



الكيمياء غير العضوية

الجزء الأول

تأليف

ج . أي . هيوهي

ترجمة

الدكتور حمد الله الهودي و الدكتورة منار فياض

أشرف على الترجمة والاخراج

الدكتور عادل أحمد جرار

منشورات مجمع اللغة العربية الأردني

١٤٠٤ هـ - ١٩٨٣ م.

INORGANIC CHEMISTRY

principles
of structure
and reactivity

SECOND EDITION

James E. Huheey

UNIVERSITY OF MARYLAND

Harper & Row, Publishers
New York, Hagerstown, San Francisco, London

(٥)

منشورات
مجمع اللغة العربية الأردني
(ضمن مشروع تعريب التعليم العلمي الجامعي)

الطبعة الأولى
عمان - الأردن
١٤٠٤ - ١٩٨٣ م

حقوق الطبع والترجمة محفوظة لمجمع اللغة العربية الأردني
ويمنع تصوير الكتاب أو إعادة طبعه دون إذن من المجمع .

محتويات الكتاب

مقدمة

الى الطلبة

الفصل الأول: استطلاع تمهيدي للكيمياء غير العضوية ١

٣	ما هي الكيمياء غير العضوية؟
١٥	الفصل الثاني: تركيب الذرة
١٩	المعادلة الموجية
٢٣	ذرة الهيدروجين
٤١	الذرات متعددة الالكترونات

الفصل الثالث: الترابط الايوني وطبيعة المواد ٧٧

٨٤	طاقة الشبكة البلورية
٩٨	تأثيرات الحجم
١٣١	مقدرة الحسابات الكيميائية الحرارية على التنبؤ في المركبات الأيونية
١٣٥	صفة الترابط التساهمي في الروابط التي تغلب عليها الصفة الأيونية
١٥٠	المواد الصلبة ذات الترابط التساهمي

الفصل الرابع: الرابطة التساهمية، نظريتها وطاقاتها ١٦٥

١٦٩	نظرية الترابط التكافؤي
١٧٣	نظرية الافلاك الجزيئية
١٧٩	التماثل والتداخل
١٩٥	مقارنة نظرية رابطة التكافؤ ونظرية الأفلاك الجزيئية
٢٠٦	التهجين
٢٢١	الترابط المتعدد
٢٢٤	الانتشار
٢٥٩	القياسات العملية لتوزيع الشحنة في الجزيئات

الفصل الخامس: الرابط التساهمية: البناء والفاعلية ٢٨٥

٢٨٧	التهجين
٢٩٣	بناء الجزيئات
٣١٩	اطوال الروابط
٣٢٢	التعين العملي للثبات الجزيئي
٣٣٠	بعض التفاعلات البسيطة للجزيئات ذات الترابط التساهمي

الفصل السادس: القوة الكيميائية: ٣٤٣

٣٤٥	المسافات بين الأنوية وانصاف الاقطار الذرية
٣٥٤	انواع القوى الكيميائية
٣٧٢	تأثيرات القوى الكيميائية

الفصل السابع: كيمياء الحوامض والقواعد ٣٨٧

٣٨٩	مفاهيم الحوامض والقواعد
٤٠٧	قياس قوة الحوامض والقواعد
٤١٩	الحوامض والقواعد القاسية واللينة

الفصل الثامن: كيمياء المحاليل المائية واللامائية ٤٤٣

٤٦٦	الاملاح المنصهرة
٤٧٣	جهود الاقطاب والقوى الدافعة الكهربائية

الفصل التاسع: الكيمياء التناسقية: الجانب النظري ٥٠٣

٥١٠	قاعدة العدد الذري الفعال وكيمياء المركبات الفلزية العضوية
٥٢٠	نظرية رابطة التكافؤ
٥٢٨	نظرية المجال البلوري
٥٩٠	نظرية الافلاك الجزيئية
٦٢٣	نظرة إلى الأطياف

الفصل العاشر: الكيمياء التناسقية: الجانب البنائي. ٦٤٣

٦٤٦	العدد التناسقي ٢
٦٤٩	العدد التناسقي ٣
٦٥٠	العدد التناسقي ٤
٦٥٥	العدد التناسقي ٥
٦٧٢	العدد التناسقي ٦
٦٩٨	العدد التناسقي ٧
٧٠٢	العدد التناسقي ٨
٧٠٥	الاعداد التناسقية الاعلى
٧٠٧	العدد التناسقي صفر
٧٠٨	تشكل الاتصال
٧٢٢	انواع التشكل الاخرى
٧٢٤	الاتزانات البنائية في المعقدات
٧٢٦	التأثير الكلاي

الفصل الحادي عشر: الكيمياء التناسقية: التفاعلات، الحركات

والميكانيكيات ٧٣٩

٧٤٢	التأثير المضاد
٧٥٥	حركات التفاعلات ومعدلات التفاعل في المعقدات ثمانية السطوح
٧٥٦	قائمة المصطلحات.

بسم الله الرحمن الرحيم

مقدمة

هذه ترجمة لكتاب الكيمياء غير العضوية الطبعة الثانية للمؤلف جيمس هيوبي، وقد توخينا فيها الدقة، خدمة للمبادئ الرئيسية التي وضع من أجلها الكتاب. وقد بذلنا كل جهد ممكن لجعل لغة الكتاب سهلة سلسلة، كي لا تكون حائلاً دون الوصول إلى فهم المناقشات والمعالجات الوافية التي حفل بها الكتاب.

ولا شك أن ذلك الطريق كان مخفوفاً بالمصاعب الجمّة، فقد كان علينا أن نضع عدداً من المصطلحات والتعابير التي لا تتوافر في ما وضع بالعربية من مواد مترجمة أو مؤلفة، فهي لا تزال قليلة دون شك، وقليل من ذلك كان على مستوى يجاري ما في هذا الكتاب. ولذلك فقد رأينا أن لا بد من إيراد المصطلح الأجنبي بجانب المصطلح المقترح بالعربية كمرحلة انتقالية. وقد جابهتنا صعوبات مماثلة في تسمية المركبات، ولذلك فقد اضطررنا في أحيان كثيرة إلى إيراد الاسم الاجنبي دون محاولة لوضع مقابله بالعربية. ولدينا شعور قوي بأن من المرغوب فيه أن يصار إلى وضع قواعد واضحة للتسميات نستطيع نقل ما هو مقصود بالاسم الأصلي المركب، وتتفق مع قواعد التسمية الدولية.

ويغطي هذا الكتاب المعلومات الضرورية الوافية لمساقين في الكيمياء غير العضوية، للطلاب الذين يعدون لدرجة البكالوريوس في الكيمياء. ويتميز الكتاب بشموله واحتوائه على المراجع الكاملة والأمثلة الحديثة والمتنوعة. وأفضل تعريف بالكتاب أن نقتطف بعضاً مما ورد في مقدمة المؤلف للطبعة الثانية ويستمر موضوع الكيمياء غير العضوية بالنمو والتفرع، ونرى في كل سنة ظهور مركبات جديدة، وطرق تقنية حديثة وآراء جديدة. ومع أن مثل هذه التطورات ضرورية ومرغوبة لاستمرار التفاعل النشط لهذا الجانب من المعرفة، إلا أنها تجعل من الصعب اختيار الموضوعات التي يراد تدريسها في مساق فصلي واحد. وكانعكاس لهذه الصعوبة، نلاحظ أن كتباً جديدة وطبعات جديدة لكتب سبق استخدامها تظهر بمعدل جيد، مع اختلافها الكبير في التركيز والاسلوب والحجم (يختلف أكبرها عن أصغرها بمقدار ثلاث أو أربع مرات).

ولكن كما قيل بصدد «الرواية الأميركية العظيمة» فإن الكتاب المثالي لم يكتب بعد [F. Basab, J. Chem. Educ., 54, 267 (1977)]

ولكن لا مراء في أن التنوع الواسع المتوافر يحسن عملية تعلم الموضوع. وحسب ما أعتقد فإن مساقاً فصلياً واحداً في الكيمياء غير العضوية لا يمكن أن يكون شاملاً لا يغفل شيئاً. ونظراً للاختلاف الكبير في الرأي حول ماهو أكثر أهمية، فقد انتهجت طريقة المعالجة حسب الموضوعات. وحاولت، قدر الأمكان، أن أسهل على المدرس والطالب انتقاء واختيار ما يرغبون فيه. وفي هذه الطبعة تركيز اكبر على التفاعلات وميكانيكيته، مع الاستمرار في اظهار الخواص البنائية الكامنة وراء الفاعلية. إضافة إلى ذلك، فقد حاولت أن أشمل التطورات الحديثة عندما قررت أنها تؤدي إلى عمق في الفهم. ولكني كنت مرغماً على إلغاء بعض المناقشات أو الحد من التوسع في بعضها في محاولة للمحافظة على حجم الكتاب ضمن حدود معقولة.

وسوف يجد القارئ المهتم مادة جديدة حول الحالة الصلبة، والقواعد المتعلقة بترابط وبناء المركبات القفصية، وكربونيلات الفلزات، والعناقيد، والحقازات، مع استمرار التركيز على جوانب التداخل بين العلوم الحيوية والكيمياء غير العضوية - أي الكيمياء غير العضوية الحيوية. هذا، ولقد تمت مضاعفة عدد المسائل الواردة عند نهاية كل فصل.

واشتمل الكتاب أيضاً على عدد محدود من المناظر المجسمة، حيث انها قد تساعد القارئ في تنمية فهمه للمناظر ذات الأبعاد الثلاثة. وقد يجد بعض الناس صعوبة في فهمها، بينما لا يتوافر للبعض الآخر جهاز إظهارها. ولكن يجب أن لا يكون في ذلك مدعاة للشعور بالخيبة، فإن أباً من نصفي المنظر المجسم ينقل جميع معلومات الرسم التقليدي ذي البعدين. وفي الحقيقة، فإن عدداً من الأشكال ذات البعدين المستخدمة في هذا الكتاب عبارة عن نسخ لنصف واحد من المنظر المجسم.

وقد استخدمت في هذه الطبعة وحدات النظام العالمي للوحدات (SI) ولم يكن الدافع من وراء ذلك حاسماً مفرطاً كرواد هذا النظام، ولا الرغبة في معارضة من يتشبثون بالقديم، وإنما هو قبول لفكرة أن أوانها.

ويجد القارئ في الملحق ج مناقشة إضافية لنظام الوحدات هذا، وكيفية استعمالها. ولم تهمل الوحدات التقليدية: فعلى الكيميائي المثقف أن يتعايش مع كلا النظامين

لبعض الوقت*.

ولنا أمل كبير في أن يكون هذا الكتاب عوناً لمن يرغبون في دراسة الكيمياء غير العضوية باللغة العربية والذين كانت تمنعهم من ذلك ندرة الكتب العربية في هذا المجال.

وأخيراً. نود توجيه الشكر لمجمع اللغة العربية الاردني الذي بادر إلى اقتراح هذه الترجمة وساعد على نجاحها. كما نوجه شكرنا إلى الاستاذ الدكتور عادل أحمد جرار لتوجيهاته التي واكبت العمل في هذه الترجمة.

المترجمون

* انتهى الاقتباس

إلى الطلبة:

يحاول هذا الكتاب تصوير الكيمياء غير العضوية كعلم ينمو بالبحث والاستقصاء، وانها ليست مجموعة من المعارف المغلقة. ويمكن استعمال هذا الكتاب لمساق دراسات دنيا متقدم، أو لمساق دراسات عليا، وعلى هذا الاساس تمت كتابة بعض اجزاء الكتاب، وخاصة الفصول الأخيرة، بشكل موسع ومتخصص وليس بالطريقة التي نكتب فيها كتب من مستوى أدنى. فعلى سبيل المثال، إتُبعت طريقة إدخال المراجع المتصلة بالموضوع مع اجزاء الكتاب، وليس على شكل ملخص من المراجع المقترحة في نهاية كل فصل.

والهدف من وراء ذلك هو التسهيل، ما أمكن، في متابعة نقطة هامة، وجعل الطالب يشارك في قراءة المقالات العلمية الاصلية. فقد أثبتت التجارب أن وضع «المراجع المستعملة» في نهاية الفصل يجعل منها قائمة من «المراجع المهمة».

وأحد الانتقادات الشائعة حول استعمال مراجع الحاشية هو عدم جاذبيتها للطالب. ولا يُعتقد بأن ذلك في الحقيقة صحيح، وحتى لو كان الأمر كذلك فإن الطالب سوف يعتاد على هذا الاسلوب، خاصة وأنه سوف يتعامل معه عند قراءة المجلات المتعلقة بالأبحاث خلال حياته المهنية المقبلة.

ويلفت انتباه القارئ إلى أن بعض أجزاء الكتاب ظهرت بحرف مصغر. وهذه الأجزاء تتألف من مادة ليست ضرورية لموضوع البحث الرئيسي، ولكنها تعالج موضوعاً جانبياً مهماً، أو أنها تعالج نقطة معينة، مع قليل من التوسع في أحد تشعباتها.

وأما المسائل الموجودة في نهاية كل فصل، فهي جزء مكمل للكتاب، فالهدف من بعض هذه الأسئلة هو المراجعة العادية للمادة المذكورة في الفصل. أمّا النوع الثاني من الأسئلة فعلى الطالب فيها أن يتوصل إلى دعم للمناقشات الموجودة في الكتاب. وأما النوع الثالث فهو صعب، ولكنه يعطي الطالب الفرصة لاستيعاب موضوعات خارج نطاق هذا الكتاب. ويوجد لعدد من الاسئلة مراجع أما لمناقشات موجودة في الكتاب او للنشرات الاصلية، وذلك للمساعدة في حلها ويقترح عدم الاستعانة بهذه المراجع، الموجودة بين أقواس، إلا بعد محاولة حل هذه المسائل بدون مساعدة.

وأخيراً، قد يشعر البعض بأنه تم ادخال الكثير من الرياضيات وميكانيكا الكم في

الكيمياء غير العضوية. فإلى هؤلاء، نورد قول اللورد كيلفن (Kelvin) :

« غالباً ما أقول أنه عندما يكون باستطاعتك قياس ما تحدث عنه وتقديمه على شكل أعداد، فإنك تعرف شيئاً عنه، ولكن عندما لا نستطيع ان تقدمه على شكل أعداد، فإن معرفتك تكون من نوع ضعيف وغير مرضٍ. فربما تكون قد وصلت إلى بداية المعرفة، ولكنك بالكاد وصلت في افكارك إلى مرحلة « العلم » بالموضوع. »

ومن ناحية أخرى، فقد يشعر البعض ان التفسيرات منحازة كثيراً نحو النوع الكيفي، وهم يودون إدخال المعادلات الميكانيكية الكمية المعقدة. ويرد على هؤلاء بأن استعمال هذه المعادلات لا يعني بالضرورة فهم واستيعاب الطبيعة الفيزيائية للنظام. وكما يقول أحد المشهورين في الجمع بين النظرية والممارسة.

[R. Hoffman, Acc. Chem. Res., 4, 1 (1971)]

« من ناحية المبدأ، يستطيع الفرد ان يقوم بحساب كل جزئ... ولكن وحتى لو كانت النتائج متفقة تماماً مع التجربة، فإن ما نتوصل اليه من قدرة على الاستنتاج لا يعني أننا توصلنا بالضرورة الى الفهم الحقيقي. فالفهم الحقيقي يعني معرفة لجميع العوامل الفيزيائية ومختلف الميكانيكيات الفيزيائية التي تتألف منها الملاحظة القيمة. نرجو لك الاستمتاع بقراءة هذا الكتاب بمقدار استمتاع المؤلف في كتابته.

الفصل الأول

استطلاع تمهيدي
للكيمياء
غير العضوية

Introductory Survey
of Inorganic
Chemistry

ما هي الكيمياء غير العضوية؟ WHAT IS INORGANIC CHEMISTRY?

من المعتاد أن تبدأ كتب الكيمياء بأسئلة من هذا النوع، وهي اسئلة لا تمكن في العادة اجابتها بتعاريف سهلة وقصيرة «خسه وعشرون كلمة أو أقل». ولكن اذا تحتم إعطاء تعريف للكيمياء غير العضوية، فانه بالامكان المغامرة بالتعريف المنطقي التالي: الكيمياء غير العضوية هي أي طور في الكيمياء يثير اهتمام الكيميائي غير العضوي. ومع ان في ذلك اضافة قليلة لاستيعاب شخص ما للكيمياء غير العضوية، فان هذا التعريف يعني أن الموضوع واسع ومتداخل مع فروع الكيمياء الاخرى، كما يعني أن الكيميائي غير العضوي يُتميز ويعرف بسهولة أكثر من موضوع «الكيمياء غير العضوية» نفسه.

وهذا الفصل التمهيدي، محاولة لشرح الكيمياء غير العضوية في ضوء المبادئ والمركبات التي يبحثها الكيميائي غير العضوي. ويزيد عمر بعض هذه المبادئ، مثل التشابه الدوري في الخواص الكيميائية، عن مئة عام، ومع ذلك فلا يزال من موضوعات الكيمياء غير العضوية «المتداولة». لكن بعض الموضوعات الاخرى، مثل الكيمياء غير العضوية الحيوية، ظهرت فقط قبل عدد قليل من السنوات. ومعظم المركبات التي نتعرض لها هنا تم تحضيرها ودراستها بشكل مرضٍ خلال العشر سنوات السابقة فقط. وكمحاوله للاختصار، فان عدداً محدداً من المركبات يمكن تقديمها هنا، ومن المؤكد انه لو طُلب من كيميائي غير عضوي آخر أن يختار دزينة من المركبات، فان معظمها (او كلها) قد تكون مختلفة عما تم تقديمه هنا. وهذا صورة مما نعينه باتساع موضوعات الكيمياء غير العضوية والحرية في وجهات النظر تجاه تعريفه. ولكن عند التدقيق، فان معظم الكيميائيين غير العضويين قد يجدون من بين المجموعة المختارة هنا مركباً على الاقل له اهمية لمجال البحث الخاص بكل منهم.

واحد الاغراض التي يهدف اليها مساق كيمياء غير عضوية ذو مستوى بسيط هو «الضبط الدقيق» لفهم الطالب للمبادئ الكيميائية الاساسية التي تعلمها في مساقات سابقة. ولسوء الحظ فاننا اذا أخذنا طبيعة العملية التعليمية بعين الاعتبار فإن من المستحيل تعلم كل شيء بشكل مباشر.

وهذه في الحقيقة نعمة غير ظاهرة اذ انها تعني أن الشخص يصرف حياته كلها وهو يتعلم، ولا يمكنني التفكير بشيء أكثر مللاً من وجود خالٍ من التغيرات والمفاجآت

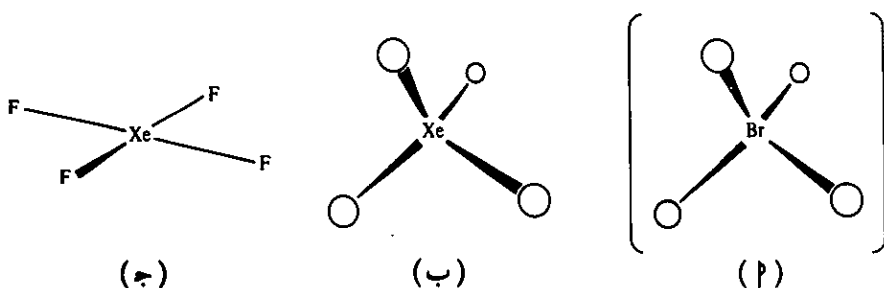
الجديدة. ولكن ذلك يخلق مشكلات للطالب، فهو يجعله بحاجة متواصلة لتعديل آرائه، وأحياناً لتغيير ما تعلمه سابقاً.

ولنأخذ على سبيل المثال جدول الترتيب الدوري. إن هذا الجدول الذي وضعه مندليف (Mendeleev) بشكله الحالي تقريباً عام ١٨٦٩، يحتوي على كمية هائلة من المعلومات في حجم صغير جداً وهو يعتبر من أكثر الأدوات فائدة للكيميائي، خاصة الكيميائي غير العضوي، في تنظيم معرفته.

وعليه فقد تم تقديمه في مساقات طلبة المدارس الثانوية ومساقات السنة الأولى الجامعية. ولكن لا يمكن في مثل هذه المساقات تعلم كل شيء حول العناصر المائة والسته المعروفة، التي تكون هذا الجدول، فمن خلال محاولات التبسيط والتعميم، تتسرب بعض أنصاف الحقائق، وبعض الأخطاء غير المتعمدة. وهنا يأتي دور العملية التعليمية في التنقية المستمرة للراء وتصحيح المبادئ الخاطئة والمنحازة، وفي زيادة الادراك للاختلافات البسيطة. فعلى سبيل المثال، قد نسأل أيها أكثر سالبية (Electronegativity)، السيليكون أم الرصاص؟ أو أيها أكبر ألفة الكترونية (Electron Affinity) الأوكسجين أم الكبريت؟ إذا اخترت السيليكون فانك ستشير جدلاً كبيراً بين الكيميائيين غير العضويين؟ ولكن إذا اخترت الاوكسجين، فلا شك بانك مخطيء لأن القياسات التجريبية تشير بوضوح الى ان اللفة الالكترونية للكبريت اكبر منها للاوكسجين. فما سبب ما يبدو من تناقض حول مبادئ واضحة في مثل هذا المساق التمهيدي؟ ان تصميم العالم الطبيعي ليست بالسهولة التي يرغب فيها البعض، لكن عدم سهولته لا تجعل منه نظاماً أقل منطقية او أقل جاذبية، وانما تعني أنه يجب علينا العمل بجهد أكبر لكشف طبيعته والحصول من ذلك على مكافأة أكبر.

ولنبداً بمناقشة لأحد المركبات الكيميائية البسيطة، وهو أيون فوق البرومات، BrO_4^- الشكل (١-١ أ). فمع أن كلاً من فوق الكلورات وفوق البوديدات معروف منذ زمن طويل إلا ان فوق البرومات عز على التحضير حتى وقت قريب^(١). وليس BrO_4^- هو المركب الوحيد الذي تأخر تحضيره، فهناك بعض المركبات الأخرى المحتوية على عناصر من الدورة الطويلة الأولى في جدول الترتيب الدوري في حالات تأكسد عالية وهذه المركبات اما غير معروفة او غير ثابتة، بالرغم من وجود ما يقابلها

سواء كانت مركبات اخف او اثقل. فمثلاً PCl_3 و SbCl_3 معروفان، في حين أن AsCl_3 غير معروف، كما أن SeO_3 أقل ثباتاً بكثير من كل من SO_3 أو TeO_3 . فطاقة الروابط Se-X اقل مما يتوقع من اعتبار قيم طاقات S-X و Te-X ^(٢). وعليه فقد استغرب كثير من الكيميائيين تحضير فوق البرومات لأن التوقعات كانت تشير الى عدم ثباته إذا قورن مع مركبات مشابهة. ومن الاهمية بمكان أن نلاحظ أنه مع عدم تأكيد الكيميائيين من امكانية وجود فوق البرومات أو من ثباته إذا وجد، إلا أنه لم يكن لديهم أي شك حول البناء الأكثر ثباتاً له، وهو الشكل الرباعي (Tetrahedron)



الشكل (١-١) بناءات بعض المركبات المحضرة حديثاً (أ) أيون فوق البرومات، BrO_4^- ؛ (ب) رباعي اوكسيد الزنون، XeO_4 ؛ (ج) رباعي فلوريد الزنون، XeF_4 .

ورباعي اوكسيد الزنون (الشكل ١-١ ب) مركب ثانٍ مهم، وهو يشبه أيون فوق البرومات من بعض الجوانب. وهو أولاً متعادل الكترونياً مع الكيان الثابت المعروف جيداً، أيون فوق اليوديدات، IO_4^- . فمع أن أول مركب ثابت تم فصله لغاز خامل لم يكتشف حتى ١٩٦٢^(٣)، إلا ان جميع المركبات التي عرفت، معادلة الكترونياً لمركبات بين الهالوجينات (Interhalogens)، او لمركبات تحتوي على هاليد واوكسجين، وكانت معروفة من قبل. ولا يعني هذا أن كيمياء الغازات الخاملة ماثلة لكيمياء الهالوجينات (فهي بالتأكيد غير ماثلة) وانما يعني ان الترابط في مركبات الغازات الخاملة ليس أمراً فريداً فالمشكلات نفسها كانت موجودة في مركبات عرفت قبل عام ١٩٦٢ بكثير ولكن تم التغلب عليها بسهولة. فنحن نرى مثلاً أن XeF_4 (الشكل ١-١ ج) معادل الكترونياً، ومشابه في البناء، لأيون رباعي فلوريد

See W. E. Dasent, "Nonexistent Compounds," Dekker, New York, 1965. (٢)

N. Barlett, *Proc. Chem. Soc. (London)*, 218 (1962). (٣)

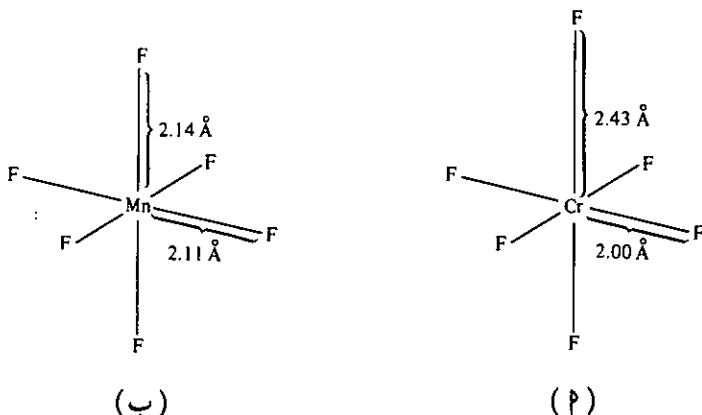
اليوديدات، IF_4^- . أما العلاقة الثانية التي تربط بين مركبات الغازات الحاملة، وبين أيون فوق البرومات، فهو استعمال مركبات الغازات الحاملة كعوامل مؤكسدة مناسبة للحصول على مركبات صعبة التحضير. فلدى استعمال فوريدات الزنون كمعامل مؤكسدة او عوامل فلورة فان الناتج الثانوي الوحيد هو غاز الزنون المتطاير، مما يسهل بشكل كبير عملية تنقية الناتج. وكمثال على ذلك، فإن ايون فوق البرومات يحضر بسهولة نسبياً، باستعمال XeF_2 . وهكذا فإن اكتشافاً في أحد مجالات الكيمياء، يساعد بشكل كبير على تقدم مجال آخر.

وليس بالامكان المغالاة في إبراز تأثير اكتشاف مركبات الغازات الحاملة على الفكر الكيميائي. ولم يكن معظم من سيستمولون هذا الكتاب، قد بدأوا خطواتهم الاولى في القراءة، في الوقت الذي قام فيه نيل بارتليت (Niel Bartlet)، باصدار نشراته حول هذه المركبات عام ١٩٦٢. ولذلك فربما كانوا عاجزين عن ادراك ما احاط بموضوع الغازات الحاملة من سحر وغموض. فقد كان ما افترض من نبل هذه الغازات مقدساً، ومدعماً بالتجارب الكيميائية، والنظريات والتقاليد. واذا اعدنا النظر الى الخلف، نرى أنه كان للتقاليد الكيميائية أحياناً تأثير اكبر من التجارب والنظريات الجيدة.

وقد عرفت بعض المركبات والانظمة وفهمت منذ زمن بعيد، ولكن تم التوصل حديثاً إلى فهمها بشكل أفضل بكثير. وعلى سبيل المثال فقد قدم النموذج الأيوني المبسط للبلورات خدمة جيدة، ومع ذلك فهناك متسع للتحسين. ولنأخذ (الشكل ٢-١ أ) الذي يوضح جزءاً من البناء البلوري لفلوريد الكروم (II)، CrF_2 ، والشكل (٢-١ ب) وهو جزء من البناء البلوري لفلوريد المنغنيز (II)، MnF_2 . يختلف الكروم عن المنغنيز بروتون نووي واحد (مع اهمال النيوترونات) والكترون واحد في الفلك $3d$. وكما هو متوقع فإن للأيونات الثنائية الشحنة لهذه الفلزات نفس الحجم (نصف قطر $= 0.82 - 0.83$ أنجستروم، $82-83$ pm). ومع ذلك نجد أن جميع روابط Mn-F متساوية الاطوال في حدود الاخطاء التجريبية (2.11 و 2.14 ± 0.02 أنجستروم، 211 و 214 ± 20 pm) ولكن هناك رابطتا Cr-F من الروابط الستة (2.43 أنجستروم، 243 pm) تختلف بوضوح عن الروابط الاربعة الباقية (2.00 أنجستروم، 200 pm). ومع ان الفرق بين Mn^{+2} و Cr^{+2} هو الكترون واحد، إلا ان هذه الالكترون يلعب دوراً هاماً في التركيب الكيميائي لهذه الأيونات. فعندما يكون Mn^{+2} سداسي التشارك يكون دائماً ثنائي السطوح تماماً (Octahedron) ولكن

عندما يكون Cr^{+2} سداسي التشارك فمن المتوقع ان يظهر فيه تشوه مشابه لما في الشكل (٢-١ أ).

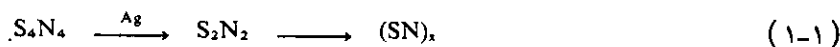
والى جانب هذا النوع من التشوه هناك مشكلات اخرى تم بحثها فقد كان يظن سابقاً أن الحالة الصلبة في الكيمياء غير العضوية هي من الموضوعات غير السهلة، ولكن وجود الترابط التساهمي (Covalent bonding) والنطاقات شبه الفلزية (Metal-like bands) وغيرها أسهم في فهم أفضل للحالة الصلبة وساعد في تفسير ظواهر طبيعية بدءاً من اشباه الموصلات وانتهاءً بالتآكل.



الشكل (٢-١) اجزاء من البنى البلورية لفلوريدات فلزية: (أ) CrF_2 (ب) MnF_2 .

الموضح فقط جزء من البناء البلوري التشابكي اللانهائي. يرتبط كل أيون من ايونات الفلور مع ذرتين اخريين من الفلز.

ومن الاكتشافات غير المتوقعة ذات الاهمية البالغة في هذا المجال العام نيتريد الكبريت البوليمري، $(SN)_x$ فقد عرفت هذه المادة منذ زمن بعيد، كما أن تحضيرها يتم بسهولة من مواد متوافرة:

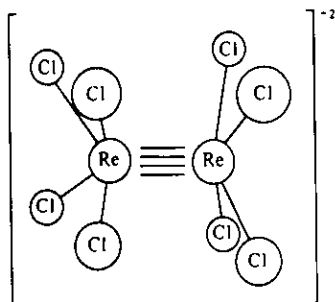


ونظراً لتكوين المركب من مواد غير فلزية، فاننا نتوقع أن يشبه المبلمر الناتج مبلمر بولي ايثلين، $(CH_2)_x$ ، وغيره من انواع البلاستيك. ونجد بالفعل أنه يشبهه من بعض الجوانب، ولكنه يختلف عنه في بعض خواصه الفريدة. فهو، مثلاً، فلزي المظهر، ويشبه الزئبق تقريباً في توصيله للكهرباء! وبالإضافة الى ذلك، فانه

يصبح شبه موصل لدى تبريده، قريباً من الصفر المطلق. ومن الجدير بالملاحظة أن مثل هذه الخواص، تظهر فقط للمادة النقية جداً، التي يجب أن تحضر من مواد أولية نقية للغاية، وهذا يتطلب أسلوباً تقنياً دقيقاً جداً^(٤).

ومن المجالات التي نشط العمل فيها حديثاً تحسين نظريات الترابط لتشمل النمو السريع للمركبات المتنوعة. فالتفاعل بين النظرية والتركيب يؤدي الى نتائج مثل: (١) تحضير مركب جديد (٢) عدم انسجام المركب الجديد مع نظريات الترابط المعروفة (٣) توسيع النظرية للتعامل مع المركب الجديد (٤) النظرية الموسعة تقترح أفكاراً جديدة للتحضير والتمييز.

وكمثال على توسع نظريات الترابط، نأخذ $[\text{Re}_2\text{Cl}_8]^{-2}$. فقد استعملت الروابط الأحادية والثنائية والثلاثية منذ زمن لتفسير خواص المركبات العضوية وغير العضوية. لكن بعض سمات $[\text{Re}_2\text{Cl}_8]^{-2}$ ، مثل الدايامغناطيسية (Diamagnetism) واحتواؤه على رابطة غير اعتيادية في قصرها وقوتها جعل قبول فكرة الرابطة الرباعية في هذا المركب حتمية (الشكل ٣-١). ويعتبر هذا الأيون احد الامثلة في مجال واسع للكيمياء التي تبحث في الروابط بين فلزين.



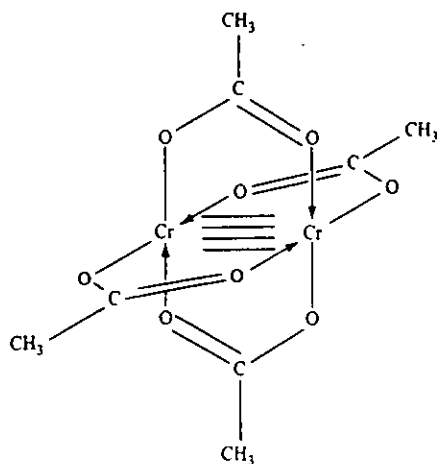
الشكل (٣-١) بناء أيون ثنائي كلوريد

ثنائي الرينيوم (III).

ولم تتم جميع الاكتشافات الجديدة على مركبات حُضرت حديثاً او باجهزة ثمينه. وكمثال لذلك، أسيتات الكروم (II)، اذ أن تحضير هذا المركب أدرج لسنوات عديدة في مساقات الكيمياء غير العضوية العملية كفحص للمهارة والصبر. لكن التحضير هذا سهل ومباشر، ويشمل اختزال Cr^{+3} بملمغم القصدير، ولدى اضافة فائض من أسيتات الأمونيوم، ترسب البلورات الآجورية اللون الجميلة. لكن اذا لم يتم غسل المركب بدقة. بمذيبات مثل ايثانول وايشيل ايثر لازالة جميع اثار الرطوبة، فان

(٤) C. M. Mikulski, P. J. Russo, M. S. Saran, A. G. MacDiarmid, A. F. Garito and A. J. Heeger, *J. Am. Chem. Soc.*, 97, 6358 (1975).

المركب يتأكسد ذاتياً الى مركب كروم (III). وانه لمنظر آخاذ، وان كان محبباً، ان تراقب بلوراتك الآجورية الجميلة تتحول الى مسحوق أخضر رمادي. لكن ما علاقة ذلك بالمركبات الاخرى التي تبحث في هذا الفصل؟ لقد وجد حديثاً أن $Cr_2(OOCCH_3)_4$ يحتوي على رابطة رباعية وأنه اول مركب من سلسلة مركبات الكروم التي تحتوي على رابطة رباعية، كما ان بعضها يحتوي على روابط فائقة (Super bonds)^(٥).



الشكل (٥-١) بناء أسيتات الكروم (II)؛

ويظهر في الشكل (٥-١) مركبان معقدان لفلزيين من نوع المركبات الشطيرية (Sandwich). وقد اكتشف جزئي الحديدوسين، $Fe(C_5H_5)_2$ (الشكل: ٥-١ أ) في عام ١٩٥١^(٦) وكان أول مثال للمركبات المعروفة بالفلزوسينات (Metallocenes) او المركبات الشطيرية. وقد تم تحضير سلسلة مختلفة من المركبات الشطيرية المثيرة، حيث تم في هذا النوع استبدال قفص الكاربورين بحلقة البنتادايين (C_5H_5) (الشكل « ٥-١ ب »). وما هو موضح في الشكل (٥-١ ج) يعتبر مثلاً على هذا النوع من المركبات.

وهذا الأيون الذي اكتشفه هاوثورن (Hawthorn)^(٧) يشبه جزئي الحديدوسين، من حيث ان الافلاك المستعملة من قبل الأيون القفصي $B_9C_2H_{11}^{-2}$ مشابهة تماماً للافلاك في حلقة البنتادايين. ويمثل الشكل (٥-١ ج) بناءً يجمع بين الكيمياء التناسقية والكيمياء غير الفلزية، اضافة الى أن جزيئات هيدريدات البورون وأيوناتها مثل

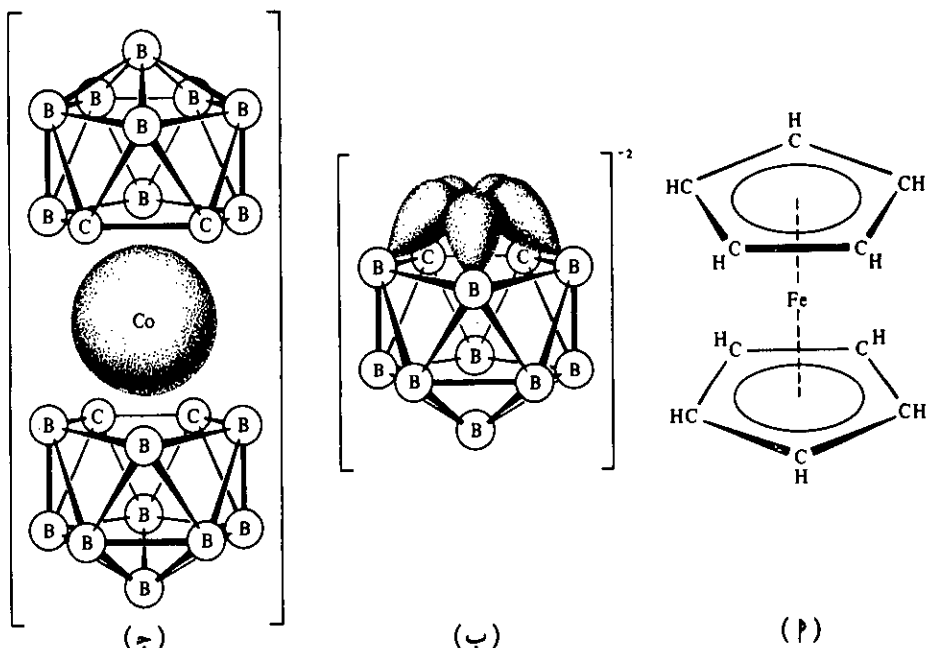
(٥) F. A. Cotton, B. G. DeBoer, M. D. La Prade, J. R. Pipal, and D. A. Veko, *J. Am. Chem. Soc.*, **92**, 2926 (1970); F. A. Cotton, *Chem. Soc. Rev.*, **4**, 27 (1975).

(٦) T. J. Kealy and P. L. Pauson, *Nature (London)*, **168**, 1039 (1951).

(٧) M. F. Hawthorne and T. D. Andrews, *Chem. Commun.*, 443 (1965).

$B_9C_2H_{11}^{-2}$ ذات أهمية كبرى في حد ذاتها. وفي هذه المركبات يكون لذرات البورون غالباً أعداد تناسقية (coordination number) 5 أو 6 (أي أنها مربوطة مع خمس أو ست ذرات مجاورة) مع أنها تحتوي على ثلاثة إلكترونات في الغلاف الخارجي، تكفي لتكوين ثلاث روابط «عادية» فقط. ونحن هنا نواجه مشكلة تبدو مختلفة تماماً عن تلك المشكلة التي ظهرت في مركبات الغازات النبيلة. ففي المركبات الأخيرة يبدو أن لدينا أكثر مما يلزم من الإلكترونات لأن ذرات الغازات النبيلة لديها مسبقاً ثمانية إلكترونات. ولكن في حالة هيدريدات البورون فإن ما لدينا من الإلكترونات، ثلاثة إلكترونات فقط لكل ذرة بورون، لا يكفي لتكوين أربع، أو خمس، أو ست روابط. ولكن من المستغرب أن يستخدم نفس النوع من خطط الترابط لتفسير النوعين السابقين من الترابط على اختلافهما.

وحيث أننا نناقش موضوع الترابط والأشكال غير الاعتيادية، فإنه تجدر بنا مناقشة الشكل (٦-١). ويعتبر بناء هذا الجزيء «عادياً» تماماً لمركب كربونيلي متعدد

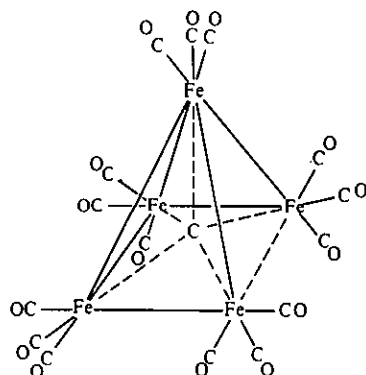


الشكل (٦-١ أ) بناء المركب الشطيري، حديدوسين $Fe(C_5H_5)_2$ ، (ب) أيون كاربورين $B_9C_2H_{11}^{-2}$ ، ممثلاً الاتجاه المقترض للأفلاك المستخدمة.

(ج) البناء المقترح لأيون $Co(B_9C_2H_{11})_2$ ، حذفت ذرات الهيدروجين للتوضيح [أخذ

الشكلان (ب) و (ج) من: R.G. Adler and M.F. Hawthorne, J. Chem. Soc. 92, 174 (1974)]

الذرات لولا أن ذرة الكربون الواقعة في مركز قاعدة الهرم الرباعي لذرات الحديد خماسية التشارك وعليه فهي خماسية التكافؤ. ومع أن الكيميائيين العضويين التقليديين كانوا يتحكمون مسرورين من بناءات فيها كربون خاسي التكافؤ تظهر في اوراق امتحانات الكيميائيين المبتدئين، فإن كتب الكيمياء العضوية الحديثة غالباً ما تحتوي على كل من الكربون الخماسي التكافؤ (مثل أيون CH_5^+) والثلاثي التكافؤ (مثل أيون الكربونيوم). وعليه فإن طبيعة الكربون الخماسي التكافؤ في هذا المعقد ليست فريدة.



الشكل (٦-١) بناء كربيد الحديد الكربونيلي $\text{Fe}_5(\text{CO})_{15}\text{C}$.

ولا تحتوي معظم المركبات الفلزية العنقودية على ذرات كربون مثل تلك الموجودة في الشكل (٦-١). وبالرغم من ذلك، فإن هذه المركبات تكون سلسلة مدهشة من المركبات المتنوعة هندسياً لمتعددات الوجوه من جميع الاشكال والاحجام، كما انها تمثل تحدياً لنظرية الترابط عند الكيميائي غير العضوي. وفي الحقيقة يمكن اعتبار المركبات $[\text{Rh}_{13}(\text{CO})_{24}\text{H}_{5-n}]^{-n}$ (حيث $n = 2, 3$ ، انظر فصل ١٣، الجزء الثاني). قطعاً غاية في الصغر من البلورة التشابكية لفلز الروديوم حيث ان سطحها مرتبط مع جزيئات اول اكسيد الكربون^(٨).

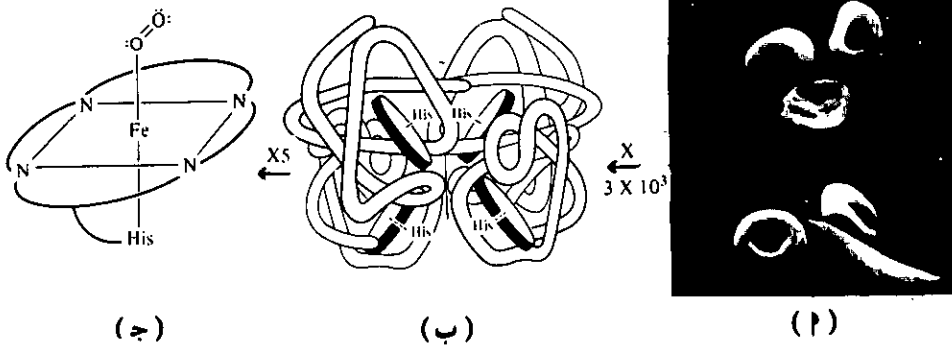
وقد نتساءل ان كان سبب الاهتمام بمركبات الروديوم هو انها مركبات غريبة او انه راجع الى الاستطلاع المخبري فقط؟ ليس ذلك ابداً! بدأ احد مصانع تكساس يستعمل مركب روديوم عضوي كغاز ينتج اكثر من

V. G. Albano, A. Ceriotti, P. Chini, G. Ciani, S. Martinengo, and W. M. Anker, *Chem. Commun.*, 859 (1975).

١٠٠,٠٠٠ طن سنوياً من حامض استيك من ميثانول واول اكسيد الكربون (انظر فصل ١٣، الجزء الثاني).

وما طريقة هابر (Haber) لتحضير الامونيا من النيتروجين والهيدروجين الا واحدة من طرق الاصطناع غير العضوي، وهي ذات أهمية صناعية وهي تحتاج الى حفّاز. لكن بالرغم من احسن حفّاز صنعه الانسان، فان العملية تحتاج الى حرارة وضغط عاليين جداً. لكننا نعرف ان وجود حفّازات افضل هو امكانية قائمة لأننا نستطيع ان نرى نبتة البرسيم تثبت نيتروجين الجو على درجة الحرارة والضغط الجوي العاديين. ويتجه كثير من الابحاث الجارية نحو الكشف عن العمليات التي تقع في مجال الاتصال بين الكيمياء الحيوية والكيمياء غير العضوية (انظر فصل ١٨، الجزء الثاني).

وآخر مركب نبخته هنا هو الهيموجلوبين، الذي يبدو انه يوسع حدود الكيمياء غير العضوية. ورغم ذلك فاننا جميعاً نعرف ان الهيموجلوبين (الشكل ٧-١) يحتوي على الحديد (كل جزيء هيموجلوبين يحتوي على اربع ذرات حديد)، وان كيمياء الحديد هي بالتأكيد موضوع مهم للكيميائي غير العضوي. وبالإضافة الى ذلك، فان الهيموجلوبين هو مثال ممتاز لمركب تناسقي مكون من فلز ومتصلات (Ligands)، اذ ترتبط كل ذرة حديد مع اربع ذرات نيتروجين في حلقة بورفيرين (porphyrin) ومع ذرة نيتروجين خامسة من الحامض الاميني هستيدين (Histidine) الذي يكون جزءاً من بروتين ضخم. ويمكن جال مركب الهيموجلوبين في مقدرة كل ذرة حديد فيه لربط متصلة اخرى وهي جزيء الاوكسجين، وهذه عملية ضرورية للبقاء على الحياة



الشكل (٧-١) مقياس نسبي لـ (أ) خلايا الدم الحمراء، الوحدة الحيوية لنقل الاوكسجين؛ (ب) جزيء الهيموجلوبين، الوحدة الكيميائية الحيوية لنقل الاوكسجين (ج) مجموعة الهيم، الوحدة غير العضوية لنقل الاوكسجين.

في الحيوانات العليا. ومع اننا نعرف نتائج هذه العملية، إلا انها تحتاج الى تعمق كبير لفهمها كاملة. فمثلاً نحن نعلم ان الدم يصبح احمر ناصعاً لدى ارتباطه بالاكسجين. لكن لماذا؟

ولكن الحقيقة الاكثر جوهرية والاكثر اهمية هي ان لجزيء الهيموجلوبين شهية كبيرة لأوكسجين الرئتين، حيث يوجد بكثرة، ولكنه لا يلبث ان يفقده بسهولة مماثلة في الانسجة، حيث الحاجة اليه للتخطيم الحيوي للغذاء ولانتاج الطاقة. ولو وكلت اليك مهمة تصميم مثل هذا الجزيء المتقلب (والذي يشبه الحرياء) فمن اين تبدأ؟ كيف يستطيع هذا الجزيء من خلال بيئته ان يعرف متى يتوجب عليه ان يأخذ او يعطي جزيئات الاوكسجين.

يتضمن اسم هذا الكتاب البناء والفاعلية كجانبين مهمين في الكيمياء غير العضوية (في الحقيقة، في الكيمياء بشكل عام). وكما قال احدهم ان جميع العلوم الطبيعية تشتمل على مثل هذه الازدواجية. ففي الفيزياء مثلاً نتحدث عن الاستاتيكا والديناميكا التي تقابل الثبات والتغير في حياتنا اليومية. ما هي صفات الذرات والجزيئات ذات الاهمية في تحديد بناء وفاعلية الجزيئات التي وصفت في هذا الفصل؟ من الواضح ان بناء كل ذرة من الذرات سوف يحدد مقدرتها التكافؤية، وهذه بالتالي تحدد بناءات الجزيئات في البلورات. ومن ثم فان البناءات الساكنة سوف تكون عاملاً مهماً في الفاعلية المتوقعة لتكوين مركبات جديدة.

وكما نجد انفسنا بحاجة للقدرة على التعامل مع محددات البناء في الكيمياء، الذرات والجزيئات، لكي نناقش الفاعلية، فاننا نحتاج ايضاً لتقدير الدور الذي تلعبه الطاقة. ولا ننسى ان كل جزيء «ساكن» ينتج في الاساس عن تفاعل ما. وهذا يشير الى اهمية الطاقة وعلاقتها بالعوامل البنائية التي تقرر أن تفاعلاً ما يحدث أو لا يحدث، أو أن مركبات ما ثابتة او لا يمكن ان توجد؛ اي انها العوامل التي تجعل علم الكيمياء على ماهو عليه. وليس من الممكن في هذا العرض القصير لبعض الانظمة تغطية جميع مجالات الكيمياء غير العضوية كما ان كثيراً من الاعمال لم يتم حتى الآن تمثيلها ببناءات. وقد استعمل الكيميائيون غير العضويين طرقاً مثل سرعة التفاعلات والديناميكا الحرارية (Thermodynamics) وغيرها واستخدموا ايضاً اطياف الـ IR، UV، NQR، NMR كأدوات لتحديد خواص مهمة اخرى او لتوضيح بناءات المركبات. ومن المستحيل في

مثل هذه الدراسة القصيرة تفسير الاسباب للسلوك المهم للذرات في تلك الجزئيات والأيونات، اذ تحتاج تغطية ذلك الى اكثر من فصل واحد؛ وفي الحقيقة، فقد نحتاج الى عدد كبير من الكتب لتفسير جميع المعالم المهمة في الكيمياء غير العضوية. وبالرغم من ذلك، فان الفصول القادمة في هذا الكتاب تحاول تزويد القاريء بالمعلومات الاساسية الكافية حول بناءات وفاعلية الانظمة غير العضوية، وهذه بالتالي تزوده بفهم الجزئيات والأيونات التي تم تقديمها في هذا الفصل بالاضافة الى اشياء اخرى كثيرة.

تركيب الذرة

The Structure of the Atom

مع نهاية القرن السابق وجد علم الكيمياء نفسه في وضع يستطيع فيه ربط كمية كبيرة من المعلومات مع بعضها بعضاً باستخدام قوانين الغاز ومفاهيم التكافؤ وغيرها من العلاقات التجريبية. وتقدمت الكيمياء غير العضوية، لعدد من العقود، ضمن اطار جدول الترتيب الدوري، ومع ذلك لم تكن هناك معرفة عن التركيب الحقيقي للذرات التي شملت الدراسة، ولا معرفة بأساس طريقة الترتيب. وبقي الأمر كذلك، حتى عام ١٩١١، عندما اقترح رذرفورد (Rutherford) نتيجة لتجارب تمت في مختبره بمساعدة جيجر (Geiger) ومساعدة الشاب مارسدين (Marsden) نموذج الذرة النووية، وافترض بأن جميع كتلتها تقريباً تتركز في حجم صغير نسبياً. وفي الوقت نفسه كانت الفيزياء في حالة ثوران واصبحت الميكانيكا التقليدية، (ميكانيكا نيوتن) التي استخدمت جيداً في وصف حركة الكواكب وكرات البلياردو، محاصرة بمشاكل على المستوى المجهرى غير قابلة للحل. ومن خلال معالجتهم لهذه المشاكل الفيزيائية وضع بعض العلماء مثل بلانك (Planck) وآينشتاين (Einstein) وبور (Bohr) الطريق لفهم كامل (بشكل مبثني على الاقل) لتركيب الذرة، والترابط الكيميائي. ومع أن عملهم كان أساسياً لتقدم نظريات التركيب الذري والجزيئي، إلا أنه الآن ذو أهمية تاريخية فقط. اما اكتشاف الفعل المتبادل بين الطاقة والمادة فلا يزال ذا أهمية مستمرة. ولا بد أن نشير إلى ان تقديم الكيمياء غير العضوية الحديثة مبني على التقدم المستمر في استخدام الطرق الطيفية.

Spectroscopy

المطيافية

إذا هُيجت ذرات الهيدروجين فانها تشع ضوءاً بذبذبات محددة (الجدول (١-٢)). وسميت خطوط الطيف هذه باسماء العلماء الذين اكتشفوها: ليمان (Lyman) - فوق البنفسجي، بالمر (Balmer) - المرئي، باشن (Paschen) وبراكيت (Brachett) - وبفوند (Pfund) - تحت الاحمر. وقد وضع بالمر في عام ١٨٨٥ معادلة تعطي ذبذبات خطوط الطيف^(١) للسلسلة التي تحمل اسمه بدلالة عدد صحيح متغير. وبين ريديبرج

(١) يمكن التعبير عن ذبذبة الضوء بطرق متعددة ومناسبة للعاملين في الاطيف، ولكن لسوء الحظ، غالباً ما تكون مربكة للطالب. فالتردد ν يتناسب عكسياً مع طول الموجة وتربطها سرعة الضوء (سرعة الضوء $c = 3.0 \times 10^{10}$ متر/ثانية).

$$\nu = c/\lambda$$

وحدة الذبذبة هي دورة في الثانية (cps) أو الهرتز (Hz). ويعطي طول الموجة عادة بالسنتيمتر، أو بالانجستروم (١ انجستروم = 10^{-10} سم) أو بالنانومتر (= مليمكرون = 10^{-9} متر). وحيث انه يمكن اشتقاق الترددات من سرعة الضوء، وهي رقم كبير، فانها تكون صعبة الاستعمال وعليه، فانه غالباً ما يستعمل مكموس الطول الموجي والذي يعبر عنه بالعدد الموجي (Wave number) (σ سم $^{-1}$) أو كيلو كاليزرس (K) (10^3 سم $^{-1}$) وسوء الحظ، =

(Rydberg) بأن معادلة بالمر هي حالة خاصة لمعادلة عامة يمكن استعمالها لجميع الخطوط

في طيف الهيدروجين: $\bar{\nu} = 109,677 \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right)$ حيث $n_2 > n_1$

مثال: اذا كانت $n_2 = 3$ و $n_1 = 2$ فإن:

$$\bar{\nu} = 109,677 \left(\frac{1}{4} - \frac{1}{9} \right) = 15,240 \text{ cm}^{-1}$$

واذا كانت $n_2 = 4$ و $n_1 = 2$ فإن:

$$\bar{\nu} = 109,677 \left(\frac{1}{4} - \frac{1}{16} \right) = 20,570 \text{ cm}^{-1}$$

وعلى أساس ذلك نلاحظ أن سلسلة ليمان تتألف من ذبذبات ناتجة عن $n_1 = 1$ و $n_2 = 2, 3, 4, \dots$ وبالمثل فإن $n_1 = 2$ لسلسلة بالمر، و $n_1 = 3$ لسلسلة باشن، و $n_1 = 4$ لسلسلة براكت و $n_1 = 5$ لسلسلة بفوند. والذبذبات

الجدول (١ - ٢) طيف الهيدروجين

السلسلة	n_1	n_2	الذبذبة سم ^{-١}	طول الموجية (نانومتر)
ليمان	1	6	106,600	93.8
	1	5	105,300	95.0
	1	4	102,800	97.3
	1	3	97,480	102.6
	1	2	82,260	121.6
بالمر	2	7	25,190	397.0
	2	6	24,380	410.2
	2	5	23,040	434.0
	2	4	20,570	486.1
	2	3	15,240	656.3
باشن	3	8	10,470	954.6
	3	7	9,950	1,005.0
	3	6	9,142	1,093.8
	3	5	7,801	1,281.8
	3	4	5,333	1,875.1
براكت	4	6	3,800	2,630
	4	5	2,470	4,050
بفوند	5	6	1,350	7.400

= لا يوجد اتفاق عالمي على استعمال وحدات معينة، فمثلاً تدون الاطيف المرئية وفوق البنفسجية عادة بوحدات طول الموجة، ولكن الاطيف تحت الحمراء تدون عادة بوحدات العدد الموجي.

