ناصع و براق و أهم خامات

الكروم هو خام الكروم وميت و يحضر الكروم النقي بصهر خام الكروم وميت

مع NaOH .

و يوجد التنجستن في الطبيعة في صورة تنجستات.

وجودها في الطبيعة و استعمالها :-

يشكل عنصر الكروم حوالي ٠.٠٢% و زناً من القشرة الأرضية أما عنصر

الموليبيدوم فيكون حوالي ٠.٠٠١% من القشرة الأرضية و عنصر

التنجستن فيشك حوالي ٠.٠٠٧% من القشرة الأرضية و لا توجد هذه

العناصر حرة في الطبيعة أما توجد في صورة مركبات و يتم الحصول علي الكروم النقي بالتحليل الكهربائي أملاحه و تكون عناصر مجموعة الكروم قابلة للطرق و السحب عندما تكون نقيه و تكون هشة قابلة للكسر في حالة وجود شوائب بها .

و يعتبر عنصر الكروم أفسى عناصر المجموعة . و يستعمل عنصر التنجستن في صناعة كالمصاييح و تستعمل عناصر مجموعة الكروم في صناعة مختلف الاجهزة و أجزاء الآلات و الاسلحة عنصر الكروم في طلاء السيارات و ذلك لمقاومته للمؤثرات الكيميائية كما تستعمل أملاح الكروم في دباغة الجلود و صناعة الدهانات و يدخل عنصر الموليبدينوم في صناعة الطائرات و السيارات .

و اهم فلزات مجموعة الكروم :-

و اهم فلز لعنصر الكروم هو فلز الكروميت $Cr_2O_3.FeO$ و للعنصر الموليبدينوم هو فلز الموليبدينيت و للعنصر التنجستن فلز الفولفراميت .

الصفات الكيميائية العامة لمجموعة الكروم :-

تتميز هذه العناصر بتكوين مركبات مع أول أكسيد الكربون المتكونة $M(CO)_6$ و لا تتفاعل عناصر المجموعة الثلاثة مع الاكسجين و اللامعادن مثل الكبريت و الازوت و الكربون الا في درجات الحرارة العالية و في درجة الحرارة العادية لا تتأثر بالماء و الهواء

مجموعة النحاس Copper GROUP

تتكون هذه المجموعة من العناصر الآتية :-

١- النحاس CU

٢- الفضة Ag

٣- الذهب Au

و نتعرف علي بعض صفات هذه المجموعة من الجدول الآتي :-

الصفة	النحاس	الفضة	الذهب
طاقة التأين	١٧٨	١٧٤	٢١٣
درجة الانصهار	١٣٦٥	١٢٣٤	٣٣٦
درجة الغليان	٢٨٥٥	٢٤٥٠	٣٠٨٠
توزيع الالكتروني	$3d^{10} 4S^1$	$4d^{10} 5S^1$	$5d^{10} 6S^1$

نلاحظ في هذه المجموعة أن عناصرها هي عبارة عن عناصر لينة نسبياً و قابلة للسحب و الطرق بدرجة كبيرة خاصة للذهب و هذه العناصر موصلة جيدة للكهرباء و لها درجات غليان و انصهار عالية و هي عناصر خاملة الي حد ما و يمكن إختزال مركباتها بسهولة لتعطي فلز و توجد في الطبيعة صورة الكبريتد و بيريت النحاس و في صورة كربونات

و تستعمل مركبات النحاس في مجال الزراعة للوقاية من الامراض النباتية التي يكون سببها الفطريات أما الذهب فهو غالي الثمن و يستخدم في صناعة سبائك الذهبية و يذوب الذهب في حامض النيتريك في وجود أيون الكلور .

١- مترابطات العناصر الانتقالية :-

يمكن تعريف المترابطات التي يمكن أن تكون متعادلة أو مترابطات أيونية علي انها «مركبات تحتوي علي ذرة مركزية إديون مركزي محاط بجموعة من الايونات الاخري التي تسمى المرتبطات .

و ترتبط المرتبطات مع الذرة المركزية بواسطة روابط تسمى روابط تناسقية و عدد المرتبطات الاقرب لذرة المركزية يسمى رقم التناسق و عدد الذرات الاقرب للذرة المركزية يسمى دائرة التناسق الداخلية .

و يمكن تميز المترابطات عن المركبات الكيميائية بأنها كلا من الذرة المركزية و المرتبطات لها القدرة علي التواجد مستقلة و مستقرة . و يكون للمترابطات أرقام تناسق مختلفة و رقم التناسق ٦ هو الاكثر شيوعاً و رقم ٢ يتواجد فقط مع المترابطات أيونات Au ، Ag ، Cu ... و رقم التناسق في المتركب يعتمد علي عوامل منها نسبة نصف قطر الذرة المركزية الي نصف قطر المرتبطات.

مجموعة الخارصين • Zinc Group

تشمل هذه المجموعة عناصر :-

٢- الخارصين . Zn

٣- الكاديوم . Cd

٤- الزئبق . Hg

يمكن معرفة صفات هذه المجموعة من الجداول الاتي :-

الصفة	الخارصين	الكاديوم	الزئبق
طاقة التأين	٢١٧	٢٠٧	٢٤٠
درجة الانصهار	٦٩٣	٥٩٤	٢٣٤
درجة الغليان	١١٨١	١٠٤٠	٦٣٠
توزيع الالكتروني	$3d^{10} 4S^2$	$4d^{10} 5S^2$	$5d^{10} 6S^2$

و عناصر هذه المجموعة بصفة عامة لها درجات انصهار و غليان منخفضة و كما من الخارصين و الكاديوم هي عبارة عن فلزات كهرو ايجابية بينما الزئبق لا يذوب في الاحماض و هو عنصر خامل .

و يظهر الخارصين مثل بلند الخارصين «Zns» و خام الزنكيت «zno» و يلاحظ وجود الكاديوم مصاحباً للخارصين في الخامات حيث يفصل الكاديوم و الخارصين في هذا الخليط بالتقطير ويستعمل الخارصين لطلاء الحديد ليمنع عملية الصدأ كما يستعمل في صناعة كل من السبائك و البطاريات الجافة كقطب سالب .

أما الزئبق فهو نادر و مصدر الحصول عليه هو خام السينبار «Hgs» .

المراجع:

١- كتاب اساسيات الكيمياء غير العضوية

٢- كتاب اسس كيمياء العناصر الانتقالية

٣- كتاب الكيمياء الانتقالية