التي حسبت في المثال السابق هي أمثلة من سلسلة بالمر، وتمت مشاهدتها في خطوط فرنهوفر (Fraunhofer) في الطيف المرئي للشمس. وهذه الخطوط هي نتيجة وجود ذرات في الغلاف الخارجي البارد للشمس تمتص فوتونات (photons) مُنظرة لتلك الانتقالات الالكترونية. وقد جاء اكتشاف الهيليوم بالصدفة لدى ملاحظة خيط انبعاث خاص في طيف الشمس.^(٢)

THE WAVE EQUATION

المعادلة الموجية

حاول بور في عام ١٩١٣، معتمداً على الملاحظات الطيفية لأسلافه، تبرير تصرفات الذرات باستخدام النموذج الحركي البسيط. ومع أن هذا النموذج كان ناجحاً في استنباط طيف ذرة الهيدروجين في غياب مجال مغناطيسي، إلا أنه كان مصدراً للمشاكل في حالات أخرى. ولكن إذا تم فحص طيف ذرة الهيدروجين في مجال مغناطيسي، فإننا نلاحظ طيفاً أكثر تعقيداً وهذا ما يعرف بظاهرة زيمان (Zeeman Effect)، وقد قام سمرفيلد (Sommerfeld) بتحويل «نموذج بور» ليتغلب على هذه الظاهرة. لكن تطبيق هذا النموذج على ذرات كبيرة، متعددة الالكترونات، يستدعي اجراء تحويلات إضافية، مما يجعله معقداً الى حد استحالة استعماله.

وخلال هذه الفترة، اقترح لويس دي بروجلي (Louis de Broglie) الطبيعة المزدوجة للإلكترون (جسيم / موجة). وأثبتت هذه الظاهرة عملياً عن طريق حيود الالكترونات عند اصطدامها بالبلورات. وبالإضافة الى ذلك، فإن مبدأ عدم اليقين لهيزنبرج (Heisenberg) ينص على أنه حتى ولو كان الالكترون على شكل جسيم، فليس بالامكان وصفه بشكل دقيق كما يوحي بذلك نموذج بور. وبعد هذه الاقتراحات تركز البحث على جوانب الذرة المختلفة؛ فاقترح شرودنجر (Schrodinger) في عام ١٩٢٦ المعادلة الموجية التي تحمل اسمه. وكان الهدف من هذه المعادلة وصف تصرفات الدقائق المكونة للذرات كما توصف الأجسام المرئية بالميكانيكا التقليدية. والمعادلة الموجية في الاتجاهات الثلاثة هي:

$$\frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \Psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \Psi}{\partial z^2} + \frac{8\pi^2 m}{h^2} (E - V) \Psi = 0 \quad (١ - ٢)$$

(٢) "Discovery of the Elements," 7th ed., Chemical Education pub. Co., Easton, Pa. 1968.

See M. E. Weeks and H. M. Leicester,

(٣) قدمت الاعمال السابقة لشرودنجر بطريقة مختصرة لاعطاء متسع اكبر للكيمياء غير العضوية. وهناك مناقشات جيدة لتلك الاعمال في معظم كتب الكيمياء الفيزيائية.

حيث Ψ = الدالة الموجية

x, y, z = الإحداثيات الثلاثة

m = الكتلة

E = الطاقة الكلية

V = الطاقة الكامنة

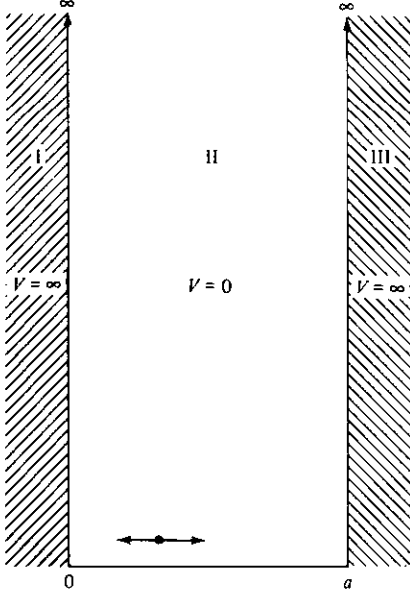
والدالة الموجية Ψ هي الحل للمعادلة الموجية وهي تناظر سعة الموجة في حالة الأمواج الحقيقية، ولذلك فليس لـ Ψ وجود حقيقي في التطبيق الحالي. لكن، وكما هو الحال مع كثافة الموجات الضوئية مثلاً، والتي نحصل عليها عن طريق تربيع السعة، فإن احتمال العثور على الجسم يتناسب مع مربع دالته الموجية.

Particle in a Box

جسيم في صندوق

من ناحية عامة، قد يكون حل المعادلة الموجية لذرة ما صعباً جداً، أو مستحيلاً، ولكن من الممكن تبسيط الحل بمعالجة مشكلة ماثلة، كجسيم في صندوق ذي اتجاه واحد. يشبه الجسم المحصور في صندوق الكترونات محصورة في ذرة ذات ثلاث اتجاهات، وفي الحقيقية، فإن الحالة الأكثر شبيهاً لجسيم في صندوق ذي اتجاه واحد، هي جزيء خطي يحتوي على روابط ثنائية مقترنة فيه الكترون حر الحركة على امتداد الجزيء.

لنأخذ جسماً في صندوق كما هو موضح في الشكل (٢ - ١). وهنا افترض أن



الشكل (٢ - ١) جسيم في صندوق، الحالة ذات اتجاه واحد. الجسم حر الحركة في المنطقة II (من صفر وحتى a) ولكن ليس في المنطقتين I و III.

الطاقة الكامنة في المنطقتين I و III (خارج الصندوق) غير محددة (لا يستطيع الجسم الخروج من الصندوق)، وافترض أيضاً أن الطاقة الكامنة داخل الصندوق مساوية للصفر. فإذا استخدمنا قوانين نيوتن الميكانيكية نجد أن احتمالات العثور على الجسم في أي مكان في الصندوق متساوية، وأن الطاقة الحركية للجسم قد تأخذ أية قيمة. وكما سئى، فإنه خلافاً لذلك، تعطي الميكانيكا الموجبة نتائج مختلفة تماماً.

وباستخدام المعادلة الموجبة في اتجاه واحد، ولدى ادخال القيمة المناسبة للطاقة الكامنة، V نجد أن:

$$\text{I, III; } V = \infty \quad \frac{d^2\Psi}{dx^2} + \frac{8\pi m}{h^2} (E - \infty)\Psi = 0 \quad (2-2)$$

$$\text{II; } V = 0 \quad \frac{d^2\Psi}{dx^2} + \frac{8\pi^2 m}{h^2} (E - 0)\Psi = 0 \quad (3-2)$$

وسوف نضع التحديدات التالية على الدالة الموجية Ψ :

(١) يجب أن تكون Ψ وحيدة القيمة (Single valued) يأتي هذا التحديد لأن احتمال العثور على الجسم سوف يتناسب مع Ψ^2 ، فإذا لم تكن Ψ وحيدة القيمة فسوف يكون هناك احتمال أو أكثر لوجود الجسم في نفس النقطة في الفراغ، وهذا مستحيل.

(٢) يجب أن تكون Ψ محدودة (Finite)، ويجب أن تكون قيمة Ψ^2 محددة أيضاً لأنها تمثل الاحتمالية.

(٣) يجب أن تكون Ψ مستمرة (Continuous). جميع الموجات الحقيقية مستمرة وبالمثل نطبق هذا الشرط على النظام الذي ندرسه.

والقيمة الوحيدة لـ Ψ في المنطقتين I و III والتي تتفق مع المعادلة (٢ - ٢) هي الصفر، لأنه إذا استخدمنا أية قيمة محددة أخرى لـ Ψ ، فإن الجانب الأيسر للمعادلة (٢ - ٢) سوف يكون مساوياً لـ «مالا نهاية»، ولا يكون صفرًا.

وتكمن مشكلة المنطقة II، في إيجاد حل يحقق المعادلة (٣ - ٢) في نفس الوقت الذي تكون فيه قيمة Ψ مساوية للصفر، عندما تكون x مساوية للصفر، أو x مساوية لـ a .

وفي هذه الحالة نفترض حلاً تجريبياً، ونرى إن كان يتفق والشروط الثلاثة السابقة. وعلى سبيل المثال فإن أحد الحلول التجريبية قد يكون:

$$\Psi = A \cos \beta x + B \sin \beta x \quad (2 - 4)$$

فباستخدام هذا الافتراض، نجد أنه بإمكاننا جعل A مساوية للصفر، ومن ثم نحصل على الحل التالي: ^(٤)

$$\Psi = B \sin\left(\frac{n\pi x}{a}\right) \quad (2 - 5)$$

وحيث أن n عدد صحيح، فإن ضم هذا الحل مع المعادلات الأصلية لطاقة الجسيم [معادلة (2 - 2) و (2 - 3)] يعطينا كميات الطاقة المسموح بها للجسيم في الصندوق.

$$\beta^2 = \frac{n^2 \pi^2}{a^2} = \frac{8\pi^2 m E}{h^2} \quad (2 - 6)$$

$$E = \frac{n^2 h^2}{8ma^2} \quad (2 - 7)$$

وفي الحالة الأعم وهي الصندوق ذو الاتجاهات الثلاثة نحصل على الطاقة باستخدام المعادلة:

$$E = \frac{h^2}{8m} \left(\frac{n_x^2}{a^2} + \frac{n_y^2}{b^2} + \frac{n_z^2}{c^2} \right) \quad (2 - 8)$$

وتظهر الحسابات السابقة النقطتين الرئيسيتين التاليتين:

١. خلافاً للتوقعات والحسابات التقليدية لا تكون احتمالية العثور على الجسيم ثابتة وإنما هي دالة لـ x . وبالإضافة الى ذلك، نجد أن احتمال وجود الجسيم في جزء معين من الصندوق تعتمد على طاقة الجسيم (راجع الشكل (2 - 2) و (2 - 3)).

٢. خلافاً آخر للتوقعات التقليدية، نجد أن هناك كميات محددة من الطاقة مسموح بها، وهي تتعلق بالعدد الكمي n (في حالة صندوق ذي اتجاه واحد). وتزداد كمية الطاقة طردياً مع n^2 ، ولا يمكن أن تكون صفراً (لا يمكن أن تكون n مساوية للصفر، وإلا لكانت Ψ أيضاً مساوية للصفر، مما يجعل الحل غير منطقي

(٤) ثم من باب الاختصار حذف الكثير من الحسابات الرياضية الضرورية في طبعة الكتاب هذه. ويمكن إيجاد مثل هذه الحسابات في الطبعة الأولى ونشير بشكل خاص الى مناقشة الجسيم في صندوق لـ

- اذا كانت ψ مساوية للصفر فان احتمال العثور على الجسم تكون مساوية للصفر ($\psi^2 = \text{صفر}$) مما يعني انه غير موجود).

ومن الحقائق المهمة الأخرى، ان كل درجة حرية (degree of freedom) مسموح بها للجسم تحتاج الى عدد كمي (انظر المعادلة (٢ - ٧) و (٢ - ٨). وهكذا نتوقع وجود ثلاثة أعداد كمية تتعلق بموقع الالكترون في الفضاء في حالة الذرة ذات الثلاث اتجاهات.

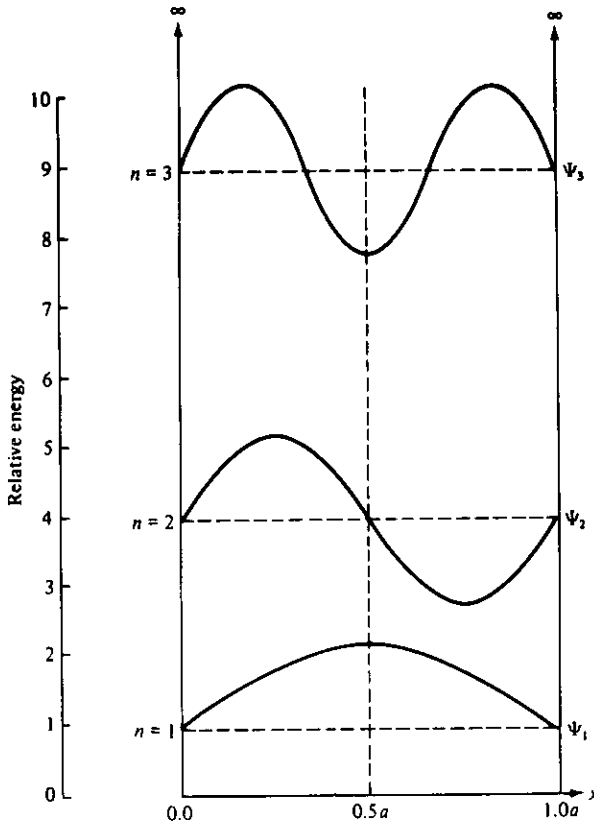
THE HYDROGEN ATOM

ذرة الهيدروجين

سوف لا نتعرض هنا لحل معادلة شرودنجر لذرة الهيدروجين، مع أنه ليس بالصعب جداً، وذلك لأن اهتمامنا ينحصر في النتيجة اكثر من طريقة الحل. ومن الجدير بالذكر أن طريقة الحل مشابهة تقريباً للطريقة التي استعملت سابقاً للجسم في صندوق. ففي حالة ذرة الهيدروجين، يكون الصندوق عبارة عن كرة ذات جدران مائلة بدلاً من جدران طاقة الوضع العمودية. وكما هو الحال في الحل المعطى لجسم في صندوق، فقد وضعت شروط محددة لكي يكون الحل معقولاً، وهذه الشروط هي:

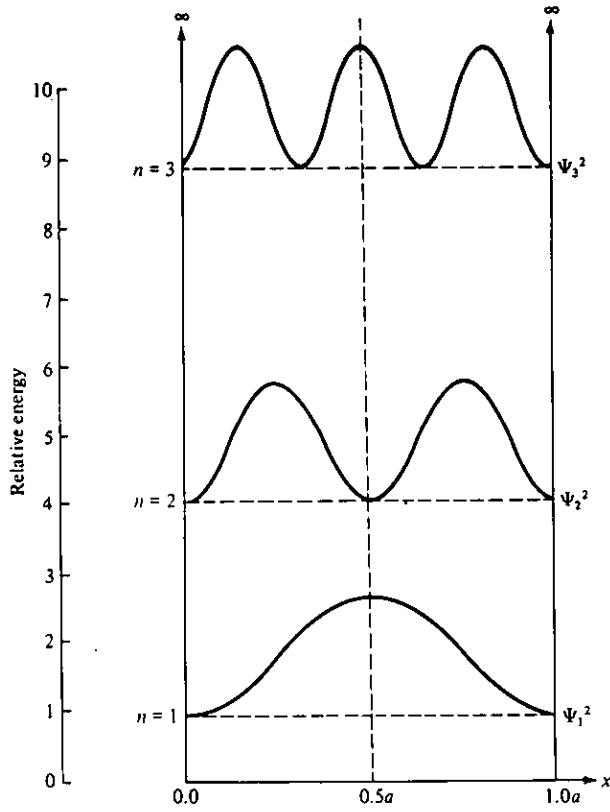
- ١ - يجب أن تكون الدالة الموجية وحيدة القيمة.
- ٢ - يجب أن تكون الدالة الموجية مستمرة.
- ٣ - يجب أن تؤول الدالة الموجية الى الصفر في مالا نهاية، وهذا الشرط ضروري لكي تكون الذرة محددة.
- ٤ - يجب أن يكون مجموع احتمالات وجود الالكترون في جميع أنحاء الفضاء مساوياً واحداً، أي ان الدالة الموجية يجب أن تكون سوية (Normalized).

وقد وجد أن الحل لذرة الهيدروجين يحتوي على ثلاثة أعداد كمية (كما هو متوقع لنظام ذي اتجاهات ثلاثة) وهي n و l و m_l . وسوف نبحث في القيم المسموح بها لهذه الأعداد الكمية فيما بعد. وهناك حل لكل مجموعة مختلفة من قيم



الشكل (٢ - ٢) دالات موجية
للجسيم في صندوق. يلاحظ ان
الطاقة لقيم (n) ، كما تعبر عنها
الخطوط المنقطه لا تعتمد على قيمة
 x . أخذت من:

F. L. Pilar, "Elementary Quantum
Chemistry," McGraw-Hill, New York,
1968.



الشكل (٢ - ٣) دالات الاحتمال

لجسيم في صندوق اخذت من:

F. L. Pilar,

"Elementary Quantum
Chemistry," McGraw-Hill,
New York, 1968.

n و l و m_l يدعى بدالة آيجن (Eigenfunction) وهي تمثل فلكاً في ذرة الهيدروجين.

ولكي نرسم الدوال الموجية كاملة نحتاج الى نظام من أربعة احداثيات، تشمل احداثيات الاتجاهات الفضائية الثلاثة (x و y و z أو r و ϕ و θ) واحداثياً رابعاً للدالة الموجية.

وللتغلب على هذه المشكلة، ولكي نسهل تصور التوزيع الحقيقي للإلكترونات داخل الذرة، جرت العادة على، تجزئة الدالة الموجية، ψ ، الى ثلاثة أجزاء، كل جزء منها عبارة عن دالة لمتغير واحد. ومن المناسب استخدام الاحداثيات القطبية التي توصلنا الى ما يلي:

$$\Psi_{(r,\theta,\phi)} = R_{(r)} \cdot \Theta_{(\theta)} \cdot \Phi_{(\phi)} \quad (٢ - ٩)$$

حيث $R_{(r)}$ تعطي اعتماد الدالة Ψ على المسافة بين الالكترون والنواة، بينما تعطي Θ و Φ الاعتماد الزاوي.

الدالة الموجية نصف القطرية، R The Radial Wave Function, R

الدالات الموجية للأفلاك^(٥) الثلاثة الأولى في ذرة الهيدروجين هي:

$$n = 1, l = 0, m_l = 0 \quad R = 2 \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{3/2} e^{-Zr/a_0} \quad \text{فلك } 1s$$

$$n = 2, l = 0, m_l = 0 \quad R = \left(\frac{1}{2\sqrt{2}} \right) \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{3/2} \left(2 - \frac{Zr}{a_0} \right) e^{-Zr/2a_0} \quad \text{فلك } 2s$$

$$n = 2, l = 1, m_l = 0 \quad R = \left(\frac{1}{2\sqrt{6}} \right) \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{3/2} \frac{Zr}{a_0} e^{-Zr/2a_0} \quad \text{فلك } 2p$$

حيث Z هي شحنة النواة، و e هي قاعدة اللوغارتم الطبيعي، و a_0 هي نصف قطر فلك بور الاول. وحسب نظرية بور كان نصف القطر هذا ثابتاً، ولكنه حسب الميكانيكية الموجية عبارة عن نصف القطر الاكثر احتمالاً للإلكترون. وقيمة نصف القطر هذا⁻ هي ٥٢,٩ بيكومتر (Picometer)، وقد حسبت باستعمال $a_0 = h^2/4\pi me^2$ حيث h ثابت بلانك و m كتلة الالكترون و e شحنة الالكترون. وقد استخدمت قيمة $Z = ١$ للحصول على أفلاك

(٥) اعطيت المعادلة العامة لدالة امين نصف القطرية باستعمال الاعداد الكمية n و l من قبل:

L. Pauling «The Nature of the Chemical Bond» Cornell University Press, Ithaca, N.Y. 1960.
D.J. Royer «Bonding Theory» McGraw-Hill, New York, 1968.

اما هالات الموجية الكاملة المحتوية على الجزء نصف القطري والجزء الزاوي فقد اعطيت من قبل باولنج حتى ١٩٤٨ واما روبر. لامبليجا حتى ٣=٨ واما كوتن وولكنسون

F. A. Cotton and G. Wilkinson, "Advanced Inorganic Chemistry," Wiley, New York. 1966.

للمعطيات أيضاً حتى ٣=٨.

الهيدروجين، لكن يمكن استخدام $l < Z$ إيجاد أفلاك ماثلة للعناصر الأخرى. ويستحيل الحصول على حلول دقيقة للمعادلة الموجية. للذرات متعددة الإلكترونات، ولكن يمكن استعمال الأفلاك التي حصلنا عليها للهيدروجين للذرات الأخرى كعملية تقريبية أولية^(٦). ومع أنه يبدو أن الدالات الموجية نصف القطرية معقدة، إلا أنه يمكن الحصول على الجوانب المهمة بتجميع الأعداد الثابتة، فقيمة Z ثابتة لذرة ما، ولدى استعمالها مع الثوابت الأخرى، فإننا بنسب الأمر الى حد كبير:

$$n = 1, l = 0, m_l = 0 \quad R = K_{1s} e^{-Zr/a_0} \quad \text{فلك } 1s$$

$$n = 2, l = 0, m_l = 0 \quad R = K_{2s} \left(2 - \frac{Zr}{a_0} \right) e^{-Zr/2a_0} \quad \text{فلك } 2s$$

$$n = 2, l = 1, m_l = 0 \quad R = K_{2p} r e^{-Zr/2a_0} \quad \text{فلك } 2p$$

ومن الميزات الظاهرة للدالات الموجية نصف القطرية أنها جميعاً تمثل «تلاشياً» لوغاريتمياً (يشبه الانحلال الإشعاعي للنظائر المشعة من الناحية الحسابية)، ويكون هذا التلاشي في حالة $n = 2$ أقل منه عندما تكون $n = 1$. وينطبق هذا على جميع الدالات نصف القطرية فهي تلاشي حسب e^{-Zr/na_0} . ولهذا السبب نجد أن نصف القطر للأفلاك المختلفة (الأصح القول نصف القطر الأكثر احتمالاً) يكبر مع ازدياد n . أما الميزة الثانية، فهي وجود عقده (node) في دالة $2s$ نصف القطرية. فعندما تكون $r = 2a_0/Z$ تكون قيمة R صفراً، وعندها تتغير قيمة الدالة نصف القطرية من الموجب الى السالب. وهكذا يمكن التعميم بالقول: أفلاك s لها $(n-1)$ عقدة، وأفلاك p لها $(n-2)$ عقدة... الخ. ويظهر الشكل (٢ - ٤) الدالات نصف القطرية لأفلاك ذرة الهيدروجين $1s$ و $2s$ و $2p$.

وبما أن اهتمامنا ينصب بشكل رئيسي نحو احتمال وجود الإلكترونات في نقاط مختلفة من الفضاء، فسنتهم بمربع الدالات نصف القطرية أكثر من اهتمامنا بالدالات نفسها. وكطريقة مجدية للنظر في هذه المشكلة نعتبر الذرة مكونة من طبقات مشابهة للبصلة، ومن ثم ننظر الى احتمال وجود الإلكترون في الطبقة

(٦) ان استعمال أفلاك الهيدروجين للذرات متعددة الإلكترونات يجعل التناظر بين الإلكترونات وهذا غالباً ما يسبب مشاكل جسيمة (انظر ص ٦٧ - ٦٨).

الواقعة بين r و $(r + dr)$ كما هو مبين في الشكل (٢ - ٥). ويشار الى حجم القشرة بـ dV ، وعليه يكون حجم الكرة V :

$$V = \frac{4\pi r^3}{3} \quad (٢ - ١٠)$$

$$dV = 4\pi r^2 dr \quad (٢ - ١١)$$

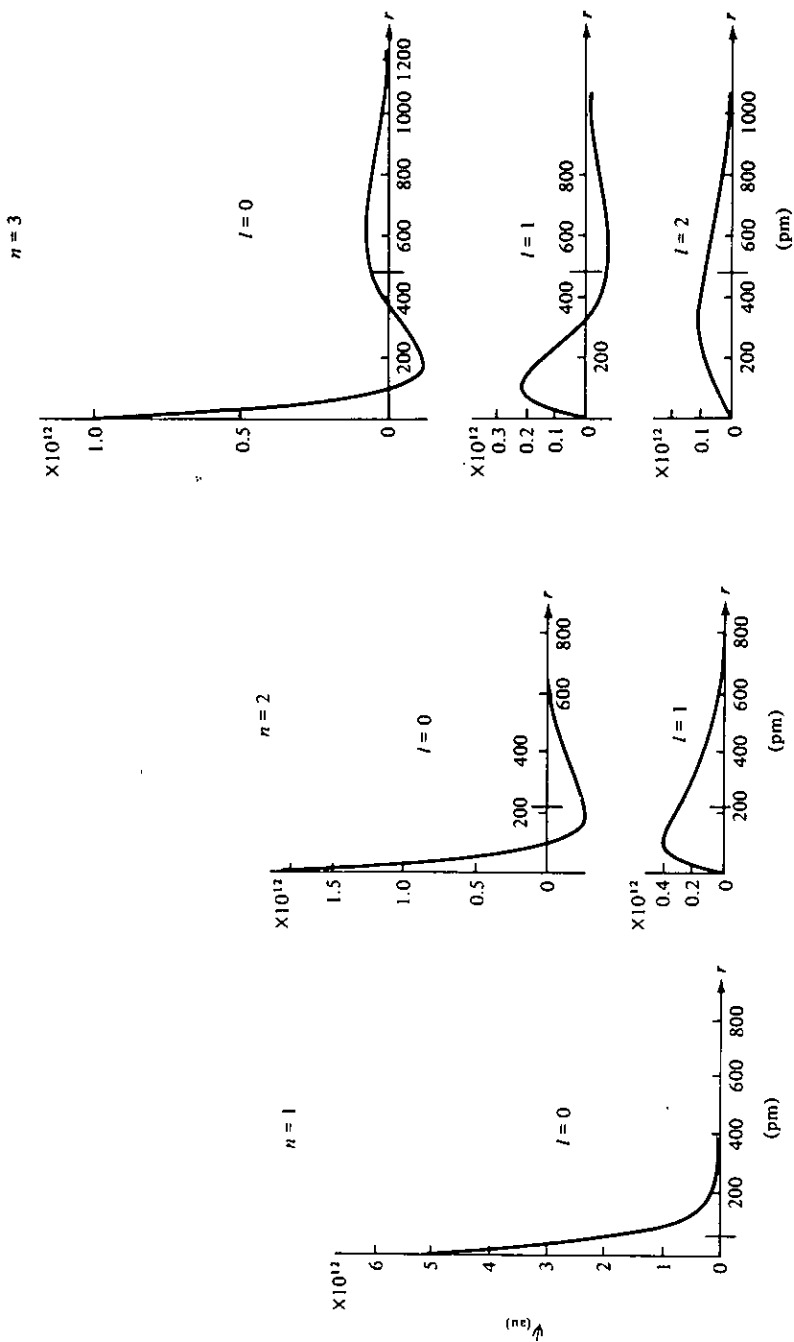
$$R^2 dV = 4\pi r^2 R^2 dr \quad (٢ - ١٢)$$

ولنأخذ الجزء نصف القطري من الدالة الموجية للفلك $1s$ كما هو مرسوم في الشكل (٢ - ٤). فعند تربيعه وضربه بـ $4\pi r^2$ ، نحصل على دالة الاحتمال المبينة في الشكل (٢ - ٦) ويمكن الحصول على الجوانب الاساسية لهذه الدالة بشكل كفي كالتالي:

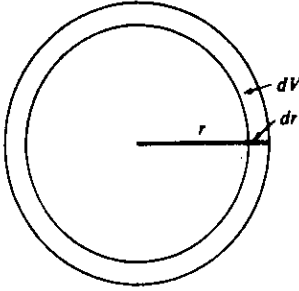
١ - عندما تكون $r = 0$ صفراً، تكون $4\pi r^2 R^2 = 0$ صفراً، وعليه يكون احتمال وجود الالكترون في النواة مساوياً للصفر.

٢ - عندما تكون r كبيرة، فان R تقترب من الصفر، وعليه يجب أن تقترب $4\pi r^2 R^2$ من الصفر أيضاً.

٣ - بين هاتين القيمتين، تكون هناك قيمة محددة لكل من r و R وعليه فعند رسم الاحتمال $(4\pi r^2 R^2)$ كدالة لـ r نحصل على قيمة عظمى: عندما تكون $a_0 = r$ ، وهي نصف قطر بور.



الشكل (٢ - ٤) الجزء نصف القطري من الدالات الأجيئية للذرة الهيدروجين عندما تكون n مساوية ١، ٢، ٣. مأخوذة عن: "Atomic Spectra and Atomic Structure," by Gerhard Herzberg, Dover Publications, Inc., New York, 1944.



الشكل (٢ - ٥) حجم قشرة ذات سمك dr .

ويظهر الشكل (٢ - ٦) دالات احتمال (نضم العامل $4\pi r^2$) مشابهة لأفلاك $2s$ و $2p$ و $3s$ و $3p$ و $3d$. لاحظ مع أن الدالة نصف القطرية لفلك $2s$ قد تكون موجبة ($r < 2a_0/Z$)، أو سالبة ($r > 2a_0/Z$)، فإن دالة الاحتمال تكون موجبة في كل مكان (نتيجة لعملية التربيع يجب أن تكون كذلك طبعاً، ليكون لها معنى فيزيائي).

يشير وجود العقد في الدالة الموجية الى أن هناك نقطة في الفضاء يؤول فيها احتمال وجود الإلكترون الى الصفر. وهذا يشير سؤالاً مهماً وهو: كيف ينتقل الإلكترون من جانب العقدة الى الجانب الآخر، إذا كان من غير الممكن وجوده عند العقدة تماماً؟ هذا السؤال غير وارد، لأنه يفترض ان الإلكترون جسيم مرئي. لكن اذا افترضنا أن الإلكترون عبارة عن موجة مستقرة فاننا لا نواجه هذه المشكلة لأن بإمكان الموجة أن توجد على جانبي العقدة وفي الوقت نفسه. ولناخذ وتراً متذبذباً في قيثارة، فاذا ثبت الوتر من منتصفه تضاعفت حدة النغمة لأن الموجة قد قصرت الى نصف قيمتها. ورغم أن الأصبع ليس نقطة متناهية في الصغر فان من الممكن أن نعتبر أن نصف الوتر متماثلان وأن نصفه الآخر يصدر ذات النغمة الجديدة. وهذه الذبذبة يمكن أن تعتبر مستمرة عبر نقطة التثبيت وهي عقدة. وفي الواقع فانه في الوتر الحر تصدر النغمات التوافقية بشكل يتضمن تكون عقد في نقطة مختلفة على طول الوتر. فالعقد مألوفة تماماً في الحركة الموجية، ولا تبرز مشكلات في فهم ما يتعلق بالإلكترون إلا اذا فكرنا فيه كجسيم له موقع محدد.

لقد قدم ديراك^(٧) (Dirac) معالجة نسبية تختلف عن النظرية «النموذجية» في عدد من الامور: (١) لا يوجد في ذرة ديراك عقد سواء كانت زاوية أو نصف قطرية^(٨). (٢) غزل (Spin) الإلكترون عبارة عن نتيجة طبيعية لحركة الإلكترون داخل الذرة.

(٧) P. A. Dirac, *Proc. Roy. Soc. (London)*, A117, 610 (1928); A118, 351 (1928).

(٨) For contour diagrams of relativistic orbitals, see A. Szabo, *J. Chem. Educ.*, 46, 678 (1969).

(٣) الالكترونات المشتركة بقيمة واحدة لـ (I) (انظر ص ٤٠) ليست متساوية في الطاقة تماماً بل هناك اختلافات بسيطة بينها. (٤) بين ديراك أن المعالجة المعتادة للفعل المتبادل بين الأفلاك والفزل الالكتروني مصطنعة. وبالرغم من ذلك فإن جميع المعالجات المتداولة حالياً في الميكانيكا الكمية تم في الحدود اللانسية ويرجع ذلك لسهولة الحسابات وقلة الاخطاء. ومع ذلك فقد قدم باول^(٩) (Powell) رأياً متشدداً حول هذه المعالجة.

ويؤدي وجود عقدة أو أكثر الى نهاية عظمى ثانوية في الكثافة الالكترونية تقع بين النواة والنهية العظمى الأولية. وهناك بعض التضليل في القول بأنه لا يوجد تأثير كيميائي لهذه النهايات. فهناك ناحيتان تؤثر فيها العقد والنهايات العظمى للكثافة الالكترونية على الروابط الكيميائية.

(١) في حالة الروابط التساهمية ينصب اهتمامنا على التداخل الكلي بين أفلاك الذرات التي تتحد لتكون الرابطة، كما سوف نرى فيما بعد. وهذه المناطق الفضائية ذات الكثافة الالكترونية المنخفضة، خاصةً الاماكن التي تتغير فيها اشارة الدالة الموجية لا تشجع التداخل. وهكذا، اذا وقعت عقدة الدالة الموجية نصف القطرية في مكان مناسب فقد تضعف الرابطة التساهمية الى درجة كبيرة وقد اقترحت^(١١) عقدة نصف قطرية كالسابق ذكرها في أفلاك $4d$ قبل تحضير أيون فوق البرومات كسبب ممكن لعدم وجوده. ولكن تحضير BrO_4^- فيما بعد أدى الى استبعاد هذا التفسير، وقد وجد أيضاً، وفي جميع الحالات التي عملت لها حسابات دقيقة، أن العقد تقع قريبة جداً من النواة بحيث لا تؤثر على الروابط.

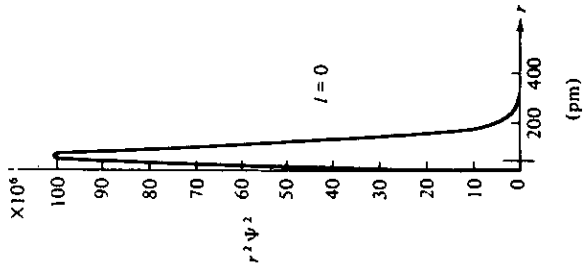
(٢) ان قضاء الكترونات افلاك s جزءاً صغيراً من وقتها قريبة من النواة مهم للغاية في تحديد طاقة هذه الأفلاك. فنجد مثلاً أن طاقة التآين لأفلاك ns دائماً أعلى منها الالكترونات np (يستمر مثل هذا المنحى في الكترونات أفلاك d و f). ونجد أيضاً أن أفلاك s أكبر «اختراقاً» بسبب الكثافة الالكترونية العالية في منطقة النواة وهذا هو السبب وراء ترتيب طاقة الافلاك: $1s, 2s, 2p, 3s, 3p, \dots$ الخ (انظر ص ٤٣ و ص ٥٤).

(٩) R. E. Powell, *J. Chem. Educ.*, **45**, 558 (1968).

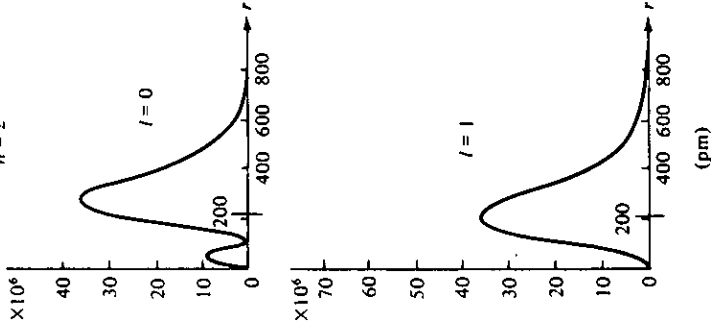
(١٠) E. H. Appelman, *J. Am. Chem. Soc.*, **90**, 1900 (1968).

(١١) D. S. Urch, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **25**, 771 (1963).

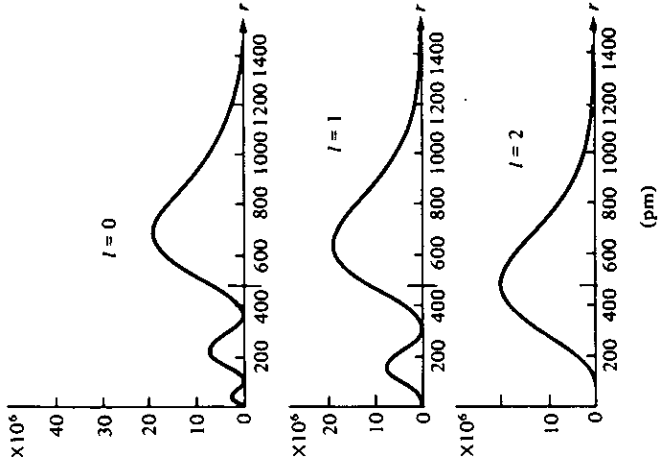
$n = 1$



$n = 2$



$n = 3$



الشكل (٢ - ٦) دالات الاحتمال نصف القطرية لذرة الهيدروجين عندما تكون n مساوية ١، ٢، ٣. تعطي الدالة احتمال وجود الالكترون في قشرة كروية ذات سمك dr وعلى مسافة r من النواة. مأخوذة من:

"Atomic Spectra and Atomic Structure," by Gerhard Herzberg. Dover Publications, Inc., New York, 1944.

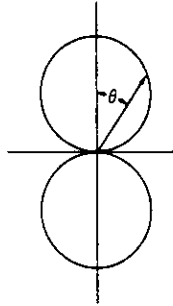
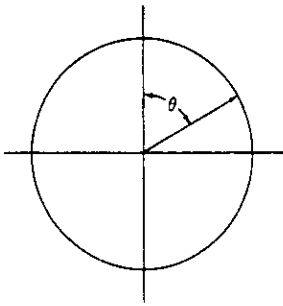
يحدد الجزء الزاوي للدالة الموجية شكل السحابة الالكترونية ويتغير تبعاً لنوع الفلك المدروس (s أو p أو d أو f) واتجاهه في الفضاء. ومع ذلك فإنه في حالة فلك من نوع معين مثل s أو p_z لا تعتمد الدالة الموجية الزاوية على العدد الكمي الرئيسي أو مستوى الطاقة. ومن الدالات الزاوية النموذجية ما يلي:

$$l = 0, m_l = 0 \quad \Theta\Phi = (\pi/4)^{1/2} \quad \text{فلك } s$$

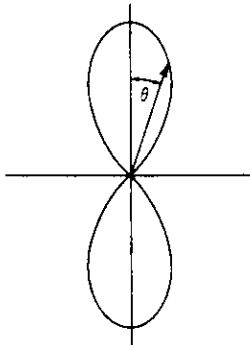
$$l = 1, m_l = 0 \quad \Theta\Phi = (3\pi/4)^{1/2} \cos \theta \quad \text{فلك } p_z$$

$$l = 2, m_l = 0 \quad \Theta\Phi = (5\pi/16)^{1/2} (3 \cos^2 \theta - 1) \quad \text{فلك } d_{z^2}$$

وبين الشكل (٢ - ٧) الدالات الزاوية لكل من فلك s و p_z . وفي حالة فلك s ، لا تعتمد قيمة $\Theta\Phi$ على أية زاوية ولذلك فلها قيمة ثابتة، ويكون شكل الفلك دائرياً أو بصورة أدق كروياً إذا أخذنا في الاعتبار الاتجاهات الثلاثة. وفي حالة فلك p_z ، نحصل على كرتين متلاصقتين، فلكا p_x و p_y متشابهان ولكنها متوجهان نحو الاكسائين x و y بالترتيب.



الشكل (٢-٧) الجزء
الزاوي من الدالة
الموجية لفلك s المشابه
لما في ذرة الهيدروجين
(الى اليسار) وفلك p
(الى اليمين)، تظهر
الصورة اتجاهين اثنين
من الدالة ذات
الاتجاهات الثلاثة.



الشكل (٢ - ٨) دالة الاحتمال الزاوية
لفلك p المشابه لما في ذرة الهيدروجين. تظهر
الصورة اتجاهين اثنين من الدالة ذات
الاتجاهات الثلاثة.

وسوف نؤخر البحث في أفلاك d (الفصل التاسع) وأفلاك f (الفصل السادس عشر) الى حين البحث في تكوين الروابط في المركبات التناسقية مع ملاحظة ان الدالة الزاوية لأفلاك d تتكون من أربع فصوص وأفلاك f من ستة فصوص.

وبما أن اهتمامنا موجه بشكل رئيسي نحو احتمال وجود الالكترين، فسوف نركز على الدالة $\Theta^2\Phi^2$ لأنها تقابل الجزء الزاوي لـ Ψ^2 . وعندئذ تربيع الدالات الزاوية تتغير الأفلاك المختلفة بطرق مختلفة.

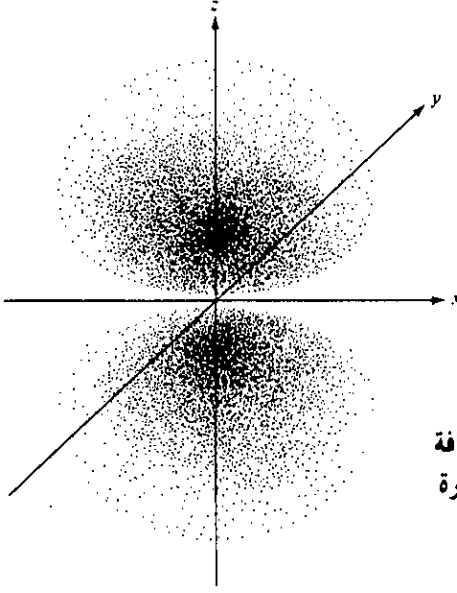
ولا يسبب تربيع الدالة الزاوية لفلك s أي تغيير في الشكل لأن الدالة هي نفسها في كل مكان؛ وعليه فاننا نحصل على كرة ثانية، أما في حالة أفلاك p و d فان أشكالها تصبح أكثر طولاً (انظر الشكل (٢ - ٨)).

ومن السهل إساءة تفسير الشكلين (٢ - ٧) و (٢ - ٨) حيث انه ليس لأي منها معنى فيزيائي مباشر. فكلاهما عبارة عن رسم بياني لدالات رياضية بحتة كما هو الحال في الشكلين (٢ - ٤) و (٢ - ٦). ويمكن استعمال كل منها للحصول على معلومات عن احتمال توزيع الالكترينات، ولكن لا يمكن اعتبار أي منها صورة لفلك معين. ولسو الحظ فاننا غالباً ما نعتبر الرسوم الغائمة كما في (٢ - ٧) و (٢ - ٨) تمثيلاً للأفلاك. ومع أننا نستطيع تعريف الفلك بأية طريقة تتفق مع Ψ أو Ψ^2 أو R أو R^2 أو $\Theta\Phi$ أو $\Theta^2\Phi^2$ ، ولكن يجب ملاحظة أن الاشكال (٢ - ٤) و (٢ - ٦) و (٢ - ٧) و (٢ - ٨) ما هي الا دالات رياضية وان الرسومات البيانية في هذه الاشكال لا تمثل الذرة. ويميل الكيميائيون الى اعتبار الالكترين غيمة الكترونية وعليه تكون Ψ^2 أفضل صورة توضيحية للفلك. وتبين الاشكال (٢ - ٩) و (٢ - ١١) طرق توضيح الاحتمال الكلي لوجود الالكترين بما في ذلك الاحتمال الزاوي ونصف القطري. ومع أنه يمكن اظهار الكثافة الالكترونية على شكل أماكن مظلمة (الشكل ٢ - ٩) أو باستعمال المنحنيات المقفلة (Contours)، الشكل (٢ - ١٠) و (٢ - ١١)، فإن الطريقة الثانية هي الطريقة الوحيدة الدقيقة من ناحية كمية.^(١٢)

بما أن $\Theta^2\Phi^2$ سميت بدالة الاحتمال الزاوي فقد نتساءل عن معناها الحقيقي، اذا لم تكن صورة للتوزيع الالكتروني. والجواب أنها مثل أي رسم بياني آخر، تبين بشكل

(١٢) للمزيد من المناقشات ارجع الى:

B. Perlmutter-Hayman, *J. Chem. Educ.*, 46, 428. (1969).



الشكل (٢ - ٩) رسم تصويري للكثافة
الالكترونية لفلك $2p$ المشابه لما في ذرة
الهيدروجين.

مبسّط قيم الدالة $(\Theta^2\Phi^2)$ مقابل المتغير (θ, Φ, θ) . فإذا اخترنا زاوية معينة θ ، فإن احتمال وجود الالكترون في ذلك الاتجاه (مجموعاً لكل المسافات) يتناسب طردياً مع قيمة المتجه الذي يربط نقطة الاصل مع النقطة التي تحددها الدالة على تلك الزاوية.

Symmetry of Orbitals

تماثل الأفلاك

يبين الشكل (٢ - ١٢) رسوما توضيحية للجزء الزاوي من الدالات الموجية لأفلاك s و p و d حيث تدل الاشارات السالبة والموجبة في الفصوص على إشارة الدالة الموجية في تلك الاتجاهات. ففي فلك p_z مثلاً، عندما تكون $\theta = 90^\circ$ يكون جتا $\theta = 0$ صفراً، وعندما تكون $0^\circ \leq \theta \leq 90^\circ$ يكون جتا θ سالباً. واشارات الدالات الموجية هذه مهمة جداً للتداخل بين فلكين مترابطين. ومن المعتاد أن يعبر عن تماثل الأفلاك بتعبيري جرادا (*Gerade*) وغير جرادا (*Ungerade*)، وهما كلمتان المائتان تعنيان «منتظم» و «غير منتظم» إشارة الى العملية التناسقية التي اشر اليها في الاشكال وهي الانعكاس حول المركز. فإذا تحركنا من أية نقطة A الى النقطة المائلة B على الجانب الآخر من المركز، دون أن تتغير إشارة الدالة الموجية، نقول عندها إن الفلك

منتظم. ويُعتبر فلك s حالة خاصة، حيث أن إشارة الدالة الموجية الزاوية هي نفسها في جميع الأماكن. أما الأفلاك d (يظهر هنا اثنان منها فقط) فإنها أيضاً منتظمة، أما أفلاك p فهي غير منتظمة بسبب انعكاسها إذ تتغير الإشارة عندما تنتقل من A إلى B.

وبالمثل، فإن أفلاك f غير منتظمة أيضاً. وفي العادة يختصر هذان المصطلحان إلى g و u.

وللأفلاك صفات تماثلية أخرى إضافة إلى الانعكاس حول المركز، مثل الدوران حول المحاور الاحداثية المختلفة. ويحتوي الملحق ب على مدخل مبسط للتأمل والعمليات التماثلية.

وتجب الإشارة إلى أسلوب مثير لبعض التشويش لكن الكيميائيين يستخدمونه باستمرار. يحتوي الشكلان (٢ - ١٠) و (٢ - ١١) على اشارتين صغيرتين إحداها سالبة والأخرى موجبة، (+ و -) وهما تعبران عن إشارة الدالة الموجية الأصلية، Ψ ، في تلك المناطق من الفضاء مع العلم بأن الشكلين يمثلان احتمال وجود الإلكترون وهو موجب في أي مكان. فمثلاً في الشكل (٢ - ١١)، نجد إضافة إلى الانعكاس الناتج عن فلك p غير المنتظم، عقدة (عقدة سطحية كروية) على مسافة $(a_0/z \times 6)$ ناتجة عن الدالة الموجية الزاوية. وهذا الأسلوب يثير الحيرة والتشويش، إلا أن له فائدة تبرر قبوله واستخدامه. فالرسم البياني لـ Ψ^2 مهم للمساعدة على تصور الذرة، أما إشارة Ψ فهي مهمة لمناقشة الروابط^(١٣). وقد وجد أنه يمكن تعيين مستويات الطاقة لذرة الهيدروجين عن طريق استخدام العدد الكمي الرئيسي^(١٤)، والعلاقة التي تبين ذلك هي نفسها التي استعملت في ذرة بور:

$$E_n = -\frac{2\pi^2 me^4}{n^2 h^2}$$

حيث: m = كتلة الإلكترون

e = الشحنة الالكترونية

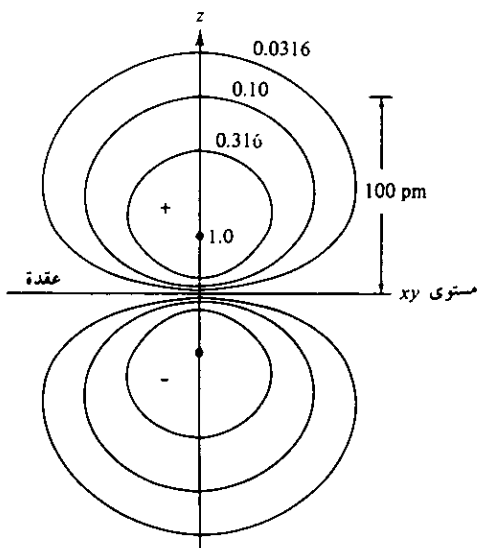
n = العدد الكمي الرئيسي

h = ثابت بلانك

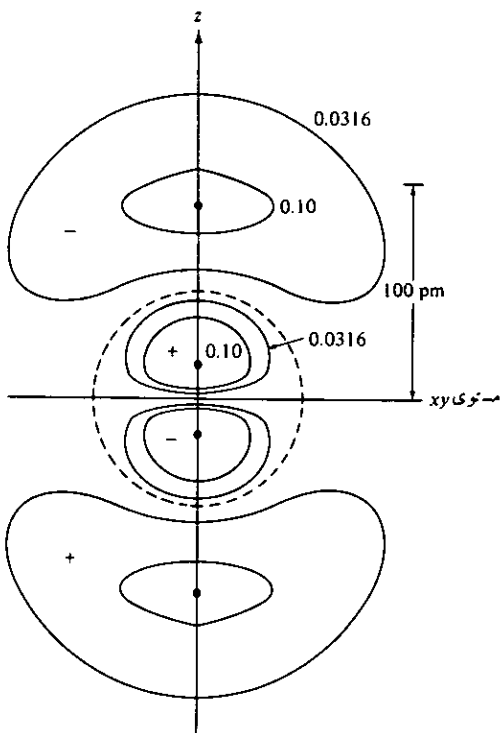
(١٣) لمناقشة جيدة حول هذه النقطة ارجع إلى:

M. Orchin and H. H. Jaffe, "The Importance of Antibonding Orbitals," Houghton Mifflin, Boston, 1967, pp. 5, 6, 9.

(١٤) هذه الجملة صحيحة فقط لمعالجة غير نسبية. ولدى ادخال العوامل النسبية نجد ان هناك اعتماداً قليلاً على قيم β ويجب عدم الخلط بين هذا التأثير وبين الفروق الكبيرة في طاقة الأفلاك الناتجة عن الافعال المتبادلة بين الإلكترونات في الذرات متعددة الإلكترونات.

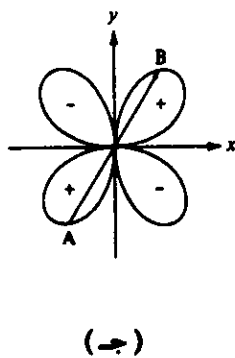
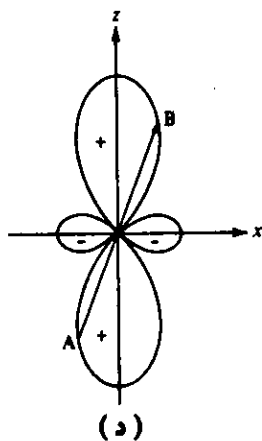
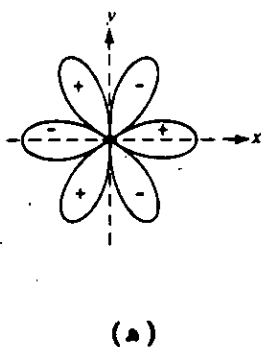
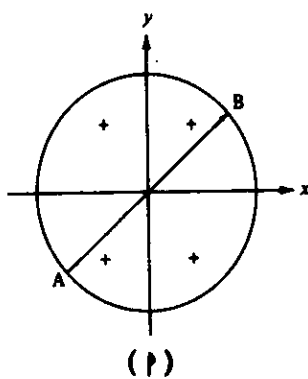
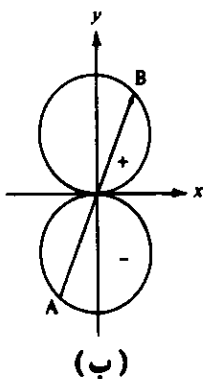


الشكل (٢ - ١٠).
المنحنيات المغلقة للكثافة
الالكترونية لفلك $2p_z$ ، في
ذرة الكربون. اخذت قيم
المنحنيات المغلقة نسبةً الى
الكثافة الالكترونية
العظمى. يمثل مستوى xy
سطحاً عقدياً. الاشارتان +
و - خاصتان بالدالة الموجية
الاصلية، Ψ . مأخوذة عن:
E. A. Ogryzlo and G. B.
Porter, *J. Chem. Educ.*, **40**,
258 (1963).



الشكل (٢ - ١١).
المنحنيات المغلقة للكثافة
الالكترونية لفلك $3p_z$ في
ذرة الكلور. أخذت قيم
المنحنيات المغلقة نسبةً الى
الكثافة الالكترونية
العظمى. يمثل مستوى xy
والكرة ذات نصف القطر
٥٢ بيكومتر (الخط
المتقطع) سطحين عقديين.
الاشارتان + و - خاصتان
بالدالة الموجية الاصلية، Ψ .
مأخوذة عن:

E. A. Ogryzlo and G. B.
Porter, *J. Chem. Educ.*, **40**,
258 (1963).



الشكل (٢ - ١٢) الدالات الموجبة الزاوية لأفلاك s و p و d و f مع اظهار التناسق المنتظم وغير المنتظم: (پ) فلك s منتظم؛ (ب) فلك p غير منتظم؛ (ج) فلك dxy و (د) فلك dz^2 منتظم؛ (ا) فلك f غير منتظم.

وقد سبق أن افترض بور تكمي الطاقة والعزم الحركي الزاوي، لكن ذلك ورد هنا كنتيجة طبيعية لإستعمال النظرية الموجية. والمعدد الكمي n يتخذ أية قيمة موجبة صحيحة من الواحد حتى ما لا نهاية.

$n = 1, 2, 3, 4, \dots, \infty$ وتأخذ الطاقة أقل قيمة (الاکثر سالبة) عندما تأخذ n أصغر قيمة لها ($n = 1$) ومن ثم تزداد الطاقة (تصبح أقل سالبة) مع إزدیاد قيمة n حتى تصل الى الكمية المتصلة حيث ($n = \infty$) وعندها لا يعود الالكترون مرتبطاً مع الذرة ولا يعود خاضعاً لقوانين الكم حيث يمكن ان يمتلك أية قيمة من الطاقة الحركية. وتمتد القيم المسموح بها لـ l من صفر وحتى $l = (n-1), (n-2), (n-3), \dots, (1-n)$.

ويمثل العدد الكمي l مقياساً للعزم الحركي الفلكي الزاوي للإلكترون ويحدد أيضاً شكل الفلك. ويشار إلى الأفلاك بالحروف $s, p, d, f, g, \dots$ وهذه تناظر قيم $l = 0, 1, 2, 3, 4, \dots$ ويرجع أصل الحروف الأربعة الأولى إلى الرموز الطيفية (انظر ص. ٥) ولكن البقية تتبع ترتيب الحروف العادي. وقد لاحظنا في البند السابق الدالات الموجية الزاوية المختلفة والتوزيع الإلكتروني الناتج عن ذلك ونضيف هنا بأن طبيعة الدالة الموجية الزاوية تتحدد بقيمة العدد الكمي (l).

فعندما تكون قيم l أكبر من صفر فإن هناك $(2l+1)$ من الطرق المتكافئة لتوجيه الأفلاك في الفضاء. وتكون هذه الأفلاك متساوية في الطاقة في غياب المجالات الكهربائية أو المغناطيسية. ولناخذ على سبيل المثال الفلك p ، فمن الممكن وجود فلك p بحيث تكون الكثافة الإلكترونية القصوى واقعة على الاحداثي z ويكون مستوى xy مستوى عقدياً. وهناك اتجاهان مكافئان آخران تكون فيهما الكثافة الإلكترونية القصوى على امتداد الاحداثيين x و y . وتتأثر هذه الأفلاك بالمجال المغناطيسي بدرجات مختلفة حيث تصبح أفلاك p الثلاثة غير متساوية في الطاقة في وجود مجال مغناطيسي. ويمثل العدد الكمي المغناطيسي m_l جزءاً من العزم الحركي الزاوي على امتداد أحد الاحداثيات m_l ، كلاحداثي z مثلاً، ويحدد أيضاً اتجاه الفلك في الفضاء. وتتفاوت قيم m_l من $-l$ وحتى $+l$.

$$m_l = -l, -l+1, \dots, -1, 0, +1, +2, \dots, +l$$

$$\begin{array}{ll} l=1, m_l = -1, 0, +1, & p_x, p_y, p_z \\ l=2, m_l = -2, -1, 0, +1, +2, & d \text{ أفلاك} \\ l=3, m_l = -3, -2, -1, 0, +1, +2, +3, & f \text{ أفلاك (١٥)} \end{array}$$

ومن الحقائق المهمة التي تجب ملاحظتها أنه مثلما يكون فلك واحد من طراز s كروي التماثل، فإنه لدى تجميع مجموعة أفلاك p الثلاثة، أو أفلاك d الخمسة، أو أفلاك f السبعة تكون المجموعة أيضاً كروية التماثل. وهكذا، ومع أنه قد يظهر أنه الذرة، مثل ذرة النيون المحتوية على أفلاك s و p مملوءة، يمكن أن تحتوي على تجمعات

(١٥) مع أن الفلكين p_x, p_y, p_z يقابلان قيمة $m = 0$ ، فليس هناك تناظر تام مماثل بين الأفلاك الأخرى وقيم m ارجع الى:

J. C. Davis, Jr., "Advanced Physical Chemistry," Ronald, New York, 1965, pp. 170-171.

B. N. Figgis, "Introduction to Ligand Fields," Wiley, New York, 1966, pp. 9-15. ار:

اللكترونية، فإن احتمال التوزيع الكلي يكون على شكل كروي تام (انظر السؤال ٢ - ١٦). ويمكن الحصول من القوانين السابقة على القيم المسموح بها لـ n و l و ml . وقد لاحظنا سابقاً أن هناك مجموعة معينة من القيم لهذه الأعداد الكمية الثلاثة تحدد دالة آيجينية أو فلكاً لذرة الهيدروجين. وهذه الأفلاك هي:

فلك $1s$	$1 = n$ ، $l = 0$ ، صفر، $m_l = 0$ ، صفر
فلك $2s$	$2 = n$ ، $l = 0$ ، صفر، $m_l = 0$ ، صفر
افلاك $2p_{(x, y, z)}$	$2 = n$ ، $l = 1$ ، $m_l = 1, 0, -1$ ، صفر، $+$ ، $-$
فلك $3s$	$3 = n$ ، $l = 0$ ، صفر، $m_l = 0$ ، صفر
افلاك $3p_{(x, y, z)}$	$3 = n$ ، $l = 1$ ، $m_l = 1, 0, -1$ ، صفر، $+$ ، $-$
(١٦) $3d_{(z^2, x^2-y^2, xy, xz, yz)}$ افلاك	$3 = n$ ، $l = 2$ ، $m_l = 2, 1, 0, -1, -2$ ، صفر، $+$ ، $-$

$$4s \text{ فلك} \quad 4 = n, l = 0, \text{ صفر}, m_l = 0, \text{ صفر}$$

ونستطيع الآن تلخيص العلاقة بين الأعداد الكمية n و l و m_l ، والتوزيع الإلكتروني في الأفلاك في مجموعة من القواعد المحددة السهلة لكن يجب ملاحظة أن هذه القواعد ليست بديلاً عن الفهم الكامل للعرض السابق، وإنما هي دليل سهل الاستعمال لتذكر بعض العلاقات ..

- (١) كلما قلت قيمة n زاد ثبات الفلك (قلت طاقته) في أية ذرة.
- (٢) في مستوى الطاقة n يوجد n من أنواع الأفلاك المختلفة (مثلاً يحتوي مستوى الطاقة الثالث على ثلاثة أنواع من الأفلاك s و p و d).
- (٣) هنا $(1 + 2l)$ من الأفلاك لكل نوع (مثلاً، واحد من نوع s ، وثلاثة من نوع p وخمسة من نوع d ، وسبعة من نوع f) وهذا العدد مساوٍ أيضاً لعدد القيم التي يمكن أن تأخذها ml لقيمة معينة لـ l .
- (٤) هناك عقد عددها $(n-l-1)$ في دالات التوزيع نصف القطرية لجميع الأفلاك. (مثلاً الفلك $3s$ يحتوي على عقدتين، وافلاك $4d$ على عقدة واحدة لكل فلك).
- (٥) هناك سطوح عقدية عددها l في دالة التوزيع الزاوي لجميع الأفلاك (مثلاً أفلاك s لا تحتوي على مثل هذه السطوح، ولكن أفلاك d تحتوي على اثنين منها لكل فلك).

(١٦) هناك رسوم توضيحية ومناقشات أخرى لهذه الأفلاك في الفصل (٩).

جميع ما تم بحثه حتى الآن ينطبق على ذرة الهيدروجين، الذرة الوحيدة التي حُلَّت لها معادلة شرودنجر الموجية بشكل تام. ولكن يمكن استخدام هذا الحل للأيونات ذات الالكترون الواحد (المتعادلة الكترونياً مع ذرة الهيدروجين) مثل He^+ ، Li^{+2} ، Be^{+3} ، ... الخ إذا استعملنا القيم المناسبة لشحنة النواة، Z . وذرة الهيليوم هي الذرة الثانية البسيطة التي تقع بعد الهيدروجين وتتكون من نواة والكترونين. وفي هذه الذرة ثلاثة أنواع من الفعل المتبادل، تجاذب الالكترون الأول مع النواة وتجاذب الالكترون الثاني مع النواة والتنافر بين الالكترون الاول والالكترون الثاني. وهي تشبه مسألة الاجسام الثلاثة التقليدية في الفيزياء والتي لا يمكن حلها بشكل تام. لكننا نستطيع إيجاد حل على درجة كبيرة من الدقة باستعمال تقريبات متلاحقة. وهذا أمر غير صعب للذرات البسيطة كذرة الهيليوم، ولكن للذرات الاثقل يرتفع عدد الأفعال المتبادلة التي يجب أخذها بالاعتبار بمعدل يدعو الى الحذر، وعندها تصبح الحسابات متعبة للغاية. وفي هذا الحل التقريبي استعمل عدد من طرق التقريب سوف لا نبهتها هنا وإنما سوف نصف بطريقة مفهومة أحد الطرق الأكثر دقة. ويشار الى هذه الطريقة باسم هارترى - فوك (Hartree - Fock) نسبة الى العالمين الذين أوجداها، وتسمى أيضاً بطريقة المجال ذات الإنسجام الذاتي (Self - Consistent Field) وتنص على ما يلي:

- (١) نفترض وجود دالة موجية معقولة لكل الالكترون في الذرة ما عدا واحداً.
- (٢) نحسب التأثير الواقع على الالكترون الذي تم اختياره من قبل مجال النواة وبقية الالكترونات.

(٣) نحسب الدالة الموجية للإلكترون الأخير محتوية تأثير مجال الالكترونات الأخرى. بعد ذلك يتم اختيار الالكترون آخر ونحسب له دالة موجية محسنة باستخدام المجال الناتج عن الالكترونات الأخرى (مع شمل مساهمة الدالة الموجية المحسنة للإلكترون الذي تم اختياره سابقاً).

وتستمر هذه العملية حتى يتم تحسين جميع الدالات الموجية لجميع الالكترونات ثم تبدأ الدورة ثانية لزيادة تحسين الدالة الموجية للإلكترون الأول عن طريق إستعمال المجال الناتج عن الدالات الموجية المحسنة للإلكترونات الاخرى. ويعاد تكرار هذه

الدورة لعدد من المرات يكفي لأن تصبح قيمة التحسُّن في الدالات الموجية قيمة مهمة. عند هذه النقطة يمكن القول أن الدالات الموجية ذات انسجام ذاتي، ويمكن اعتبارها وصفاً دقيقاً للذرة.

وتبين الحسابات السابقة أن أفلاك الذرات، غير ذرة الهيدروجين، لا تختلف من الناحية الزاوية عن أفلاك ذرة الهيدروجين. وتكمن الاختلافات بشكل رئيسي في تأثير الزيادة في شحنة النواة. لذلك تكون أفلاك هذه الذرات أصغر حجماً من أفلاك ذرة الهيدروجين بسبب التغير في شحنة النواة وعليه سميت بالأفلاك المشابهة للهيدروجين. ووجد أيضاً، أنه في حدود مستوى طاقة رئيسي معين، تزداد طاقة الأفلاك حسب الترتيب التالي: $s < p < d < f$. كما تبرز هذه الفروق بين هذه الأفلاك عند مستويات الطاقة الأعلى إلى درجة انقلاب في الأوضاع وتبادل للمواقع، مثلاً: $sd \approx 4f < 6p$ و $6s$... الخ. وتعتمد طاقة فلك معين على شحنة النواة (العدد الذري) وتتأثر أنواع الأفلاك المختلفة بدرجات متفاوتة. لذلك لا يوجد هناك ترتيب موحد لطاقة الأفلاك يكون عاماً وصحيحاً لجميع العناصر^(١٧)، ومع ذلك وجد أن الترتيب التالي مفيد للغاية:

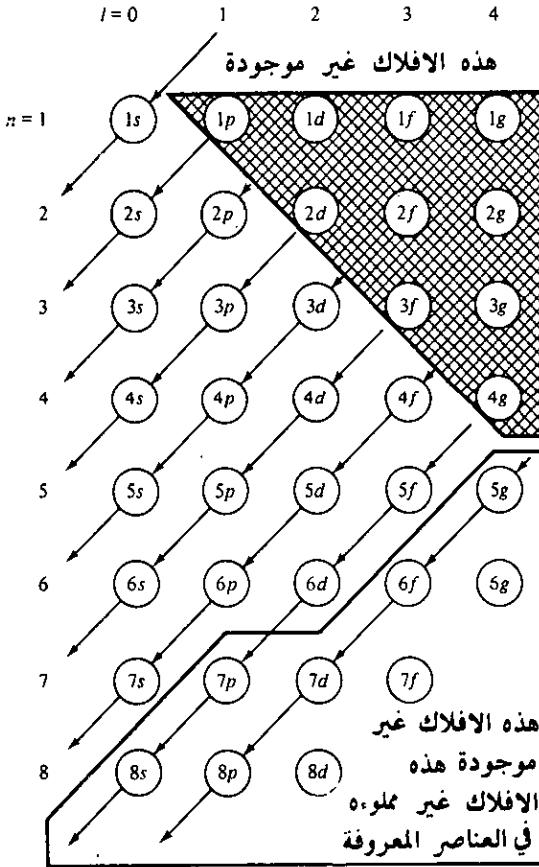
$$1s < 2s < 2p < 3s < 3p < 4s < 3d < 4p < 5s < 4d < 5p < 6s < 5d \approx 4f < 6p < 7s < 6d < 5f$$

وهذا الترتيب صحيح بشكل عام ولكن يجب توخي الدقة عند توزيع الإلكترونات الغلاف الخارجي للعناصر. فعلى سبيل المثال، يمكن أن يختار الكترون الغلاف الخارجي في ذرة البوتاسيوم بين فلكي $3d$ و $4s$ ، وكما نتوقع من السلسلة السابقة فإن هذا الإلكترون يوجد في فلك $4s$. ونتوصل إذاً إلى أن الترتيب السابق ما هو إلا دليل تقريبي لتعبئة مستويات الطاقة (انظر مبدأ أوفباو في ص ٤٥). وفي كثير من الحالات تكون الأفلاك متشابهة في الطاقة إلى درجة كبيرة بحيث أن أية تغيرات بسيطة في التركيب الذري تؤدي إلى عكس مستويين للطاقة وتغير ترتيب التعبئة. ومع ذلك، تظل السلسلة السابقة دليلاً مفيداً لبناء التركيب الإلكتروني إذا أخذنا بالاعتبار حدوث بعض

(١٧) مناقشات كاملة ارجع إلى:

R. N. Keller, *J. Chem. Educ.*, 39, 289 (1962), D. DeVault, *J. Chem. Educ.*, 21, 526, 575 (1944), or K. B. Harvey and G. B. Porter, "Introduction to Physical Inorganic Chemistry," Addison-Wesley, Reading, Mass., 1963, pp. 79-83.

الشذوذ. وقد قام مولر^(١٨) (Moeller) باقتراح إحدى الصور المساعدة للذاكرة الشكل (٢ - ١٣) وفيها تم تعبئة الالكترونات بتتبع الاسهم والارقام من فلك الى آخر.



الشكل (٢ - ١٣) طريقة مساعدة للذاكرة لتحديد تعبئة الافلاك (بشكل تقريبي). اخذت من:

T. Moeller, "Inorganic Chemistry," Wiley, New York, 1952.

Electron Spin and Pauli principle

الغزل الالكتروني ومبدأ باولي

كما وجدنا سابقاً في حالة الجسم في صندوق فإن هناك ثلاثة أعداد كمية ضرورية لوصف التوزيع الفضائي للإلكترونات في الذرات. ولكن لوصف الالكترون في الذرة بشكل تام، يجب تحديد عدد كمي رابع، m_s ، يدعى بعدد الغزل الكمي (Spin Quantum Number)^(١٩). وتأتي ضرورة هذا العدد الكمي لأن العزم

(١٨) T. Moeller, "Inorganic Chemistry," Wiley, New York, 1952, p. 97.

(١٩) في معالجة ديراك النسبية التي ذكرت سابقاً، يأتي غزل الالكترون نتيجة طبيعة باعتباره العدد الكمي الرابع اللازم لاستكمال تصرفات الالكترون.

المغناطيسي الكمي للإلكترون له اتجاهان محتملان: أحدهما مواز للمجال المغناطيسي. والآخر معاكس له. وتعطي قيمة العزم المغناطيسي بالمعادلة التالية:

$$\mu = 2.00\sqrt{s(s+1)}$$

حيث وحدات (μ) هي بور مغنيطون^(٢٠) (بور مغنيطون = $eh/4\pi m$) و s = $ms/\text{}$ ، والقيم المسموح بها لعدد الغزل الكمي هي $\pm \frac{1}{2}$. وفي ذرة ذات الكترونين يكون الغزل الكمي موازيا ($s = 1$) أو متعاكسا ($s = 0$ صفر). وفي الحالة الثانية يقال ان الالكترونين مزدوجي الغزل (*paired*). والذرات المحتوية فقط على الكترونات مزدوجة الغزل ($s = 0$ صفر) تنفر قليلا عندما توضع في مجال مغناطيسي ولذلك يطلق عليها وصف الدايامغناطيسية (*diamagnetic*). أما الذرات المحتوية على الكترون واحد، أو الكترونات متشابهة الغزل ($s \neq 0$ صفر) فإنها تنجذب بقوة نحو المجال المغناطيسي، ويطلق عليها وصف بارامغناطيسية (*paramagnetic*).

وتتنافر الالكترونات المتشابهة في غزها بقوة، ولذلك تحتل مناطق مختلفة في الفضاء. وهذه نتيجة قانون طبيعي رئيسي يعرف بمبدأ باولي للاستثناء (*Pauli Exclusion Principle*)، وهو ينص على أن الدالات الموجية الكاملة (بما في ذلك الغزل) يجب أن تغير اشارتها اذا تبادل اي زوج من الالكترونات في النظام. وهذا يعني بشكل مختصر أنه اذا تشابه الكترونان في غزلهما، فيجب أن يكون لهما دالات موجية فضائية مختلفة (أي افلاك مختلفة) وإذا احتلا الفلك نفسه فإنها يجب أن يكونا متعاكسين في اشارة الغزل. ولبدأ باولي للاستثناء وما يسمى «بقوى باولي التنافرية» تأثير كبير في الكيمياء، ولكن حالياً، يمكن أن نعتبر مبدأ باولي كالتالي: في ذرة ما، لا يمكن أن يكون لالالكترونين أربعة أعداد كمية متشابهة. وهذا يعني أنه للفلك معين مميز بـ ml, n فإن أكبر عدد من الالكترونات يمكن للفلك احتواؤه هو اثنان.

(٢٠) حسب النظام العالمي المعياري (IS) فإن قيمة بوهر ماجنيتون = 9.27×10^{-24} بوحدة الجسروم متر-¹ او جول / درجة كلفن.

(٢١) لا تناظر «قوة» باولي اي فعل متبادل كلاسيكي، فهي ناتجة عن الطبيعة الكمية الميكانيكية. ومع ان من المعتاد الحديث في الكيمياء عن «التنافر» و«طاقة الرباط» الناتجة عن مبدأ باولي، فهي لا تنتج مباشرة عن الفعل المتبادل بين عزل وغزل، وانما تنتج عن الطاقة الالكتروستاتية الناتجة عن التوزيع الفضائي للإلكترونات كنتيجة لمتطلبات مبدأ باولي للاستثناء. انظر:

W. J. Kauzman, "Quantum Chemistry," Academic, New York, 1957, pp. 319-320;

F. A. Matsen, *J. Am. Chem. Soc.*, **92**, 3525 (1970).

بتطبيق مبدأ أوفباو، واستخدام الترتيب المقترح سابقاً لمستويات الطاقة، يمكن إيجاد التركيب الالكتروني أو توزيع الالكترونات على الافلاك. ويمكن أيضاً استخدام مبدأ أوفباو أو بناء الذرات خطوة خطوة لإيجاد التركيب الالكتروني ذي الطاقة الدنيا (الحالة الارضية *Ground state*). ففي طريقة الخطوة خطوة تضاف البروتونات الى النواة، وتضاف الالكترونات الى الافلاك، لبناء الذرة المطلوبة وهذه الطريقة مفيدة للغاية إلا أنها طريقة شكلية للوصول الى تركيب الكتروني معين.

تصف الاعداد الكمية ml و n الاحتمالات المختلفة الممكنة للافلاك في الذرة، ويمكن ترتيب هذه الافلاك حسب طاقتها. فيكون الالكترون في الحالة الارضية لذرة الهيدروجين في الفلك الأقل طاقة، فلك $1s$ ، ويتخذ غزله اياً من الاتجاهين دون تفضيل لأي منها. وعليه، فإننا نتوقع توزيعاً عشوائياً للغزل. ولكن اذا مررت حزمة من ذرات الهيدروجين خلال مجال مغناطيسي، فإن نصف الذرات سوف ينحرف باتجاه معين، في حين ينحرف النصف الآخر في الاتجاه المعاكس. وهكذا تكون الاعداد الكمية الأربعة (ms, ml, l, n) لذرة الهيدروجين هي $(1, \text{صفر}, \text{صفر}, \pm \frac{1}{2})$. ولبناء ذرة الهيليوم، نبدأ بذرة الهيدروجين فنضيف بروتوناً للنواة، ونضيف الكترون للغلاف الخارجي، وتكون الاعداد الكمية الثلاثة للإلكترون الثاني مشابهة تماماً لتلك التي في ذرة الهيدروجين (أي ان الالكترون الثاني سوف يتجه الى الفلك الاقل طاقة، فلك $1s$)، لكن غزل هذا الالكترون يجب أن يكون معاكساً للإلكترون الاول. وعليه تكون الأعداد الكمية للإلكترونين في ذرة الهيليوم هي: $(1, \text{صفر}, \text{صفر}, +\frac{1}{2})$ و $(1, \text{صفر}, \text{صفر}, -\frac{1}{2})$ وبذلك يكون فلك $1s$ قد امتلأ. وعند اضافة الكترون ثالث لتكوين ذرة الليثيوم نستعمل فلك $2s$ والذي يقع بعد $1s$ في الطاقة. وفيما يلي نرى التركيب الالكتروني للعناصر الخمسة الاولى مع الأعداد الكمية للإلكترون الاخير (٢٢):

(٢٢) ان قيمة ms للالكترون المنفرد في الهيدروجين او الليثيوم او البورون غير محددة، فقد تكون $\pm \frac{1}{2}$. ولكن من الضروري ان تكون قيمة ms للالكترون المضاف للحصول على الهيليوم او البيريليوم معاكسة لتلك الخاصة بذرة الهيدروجين او الليثيوم. وبالمثل، قد يدخل الالكترون الاخير في البورون فلك Px او Py او Pz لأنها متساوية في الطاقة ولذلك فان قيمة ms المعطاة لهذا الالكترون هي قيمة اعتباطية.

${}_1\text{H} = 1s^1$	$1, 0, 0, \pm \frac{1}{2}$
${}_2\text{He} = 1s^2$	$1, 0, 0, \pm \frac{1}{2}$
${}_3\text{Li} = 1s^2 2s^1$	$2, 0, 0, \pm \frac{1}{2}$
${}_4\text{Be} = 1s^2 2s^2$	$2, 0, 0, \pm \frac{1}{2}$
${}_5\text{B} = 1s^2 2s^2 2p^1$	$2, 1, 1, \pm \frac{1}{2}$

ويمكن الاستمرار في هذه الطريقة باضافة الكترون في كل مرة، حتى تم تغطية جميع العناصر. وفي الجدول (٢ - ٢) قائمة كاملة للتركيب الالكتروني للعناصر. ونلاحظ أن هناك فروقاً قليلة بين هذه التراكيب التي وجدت عملياً وبين تلك التي يمكن الحصول عليها باستعمال مبدأ أوفباو. وفي كل حالة شاذة تكون مستويات الطاقة الخارجية قريبة للغاية من بعضها، ويكون هناك عامل لم يؤخذ حسابه ادى الى عكس مستويات الطاقة. فمثلاً، نجد مستوى d $(n-1)$ ، ns قريبين جداً من بعضها بعضاً، عندما يكونان مملوءين، ولو أن الاخير أقل في طاقته بقليل. ولكن اذا ظهر هناك عامل ثبات خاص، مثل مستوى فرعي مملوء، أو نصف مملوء (انظر ص ٦٢ و ١٥٤٢)، فإن التركيب الأكثر ثباتاً قد لا يكون $(n-1)d^x ns^2$. ونجد مثلاً، في حالة ذرتي الكروم والنحاس، أن الثبات الاضافي المصاحب للمستوى الفرعي نصف المملوء، والمملوء كاملاً، يجعل التركيب الالكتروني للحالة الارضية للذرات المعزولة: $3d^5 4s^1$ و $3d^5 4s^1$ بدلاً من: $3d^4 4s^2$ و $3d^9 4s^2$ على التوالي. ومثل هذا الشذوذ غير مهم، وتأثيره على هاتين الذرتين لا يكاد يذكر. فبالرغم من وجود حالة تأكسد ثانية للنحاس $(+1)$ ، منازرة للتركيب الالكتروني $3d^{10} 4s^0$ نجد أن حالة التأكسد $+2$ أكثر ثباتاً، في معظم الظروف الكيميائية. وفي حالة عنصر الكروم نجد أن أكثر حالة تأكسد ثباتاً في المحاليل المائية هي Cr^{+3} ، هذا مع أن أيون Cr^{+2} وحالة التأكسد $+4$ هما أيضاً ثابتتين نوعاً ما، أما حالة التأكسد $+1$ فهي عملياً غير معروفة. ولكلا الأيونين Cu^{+2} و Cr^{+3} (بالاضافة الى عدد آخر من أيونات العناصر الانتقالية) يكون تأثير مجال المتصلات في مركباتها المعقدة (انظر الفصل ٩) كافياً لجعل فقدان الكترونات d سهلاً.

ويكون مستوي sd و $4f$ لعناصر اللانثانات (العناصر من ٥٧ - ٧١) والتي تليها مباشرة متقاربين جداً، فيدخل الالكترتون ٥٧ في ذرة اللانثانوم مستوى sd بدلاً من مستوى $4f$ ولكن للعناصر التي تليه نبدأ بتعبئة مستوى $4f$ ، حيث نجد أن بعض اللانثانات لا تحتوي على أي من الالكترونات في مستوى sd . ومن وجهة النظر

الكيميائية، قد يكون من الاجدر تقليل الاهتمام بمثل هذه التفاصيل في التركيب الالكتروني إذ انها قد تكون مضللة أحياناً. فالفرق في الطاقة بين التركيب الالكتروني $5d^{n+1}4f^m$ و $5d^n4f^{m+1}$ قليل جداً. ولاغراض التذكر، تظهر عناصر اللشانات وكأن لها التركيب الالكتروني: $6s^25d^14f^n$ ، أي أن أكبر حالات التأكسد ثباتاً هي دائماً المناظرة لفقدان ثلاثة الكترونات (الكترونات $6s$ و $5d$). وهناك بعض الحالات الشاذة الاخرى في التركيب الالكتروني لبعض العناصر، ولكنها ذات أهمية قليلة من وجهة النظر الكيميائية.

ومع أنه يمكن الاعتماد على مبدأ اوفباو، وترتيب الافلاك التي نوقشت سابقاً، لتحديد البناء الالكتروني، إلا أنه يجب الانتباه الى انها وسائل شكلية، قد تقود الى اخطار خطيرة اذا أفرط في الاعتماد عليها. فمثلاً، نجد أن مستوى $4s$ لذرات عناصر البوتاسيوم والكالسيوم والسكانديوم، أقل طاقة من مستوى $3d$. لكن هذا ليس صحيحاً للعناصر الانتقال، أو للأيونات المشحونة. وسنرى ان طاقة الافلاك المختلفة حساسة للتغيرات في شحنة النواة ودرجة امتلاء الافلاك الأخرى بالالكترونات (انظر الحجب، في ص ٥٤)، ومثل هذه العوامل تمنع وجود تتابع مطلق لطاقة الافلاك. ومع ان التتابع المقترح في الشكل (٢ - ١٣) صحيح، نوعاً ما، للأفلاك الواقعة في الغلاف الخارجى للذرة، أي ان $4s > 3d > 4p$ صحيح مثلاً لعنصري البوتاسيوم والبروتريوم، لكنه ليس بالضرورة صحيحاً في أماكن أخرى.

Atomic States, Term Symbols and Hund's Rule

الحالات الذرية والرموز الحدية وقاعدة هوند

إنه لمن المناسب أن نتمكن من التعبير عن الطاقة، والعزم الزاوي، وتعدد الغزل، لذرة ما، باستعمال رمز واحد. فمثلاً، في حالة ذرة الهيدروجين نستخدم الرموز الحدية S و P و D و F ، اعتماداً على مكان الالكترون الوحيد ان كان في الفلك s أو p أو d أو F ^(٢٣). ويرمز للحالة الارضية للهيدروجين $1s^1$ ، بالحالة الذرية $1S$ ، اما ذرة الهيدروجين المهيجة الى $2p^1$ فتناظر الحالة $2P$... الخ. ونجد أيضاً أن العزم الزاوي (لجميع الالكترونات) للذرات المتعددة الالكترونات في حالة P مشابه لما لذرة

(٢٣) بما ان التركيب الالكتروني للهيليوم هو $1s^2 = He$ فإن الكيميائيين يختصرون كتابة التركيب الالكتروني كالتالي:

$B = [He]2s^22p^1$ وهذا الاختصار مفيد عند كتابة التراكيب الالكترونية للعناصر الثقيلة.

الجدول (٢ - ٢) التركيب الالكتروني للعناصر .

Z	العنصر	التركيب الالكتروني	Z	العنصر	التركيب الالكتروني
1	H	1s	53	I	[Kr]4d ¹⁰ 5s ² 5p ⁵
2	He	1s ²	54	Xe	[Kr]4d ¹⁰ 5s ² 5p ⁶
3	Li	[He]2s	55	Cs	[Xe]6s
4	Be	[He]2s ²	56	Ba	[Xe]6s ²
5	B	[He]2s ² 2p	57	La	[Xe]5d6s ²
6	C	[He]2s ² 2p ²	58	Ce	[Xe]4f5d6s ²
7	N	[He]2s ² 2p ³	59	Pr	[Xe]4f ³ 6s ²
8	O	[He]2s ² 2p ⁴	60	Nd	[Xe]4f ⁴ 6s ²
9	F	[He]2s ² 2p ⁵	61	Pm	[Xe]4f ⁵ 6s ²
10	Ne	[He]2s ² 2p ⁶	62	Sm	[Xe]4f ⁶ 6s ²
11	Na	[Ne]3s	63	Eu	[Xe]4f ⁷ 6s ²
12	Mg	[Ne]3s ²	64	Gd	[Xe]4f ⁷ 5d6s ²
13	Al	[Ne]3s ² 3p	65	Tb	[Xe]4f ⁹ 6s ²
14	Si	[Ne]3s ² 3p ²	66	Dy	[Xe]4f ¹⁰ 6s ²
15	P	[Ne]3s ² 3p ³	67	Ho	[Xe]4f ¹¹ 6s ²
16	S	[Ne]3s ² 3p ⁴	68	Er	[Xe]4f ¹² 6s ²
17	Cl	[Ne]3s ² 3p ⁵	69	Tm	[Xe]4f ¹³ 6s ²
18	Ar	[Ne]3s ² 3p ⁶	70	Yb	[Xe]4f ¹⁴ 6s ²
19	K	[Ar]4s	71	Lu	[Xe]4f ¹⁴ 5d6s ²
20	Ca	[Ar]4s ²	72	Hf	[Xe]4f ¹⁴ 5d ² 6s ²
21	Sc	[Ar]3d4s ²	73	Ta	[Xe]4f ¹⁴ 5d ³ 6s ²
22	Ti	[Ar]3d ² 4s ²	74	W	[Xe]4f ¹⁴ 5d ⁴ 6s ²
23	V	[Ar]3d ³ 4s ²	75	Re	[Xe]4f ¹⁴ 5d ⁵ 6s ²
24	Cr	[Ar]3d ⁵ 4s	76	Os	[Xe]4f ¹⁴ 5d ⁶ 6s ²
25	Mn	[Ar]3d ⁵ 4s ²	77	Ir	[Xe]4f ¹⁴ 5d ⁷ 6s ²
26	Fe	[Ar]3d ⁶ 4s ²	78	Pt	[Xe]4f ¹⁴ 5d ⁹ 6s
27	Co	[Ar]3d ⁷ 4s ²	79	Au	[Xe]4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6s
28	Ni	[Ar]3d ⁸ 4s ²	80	Hg	[Xe]4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6s ²
29	Cu	[Ar]3d ¹⁰ 4s	81	Tl	[Xe]4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6s ² 6p
30	Zn	[Ar]3d ¹⁰ 4s ²	82	Pb	[Xe]4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6s ² 6p ²
31	Ga	[Ar]3d ¹⁰ 4s ² 4p	83	Bi	[Xe]4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6s ² 6p ³
32	Ge	[Ar]3d ¹⁰ 4s ² 4p ²	84	Po	[Xe]4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6s ² 6p ⁴
33	As	[Ar]3d ¹⁰ 4s ² 4p ³	85	At	[Xe]4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6s ² 6p ⁵
34	Se	[Ar]3d ¹⁰ 4s ² 4p ⁴	86	Rn	[Xe]4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6s ² 6p ⁶
35	Br	[Ar]3d ¹⁰ 4s ² 4p ⁵	87	Fr	[Rn]7s
36	Kr	[Ar]3d ¹⁰ 4s ² 4p ⁶	88	Ra	[Rn]7s ²
37	Rb	[Kr]5s	89	Ac	[Rn]6d7s ²
38	Sr	[Kr]5s ²	90	Th	[Rn]6d ² 7s ²
39	Y	[Kr]4d5s ²	91	Pa	[Rn]5f ² 6d7s ²
40	Zr	[Kr]4d ² 5s ²	92	U	[Rn]5f ³ 6d7s ²
41	Nb	[Kr]4d ⁴ 5s	93	Np	[Rn]5f ⁴ 6d7s ²
42	Mo	[Kr]4d ⁵ 5s	94	Pu	[Rn]5f ⁶ 7s ²
43	Tc	[Kr]4d ⁵ 5s ²	95	Am	[Rn]5f ⁷ 7s ²
44	Ru	[Kr]4d ⁷ 5s	96	Cm	[Rn]5f ⁷ 6d7s ²
45	Rh	[Kr]4d ⁸ 5s	97	Bk	[Rn]5f ⁹ 7s ²
46	Pd	[Kr]4d ¹⁰	98	Cf	[Rn]5f ¹⁰ 7s ²
47	Ag	[Kr]4d ¹⁰ 5s	99	Es	[Rn]5f ¹¹ 7s ²
48	Cd	[Kr]4d ¹⁰ 5s ²	100	Fm	[Rn]5f ¹² 7s ²
49	In	[Kr]4d ¹⁰ 5s ² 5p	101	Md	[Rn]5f ¹³ 7s ²
50	Sn	[Kr]4d ¹⁰ 5s ² 5p ²	102	No	[Rn]5f ¹⁴ 7s ²
51	Sb	[Kr]4d ¹⁰ 5s ² 5p ³	103	Lr	[Rn]5f ¹⁴ 6d7s ²
52	Te	[Kr]4d ¹⁰ 5s ² 5p ⁴			

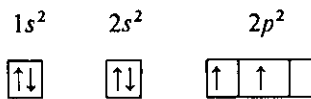
C. E. Moore, "Ionization Potentials and Ionization Limits Derived from the Analyses of Optical Spectra," NSRDS-NBS 34, National Bureau of Standards, Washington, D.C., 1970

ما عدا البيانات المتعلقة بالاكينيات والتي اخذت عن :
G. T. Seaborg, Ann. Rev. Nucl. Sci., 18, 53 (1968) and references therein.

الهيدروجين في حالة P . وفي مقابل هذه الحالات $S, P, D, F, \dots$ نجد الأعداد الكمية $L = 0, 1, 2, 3, \dots$ ، وهذا يذكّرنا بالعلاقة بين قيم L والأفلاك $s, p, d, f, \dots$ (٢٤). وبالمثل، هناك عدد كمي S (لاحظ عدم الخلط بين هذا العدد الكمي والرمز الحدي S) يمثل المجموع الحسابي لغزول الإلكترونات. وهو يساوي صفراً في حالة مستوى خارجي كامل التعبئة. وفي مستوى فرعي كامل التعبئة أيضاً تكون L صفراً لأن العزوم الفلكية تمحذف بعضها بعضاً. ولهذا أثر كبير في تسهيل التعامل مع الحالات الذرية والرموز الحدية.

ويستعمل الكيميائيون غالباً اصطلاحاً يعرف بالتعدد (*multiplicity*) والذي اشتق في الأصل من عدد خطوط الطيف، وهو متعلق بعدد الإلكترونات المتشابهة الغزول أو المفردة، ويعطي عدد هذه الإلكترونات بالمقدار $(2S+1)$. فإذا كانت $S = 0$ صفراً، فالتعدد $= 1$ وعندها تسمى الحالة فردية (Singlet)؛ أما إذا كانت $S = \frac{1}{2}$ فإن التعدد $= 2$ وتدعى الحالة عندها ثنائية (doublet)، وعندما تكون $S = 1$ فإن الحالة تكون ثلاثية (Triplet). الخ. وحسب قاعدة هوند يكون للحالة الأرضية لذرة ما أعلى تعدد (أي أنها الحالة ذات أعلى قيمة لـ S). ولنأخذ ذرة الكربون ($1s^2 2s^2 2p^2$) متجاهلين فلكي $1s^2$ و $2s^2$ لأنها كاملاً التعبئة ونركز على الكتروني $2p^2$. يمكن لهذين الإلكترونين أن يكونا مزدوجي الغزول وفي فلك واحد ($S = 0$ صفر) أو متشابهي الغزول مفردين، وفي فلكين مختلفين ($S = 1$). وبناءً على قاعدة هوند، تكون الحالة الثانية هي الحالة الأرضية، أي الحالة الثلاثية التعدد. وهذه الحالة تكون قيمة $L = 1$ ، وتكون الحالة الأرضية للكربون ^3P (ثلاثية P) ويسمى هذا الرمز بالرمز الحدي.

وللتسهيل يمثل التركيب الإلكتروني بمربعات حيث أن كل مربع يمثل فلكاً، بينما تمثل الإلكترونات وغزوها بالأسهم.



ويعتبر هذا التمثيل من الطرق المفيدة، حيث يزودنا باماكن محدودة لتعبئة.

(٢٤) هذا مآكس للعملية التاريخية: لوحظت الحالات S, P, D و F باستعمال الطرق الطيفية (وسميت بذلك نسبة

الى الصفات المميزة للأطياف: fundamental, diffuse, principal, sharp .

واستعملت بعد ذلك الرموز الصغيرة s, p, d, f للأفلاك.

(٢٥) في الملحق (ب) طرق لايجاد قيم L المختلفة المسموح بها كما تظهر في هذا الملحق أيضاً صفات أخرى متعددة للحالات الذرية والرموز الحدية.

الإلكترونات. بالرغم من ذلك نحذر من الضرر الناتج عن سوء استعماله وخاصة في التعامل مع الرموز الحديثة.

Periodicity of the Elements

التشابه الدوري للعناصر

يعتبر جدول الترتيب الدوري أحد الوسائل اللازمة والتي لا غنى عنها، خاصة للكيميائيين الذين يتعاملون مع عناصر متعددة. وقد تم التوصل لهذا الجدول نتيجة العمل الشاق الذي قام به عدد كبير من الكيميائيين. وكما سلاحظ قريباً فإن لجدول الترتيب الدوري قاعدة ميكانيكية كمية. لكن طموح بعض العلماء، مثل مندليف، وجهود علماء الكيمياء في القرن التاسع عشر، جعلت الكيميائي يتمتع بفوائد جدول الترتيب الدوري قبل الوصول الى برهان لوجود الإلكترون بحوالى نصف قرن. ولاشك أن الثقة التي أولاها مندليف لجدوله، والتوقعات التي بناها عليه^(٢٦)، أمور مثيرة لأي كيميائي يقرأ عنها.

ويمكن اعتبار الشكل العادي المطول لجدول الترتيب الدوري (الشكل ٢ - ١٤) رسماً تصويرياً لقواعد التركيب الذري التي ذكرت سابقاً. ونلاحظ أيضاً أن ترتيب العناصر يأتي وبشكل طبيعي كما تنص قاعدة أوفباو. ويمكن تقسيم مجموعات جدول الترتيب الدوري كالتالي.

١ - المجموعتان العموديتان 1A و IIA، وهي العناصر القلوية وعناصر الأتربة القلوية. وتتميز هذه العناصر بالتركيب الإلكتروني ns^1 و ns^2 على التوالي.

٢ - مجموعة عناصر «B» وهي العناصر الانتقالية: تتميز هذه العناصر باحتوائها على أفلاك d مملوءة جزئياً في حالتها الأرضية^(٢٧). وتمتد الدورة الأولى للعناصر الانتقالية من السكندريوم ($4s^2 3d^1$) وحتى الخارصين ($4s^2 3d^{10}$). وكل عنصر من عناصر هذه الدورة يترأس عائلة من الجنس نفسه، وكمثال على ذلك عائلة الكروم، VIB.

٣ - عناصر اللانثانات والأكتيينات، تعود هاتان المجموعتان من الناحية الفنية

(٢٦) انظر

M. E. Weeks and H. M. Leicester, "Discovery of the Elements," 7th ed., Chemical Education Publ. Co., Easton, Pa., 1968.

(٢٧) هناك مشاكل لاي تعريف بسيط «للفلز الانتقالي». انظر المناقشة تحت عنوان ايضاحات (Semantics)

لمجموعة IIIB ، ولكن تم فصلها بسبب التركيب الذري لعناصرها وخواصها الكيميائية المميزة. وتبدأ دورة اللثانات بالسيريوم ($4f^1$) وتنتهي باللثانيوم ($4f^{14}$) ، وتبدأ الاكتينات بالثوريوم ($5f^1$) وتنتهي باللورانسيم ($5f^{14}$) (٢٨).

٤ - اللافلزات والفلزات بعد العناصر الانتقالية، المجموعات من IIIA وحتى VIIIA يحتوي هذا الجزء من الجدول على ست مجموعات عمودية تقابل ملء أفلاك d بستة إلكترونات. وهذا الفصل بين الفلزات واللافلزات ليس دقيقاً لأن التمييز بينها اعتباطي نوعاً ما، إلا أنه يقترن عادة بخط فاصل مدرج يمر من البورون وحتى الاستاتين. والمظهر المشترك بين هذه العناصر (ما عدا الهيليوم) هو احتواؤها على أملاك d مملوءة جزئياً، أما الغازات الخاملة فهي مجموعة منفصلة تكون فيها أفلاك d مملوءة تماماً.

(٢٨) وهنا أيضاً يجب أن يكون التركيب الإلكتروني للثوريوم $5f^{16}d^17s^2$ في حين أن الجدول (٢-٢) بين أنه غير ذلك كما أوضحت التجارب. وهذا في حد ذاته لا يبدو أن يكون نوعاً من الأرباك للكيميائي في استعماله لجدول الترتيب الدوري - حالة التأكسد المميزة هي: Th(IV)

العدد الكمي
الرئيسي

تعبئة الاغلفة الجزيئية

الريث

1 2 3 4 5 6 7

(n-1)d

np

ns		(n-1)d										np					
1	2	الفلزات الانتقالية										اللافلزات					
		Light metals										VIII A					
I A	II A											VII A					
3	4											9	10				
Li	Be											F	Ne				
11	12											17	18				
Na	Mg											Cl	Ar				
19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50	51	52	53	54
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
55	56	57	72	73	74	75	76	77	78	79	80	81	82	83	84	85	86
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
87	88	89	104	105	106												
Fr	Ra	Ac	Rf	Ha													

الفلزات ما بعد الانتقالية

(n-2)f

سلسلة		سلسلة										سلسلة	
58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71
Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100	101	102	103
Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr

يُعرف بعض الكيميائيين الفلزات الانتقالية بأنها عناصر تحتوي ذراتها في الحالة الأرضية على أفلاك d مملؤة جزئياً. وهذا يستثني الخارصين من السلسلة الأولى للعناصر الانتقالية. ومع أن Zn^{+2} له بعض الصفات التي تغير الخواص النموذجية للفلز الانتقالي - فهو لا يمكن أن يكون بارامغناطيسياً كما أنه غير ملون، ويكون مركبات معقدة غير ثابتة نوعاً ما (لصغر حجمه)،... الخ.، لكن، إذا استثني الخارصين (مع باقي أفراد عائلته، الكاديوم والزنك) من سلسلة العناصر الانتقالية فيجب أيضاً استثناء الغازات النبيلة من مجموعة العناصر اللافلزية. وقد يقف البعض إلى جانب هذا الرأي، ولكن يجب أن نتذكر أن مثل هذا الفصل للغازات النبيلة عن الهالوجينات، القريبة منها نوعاً ما، اعاق تطوير كيمياء الغازات النبيلة (كما هو موضح في مكان آخر)^(٢٩). أخيراً، وبالمثل يجب إزالة اللوتيتيوم من دورة اللشانات واللورانسيوم من الاكتينات، ولكن لم يحدث أن اقترح أحد بأن هذا الاجراء الأخير ذو فائدة.

وبالمثل فإن الإشارة إلى المجموعات بـ A و B اختياري محض. وفي الحقيقة، يستخدم عدد من كتب الكيمياء غير العضوية أنظمة تختلف عن المبينة هنا مع أن هذا النظام هو المتبع في معظم جداول الترتيب الدوري المتداولة الاستعمال. ومن الفوائد الأكيدة لهذا النظام وضع جميع العناصر الانتقالية في مجموعات «B».

ويمكننا بكل بساطة أن نتتبع مبدأ أوفباو بتتبع جدول الترتيب الدوري. ولنأخذ العناصر من السيزيوم ($Z = 55$) وحتى الرادون ($Z = 86$). ففي العنصرين ألسيزيوم والباريوم، تدخل الالكترونات (وتملاً) المستوى $6s$. أما الالكترون التالي فيدخل المستوى $5d$ وعليه يمكن اعتبار اللشانيوم ($Z = 57$) عنصراً انتقالياً. وفي حالة العناصر من السيريوم وحتى اللوتيتيوم، تضاف الالكترونات إلى مستوى $4f$ ، وتسمى هذه العناصر باللشانات أو العناصر الانتقالية الداخلية. وبعد تعبئة مستوى $4f$ بعنصر اللوتيتيوم، تستمر الالكترونات الأخرى في تعبئة أفلاك $5d$ (العناصر الانتقالية من Hf وحتى Hg). بعد ذلك يعبأ المستوى $6p$ بالعناصر Tl وحتى Rn، كما هو موضح في الجدول (٢ - ٢). وهكذا يمكن استخدام جدول الترتيب الدوري لإيجاد التركيب الالكتروني بنفس سهولة استخدام القواعد السابقة. ونلاحظ أيضاً أن جدول الترتيب

الدوري يقتصر على أن يقدم لنا المعرفة الكيميائية التي استخدمت في بنائه فهو ليس مصدراً للمعلومات. وتكمن فائدته في تصوير المعلومات المتعلقة بالتركيب الإلكتروني والصفات الذرية الأخرى، وترابط هذه المعلومات.

Shielding

الحجب

لاحظنا سابقاً أن طاقة الإلكترون في الذرة هي دالة لـ Z^2/n^2 وبما أن شحنة النواة (العدد الذري) تزداد بسرعة أكبر من العدد الكمي الرئيسي، فقد نستنتج أن الطاقة الضرورية لازالة الكترون ما من الذرة تزداد طردياً مع زيادة العدد الذري. لكن الأمر ليس كذلك، كما يتضح من مقارنة ذرتي الهيدروجين ($Z = 1$) والليثيوم ($Z = 3$). فطاقتا التآين لهما ١٣١٢ ك/ج-م (H) و ٥٢٠ ك/ج-م (Li) وتقل طاقة تأين الليثيوم عن طاقة تأين الهيدروجين لسببين:

(١) متوسط بعد الإلكترون ($2s$) أكبر من بعد الإلكترون ($1s$)، راجع الشكل (٢ - ٦).

(٢) تنافر الإلكترون $2s^1$ في ذرة الليثيوم مع الكتروني $1s^2$ الداخليين، مما يجعل فقدان الأول اسهل مما لو انعدم وجود الإلكترونات الداخلية. ويمكن النظر الى التأثير التنافري للإلكترونات الداخلية على انه عبارة عن حجب للنواة سببه وجود الإلكترونات الداخلية، بحيث أن الإلكترون الخارجي يحس فقط بجزء من شحنة النواة الكلية. وهكذا، تكون طاقة تأين الليثيوم ناتجة عن شحنة نووية مؤثرة مقدارها بين وحدة ووحدين. ومن المناقشة السابقة لدالات الاحتمال نصف القطرية للافلاك المشابهة للهيدروجين (الشكل (٢ - ٦))، نلاحظ ان معظم الكثافة الإلكترونية لفلك $1s$ تقع بين النواة وبين الجزء الأكبر من الكثافة الإلكترونية الكلية لفلك $2s$.

وحسب القوانين الالكتروستاتية، فإنه اذا وجدت شحنة اختبار خارج قفص من الشحنات، تمثله الكترونات فلك $1s$ ، فإن الجهد في هذه الحالة يعادل قيمته التي تنتج لو كانت الشحنات الاخيرة موجودة في المركز (النواة). وطبقاً لذلك فاننا نتوقع ان يكون جهد الإلكترون $2s$ مساوياً للجهد الناجم عن شحنة نووية مقدارها وحدة واحدة ($Z^* = 1,0$). ولكن في حالة الشحنة التي بإمكانها اختراق القفص، اي انها غير محجوبة، فإن جهداً يكون مساوياً لما ينجم عن شحنة نووية كاملة ($Z^* = 3,0$) ولكن ذلك لا يعني أن طاقة الكترون $2s$ تتغير لدى اختراقها لفلك $1s$ ، وانما تحدد

الطاقة بالشحنة النووية المؤثرة، Z^* ، والتي هي، نوعاً ما، أقل من الشحنة النووية الحقيقية، Z :

$$Z^* = Z - S \quad (٢ - ١٥) \quad \text{حيث } S \text{ ثابت الحجب.}$$

وبسبب وجود نهاية عظمى (أو أكثر) لأفلاك s قرب النواة، فإن قدرة هذه الأفلاك على الاختراق كبيرة، وتكون قابلية حجبها بالالكترونات الداخلية أقل من الأفلاك ذات القيم الأكبر لـ l وبالمقابل، نجد أيضاً أن قدرتها على الحجب أفضل نوعاً ما من الأفلاك الأخرى. فمثلاً، أفلاك d و f ، ذات القيم الأكبر لـ l ، أقل مقدرة على الاختراق، وأقل بكثير في مقدرتها على الحجب.

ويمكن أيضاً مقارنة التوزيع نصف القطري لأفلاك $3s$ و $3p$ و $3d$ (الشكل ٦-٢). ومع أن أفلاك d «أصغر» لأن نصف القطر الأكثر احتمالاً يصغر حسب الترتيب $3d > 3p > 3s$ ، إلا أن وجود عقدة واحدة ونهاية عظمى ذات عقدة داخلية في فلك $3p$ ، ووجود عقدتين ونهايتين عظميين بعقد داخلية في فلك $3s$ ، يجعلها يتأثران بدرجة أكبر بالنواة. ولهذا السبب نجد أن ترتيب طاقة هذه الأفلاك هو $3d > 3p > 3s$ كما لاحظنا سابقاً عند تعبئة مستويات الطاقة.

ولإيجاد مدى الحجب، قام سليتر (Slater)^(٣٠) بوضع مجموعة من القواعد الأولية. وتجدد الإشارة هنا إلى أن هذه القواعد هي تعميمات بسيطة مبنية على «متوسط» النتائج الخاصة بعناصر مختلفة. ومع أن تقديرات الطاقة الالكترونية المبنية على قواعد سليتر ليست دقيقة جداً في الغالب، إلا أنها تمكننا من الحصول على تقديرات سهلة، مما يجعلها ذات فائدة لفهم موضوعات أخرى لها علاقة بما سبق، مثل الحجم الذري والسالية.

ولحساب ثابت الحجب للإلكترون ما في الفلك np أو ns تتبع الخطوات التالية:

(١) اكتب التركيب الالكتروني للعنصر حسب الترتيب والتقسيم التالي:

$$(1s) (2s, 2p) (3s, 3p) (3d) (4s, 4p) (4d) (4f) (5s, 5p)$$

(٢) لا تساهم الكترونات أية مجموعة تقع على يمين المجموعة (ns, np) ، في قيمة ثابت الحجب.

(٣) جميع الالكترونات في مجموعة (ns, np)، تحجب الالكترون الخارجي بمقدار ٠,٣٥ لكل الكترون^(٣١).

(٤) جميع الالكترونات في الغلاف (n-1) تحجب بمقدار ٠,٨٥ لكل الكترون.

(٥) جميع الالكترونات في الغلاف (n-2) أو ما تحته تحجب كاملاً، أي أن مساهمتها هي ١,٠٠ لكل الكترون.

وعندما يكون الالكترون المحجوب في مجموعة nd أو nf نستخدم القاعدتين ٣و٢، ولكن القاعدتين ٤ و ٥ تصبحان:.

(٦) جميع الالكترونات في المجموعات الواقعة الى يسار مجموعة nd و nf تساهم بمقدار ١,٠٠ لكل الكترون.

أمثلة:

١. لنأخذ الالكترون الخارجي في ذرة النيروجين ($1s^2 2s^2 2p^3$) تقسيم الأفلاك

$$\text{يؤدي الى } S = (1s)^2(2s, 2p)^5 = (0,85 \times 2) + (0,35 \times 3) = 3,10$$

$$S - Z = Z^*$$

$$3,1 - 7,0 =$$

$$3,9 =$$

٢. لنأخذ الكترون التكافؤ (4s) في ذرة الخارصين. لدى تقسيم الافلاك الى

$$\text{مجموعات نجد أن: } (1s)^2(2s, 2p)^8(3s, 3p)^8(3d)^{10}(4s)^2$$

$$S = (0,35 \times 1) + (0,85 \times 18) + (1,00 \times 10) =$$

$$25,65 =$$

$$4,35 = 25,65 - 30 = Z^*$$

٣. لنأخذ الالكترون 3d في ذرة الخارصين، تقسيم الافلاك الى مجموعات موضح في

مثال (٢) ولكن ثابت الحجب هنا هو:

$$S = (0,35 \times 9) + (1,00 \times 18) = 21,15$$

$$8,85 = Z^*$$

ومن الملاحظ أن قواعد سليتر ما هي إلا محاولة لتعميم وتقييم جوانب التوزيع نصف

(٣١) باستثناء فلك 1s نجد ان القيمة ٠,٣٥ تعطي نتائج افضل.

القطري التي بحثت سابقاً. فمثلاً نجد أن تأثير حجب الالكترونات الواقعة مباشرة أمام الكترونات s و p ($S = 1,00$) أكبر منه لالكترونات s و p ($S = 0,85$). وتفترض قوانين سليتر أيضاً، أن جميع الكترونات s أو p أو d أو f تحجب الالكترونات الواقعة فوقها بالطريقة نفسها وبغض النظر عن طبيعة الالكترون المحجوب. ولكن هذا ليس صحيحاً تماماً، كما هو ملاحظ في الامثلة السابقة وقد يؤدي إلى بعض الاخطاء. فعلى سبيل المثال، نجد في حالة ذرة الجاليوم ($3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^1$) أن القوانين السابقة تنص على أن الكترونات $3d$ تحجب الكترون $4p$ بالمقدار نفسه الذي تحجبه الكترونات $3s$ أو $3p$ ، خلافاً لما ورد في الشكل (٦-٢).

وقد وضع سليتر هذه القواعد، لدى اقتراحه مجموعة من الأفلاك، لاستعمالها في حساباته الميكانيكية الكمية. وأفلاك سليتر هذه تشبه أفلاك الهيدروجين إلى حد كبير، ولكن تختلف عنها في ناحيتين مهمتين:

- (١) لا تحتوي أفلاك سليتر على عقد، مما يجعلها سهلة للغاية، ولكنها طبعاً أقل دقة.
- (٢) استخدمت في أفلاك سليتر Z^* ، بدلاً من Z ، وللذرات الاثقل، استخدمت n^* بدلاً من n . فعندما تكون $n = 4$ تكون $n^* = 3,7$ ؛ $n = 5$ تكون $n^* = 4,0$ ؛ $n = 6$ تكون $n^* = 4,2$ ؛ ويشار إلى الفرق بين n و n^* بالقصور الكمي (Quantum defect) ولإزالة الصعوبات، ولزيادة الدقة في قواعد سليتر المبسطة للحجب، حصل كليمنتي (Clementi)، وريموندي (Raimondi)^(٣٢) على شحنات نووية مؤثرة، باستخدام الدالات الموجية لمجال الانسجام الذاتي لمجموعة الذرات من الهيدروجين، وحتى الكريبتون. بعد ذلك عمما نتائجها في مجموعة قواعد، لحساب الحجب لأي الكترون. ومقدار الحجب الذي يشعر به الالكترون الواقع في مستوى طاقة (n) وفي فلك (l) أي (S_{nl}) هو:

$$S_{1s} = 0.3(N_{1s} - 1) + 0.0072(N_{2s} + N_{2p}) + 0.0158(N_{3s,p,d} + N_{4s,p}) \quad (١٦-٢)$$

$$S_{2s} = 1.7208 + 0.3601(N_{2s} - 1 + N_{2p}) + 0.2062(N_{3s,p,d} + N_{4s,p}) \quad (١٧-٢)$$

$$S_{2p} = 2.5787 + 0.3326(N_{2p} - 1) - 0.0773N_{3s} - 0.0161(N_{3p} + N_{4s}) - 0.0048N_{3d} + 0.0085N_{4p} \quad (١٨-٢)$$

$$S_{3s} = 8.4927 + 0.2501(N_{3s} - 1 + N_{3p}) + 0.0778N_{4s} + 0.3382N_{3d} + 0.1978N_{4p} \quad (١٩-٢)$$

E. Clementi and D. L. Raimondi, *J. Chem. Phys.*, 38, 2686 (1963) (٣٢)

$$S_{3p} = 9.3345 + 0.3803(N_{3p} - 1) + 0.0526N_{4s} + 0.3289N_{3d} + 0.1558N_{4p} \quad (٢٠-٢)$$

$$S_{4s} = 15.505 + 0.0971(N_{4s} - 1) + 0.8433N_{3d} + 0.0687N_{4p} \quad (٢١-٢)$$

$$S_{3d} = 13.5894 + 0.2693(N_{3d} - 1) - 0.1065N_{4p} \quad (٢٢-٢)$$

$$S_{4p} = 24.7782 + 0.2905(N_{4p} - 1) \quad (٢٣-٢)$$

حيث N_{nl} تمثل عدد الإلكترونات في فلك nl . وعند استخدام هذه القواعد نجد أن الشحنات النووية المؤثرة للأمثلة المعطاة سابقاً هي :

$$\begin{aligned} ٣,٧٥٦ &= Z_N^* \\ ٥,٩٦٥ &= (4s) Z_{Zn}^* \\ ١٣,٩٨٧ &= (3d) Z_{Zn}^* \end{aligned}$$

وتعمل قواعد كليمنتي وريموندي للحجب بوضوح اختراق الكترونات الأفلاك الخارجية. وهي أكثر واقعية من قواعد سليتر، ولكنها بالمقابل أكثر تعقيداً. وإذا كنا بحاجة الى دقة أكبر من تلك المتوافرة في قواعد سليتر، فإننا نستعمل الشحنات النووية المؤثرة الناتجة عن استخدام الدالات الموجية لمجال الانسجام الذاتي. وتتوافر مثل هذه القيم في الجدول (٣-٢).

The Sizes of Atoms

حجوم الذرات

ليس للذرة حدود واضحة كما هو الحال في كرة البيلياردو، فالحجم الذري في أحسن الأحوال ما هو إلا قيمة غامضة. وللإجابة على السؤال «كم هو حجم الذرة؟» نبدأ بالأسئلة التالية، «كيف نقيس الذرة؟»، «والى أي حد سنصل؟». ولدى قياس حجم ذرة الزنون في حالة سكون نسبية في الحالة الصلبة نحصل على قيمة تختلف عن القيمة التي نحصل عليها فيما لو تم قياس حجم الذرة خلال الاصطدامات العنيفة. لكن أيون الصوديوم المرتبط بشدة في حالته الصلبة في البلورة التشابكية (مثلاً NaF) تحتل حجماً أقل مما في حالة تمذيبه الضعيف بمزيئات ضعيفة القطبية.

الجدول (٣-٢) الشحنات النووية المؤثرة للعناصر من ١ وحتى ٣٦.

العنصر	1s	2s	2p	3s	3p	4s	3d	4p
H	1.000							
He	1.688							
Li	2.691	1.279						
Be	3.685	1.912						
B	4.680	2.576	2.421					
C	5.673	3.217	3.136					
N	6.665	3.847	3.834					
O	7.658	4.492	4.453					
F	8.650	5.128	5.100					
Ne	9.642	5.758	5.758					
Na	10.626	6.571	6.802	2.507				
Mg	11.619	7.392	7.826	3.308				
Al	12.591	8.214	8.963	4.117	4.066			
Si	13.575	9.020	9.945	4.903	4.285			
P	14.558	9.825	10.961	5.642	4.886			
S	15.541	10.629	11.977	6.367	5.482			
Cl	16.524	11.430	12.993	7.068	6.116			
Ar	17.508	12.230	14.008	7.757	6.764			
K	18.490	13.006	15.027	8.680	7.726	3.495		
Ca	19.473	13.776	16.041	9.602	8.658	4.398		
Sc	20.457	14.574	17.055	10.340	9.406	4.632	7.120	
Ti	21.441	15.377	18.065	11.033	10.104	4.817	8.141	
V	22.426	16.181	19.073	11.709	10.785	4.981	8.983	
Cr	23.414	16.984	20.075	12.368	11.466	5.133	9.757	
Mn	24.396	17.794	21.084	13.018	12.109	5.283	10.528	
Fe	25.381	18.599	22.089	13.676	12.778	5.434	11.180	
Co	26.367	19.405	23.092	14.322	13.435	5.576	11.855	
Ni	27.353	20.213	24.095	14.961	14.085	5.711	12.530	
Cu	28.339	21.020	25.097	15.594	14.731	5.858	13.201	
Zn	29.325	21.828	26.098	16.219	15.369	5.965	13.878	
Ga	30.309	22.599	27.091	16.996	16.204	7.067	15.093	6.222
Ge	31.294	23.365	28.082	17.760	17.014	8.044	16.251	6.780
As	32.278	24.127	29.074	18.596	17.850	8.944	17.378	7.449
Se	33.262	24.888	30.065	19.403	18.705	9.758	18.477	8.287
Br	34.247	25.643	31.056	20.218	19.571	10.553	19.559	9.028
Kr	35.232	26.398	32.047	21.033	20.434	11.316	20.626	9.769

ومسألة المدى الذي سوف نصل إليه في قياسنا ذات أهمية خاصة، لأن قياس الذرة إنما هو كقياس ثمرة جريب فروت ناضجة أكثر من اللزوم باستعمال فرجار اذ تعتمد القيمة التي نحصل عليها على مدى الضغط على الفرجار. ولهذا السبب، فإن من المستحيل وضع مجموعة واحدة من القيم تدعى «انصاف الاقطار النووية» قابلة للاستخدام في جميع الظروف. ومن الضروري اذاً ان تحدد

الظروف التي توجد فيها الذرة أو الأيون وأن تحدد أيضاً طريقة القياس. وسوف نتعرض لبحث ذلك فيما بعد (انظر الفصل السادس). ورغم ذلك فقد يكون من المفيد بحث أنماط التغير في الحجم الذرية، دون النظر في الوقت الحاضر الى الحجم الحقيقية بعمق.

وكما رأينا من دالات التوزيع نصف القطري، فإن نصف القطر الاكثر احتمالاً يميل الى الزيادة مع زيادة n . ولكن العدد الذري المؤثر له تأثير معاكس، حيث يميل الى تقليص الأفلاك. ومن هاتين القوتين المتعاكستين نحصل على النتائج التالية.

(١) تميل ذرات عائلة معينة الى الزيادة في الحجم من دورة (صف أفقي في جدول الترتيب) الى الدورة التي تليها. وبسبب الحجب تزداد قيمة Z^* ببطء كبير من دورة الى الدورة التي تليها. فمثلاً، باستعمال قواعد سليتر، نحصل على القيم التالية

$$Z^* \text{ لـ } H = 1,0, Li = 1,3, Na = 2,3, K = 2,2, Cs = 2,2$$

ونتيجة للاتجاهين المتعاكسين لـ n و Z^* ، يزداد الحجم الذري كلما تحركنا الى اسفل في المجموعة الاولى. وهذا يمثل اتجاهاً عاماً في جدول الترتيب الدوري مع بعض الاستثناءات البسيطة التي سوف نناقشها فيما بعد.

(٢) لا يتغير العدد الذري الرئيسي خلال سلسلة معينة (حتى في السلاسل الطويلة التي قد يكون ترتيب التعبئة فيها على الشكل: $ns, (n-1)d, np$ فإن الالكترونات الخارجية تكون دائماً في المستوى n). أما العدد الذري المؤثر، فانه يزداد بشكل مستمر، لأن الالكترونات التي تضاف الى الغلاف الخارجي تحجب بعضها بعضاً بطريقة غير مؤثرة. ففي حالة السلسلة الثانية نجد ما يلي:

$$Li = 1,3, Be = 1,9, B = 2,6, C = 3,2, N = 3,9, O = 4,5, F = 5,2, Na = 5,8$$

ونتيجة لذلك نجد تقلصاً منتظماً من اليسار الى اليمين. والنتيجة النهائية لنمطي التغير السابقين من الأعلى الى الأسفل ومن اليسار الى اليمين، هي أن التغير في الحجم الذري غير متواصل.

فهناك تقلص منتظم مع زيادة العدد الذري حتى نصطدم بالزيادة في العدد الكمي الرئيسي، وهذا بسبب زيادة مفاجئة في الحجم يتلوها نقصان آخر.

تسمى كمية الطاقة الضرورية لازالة الكترون من ذرة معزولة في الحالة الغازية بطاقة التأين (غالباً ما تسمى جهد التأين) لتلك الذرة. وهي الفرق في الطاقة بين أعلى مستو مملوء والمستوى المقابل لقيمة $n = \infty$ ، أي أنها الطاقة الضرورية لازالة الالكترتون نهائياً. ومن الممكن ازالة اكثر من الكترون واحد، وعندها تدعى الطاقة الضرورية لازالة هذه الالكترتونات بطاقة التأين الثانية، الثالثة، الرابعة، ... الخ^(٣٣) ولأن عملية التأين دائماً ماصة للحرارة، فان قيم طاقة التأين تعطى اشارات موجبة تمثيلاً مع العرف المتبع في الديناميكا الحرارية (انظر الجدول (٢-١٤)). ويمكن ربط قيم طاقة التأين المختلفة لذرة ما مع بعضها بعضاً عن طريق معادلة متعددة الحدود سوف نتعرض لها بتفصيل اكبر في نهاية هذا الفصل.

وهناك أنماط واضحة تربط طاقة التأين بأماكن العناصر غير الانتقالية (الفلزات القلوية، وفلزات التربة القلوية واللافلزات) في جدول الترتيب الدوري. فضمن عائلة معينة، نجد أن زيادة n تؤدي الى تقليل طاقة التأين نتيجة لتأثيري الحجم والحجب. وتظهر العناصر الانتقالية والعناصر بعد الانتقالية بعض الشذوذ، ولذلك سوف تتم مناقشتها فيما بعد (الفصل ١٦ و ١٧*). وضمن سلسلة معينة نجد أن هناك اتجاهات عاماً لازدياد طاقة التأين مع زيادة العدد الذري، وذلك نتيجة للزيادة المستمرة لـ Z^* من اليسار الى اليمين في جدول الترتيب الدوري. وهناك عاملان آخران يمنعان اطراد هذه الزيادة أولهما التغير في نوعية الأفلاك عندما تنتقل من مجموعة II A (افلاك ٢s) الى مجموعة III A (افلاك p) والثاني هو طاقة التبادل بين الالكترتونات ذات الغزل المتماثل. ويؤدي ذلك الى زيادة ثبات النظم ذات الالكترتونات المتوازية في غزلها، لأن مثل هذه الالكترتونات تميل لأن يتفادى بعضها بعضاً نتيجة لمبدأ باولي للاستثناء. وهكذا يقل التنافر الالكترستاتي بينها. وقد رأينا سابقاً أن هذا يؤدي الى الوصول الى اكبر عدد من الالكترتونات غير المزدوجة (مبدأ هوند للقيمة العظمى للعدد) كما أنه يعمل نصفات الشاذة لعنصري النحاس والكروم. وبالإضافة الى ذلك فانه يعمل ازالة الكترون ذرة النيتروجين اصعب مما يجب. ونتيجة لمثل هذا النوع من الثبات، نجد

(٣٣) غالباً ما يكون هناك بعض التشوش حول ما اذا كان جهد التأين الثاني وطاقة التأين الثانية تتعلق بازالة الكترون التكافؤ الثاني او ازالة الكترون التكافؤ الاول والثاني. فاذا كان المقصود جهد التأين فالجواب هو ازالة الالكترتون الاول والثاني - لان الجهد اللازم لازالة الالكترتون الثاني سوف يزيل الاول ايضاً. إلا انه، وفي معظم الحالات، يكون اهتمامنا بالطاقة الكلية لازالة الالكترتوين الاول والثاني يحتاج الى $IE_1 + IE_2$ الجزء الثاني. *

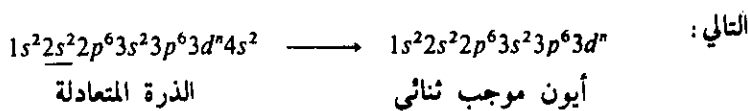
ان طاقة تأين النيتروجين اكبر منها للأكسجين (انظر الشكل ٢-١٥).

وبين الجدول (٢-٤ب) طاقات التأين المعروفة لبعض المجموعات ومن ناحية عامة مع ان طاقة التأين ليست ذات فائدة كبقية القيم الذرية، إلا ان من الممكن استخدامها في حسابات بورن - هابر (Born - Haber) (انظر الفصل ٣) المتعلقة بالأيونات الموجبة متعددة الذرات، مثل NO^+ و O_2^+ . كما انها تقدم تقديراً تقريبياً لمقدرة المجموعات على اعطاء الالكترونات أو سحبها.

Ionization

التأين

الالكترونات التي تُفقد عن طريق التأين، تكون في مستوى الطاقة الاعلى، ولذلك نحتاج الى أقل طاقة لازالتها. وهكذا نتوقع ان يكون ترتيب فقدان الالكترونات معاكساً لترتيب تعبئتها (انظر مبدأ أوفباو). وهناك حقائق تثبت صحة ذلك، إلا أن هناك بعض الاستثناءات الهامة، خاصة في حالة العناصر الانتقالية، وهي استثناءات مسئولة عن الكيمياء المميزة لهذه العناصر. فتتفاعل العناصر الانتقالية، بشكل عام، على النحو



ان فقدان الكترونات ns^2 قبل الكترونات $(n-1)d$ او $(n-2)f$ لا ينطبق فقط على السلسلة الاولى للعناصر الانتقالية، بل للعناصر الاثقل أيضاً. وهذا يعطي حالة تأكسد عامه $+2$ للعناصر الانتقالية، مع أنه في حالات كثيرة نجد حالة تأكسد أكبر ثباتاً أعلى أو أقل من $+2$.

وهذه الظاهرة محيرة لأنها تظهر وكأنها تناقض قوانين الطاقة البسيطة: اذا كان مستوى $4s$ أقل طاقة وبعباً أولاً، فإننا نتوقع أن تكون الكتروناته أكبر ثباتاً وسوف تتأين آخرأ، أليس كذلك؟

لذلك نتساءل عما إذا كان هناك احتمال لانعكاس طاقة المستويات في سلسلة العناصر الانتقالية. فإذا تفحصنا طاقة المستويين $3d$ و $4s$ ، نجد أنها قريبان من بعضهما بعضاً، وان طاقة المستوى $3d$ تتناقص بزيادة العدد الذري. وغالباً ما يذكر هذا كتفسير للتركيب الالكتروني للنحاس، فإذا انخفضت طاقة المستوى $3d$ الى قيمة أقل من طاقة $4s$ ، عند العدد الذري ٢٩، فيجب أن تكون الحالة الارضية للنحاس

$3d^1 4s^1$. وقد لا يكون لذلك تأثير على الظواهر التي نحن بصدددها لاننا نبحث عن الفرق في التركيب بين الحالة الأرضية لذرة متعادلة والحالات الأيونية للذرة نفسها. وبما أن الحالة الأرضية لجميع ذرات الفلزات الانتقالية المتعادلة في السلسلة الأولى (ما عدا الكروم والنحاس) هي $3d^n 4s^2$ وان حالة التأكسد الثنائية الثابتة هي $3d^n 4s^0$ ، فان مصدر المشكلة يكمن اذن في الفرق بين الذرة والأيون وليس في نمط معين في السلسلة.

وقبل الاجابة على ذلك السؤال بطريقة مرضية، من الضروري تعريف المقصود «بطاقة الفلك». ويمكن الاكتفاء بالتعريف العام الذي تقدمه نظرية كويمان (Koopman) اذا كان الفلك n هو أعلى فلك مستعمل لوصف الدالة الموجية للحالة الأرضية لذرة ما «X»، فان طاقة الفلك n مساوية تقريباً لطاقة تأين الذرة. ويمكن حساب طاقات الافلاك باستخدام طريقة مجال الانسجام الذاتي التي بحثت سابقاً (انظر ص ٤١). وتشير الحسابات دائماً الى أن المستوى $4s$ يقع فوق المستوى $3d^{(٣٤)}$ فلماذا اذن يعبأ المستوى $4s$ أولاً؟ السبب ببساطة هو أن القيمة المهمة هي الطاقة الكلية للذرة وليس طاقة الالكترون الذي يدخل المستوى $4s$ فعند حساب الطاقة الكلية والطاقة الناتجة عن التنافر الالكتروني، وجد التركيب الالكتروني $[Ar] 4s^1$ أقل طاقة من التركيب $[Ar] 3d^1^{(٣٥)}$.

ولكن ذلك لسوء الحظ لا يجيب على السؤال السابق بصورة تامة، لأننا لا نستطيع القول ببساطة أن الكترونات $4s$ تتأين قبل الكترونات $3d$ ، لأن الفلك $4s$ يقع على مستوى طاقة أعلى بل وجدنا أنه يجب علينا حساب كمية الطاقة الكلية. وقد يفترض البعض (خطأً) أنه بسبب التنافر الالكتروني فان التركيب الالكتروني الصحيح لأيون Ti^{+2} هو $[Ar] 4s^2$ بدلاً من $[Ar] 3d^2$ وهذا معاكس للحقيقة العملية. ولتعليل مثل هذا التغير الظاهري في الثبات، الذي يعتمد على ما إذا كان الفلك $4s$ أو $3d$ مملوفاً، يجب أن نقارن ذرة التيتانيوم Ti وأيون التيتانيوم Ti^{+2} أو بشكل أعم M و M^{+2} . ويمكن البحث عن الدليل في النمط الموجود في سلسلة $3d$ ، الذي ذكر سابقاً. ومع أنه ليس مسئولاً عن هذا التأثير (كما ذكر سابقاً)، إلا انه يشير اليه. ويبدو أنه كلما كبر العدد الذري، او كلما زادت قيمة Z^* فان مستويات الطاقة تقترب من

(٣٤) F.L. Pilar, J. Chem. Educ. in press.

(٣٥) لتلطفه واضحة هذه المشكلة المعقدة، انظر المرجع (٣٤).

الجدول (٢-١٤) طاقة التأين (ميجا جول / مول)

XI XII XIII XIV XV XVI XVII XVIII XIX XX XXI

للحصول على القيم بوحدات
الكترن - فولت اضرب قيمة
الجدول بـ 10.364

159.0745										
169.9914	189.3671									
42.654	201.2707	222.3143								
45.934	50.511	235.2046	257.9208							
46.272	54.072	59.036	271.7990	296.1928						
48.705	54.482	62.874	68.230	311.0590	337.1359					
51.067	57.118	63.362	72.340	78.096	352.9913	380.7572				
52.002	59.652	66.199	72.918	82.472	88.6	397.6024	427.0635			
54.431	60.699	68.894	75.948	83.150	93.4	99.77	444.8982	476.0613		
57.048	63.333	70.053	78.792	86.368	94.0	104.9	111.6	494.8873	527.7598	
24.1055	66.180	72.893	80.064	89.347						
25.591	28.1257	75.967	83.107	90.733						
24.608	29.742	32.4455	86.412	93.980						
26.13	28.75	34.3	37.080	97.5138						
27.60	30.34	33.15	39.0	42.00	109.63					
28.02	31.92	34.83	37.84	44.1	47.23	122.16				
29.4	32.4	36.6	39.7	42.8	49.4	52.76	135.37			
30.99	34.0	37.1	41.5	44.8	48.1	55.1	58.59	149.3		
25.7	35.58	38.7	42.0	46.7	50.2	53.7	61.1	64.7	163.8	
26.4	29.99	40.50	43.8	47.3	52.3	55.9	59.7	67.3	71.2	179.1

31.27
19.9 36.09

Z	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X
1	H	1.3120								
2	He	2.3723	5.2504							
3	Li	0.5203	7.2981	11.8149						
4	Be	0.8995	1.7571	14.8487	21.0065					
5	B	0.8006	2.4270	3.6598	25.0257	32.8266				
6	C	1.0864	2.3526	4.6205	6.2226	37.8304	47.2769			
7	N	1.4023	2.8561	4.5781	7.4751	9.4449	53.2664	64.3598		
8	O	1.3140	3.3882	5.3004	7.4693	10.9895	13.3264	71.3345	84.0777	
9	F	1.6810	3.3742	6.0504	8.4077	11.0227	15.1640	17.8677	92.0378	106.4340
10	Ne	2.0807	3.9523	6.122	9.370	12.178	15.238	19.999	23.069	115.3791
11	Na	0.4958	4.5624	6.912	9.544	13.353	16.610	20.115	25.490	141.3626
12	Mg	0.7377	1.4507	7.7328	10.540	13.628	17.995	21.704	25.656	31.643
13	Al	0.5776	1.8167	2.7448	11.578	14.831	18.378	23.295	27.459	31.861
14	Si	0.7865	1.5771	3.2316	4.3555	16.091	19.785	23.786	29.252	33.877
15	P	1.0118	1.9032	2.912	4.957	6.2739	21.269	25.397	29.854	35.867
16	S	0.9996	2.251	3.361	4.564	7.013	8.4956	27.106	31.670	36.578
17	Cl	1.2511	2.297	3.822	5.158	6.54	9.362	11.0182	33.605	38.598
18	Ar	1.5205	2.6658	3.931	5.771	7.238	8.7810	11.9952	13.8417	40.760
19	K	0.4189	3.0514	4.411	5.877	7.976	9.649	11.343	14.942	16.964
20	Ca	0.5898	1.1454	4.9120	6.474	8.144	10.496	12.32	14.207	18.192
21	Sc	0.631	1.235	2.389	7.089	8.844	10.72	13.32	15.31	17.370
22	Ti	0.658	1.310	2.6525	4.1746	9.573	11.517	13.59	16.26	18.64
23	V	0.650	1.414	2.8280	4.5066	6.299	12.362	14.489	16.760	19.86
24	Cr	0.6528	1.496	2.987	4.74	6.69	8.738	15.54	17.82	20.19
25	Mn	0.7174	1.5091	2.2484	4.94	6.99	9.2	11.508	18.956	21.40
26	Fe	0.7594	1.561	2.9574	5.29	7.24	9.6	12.1	14.575	22.678
27	Co	0.758	1.646	3.232	4.95	7.67	9.84	12.4	15.1	17.959
28	Ni	0.7367	1.7530	3.393	5.30	7.28	10.4	12.8	15.6	18.6
29	Cu	0.7455	1.9579	3.554	5.33	7.71	9.94	13.4	16.0	19.2
30	Zn	0.9064	1.7333	3.8327	5.73	7.97	10.4	12.9	16.8	19.6
31	Ga	0.5788	1.979	2.963	6.2					23.0
32	Ge	0.7622	1.5372	3.302	4.410	9.02				
33	As	0.944	1.7978	2.7355	4.837	6.043	12.31			
34	Se	0.9409	2.045	2.9737	4.1435	6.59	7.883	14.99		
35	Br	1.1399	2.10	3.5	4.56	5.76	8.55	9.938	18.60	
36	Kr	1.3507	2.3503	3.565	5.07	6.24	7.57	10.71	12.2	22.28
37	Rb	0.4030	2.633	3.9	5.08	6.85	8.14	9.57	13.1	14.5
38	Sr	0.5495	1.0643	4.21	5.5	6.91	8.76	10.2	11.80	15.6
39	Y	0.616	1.181	1.980	5.96	7.43	8.97	11.2	12.4	14.11
40	Zr	0.660	1.267	2.218	3.313	7.86				18.4
41	Nb	0.664	1.382	2.416	3.69	4.877	9.900	12.1		
42	Mo	0.6850	1.558	2.621	4.477	5.91	6.6	12.23	14.8	
43	Tc	0.702	1.472	2.850						
44	Ru	0.711	1.617	2.747						
45	Rh	0.720	1.744	2.997						
46	Pd	0.805	1.875	3.177						
47	Ag	0.7310	2.074	3.361						
48	Cd	0.8677	1.6314	3.616						
49	In	0.5583	1.8206	2.705	5.2					
50	Sn	0.7086	1.4118	2.9431	3.9303	6.974				
51	Sb	0.8316	1.595	2.44	4.26	5.4	10.4			
52	Te	0.8693	1.79	2.698	3.610	5.669	6.82	13.2		
53	I	1.0084	1.8459	3.2						

الجدول (٢-١) تكمله

Z	العنصر	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X
54	Xe	1.1704	2.046	3.10							
55	Cs	0.3757	2.23								
56	Ba	0.5029	0.96526								
57	La	0.5381	1.067	1.8503	4.820						
58	Ce	0.528	1.047	1.949	3.543						
59	Pr	0.523	1.018	2.086	3.761	5.552					
60	Nd	0.530	1.034	2.13	3.900	5.790					
61	Pm	0.536	1.052	2.15	3.97	5.953					
62	Sm	0.543	1.068	2.26	4.00	6.046					
63	Eu	0.547	1.085	2.40	4.11	6.101					
64	Gd	0.592	1.17	1.99	4.24	6.249					
65	Tb	0.564	1.112	2.11	3.84	6.413					
66	Dy	0.572	1.126	2.20	4.00	5.990					
67	Ho	0.581	1.139	2.20	4.10	6.169					
68	Er	0.589	1.151	2.19	4.11	6.282					
69	Tm	0.5967	1.163	2.284	4.12	6.313					
70	Yb	0.6034	1.175	2.415	4.22	6.328					
71	Lu	0.5235	1.34	2.022	4.36	6.445					
72	Hf	0.654	1.44	2.25	3.21	6.596					
73	Ta	0.761									
74	W	0.770									
75	Re	0.760									
76	Os	0.84									
77	Ir	0.88									
78	Pt	0.87	1.7911								
79	Au	0.8901	1.98								
80	Hg	1.0070	1.8097	3.30							
81	Tl	0.5893	1.9710	2.878							
82	Pb	0.7155	1.4504	2.0815	4.083	6.64					
83	Bi	0.7033	1.610	2.466	4.37	5.40	8.62				
84	Po	0.812									
85	At										
86	Rn	1.0370									
87	Fr										
88	Ra	0.5094	0.97906								
89	Ac	0.49	1.17								
90	Th	0.59	1.11	1.93	2.78						
91	Pa	0.57									
92	U	0.59									
93	Np	0.60									
94	Pu	0.585									
95	Am	0.578									
96	Cm	0.581									
97	Bk	0.601									
98	Cf	0.608									
99	Es	0.619									
100	Fm	0.627									
101	Md	0.635									
102	No	0.642									

اخذت عن C. E. Moore, "Ionization Potentials and Ionization Limits Derived from the Analyses of Optical Spectra," NSRDS-NRS 34, National Bureau of Standards, Washington, D.C., 1970
 اضافة الى الاتصالات الشخصية. اخذت البيانات حول اللشانات والاكتينات عن:

W. C. Martin, L. Hagan, J. Reader, and J. Sugar, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 3, 771 (1974) and J. Sugar, *J. Opt. Soc. Am.*, 65, 1366 (1975).

المجدول (٢-٤) طاقة التأين

الجزء	ميغا جول/م	الالكترون فولت
CH ₃	0.949	9.84
C ₂ H ₅	0.81	8.4
CH ₃ O	1.19	12.3
CN	1.40	14.5
CO	1.352	14.01
CF ₃	0.9745	10.10
N ₂	1.503	15.58
NH ₂	1.10	11.4
NO	0.894	9.27
NO ₂	0.944	9.78
O ₂	1.164	12.06
OH	1.271	13.17
F ₂	1.51	15.7

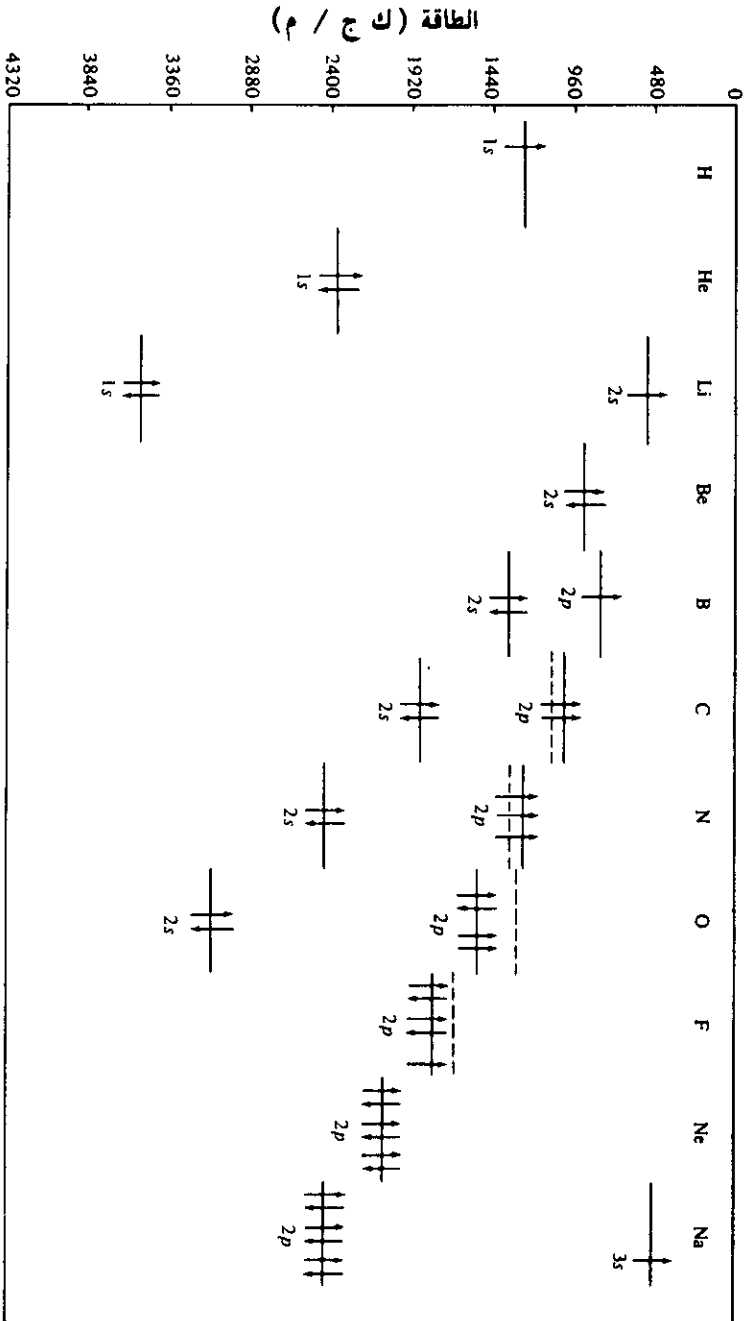
ماخوذه عن:

J. L. Franklin, J. G. Dillard, H. M. Rosenstock, J. T. Herron, K. Draxl, and F. H. Field, "Ionization Potentials, Appearance Potentials, and Heats of Formation of Gaseous Positive Ions," NSRDS-NBS 26, National Bureau of Standards, Washington, D.C., 1969.

مستويات الطاقة في ذرة الهيدروجين. أي أن جميع مستويات الطاقة ذات العدد الكمي الرئيسي الواحد تكون متساوية في الطاقة، وتكون أقل طاقة من تلك المستويات ذات العدد الكمي الرئيسي التالي. وفي حالة الأيون، تزداد الشحنة النووية المؤثرة بشكل ملحوظ، بسبب فقدان الالكترونات ونقصان الحجب. لذلك فمن المعقول افتراض ان يكون للأيون الشانتي الموجب تأثير أكبر من التغير التدريجي على طول السلسلة الانتقالية، وهو التغلب على طاقة التنافر وتقليل الطاقة أقل ما يمكن بتعبئة مستوى 3d وليس 4s. وهذا الميل نحو الأفلاك المشابهة للهيدروجين يصبح بارزاً بازدياد الشحنة النووية المؤثرة. فمثلاً، قلما يمكن تميز طاقة الكترونات القلب (Core) حسب نوع الافلاك التي تحتلها - بل انها تقترب من ذرة الهيدروجين من حيث تشابه الكتروناتها في الطاقة^(٣٦).

(٣٦) للمزيد من المناقشات للطاقة النسبية والاسباب انظر:

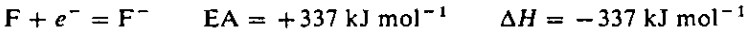
R. N. Keller, *J. Chem. Educ.*, 39, 289 (1962), and M. Karplus and R. N. Porter, "Atoms and Molecules," Benjamin, New York, 1970, pp. 269-271.



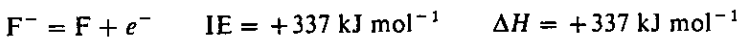
الشكل (١٥-٢) الطاقة النسبية لأفلاك العناصر من الهيدروجين وحتى الصوديوم. تمثل الخطوط طاقة الفلك الإلكتروني واحد. الخطوط المقطعة تمثل طاقة التآين العملية التي تختلف عن طاقة الأفلاك نتيجة التأثير المتبادل بين الإلكترونات.

تعرف الألفة الالكترونية بأنها الطاقة المنبعثة عند اضافة الكترون للمستوى الخارجي لذرة ما. ولسوء الحظ، فإن هذا التعريف مناقض للاصطلاح الديناميكي الحراري العالمي الذي ينص على أن اثنائي التفاعلات الطاردة للحرارة يجب أن تعطى اشارات سالبة. ويبدو من المستحيل التخلص من اصطلاح الألفة الالكترونية السابق في هذا الوقت المتأخر دون حدوث مشاكل، لذلك ولتقليل الارباك، يمكن اتباع احدى وجهتي النظر التاليتين:

الاولى هي جعل الألفة الالكترونية للعناصر غير الفلزية النشطة موجبة، أما في الحسابات الديناميكية الحرارية فإن الانثالي تكون سالبة:



أما وجهة النظر الثانية، فهي اعتبار ان الالفة الالكترونية هي نفسها طاقة التأين للأيونات السالبة وبناءً على ذلك تكون الألفة الالكترونية الموجبة منظرية للتفاعل الماص للحرارة.



وتشتمل وجهة النظر الثانية على العلاقة الوثيقة جداً بين الالفة الالكترونية وجهد التأين. ففي الحقيقة، أننا اذا عبرنا عن طاقة التأين والالفة الالكترونية للذرات بالرسم البياني، فإننا نحصل على منحنى منتظم. ويمكن وصف الدالة باستخدام معادلة من الدرجة الثانية^(٢٧):

$$E = \alpha q + \beta q^2 \quad (24-2)$$

حيث E هي الطاقة الكلية للأيون (Σ_{EA} أو Σ_{IE}) و Q هي الشحنة الأيونية (انظر الشكل ((١٦-٢))

ويمكن أن نبين بسهولة أن قبول الالكترونات من قبل العناصر اللافلزية النشطة تفاعل طارد للحرارة في البداية، لكن سرعان ما تصبح الذرات « مشبعة » وتصل الطاقة الى الحد الأدنى، وعند هذا الحد نجد أن أية زيادة في الالكترونات تؤدي الى تفاعل ماص للحرارة. وهكذا، تكون الالفة الالكترونية الكلية للأيونات السالبة الشائبة O^{-2}

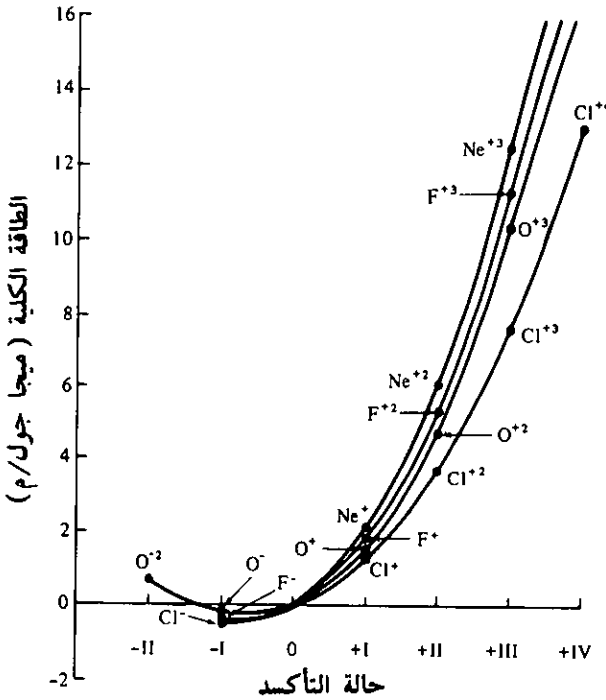
(٢٧) هناك في الحقيقة معادلة ادق متعددة الحدود من النوع $E = \alpha q + \beta q^2 + \gamma q^3 + \delta q^4$

ولكن الثابتين γ و δ صغيران ولذلك تعتبر المعادلة (٢٤-٢) تقريباً جيداً. انظر:

R. P. Iczkowski and J. L. Margrave, *J. Am. Chem. Soc.*, 83, 3547 (1961).

و S^{-2} سالبة، أي أن إنثالي التكون موجبة. ولا يمكن أن توجد هذه الأيونات إلا بوجود مصدر ثبات خارجي كالشبات الناتج عن التشابك البلوري او عن طريق التمزيب في المحلول.

وكما هو متوقع، فإن انماط تغير الألفة الالكترونية في جدول الترتيب الدوري توازي طاقة التأين (الجدول (٥-٢))، فالألفة الالكترونية عالية للعناصر التي لها طاقة تأين عالية. لكن هناك بعض الشواذ فالألفة الالكترونية للفلور، مثلاً، أقل منها للكلور، ويبدو أن مثل هذا الشذوذ يحدث على طول السلسلة من $F - Li$ و $Na - Cl$ وهو ناتج عن الحجم الصغير للعناصر من الليثيوم وحتى الفلور. ومع أن للذرات من Li وحتى F ميلاً عالياً لكسب الكترونات (لاحظ ميل الخطوط لدى مرورها بنقطة الأصل، او الذرة المتعادلة). لكنها تصبح «مشبعة» بسرعة نتيجة لصغر حجمها، وزيادة التنافر الالكتروني.



الشكل (١٦-٢) منحنيات طاقة التأين - والألفة الالكترونية للأوكسجين والفلور والنيون والكلور.

الجدول (٥-٢) الالفة الالكترونية للعناصر (ك ج / م)

العنصر	النظرية	العملية	العنصر	النظرية	العملية
1. H	72.766	72.9	47. Ag		
2. He	-21	<0	48. Cd	-58 ^b	→126
3. Li	59.8	59.8	49. In	19 ^b -69 ^c	34
4. Be	240	<0	50. Sn	142 ^c	121
5. B	29	23	51. Sb	59 ^c	101
6. C	113	122	52. Te	220 ^b	190.1
7. N → N ⁻	-58 ^a	0 ± 20	53. I		295
N ⁻ → N ⁻²	-800 ^a		54. Xe	-40	<0
N ⁻² → N ⁻³	-1290 ^a		55. Cs		45.5
8. O → O ⁻	120	141	56. Ba	-52	
O ⁻ → O ⁻²		-780 ^b	73. Ta		80
9. F	312-325	322	74. W		50
10. Ne	-29	<0	75. Re		15
11. Na	52	52.9	78. Pt		205.3
12. Mg	-230	<0	79. Au		222.7
13. Al	48	44	81. Tl	117 ^c	50
14. Si	134	120	82. Pb	173 ^c	100
15. P	75	74	83. Bi	-33 ^c	100
16. S → S ⁻	205	200.4	84. Po	180	
S ⁻ → S ⁻²		-590	85. At	270	
17. Cl	343	348.7	86. Rn	-40	
18. Ar	-35	<0	87. Fr		44.0
19. K	45	48.4	C ₂		300
20. Ca	-156	<0	C ₃		170
22. Ti	37.7		C ₆ H ₅		212
23. V	90.4		C ₆ H ₅ CH ₂		87
24. Cr	94.6	63	CN		369
26. Fe	56.2		N ₃		300-340
27. Co	90.3		NH ₂		139.2
28. Ni	123.1	111	NO		1.4
29. Cu	173.8	123	NO ₂		220 ^d
30. Zn	-87 ^b		NO ₃		380 ^c
31. Ga	17 ^b -48 ^c	36	O ₂		14-42
32. Ge	116 ^b -132 ^c	116	OH	184	177
33. As	58 ^b -71 ^c	77	O ₂ H		~ 300
34. Se → Se ⁻	204 ^c -212 ^b	195	SiH	141	
Se → Se ⁻²		-420	PH	90	
35. Br		324.5	SH	217	222
36. Kr	-39	<0	SO ₂		96
37. Rb	→ -169	46.9	SCN		206
38. Sr			SF ₃		353
42. Mo		96	SF ₆		144

جميع القيم ماعدا المشار إليها بـ a و b و c و d، مأخوذة عن: R. S. Berry, *Chem. Rev.*, 69, 533 (1969)

أو E. C. M. Chen and W. E. Wentworth, *J. Chem. Educ.*, 52, 487 (1975)

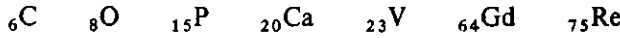
وهي أجود قيم متوافرة. اما القيم الاخرى المذكورة فهي تجريبية. وتفاوت هذه القيم في الدقة. وتراوح القيم النظرية بين الحسابات الكمية الميكانيكية الدقيقة لأيون H⁻ وطرق الامتداد الخطي التقريبية. وبالمثل فان القيم العملية تتفاوت كثيرا.

(PROBLEMS)

الأسئلة

(١-٢) ماذبذبة الضوء الصادر عندما يسقط الالكترون من المستوى $n = 3$ الى المستوى $n = 1$ ومن $n = 6$ الى $n = 2$ ؟

(٢-٢) اكتب التركيب الالكتروني للعناصر التالية. حدد عدد الالكترونات المفردة في الحالة الارضية



(٣-٢) جد الحالات المحتملة للعناصر المذكورة في سؤال ٢-٢ وأوجد الرموز الحديدية، وحدد الحالة الارضية.

(٤-٢) اكتب التركيب الالكتروني للأيونات التالية. جد كذلك عدد الالكترونات المفردة في الحالة الارضية.



(٥-٢) جد الرموز الحديدية المناسبة للحالات الارضية للأيونات المذكورة في سؤال ٤-٢.

(٦-٢) ميز بوضوح الجوانب التالية للتركيب الذري وارسم بيانياً الدالات المناسبة لأفلاك 1s و 2s و 2p و 3s و 3p (أ) الدالة الموجية الزاوية (ب) دالة الاحتمال نصف القطرية (ج) الدالة الموجية الزاوية (د) دالة الاحتمال الزاوية (هـ) خارطة المنحنيات المغلفة للكثافة الالكترونية.

(٧-٢) احسب Z^* للإلكترونات التالية مستعملاً قواعد سليتر:

(أ) الالكترون الخارجي (الاسهل ثباتاً) في Ca

(ب) الالكترون الخارجي في Mn

(ج) الكترون 3d في Mn

(د) الالكترون الخارجي في Br

(٨-٢) من له طاقة تأين أعلى:

Li أو Cs ؟ Li أو F ؟ Cs أو F ؟ F أو I ؟

(٩-٢) من له ألفة الكترونية أعلى:

C أو F ؟ F أو I ؟ Te أو I ؟

(١٠-٢) من له ألفة الكترونية أعلى:

F أو Cl ؟ Cl أو Br ؟ O أو S ؟ S أو Se ؟

(١١-٢) فلما $3s$ و $3p$ في ذرة الهيدروجين لها نفس الطاقة، لكن طاقة $3s$ في ذرة

الكلور اقل بكثير من طاقة $3p$ فسر ذلك ؟

(١٢-٢) اقترح سليتر. قواعد الحجب مبدئياً في عام ١٩٣٠، ولكن حتى الآن لم يجر

عليها أي تعديل. انظر الى نتائج كليمنتي - ريموندي [المعادلات (١٢-٢)]

وحق (١٩-٢). اقترح بعض التعديلات التي قد تؤدي الى تحسين قواعد

سليتر. بين الجدول (٢-٤) طاقة التأين الاولى، الثانية، ... الخ للذرات

المختلفة. ويعتقد كثير من العاملين في هذا المجال ان اللفة الالكترونية يجب

اعتبارها مساوية لطاقة التأين الصفرية. ناقش ذلك ؟

(١٣-٢) ارسم بيانياً طاقة التأين الكلية لأيون Al^{+n} كدالة لـ n من $n=1$ وحتى n

$n =$ ارسم ذلك مستعملاً اولاً ورق الرسم البياني العادي وفي الثانية ورق رسم

بياني لوغاريتمي. فسر سبب عدم الاستمرارية في المنحنى.

(١٤-٢) يمنع مبدأ باولي للإستثناء بعض صور الجمع بين ms و ml في تحديد الرموز

الحدية لحالات ذرة الكربون. لتأخذ ذرة الكربون المهيجة ذات التركيب

الالكتروني $1s^2 2s^2 2p^1 3p^1$. ما هي الحالات المحتملة لهذه الذرة ؟

(١٥-٢) (أ) احسب طاقة التأين الثالثة لذرة الليثيوم (ملاحظة: لا يحتاج ذلك الى

التقريب او الافتراضات) (ب) احسب طاقة التأين الاولى والثانية لذرة

الليثيوم مستعملاً قواعد سليتر (ج) احسب طاقة التأين الاولى والثانية

مستعملاً قواعد كليمنتي وريموندي.

(١٦-٢) برهن على صحة القول التالي: وكما ان فلك s كروي التماثل، فانه لدى

تجميع مجموعة افلاك p الثلاثة، او افلاك d الخمسة، او افلاك f السبعة، نجد

انها ايضاً كروية التماثل (ملاحظة للمساعدة: ابدأ العمل اولاً في اتجاهين،

ومن ثم اصف القيم المناسبة من الشكل (٢-٧) او (٢-٨) لافلاك p_x و

p_y).

(١٧-٢) لتأخذ الفقرة التي تقول «ان الألفة الالكترونية الثانية لعناصر المجموعة

VIA، مثل الاوكسجين والكبريت دائماً ماصة للحرارة» اي من العناصر قد

يكون شاذاً عن هذه القاعدة ؟ لماذا ؟

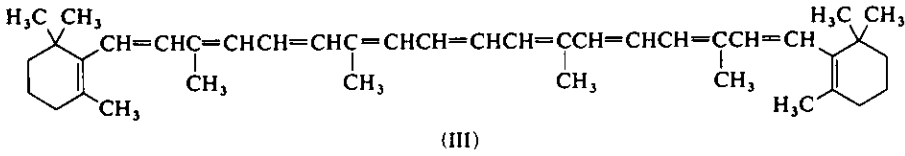
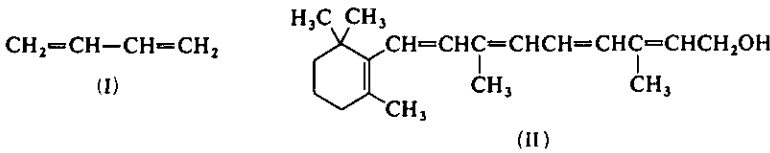
(١٨-٢) ارسم بيانياً طاقة التأين الثالثة لعناصر اللانثانات، $57 = Z - 72$ فسر اية خواص مميزة في هذا الرسم.

(١٩-٢) استعمل الرمز S في هذا الفصل ليمثل ثلاث قيم او ظواهر مختلفة. اذكر الثلاثة وميز بينها بوضوح بمناقشة كل منها على حدة.

(٢٠-٢) جد القيم الصحيحة للأعداد الكمية n و l و ml للأفلاك التالية:

$$4s, 3d_{z^2}, 2p_z$$

(٢١-٢) كنوع من التقريب المعقول، يمكن اعتبار البوليينات ذات الروابط الاقترانية مركبات خطية مشابهة لصناديق ذات اتجاه واحد. لنأخذ البوليينات ذات الروابط الاقترانية الثلاثة: بيوتادين (I) وفيتامين أ (II) و كاروتين (III):



(٢) ألوان هذه البوليينات كالتالي: بيوتادين، غير ملون؛ فيتامين أ، برتقالي - اصفر؛ كاروتين، احمر ياقوتي. فسر بشكل كيفي ألوان هذه المركبات باستخدام طول سلسلة الروابط الاقترانية.

(ب) تكون درجة امتصاص فيتامين أ اعلى ما يمكن عند الطول الموجي ٣٣٢ نانومتر. قدر طول صندوق فيتامين أ عن طريق استخدام طاقة الانتقال الالكتروني التي يمكن الحصول عليها من طول موجة الامتصاص. لاحظ ان الكترونات π في المركب (II) سوف تملأ المستويات الخمس الاولى. لا تستغرب عند مقارنة نتائج هذا النموذج التقريبي الذي يفتقر الى الدقة مع الطول المتوسط للروابط الاقترانية والذي يساوي ١٣٩ بيكومتر. ما هي بعض مصادر الخطأ في هذا

التقريب ؟ (ج) لماذا يعطي فيتامين أوكاروتين أطيف امتصاص عريضة
خلافاً لأطيف الذرات المؤلفة من خطوط حادة.

(٢٢-٢) بين أن المعادلة $E = \frac{h^2}{8ma^2}$ صحيحة من ناحية الوحدات.

(٢٣-٢) أي من الهالوجينات، X_2 ، يمكن أن يكون الأيون الموجب X^+ ؟ هناك
شعور بأن أيونات X^+ غير موجودة في الأنظمة الكيميائية، ولكن أيونات
 X_3^+ و X_3^+ موجودة فعلاً. لماذا يجب أن تكون X_3^+ أكثر ثباتاً من X^+ ؟

الفصل الثالث

الترابط الأيوني وطبيعة المواد الصلبة

Ionic Bonding and
the Nature of Solids

رغم أنه لا توجد هناك حدود دقيقة بين الترابط الأيوني والترابط التساهمي، إلا أنه من السهل أن يناقش كل منها على حدة، قبل مناقشة المركبات التي تحتوي على كليهما. ويمكن كذلك، تفسير الرابطة الأيونية البحتة باستخدام النموذج الإلكتروني البسيط، ولذلك فقد يكون من المفيد، مناقشة هذا النوع من الترابط، أولاً. وقد أدت بساطة النموذج الإلكتروني إلى التفكير في كثير من المواد الصلبة على أنها أنظمة من الأيونات. وسوف نجد بأن وجهة النظر هذه تحتاج طبعاً إلى بعض التعديل، كما أن هناك عدد كبير من المواد الصلبة تمتد من الماس حتى الفلزات تحتاج إلى نظريات مختلفة لتفسير ترابطها.

خواص المواد الأيونية (Properties of Ionic substances)

هناك عدد من الخواص تميز المركبات الأيونية عن المركبات التساهمية ويعود ذلك ببساطة إلى التركيب البلوري للمركبات الأيونية، لأن البناء البلوري التشابكي المؤلف من أيونات موجبة وأيونات سالبة تكون فيه قوى التجاذب بين الأيونات المختلفة أكبر ما يمكن، وتكون قوى التنافر بين الأيونات المتشابهة أقل ما يمكن. وسوف نناقش بعض الترتيبات الهندسية المحتملة للبناء التشابكي فيما بعد، ولكن يمكننا الآن استخدام البناء البلوري لكلوريد الصوديوم (الشكل ٣-١) لشرح هذه الأفكار كينياً.

١ - تتميز المركبات الأيونية بمقدرتها الضعيفة على التوصيل الكهربائي في الحالة الصلبة^(١)، ولكنها جيدة التوصيل عند انصهارها. ويعزى توصيل هذه المواد وهي منصهرة إلى وجود أيونات أو ذرات تحمل شحنات موجبة أو سالبة، لها حرية الحركة تحت تأثير المجال الكهربائي. أما الأيونات في الحالة الصلبة فأنها تكون مترابطة بقوة في البناء التشابكي وهي ليست حرة في حركتها لنقل التيار الكهربائي. ويجب الإشارة إلى أنه ليس لدينا دليل قاطع على وجود الأيونات في كلوريد الصوديوم الصلب مثلاً، ولكننا سوف نناقش أفضل دليل لدينا فيما بعد في هذا الفصل. إن وجود أيونات في منصهر كلوريد الصوديوم أو عند إذابته

(١) يوجد عدد قليل من المركبات الأيونية ذات الصيغة $K, Rb, NH_4 = M^+ MAgI$ والتي يكون توصيلها في الحالة الصلبة وعلى درجة حرارة الغرفة مشابهاً لتوصيل محاليلها المائية.

[B. B. Owens and G. R. Argue, *Science*, **157**, 308 (1967)]

وقد يكون ذلك ناتجاً عن حرية الحركة العالية لأيونات الفضة في بناء بلوري غير عادي:

[S. Geller, *Science*, **157**, 310 (1967)].

في الماء ليس برهاناً على وجود هذه الأيونات في الحالة البلورية ومع ذلك، يُفترض عادة وجود الأيونات في الحالة الصلبة لأننا نستطيع بسهولة تفسير خواص هذه المواد عن طريق التجاذب الالكتروستاتي.

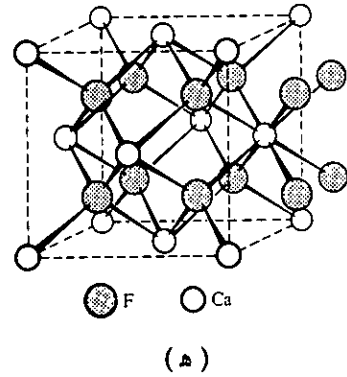
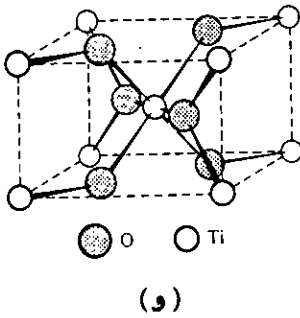
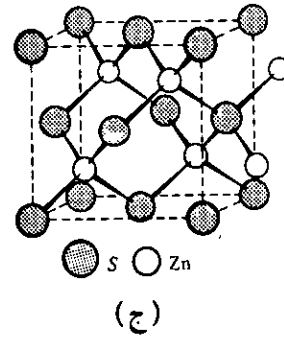
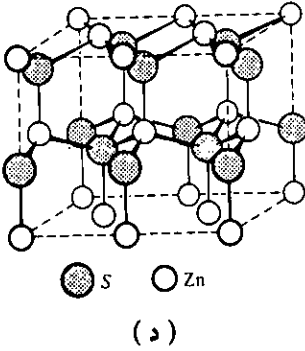
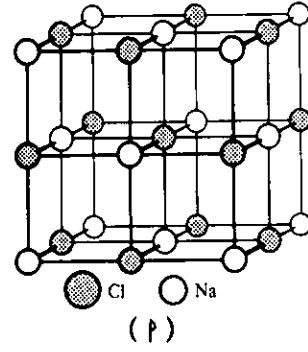
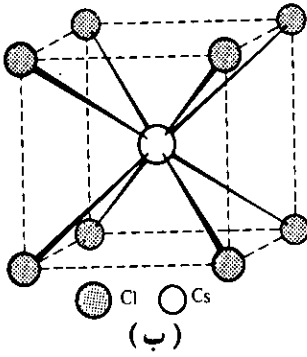
٢ - تتميز المركبات الأيونية بارتفاع درجات انصهارها ودرجات غليانها وتكون الروابط الأيونية عادة قوية جداً وفي جميع الاتجاهات. وهذه الميزة مهمة جداً ويؤدي سوء فهمها الى الاستنتاج بأن الترابط الأيوني أقوى بكثير من الترابط التساهمي، وهو استنتاج غير صحيح لأننا سوف نلاحظ أن المواد التي تحتوي على ترابط تساهمي قوي ومتعدد الاتجاهات، مثل الماس، لها درجات انصهار عالية جداً، أيضاً. فارتفاع درجة انصهار كلوريد الصوديوم، مثلاً ناتج عن التجاذب بين أيونات الصوديوم الموجبة وأيونات الكلوريد السالبة وعن البناء التشابكي الذي يجعل كل أيون صوديوم متجاذباً مع ستة أيونات كلوريد، والتي بدورها تتجاذب مع ستة أيونات صوديوم،.. الخ ويستمر ذلك خلال البناء البلوري بأكمله. هذا وسوف نناقش العلاقة بين الترابط والبناء والخواص الفيزيائية للمواد بتوسع في الفصل السادس.

٣ - المركبات الأيونية صلبة جداً ولكنها هشة. وصلابة المواد الأيونية هذه نتيجة لما ذكر من خواص، ما عدا أننا نربط بين التجاذب المتعدد بين الأيونات والفصل الميكانيكي بينها بدلاً من الفصل باستخدام الحرارة. أما هشاشة هذه المركبات فهي نتيجة لطبيعة الترابط الأيوني. فمثلاً اذا استخدمت قوة كافية لتزحزح الأيونات قليلاً (مسافة نصف طول خلية وحيدة) فإن قوى التجاذب السابقة الذكر تتحول الى قوى تنافر بسبب حدوث التماس بين الأيونات السالبة والتماس بين الأيونات الموجبة ولذلك تنكسر البلورة الى أجزاء.

٤ - تذوب المركبات الأيونية عادة في المذيبات القطبية ذات ثوابت العزل العالية. وتعطي طاقة التجاذب بين جسامين مشحونين بالمعادلة التالية:

$$E = \frac{q^+ q^-}{4\pi\epsilon r} \quad (1-3)$$

q^+ و q^- هما الشحنة الموجبة والشحنة السالبة و r المسافة بين الأيونات و ϵ السماحية (ثابت العزل)، والسماحية في الفراغ ϵ_0 تساوي 8.85×10^{-12} كولوم^٢/م ج. ونلاحظ ان ثوابت العزل للمذيبات القطبية الشائعة عالية جداً. فمثلاً، ثابت العزل للماء ٨٢



الشكل (١-٣) بعض البنى البلورية الشائعة: (أ) كلوريد الصوديوم، (ب) كلوريد السيزيوم، (ج) بلند الخارصين، (د) الفورتسيت، (هـ) الفلورايت، CaF_2 ، (و) الروتايل، TiO_2 .

ϵ_0 وللأستونيتريل ٣٣ ϵ_0 وللأمونيا السائلة ٢٥ ϵ_0 . فمثلاً تكون قيمة التجاذب بين الأيونات المذابة في الأمونيا السائلة ٤/١ من قيمة التجاذب في حالة عدم وجود الأمونيا. ويكون هذا التأثير أكثر وضوحاً في حالة المذيبات ذات ثوابت العزل الأعلى.

ويمكن النظر الى هذه الظاهرة من جانب آخر باعتبار الفعل المتبادل بين العزم القطبي للمذيب والعزوم القطبية للأيونات. فمثل هذا التمذيب يزودنا بكمية كبيرة من الطاقة تفوق ما يلزم تكسير البناء التشابكي للبلورة (انظر الفصل « ٦ »).

Occurance of ionic bonding

اماكن وجود الترابط الأيوني:

تتكون المركبات الأيونية فقط عند اتحاد عناصر فلزية نشطة مع اللافلزات النشطة جداً^(٢). ومن متطلبات الترابط الأيوني، أن تكون طاقة التأين للأيون الموجب والألفة الالكترونية للأيون السالب ملائمتين من ناحية الطاقة، ولكن ذلك لا يعني بأن يكون التفاعلات طارداً للحرارة (هذا احتمال مستحيل) ولكن يجب أن لا تلزمها طاقة عالية. وتلخص متطلبات الترابط الأيوني كما يلي: (١) مقدرة إحدى الذرات لفقدان الكترون او الكترونين (ونادراً ثلاثة الكترونات) دون الحاجة الى بذل طاقة عالية لا يسهل توافرها، (٢) مقدرة ذرات أحد العناصر على استقبال الكترون أو إلكترونين (ونادراً جداً ثلاثة إلكترونات) دون الحاجة الى طاقة يستحيل توافرها. وتحدد هذه النقاط الترابط الأيوني في المركبات المكونة من الفلزات النشطة جداً، مجموعة IA و IIA وجزءاً من A III، وبعض العناصر الانتقالية في حالة التأكسد منخفضة واللافلزات النشطة جداً كعناصر المجموعات VIIA و VIA والنيروجين^(٣). وفي العادة تكون طاقة التأين ماصة للحرارة ولكنها ليست كذلك دائماً في حالة الفلزات التي مر ذكرها. وتكون الألفة الالكترونية طاردة للحرارة فقط في حالة الهالوجينات ولكنها ليست ماصة للحرارة كثيراً للمجموعة VIA والنيروجين.

Structure of crystal lattices

بناء الشبكة البلورية

قبل مناقشة طاقة تكوين الشبكة البلورية، قد يكون من الافضل التعرض لمعظم الترتيبات العامة للأيونات في البلورات. ومع أننا سوف نناقش جزءاً صغيراً من

(٢) في الحقيقة، يوجد عدد من المركبات الأيونية مثل: $[NH_4]^+[B(C_6H_5)_4]^-$ والتي لا تحتوي على فلزات أولافلزات نشطة جداً. بالرغم من ذلك، تبقى العبارة السابقة صحيحة من ناحية عملية ويمكن اعتبار المركبات مثل $[NH_4]^+[B(C_6H_5)_4]^-$ ناتجة عن صفات خاصة للروابط التساهمية لذريتي النيتروجين والبورون.

(٣) بما أن الانتقال بين الترابط الأيوني والترابط التساهمي انتقال غير حاد فإن من المستحيل اعطاء تعريف دقيق لظروف هذا الانتقال. ولكن التعميم السابق الذكر مفيد ولا يمنع احتمال وجود روابط أيونية غير عادية، كما هو الحال بين فلزين مثل: Cs^+Au^- .

الترتيبات المحتملة، إلا أنها تبين جزءاً من مدى الاحتمالات الممكنة لتكون البلورات الشبكية. وسوف نعود الى موضوع بناء البلورات، بعد بحث بعض المبادئ الأساسية.

بناء بلورة كلوريد الصوديوم: يتبلور كلوريد الصوديوم في بناء مكعب مركزي الوجوه (Face - centered Cube) (الشكل ٣-١١). ولتصور الترتيب المركزي الوجوه دعنا نركز النظر على أيونات الصوديوم أو أيونات الكلوريد (يتطلب هذا تمديداً لرسم الشبكة). ونلاحظ أن هناك ثمانية أيونات صوديوم تكون الأركان الثمانية للمكعب وأن هناك ستة أيونات أخرى تقع في مراكز وجوه المكعب الستة. وتكون أيونات الكلوريد مرتبطة بالطريقة نفسها، فالشبكة البلورية لكلوريد الصوديوم مكونة من معكبين مركزيي الوجه متداخلين. ويكون عدد التناقص في بناء كلوريد الصوديوم ستة، أي أن هناك ستة أيونات كلوريد حول كل أيون صوديوم، وهناك ستة أيونات صوديوم حول كل أيون كلوريد.

بناء كلوريد السيزيوم: يتبلور كلوريد السيزيوم على شكل مكعب كما هو في الشكل (٣-١ ب). وتحتل أيونات السيزيوم (أو أيونات الكلوريد) الأركان الثمانية للمكعب ويحتل الأيون المعاكس مركز المكعب^(٤). هذا ويجب أن نعتبر هنا أيضاً أن الشبكة البلورية اما لأيونات السيزيوم أو لأيونات الكلوريد، حيث ان لكل منهما تناظراً تكعيبياً بسيطاً. يكون عدد التناقص في بناء كلوريد السيزيوم ثمانية (ثمانية أيونات سالبة حول كل أيون موجب وثمانية أيونات موجبة حول كل أيون سالب). بناء بلند الخارصين والفلوريتسيت (zinc blende and wurtzite): يتبلور كبريتيد الخارصين في شبكتين بلوريتين متميزتين، الاولى بلند الخارصين (الشكل ٣-١ ج) والثانية الفلوريتسيت (الشكل ٣-١ د)). وسوف لا نسهب في التعقيب عليهما. ولكنه يمكن ان نلاحظ ان عدد التناقص لهما اربعة.

بناء الفلورايت (Fluorite): يتبلور فلوريد الكالسيوم كبناء الفلورايت (الشكل ٣-١ هـ). ويكون عدد التناقص للأيون الموجب ثمانية (ثمانية أيونات فلوريد محيطة بكل أيون كالسيوم) وأربعة لكل أيون سالب. ولكن لو أبدلت أماكن الأيونات الموجبة بأماكن الأيونات السالبة، فإننا نحصل على البناء المعاكس للفلورايت والذي ينطبق على مركبات مثل Na_2O و Li_2O ... الخ.

(٤) يشار أحياناً الى بناء CsCl بوصف مكعب مركزي الوجوه، ولكن هذا الوصف ليس صحيحاً، لأن الشبكة البلورية للمكعب المركزي الوجوه الحقيقي تحتوي على نفس المحطات في الزوايا ومراكز الوجوه (كما هو الحال مثلاً للفلزات القلوية).

بناء الروتايل (*Rutile*): يتبلور ثاني اكسيد التيتانيوم في شبكتين بلوريتين احدهما الروتايل (الشكل ١-٣ و ١) ذات عدد التناسق ستة للأيونات الموجبة وثلاثة للأيونات السالبة.

LATTICE ENERGY

طاقة الشبكة البلورية

يمكن معالجة طاقة الشبكة البلورية لمركب أيوني باستخدام النموذج الالكتروستاتي البسيط. ومع أننا سوف ندخل في حساباتنا طاقات غير الكتروستاتية، مثل التنافر بين الأغلفة المملوءة كما أن المناقشة الاكثر دقة تشمل عوامل أخرى مثل قوى التشتت وطاقة نقطة الصفر، فإن استخدام النموذج الالكتروستاتي يعلل حوالي ٩٠٪ من طاقة الروابط. ولقد بدا بورن ولاندي (Born and landi) المعالجة النظرية لطاقة الشبكة البلورية الأيونية واوجدا معادلة لحساب طاقة الشبكة البلورية تسمى بمعادلة بورن ولاندي. ويمكن اشتقاق هذه المعادلة كالتالي:

لنأخذ طاقة زوج الأيونات M^{+2} و M^{-2} ، حيث تكون المسافة بينها r ، يمكن الآن حساب طاقة التجاذب الالكتروستاتية من قانون كولوم (١٠٥) :

$$E = \frac{Z^+ Z^-}{4\pi\epsilon_0 r} \quad (٢-٣)$$

وبما أن إحدى الشحنات سالبة، فإن الطاقة سوف تكون أيضاً سالبة (بالمقارنة مع الطاقة عندما تكون المسافة بين الأيونات مالا نهاية). هذا ونقل الطاقة (تصبح اكثر سالبة) كلما صغرت المسافة الفاصلة بين الأيونات. يظهر الشكل (٢-٣) الطاقة الكولومية لزوج من الأيونات (الخط المنقط). وحيث أن من المعتاد الاشارة الى Z^+ و Z^- بقم الشحنة الالكتروستاتية $e = 1.6 \times 10^{-19}$ كولوم، فانه يمكن كتابة المعادلة (٢-٣) كالتالي:

$$E = \frac{Z^+ Z^- e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \quad (٢-٣)$$

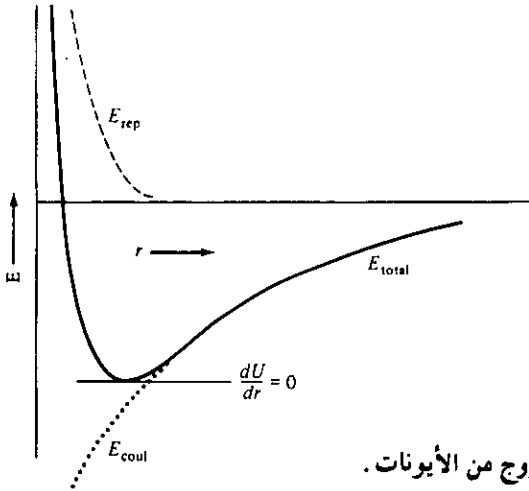
ولكن في حالة البلورة التشابكية توجد أفعال متبادلة أكثر مما في نموذج زوج الأيونات البسيط. فمثلاً في حالة بلورة كلوريد الصوديوم، هناك تجاذب بين أيون الصوديوم والأيونات الستة السالبة التي تجاوره مباشرة، كما يوجد تنافر مع الأثني

(٥) لمعرفة الوحدات الخاصة بالمعادلة (٢-٣) وحدودها، ارجع الى الملحق (ج)

(٦) لاحظ أن الشحنات هنا شحنات أيونية وليست شحنات نووية وان كانت Z تستخدم للتعبير عنها أيضاً.

عشر أيوناً موجباً المجاورة من الدرجة الثانية، الخ. ويُطلق على مجمل هذه الأفعال المتبادلة ثابت مادلونج (Madelung Constant)، A . وهكذا تكون طاقة زوج من الأيونات في البلورة هي:

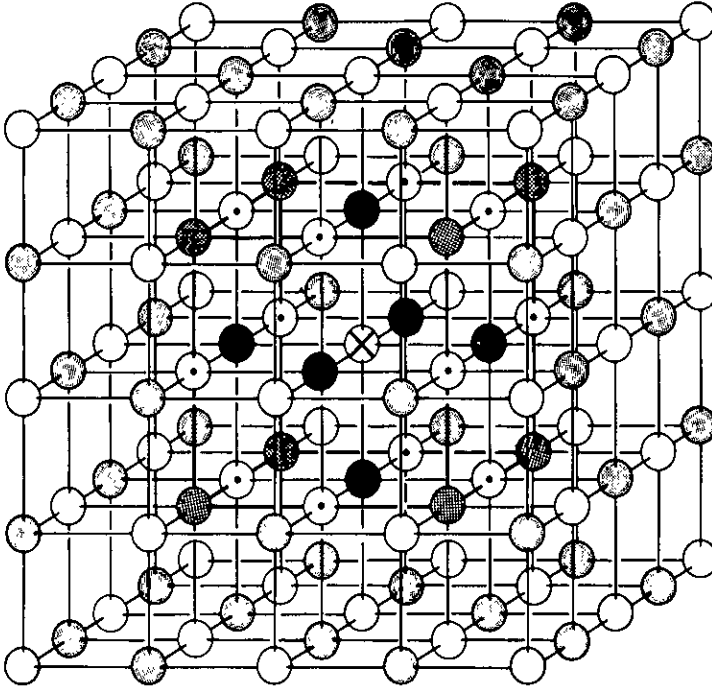
$$E = \frac{AZ^+Z^-e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \quad (٤-٣)$$



الشكل (٢-٣) منحنيات الطاقة لزوج من الأيونات.

إن عملية الحصول على قيمة ثابت مادلونج لشبكة بلورية معينة عملية بسيطة من ناحية المبدأ ولكن الصعوبة تكمن في ما يتصل بها من حسابات. لناخذ أيون الصوديوم (⊗) في مركز المكعب في الشكل (٣-٣). أقرب الأيونات المجاورة له هي أيونات الكلوريد الواقعة في مراكز الوجوه (●)، حيث يقع كل منها على مسافة مميزة تحدد حجم الأيونات نفسها. وتلي أيونات الكلوريد في الجوار ١٢ أيون صوديوم تقع على منتصفات أضلاع تلك الخلية الوحيدة، (انظر الشكل «١١-٣» معكوساً). ويمكن إيجاد العلاقة بين أبعاد هذه الأيونات وأبعاد الأيونات الجاذبة بالطرق الهندسية البسيطة. وكذلك يمكن حساب المسافة بين أيونات الكلوريد الثانية في الغلاف الثاني (الواقعة على أركان المكعب) بالطرق الهندسية أيضاً. فإذا استمرت هذه العملية حتى تشمل جميع الأيونات في البلورة، فإنه يمكن الحصول على ثابت مادلونج لجميع الأفعال المتبادلة. وتبين المعادلة (٥-٣) الحدود الثلاثة الأولى للفعل المتبادل بين الأيونات:

$$A = 6 - \frac{12}{\sqrt{2}} + \frac{8}{\sqrt{3}} \dots \quad (٥-٣)$$



الشكل (٣-٣) جزء من الشبكة البلورية لكلوريد الصوديوم. ابتداء
بأيون الصوديوم المشار إليه ب $\otimes$ ، توجد ستة أيونات مجاورة (●)
وتليها في الجوار اثنا عشر أيوناً مشاراً إليها ب $\odot$ ، وبعدها ثمانية
(الكرات المظلمة)،... وهكذا.

ولحسن الحظ، يمكن الحصول على ثابت مادلونج رياضياً من سلسلة تقاربية (Converging Series) رغم أن طريقة الحساب معقدة. ولأغراضنا الحالية، لا نحتاج للتعرض لطريقة الحل هذه، ولكننا سوف نستخدم القيم التي حصل عليها بعض العاملين في هذا المجال (الجدول «١-٣»). وتعتمد قيمة ثابت مادلونج على البناء الهندسي للشبكة البلورية، ولا تعتمد على نصف قطر الأيون أو شحنته. ولسوء الحظ، غالباً ما أدخل العاملون السابقون في هذا المجال تأثير الشحنة الأيونية في القيمة التي استخدموها لثابت مادلونج، ويبدو أن ذلك كان نتيجة للبرغبة في الحصول على طاقة «الجزء» MX_2 ، حيث:

$$E = \frac{AZ_{\pm}^2 e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \quad (٦-٣)$$

حيث A و $Z_{\pm}$ العامل المشترك الأعظم لـ Z^+ و Z^- فهو واحد لـ $NaCl$ أو CaF_2 أو Al_2O_3 واثنان لـ MgO أو TiO_2 ، أو ReO_3 ... الخ. وقد نشاء

ان نهمل هذه الطريقة المضللة ونكتفي باستخدام ثابت مادلونج الهندسي، A ، لولا أن القيم المعطاة في المراجع ناتجة عن استخدام طريقة المعادلة (٦-٣). وبين الجدول (١-٣) قم كل من $A^a(A)$ ويستطيع الطالب بسهولة التوصل إلى أن استخدام المعادلة (٤-٣) أو (٦-٣) يعطي نتائج متطابقة^(٧).

الجدول (١-٣) ثوابت مادلونج لبعض البناءات البلورية الشائعة.

الشبكة البلورية	عدد التشارك	العامل الهندسي A	العامل (a) الاصطلاحي
كلوريد الصوديوم	6 : 6	1.74756	1.74756
كلوريد السيزيوم	8 : 8	1.76267	1.76267
بلند الخارصين	4 : 4	1.63806	1.63806
الفورنيسيت	4 : 4	1.64132	1.64132
الفلورايت	8 : 4	2.51939	5.03878
الروتايل	6 : 3	2.408 ^b	4.816 ^b
الكورندم	6 : 4	4.1719 ^b	25.0312 ^b

(a) استخدم $Z \pm$ = العامل المشترك الاعظم.

(b) تعتمد القيم الدقيقة على تفاصيل النسق البلوري.

وبالرجوع الى المعادلة (٤-٣) نلاحظ أنه لا يمكن الحصول على شبكة بلورية ثابتة اذا لم تتوافر طاقة تنافر لتوازن طاقة كولوم للتجاذب. وتصل طاقة التجاذب اللانهاية عندما تصبح المسافة بين الأيونات صغيرة للغاية (تقترب من الصفر) ولكننا نعلم أن الأيونات ليست بالشحنات النقطية، وإنما تتكون من غيوم الكترونية تتنافر مع بعضها بعضاً عند المسافات القصيرة. وتمثل هذا التنافر الخطوط المنقطة في الشكل (١-٣). ونلاحظ أن التنافر يكون مهماً عند المسافات الكبيرة ولكنه يزداد بسرعة عند اقتراب الأيونات من بعضها بعضاً. وهكذا يمكن تمثيل طاقة التنافر كما اقترحها بورن كالتالي:

$$E_R = \frac{B}{r^n} \quad (٧-٣)$$

حيث B قيمة ثابتة. ويمكن الحصول عملياً على معلومات حول أس بورن (n) من معطيات الانضغاطية، لأننا نقيس مقاومة الأيونات عند اجبارها على الاقتراب الشديد من بعضها بعضاً. أما الطاقة الكلية لمول واحد من الشبكة البلورية المحتوي على

(٧) لمناقشات اضافية لمشكلة تعريف ثوابت مادلونج، انظر:

D. Quane, *J. Chem. Educ.*, 47, 396 (1970).

عدد أفوجادرو من الوحدات فتساوي:

$$U = E_c + E_R = \frac{ANZ^+Z^-e^2}{4\pi\epsilon_0 r} + \frac{NB}{r^n} \quad (٨-٣)$$

ويمثل الخط الغامق في الشكل (٣-٢) الطاقة الكلية للشبكة البلورية. وتمثل النهاية الصغرى للمنحنى حالة الاتزان، حيث يمكن الحصول عليها بسهولة

$$\frac{dU}{dr} = 0 = -\frac{ANZ^+Z^-e^2}{4\pi\epsilon_0 r^2} - \frac{nNB}{r^{n+1}} \quad (٩-٣)$$

والمعنى الفيزيائي لذلك هو تعادل قوة الجذب الالكتروستاتية مع قوى التنافر بين الأيونات. ويمكننا الآن حساب الثابت B وإزالته من المعادلة (٨-٣). وبما أننا ثبتنا الطاقة عند النهاية الصغرى، فإننا سوف نستعمل U_0 و r_0 لتمثل قيمة الطاقة والمسافة بين الأيونات عند نقطة الاتزان. وباستخدام المعادلة (٩-٣) نحصل على:

$$B = \frac{-AZ^+Z^-e^2r^{n-1}}{4\pi\epsilon_0 n} \quad (١٠-٣)$$

$$U_0 = \frac{AZ^+Z^-Ne^2}{4\pi\epsilon_0 r_0} - \frac{ANZ^+Z^-e^2}{4\pi\epsilon_0 r_0 n} \quad (١١-٣)$$

$$U_0 = \frac{ANZ^+Z^-e^2}{4\pi\epsilon_0 r_0} \left(1 - \frac{1}{n}\right) \quad (١٢-٣)$$

وهي معادلة بورن - لاندي لطاقة الشبكة البلورية لمركب أيوني. وكما سوف نرى فإنها ناجحة تماماً في إعطاء نتائج دقيقة، مع أنها تهمل بعض عوامل الطاقة التي سوف نبحثها فيما بعد. ونحتاج لتطبيق هذه المعادلة إلى معرفة البناء البلوري (لكي نحصل على قيمة A الصحيحة) والمسافة بين الأيونات، r_0 . هذا ويمكن الحصول على كليهما بسهولة باستخدام أشعة اكس.

ويعتمد أس بورن على نوع الأيون، حيث نجد أن الكثافة الالكترونية تكون عالية نسبياً للأيونات الكبيرة الحجم، وتكون قيمة n لهذه الأيونات كبيرة أيضاً ويمكن اعتبار قيم n التي اقترحها باولنچ كافية الدقة لمعظم الحسابات المتعلقة بالأيونات، ذات التركيب الالكتروني المبين:

n	التركيب الالكتروني للأيون
5	He
7	Ne
9	Ar, Cu ⁺
10	Kr, Ag ⁺
12	Xe, Au ⁺

المجدول (٣-٢) قيم n بورن،

وفي حالة الحاجة لدقة اكبر، اقترحت دالات اخرى لتحل محل تلك التي اعطيت سابقاً لطاقة التنافر. وبالإضافة الى ذلك فإن هناك ثلاثة حدود اخرى للطاقة لها تأثير على النتيجة بحوالي دزينة من الكيلو جولات لكل مول. وهذه القوى هي: قوى فان دير فال، أو قوى لندن، وطاقة نقطة الصفر، والتصحيح للسعة الحرارية. فمثلاً نلاحظ أن جميع الذرات والأيونات والجزيئات تتجاذب مع بعضها بعضاً عن طريق قوى ضعيفة جداً ناتجة عن حركة الالكترونات-ها. وقد أفردت مناقشة واسعة لقوى فان دير فال في الفصل السادس. اما الحد الثاني فيأتي نتيجةً لتذبذب الأيونات في الشبكة البلورية، حتى عند الصفر المطلق، لأنه لا يمكن أن تكون الأيونات عديمة الحركة (انظر الى حالة الجسم في صندوق). وأخيراً، فإنه يوجد بعض الاهتمام، في العادة بتطبيق النتائج على درجة حرارة أعلى من الصفر المطلق، ولذلك فيجب اضافة الحد التالي:

$$\Delta E = \int_0^T (C_{v(MX)} - C_{v(M^+)} - C_{v(X^-)}) dT$$

حيث حدود C_v السعة الحرارية لجميع الأيونات والجزيئات الموجودة^(٨).

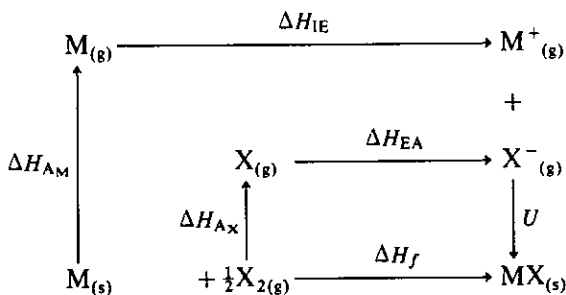
The Born - Haber cycle

دورة بورن - هابر

ينص قانون هس (Hess) بأن انثالي التفاعل هي نفسها فيما لو تم التفاعل في خطوة او في عدة خطوات. وهذه نتيجة ضرورية لقانون الديناميكا الحرارية الاول الذي ينص على أن الطاقة لا تخلق ولا تفنى (ضمن نطاق القدرة البشرية). ولو كان ذلك غير صحيح، فانه بإمكاننا «انتاج» الطاقة عن طريق عملية دورية مناسبة. ولقد طبق بورن وهابر^(٩) قانون هس على «انثالي» تكون مركب أيوني وبين الشكل التالي دورة بورن - هابر لتكون بلورة أيونية من عناصرها:

(٨) يفترض عادة أن $M^+(g)$ و $X^-(g)$ يتصرفان كغازين مثاليين جزيئاتها من ذرة واحدة وان السعة الحرارية لكل منها (عند ثبات الحجم) $R \times \frac{5}{2}$. وهكذا فإن الطالب الذكي الذي لديه معرفة جيدة بقوانين الديناميكا الحرارية سيلاحظ أن U تشير الى الطاقة الكامنة للبلورة، وسوف نقاش في البند القادم الانثاليات. ولكن باستخدام الحسابات الحالية لا تختلف القيمتان كثيراً إلا إذا كنا نرغب في الحصول على نتائج دقيقة جداً.

(٩) M. Born, *Verhandl. Deut. Physik. Ges.*, 21, 13 (1919); F. Haber, *Verhandl. Deut. Physik. Ges.*, 21, G. P. Haight, Jr., *J. Chem. Educ.*, 45, 420 (1968).



حيث من الضروري ان يكون

$$\Delta H_f = \Delta H_{AM} + \Delta H_{AX} + \Delta H_{IE} + \Delta H_{EA} + U \quad (١٣-٣)$$

ويمثل الحدان ΔH_{AM} و ΔH_{AX} «انثالي» تكون الذرات للفلز واللافلز على التوالي. اما في حالة اللافلزات الغازية، فتمثل ΔH_A «انثالي» التفكك (طاقة الرابطة + RT) للجزيء الثنائي الذرية. وفي حالة الفلزات التي تبخر الى غازات وحيدة الذرة، فإن ΔH_A مساوية تماماً ل «انثالي» التسامي. ولكن اذا حدث التسامي لجزيئات ثنائية الذرية، M_2 ، فانه يجب شمل «انثالي» التفكك للتفاعل:



ويمكن الحصول على قيم طاقة التأين، IE ، والالفة الالكترونية من الجدولين (٢-١٤) و (٢-٥). ويحتوي الملحق (و) على طاقة تفكك الروابط لعدد من الجزيئات. هذا ويعتبر كتاب بول ونوربري (Ball and Norbury)^(١٠) من مصادر المعلومات المفيدة للكيميائي غير العضوي.

Uses of Born-Haber-Type

استعمالات الحسابات المشابهة

Calculations

حسابات بورن وهابر

يمكن حساب انثالي تكون مركب أيوني بدقة عالية باستخدام معادلة بورن (المعادلة ٣-١٢) ودورة بورن - هابر. لنأخذ على سبيل المثال كلوريد الصوديوم. ان المسافة المقاسة عملياً بين الأيونات هي ٢٨١,٤ بيكومتر، وثابت مادلونج هو ١,٧٤٨. ويمكن أخذ اسس بورن، n ، كمعدل لقيم باولنج لأيون الصوديوم حيث يساوي (٧) ولأيون الكلوريد (٩). ولدى ادخال هذه القيم في المعادلة (٣-١٢)

M. C. Ball and A. H. Norbury, "Physical Data for Inorganic Chemists," Longman, (١٠) London, 1974.

نحصل على قيمة نظرية لطاقة الشبكة البلورية U_0 تساوي - ٧٥٥,٢ ك ج/م. أما التصحيح الخاص بالسعة الحرارية فهو ٢,١ ك ج / م. حيث تصبح قيمة $U_0 = - ٧٥٧,٣$ ك ج/م. ويمكن الآن حساب مجموع بورن - هابر كما يلي:

$$\begin{array}{rcl}
 U_0^{298} & = & -757.3 \text{ kJ mol}^{-1} \quad -181.0 \text{ kcal mol}^{-1} \\
 \Delta H_{IE} & = & +495.4 \text{ kJ mol}^{-1} \quad +118.4 \text{ kcal mol}^{-1} \\
 \Delta H_{EA} & = & -348.5 \text{ kJ mol}^{-1} \quad -83.3 \text{ kcal mol}^{-1} \\
 \Delta H_{\Delta Cl} & = & +120.9 \text{ kJ mol}^{-1} \quad +28.9 \text{ kcal mol}^{-1} \\
 \Delta H_{\Delta Na} & = & +108.4 \text{ kJ mol}^{-1} \quad +25.9 \text{ kcal mol}^{-1} \\
 \hline
 \Sigma & = & -381.1 \text{ kJ mol}^{-1} \quad -91.1 \text{ kcal mol}^{-1}
 \end{array}$$

والآن نقارن هذه القيمة النظرية (- ٣٨١,١ ك ج / م) بالقيمة العملية ل « انثالي التكون »: $\Delta H_f^{298} = - ٤١٠,٩$ ك ج / م.

ويؤدي فصل حدود الطاقة في دروة بورن - هابر لفهم عميق للأهمية النسبية لهذه الحدود في الترابط الكيميائي. فمثلاً، تكون حدود ΔH_A دائماً موجبة، ولكنها في العادة صغيرة القيمة بالمقارنة مع الحدود الأخرى، ولا تتغير بشكل كبير من مركب الى آخر^(١١). وتكون طاقة التأين دائماً ماصة للحرارة بدرجة كبيرة. وتكون الألفة الالكترونية للهالوجينات طاردة للحرارة. ولكنها ماصة للحرارة في حالة عائلة الاوكسجين (Chalcogens) نتيجة لادخال الالكترون الثاني على الأيون السابق Y^- . وفي أي من الحالتين السابقتين، يكون مجموع طاقة التأين واللفة الالكترونية دائماً ماصاً للحرارة. ولكن اطلاق الحرارة الفائض المصاحب لتجاذب الأيونات مع بعضها بعضاً يجعل المركبات الأيونية ثابتة تجاه التفكك الى عناصر تكوينها. ولكن عند درجة حرارة الغرفة، تظهر هذه الطاقة على شكل طاقة الشبكة البلورية. ولكن يجب أن لا نفترض عدم امكان حدوث أية تفاعلات بين الفلز النشط واللافلز عند درجات الحرارة الأعلى من درجة الغليان (مثلاً ١٤١٣°م لكوريد الصوديوم). وهناك أيضاً ثبات الكترولستاتي للأيونات، حتى في الحالة الغازية، نتيجة لتكون الأزواج الأيونية، M^+X^- ، ويجب اضافة هذا النوع من الثبات الى دورة بورن - هابر. ولتوضيح طبيعة العلاقات المتعلقة بالطاقة يجب وضع دورة بورن - هابر بشكل أكثر وضوحاً وكما هو مبين في الشكل (٤-٣). وفي هذه الدورة، يمكننا وصف كل قيمة للأنثالي وعلاقتها

(١١) هذه العبارة صحيحة ودقيقة جداً فقط في حالة المركبات التي تخص الهالوجينات. أما طاقة تفكك O_2 و N_2 فهي أكبر بكثير.

بالقيمة الأصلية لانتالي المواد الداخلة في التفاعل^(١٢). ويمكن عملياً إيجاد معظم قيم الانتالي المتعلقة بخطوات الدورة على درجة عالية أو منخفضة من الدقة. ولكن يتم عادة الحصول على قيمة طاقة الشبكة البلورية بطرق نظرية وليس بالقياسات العملية. وهناك اعتقاد بإمكانية قياس «انتالي التأين» لشبكة بلورية بالطريقة التي تقاس فيها ΔH_A للفلز واللافلز، أي عن طريق تسخين البلورة وتحديد مقدار الطاقة الضرورية لتفكيكها إلى أيونات. ولكن ولسوء الحظ فإن هذا مستحيل من الناحية العملية، لأنه عندما تتسامى بلورة معينة (ΔH_s) لا تعطي أيونات غازية معزولة وإنما أزواج أيونات وعنقوديات أخرى. ولهذا السبب، نجد أن من الضروري استخدام المعادلة (١٢-٣) أو صورة دقيقة لها. وبعدها يمكننا استخدام دورة بورن - هابر لفحص دقة توقعاتنا، وما إذا كان بإمكاننا الحصول على معلومات دقيقة عن كل خطوة أخرى في الدورة. ويبين الجدول (٣-٢، أ، ب) مقارنة بين القيم المحسوبة من دورة بورن - هابر والقيم الناتجة عن المعادلة (١٢-٣)، كما يبين الجدول أيضاً بعض التحسينات.

وقد لاحظ كابوستنسكي (Kapustinskii)^(١٣) بأن هناك علاقات تربط بين ثابت مادلونج والمسافة بين الانوية والصيغة الأولية للمركب الأيوني^(١٤).

واقترح كابوستنسكي أيضاً أنه إذا لم يكن البناء البلوري معروفاً (وبالتالي لا يعرف ثابت مادلونج المناسب) فإنه يمكن الحصول على تقدير معقول لطاقة الشبكة البلورية من المعادلة

$$U = \frac{125,200vZ^+Z^-}{r_0} \left(1 - \frac{34.5}{r_0}\right) \quad (١٥-٣)$$

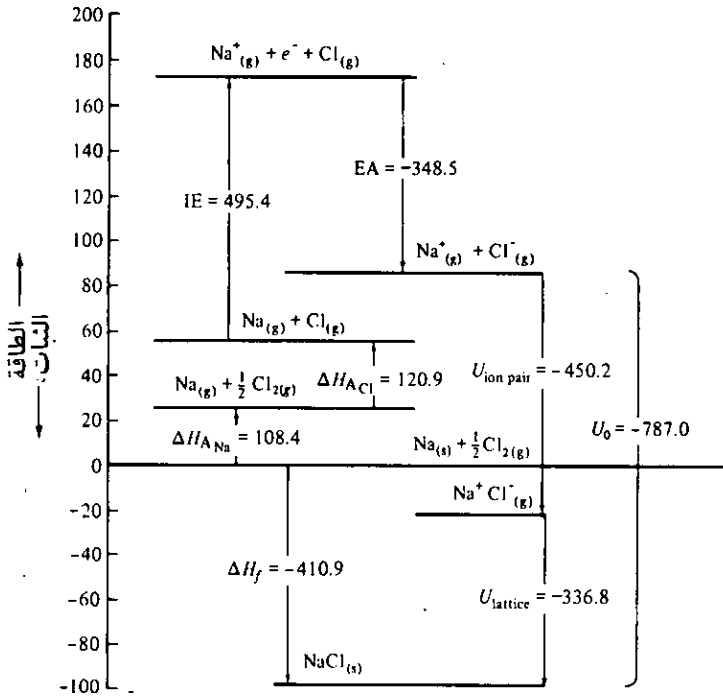
حيث v عدد الأيونات في كل «جزيء» من المركب و r_0 تحسب عن طريق جمع أنصاف الاقطار الأيونية $r_+ + r_-$ بيكمتر ولكن هذه المعادلة لا تعطي نتائج تنافس في دقتها نتائج المعادلة (١٢-٣) إذا ما زودت الأخيرة بمعلومات كافية لاستخدامها.

(١٢) لمناقشة هذه النقطة وبعض النقاط الأخرى التي لها علاقة بمثل دورة بورن - هابر، انظر:

G. P. Haight, Jr., *J. Chem. Educ.*, **45**, 420 (1968).

(١٣) V. F. Kapustinskii, *Z. Physik. Chem. (Leipzig)*, **B22**, 257 (1933); *Zhur. Fiz. Khim.*, **5**, 39 (1943); *Quart. Rev. Chem. Soc.*, **10**, 283 (1956).

(١٤) إن سبب ذلك هو أنه لو كان لدينا عدد محدد من الأيونات ذات أحجام محددة، فإن عدد الطرق الممكنة لتعبئة هذه الأيونات بكفاءة محدود جداً. ولقد تمت مناقشة بعض الحالات السهلة في البنود «كفاءة التعبئة والشبكة البلورية للبلورات» و «نسبة أنصاف الاقطار». ولمناقشة أوسع لأعمال كابستنسكي انظر.



الشكل (٤-٣) رسم توضيحي لدورة بورن - هابر بين القيم النسبية للحدود المختلفة لكلوريد الصوديوم.

وحالما نقنع انفسنا بأنه من حقنا استخدام القيم النظرية ل U ، يمكننا استعمال الدورة لمساعدتنا في الحصول على معلومات عن أية خطوة في الدورة يصعب علينا قياسها عملياً. ولقد استخدمت هذه الطريقة لعدد من السنوات كحل وحيد للحصول على قيم الألفة الالكترونية التي يصعب الحصول على تقديرات دقيقة لها بالتجارب العملية المباشرة. وأخيراً، فإن من الممكن الحصول على حرارة تكون مركب كيميائي جديد وغير معروف سابقاً. وتتوافر في الوقت الحاضر قيم جيدة نوعاً ما لأنثالي تكون الذرات ولطاقة التأيين والألفة الالكترونية لمعظم العناصر.

الجدول (٣-٣ أ).

طاقة الشبكة البلورية المقاسة عملياً والمحسوبة نظرياً لهاليدات الفلزات القلوية (ك ج / م).

المالح	القيم العملية (دورة بورن - هابر)	النموذج البسيط المعادلة (١٢-٣)	القيم الافضل	تقريب كابوستنسكى المعادلة (١٥-٣)
LiF	1034	1008	1033	952.7
LiCl	840.1	811.3	845.2	803.7
LiBr	781.2	766.1	797.9	792.9
LiI	718.4	708.4	739.7	713.0
NaF	914.2	902.0	915.0	884.9
NaCl	770.3	755.2	777.8	752.9
NaBr	728.4	718.8	739.3	713.4
NaI	680.7	663.2	692.0	673.6
KF	812.1	797.5	813.4	788.7
KCl	701.2	687.4	708.8	680.7
KBr	671.1	659.8	679.5	674.9
KI	632.2	623.0	640.2	613.8
RbF	780.3	761.1	777.8	760.2
RbCl	682.4	661.5	686.2	661.9
RbBr	654.0	636.4	659.0	626.3
RbI	616.7	602.5	622.2	589.9
CsF	743.9	723.0	747.7	713.0
CsCl	629.7	622.6	652.3	625.1
CsBr	612.5	599.6	632.2	602.1
CsI	584.5	568.2	601.2	563.6

الجدول (٣ - ٣ ب) طاقة الشبكة البلورية المقاسة عملياً والمحسوبة نظرياً لهاليدات الفلزات القلوية (ك س / م).

المالح	القيم العملية (دورة بورن - هابر)	النموذج البسيط المعادلة (١٢ - ٣)	القيم الافضل	تقريب كابوستنسكى المعادلة (١٥-٣)
LiF	247.2	240.8	246.8	227.7
LiCl	200.8	193.9	202.0	192.1
LiBr	186.7	183.1	190.7	189.5
LiI	171.7	169.3	176.8	170.4
NaF	218.5	215.6	218.7	211.5
NaCl	184.1	180.5	185.9	179.9
NaBr	174.1	171.8	176.7	170.5
NaI	162.7	158.5	165.4	161.0
KF	194.1	190.6	194.4	188.5
KCl	167.6	164.3	169.4	162.7
KBr	160.4	157.7	162.4	161.3
KI	151.1	148.9	153.0	146.7
RbF	186.5	181.9	185.9	181.7
RbCl	163.1	158.1	164.0	158.2
RbBr	156.3	152.1	157.5	149.7
RbI	147.4	144.0	148.7	141.0
CsF	177.8	172.8	178.7	170.4
CsCl	150.5	148.8	155.9	149.4
CsBr	146.4	143.3	151.1	143.9
CsI	139.7	135.8	143.7	134.7

أ. حسب استخدام معادلة بورن محسنة ذات تصحيحات لتأثيرات الاستقطاب، والتنافر بين

الأيونات المجاورة القريبة والتي تليها وطاقة نقطة الصفر: (D. Cubicciotti, *J. Chem. Phys.*, 31, 1646 (1959); *ibid.*, 34, 2189 (1961)).

ومن الضروري إذاً الحصول على بعض التخمينات الجيدة للبناء البلوري الأكثر احتمالاً بما في ذلك المسافة بين الأيونية والشكل الهندسي. فيمكن تحديد المسافة بين الأيونية باستخدام جداول أنصاف الاقطار الأيونية. ومن الممكن أيضاً في بعض الاحيان التنبؤ بالشكل الهندسي (لكي نحصل على ثابت مادلونج الصحيح) من معرفة أنصاف الاقطار الأيونية هذه (أنظر البند التالي). وفي مثل هذه الحالة، يمكن الحصول على طاقة الشبكة البلورية واثاليي التكون (تكون القيمة الثانية وكأنها مقاسة لمركب موجود). وفي الفقرات القادمة أمثلة على الحسابات التي أجريت على مركبات وهمية، وهناك مثال آخر يقدم فيما بعد يستخدم عدداً من الطرق المتعلقة بالمركبات الأيونية (ص ١٣١).

وتساعدنا حدود دورة بورن - هابر في تفسير وجود بعض المركبات وعدم وجود مركبات أخرى. فمثلاً، لنأخذ المركب الوهمي ثاني كلوريد الصوديوم، Na^{+2} ، $2Cl^{-}$. فبسبب الشحنة $+2$ على أيون الصوديوم، نتوقع أن تكون طاقة الشبكة البلورية أكبر مما لكلوريد الصوديوم، وهذا مما يزيد في ثبات المركب. ولكن إذا حسبنا جميع الحدود، نجد أن الطاقة الزائدة والضرورية لتأين الصوديوم إلى Na^{+2} أكبر من تلك الناتجة عن الزيادة في طاقة الشبكة البلورية. ويمكننا عمل حسابات غير دقيقة بافتراض أن المسافة بين الأيونية في $NaCl_2$ هي نفس المسافة^(١٥) في حالة $NaCl$ ، وأنه يتبلور كبناء الفلورايت حيث يكون ثابت مادلونج $A = 2.52$. وفي هذه الحالة تكون طاقة الشبكة البلورية $U_0 = -2155$ ك ج / م. وبمجموع حدود بورن - هابر هي:

$$\begin{array}{rcl} U_0 & = & -2155 \\ \Delta H_{\text{ANa}} & = & +109 \\ IE_1 & = & +494 \\ IE_2 & = & +4561 \\ 2EA & = & -699 \\ \Delta H_{\text{ACl}} & = & +247 \end{array} \quad \begin{array}{rcl} & = & -515 \\ & = & +26 \\ & = & +118 \\ & = & +1090 \\ & = & -167 \\ & = & +59 \end{array}$$

$$\Delta H_f = +2557 \text{ kJ mol}^{-1} = +611 \text{ kcal mol}^{-1}$$

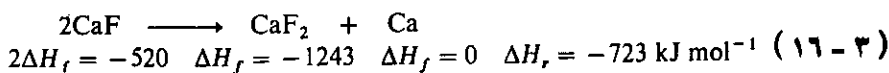
ومع أن في قيمة U_0 الناتجة عن هذا التقريب خطأ يقدر ب ١٠ - ٢٠٪، لكنها لا يمكن أن تحتوي على خطأ أكبر من ١٠٠٪ أو ٢٥٠٠ ك ج / م. وهكذا نستطيع تعليل عدم وجود $NaCl_2$. فالثبات الإضافي الناتج عن الشبكة البلورية غير كافٍ للتغلب على طاقة التأين الثانية العالية.

(١٥) سوف نلاحظ فيما بعد أن هذا يزيد من تقديراتنا للمسافة، ولكن التقريب الحالي مناسب.

وتظهر مشكلة مختلفة قليلاً عند مناقشة حالات التأكسد المنخفضة للفلزات. فمثلاً من المعروف ان CaF_2 مركب ثابت. ولكن لماذا كان CaF غير ثابت ؟ اذا افترضنا ان CaF يمكن ان يتبلور مثل K F وان المسافة بين الانوية مشابهة لـ K F ايضاً، فإننا يمكن ان نحسب طاقة الشبكة البلورية لـ CaF ، $U_0 = -795$ ك ج / م. ومجموع حدود دورة بورن - هابر هي:

$$\begin{array}{rcl} U_0 = -795 & = & -190 \\ \Delta H_{\text{Aca}} = +201 & = & +48 \\ \text{IE} = +590 & = & +141 \\ \text{EA} = -335 & = & -80 \\ \Delta H_{\text{AF}} = +79 & = & +19 \\ \hline \Delta H_f = -260 \text{ kJ mol}^{-1} & = & -62 \text{ kcal mol}^{-1} \end{array}$$

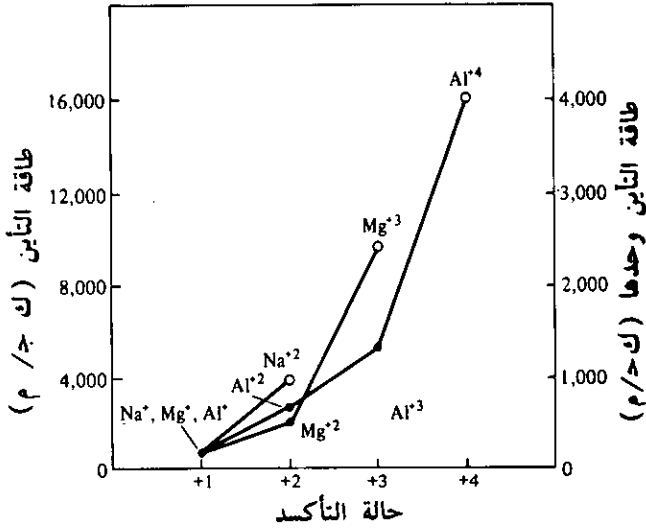
ولا تعد قيمة انثالي التكون (-260 ك ج / م) كبيرة غير انها مقبولة تماماً لانها تقريباً مساوية لطاقة تكون يوديد الليثيوم، مثلاً. لماذا اذن لا يوجد CaF ؟ يكمن السبب في انه لو تم تحضيره، فإنه سوف يتحلل تلقائياً الى Ca و CaF_2 في تفاعل طارد للحرارة^(١٦).



واذا تفحصنا المركبات الأيونية لعناصر المجموعة الرئيسية نلاحظ ان جميع الأيونات لها تركيب الكتروني مساوٍ للتركيب الالكتروني للغازات النبيلة، وهكذا افترض « ثبات التركيب الالكتروني للغازات النبيلة ». ولكن ما نوع هذا الثبات ؟ نجد ان أيونات الهاليدات اقل طاقة من الذرات الحرة بحوالي ٢٩٥ - ٣٥٠ ك ج / م. ولكن تكون Mg^{+2} و Na^+ و Li^+ و N^{-3} و S^{-2} و O^{-2} و Ca^{+2} عملية ماصة للحرارة بحوالي ٤٠٠ - ٢٣٠٠ ك ج / م. ومع ان هذه الأيونات لها تركيب الكتروني مشابه للغازات النبيلة لكنها اعلى طاقة من الذرات الحرة. ولا يحمل « الثبات » الناتج عن التركيب الالكتروني للغازات النبيلة اي معنى اذا تجاهلنا الثبات الناجم عن الشبكة البلورية الأيونية. ان التركيب الالكتروني للغاز النبيل في حالة عناصر

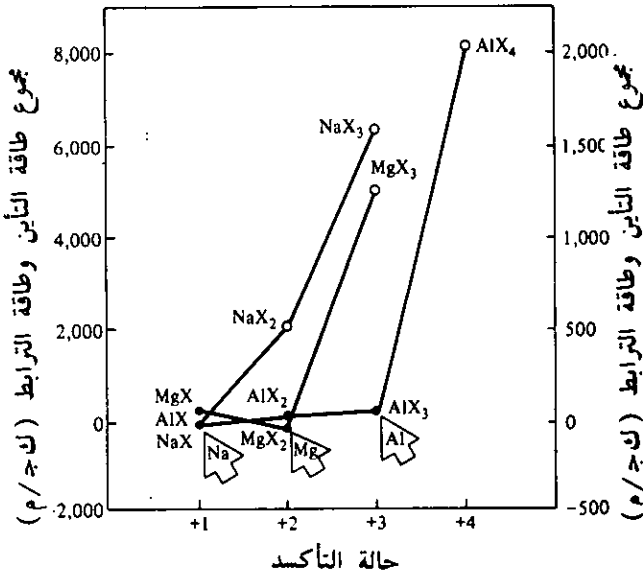
(١٦) يتحدد اتجاه التفاعل الكيميائي من قيمة الطاقة الحرة (free energy)، ΔG وليس من قيمة الانثالي ΔH . ولكن، في حالة التفاعل الحثالي نجد أن قيمة الانثالي، ΔS ، صغيرة نسبياً وحيث أن: $\Delta G = \Delta H - T \Delta S$ فإن قيمة ΔH تحدد قيمة ΔG عند درجات الحرارة المعتدلة.

الشكل (٥-٣) طاقة:
الأيونات الموجبة الحرة
والمركبات الأيونية كدالة
حالة التأكد.



(الشكل العلوي)
يمثل الخط طاقة التأين
الضرورية لتكون أيونات
موجبة: ١+, ٢+,
٣+, ٤+ لذرات
الصوديوم والمغنيسيوم
والألومنيوم. ومع أن
طاقة التأين تزداد بشكل
حاد عند انكسار
التركيب الإلكتروني
للغاز النبيل، فمن
الملاحظ أن الأيونات
المعزولة تكون دائماً أقل
ثباتاً في حالة تأكسدها
العالية.

(الشكل السفلي)
يمثل الخط مجموع
طاقة التأين وطاقة
الترابط الأيوني
للجزيئات الوهمية MX,
MX₂, MX₃, MX₄ التي
افترضت فيها قيمة r₀
مساوية ٢٠٠ بيكومتر.
لاحظ أن المركبات
الأكثر ثباتاً (المشار إليها
بالاسهم) هي NaX و
AlX₃ و MgX₂ (تزداد
طاقة الثبات لهذه
المركبات عندما ندخل
بالاعتبار الألفة
الإلكترونية لـ X)



المجموعات الرئيسية هو التركيب الذي يعظم الكسب الناجم عن الشحنات العالية (وطاقة الشبكة البلورية الكبيرة) مع بقاء الشمن المدفوع مقابل ذلك (على شكل طاقة تأين - والفه الكترونية) أقل ما يمكن، كما يظهر بيانياً في الشكل (٣ - ٥).

ومع أن طاقة التأين الثانية لفلز ما هي دائماً أكبر من الأولى، وأن الثالثة أكبر من الثانية، فإن هذه الزيادة تكون معتدلة إلا عندما ينكسر التركيب الالكتروني للغاز النبيل. وعندها تزداد طاقة التأين بشكل ملحوظ بسبب إزالة الكترون من الغلاف $(n-1)$. ولكن تحت هذا الحد، نجد أن طاقة الشبكة البلورية تزداد مع حالة التأكسد بسرعة أكبر من زيادتها مع طاقة التأين. ولذلك نجد أن حالة التأكسد الأكثر ثباتاً هي تلك الحالة التي تُعظم الشحن دون أن تكسر التركيب الالكتروني للغاز النبيل. وهذا هو سبب أن الألمنيوم يوجد في البلورات الأيونية دائماً على شكل Al^{+3} رغم أن إزالة ثلاث الكترونات من ذرة الألمنيوم يكلف ٥١٤٠ ك جـ / م.

أن جميع الالكترونات التي تُفقد في حالة العناصر الانتقالية عند تأينها هي اما الكترونات ns أو $(n-1)d$ ، وهذه، كما رأينا، متقاربة جداً في طاقتها. ولذلك لا نلاحظ زيادة مفاجئة في طاقة التأين، وهكذا غالباً ما نجد عدداً من حالات التأكسد الثابتة.

وعليه، نستطيع القول باختصار أن دورة بورن - هابر تزودنا بمعلومات عميقة وهامة حول عوامل الطاقة المؤثرة في المركبات الأيونية. وبالإضافة الى ذلك، فهي مثال ممتاز على تطبيق طرق الديناميكا الحرارية في الكيمياء غير العضوية، كما أنها تستعمل كنموذج لحسابات مشابهة أخرى.

SIZE EFFECTS

تأثيرات الحجم

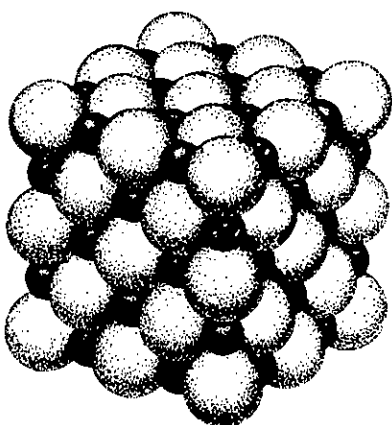
Ionic Radii

انصاف الاقطار النووية

بعد النجاح الذي حققه النموذج الالكترونيستاتي في تحليل طاقة المركب الأيوني نشعر بأن باستطاعتنا افتراض وجود أيونات ومن ثم فإن علينا أن نحاول تحديد حجمها. وسوف نكون محظوظين لو توافرت لدينا طريقة ما لأخذ «صورة» للشبكة البلورية

الأيونية والحصول على شيء مشابه للرسوم التي تظهر في الشكل (٦-٣)، ولكن هذا ليس ممكناً. وما نستطيع الحصول عليه بسهولة في معظم البلورات البسيطة هو المسافة بين مركزي الأيونين، r_0 . ومع اننا لا نستطيع في الوقت الحاضر تحديد المكان الدقيق للسحب الالكترونية، إلا ان هناك تحسناً مستمراً يجري في هذا الاتجاه. ومع أن من الممكن قياس المسافة r_0 بدقة عالية جداً، فإن ما نستطيع معرفته عملياً هو فقط ان $r_+ + r_- = r_0$ ، وهذه المعرفة لا تدلنا أين ينتهي الأيون الموجب ولا أين ينتهي الأيون السالب. وبما أن هناك بعض الترابط التساهمي وتداخل بين السحب الالكترونية في البلورة، فقد يكون من غير المناسب حتى السؤال عن مكان انتهاء ذرة وابتداء ذرة أخرى. ورغم ذلك، فمن السهل التفكير في البلورات كما هو موضح في الشكل (٦-٣) ولذلك حاول عدد من الكيميائيين اعطاء تقديرات معقولة لأنصاف الاقطار الأيونية. ولكن يجب أن نذكر أن صلاحية طرقهم تعتمد على نجاح المناقشات السابقة للمركبات الأيونية حيث لا تتوافر قياسات عملية مباشرة في الوقت الحاضر.

وبين الجدول (٤-٣) قيم r_0 لهاليدات الفلزات القلوية. ونلاحظ هنا أن جميع هذه المركبات تتبلور كبناء كلوريد الصوديوم (الشكل ١١-٣) ما عدا CsBr و CsCl و CsI والتي تتبلور كبناء كلوريد السيزيوم. وقد نتوقع أن تؤثر البناءات البلورية المختلفة على حجم الأيونات بطرق مختلفة، ولذلك سوف نتجاهل مركبات السيزيوم في الوقت الحاضر.



(الشكل ٦-٣) الشبكة البلورية لكلوريد الصوديوم مبنياً عليها ترتيب الكرات الصلبة التي تمثل الأيونات المنفصلة. أقترح هذا البناء من قبل بارلو (W. Barlow) عام ١٨٩٨ قبل تطوير طرق تحديد البناءات البلورية. أخذت عن:

Linus Pauling, "The Nature of the Chemical Bond." Copyright 1939 and 1940 by Cornell University. Third edition © 1960 by Cornell University. Used by permission of Cornell University Press.]

الجدول (٤-٣) المسافات بين الأيونات في هاليدات الفلزات القلوية (٢، ب) (بيكتر).

	F ⁻		Cl ⁻		Br ⁻		I ⁻
Li ⁺	201 (30)	(56)	257 (24)	(18)	275 (23)	(27)	302 (21)
Na ⁺	231 (35)	(50)	281 (33)	(17)	298 (33)	(25)	323 (30)
K ⁺	266 (16)	(48)	314 (14)	(15)	329 (14)	(23)	353 (14)
Rb ⁺	282 (18)	(47)	328 (28)	(15)	343 (28)	(23)	366 (29)
Cs ⁺	300	(55)	356	(15)	371	(24)	395

٢. اخذت البيانات من A. F. Wells, "Structural Inorganic Chemistry," 3rd ed., Clarendon Press, Oxford, 1962.

ب. تمثل الاعداد الموجودة بين اقواس الفروق في قيم r_0 للمركبات المتجاورة. كما يفصل الخط المنقط المركبات ذات البناء المشابه لـ CsCl عن المركبات ذات البناء المشابه لـ NaCl.

تظهر في الجدول (٤-٣) قيم بين اقواس مدونه بين قيم r_0 ، وهي تمثل الفروق في قيم r_0 عندما نتحرك من مركب الى المركب الذي يليه، فمثلاً،
 $r_{LiCl} - r_{LiF} = 257 - 201 = 56$ بيكتر. وباستخدام عمليات جبرية بسيطة نجد أن العدد ٥٦ هو الفرق في نصف القطر الأيوني بين F^- و Cl^- في هذه المركبات.

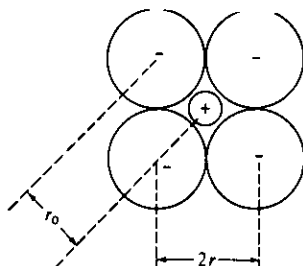
$$\begin{aligned} r_{Li} + r_{Cl} &= 257 & (١٧-٣) \\ -[r_{Li} + r_F &= 201] & (١٨-٣) \\ r_{Cl} - r_F &= 56 & (١٩-٣) \end{aligned}$$

ولدى مقارنة جميع الفروق بالطريقة السابقة نجد أنها غير ثابتة، وان كانت رغم ذلك متقاربة:

$$\begin{aligned} Na^+ &= Li^+ + 25 \pm 3 & Cl^- &= F^- + 50 \pm 4 \\ K^+ &= Na^+ + 32 \pm 2 & Br^- &= Cl^- + 16 \pm 1 \\ Rb^+ &= K^+ + 14 \pm 1 & I^- &= Br^- + 25 \pm 1 \end{aligned}$$

وتبين هذه النتائج ان هناك بعض الثبات الفعلي في انصاف الاقطار الأيونية، وانه اذا كان بإمكاننا الحصول على نصف قطر أيوني واحد، يصبح بإمكاننا حل مشكلة باقي الأيونات.

وقد قام لاندي (Landé) في عام ١٩٢٠ بأول محاولة للحصول على نصف القطر لأيون منفرد^(١٧). حيث افترض بأن أيون Li^+ هو اصغر أيون موجود في البلورات، ولدى اتحاده مع أيونات الهاليدات الكبيرة، فقد يكون أصغر من أن يمنع ملاسة أيونات الهاليدات لبعضها بعضاً. ومن البديهي أنه كلما ازداد حجم أيون الهاليد، كلما اقتربنا من هذا الوضع. وبين الشكل (٧-٣) امكانية تلامس أيونات اليوديد في بلورات LiI اذا كانت أيونات I^- متلامسة اكبر بدرجة كافية من أيونات Li^+ . وهكذا إذا كانت أيونات I^- متلامسة فإنه يمكننا تحديد المسافة $I-I$ باستعمال القوانين الهندسية. أما نصف قيمة هذه المسافة فيساوي حوالي ٢١٣ بيكتر، والتي تساوي نصف قطر أيون I^- . بعد ذلك يمكن الحصول على انصاف اقطار الهاليدات الأخرى: $Br^- = 188$, $Cl^- = 172$, $F^- = 132$. ولدى استعمال هذه القيم لـ X^- وطرحها من r_0 في الجدول (٤-٣) يمكننا تحديد القيم التالية: $Na^+ = 99$ و $K^+ = 142$ و $Rb^+ = 100$. وبما ان الشكل البلوري لـ CsF مشابه لـ RbF وان r_0 لـ CsF اكبر بحوالي ١٨ بيكتر منه لـ RbF ، فان بإمكاننا تحديد نصف قطر أيون $Cs^+ = 173$ بيكتر. ومع أن جميع هذه القيم تعتمد على افتراض لاندي الاساسي (اذا افترضنا عدم تلامس أيونات اليوديد في LiI ، فان هذه القيم تصبح بلا معنى) وعلى تشابه انصاف الاقطار الأيونية في البلورات المختلفة، فإن النتائج تختلف قليلا عن النتائج المقبولة حالياً (بعدد قليل من البيكترات).



الشكل (٧-٣) الحجم النسبية للأيونات الموجبة والأيونات السالبة حسب افتراض لاندي.

وقد استعمل علماء آخرون مثل براغ^(١٨) وجولدشميت^(١٩) (Bargg and Goldschidt) طرقاً مشابهة لتحديد نصف قطر O^{2-} (١٣٥ بيكتر) وطبقوا الطريقة نفسها على أكثر من ٨٠ أيوناً.

A. Landé, *Z. Physik*, 1, 191 (1920).

(١٧)

W. L. Bragg and J. West, *Proc. Roy. Soc. London*, A114, 450 (1927).

(١٨)

V. M. Goldschmidt, *Skrifter Norske Videnskaps-Akad. Oslo*, No. 2 (1926).

(١٩)

ولقد قام باولنج^(٢٠) بوصف طريقة نظرية لتعيين قيمة r_0 ، المسافة بين الأيون الموجب والأيون السالب. في هذه الطريقة افترض أن حجم أيون ما يجب أن يتناسب عكسياً مع شحنة النواة المؤثرة، مع ثبات العوامل الأخرى. ولجعل عملية المقارنة دقيقة قدر الامكان، اختار باولنج مجموعة من أزواج الأيونات المتساوية الكترونياً: CsI و RbBr و KCl و NaF. وقد حسب باولنج ثوابت الحجب نظرياً وايضاً من الانكسار الجزيئي^(٢١) والقيم الحدية لأشعة اكس^(٢٢) ولكن هذه التفاصيل لا تهمنا هنا. وتوخياً للسهولة، نلجأ لاستخدام طريقة سليتر السابقة (ص ٥٥ - ٥٦).

لنأخذ زوج الأيونات المتساوية الكترونياً، Na^+F^- . في هذا المركب تكون قيمة r_0 ٢٣١ بيمكتر. واستعمال قوانين سليتر، يمكن من حساب الشحن النووية المؤثرة للأيونات

$$Z_{Na^+}^* = 11 - (2 \times 0.85) - (8 \times 0.35) = 6.50 \quad (٢٠-٣) \text{ كالتالي:}$$

$$Z_{F^-}^* = 9 - (2 \times 0.85) - (8 \times 0.35) = 4.50 \quad (٢١-٣)$$

قد يتساءل القارئ لماذا احتساب جميع الالكترونات الثانية في غلاف التكافؤ بدلاً من سبعة الكترونات في عملية حساب حجب الالكترون الاخير. والجواب على ذلك يمليه الواقع العملي وهو: لو تم اعتبار جميع الالكترونات، نحصل على شحنات نووية مؤثرة، ٦,٥٠ و ٤,٥٠ وهذه القيم مشابهة كثيراً لقيم باولنج (٦,٤٨ و ٤,٤٨). ولكن لو تم حساب الحجب بالطريقة الثانية نحصل على $Z^* = ٦,٨٥$ و $٤,٨٥$ ، ولا تتغير قيم r_+ و r_- الناتجة عن القيم السابقة بقدر يذكر. وبالإضافة الى ذلك فاننا لا نرفع او نضيف الكترونات.

وبما أننا افترضنا أن حجم أيون يتناسب عكسياً مع قيمة شحنة النواة المؤثرة، فيمكننا كتابة مايلي:

$$6.5r_+ = 4.5r_- \quad (٢٢-٣)$$

$$r_0 = r_+ + r_- = 231$$

ويمكن حل هاتين المعادلتين ذاتي المجهولين للحصول على:

$$r_+ = 95$$

$$r_- = 136.$$

وباستعمال حسابات مشابهة نحصل على:

$$K^+ = 133,$$

$$Cl^- = 181$$

L. Pauling, "The Nature of the Chemical Bond," 3rd ed., Cornell University Press, Ithaca, (٢٠) N.Y., 1960.

L. Pauling, *Proc. Roy. Soc. London*, A114, 181 (1927). (٢١)

L. Pauling and J. Sherman, *Z. Kristallogr.*, 81, 1 (1932). (٢٢)

$$\begin{array}{ll} \text{Rb}^+ = 148, & \text{Br}^- = 195 \\ \text{Cs}^+ = 169, & \text{I} = 216^{(22)} \end{array}$$

ومن نتائج افتراض العلاقة العكسية $r_{\pm}$ و Z^* نجد ان حاصل ضربها قيمة ثابتة. فمثلاً للأيونات المتساوية الكترونياً مع F^- ، O^{2-} ، Al^{3+} ، Mg^{+2} ، Na^+ تكون قيمة الثابت ٦١٤. وهكذا يمكن الحصول على انصاف الاقطار لجميع هذه الأيونات باستخدام المعادلة:

$$r_{\pm} = \frac{614}{Z^*} \quad (23-3)$$

ولأيون O^{2-} و Mg^{+2} نحصل على القيم التالية:

$$r_{\text{Mg}^{+2}} = \frac{614}{7.50} = 82 \text{ pm} \quad (24-3)$$

$$r_{\text{O}^{2-}} = \frac{614}{3.50} = 176 \text{ pm} \quad (25-3)$$

واذا جمعنا هذه القيم لكل من أيون Mg^{+2} و O^{2-} نحصل على تقدير للمسافة $\text{Mg}-\text{O}$ تساوي ٢٥٨ بيكومتر. ولكن القيمة المقاسة عملياً لـ $\text{Mg}-\text{O}$ هي فقط ٢١٠ بيكومتر. وبما ان MgO يتبلور كبناء بلورات كلوريد الصوديوم، فانه لا يمكن ان يكون البناء البلوري مسؤولاً عن الخطأ البالغ ٢٣٪ في تحديد طول الرابطة $\text{Mg}-\text{O}$. والأصح هو أن القيم السابقة خاطئة لأننا اعتبرنا جانباً واحداً من جانبي اختلاف Mg^{+2} و O^{2-} عن M^+ و F^- . ولقد سمى باولنج القيم الناتجة عن المعادلتين (٢٤-٣) و (٢٥-٣) بانصاف الاقطار الأحادية التكافؤ. وهذه القيم كبيرة جداً لأنها غير مصححة للإنكماش الإضافي الذي تقوم به الأيونات في الشبكة البلورية من النوع ٢:٢ (التي تساوي حوالي أربعة اضعاف القيمة في الشبكة البلورية من النوع ١:١). ولكن اذا كان هناك اي معنى فيزيائي لأنصاف الاقطار الأحادية التكافؤ، فذلك أنها تمثل حجم الأيونات الثنائية التكافؤ لدى انضغاطها بطاقة الشبكة البلورية من النوع ١:١، مثلاً، كما هو الحال لدى وجود كمية قليلة من أيونات Mg^{+2} في الشبكة البلورية لـ NaF .

وحتى نعالج تأثير الانضغاط، اقترح باولنج أن يكون معامل التصحيح دالة لأس بورن، n ، لان هذا المتغير يقيس قيمة الانضغاطية. ويشبه اشتقاق باولنج الاشتقاق التالي. يمكننا إعادة ترتيب المعادلة (٩-٣) للحصول على نصف قطر الأتزان، r_0 :

(٢٣) وللتعويض عن الاختلاف في بناء الشبكة البلورية لـ CsI ، قام باولنج بطرح ٣٪ من القيمة المقاسة للمسافة بين الأيونين.

$$r_0 = \left(\frac{-4\pi\epsilon_0 nB}{AZ^+Z^-e^2} \right)^{1/n-1} \quad (٢٦-٣)$$

$$r_0 = \left(\frac{4\pi\epsilon_0 nB}{Ae^2} \right)^{1/n-1} \cdot \left(\frac{-1}{Z^+Z^-} \right)^{1/n-1} \quad (٢٧-٣)$$

ومن ثم نحصل على نسبة نصف قطر الاتزان (في بلورة ذات $1+ = Z$ و $1- = Z^-$) الى نصف القطر في بلورة أحادية التكافؤ عن طريق استبدال Z^- و Z^+ بقيمها المناسبة:

$$r_{1j}/r_{11} = \left(\frac{-1}{(+i)(-j)} \right)^{1/n-1} \quad (٢٨-٣)$$

وفي حالة الأيونين Mg^{+2} و O^{2-} ، نحصل الآن على مايلي:

$$r \text{ (بلورة)} = r \text{ (احادي التكافؤ)} \left(\frac{1}{4} \right)^{1/6} \quad (٢٩-٣)$$

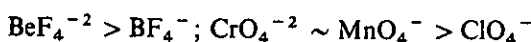
أما القيم الناتجة للأنوية البلورية فهي: $Mg^{+2} = ٦٥$ و $O^{2-} =$ بيكومتر. ومجموع أنصاف الأقطار هذه يكون قريباً من القيمة المقاسة عملياً، ٢١٠ بيكومتر، حيث يكون مقدار الخطأ حوالي ٢٪.

وباستخدام هذه الطرق استطاع باولنج (١) الحصول على قيم أنصاف أقطار أيونات الفلزات القلوية الموجبة والأيونات السالبة للهاليدات، (٢) استخدم هذا النوع من الحسابات للحصول على أنصاف الأقطار الأحادية التكافؤ لعناصر مجموعات أخرى في جدول الترتيب الدوري، (٣) استعمل المعادلة (٢٨-٣) للحصول على أنصاف الأقطار البلورية لجميع عناصر المجموعات الرئيسية. هذا ويمكن الحصول على أنصاف أقطار العناصر الانتقالية عن طريق استخدام أنصاف الأقطار البلورية للأيونات السالبة. وتصلح النتائج المبينة في الجدول (٥-٣) للبلورات ذات الأيونات التي لها أعداد تشارك متشابهة (عدد التناسق = ٦) ومساوية لعدد التناسق في البلورات النموذجية NaF و KCl، الخ. ويجب أن نلاحظ أن نصف قطر الأيون يتغير قليلاً تبعاً للأوساط المختلفة. فمثلاً، نصف قطر أيون Al^{+3} حوالي ٥٠ بيكومتر عندما يكون سداسي التناسق (او في وسط ثنائي السطوح). ولكن عندما يكون في وسط رباعي السطوح (عدد التناسق = ٤) يكون نصف القطر أصغر قليلاً، ويساوي تقريباً ٤٠ بيكومتر^(١). ولقد أوجد باولنج معاملات لتحويل قيم أنصاف أقطار تناسق معين الى أنصاف أقطار

L. Pauling, "The Nature of the Chemical Bond," 3rd ed., Cornell University Press, (٢٤) Ithaca, N.Y., 1960, pp. 537-540.

لعدد تناسق آخر، ولكن هذه الطريقة لا تهمنا في الوقت الحاضر. ويمكننا عند الحاجة استخدام القيم الموجودة في الجداول والمحسوبة سابقاً. وقد قام عدد من العاملين في هذا المجال بمراجعة قيم براغ وجولد شمت وباولنج. وقام شانون وبريشت Shannon and Prewitt^(٢٥) بتجميع أحدث وأشمل مجموعة من أنصاف أقطار أيونات الفلزات. ولقد حصلنا على هذه القيم تجريبياً بمقارنات بين حوالي ألف من المسافات بين الأيونات في بناءات أكاسيد الفلزات وفلوريدات الفلزات على افتراض أن $r_F^- = 133$ و $r_O^{2-} = 140$ بيكومتر^(٢٦). ولقد أجريت تعديلات لبعض العوامل مثل حالة الغزل العالي وحالة الغزل المنخفض لأيون الفلز والتغيرات في عدد التناسق لكل من الأيون الموجب والأيون السالب. ويحتوي الجدول (٣-٦) على أنصاف الاقطار المؤثرة لشانون وبريشت وهذه تمثل أفضل القيم المتوفرة للحجوم الأيونية (انظر ص ١٢٧).

ومن المستحيل تعيين أنصاف أقطار محددة للأيونات غير الكروية. ورغم ذلك فإن بعض الأيونات مثل NO_2^- و CO_3^{2-} و SO_4^{2-} مهمة ومن المفيد إيجاد أنصاف أقطارها. ولقد أوضح ياتسميرسكي^(٢٧) (Yatsimirskii) أن من الممكن تحديد القيم الظاهرة لأنصاف الاقطار الأيونية لهذه الأيونات بطريقة غير مباشرة باستخدام طاقة الشبكة البلورية للمركبات التي تحتويها. يمكن استخدام انثالي التكون مع الحدود المناسبة الأخرى في حسابات بورن - هابر للحصول على طاقة الشبكة البلورية عملياً. وبعد ذلك يصبح من الممكن التفكير في قيمة نصف قطر الأيون المطلوب، والمتفق مع طاقة الشبكة البلورية السابقة. ويشار إلى هذه القيم بأنصاف الاقطار الكيميائية الحرارية (انظر الجدول ٣-٧). في معظم الأحيان التي تكون فيها الأيونات (مثل CO_3^{2-} و CNS^- و CH_3COO^- غير كروية، بشكل ملحوظ، يصبح استعمال قيم أنصاف الاقطار هذه قليل الجدوى إلا في الحسابات الكيميائية الحرارية المتقدمة. ولكن في حالة الأيونات رباعية السطوح، يكون التناسق جداً حيث يسمح لنا ببعض المقارنات المفيدة، فثلاً:



R. D. Shannon and C. T. Prewitt, *Acta Crystallogr.*, **B25**, 925 (1969). (٢٥)

(٢٦) لم نعط قيم أيونات الفلوريد والأكسيد افتراضاً (*de novo*) بل اعتماداً على أعمال سابقة، وعلى أفضل تطابق مع المركبات المدروسة.

K. B. Yatsimirskii, *Izvest. Akad. Nauk SSSR, Otdel. Khim. Nauk.*, 453 (1947); 398 (1948). (٢٧)

بمقارنة القيم المتوفرة في الجدول (٣-٦)، يمكننا الوصول الى استنتاجات متعلقة بالعوامل المختلفة التي تؤثر على الحجم الأيوني. فمثلاً يسبب عدد التناسق العالي لأيون ما زيادة في التنافر بين أيون سالب وأيون سالب آخر، وهذا بدوره يقلل من حرية تمدد الأيون الموجب. لقد لاحظنا سابقاً أنه لدى تقدمنا من اليسار الى اليمين في دورة ما في جدول الترتيب الدوري نلاحظ أن هناك نقصاً تدريجياً في الحجم. فإذا بقيت الشحنة الأيونية ثابتة، كما هو الحال لأيونات اللشانات (+٣)، يكو التناقض منتظماً ومعتدلاً. لكن تقدمنا خلال عناصر المجموعات الرئيسية، بكون مصحوباً بزيادة في الشحنة الأيونية ايضاً، وهذا يسبب نقصاناً ملحوظاً في الحجم الأيوني: Na^+ (١٠٢ بيكومتر)، Mg^{+2} (٧٢ بيكومتر)، Al^{+3} (٥٣,٥ بيكومتر). وبالطريقة نفسها، تسبب الزيادة في حالة التأكسد لفلز ما انكماشاً في الحجم، ناتجاً ليس فقط عن نقصان في الحجم بسبب نقص الكثافة الألكترونية، ولكن أيضاً بسبب زيادة جذب الايونات السالبة نتيجة لشحنة الأيون الموجب. ويمكن ايضاح هذا التغير بمقارنة أطوال الروابط في الأيونات السالبة المعقدة $FeCl_4^{2-}$ و $FeCl_4$. الرابطة $Fe(III) - Cl$ أقصر ب ١١ بيكومتر من الرابطة $Fe(II) - Cl$.^(٢٨)

وفي حالة العناصر الانتقالية يؤثر تعدد الغزل على الطريقة التي تقترب فيها الأيونات السالبة من الأيون الموجب، وهذا يغير نصف القطر المؤثر. ومع ان ذلك عامل مهم في تحديد نصف القطر للأيون الموجب، إلا أنه خارج عن نطاق هذا الفصل وسوف نؤخر شرحه الى الفصل التاسع.

إذا اعتبرنا الذرات والأيونات كرات صلبة، نجد أن هناك بعض الترتيبات الهندسية لتعبئة هذه الكرات أعلى كفاءة من البعض الآخر. ويمكن التأكد من ذلك بسهولة في حالة التعبئة في اتجاهين باستعمال مجموعة من العملات المعدنية الدائرية. فمثلاً، لو اخترنا مجموعة من هذه العملات المتشابهة في الحجم فسنجد أنه يمكن احاطة احداها بستة قطع بحيث تكون هذه الستة ملامسة لبعضها بعضاً وملامسة للقطعة المركزية معطية عدد تناسق ٦.

الجدول (٥-٣) قيم انصاف الاقطار البلورية لباونج (بيكتر) وقيم انصاف الاقطار الاحادية التكافؤ (بين الاقواس) للأيونات.

	H ⁻	He
	208	(93)
	(208)	
	F ⁺⁷	
	7	
	O ⁺⁶	
	9	
	(22)	
	(19)	
	F ⁻	
	O ⁻²	
	140	
	136	
	(136)	
	(112)	
	N ⁺⁵	
	11	
	(25)	
	N ⁻³	
	171	
	(247)	
	(414)	
	C ⁺⁴	
	15	
	(29)	
	C ⁻⁴	
	260	
	(414)	
	B ⁺³	
	20	
	(35)	
	Al ⁺³	
	50	
	(72)	
	Si ⁺⁴	
	41	
	(65)	
	Si ⁻⁴	
	271	
	(384)	
	(279)	
	P ⁺⁵	
	34	
	(59)	
	P ⁻³	
	212	
	(219)	
	(181)	
	(154)	
	Ge ⁺⁴	
	53	
	(76)	
	Ge ⁻⁴	
	272	
	(371)	
	(285)	
	(195)	
	(169)	
	As ⁺³	
	47	
	(71)	
	As ⁻³	
	222	
	(232)	
	(195)	
	(169)	
	Sb ⁺⁵	
	62	
	(89)	
	Sb ⁻³	
	245	
	(295)	
	(250)	
	(216)	
	Te ⁺⁶	
	56	
	(82)	
	Te ⁻²	
	221	
	(216)	
	(190)	
	Bi ⁺⁵	
	74	
	(106)	
	(98)	
	Pb ⁺⁴	
	84	
	(106)	
	(98)	
	Tl ⁺³	
	95	
	(115)	
	Hg ⁺²	
	110	
	(125)	
	Au ⁺	
	137	
	(137)	
	Ce ⁺⁴	
	101	
	(127)	
	La ⁺³	
	115	
	(139)	
	Ba ⁺²	
	135	
	(153)	
	Cs ⁺	
	169	
	(169)	
	Rb ⁺	
	148	
	(148)	
	Sr ⁺²	
	113	
	(132)	
	Y ⁺³	
	93	
	(120)	
	Zr ⁺⁴	
	80	
	(109)	
	Nb ⁺⁵	
	70	
	(100)	
	Mo ⁺⁶	
	62	
	(93)	
	Cr ⁺⁶	
	52	
	(81)	
	V ⁺⁵	
	59	
	(88)	
	Ti ⁺⁴	
	68	
	(96)	
	Sc ⁺³	
	81	
	(106)	
	Ca ⁺²	
	99	
	(118)	
	K ⁺	
	133	
	(133)	
	Mn ⁺⁷	
	46	
	(75)	
	Cu ⁺	
	96	
	(96)	
	Zn ⁺²	
	74	
	(88)	
	Ga ⁺³	
	62	
	(81)	
	Ge ⁺⁴	
	53	
	(76)	
	Ge ⁻⁴	
	272	
	(371)	
	(285)	
	(195)	
	(169)	
	As ⁺³	
	47	
	(71)	
	As ⁻³	
	222	
	(232)	
	(195)	
	(169)	
	Sb ⁺⁵	
	62	
	(89)	
	Sb ⁻³	
	245	
	(295)	
	(250)	
	(216)	
	Te ⁺⁶	
	56	
	(82)	
	Te ⁻²	
	221	
	(216)	
	(190)	
	Bi ⁺⁵	
	74	
	(106)	
	(98)	
	Pb ⁺⁴	
	84	
	(106)	
	(98)	
	Tl ⁺³	
	95	
	(115)	
	Hg ⁺²	
	110	
	(125)	
	Au ⁺	
	137	
	(137)	
	Ce ⁺⁴	
	101	
	(127)	
	La ⁺³	
	115	
	(139)	
	Ba ⁺²	
	135	
	(153)	
	Cs ⁺	
	169	
	(169)	
	Rb ⁺	
	148	
	(148)	
	Sr ⁺²	
	113	
	(132)	
	Y ⁺³	
	93	
	(120)	
	Zr ⁺⁴	
	80	
	(109)	
	Nb ⁺⁵	
	70	
	(100)	
	Mo ⁺⁶	
	62	
	(93)	
	Cr ⁺⁶	
	52	
	(81)	
	V ⁺⁵	
	59	
	(88)	
	Ti ⁺⁴	
	68	
	(96)	
	Sc ⁺³	
	81	
	(106)	
	Ca ⁺²	
	99	
	(118)	
	K ⁺	
	133	
	(133)	
	Mn ⁺⁷	
	46	
	(75)	
	Cu ⁺	
	96	
	(96)	
	Zn ⁺²	
	74	
	(88)	
	Ga ⁺³	
	62	
	(81)	
	Ge ⁺⁴	
	53	
	(76)	
	Ge ⁻⁴	
	272	
	(371)	
	(285)	
	(195)	
	(169)	
	As ⁺³	
	47	
	(71)	
	As ⁻³	
	222	
	(232)	
	(195)	
	(169)	
	Sb ⁺⁵	
	62	
	(89)	
	Sb ⁻³	
	245	
	(295)	
	(250)	
	(216)	
	Te ⁺⁶	
	56	
	(82)	
	Te ⁻²	
	221	
	(216)	
	(190)	
	Bi ⁺⁵	
	74	
	(106)	
	(98)	
	Pb ⁺⁴	
	84	
	(106)	
	(98)	
	Tl ⁺³	
	95	
	(115)	
	Hg ⁺²	
	110	
	(125)	
	Au ⁺	
	137	
	(137)	
	Ce ⁺⁴	
	101	
	(127)	
	La ⁺³	
	115	
	(139)	
	Ba ⁺²	
	135	
	(153)	
	Cs ⁺	
	169	
	(169)	
	Rb ⁺	
	148	
	(148)	
	Sr ⁺²	
	113	
	(132)	
	Y ⁺³	
	93	
	(120)	
	Zr ⁺⁴	
	80	
	(109)	
	Nb ⁺⁵	
	70	
	(100)	
	Mo ⁺⁶	
	62	
	(93)	
	Cr ⁺⁶	
	52	
	(81)	
	V ⁺⁵	
	59	
	(88)	
	Ti ⁺⁴	
	68	
	(96)	
	Sc ⁺³	
	81	
	(106)	
	Ca ⁺²	
	99	
	(118)	
	K ⁺	
	133	
	(133)	
	Mn ⁺⁷	
	46	
	(75)	
	Cu ⁺	
	96	
	(96)	
	Zn ⁺²	
	74	
	(88)	
	Ga ⁺³	
	62	
	(81)	
	Ge ⁺⁴	
	53	
	(76)	
	Ge ⁻⁴	
	272	
	(371)	
	(285)	
	(195)	
	(169)	
	As ⁺³	
	47	
	(71)	
	As ⁻³	
	222	
	(232)	
	(195)	
	(169)	
	Sb ⁺⁵	
	62	
	(89)	
	Sb ⁻³	
	245	
	(295)	
	(250)	
	(216)	
	Te ⁺⁶	
	56	
	(82)	
	Te ⁻²	
	221	
	(216)	
	(190)	
	Bi ⁺⁵	
	74	
	(106)	
	(98)	
	Pb ⁺⁴	
	84	
	(106)	
	(98)	
	Tl ⁺³	
	95	
	(115)	
	Hg ⁺²	
	110	
	(125)	
	Au ⁺	
	137	
	(137)	
	Ce ⁺⁴	
	101	
	(127)	
	La ⁺³	
	115	
	(139)	
	Ba ⁺²	
	135	
	(153)	
	Cs ⁺	
	169	
	(169)	
	Rb ⁺	
	148	
	(148)	
	Sr ⁺²	
	113	
	(132)	
	Y ⁺³	
	93	
	(120)	
	Zr ⁺⁴	
	80	
	(109)	
	Nb ⁺⁵	
	70	
	(100)	

الجدول (٦-٣) انصاف الاقطار المؤثرة للعناصر .

عدد بيكمتر التشارك الأيون			عدد بيكمتر التشارك الأيون			عدد بيكمتر التشارك الأيون		
Ac ⁺³	6	126	Br ⁺⁷	4	39		8	71
Ag ⁺¹	2	81		6	53	Cr ⁺⁶	4	40
	4	114	C ⁺⁴	3	6		6	58
	4 SQ	116		4	29	Cs ⁺¹	6	181
	5	123		6	30		8	188
	6	129	Ca ⁺²	6	114		9	192
	7	136		7	120		10	195
	8	142		8	126		11	199
Ag ⁺²	4 SQ	93		9	132		12	202
	6	108		10	137	Cu ⁺¹	2	60
Ag ⁺³	4 SQ	81		12	148		4	74
	6	89	Cd ⁺²	4	92		6	91
Al ⁺³	4	53		5	101	Cu ⁺²	4	71
	5	62		6	109		4 SQ	71
	6	67.5		7	117		5	79
Am ⁺²	7	135		8	124		6	87
	8	140		12	145	Cu ⁺³	6 LS	68
	9	145	Ce ⁺³	6	115	D ⁺¹	2	4
Am ⁺³	6	111.5		7	121	Dy ⁺²	6	121
	8	123		8	128.3		7	127
Am ⁺⁴	6	99		9	133.6		8	133
	8	109		10	139	Dy ⁺³	6	105.2
As ⁺³	6	72		12	148		7	111
As ⁺⁵	4	47.5	Ce ⁺⁴	6	101		8	116.7
	6	60		8	111		9	122.3
At ⁺⁷	6	76		10	121	Er ⁺³	6	103
Au ⁺¹	6	151		12	128		7	108.5
Au ⁺³	4 SQ	82	Cf ⁺³	6	109		8	114.4
	6	99	Cf ⁺⁴	6	96.1		9	120.2
Au ⁺⁵	6	71		8	106	Eu ⁺²	6	131
B ⁺³	3	15	Cl ⁻¹	6	167		7	134
	4	25	Cl ⁺⁵	3 PY	26		8	139
	6	41	Cl ⁺⁷	4	22		9	144
Ba ⁺²	6	149		6	41		10	149
	7	152	Cm ⁺³	6	111	Eu ⁺³	6	108.7
	8	156	Cm ⁺⁴	6	99		7	115
	9	161		8	109		8	120.6
	10	166	Co ⁺²	4 HS ^b	72		9	126
	11	171		5	81	F ⁻¹	2	114.5
	12	175		6 LS ^c	79		3	116
Be ⁺²	3	30		HS	88.5		4	117
	4	41		8	104		6	119
	6	59	Co ⁺³	6 LS	68.5	F ⁺⁷	6	22
Bi ⁺³	5	110		HS	75	Fe ⁺²	4 HS	77
	6	117	Co ⁺⁴	4	54		4 SQ HS	78
	8	131		6 HS	67		6 LS	75
Bi ⁺⁵	6	90	Cr ⁺²	6 LS	87		HS	92
Bk ⁺³	6	110		HS	94		8 HS	106
Bk ⁺⁴	6	97	Cr ⁺³	6	75.5	Fe ⁺³	4 HS	63
	8	107	Cr ⁺⁴	4	55		5	72
Br ⁻¹	6	182		6	69		6 LS	69
Br ⁺³	4 SQ	73	Cr ⁺⁵	4	48.5		HS	78.5
Br ⁺⁵	3 PY	45		6	63		8 HS	92

الجدول (٦-٣) تكملة

عدد بيكمتر التشارك الأيون			عدد بيكمتر التشارك الأيون			عدد بيكمتر التشارك الأيون		
Fe ⁺⁴	6	72.5	Li ⁺¹	4	73	Nd ⁺³	6	112.3
Fe ⁺⁶	4	39		6	90		8	124.9
Fr ⁺¹	6	194		8	106		9	130.3
Ga ⁺³	4	61	Lu ⁺³	6	100.1		12	141
	5	69		8	111.7	Ni ⁺²	4	69
	6	76		9	117.2		4 SQ	63
Gd ⁺³	6	107.8	Mg ⁺²	4	71		5	77
	7	114		5	80		6	83
	8	119.3		6	86	Ni ⁺³	6 LS	70
	9	124.7		8	103		HS	74
Ge ⁺²	6	87	Mn ⁺²	4 HS	80	Ni ⁺⁴	6 LS	62
Ge ⁺⁴	4	53		5 HS	89	No ⁺²	6	124
	6	67		6 LS	81	Np ⁺²	6	124
H ⁺¹	1	-24		HS	97	Np ⁺³	6	115
	2	-4		7 HS	104	Np ⁺⁴	6	101
Hf ⁺⁴	4	72		8	110		8	112
	6	85	Mn ⁺³	5	72	Np ⁺⁵	6	89
	7	90		6 LS	72	Np ⁺⁶	6	86
	8	97		HS	78.5	Np ⁺⁷	6	85
Hg ⁺¹	3	111	Mn ⁺⁴	4	53	O ⁻²	2	121
	6	133		6	67		3	122
Hg ⁺²	2	83	Mn ⁺⁵	4	47		4	124
	4	110	Mn ⁺⁶	4	39.5		6	126
	6	116	Mn ⁺⁷	4	39		8	128
	8	128		6	60	OH ⁻¹	2	118
Ho ⁺³	6	104.1	Mo ⁺³	6	83		3	120
	8	115.5	Mo ⁺⁴	6	79		4	121
	9	121.2	Mo ⁺⁵	4	60		6	123
	10	126		6	75	Os ⁺⁴	6	77
I ⁻¹	6	206	Mo ⁺⁶	4	55	Os ⁺⁵	6	71.5
I ⁺⁵	3 PY	58		5	64	Os ⁺⁶	5	63
	6	109		6	73		6	68.5
I ⁺⁷	4	56		7	87	Os ⁺⁷	6	66.5
	6	67	N ⁻³	4	132	Os ⁺⁸	4	53
In ⁺³	4	76	N ⁺³	6	30	P ⁺³	6	58
	6	94	N ⁺⁵	3	4.4	P ⁺⁵	4	31
	8	106		6	27		5	43
Ir ⁺³	6	82	Na ⁺¹	4	113		6	52
Ir ⁺⁴	6	76.5		5	114	Pa ⁺³	6	118
Ir ⁺⁵	6	71		6	116	Pa ⁺⁴	6	104
K ⁺¹	4	151		7	126		8	115
	6	152		8	132	Pa ⁺⁵	6	92
	7	160		9	138		8	105
	8	165		12	153		9	109
	9	169	Nb ⁺³	6	86	Pb ⁺²	4 PY	112
	10	173	Nb ⁺⁴	6	82		6	133
	12	178		8	93		7	137
La ⁺³	6	117.2	Nb ⁺⁵	4	62		8	143
	7	124		6	78		9	149
	8	130		7	83		10	154
	9	135.6		8	88		11	159
	10	141	Nd ⁺²	8	143		12	163
	12	150		9	149	Pb ⁺⁴	4	79

الجدول (٦٣) تكمله

عدد بيكمتر التشارك الأيون			عدد بيكمتر التشارك الأيون			عدد بيكمتر التشارك الأيون		
	5	87	S ⁺⁶	4	26		6	70
	6	91.5		6	43	Th ⁺⁴	6	108
	8	108	Sb ⁺³	4 PY	90		8	119
Pd ⁺¹	2	73		5	94		9	123
Pd ⁺²	4 SQ	78		6	90		10	127
	6	100	Sb ⁺⁵	6	74		11	132
Pd ⁺³	6	90	Sc ⁺³	6	88.5		12	135
Pd ⁺⁴	6	75.5		8	101	Ti ⁺²	6	100
Pm ⁺³	6	111	Se ⁻²	6	184	Ti ⁺³	6	81
	8	123.3	Se ⁺⁴	6	64	Ti ⁺⁴	4	56
	9	128.4	Se ⁺⁶	4	42		5	65
Po ⁺⁴	6	108		6	56		6	74.5
	8	122	Si ⁺⁴	4	40		8	88
Po ⁺⁶	6	81		6	54	Tl ⁺¹	6	164
Pr ⁺³	6	113	Sm ⁺²	7	136		8	173
	8	126.6		8	141		12	184
	9	131.9		9	146	Tl ⁺³	4	89
Pr ⁺⁴	6	99	Sm ⁺³	6	109.8		6	102.5
	8	110		7	116		8	112
Pt ⁺²	4 SQ	74		8	121.9	Tm ⁺²	6	117
	6	94		9	127.2		7	123
Pt ⁺⁴	6	76.5		12	138	Tm ⁺³	6	102
Pt ⁺⁵	6	71	Sn ⁺⁴	4	69		8	113.4
Pu ⁺³	6	114		5	76		9	119.2
Pu ⁺⁴	6	100		6	83	U ⁺³	6	116.5
	8	110		7	89	U ⁺⁴	6	103
Pu ⁺⁵	6	88		8	95		7	109
Pu ⁺⁶	6	85	Sr ⁺²	6	132		8	114
Ra ⁺²	8	162		7	135		9	119
	12	184		8	140		12	131
Rb ⁺¹	6	166		9	145	U ⁺⁵	6	90
	7	170		10	150		7	98
	8	175		12	158	U ⁺⁶	2	59
	9	177	Ta ⁺³	6	86		4	66
	10	180	Ta ⁺⁴	6	82		6	87
	11	183	Ta ⁺⁵	6	78		7	95
	12	186		7	83		8	100
	14	197		8	88	V ⁺²	6	93
Re ⁺⁴	6	77	Tb ⁺³	6	106.3	V ⁺³	6	78
Re ⁺⁵	6	72		7	112	V ⁺⁴	5	67
Re ⁺⁶	6	69		8	118		6	72
Re ⁺⁷	4	52		9	123.5		8	86
	6	67	Tb ⁺⁴	6	90	V ⁺⁵	4	49.5
Rh ⁺³	6	80.5		8	102		5	60
Rh ⁺⁴	6	74	Tc ⁺⁴	6	78.5		6	68
Rh ⁺⁵	6	69	Tc ⁺⁵	6	74	W ⁺⁴	6	80
Ru ⁺³	6	82	Tc ⁺⁷	4	51	W ⁺⁵	6	76
Ru ⁺⁴	6	76		6	70	W ⁺⁶	4	56
Ru ⁺⁵	6	70.5	Te ⁻²	6	207		5	65
Ru ⁺⁷	4	52	Te ⁺⁴	3	66		6	74
Ru ⁺⁸	4	50		4	80	Xe ⁺⁸	4	54
S ⁻²	6	170		6	111		6	62
S ⁺⁴	6	51	Te ⁺⁶	4	57	Y ⁺³	6	104

الجدول (٦-٣) تكمله

عدد بيكمتر التشارك الأيون			عدد بيكمتر التشارك الأيون			عدد بيكمتر التشارك الأيون		
	7	110		7	106.5	Zr ⁴⁺	4	73
	8	115.9		8	112.5		5	80
	9	121.5		9	118.2		6	86
Yb ²⁺	6	116	Zn ²⁺	4	74		7	92
	7	122		5	82		8	98
	8	128		6	88		9	103
Yb ³⁺	6	100.8		8	104			

a. اخذت قيم انصاف الاقطار البلورية عن D. Shannon, *Acta Crystallogr.*, A32, 751 (1976).

b. الغزل العالي

c. الغزل المنخفض

Ion	pm
Acetate, CH ₃ COO ⁻	159
Amide, NH ₂ ⁻	130
Arsenate, AsO ₄ ⁻³	248
Antimonate, SbO ₄ ⁻³	260
Bismuthate, BiO ₄ ⁻³	268
Borate, BO ₃ ⁻	191
Bromate, BrO ₃ ⁻	191
Carbonate, CO ₃ ⁻²	185
Chlorate, ClO ₃ ⁻	200
Chromate, CrO ₄ ⁻²	240
Cyanate, CNO ⁻	159
Cyanide, CN ⁻	182
Fluoroberyllate, BeF ₄ ⁻²	245
Fluoroborate, BF ₄ ⁻	228
Formate, HCOO ⁻	158
Hydrogen carbonate, HCO ₃ ⁻	163
Hydrogen sulfide, HS ⁻	195
Hydroxide, OH ⁻	140
Iodate, IO ₃ ⁻	182
Molybdate, MoO ₄ ⁻²	254
Nitrate, NO ₃ ⁻	189
Nitrite, NO ₂ ⁻	155
Perchlorate, ClO ₄ ⁻	236
Periodate, IO ₄ ⁻	249
Permanganate, MnO ₄ ⁻	240
Peroxide, O ₂ ⁻²	180
Phosphate, PO ₄ ⁻³	238
Selenate, SeO ₄ ⁻²	243
Silicate, SiO ₄ ⁻⁴	240
Sulfate, SO ₄ ⁻²	230
Tellurate, TeO ₄ ⁻²	254
Thiocyanate, CNS ⁻	195
Trinitrophenoxide, C ₆ H ₂ (NO ₂) ₃ O ⁻	223

الجدول (٧-٣) أنصاف الأقطار الكيميائية
الحرارية كياتسميرسكي.

المصدر
T. C. Waddington, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.*, 1, 180 (1959), H. J. Emeléus and A. G. Sharpe, Eds., copyright by Academic Press, New York. Used with permission.

ولكن اذا اخترنا عملات اكبر حجماً وابقينا القطعة المركزية على حالها نلاحظ بأننا نحتاج لاحاطتها الى خمس قطع او اربع قطع حسب الحجم^(٢٩). ويبين هذا أهمية الحجم في تحديد عدد التناسق. ويمكن أيضاً شرح أهمية الشحنة. لو كانت جميع الذرات متشابهة، نجد أن أكفاً طريقة لشبكة بلورية ذات اتجاهين هو الترتيب المتراص - التعبئة ذو عدد التناسق ٦. اما اذا كانت الذرات متشابهة في الحجم ولكن مختلفة في الشحنة، فلا يكون الترتيب ذو عدد التناسق ٦ ثابتاً لاحتوائه على عدد كبير من التنافرات بين الأيونات المتشابهة في الشحنة. ويمكن توضيح ذلك أيضاً باستعمال العملات المعدنية (على أن يمثل وجهها القطعة الأيونات السالبة الموجبة) ويمكن ملاحظة أن أكثر ترتيب ثابتاً هو الشبكة البلورية الرباعية ذات الشحنات المتعاقبة (الشكل ٨-٣).

وتُري المبادئ نفسها على الشبكة البلورية ذات الاتجاهات الثلاثة. لنأخذ أولاً شبكة بلورية تتألف من ذرات غير مشحونة كما هو الحال لذرات الفلزات او بلورات ذرات الغاز النبيل. فالور طبقة تكون طبقة متراسة التعبئة ذات اتجاهين (الشكل ٨-٣ و ٨-٢٨) وتكون الطبقة الثانية مشابهة للطبقة الاولى ولكنها تتداخل في الفراغات الموجودة عند التقاء ثلاث ذرات في الطبقة الاولى^(٣٠). فإذا كانت الطبقة محتوية على n من الذرات نجد أن هناك $2n$ من الفراغات قادرة على استقبال ذرات جديدة (اشر إليها في الشكل ٩-٣) ب t و t' ولكن اذا دخلت ذرة في اي من هذه الفراغات المتشابهة (t أو t') فإن الطبقة تبعاً بناءً على المكان الذي دخلت فيه هذه الذرة (الشكل ٩-٣ و ٩-١٠) وتبقى هناك n من الفراغات غير مستعملة من قبل الذرات المضافة (يشار الى هذه الفراغات ب O من اجل المناقشات القادمة).

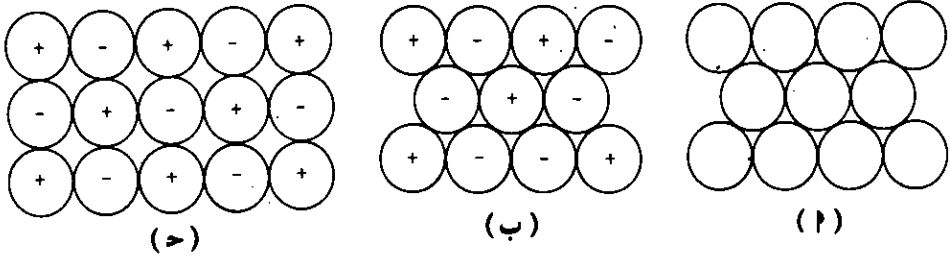
وعلى الطبقة الثالثة أيضاً اختيار n من الفراغات من بين $2n$ من الفراغات المتوفرة (من نوع t و t'). واحد الاحتمالات هو وضع ذرات الطبقة الثالثة فوق ذرات الطبقة الأولى، والآخر يضع ذرات الطبقة الثالثة فوق الفراغات التي لم تستعمل في الطبقة

(٢٩) ليس النطاق تاماً في الحالتين الأخيرتين.

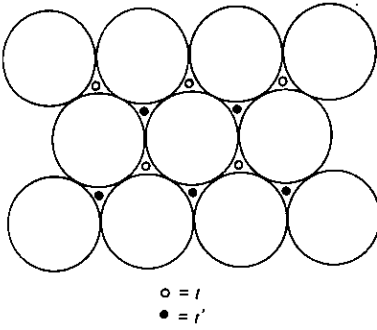
(٣٠) نشجع القاري بتركيب هذه البناءات باستخدام كرات ستايروفورم (Styroform) والاستعانة بالمراجع التي تبحث في الكيمياء البنائية مثل:

A. F. Wells, "Structural Inorganic Chemistry," 4th ed., Clarendon Press, Oxford, 1975, or "The Third Dimension in Chemistry," Clarendon Press, Oxford, 1956.

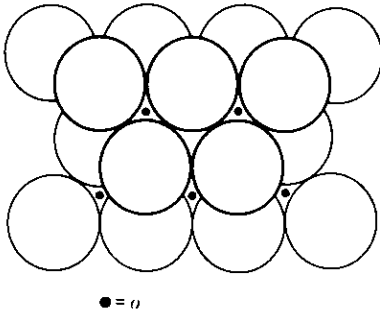
ويجب الاشارة الى أن هذه المناقشة تقدم الخواص البارزة للموضوع فقط.



الشكل (٨-٣) شبكة بلورية ذات اتجاهين (ب) شبكة بلورية متراصة التعبئة وذات عدد تناسق ٦ لذرات غير مشحونة؟ (ب) لايونات مشحونة غير ثابتة وذات عدد تناسق ٦، (ج) شبكة بلورية لأيونات مشحونة غير ثابتة وذات عدد تناسق ٤.



الشكل (٩-٣) فراغات تكونت في الطبقة الاولى وهي متوافرة لاستقبال ذرات من الطبقة الثانية.

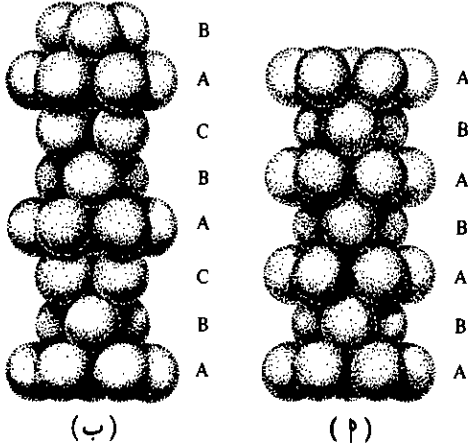


الشكل (١٠-٣) يبين الشكل تعبئة جميع فراغات A بذرات.

من الطبقة الثانية مما يجعل فراغات I' غير متوافرة للتعبئة بذرات متراصة التعبئة.

الاولى (a) (الشكل ١١-٣). في النوع الأول تتناوب الطبقات B A B A B A وتعرف الشبكة البلورية بنظام متراص التعبئة سداسي (hcp). أما النوع الثاني، النظام المتراص التعبئة المكعبي (ccp)، فتوجد فيه ثلاث طبقات مختلفة متناوبة C B A C B A. وفي كل من الشبكتين البلوريتين يكون عدد التناسق ١٢ وهما أيضاً متساويتان في كفاءةتهما في تعبئة الذرات في حجم معين.

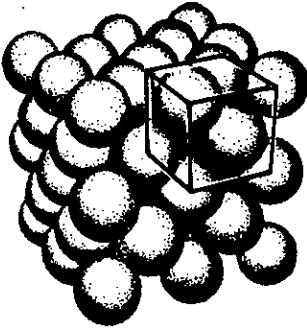
ومن السهل رؤية الخلية الوحيدة وأدراك أصل الاصطلاح «متراس التعبئة سداسي». ففي الشكل (٣-١١) يمكن تحديد الخلية الوحيدة برسم شكل سداسي يرا بأنوية الذرات الخارجية الستة في الطبقة A، وسداسي آخر مواز في طبقة A الثانية التي فوقها، ومن ثم وصل الأركان المتأثلة لهذين الشكلين السداسيين بخطوط عمودية ليتكون منشور سداسي (الشكل ٣-١٢).



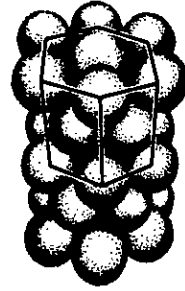
الشكل (٣-١١) ترتيب الطبقات في النظام السداسي متراس التعبئة (ب) بناء متراس التعبئة مكعب. هذه عبارة عن واجهات جانبية ويمكن مقارنتها بالواجهات العلوية المبينة في الأشكال السابقة.

ويمكننا استخدام الاسلوب نفسه لبناء «شطيري» سداسي مشابه من طبقتين (B و C)، ونحصل على خلية مكعبة ذات تناسب عالٍ، ويعرف النظام الثاني بالمتراس التعبئة المكعب. وليس من السهل تصور العلاقة في الخلية الوحيدة المكعبة (والمشابهة لخلية المكعب المركزي الوجوه الذي رأيناه سابقاً) إلا إذا كان القاريء ذا معرفة جيدة بهذا النظام. وأسهل طريقة لتلخيص في أخذ طبقة من المكعب المركزي الوجوه (الشكل ٣-١٢ ب)، وإزالة ذرة من (الشكل ٣-١٢ ج)، ومن ثم إزالة ذرات أخرى (الشكل ٣-١٢ د)، وعندها تنكشف الطبقات متراسة التعبئة المناظرة لـ C و B و A في الشكل (٣-١١).

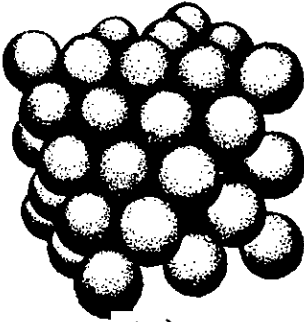
وإذا لم تكن جميع الذرات متشابهة في الشحنة (نصفها مثلاً أيونات موجبة والنصف الآخر أيونات سالبة) فلا تعود البناءات المتراسة التعبئة هي الأكثر ثباتاً، كما لاحظنا في النموذج السابق ذي الاتجاهين ولكن يمكن اعتبار البناءات المتراسة التعبئة مفيدة عند بحث الحالات الحدودية (Limiting Cases) لبعض البلورات الأيونية. لنأخذ بلورة يوديد الليثيوم التي بحث سابقاً. إذا افترضنا أن أيونات اليوديد كبيرة إلى حد التلامس، فإنها



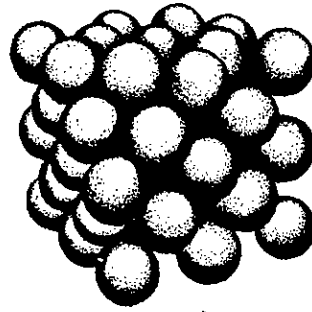
(ب)



(پ)



(د)



(ج)

الشكل (١٢-٣) الخلايا الوحيدة في الانظمة المتراسة التعبئة؛ (١) خلية وحيدة في النظام السداسي المتراس التعبئة (ب) نظام من الذرات في وجهي التمرکز.

تظهر الخلية الوحيدة في الجهة اليمنى العلوية. (ج) ازالة ذرة واحدة من الطبقة من النظام المتراس التعبئة. (د) ازالة ٦ ذرات من الطبقة B. الطبقة المكشوفة هي A. لاحظ أن ذرة طبقة C الوحيدة لا تقع فوق أي من ذرات طبقة A (كما هو الحال في الشكل السداسي المتراس التعبئة). لاحظ أن «فوق وتحت» التي تشير الى الخط العمودي في الشكل (١١-٣ ب)، تشير هنا الى خط يمر من الجانب الأيمن السفلي متجهاً خلفاً الى الجانب العلوي الأيسر ثم الى المقدمة (ذرة C) أي أنه قطر في المكعب.

تزدونا بالاطار الخارجي للبلورة. أما أيونات الليثيوم الصغيرة الحجم فتكون في الفراغات الصغيرة بين الأيونات السالبة. وإذا وسعت الشبكة البلورية قليلاً لأزالة التلامس بين الأيونات السالبة، ينقص التنافر بينها ويزداد ثبات البلورة، ولكن ما تزال أمامنا إمكانية استعمال النموذج البسيط القائم على النظام المتراس التعبئة للأيونات السالبة كتقريب مفيد وكحالة حدودية.

ويحدد المكان الأفضل لأيونات الليثيوم بعاملين، الأول حجم أيونات الليثيوم والثاني علاقتها بأيونات اليوديد. ونلاحظ من السابق أن هناك نوعين من الفراغات في الأشكال المتراصة التعبئة، وهذان النوعان يمثلان الفراغات رباعية السطوح (d) وثمانية السطوح (e). وفي هذه الحالات يكون الأيون الصغير الموجود بداخلها رباعي أو سداسي التناسق (انظر الشكلين (٩-٣) و (١٠-٣)). وتكون الفراغات ثمانية السطوح أكبر بكثير من الفراغات رباعية السطوح وهكذا يكون بإمكانها احتواء أيونات موجبة كبيرة دون حدوث تشوه كبير في البناء. وفي حالة يوديد الليثيوم، تكون أيونات الليثيوم في الفراغات ثمانية السطوح في شبكة بلورية ذات نظام متراس التعبئة مكعب من أيونات اليوديد. والبناء الناتج يشبه بناء كلوريد الصوديوم المركزي الوجوه (لاحظ بأن المكعب المركزي الوجوه والمكعب المتراس التعبئة بصفان نفس الشبكة البلورية).

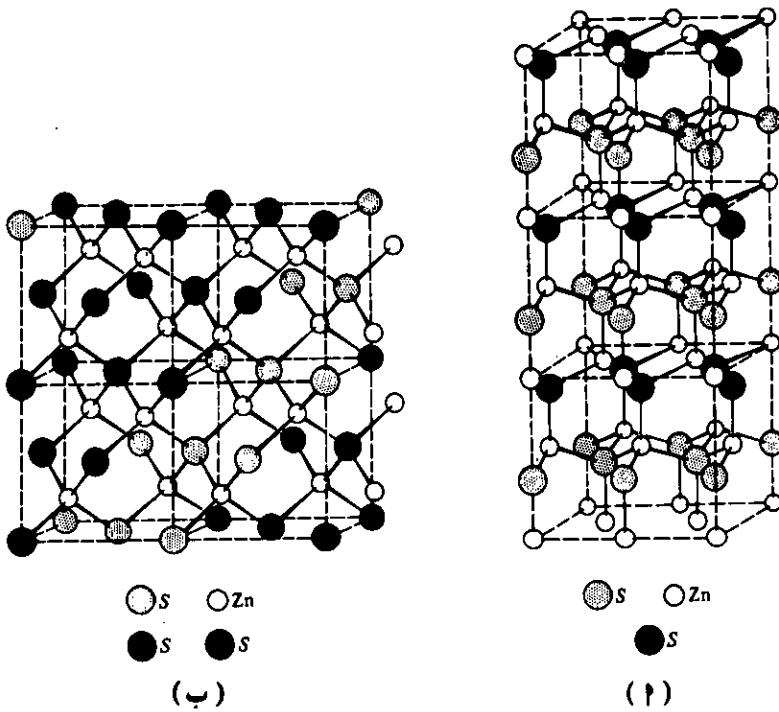
لنأخذ شبكة بلورية ذات نظام متراس التعبئة لأيونات الكبريتيد. تميل أيونات الخارصين لاحتلال الفراغات الرباعية السطوح الصغيرة لأنها صغيرة جداً (٧٤ بيكومتر) بالمقارنة مع أيونات الكبريتيد الكبيرة (١٧٠ بيكومتر). فإذا كانت أيونات الكبريتيد منتظمة في مكعب متراس التعبئة، فإن البناء الناتج هو بلند الخارصين، ولكن إذا كانت متراس التعبئة السداسي، فإن البناء الناتج هو الفورتسيت^(٢١). انظر الشكل (٣-١٣).

ومع أنه اعتبر أن الحجم هو المتغير الوحيد في هذه المناقشة وأنه المسؤول عن تحديد الاختيار بين البناء البلوري رباعي السطوح أو ثنائي السطوح، فسوف نلاحظ مؤخراً أن وجود الترابط التساهمي (d^2sp^3 مقابل sp^3) و/أو الثبات الناتج عن مجال المتصلات (انظر الفصل ٩) يؤثر على ثبات الأيونات في نوع معين من الترتيب البلوري. ويكون الحجم عادةً العامل الأهم عندما تكون العوامل الأخرى قليلة الأهمية، كما هو الحال لأيونات القلوية وأيونات الأتربة القلوية. وبالإضافة إلى ذلك، فإن مفهوم الأيونات السابقة متراسة التعبئة ذو فائدة كبيرة عند بحث الجزيئات الضخمة القطبية ذات الترابط التساهمي مثل السيليكات والأيونات السالبة الهيدرو-بوليمرية^(٢٢).

(٢١) لمناقشة شاملة للفوائد المتعددة لتقسيم البناءات بناءً على التعبئة المتراسة انظر:

S-M. Ho and B. E. Douglas, *J. Chem. Educ.*, **45**, 474 (1968).

A. F. Wells, "Structural Inorganic Chemistry," 4th ed., Clarendon Press, Oxford, (٣٢) 1975; W. E. Addison, "Structural Principles in Inorganic Compounds," Wiley, New York, 1961.



الشكل (١٣-٣) (أ) بناء الفلورسنت. نلاحظ في هذا البناء أن أيونات الكبريتيد تكون في سداسي متراس التعبئة وتكون الطبقتان A (مظلمة) و B (سوداء) متعاقبتين (انظر الى الشكل ١١-٣ أ). (ب) بناء بلند الخارصين. نلاحظ في هذا البناء أن أيونات الكبريتيد تكون في المكعب المتراس التعبئة وتمثل A (بيضاء) و B (سوداء) و C (مظلمة) الطبقات المتعاقبة (انظر الى الشكل ١١-٣ ب) و (١٢-٣ ب، ج، د). لاحظ ان ذرات الخارصين في الشكلين (الدوائر البيضاء الصغيرة) تمثل فراغات رباعية السطوح.

فاذا كانت الأيونات الموجبة والأيونات السالبة متشابهة تقريباً في الحجم، فإن ذلك يفقدنا العامل المحدد للهيكل الخارجي المعتمد على استخدام الأيون الكبير، وبناءً على ذلك نحدد ببساطة اكفاً شبكة بلورية للأيونات المتشابهة في الحجم والمتعاكسة في الشحنة. ولقد تبين أن الشبكة البلورية الخاصة بكلوريد السيزيوم (عدد التناسق = ٨) هي اكفاً شبكة بلورية تناسب هذه الحالة ويتجلى فيها أعلى ترابط أيوني بين الأيونات السالبة والأيونات الموجبة (عدد التناسق = ٨)، كما أن هذا البناء هو أيضاً أكثر البناءات ثباتاً.

نسبة أنصاف الأقطار

Radius Ratio

ليس من الصعب حساب حجم الفراغ الثاني السطوح في الشبكة البلورية المتراسة المتعبئة للأيونات السالبة. فمثلاً بين الشكل (٣-١٤) الترتيب الهندسي الناتج عن ستة أيونات سالبة متلامسة مع بعضها بعضاً ووجود أيون موجب في الفراغ الثاني السطوح. ويمكننا باستعمال القوانين الهندسية البسيطة حساب قطر المربع: $2(r_-) + 2(r_+) = 2$. وحيث أن الزاوية بين القطر وضلع المربع تساوي 45° نجد أن:

$$\frac{2r_-}{2r_- + 2r_+} = \cos 45^\circ = 0.707 \quad (3-30)$$

$$r_- = 0.707r_- + 0.707r_+ \quad (3-31)$$

$$0.293r_- = 0.707r_+ \quad (3-32)$$

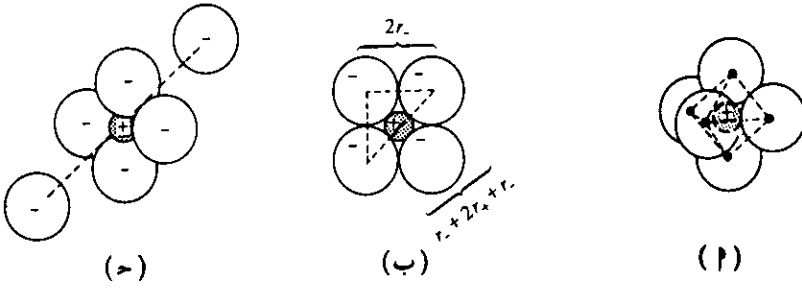
$$\frac{r_+}{r_-} = \frac{0.293}{0.707} = 0.414 \quad (3-33)$$

وسوف نلاحظ أن نسبة أنصاف الأقطار هذه هي العامل المحدد، فإذا كان الأيون الموجب كبير الحجم إلى حد يكفي لبقاء الأيونات السالبة غير متلامسة، أي أن $r_+/r_- = 0.414$ ، فإنه يكون ثابتاً في فراغ ثنائي السطوح. ولكن في حالة الأيونات الموجبة الأصغر، فإنها تفضل الاستقرار في الفراغات رباعية السطوح في الشبكة البلورية. وباستعمال حسابات هندسية مماثلة، يكون بالامكان تحديد الحد الأدنى للتناسق الرباعي، وهو $r_+/r_- = 0.225$. وبناءً على ذلك نتوقع لنسب أنصاف الأقطار الواقعة بين 0.225 و 0.414 ، أن تفضل فيها الأيونات الموجبة الفراغات الرباعية السطوح. ولكن للنسب الأكبر من 0.414 يكون التشارك السداسي هو المفضل. وباستعمال حسابات مشابهة يمكننا أيضاً إيجاد النسب التي يكون عندها بمقدور الأيون الموجب التناسق مع ثمانية أيونات سالبة (0.732) أو اثني عشر أيوناً سالباً (1.000). ويبين الجدول (٣-٨) قياً لبعض نسب أنصاف الأقطار المحددة.

وبالامكان شرح طريقة استعمال نسب أنصاف الأقطار للتنبؤ بعدد التناسق

$$\text{باستخدام بلد الخارصين الذي تكون فيه } r_{Zn+2}/r_{S-2} = \frac{0.40}{0.74} = 0.54 \quad (3-34)$$

(٣٣) في هذه الحسابات استعملت أنصاف أقطار بولنج لأن أنصاف الأقطار البلورية لشانون وبريقت تتطلب معرفة مسبقة لعدد التناسق. ولكن لدى معرفة نسبة أنصاف الأقطار وعدد التناسق بالتقريب، فإن بالامكان الحصول على قيمة أفضل للنسبة r_+/r_- من أنصاف أقطار شانون وبريقت. ولكن قلنا تدعو الحاجة إلى مثل هذه الدقة لأنه إذا كانت نسبة أنصاف الأقطار واقعة في المنطقة الحدودية بين البتاتين، فإن بمقدور العوامل الأخرى أن ترجع كفة الطاقة إلى جانب أحد هذه البناءات.



الشكل (٣-١٤) (٢) أيون موجب صغير (الخط المقطع) موجود في فراغ ثنائي السطوح مكون من ستة أيونات سالبة. (ب) تشرح لثنائي السطوح بين العلاقات الهندسية الموجودة في (ج).

ومن هذه النسبة نتوقع أن يفضل أيون الخارصين الفراغات الرباعية السطوح في الشبكة البلورية لأيونات الكبريتيد عندما تكون متراسة التعبئة كما رأينا سابقاً. وبنفس الطريقة نستطيع التنبؤ بأن أيونات الصوديوم سوف تفضل الفراغات ثمانية السطوح في الشبكة البلورية. المتراسة التعبئة لأيونات الكلوريد ($\frac{90}{181} = r_{Na^+}/r_{Cl^-} = 0.52$) وتكون البناء البلوري لكلوريد الصوديوم المعروف جيداً ذا عدد التناسق ٦، الشكل (٣-١٢).

الجدول (٣-٨) نسب انصاف الاقطار وعدد التناسق.

عدد التناسق	البناء	نسبة انصاف الاقطار المحدودة	البناء البلوري المحتمل
4	Tetrahedral	0.414; 2.42	Wurtzite, zinc blende
6	Octahedral	0.732; 1.37	NaCl, rutile
8	Cubic	1.000	CsCl, fluorite
12	Dodecahedral		a

a. نسبة انصاف الاقطار الثانية هي في الحقيقة معكوس الاولى. ومن المناسب في احيان كثيرة ان تذكر القيمتان.

ب. لا يوجد عدد ١٢ في البلورات الأيونية البسيطة. ولكن يوجد في اكاسيد الفلزات المعقدة والشبكات البلورية المتراسة للذرات.

أما في حالة الأيونات الموجبة الكبيرة كالسيزيوم مثلاً، فإن نسبة انصاف الاقطار اعلى من الحدود المقبولة لعدد التناسق ٦، ولذلك يرتفع عدد التناسق في هذه الحالة الى

٨ وينتج عن ذلك الشبكة البلورية لكلوريد السيزيوم (الشكل ٣-١ ب). ومع أن هذا البناء يناسب أيضاً حالة الأيونات الموجبة والأيونات السالبة المتشابهة في الحجم، كما رأينا سابقاً، فإنه لا يمكن ارجاعه للبناء المتراص التعبئة للأيونات السالبة.

وبين الجدول (٨-٣) امكانيه وجود عدد تناسق ١٢ عندما تكون نسبة أنصاف الاقطار ٠.١٠٠. ومع أنه قد يكون من الممكن من ناحية هندسية وضع ١٢ ذرة حول ذرة مركزية (ارجع الى مناقشة متراص التعبئة للفلزات في الصفحات السابقة) إلا أن من المستحيل الحصول على عدد التناسق ١٢ لكلا الأيونات السالبة والأيونات الموجبة لأسباب عليها القوانين الهندسية. ولكن يوجد عدد تناسق ١٢ في بناءات البلورات المعقدة لأوكاسيد الفلزات المختلطة. وفي هذه الحالة، تعمل ذرات أحد الفلزات عمل متراص التعبئة وتحتل ذرات الفلز الآخر الفراغات ثمانية السطوح، ولكن المناقشة الكاملة لمثل هذه البناءات يجدر أن تكون في كتاب متخصص لبناءات المركبات

الصلبة^(٣٤) يبين الشكل (٣-١٥) رسماً للتغير في عدد التناسق الناتج عن نسبة أنصاف الاقطار الأيونية. ونلاحظ عموماً أنه كلما صغر الأيون الموجب في الحجم يزداد ثبات الشبكة البلورية (تصبح طاقة الشبكة البلورية أكثر سالبة) حتى نصل حد التلامس بين الأيونات السالبة. وعندها تصبح الزيادة في انضغاط الشبكة البلورية مستحيلة إذا لم يحصل انخفاض في عدد التناسق. وبناءً على ذلك، يتخذ كبريتيد الخارصين بناء الثورتسيت أو بناء بلند الخارصين مكتسباً طاقة أعلى مما يكتسب لو اتخذ بناء آخر ذا عدد تناسق أعلى وتجدر الإشارة هنا إلى وجود فرق ملموس بين عدد التناسق ٤ و ٦ بالمقارنة مع الفرق الضئيل بين عدد التناسق ٦ و ٨. وهكذا نتوقع أن يكون للعوامل البسيطة الأخرى تأثيرها على اختيار عدد التناسق ٦ أو ٨ مما يجعل تطبيق قوانين نسبة أنصاف الاقطار تطبيقاً غير مطلق.

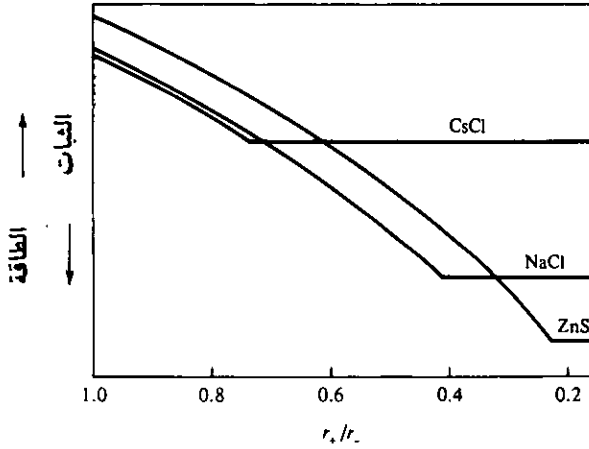
أما في حالة الاملاح ذات التركيب ١:٢ أو ٢:٢، فإن قيمة نسبة أنصاف الاقطار هي نسبة نصف قطر الأيون الأصغر (عادة الايون الموجب) الى نصف قطر الأيون الأكبر وهذه النسبة بدورها تحدد عدد الأيونات الكبيرة التي سوف تحيط بالأيون الأصغر. ولكن في حالة المركبات التي تحتوي على اعداد مختلفة من الأيونات الموجبة والأيونات السالبة (مثل SrF_2 ، TiO_2 ، Li_2O ، Rb_2S) فقد لا يكون من

See A. F. Wells, "Structural Inorganic Chemistry," 4th ed., Clarendon Press, Oxford, (٣١) 1975, pp. 480-589.

السهل تطبيق قاعدة نسبة انصاف الاقطار. وفي مثل هذه الحالات، يكون من الأفضل عادة اجراء نوعين من الحسابات. لنأخذ، مثلاً، SrF_2 :

$$\lambda = Sr^{+2} \text{ عدد التناسق الاعظم } 0,83 = \frac{113}{136} = \frac{r_{Sr^{+2}}}{r_{F^-}}$$

$$\lambda = F^- \text{ عدد التناسق الاعظم لـ } 1,20 = \frac{136}{113} = \frac{r_{F^-}}{r_{Sr^{+2}}}$$



(Cohesive) ثابتة عند تمثيلها بـ r_- . بناءً على ذلك نتوقع بالقرب من قيم r_+/r_- التي يحصل فيها التلاصق بين الأيونات السالبة ان تحدث انتقالات في الطور الى بناءات وذات عدد تناسق اصغر وأصغر لاحظ أيضاً ان «الانكسارات» في المنحنيات تماثل القيم المسجلة في الجدول (٨-٣)

(الشكل (١٥-٣) رسم للطاقة الكلية للشبكية البلورية المكعبة لأيونات سالبة وأيونات موجبة ثابتة كدالة لـ r_+ عندما تكون r_- ثابتين في بناءات تشاركية مختلفة. لاحظ انه عندما تتلامس الأيونات السالبة نتيجة لنقصان r_+ ، يصبح التنافر بين الأيونات السالبة العامل المحدد لثابت الشبكة البلورية. حيث تكون طاقة التلاصق (energy)

ولكن يجب أن يكون هناك عدد من أيونات الفلوريد ضعف عدد أيونات السترونشيوم، وهكذا يجب أن يكون عدد التناسق لأيون السترونشيوم ضعف عدد التناسق لأيون الفلوريد. فلو أخذنا الآن أعداد التناسق ٨ (Sr^{+2}) و ٤ (F^-) نلاحظ أنها تدخل في نطاق أعداد التناسق العظمى المسموح بها وتتفق أيضاً مع بناء البلورة. وعملياً يتبلور فلوريد السترونشيوم كبناء الفلورايت (الشكل ١٥-٣ هـ).

وكمثال آخر لناخذ SnO_2 :

$$6 = \text{Sn}^{+4} \text{ لعدد التناسق الأعظم ل} = \frac{79}{140} = \frac{r_{\text{Sn}^{+4}}}{r_{\text{O}^{2-}}}$$

$$6 = \text{O}^{2-} \text{ لعدد التناسق الأعظم ل} = \frac{140}{79} = \frac{r_{\text{O}^{2-}}}{r_{\text{Sn}^{+4}}}$$

فاذا أخذنا تكوين الملح في الاعتبار، نجد أن الترتيب الوحيد الممكن لهذا الملح هو عدد تناسق ٣ ل O^{2-} وعدد تناسق ٦ ل Sn^{+4} ، ولذلك يتخذ ثاني أوكسيد القصدير بناء ثاني أوكسيد التيتانيوم أو الروتايل (الشكل ٣-١٠). ومن الجدير بالملاحظة هنا ان نسبة أنصاف الأقطار تسمح لثلاثة أيونات قصدير (Sn^{+4}) أخرى في الغلاف التناسقي لأيونات الأوكسيد، ولكن التكون الكمي للأوكسيد لا يسمح بذلك.

وكمثال آخر لناخذ Rb_2O :

$$8 = \text{Rb}^{+} \text{ لعدد التناسق الأعظم ل} = \frac{148}{140} = \frac{r_{\text{Rb}^{+}}}{r_{\text{O}^{2-}}}$$

$$8 = \text{O}^{2-} \text{ لعدد التناسق الأعظم ل} = \frac{140}{148} = \frac{r_{\text{O}^{2-}}}{r_{\text{Rb}^{+}}}$$

فاذا أخذنا تكوين الملح في الاعتبار، يجب أن يكون بناء هذا الملح معكوس بناء الفلورايت (الشكل ٣ - ١ معكوساً) بحيث يكون عدد تناسق $\text{O}^{2-} = 8$ ، وعدد تناسق $\text{Rb}^{+} = 4$.

وغالباً ما تسمح لنا نسبة أنصاف الأقطار بالتنبؤ بعدد التناسق الصحيح للأيونات في الشبكة البلورية. ولكن يجب استخدام هذه النسبة بحذر، وخاصة عندما يصبح الترابط التساهمي مهماً. فمثلاً في حالة كبريتيد الكاديوم (CdS) نجد أن $\frac{r_{\text{S}^{2-}}}{r_{\text{Cd}^{2+}}} = 0.53$ ، وهذه النسبة تشير الى عدد تناسق = ٦، ولكن رغم ذلك نجد أن المركب يتبلور كبناء الفورتسيت أو بلند الحارصين الذي يكون عدد التناسق فيها ٤. وهكذا نجد أن الترابط التساهمي يفضل التناسق الرباعي لكل من الكاديوم والكبريتيد بسبب وجود روابط تساهمية ذات تهجين sp^3 .

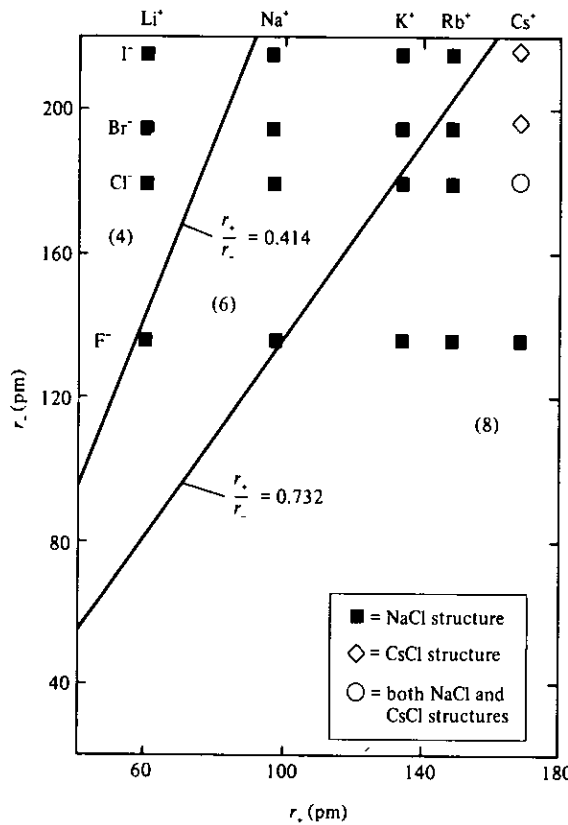
ويجب أن يكون واضحاً أيضاً أن قوانين نسبة أنصاف الأقطار تسري فقط على تعبئة كرات صلبة ذات أحجام معروفة. ومع ندرة مثل هذه الحالات، فان قدرة هذه القوانين على التنبؤ مدеше. فمثلاً لا تكون الأيونات السالبة «صلبة» ككرات البيلاردو، ولكنها مستقطبة نتيجة تأثرها بالأيونات الموجبة. وكل من درجة الاستقطاب، أو الترابط التساهمي، يجعل تطبيق قوانين نسبة أنصاف الأقطار عرضة

للأخطاء. وسبب ذلك هو أن الروابط التساهمية تتوجه في الفضاء باتجاهات معينة، وليس كما هو الحال في الترابط الالكتروستاتي، وهكذا تكون بعض الاتجاهات مفضلة على غيرها.

ولكن هناك استثناءات أخرى من الصعب أن يكون سببها الروابط التساهمية المتجهة. فمثلاً، يتبلور LiCl و LiBr و LiI كبناء الشبكة البلورية لكلوريد الصوديوم مع أن نسبة باولنج لأنصاف الأقطار لها جيعاً أقل من ٠,٤١٤ (راجع الشكل (٣) - ١٦). ورغم أن من الممكن اعتبار وجود نسبة ترابط تساهمي في LiI أعلى من الترابط الأيوني (انظر البند القادم)، إلا أن هذا لا ينطبق على الأملاح الثلاثة كلها. ولكن، من المحتمل أن لا يكون هناك وجود للرابطة الأيونية النقية. وهكذا، فإذا كانت الصفة الأيونية أقل من ١٠٠٪، فإن تقدير باولنج لأنصاف الأقطار الأيونية سوف يكون أصغر من القيم الحقيقية للأيونات الموجبة، وأكبر من القيم الحقيقية للأيونات السالبة. فمثلاً، في حسابات NaF (انظر الصفحات السابقة) لو غيرنا الأعداد الذرية المؤثرة بمقدار ٠,٢ وحدة الكترونية (باعتبار أن الرابطة ليست أيونية نقية، وعليه لا يكون انتقال الالكترون من الصوديوم إلى الفلور كاملاً) نحصل على أنصاف الأقطار التالية: ١٣٢,٩٩ بيكومتر. أي أن هناك تغيراً في نصف القطر الأيوني بحوالي ٤ بيكومتر لكل أيون. أما التغير في نسبة أنصاف الأقطار فهي من ٠,٦٢ إلى ٠,٧٥. أما العامل المهم الثاني فنلاحظه في الفلزات القلوية ذات الروابط التساهمية. ففي هذه الحالة، تستعمل هذه الفلزات فلوك الذي يعلو بمستوى كمي واحد (وبذلك يكون أبعد عن النواة) عن تركيب الغاز النبيل للأيون النقي. وهكذا، نجد في الجدول (٣ - ٩) ثلاثة هاليدات للليثيوم تظهر وكأنها مخالفة لقانون نسبة أنصاف الأقطار، كما يبين الجدول أيضاً التعديلات الضرورية لأنصاف أقطار باولنج التي تمكننا من تطبيق قاعدة نسبة أنصاف الأقطار. ومع أنه ليس لهذه الأعداد أي معنى فيزيائي إلا أنها تشير إلى قيمة التغير الضرورية لجعل هاليدات الليثيوم تطبع قاعدة نسبة أنصاف الأقطار.

لا يؤدي استعمال قيم أنصاف الأقطار البلورية التجريبية لشانون وبريقت (الجدول ٣ - ٦) إلى مشكلة حقيقية لنسب أنصاف الأقطار لهاليدات الليثيوم كما رأينا في حالة قيم باولنج. وهكذا نجد أنه باستخدام أنصاف أقطار شانون وبريقت لا يعود LiCl مخالفاً لقاعدة نسبة أنصاف الأقطار، في حين يقع LiBr و LiI على الحد الفاصل

(الشكل ٣ - ١٧). وقد يكون سبب ذلك اقترابها من التمثيل الحقيقي لحجوم الأيونات في البلورات.



التناسق ٤ (الفورسيت او بلند الخارصين) وفي المنطقة الثانية يكون عدد التناسق ٦ (ملح الطعام، NaCl)، أما في المنطقة الأخيرة فان عدد التناسق ٨ (كلوريد السيزيوم)، ونلاحظ أيضاً أن المناطق الثلاثة تبين قليلاً من الموازية مع البناءات البلورية الحقيقية.

الشكل (٣ - ١٦) البناءات البلورية الحقيقية للهاليدات القلوية (الموضحة بالرموز) ومقارنتها مع تنبؤات قاعدة نسبة انصاف الأقطار. نلاحظ في هذا الشكل أن الخططين $\frac{r_+}{r_-} = 0.414$ و $\frac{r_+}{r_-} = 0.732$ يقسمان الشكل الى ثلاث مناطق. في المنطقة الأولى (العلوية اليسرى) يكون عدد

ان انصاف اقطار شانون وبريقت البلورية لأيونات الفلزات القلوية اكبر بكثير من أنصاف أقطار باولنج، خصوصاً في حالة العناصر الخفيفة المتوقع ان تكون فيها نسبة الترابط التساهمي عالية (انظر الجدول ٣ - ١٠).

الجدول (٣ - ٩) هاليدات الليثيوم، وقاعدة نسبة أنصاف الاقطار .

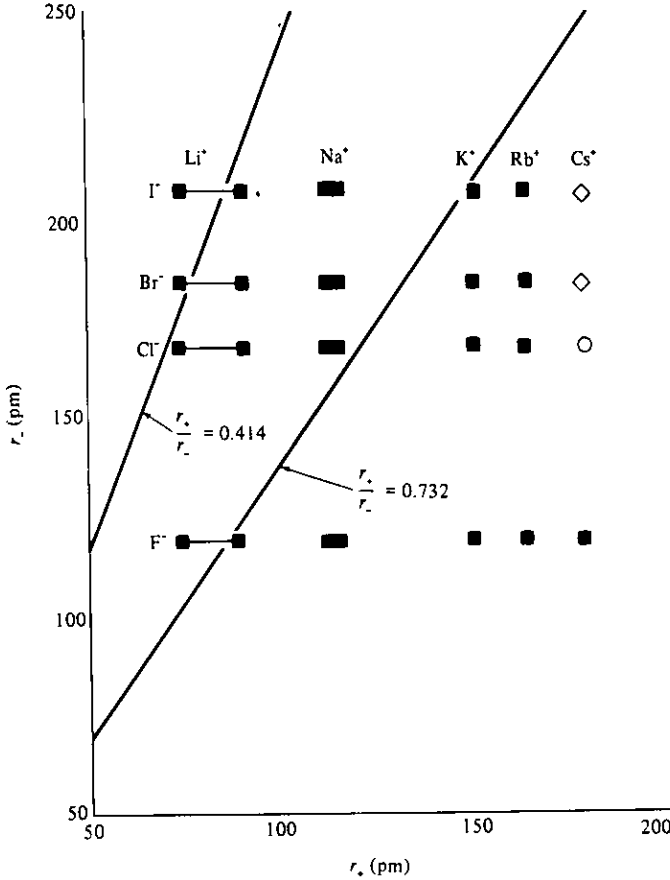
المركب	انصاف اقطار باولنج	r_+/r_- باولنج	التعديلات الضرورية على قيم انصاف الاقطار للحصول على $r_+ - r_- = 0.41$
LiCl	60/181	0.33	$Li^+ = +10$ $70/171 = 0.41$ $Cl^- = -10$
LiBr	60/195	0.31	$Li^+ = +14$ $74/181 = 0.41$ $Br^- = -14$
LiI	60/216	0.28	$Li^+ = +20$ $80/196 = 0.41$ $I^- = -20$

وبالرغم من أن استعمال أنصاف أقطار أكبر للأيونات الموجبة قد يساعد في حل مشكلة هاليدات الليثيوم، فإنه لا يحل مشكلة الاختيار بين عددي التناسق ٨ و ٦. ولكن البناءات الثمانية التناسق نادرة الوجود فالمركبات CsI و CsBr و CsCl هي الأمثلة الوحيدة المعروفة للفلزات القلوية. ولا تعرف أكاسيد، MO، ثمانية التناسق، إلا أن بعض الأيونات الموجبة ثنائية التكافؤ، مثل Sr^{+2} و Ba^{+2} و Rb^{+2} ، كبيرة إلى حد تتوقع لها قاعدة نسبة أنصاف الأقطار شبكات بلورية مشابهة لكلوريد السيزيوم، ولكن لا يوجد تفسير بسيط لهذه الملاحظات. وربما نجد بعض العزاء في التقارب الكبير لقيم ثابت مادولونج لعدد التناسق ٨ (١,٧٦٣) وعدد التناسق ٦ (١,٧٤٨)، إلا أن هذا الفرق البسيط يعني أن قيم طاقة الشبكات البلورية المتوقعة للنموذج الالكتروستاتي أكبر بما يقل عن ١/٢ لعدد التناسق الأكبر (انظر الشكل ٣ - ١٥)، حيث يلتقي خطا NaCl و CsCl وتكون $r_+/r_- < 0.٧٣٢$. وهكذا، نتوقع أن ترجع الكفة بتأثير مصادر أخرى للطاقة مهما كانت صغيرة.

وقد تكون قيمة أنصاف الأقطار البلورية لشانون وبريشت أقرب في تمثيلها للقيم الحقيقية من القيم التقليدية^(٣٥)، ولكن إذا كان اهتمامنا منصّباً فقط على حساب المسافات بين الأيونات باستخدام $r_+ + r_-$ ، فسوف نلاحظ فرقاً قليلاً عند استعمال أي من مجموعات القيم السابقة لأنه إذا كانت الأيونات الموجبة لمجموعة ما أكبر (أصغر)،

(٣٥) معظم مراجع الكيمياء غير العضوية، ومن ضمنها الطبعة الأولى لهذا الكتاب، تعطي قياً لأنصاف الاقطار الأيونية التقليدية. ولكن قيم أنصاف الأقطار البلورية لشانون وبريشت المعطاة هنا أكبر بـ ١٤ بيكومتر للأيونات الموجبة وأصغر بـ ١٤ بيكومتر للأيونات السالبة من «أفضل» قيم تقليدية لأنصاف الأقطار الأيونية. انظر: R. D. Shannon and C. T. Prewitt, *Acta Crystallogr.*, **B25**, 925 (1969).
R. D. Shannon, *ibid.*, **A32**, 751 (1976).

فسوف تكون الأيونات السالبة أصغر (أكبر) بنفس المقدار. ولكن ذلك لا ينطبق على نسبة انصاف الاقطار $\frac{r_+}{r_-}$ التي تتغير كثيراً من مجموعة الى أخرى مما يؤدي الى تأثيرات كبيرة على البناءات.



الشكل (٣ - ١٧) البناءات البلورية هاليدات القلويات والتوقعات المبينة على قاعدة نسبة أنصاف الأقطار البلورية لشانون بريقت. نلاحظ هنا التحسن في مواقع هاليدات الليثيوم، كما نلاحظ تغير نصف القطر البلوري للليثيوم، وبدرجة أقل للصوديوم، مع عدد التناسق، ولذلك تم رسم انصاف الاقطار ذات عدد التناسق ٤ (اليسار) وعدد التناسق ٦ (اليمين).

الجدول (٣ - ١٠) بين الجدول مقارنة لقيم أنصاف أقطار
باولنج التقليدية وأنصاف الاقطار البلورية لشانون وبريقت (بيكتر).

الأيون	باولنج	شانون وبريقت	الفرق
Li ⁺	60	90	28
Na ⁺	95	116	21
K ⁺	133	152	19
Rb ⁺	148	166	18
Cs ⁺	169	181	12

ومع أنه ذكر في بداية البند المتعلق بأنصاف الاقطار بأنه لا توجد طريقة دقيقة لقياس حجم الأيون، فإن الحقائق التي تجمعت، خاصة في السنوات القليلة الماضية، تشير الى أن الحجوم الأيونية تختلف كثيراً عن القيم التقليدية التي كانت شائعة ومقبولة. ولكن لا يوجد هنا مجال لمثل هذه المناقشة^(٣٦)، ونكتفي بالإشارة إلى النتائج الواردة في الجدول (٣ - ١١). ويتيح لنا الفحص الدقيق للبلورات باستعمال حيود أشعة اكس ان نحدد نقطة في الفضاء بين نواة الأيون الموجب والأيون السالب تصل فيها الكثافة الالكترونية نهايتها الدنيا. وهكذا، يمكن أخذ هذه النقطة (أو بدقة اكبر، المجال الهندسي لجميع هذه النقاط في جميع الاتجاهات) كتعريف عملي لحدود الأيونات المعنية. وتكون أنصاف الاقطار المحسوبة بهذه الطريقة أكبر في حالة الأيونات الموجبة وأصغر في حالة الأيونات السالبة من أنصاف أقطار باولنج وبراغ وجولدشميرت ولاندي. ومثل هذا الاختلاف متوقع، نتيجة للترابط التساهمي. وبالإضافة إلى ذلك، وبسبب اختلاف درجة الترابط التساهمي في المركبات المختلفة، نتوقع أن يتغير نصف قطر الأيون مع اختلاف البناء البلوري. وتظهر هذه الحقيقة بوضوح في البيانات المتعلقة بالحالات الحدودية (راجع r_{Cl} في NaCl و KCl و r_K في KCl و KBr. وبالرغم من هذه الاختلافات، نلاحظ أن قيم شانون وبريقت لأنصاف الأقطار البلورية في الجدول (٣ - ١١) تعكس القيم العملية جيداً. ومثل هذا التقارب متوقع، لأنها مشتقة ومبنية بشكل رئيسي على بيانات عملية كتلك المبينة في الجدول (٣ - ١١). ونظراً لدقتها في تمثيل الحجم الفيزيائي للأيونات في المواد الصلبة، فيجب استخدامها في جميع

(٣٦) لمناقشات أوسع ارجع الى: F. G. Fumi and M. P. Tosi, *J. Phys. Chem. Solids*, **25**, 31 (1964); D. F. C. Morris, *Struct. Bonding*, **4**, 63 (1968); T. C. Waddington, *Trans. Faraday Soc.*, **62**, 1482 (1966); P. Coppens, in "Electronic Structure of Polymers and Molecular Crystals," J-M. André and J. Ladik, eds., Plenum, New York and London, 1974.

ما يتعلق بالبناءات، كمناقشة التعبئة المتواصلة للكرات وخرائط مجال البناء (انظر البند التالي) والانتشار في المواد الصلبة.

الجدول (٣ - ١١) تقديرات مقارنة لأنصاف الأقطار الأيونية .

البلورة	r_{M-x}	المسافة بين النواة ونقطة النهاية الصغرى للكثافة الالكترونية	انصاف اقطار باولنج	انصاف اقطار شانون وبريشت البلورية
LiF	201	$r_{Li} = 92$ pm $r_F = 109$ pm	$r_{Li} = 60$ pm $r_F = 136$ pm	$r_{Li} = 90$ pm $r_F = 119$ pm
NaCl	281	$r_{Na} = 117$ pm $r_{Cl} = 164$ pm	$r_{Na} = 95$ pm $r_{Cl} = 181$ pm	$r_{Na} = 116$ pm $r_{Cl} = 167$ pm
KCl	314	$r_K = 144$ pm $r_{Cl} = 170$ pm	$r_K = 133$ pm $r_{Cl} = 181$ pm	$r_K = 152$ pm $r_{Cl} = 167$ pm
KBr	330	$r_K = 157$ pm $r_{Br} = 173$ pm	$r_K = 133$ pm $r_{Br} = 195$ pm	$r_K = 152$ pm $r_{Br} = 182$ pm

Prediction of Structure of

Complex Ionic Compounds

التنبؤات ببناءات المركبات

الأيونية المعقدة

عندما نتحول بانتباهنا الى بناءات اكثر تعقيداً، كبناءات الفلزات المحتوية على أنواع مختلفة من الأيونات الموجبة والأيونات السالبة، فإننا نتوقع انسجامها مع قواعد نسبة أنصاف الاقطار، ولكن من الواضح أن هذه الحالة أكثر تعقيداً. وبرغم ذلك، فهناك أنواع مختلفة من الحلول وسوف نناقش نوعين من هذه الحلول فقط. ولنأخذ مجموعة من المركبات معروفة البناء، ولتكن أيضاً أنصاف اقطار أيوناتها معروفة. نؤخذ الآن أنصاف اقطار أيونين موجودين في مركب معين ويرسم بيانياً نصف قطر الأيون الاول مقابل الثاني (توجد هناك علاقة بيانية بين هذا الرسم والنسبة الرياضية لأنصاف الاقطار). وفي الغالب ما توضع المركبات المتشابهة في البناء مع بعضها. فمثلا يبين الشكل (٣ - ١٨) رسوم مركبات من النوع A_2BO_4 كدالة لأنصاف أقطار A و B (يمثل A الفلز و B فلزاً ذات تكافؤ أعلى أو لا فلزاً). وكتقريب أولي، نعتبر أن أيونات الاوكسجين تشكل نظاماً «متراصّ التعبئة» وأن حجوم A وB تحدد طريقة التعبئة (في بعض الأحيان تشوه البناء المتراصّ التعبئة الى حد كبير). فمثلا، نلاحظ أن عدداً من الفلزات المهمة للكيميائيين غير العضويين (انظر الفصل ٩)، والتي يطلق عليها اسم عائلة سباينل (Spinel) نسبة الى المركب الاب Mg_2AlO_4 ، تتجمع

بشكل عنقودي حول النقطة $r_A = r_B = 60$ بيكتر. ولدى تحديد المجالات الموضحة في الشكل (٣ - ١٨)، فإننا نستخدمه كالتالي: اذا اكتشفنا ملحاً معدنياً تكون فيه $r_A = 90$ بيكتر، $r_B = 30$ بيكتر، فإننا نتوقع له بناءً مشابهاً للمعدن المسمى اوليفين $(\text{Mg, Fe})_2\text{SiO}_4$ (Olivine)، ولكن لا يجب ان نستغرب اذا تبلور كبناء التينارديت (Na_2SO_4) .

واذا رغبتنا في تحسين مقدرة طرقنا على التنبؤ، وفي زيادة فهمنا للقوى المؤثرة، فباستطاعتنا صياغة نماذج شبه أولية متنوعة مع ادخال عوامل أخرى في الحساب. فمثلاً، لاحظنا سابقاً أن وجود الترابط التساهمي قد يغير عدد التناسق ٦ الى ٤. وبناءً على ذلك، يمكننا محاولة ادخال تأثير الترابط التساهمي لتحسين الطريقة الميكانيكية أو طريقة نسبة أنصاف الأقطار. وهناك عاملان يزيدان من الترابط التساهمي: (١) الفروق الصغيرة في السالبية،^(٣٧) مع ثبات العوامل الأخرى، نلاحظ أن ذرات العناصر الخفيفة تكون روابط تساهمية أقوى من الذرات الأثقل^(٣٨). وحتى ندخل تأثير هذين المتغيرين، رسم بيرسون^(٣٩) بياناً العدد الكمي الرئيسي، n ، (كمؤشر تقريبي للحجم) مقابل دالة فرق السالبية (Δ_r) ونسبة أنصاف الأقطار، $\frac{r_+}{r_-}$ ومن هذه الرسوم يبين الانفصال الواضح للمركبات ذات عدد التناسق ٤ عن المركبات ذات التناسق ٦ (الشكل ٣ - ١٩).

وأخيراً، حاول فيليب^(٤٠) (Phillips) قياس مساهمة الترابط التساهمي والأيويني في طاقة الرابطة الكلية وحاول إيجاد علاقات بين ذلك وبين الاملاح المعدنية البلورية (الشكل ٣ - ٢٠). وقد وجد أن جميع المركبات ذات الترابط الأيويني الأكبر من ٧٨,٥٪ لها بناءات مشابهة لكلوريد الصوديوم، وعدد تناسق ٦، أما المركبات المحتوية على ترابط تساهمي أكبر، فإن عدد التناسق فيها ٤.

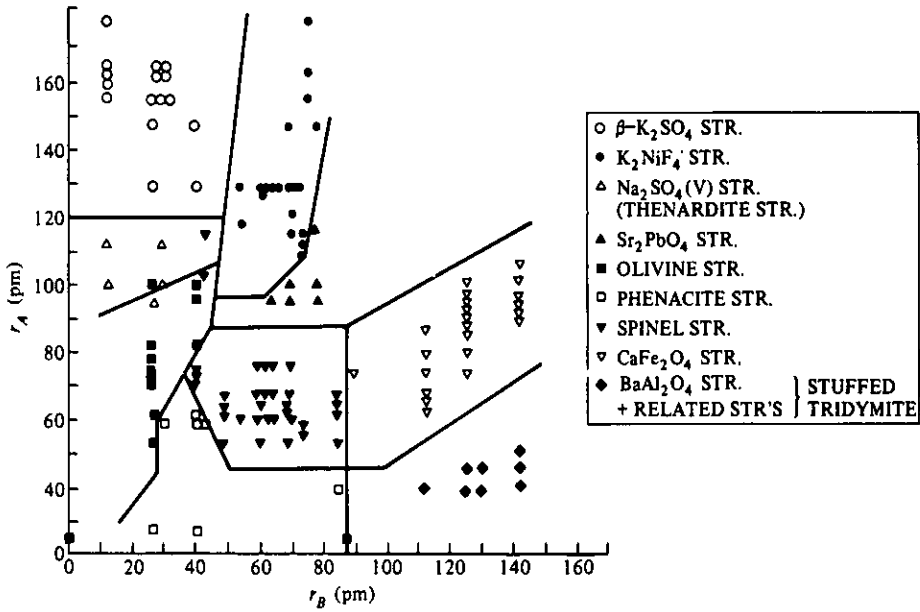
(٣٧) سوف نناقش موضوع السالبية في الفصل (٤)، ولكن يمكن أن نلاحظ في الوقت الحاضر أن الروابط التساهمية تتكون بين الذرات المتشابهة في السالبية $(\text{C}-\text{H})$ وأن الروابط الأيونية تتكون بين الذرات المتباعدة جداً في السالبية (Na^+F^-) .

(٣٨) انظر الصفحات القادمة.

(٣٩) W. B. Pearson, *J. Phys. Chem. Sol.*, 23, 103 (1962).

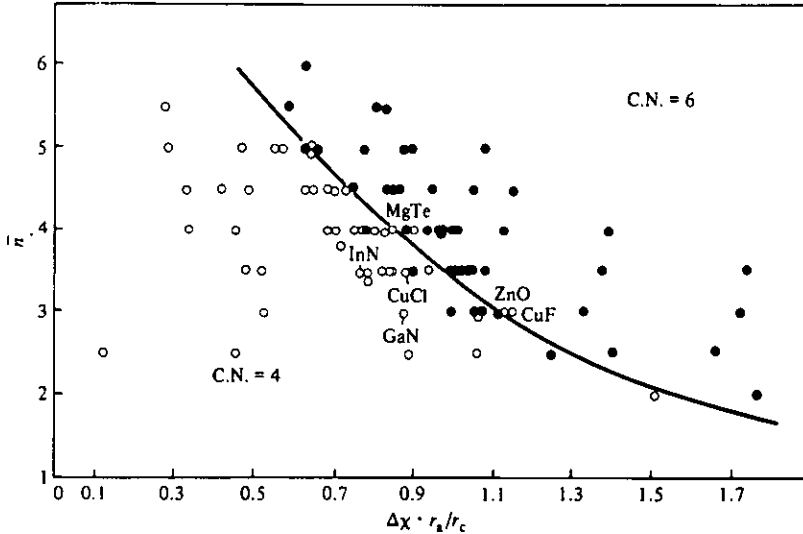
(٤٠) J. C. Phillips, *Rev. Mod. Phys.*, 42, 313 (1970); "Treatise on Solid State Chemistry, Vol. I, The Chemical Structure of Solids," N. B. Hannay, ed., Plenum, New York, 1973, pp. 34-37.

ان طرق فيليبس وحساباته خارجة عن نطاق هذا الكتاب. وللقارئ المهتم ان يرجع الى نشرته الشاملة المذكورة اعلاه والى ما فيها من مراجع.



الشكل (٣ - ١٨) تقسيم بناءات الاملاح المعدنية البلورية من النوع A_2BO_4 كدالة لأنصاف الأقطار الأيونية. مأخوذه عن:

"Treatise on Solid State Chemistry, Vol. I," N. B. Hannay, ed., Plenum, New York. Copyright © 1973, Bell Telephone Laboratories, Inc. Reproduced with permission.]



الشكل (٣ - ١٩) اختبار عدد التناسق للمركبات A^+B^{n-} بناءً على العلاقات المتبادلة للأحجام النسبية للأيونات $\left(\frac{r_A}{r_B}\right)$ ، والفروق في السالبية $(\Delta\chi)$ والعدد الكمي الرئيسي، n .

"Treatise on Solid State Chemistry, Vol. I," N. B. Hannay, ed., Plenum, New York. Copyright © 1973, Bell Telephone Laboratories, Inc. Reproduced with permission.]

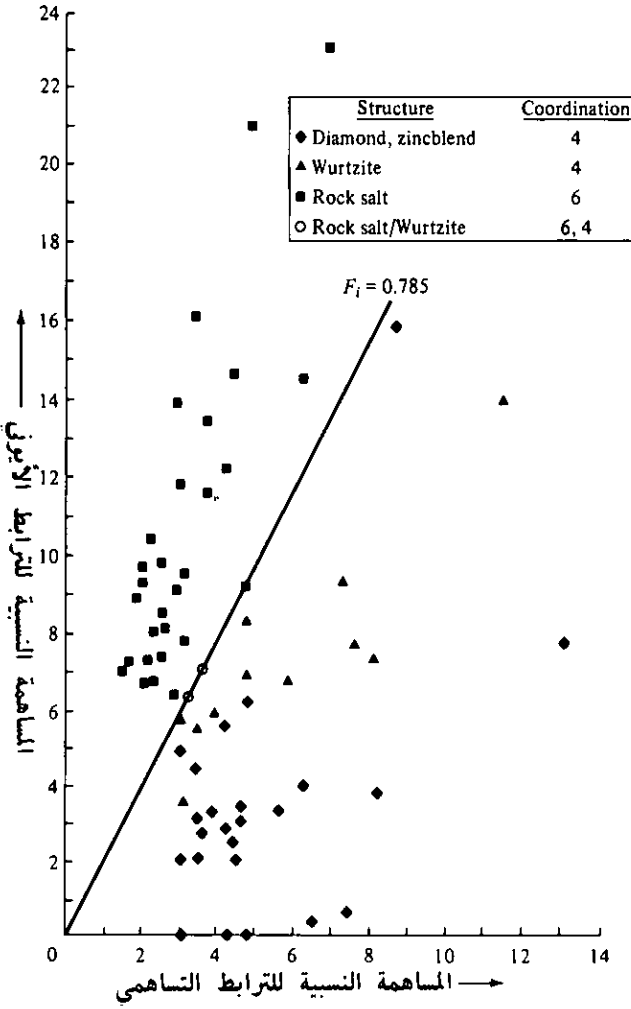
THE PREDICTIVE POWER OF
THERMOCHEMICAL CALCULATIONS
ON IONIC COMPOUNDS

مقدرة الحسابات الكيميائية
الحرارية على التنبؤ
في المركبات الأيونية

يشرح المثال التالي الطريقة التي تستخدم فيها المتغيرات التي نوقشت سابقاً، ومنها انصاف الأقطار الأيونية وطاقة التأين، لاستكشاف احتمال وجود مركبات غير معروفة. لنفترض أن شخصاً ما مهمم برباعي فلوروبورات ثنائي الاوكسجينيك، $[BF_4]^+[O_2]^-$. يظهر من الوهلة الاولى أن هذا المركب غير محتمل الوجود نظراً لأن الاوكسجين يميل لكسب الالكترونات بدلاً من فقدانها. ولكن طاقة التأين لجزيء الاوكسجين ليست عالية جداً (١١٦٤ ك ج/م، بالمقارنة مع Hg، ١٠٠٩ ك ج/م) وعليه يمكن ان نجرب اجراء بعض الحسابات كما يلي:

القيم الضرورية الاولى هي بعض التقديرات لأنصاف الاقطار الأيونية لكل من O_2^+ و BF_4^- . ففي حالة BF_4^- يمكننا استخدام قيمة ياتسميرسكي (Yatsimirskii) المحسوبة بالطرق الكيميائية الحرارية والتي تساوي ٢٢٨ بيكومتر. بعد ذلك، يجب ان نقوم بتخمين معقول للأيون O_2^+ بسبب عدم توافر بيانات عملية لهذا الأيون. فمثلاً، O_2^{2-} و CN^- هما أيونان بكل منهما ذرتان وعليه يجب أن يكونا متشابهين في الحجم حيث تكون أنصاف أقطارهما الكيميائية الحرارية حوالي ١٨٠ بيكومتر. إضافة الى ذلك، تشير بعض التقديرات المبنية على الترابط التساهمي وأنصاف أقطار « فان ديرفال » (انظر الفصل ٦) إلى أنها متشابهين في الحجم أيضاً. نعود الآن الى O_2^+ ، فيما أن هذا الأيون فقد الكترونأ وأصبح موجب الشحنة، فقد يكون أصغر قليلاً من القيمة ١٨٠ بيكومتر. وهكذا، يمكننا اعتبار القيمة ١٨٠ بيكومتر تقديراً معقولاً، لأنه لو كان الأيون الموجب أصغر من هذه القيمة فان المركب سوف يكون اكثر ثباتاً من توقعاتنا، ويصبح وجوده أكثر احتمالاً. وبإضافة نصفي قطري الأيونين O_2^+ و BF_4^- نحصل على قيمة ٤٠٨ بيكومتر للمسافة بينها.

والآن يمكننا حساب طاقة الشبكة البلورية. نفترض إحدى الطرق أننا لا نعرف شيئاً عن البناء المحتمل وبذلك نستعمل معادلة كابوستنسكي (المعادلة ٣ - ١٥) و $r_0 = ٤٠٨$ بيكومتر. وبذلك تكون قيمة طاقة الشبكة البلورية المحسوبة - ٥٣٩ ك ج/م.



الشكل (٣ - ٢٠) اختيار عدد التناسق للمركبات من النوع $A^{+}B^{n-}$ اعتماداً على نسبة مساهمة الترابط الأيوني أو التساهمي. نلاحظ أن الخط ذات الميل $F_i = 0.785$ يفصل عدد التناسق ٤ عن عدد التناسق ٦. ويكافئ عامل الأيونية، F_2 ، نسبة الأيونية لعاملين آخرين في هذا المجال. مأخوذة عن:

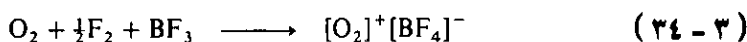
"Treatise on Solid State Chemistry, Vol. I," N. B. Hannay, ed., Plenum, New York. Copyright © 1973, Bell Telephone Laboratories, Inc.

وكبديل لذلك، نعود الى نسبة أنصاف أقطار BF_4^- و O_2^{2-} حيث نحصل على تقدير تقريبي $\frac{180}{23} = 0.8$. ولكن هذه القيمة لا تسمح لنا بالاختيار بين عددي التناسق ٨، ٦، وبما أن قيمة ثابت مادلونج لا تختلف كثيراً بين بناء كلوريد الصوديوم وبناء كلوريد السيزيوم، فبإمكاننا اخذ القيمة ١،٧٥ لاستخدامها في الحسابات التقريبية الحالية^(٤١). وهكذا يمكننا استخدام معادلة بورن ولاندي (المعادلة ٣ - ١٢) التي تزودنا بقيمة تقديرية - ٥٩٠ ك ج/م لطاقة التجاذب والتي تنقص بحوالي ١٠٪ (إذا كانت $n = ١٠$) وبحوالي ٢٠٪ (إذا كانت $n = ٥$). ونلاحظ أن طريقتي

(٤١) لا يمكن في أي حال من الأحوال إعطاء قيمة تامة لثابت مادلونج لأن هناك دائماً احتمالاً لأن يكون البناء مشوهاً.

الحساب السابقتين تتفقان على أن طاقة الشبكة البلورية سوف تقع في المدى - ٤٨٠ وحتى - ٥٢٥ ك جـ/م (- ١١٥ وحتى - ١٢٥ ك س/م). بما تقدم نستنتج أن هذه الشبكة البلورية ثابتة تماماً، وقد تكون طاقتها كافية لجعل المركب ثابتاً.

وفي الخطوة التالية قد نبحت في الطرق المحتملة لإنتاج المركب المطلوب. وبما أن تأكسد جزئى الاوكسجين امر صعب، فقد نختار له ظروفاً قاسية كاستعمال الفلور في حالته الذرية:



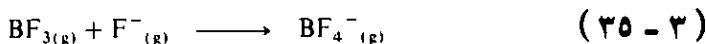
ويمكننا باستعمال المعادلة (٣ - ٣٤) حساب جميع حدود دورة بورن هابر. وهذه الحدود العادية التي صادفناها في دوائر بورن - هابر السابقة هي:

$$\text{طاقة التأين لجزيء } O_2 = ١١٦٤ \text{ ك جـ/م}$$

$$\text{المخلال } \frac{1}{2} F_2 = ٧٩ \text{ ك جـ/م}$$

$$\text{الالفه الالكترونية للذرة } F = ٣٢٦ \text{ ك جـ/م}$$

ولكن يبقى هناك حد اضافي آخر في دورة بورن - هابر ناتج من تكون أيون رباعي فلوروبورات في الحالة الغازية:

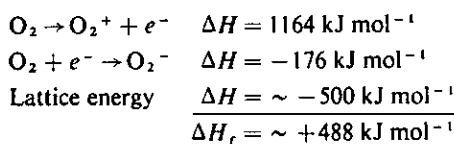


ولحسن الحظ، فإن قيمة الانثالي لهذا التفاعل قد حُسبت وهي تساوي - ٣٨٥ ك جـ/م. فإذا أخذنا طاقة الشبكة البلورية على أنها - ٥٠٠ ± ٢٠ ك جـ/م، فإننا نحصل على تقدير لحرارة التفاعل (المعادلة ٣ - ٣٤) تساوي ٣٠ ك جـ/م. ولكن هذه النتيجة غير مشجعة لأنه إذا كانت المعادلة (٣ - ٣٤) ماصة للحرارة، فلا نتوقع لها الاستمرار لإنتاج رباعي فلوروبورات ثنائي الاوكسجينيل. ولكن، لنتذكر ان تقديراتنا كانت دائماً على الجانب المعتدل، وأن القيمة ٣٠ ك جـ/م تقع في مدى الحدود الواسعة للأخطاء في هذا النوع من الحسابات. وعليه نتوقع أن يكون المركب $O_2 + BF_4^-$ غير ممكن نتيجةً لاعتبارات الطاقة، أو أن يكون ذا ثبات منخفض نسبياً. ورغم ذلك فهو جدير بمحاولة التحضير.

وقد تم بالفعل تحضير $O_2 + BF_4^-$ بتفاعل مشابه للمعادلة (٣ - ٣٤) ولكن

في خطوتين: ففي الخطوة الأولى تتكون مركبات فلوريدات الاوكسجين الوسيطة بينما تشمل الخطوة الثانية انحلالها مع ثلاثي فلوريد البورون^(١٢). ويتكون $O_2^+BF_4^-$ كمركب صلب بلوري أبيض ويتحلل بسهولة على درجة حرارة الغرفة. ونلاحظ من هذا المثال ان حسابات الطاقة هذه هامة جداً ويمكن استخدامها كدليل للأبحاث التي تهدف الى تحضير مركبات جديدة. ونشير أيضاً الى أنه ليس من الضروري عادةً أن نبدأ العمل مفترضين الانعدام الكامل للبيانات كما في المثال لالحالي. فغالبا ما يكون بمقدورنا تحديد عامل أو عاملين بالمقارنة مع مركبات مشابهة. فمثلاً، استطاع بارتليت (Bartlett) استخدام ملاحظاته حول تحضير سداسي فلورو بلاتينات ثنائي الاوكسجينيل واستخدام حسابات مشابهة للحسابات السابقة للقيام بأول محاولة تجريبية لتحضير مركبات الزنون، وهي تجربة أدى نجاحها الى قلب بعض المعتقدات الكيميائية السابقة (انظر الفصل ١٥، الجزء الثاني).

وبعد مناقشنا السابقة وامكانية تحضير مركبات ثنائي الاوكسجينيل، قد ينتقل اهتمامنا الى تحضير المركب الغريب $O_2^+O_2^-$. وباستعمال طرق مشابهة للطرق التي تمت مناقشتها سابقاً، يمكننا وضع دورة بورن - هابر وتقيم الحدود التالية:^(١٣)



وهذه الحسابات تدعم شعورنا البدهي حول هذا المركب. فلو كان بالامكان تحضير هذا المركب الأيوني $O_2^+O_2^-$ ، فانه سوف يتحلل معطياً كمية كبيرة من الطاقة:



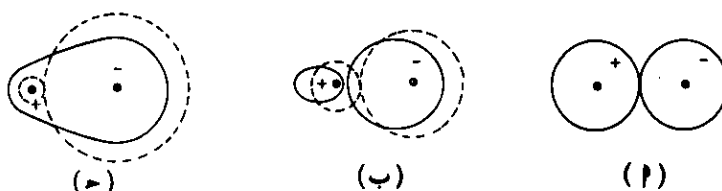
وهكذا نرى أن المركب $O_2^+O_2^-$ ليس مرشحاً محتملاً لتحضير ناجح.

(١٢) I. J. Solomon, R. I. Brabets, R. K. Uenishi, J. N. Keith, and J. M. McDonough, *Inorg. Chem.*, **3**, 457 (1964); J. N. Keith, I. J. Solomon, I. Sheft, and H. H. Hyman, *Inorg. Chem.*, **7**, 230 (1968); C. T. Goetschel, V. A. Campanile, C. D. Wagner, and J. N. Wilson, *J. Am. Chem. Soc.*, **91**, 4702 (1969).

(١٣) ذكرت قيم طاقة التأين والألفة الالكترونية في الفصل (٢). أما طاقة الشبكة البلورية فقد قربت كما هو موضح.

COVALENT CHARACTER IN PREDOMINANTLY IONIC BONDS صفة الترابط التساهمي في الروابط التي تغلب عليها الصفة الأيونية

كما ذكر سابقاً، تحتوي كل رابطة بين ذرتين مختلفتين على نسب متفاوتة من الترابط التساهمي والأيوني. ولكن جرت العادة بالتحدث عن مركب أيوني أو مركب تساهمي ما دام المركب الذي نتحدث عنه تغلب عليه الصفة الأيونية أو الصفة التساهمية. ولكن من المناسب في كثير من الحالات ان يكون باستطاعتنا التحدث عن بعض الحالات الوسيطة. ومن الناحية العامة توجد طريقتان لمعاملة الترابط الأيوني والتساهمي.



الشكل (٣ - ٢١) تأثير الاستقطاب (أ) أيون نموذجي بدون استقطاب، (ب) زوج من الأيونات ذات استقطاب متبادل، (ج) استقطاب كاف لتكون رابطة تساهمية. تمثل الخطوط المنقطة أيونات افتراضية غير مستقطبة.

والطريقة التي أثبتت فعاليتها هي اعتبار الرابطة تساهمية ومن ثم اعتبار تأثير الزيادات في إزاحة الشحنة من ذرة الى ذرة أخرى، لكن هذه الطريقة سوف تناقش في الفصل القادم. أما الطريقة الثانية فهي اعتبار الرابطة أيونية، ومن ثم السماح بحدوث مقدار معين من الترابط التساهمي. وقد قدم هذه الطريقة كاسمير فاجانز (Kasimir Fajans)^(١١) في نظريته الجزيئية الكمية (Quanticule). ولكن هذه النظرية لم تحرز مكاناً مرموقاً في كتابات الكيميائيين النظريين، لأنها لم تستطع أن تنافس الحسابات الكمية للنظريات الأخرى. وبالرغم من ذلك، فإن الآراء الوصفية التي تتضمنها قوانين فاجانز، تعطي حلولاً بسيطة غير دقيقة لمشكلة صفة الترابط التساهمي الجزيئي في المركبات الأيونية.

(١١) K. Fajans, *Naturwissenschaften*, 11, 165 (1923). For a more recent discussion of the same subject, see K. Fajans, *Struct. Bonding*, 2, 88 (1967).

وقد أخذ فاجانز في الاعتبار تأثير الأيون الموجب الصغير ذي الشحنة الكبيرة على الأيون السالب. فإذا كان الأيون السالب كبيراً، ومرناً، بما فيه الكفاية، فإن بمقدور الأيون الموجب أن يسبب استقطابه، وعندما يصل هذا التأثير حده الأعظم فإنه يدفع بالأيون الموجب لاختراق السحابة الإلكترونية للأيون السالب، ليكون رابطة تساهمية (اشترك في الالكترونات) (الشكل ٣ - ٢١). واقترح «فاجانز» أيضاً القوانين التالية لتحديد مدى استقطاب الأيون السالب بتأثير الأيون الموجب، وما يتبعه من تشجيع الترابط التساهمي:

(١) يزداد الاستقطاب كلما صغر حجم الأيون الموجب وكبرت شحنته، ومعنى ذلك ان الايونات الموجبة الصغيرة ذات الشحنة العالية تحدث أثراً أكبر في استقطاب الأيونات السالبة بالمقارنة مع الأيونات الموجبة الكبيرة أو ووحيدة التكافؤ. ويمكننا بيان ذلك باستخدام الجهد الأيوني ^(١٥) للأيون الموجب: $\phi = Z^+/r$. ونجد فيما يلي قياً للجهد الأيوني لبعض الأيونات البسيطة (r بالنانومتر):

$\text{Li}^+ = 17$	$\text{Be}^{+2} = 64$	$\text{B}^{+3} = 150$
$\text{Na}^+ = 10$	$\text{Mg}^{+2} = 31$	$\text{Al}^{+3} = 60$
$\text{K}^+ = 8$	$\text{Ca}^{+2} = 20$	$\text{Ga}^{+3} = 48$

ومن الواضح أنه لا يوجد سبب يضطرنا لاختيار $\frac{Z}{r}$ بدلاً من $\frac{Z}{r^2}$ أو أية دالة أخرى، ولا تزيد القيم المبينة أعلاه عن كونها قياً مقترحة. ^(١٦) وبالرغم من ذلك، فإن هناك علاقة واضحة بين الاستقطاب ونسبة الشحنة الى الحجم، حيث نجد أن الأيونات الموجبة ذات الجهد الأيوني العالي لها ميل للاتحاد مع الأيونات السالبة المستقطبة لتكون مركبات ذات ترابط تساهمي جزئي. ويفسر الجهد الأيوني اذاً هذه العملية المهمة المشار إليها بالاسهم المنقطة.

وهناك ميل للتشابه بين العنصر الأول من أية عائلة في جدول الترتيب الدوري والعنصر الثاني من العائلة التي تقع الى يمينه وعليه، فإننا نلاحظ أن الليثيوم والمغنيسيوم يشتركان في صفات كثيرة (أفضل الأمثلة المعروفة هي المركبات العضوية الفلزية لهذين العنصرين). ونلاحظ أيضاً التشابه الكبير بين كيمياء البيريليوم والألمنيوم،

(١٥) G. H. Cartledge, *J. Am. Chem. Soc.*, 50, 2855, 2863 (1928); *ibid.*, 52, 3076 (1930).

(١٦) في الحقيقة أن قيمة جهد التأين لـ Li^+ أقرب لقيمة Ca^{+2} منها لقيمة Mg^{+2} وقد يكون من الممكن اختيار بعض الدالات الاخرى الأكثر انسجاماً مع المعطيات العملية في هذا الجزء، بيد أنه لا داعي بذلك.

رغم اختلاف حالتي تأكسدهما الثابتتين. وتمتد هذه العلاقة على طول الجدول الدوري،
فمثلاً، يتشابه الكربون والفسفور في ساليتهما (أنظر الصفحات القادمة).

ومن الجدير بالمناقشة هنا أيضاً تلك الشحنات الأيونية العالية بشكل غير عادي،
والتي توجد غالباً في جداول أنصاف الاقطار الأيونية. فمثلاً هناك أنصاف أقطار
مسجلة لـ Si^{+4} و P^{+3} وحتى لـ Cr^{+6} . ومع أنه كان شائعاً (خاصة بين الجيولوجيين،
أنظر في مابعد) أن السيليكات والفوسفات والكلورات تحتوي على مثل هذه الأيونات عالية
الشحنة، إلا أنه لا يعتقد أحد في الوقت الحاضر بوجود فيزيائي حقيقي لهذه
الأيونات. ولكن المعنى الوحيد المحتمل لأنصاف أقطار تلك الأيونات هو الإشارة إلى
أنه لو وجدت أيونات مثل P^{+3} و Cr^{+6} ، فإن شحنتيهما الكبيرتين وحجميهما الصغيرين
يعطيانهما القدرة لاستقطاب فوري لبعض الأيونات السالبة المجاورة لتكوين روابط
تساهمية.

(٢) يزداد الاستقطاب كلما كبرت شحنة الأيون السالب وحجمه: نلاحظ أن
مقدرة الأيون السالب على الاستقطاب تعتمد على «مرونته»، أو بمعنى آخر «مقدار
تشوه شكل السحابة الالكترونية». فزيادة الشحنة وزيادة الحجم تؤديان إلى تقليل تأثير
الشحنة النووية على السحابة الالكترونية للأيون السالب، ولذلك يكون تأثيرها بشحنة
الأيون الموجب أكبر. وبناءً على ذلك نتوقع للأيونات السالبة الكبيرة مثل I^- و Se^{2-} و
 Te^{2-} وللأيونات السالبة عالية الشحنة مثل As^{3-} و P^{4-} أن يكون لها ميل خاص للترابط
التساهمي.

هناك سؤال تبدو من الطبيعي اثارته الآن، ماذا عن استقطاب الأيون الموجب
الكبير من قبل الأيون السالب الصغير؟ ومع أن ذلك يحدث فعلاً، لكن النتائج ليست
مهمة كما يحدث في الحالة المعاكسة. فحتى لو كان الأيون الموجب كبيراً فليس
من المتوقع أن يكون «مرناً» بسبب شحنته الموجبة التي تزيد من التجاذب بين
الالكترونات والشحنة النووية. وبالإضافة إلى ذلك، فإن استقطاب الأيون الموجب
نتيجة تأثير الأيون السالب الصغير، يعني أن الأيون السالب يتنافر مع إلكترونات
الغلاف الخارجي للأيون الموجب، مما يجعل الأيون السالب «يرى» الشحنة النووية
للأيون الموجب بشكل أقوى. وهذا بالطبع لا يؤدي إلى ترابط تساهمي. ولذلك لم يقترح
أحد أمثلة مقنعة على حدوث استقطاب من هذا النوع.

(٣) يتأثر الاستقطاب بالتركيب الالكتروني للأيون الموجب: لقد لا حفظنا سابقاً أن الشكل المبسط للجهد الأيوني يأخذ في الاعتبار شحنة الأيون الموجب وعلاقته بمجمعه فقط. ولكن، في الحقيقة، يشعر الأيون السالب أو الجزئى المستقطب بجهد ناتج عن الشحنة الموجبة الكلية منقوصاً منها حجب الالكترونات. فمثلاً إذا استعملنا الشحنة الأيونية الكاملة، فإننا نفترض ضمناً أن حجب الالكترونات الباقية كامل، أي أن كفاءة الحجب $\frac{1}{100}$. وتظهر مشاكل هذا الافتراض بوضوح في أيونات العناصر الانتقالية نظراً لاحتوائها على الكترون أو أكثر من نوع d ذي المقدرة المنخفضة على الحجب. وهكذا، إذا كان لدينا أيونان لهما نفس الحجم والشحنة، لكن احدهما ذا تركيب الكتروني $(n-1)d^x ns^0$ (كنموذج للعناصر الانتقالية)، والآخر ذو تركيب الكتروني مشابه لتركيب الغاز النبيل $(n-1)s^2(n-1)p^6 ns^0$ (كما هو الحال للفلزات القلوية وفلزات التربة القلوية) فإن الأول سوف يكون أكثر مقدرة على أحداث الاستقطاب. وكمثال على ذلك، لنأخذ الأيون Hg^{+2} (عدد التناسق = ٦ ونصف القطر الأيوني له ١٠٢ بيكومتر. ان هذا الأيون اكبر قدرة على أحداث الاستقطاب، كما ان نسبة الترابط التساهمي في مركباته اعلى بكثير من أيون Ca^{+2} الذي يشبهه تماماً في الحجم (١٠٠ بيكومتر) والشحنة

Results of polarization

نتائج الاستقطاب

من الأمثلة العامة على تأثير الترابط التساهمي الناتج عن الاستقطاب درجات الانصهار والغليان للمركبات الفلزية المختلفة.^(٤٧) فمثلاً إذا قُورنت درجات انصهار المركبات المحتوية على نفس الأيون السالب، ولكنها تحتوى على أيونات موجبة مختلفة ذات أحجام مختلفة فإننا نحصل على: $BeCl_2 = ٤٠٥^\circ$ ، $CaCl_2 = ٧٧٢^\circ$ ، ونحصل للأيونات الموجبة ذات الشحنات المختلفة: $NaBr = ٧٥٥^\circ$ ، $MgBr_2 = ٧٠٠^\circ$ ، $AlBr_3 = ٩٧٥^\circ$. وفي حالة ابقاء الأيون الموجب ثابتاً، واستخدام أيونات سالبة مختلفة نجد: $LiF = ٨٧٠^\circ$ ، $LiCl = ٦١٣^\circ$ ، $LiBr = ٥٤٧^\circ$ ، $LiI = ٤٤٦^\circ$. واما في حالة الأيونات الموجبة المتشابهة في الحجم والشحنة والمختلفة في التركيب الالكتروني

(٤٧) يتعلم الطالب في مساقات الكيمياء العامة ان درجات إنصهار المركبات الأيونية عالية جداً وأن درجات إنصهار المركبات التساهمية منخفضة. ومع أن هذا التبسيط المغال فيه قد يكون مضللاً، إلا أن بالامكان تطبيقه في المناقشة الحالية. ولكن هناك مناقشة أشمل للعوامل المؤثرة على درجات الانصهار والغليان في الفصل (٦).

فنجد: $\text{CaCl}_2 = 772^\circ$ ، $\text{HgCl}_2 = 276^\circ$. بالرغم من ذلك، يجب الحذر من المغالاة في استخدام درجات الانصهار والغليان كمؤشرات لمقدار الترابط التساهمي نظراً لوجود عوامل كثيرة أخرى تشترك في تأثيرها مع الترابط التساهمي وهي عوامل سنناقشها بالتفصيل في الفصل (٦). ويظهر تأثير الاستقطاب أيضاً في ذائبية الأملاح في المذيبات القطبية كالماء، مثلاً. ولناخذ مثلاً، هاليدات الفضة التي تحتوي على أيون موجب قادر على إحداث الاستقطاب وأيون سالب امكانية استقطابه متزايدة. فنلاحظ أن فلوريد الفضة (المركب الأيوني التام) يذوب في الماء ولكن كلوريد الفضة (ذا الصفة الأيونية الأقل) يذوب في الماء فقط في وجود الأمونيا. أما بروميد الفضة فهو قليل الذائبية في حين أن يوديد الفضة غير ذائب حتى في وجود الأمونيا. وفي هذه المركبات، نتوقع زيادة في الترابط التساهمي لدى انتقالنا من فلوريد الفضة وحتى يوديد الفضة، وعليه لا حظنا أيضاً نقصاً موازياً في ذائبية هذه الأملاح في الماء:

K_{sp}	هاليد الفضة
ذائب	فلوريد الفضة
10×10^{-11}	كلوريد الفضة
10×10^{-12}	بروميد الفضة
10×10^{-17}	يوديد الفضة

وكما في حالة درجات الانصهار والغليان، فإن الذائبية أيضاً عملية معقدة وتؤثر عليها عوامل أخرى إضافة إلى الترابط التساهمي.

ومن القيم ذات العلاقة الوثقى بالذائبية انثالبي تميح الأيونات. فقد وجد^(٤٨) أنه بالإمكان ربط انثالبي تميح الأيونات الموجبة مع «انصاف اقطارها الأيونية المؤثرة» عن طريق استخدام العلاقة التالية (انظر الشكل ٣-٢٢):

$$\Delta H = -69,500(Z^2/r_{eff}) \text{ kJ mol}^{-1} \quad (3-36)$$

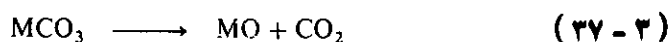
حيث وحدات r_{eff} بالبيكومتر.

وفي هذه الحالة، نلاحظ السبب بوضوح، ففي المعادلة (٣ - ٣٦) يساوي المتغير r_{eff} قيمة نصف القطر الأيوني مضافاً إليه مقدار ثابت، ٨٥ بيكومتر، وهو

(٤٨) W. M. Latimer, K. S. Pitzer, and W. V. Slansky, *J. Chem. Phys.*, 7, 108 (1939).

نصف قطر ذرة الاوكسجين في جزيء الماء. وهكذا، تساوي r_{eff} المسافة بين الذرتين في حالة التمييه مما يمكننا من استخدام معادلة بورن ولاندي (المعادلة ٣ - ١٢).

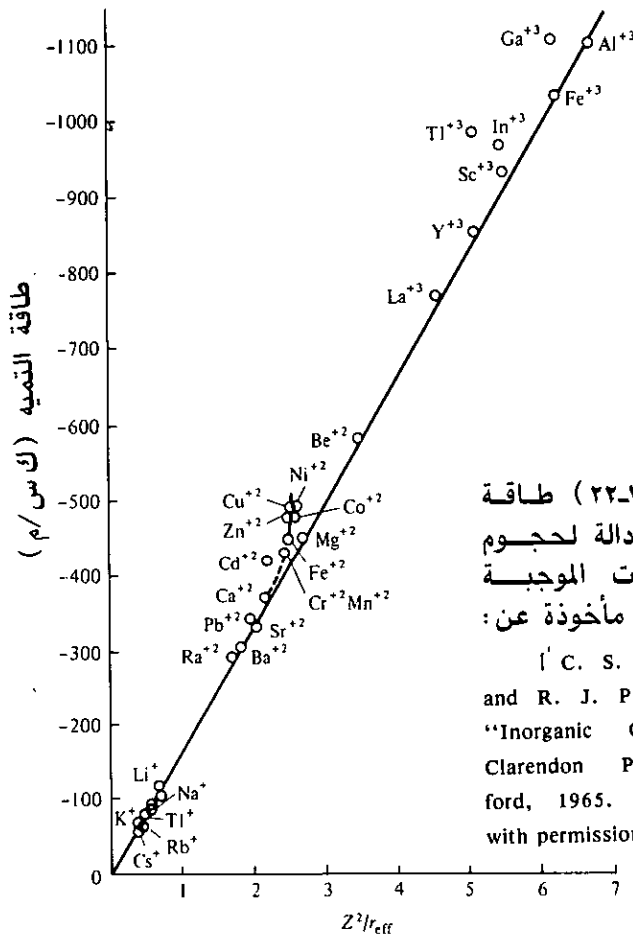
ولكن أسس العلاقات الأخرى بين الحجم والشحنة والصفات الكيميائية ليست واضحة تماماً. ولكن يمكننا دائماً تفسير التفاعلات الكيميائية بدلالة قدرة الأيون الموجب على احداث الاستقطاب. فمثلاً، نلاحظ وجود اتجاه واضح لتفكك كربونات فلزات الأتربة القلوية مع انبعاث ثاني اوكسيد الكربون:



وتزداد صعوبة هذا التفاعل (كما يتبين من درجة الحرارة الضرورية لاجداث التفاعل) مع زيادة حجم الأيون الموجب: $BeCO_3$ ، ١٠٠° ، $MgCO_3$ ، ٤٠٠° ، $CaCO_3$ ، ٩٠٠° ، $SrCO_3$ ، ١٢٩٠° ، $BaCO_3$ ، ١٣٦٠° . وهنا أيضاً نلاحظ تأثير الكترونات d بوضوح: فمثلاً يتفكك كل من $CdCO_3$ و $PbCO_3$ على درجة ٣٥٠ تقريباً بالرغم من أن حجم أيون Cd^{+2} أو Pb^{+2} مساوٍ تقريباً لحجم أيون Ca^{+2} . وتعود سهولة تفكك هذه الكربونات الى مقدرة الأيون الموجب على استقطاب أيون الكربونات، مما يؤدي الى تفككه الى أيون O^{2-} و CO_2 .

وقد قام ستيرن^(١٩) بمذ المناقشة الكيفية حول التفكك، وبين ان العلاقة بين انتالبي تفكك الكربونات والسيليكات والنترات والفوسفات ودالة الشحنة/الحجم في هذه الحالة هي علاقة خطية (انظر الشكل ٣ - ٢٣). ومع أن الاساس النظري الصحيح لهذه العلاقة غير واضح، إلا أنها تزودنا بمثال آخر على الاهمية العامة لعاملي الحجم والشحنة، وأنها سبب مقدرة الأيونات على احداث الاستقطاب، وانها بالتالي وراء عدد من خواص المركبات الكيميائية.

وقد يفترض مما سبق أن صفة الترابط التساهمي في المركبات الأيونية تقلل غالباً من ثبات المركبات. ولكن هذا ليس صحيحاً، لأن عدم الثبات ينتج عن استقطاب الايون السالب، الذي يتسبب في تفكك المركب الى مركب جديد أكثر ثباتاً (الاكاسيد في الحالات المذكورة سابقاً) مع انبعاث هيدريدات حامضية غازية. وكما سوف نرى في الفصل (١٤)، فإن هناك عدد كبير من الأملاح المعدنية البلورية الصلبة جداً، والتي تحتوي على ترابط تساهمي وأيوني في الوقت نفسه.

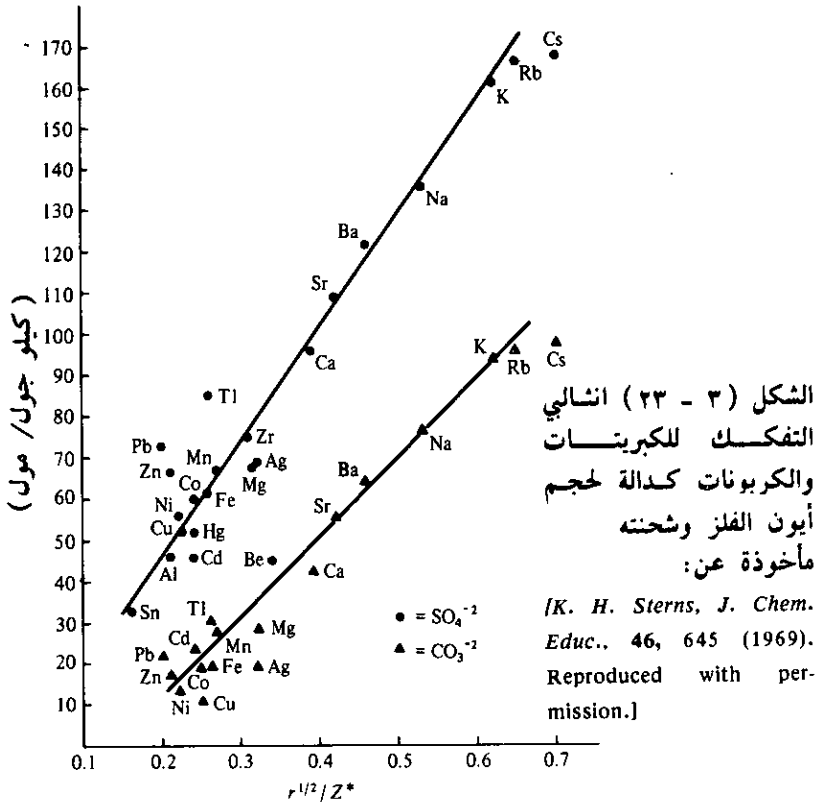


Covalent Bonding in Ionic Solids)

الترباط التساهمي في المواد الصلبة الأيونية

مع أننا سوف نؤجل دراسة بناءات السيليكات حتى الفصل (١٤)، إلا أننا سوف نناقشها هنا باختصار، لأنها تبين بوضوح امكانية وجود صفة الترباط تساهمي في المركبات ذات الصفة الأيونية العالية. وقديماً، كما هناك اتجاه لدراسة المركبات الصلبة، قدر الامكان، في حدود النموذج الأيوني وذلك لبساطته. ومع أن النموذج الأيوني مرضٍ تماماً في حالة مركبات هاليدات الفلزات القلوية، لكن، وكما قال وادنجتون (Waddington)^(٥٠)، فإن تاريخ التطور في نظرية طاقة الشبكة البلورية ما هو في الغالب إلا سجل لتطور مبادئ القوى غير الالكتروستاتية. فقد كان من المعتاد ولعدد

⁵⁰ T. C. Waddington, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.*, **1**, 159 (1959), H. J. Emeléus and A. G. Sharpe, eds., Academic, New York.



من السنوات معاملة الاملاح المعدنية البلورية كأنظمة أيونية تامة. فمثلاً، يمكننا كتابة التركيب الكيميائي التقريبي للأولفين، الانواع الهامة من الصخور البازلتية، كالتالي: $9\text{Mg}_2\text{SiO}_4 \cdot \text{FeSiO}_4$. ويمكننا تصويره على شكل صفوف من أيونات الاوكسيد في متراص تعبئة سداسي، وتكون أيونات Si^{4+} في فراغات رباعية السطوح وأيونات Mg^{2+} في فراغات ثمانية السطوح. ولكن من المرجح، في الوقت الحاضر، أن يصف معظم الكيميائيون هذا النظام، على أنه مكون من أيونات منفصلة مكونة من أيونات SiO_4^{4-} السالبة، والأيونات المعدنية الموجبة. ويجدر بنا أن لا ننسى الحقيقة التالية: أن جميع روابط السيليكات عالية القطبية. ورغم ذلك، فقد قدم باولنج قواعد تمكننا من استخدام النموذج الالكتروستاتي لتفسير البناءات والتنبؤ بها أحياناً^(٥١).

وكما اتضح من المناقشات السابقة، فإن من الصعب تحديد الحجم الدقيقة للذرات، وتوزيع الشحنات في المواد الصلبة مباشرة، ولكن من الممكن اعطاء بعض التقديرات

L. Pauling, "The Nature of the Chemical Bond," 3rd ed., Cornell University Press, Ithaca, (٥١) NY, 1960, pp. 547 ff. See also, A. F. Wells, "Structural Inorganic Chemistry," 4th ed., Clarendon Press, Oxford, 1975, pp. 274-285.

بناءً على خواص الروابط الأيونية والتساهمية. وقد نجد أن كلا من الروابط الأيونية والتساهمية قوي جداً (هناك مناقشة موسعة لذلك ص ٣٥٤ - ٣٥٥) لذلك يمكننا افتراض أن القوة الضرورية لامتطاط الرابطة لا تعتمد على الترابط التساهمي. ومن ناحية أخرى، تعتمد قوى الانثناء على مدى الصفة الأيونية. وبما أن الروابط التساهمية روابط متجهة، فإنها تقاوم التشوه أكثر من الروابط الأيونية غير المتجهة. فمثلاً، عندما تشوه رابطة تساهمية نتيجة الانحناء، ينقص التداخل^(٥٢) بين اللافلاك بسرعة مما يكلف كمية كبيرة من الطاقة، وهكذا فإن الرابطة تقاوم مثل هذا التشوه. ولكن إذا كانت الرابطة أيونية نقية فإن تأثير مثل هذا التشوه قليل لأن التجاذب الالكتروستاتي يكون موجوداً في جميع الاتجاهات. وهكذا إذا رسمنا نسبة ثوابت قوى الانثناء^(٥٣)، β ، الى ثوابت قوى الامتطاط، α ، مقابل قيمة الترابط الأيوني المتوقعة^(٥٤)، فإننا نحصل على علاقة جيدة (الشكل ٣ - ٢٤)^(٥٥).

وبما أن المركبات ذات الترابط التناسقي تعتبر في العادة تساهمية الترابط تقريباً (انظر الفصل ٩)، فإنه يمكننا بالمثل تحليل البناءات المعقدة في موادها الصلبة. فمثلاً، لنأخذ خماسي فلوريد الروديوم. يمكن لهذا المركب أن يتخذ البناء الأيوني، $Rh^{+5}F_5^-$. وفي الحقيقة، نجد أن البناء البلوري^(٥٦) يتألف جزئياً من أيونات الفلوريد المرتبة على شكل متراس التعبئة السداسي، وتكون أيونات الروديوم في فراغات ثمانية السطوح. ولكن لدى التدقيق في البناء، يتضح لنا أنه يتكون من وحدات رباعية، Rh_4F_{20} ، منفصلة تماماً عن بعضها بعضاً (الشكل ٣ - ٢٥). ونلاحظ أيضاً، أن كل ذرة روديوم محاطة بست ذرات فلور تقع على زوايا ثماني السطوح، ونتوقع الترتيب نفسه أيضاً للمركب المعقد $[RhF_6]$. وليس وجود أيونات هاليدات جسرية غريباً لأنها معروفة جيداً في المركبات التناسقية الترابط. وبالإضافة الى ذلك (وبناءً على قوانين

(٥٢) مع أننا سوف نناقش التداخل في الفصل القادم، إلا أن المعلومات المستفادة من مساقات الكيمياء العامة والكيمياء العضوية كافية للمناقشة البسيطة الحالية.

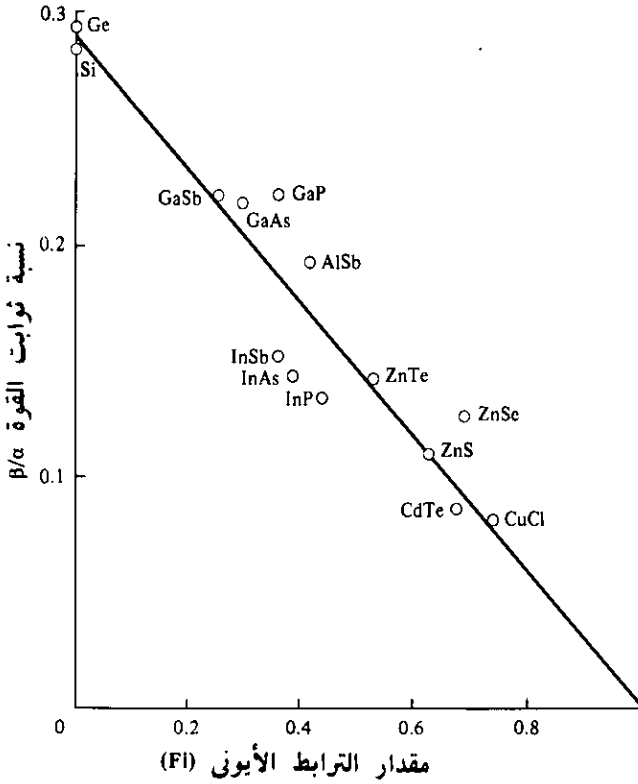
(٥٣) فيما يتعلق بالتشوه الجزيئي فإن ثابت القوة هو ببساطة ثابت التناسب في قانون هوك الذي يُشبه الرابطة بالزنبرك.

(٥٤) ان درجة الأيونية المذكورة هنا هي التي أوجدها فيليب.

(٥٥) R. M. Martin, *Phys. Rev.*, **B1**, 4001 (1970). سوف لا نناقش تفاصيل هذه الطريقة هنا، ويمكن الحصول على هذه التفاصيل من النشرات العلمية الاصلية، أو من:

J. C. Phillips, in "Treatise on Solid State Chemistry, Vol. I. The Chemical Structure of Solids," N. B. Hannay, ed., Plenum Press, New York, 1973, pp. 34-39.

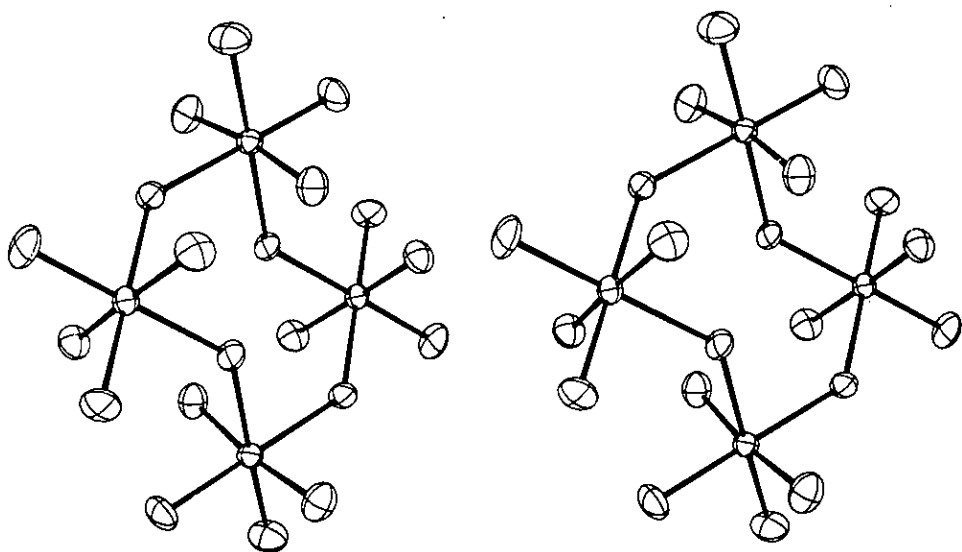
(٥٦) .. Morrell, A. Zalkin, A. Tressaud, and Neil Bartlett, *Inorg. Chem.*, **12**, 2640 (1973).



الشكل (٣ - ٢٤) بالامكان فصل القوى بين الذرات في المركبات $A^{+n}B^{n-8}$ الى قوى امتطاط الروابط (α) وقوى انشاء الروابط (β). وتكون قوى امتطاط الروابط قوى مركزية وتتغير قليلاً جداً مع الترابط الأيوني لطول ثابت ومعين للرابطة (مثلاً كما هو الحال في المجموعة المتساوية الكترونياً: (Ge-GaAs-ZnSe). اما قوى انشاء الروابط فهي قوى متجهة (غير مركزية) ولذلك فهي قياس مباشر لقيمة الترابط التساهمي: $F_c = 1 - F_i$ للرابطة AB. وتكون النسبة $\frac{\beta}{\alpha}$ بدون وحدات وتزداد طردياً مع F_c ، كما يوضح الشكل لعدد من المركبات. مأخوذة عن:

"Treatise on Solid State Chemistry, Vol. I," N. B. Hannay, ed., Plenum, New York. Copyright © 1973, Bell Laboratories, Inc. Reproduced with permission.]

فاجانز)، يجب أن يكون لدينا شك في بناء «أيوني» يحتوي على أيون موجب ذي شحنة (٥+).



الشكل (٣ - ٢٥) صورة فراغية للوحدة الرباعية Rh_4F_{20} . وتقع ذرات الروديوم في مراكز ثمانية السطوح مكونة من ذرات الفلور. يبين الشكل أيضاً ذرات الفلور الجسرية مأخوذة عن:

B. K. Morrell *et al.*, *Inorg. Chem.*, **12**, 2640 (1973). Reproduced with permission.]

ويذهب ساندerson (Sanderson) ^(٥٧) بعيداً في قوله بوجود اعتبار بلورات هاليدات الفلزات القلوية مبلمرات تناسقية لانهاية حيث يحاط كل أيون موجب بغلاف مكون من ست ذرات هاليد مرتبة في بنا ثنائي السطوح، وبالمثل تكون كل ذرة هاليد مرتبطة جسرياً مع خمس ذرات فلز قلوي أخرى. ومع احتمال وجود أهمية كبيرة لهذه النظرة في مناقشة مركبات العناصر الانتقالية، فإن معظم الكيميائيين لا يذهبون بعيداً إلى حد تطبيقها على جميع الشبكات البلورية «الأيونية».

Imperfection In Crystals

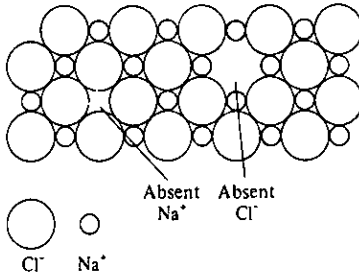
العيوب في البلورات

لقد افترض الكمال في البلورات التي تمت مناقشتها حتى الآن. ومن الواضح أن البلورة الكاملة تعظم الأفعال المتبادلة بين الأيون الموجب والأيون السالب وتقلل التنافر بين الأيونات الموجبة أو التنافر بين الأيونات السالبة. وفي الحقيقة فإن هذا هو مصدر القوى الدافعة الهائلة لتكثف غاز كلوريد الصوديوم مثلاً إلى الحالة

R. T. Sanderson, *J. Chem. Educ.*, **44**, 516 (1967). See also R. T. Sanderson, "Chemical Bonds (٥٧) and Bond Energy," 2nd ed., Academic, New York, 1976, pp. 105-110.

الصلبة. وخلال عملية التكثف، يحدث نقصان في الانتروبي نتيجة للتحويل من الحالة الغازية العشوائية الى الحالة الصلبة ذات الانتظام العالي. ويُحسم هذا التنافس بين الانتروبي والانتروبي لصالح الانتالبي بسبب القيمة الهائلة للطاقة البلورية. ولكن عامل الانتروبي يؤدي دائماً الى عيوب اترزانية وعلى جميع درجات الحرارة التي تفوق الصفر المطلق.

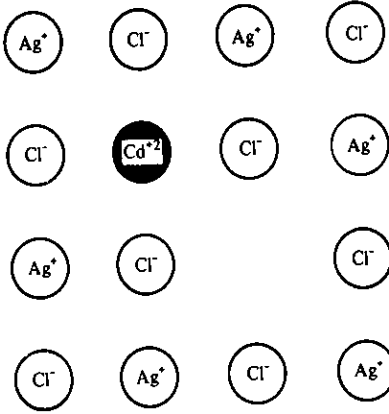
وأبسط أنواع هذه العيوب ما يسمى بعيب شوتكي (Schottky) أو شوتكي - واجنر (Schottky - Wagner). فنأخذ مثلاً الشبكة البلورية لذرات فلز متعادل (سوف نناقشه فيما بعد) بعد ازالة احدي الذرات. ويطلق على هذه الفجوة اسم عيب شوتكي. وبسبب حتمية التعادل الكهربائي فان وجود مثل هذا العيب في البلورات الأيونية يوجب معادلة الشحنة المفقودة بطريقة ما، وأسهل هذه الطرق معادلة الأيون الموجب المفقود (مثلاً) بعيب شوتكي ثانٍ ناتج عن فقد أيون سالب في مكان آخر (الشكل ٣ - ٢٦). وكبديل لذلك يمكن معادلة الأيون المفقود بوجود أيون شاذ



الشكل (٣ - ٢٦) يبين الشكل عيب شوتكي يعادل احدهما الآخر ولا تتكون شحنات.

ذي شحنة أعلى. فمثلاً، اذا تم خلط بلورة كلوريد الفضة بكمية قليلة من كلوريد الكاديوم، تدخل أيونات Cd^{+2} بسهولة في النسق البلوري لكلوريد الفضة (راجع انصاف الاقطار في الجدول ٣ - ٦)). ولكن وجود الأيون الموجب ثنائي الشحنة يستلزم وجود فجوات لتعادل التغير في الشحنة (الشكل ٣ - ٢٧). ولتعادل الشحنات السابق الذكر علاقة قوية بمبدأ «التكافؤ المحكم» (Controlled Valency) والذي يتم فيه ادخال أيونات موجبة ثابتة ومختلفة الشحنة في مركب فلز انتقالي. وحيث أن حالة تأكسد الفلز الانتقالي متغيرة، فإنه يمكن الحصول على التعادل عن طريق كسب أو فقد الفلز الانتقالي للالكترونات. ولنأخذ على سبيل المثال الشكل (٣ - ٢٨). في هذا الشكل يؤدي خلط اوكسيد النيكل بأيونات Li^+ الى حث أيون Ni^{+2} لفقد الكترون ليصبح N^{+3} للمحافظة على أن تكون البلورة متعادلة كهربائياً.^(٥٨)

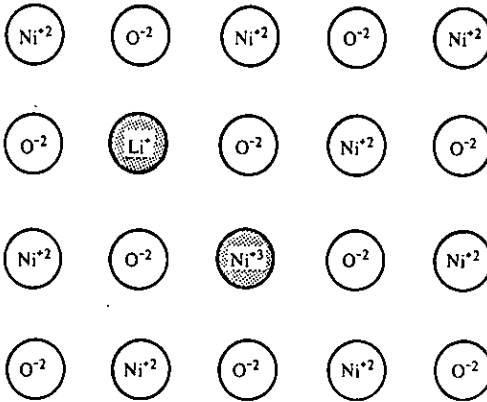
(٥٨) لمناقشة هذين التأثيرين والموضوعات المتعلقة بهما، انظر N. B. Hannay, "Solid State Chemistry," Prentice-Hall, Englewood Cliffs, N.J., 1967, pp. 47-51.



الشكل (٣-٢٧) عيب شوتكي (فقد أيون موجب) الناتج عن وجود أيون موجب ذي شحنة أعلى والمتعادل بوجود هذا الأيون أيضاً. وهكذا نلاحظ أن البلورة متعادلة كهربائية. مأخوذ عن:

[N. B. Hannay, "Solid-state Chemistry," Prentice-Hall, Englewood Cliffs, N.J., 1967. Reproduced with permission.]

وهناك تأثير مشابه يحدث نتيجة لتكون مركبات غير متكافئة التركيب. فمثلاً، قد لا يكون كبريتيد النحاس (I) موجوداً بنسبة $(Cu)_2$: $(S)_1$ كما هو متوقع من الصيغة، Cu_2S . فقد لا تظهر بعض أيونات Cu^{+1} إذا تمت معادلتها بعدد مكافئ من أيونات Cu^{+2} . وبما أن الأيونين Cu^{+1} و Cu^{+2} ثابتان، فإنه يصبح بالإمكان الحصول على تراكيب تمتد ما بين CuS وحتى $Cu_{1.77}S$.

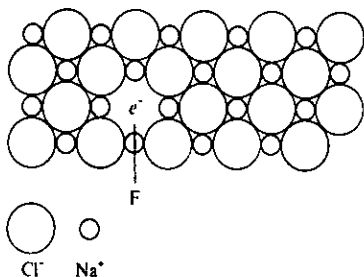


الشكل (٣ - ٢٨) التكافؤ المحكم $(Ni^{+2} \rightarrow Ni^{+3})$ الناتج عن إضافة أيونات Li^+ إلى NiO مأخوذة عن:

[N. B. Hannay, "Solid-state Chemistry," Prentice-Hall, Englewood Cliffs, N.J., 1967. Reproduced with permission.]

ولكن إذا كانت «الفجوة» غير حقيقية وتحتوي على إلكترون فقط في ذلك المكان، فإن العيب في هذه الحالة يسمى مركز اللون F-center. فمثلاً، إذا أضيفت كمية صغيرة من فلز الصوديوم إلى بلورة كلوريد الصوديوم، فإن طاقة البلورة تسبب تأين الصوديوم إلى Na^+e^- ويحتل الإلكترون الفراغ الذي كان من الممكن أن يملأه أيون Cl^- (الشكل ٣ - ٢٩). وبمقدور هذا الإلكترون المحصور امتصاص ضوء في

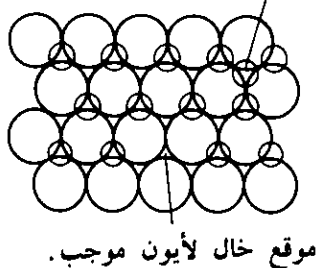
المنطقة المثالية وبذلك يعطي للمركب لوناً. (F أول حرف من كلمة المانية معناها لون) وفي هذه الحالة أيضاً يمكن اعتبار المادة مركباً غير متكافئ التركيب $\text{Na}_{1.46}\text{Cl}^{(59)}$ أو محلولاً مخففاً من الكترايد الصوديوم « (Sodium electride) $^{(60)}$.



الشكل (٣ - ٢٩) يبين الشكل عيب مركز اللون F-center حيث يحتوي الفراغ على الكترون بدلاً من أيون سالب.

ولكن إذا تم الوصول الى التعادل الكهربائي عن طريق غير الازاحة الكاملة للأيون (كما هو الحال في عيب شوتكي) وإنما عن طريق ازاحته الى فجوة مجاورة، فينتج عن ذلك ما يسمى بعيب فرنكل (Frenkel) (الشكل ٣ - ٣٠) . في هذه العملية قد يكون الأيون المزاح موجباً أو سالباً، ولكن من السهل عادة ادخال الأيون الموجب في فراغ لا يخصه. ومع أنه من الممكن نظرياً وجود فجوات لكل من الأيونات الموجبة والأيونات السالبة وفي وقت واحد، إلا أن نوعاً واحداً منها على الأقل يكون غير محبذ من ناحية الطاقة وذلك بسبب حجمه. $^{(61)}$

وأخيراً، هناك عيوب أخرى أضافه الى الانواع التي نوقشت سابقاً، كالعيوب الخطية والسطحية والحجمية $^{(62)}$. فمثلاً يبين الشكل (٣ - ٣١) خلع حافة. إلا أن من أيون موجب في موقع عالي الطاقة



الشكل (٣ - ٣٠) عيب فرنكل حيث ازيج أحد الأيونات الموجبة من مكانه المعتاد.



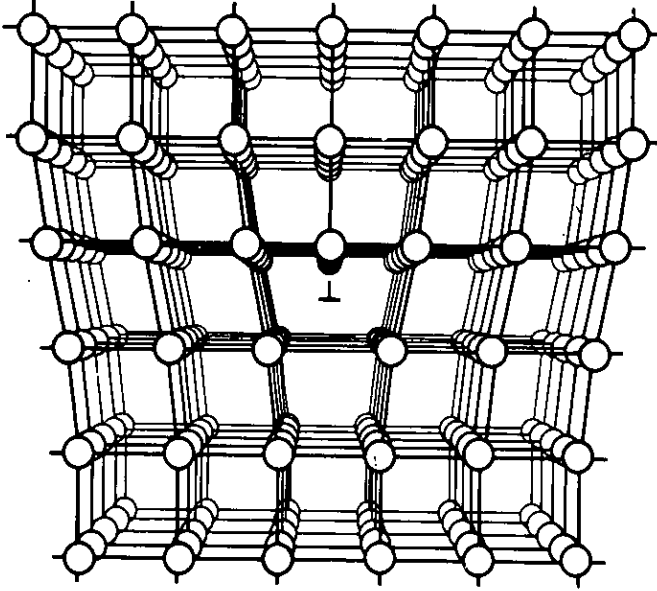
(٥٩) لأن قيمة δ صغيرة بالمقارنة مع ١ .

(٦٠) انظر في الصفحات (٤٤٩ - ٤٥١) لوصف محاليل المركب الكترايد الصوديوم في الأمونيا السائلة.

(٦١) M. E. Fine, in "Treatise on Solid State Chemistry, Vol. I. The Chemical Structure of Solids," N. B. Hannay, ed., Plenum, New York, 1973, pp. 287-290.

(٦٢) انظر في المرجع (٦١) والصفحات القادمة.

الجلي ان حدوث مثل هذا العيب في البلورات الأيونية غير ممكن بسبب إمكانية التلامس بين الأيونات المتشابهة الشحنة. ولكن، يمكن حدوثه في الفلزات ويؤثر كثيراً على خواصها. وبما أن تأثير هذا العيب ونتائجه تهم علماء الفلزات أكثر من الكيميائيين غير العضويين، فسوف لا نناقش هذه العيوب أكثر من ذلك.



الشكل (٣ - ٣١) عيب يمثل خلع حافة. مأخوذة عن:

[N. B. Hannay, "Solid state Chemistry," Prentice-Hall, Englewood Cliffs, N.J., 1967. Reproduced with permission.]

Conclusion

الخلاصة

يبدو أن بالامكان تصور البلورات الأيونية باستخدام النموذج الإلكتروني البسيط على أنها شبكات بلورية لأيونات كروية صلبة وذات شحنات متعاكسة. ومع أن هذا النموذج بسيط، إلا أنه لا ينال الرضاء التام، ويجب، كما لاحظنا، إدخال بعض التعديلات عليه. أولاً، لا يكون الترابط في المركبات ترابطاً أيونياً تاماً، وهذا ينطبق على المركبات الممتدة ما بين مركبات الفلزات القلوية التي يكون فيها الترابط الأيوني التام تصوراً ممتازاً إلى المركبات التي يكون افتراض وجود أيونات فيها ضعيفاً جداً. ثانياً، ان افتراض وجود شبكات بلورية كاملة، لانهاية وبدون عيوب ما هو إلا

تبسيط مغال فيه. وكما هو حال جميع النماذج الاخرى، فإن استخدام النموذج الأيوني لا يعني أنه بالضرورة حقيقي - وإنما أنه مناسب ومفيد فقط - وإذا اتخذت الاحتياطات الضرورية وأجريت عليه التعديلات تجد أنه نموذج مفيد .

SOLIDS HELD TOGETHER BY COVALENT BONDING

المواد الصلبة ذات الترابط التساهمي

حيث أن لبعض المواد الصلبة التي لا تحتوي على روابط أيونية صفات يمكن مقارنتها بصفات المواد الصلبة الأيونية، فإن من المفيد دراسة هذه المركبات هنا بالرغم من أن هذا الفصل مخصص عموماً للمركبات الأيونية. وقد يرغب بعض القراء الذين لم يتعرضوا للتفسير الميكانيكي الكمي للرابطة التساهمية تأخير بقية هذا الفصل حتى نتاح لهم فرصة قراءة الفصل التالي.

Types of Solids

أنواع المركبات الصلبة

يمكن تصنيف المواد الصلبة إلى ثلاثة أنواع رئيسية بناءً على توصيلها للتيار الكهربائي. فمثلاً، توصل الفلزات التيار الكهربائي جيداً. وعكس ذلك، نجد أن المواد العازلة لا توصل التيار الكهربائي. وقد تتكون المواد العازلة من جزيئات صغيرة منفصلة، مثل ثلاثي يوديد الفوسفور، حيث تكون الطاقة الضرورية لتأين الكترول في جزيء ونقله إلى جزيء آخر أكبر مما توفره الجهود الكهربائية العادية^(٦٣). ولقد لاحظنا أيضاً أن معظم المواد الصلبة الأيونية غير موصلة. وأخيراً، تعتبر أيضاً المواد الصلبة المحتوية «على ترابط تساهمي لانهاضي» مثل الماس والكوارتز، مواد عازلة جيدة (انظر السؤال ٣ - ١٧).

ويمثل النوع الثالث من المواد الصلبة مجموعة المركبات المعروفة بشبه الموصلات. وتتكون هذه المجموعة من العناصر الواقعة على الحدود بين الفلزات واللافلزات. ومنها السيليكون والجرمانيوم، أو مركبات هذين العنصرين، مثل ارسينيد الجاليوم، أو بناءات غير متكافئة التركيب أو مركبات مشوهة. وتقع مقدرة شبه الموصلات على التوصيل الكهربائي بين الموصلات والعازلات.

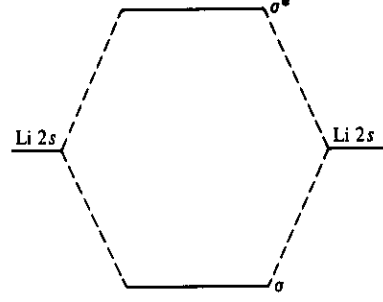
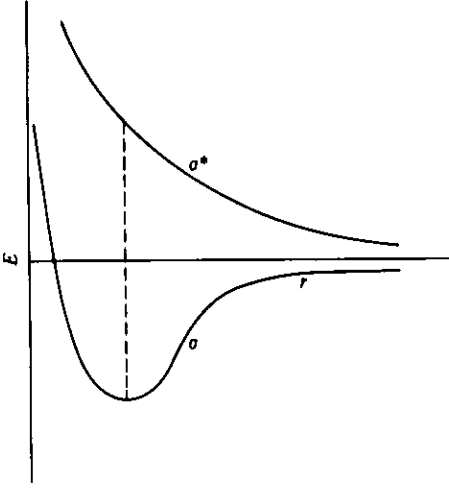
(٦٣) يمكن، بالطبع، التغلب على مقاومة أية مادة عازلة إذا بذل ما يكفي من الطاقة.

نظرية الشريط (Band Theory):

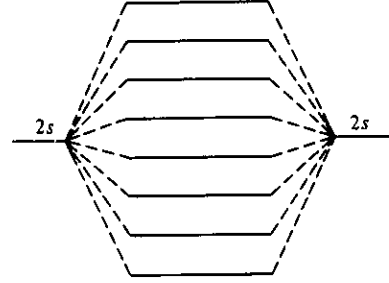
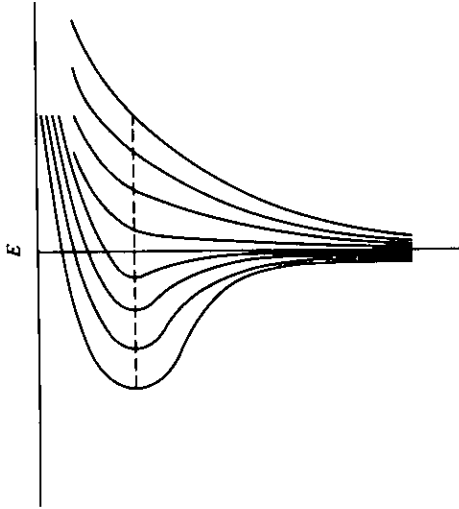
لفهم خواص وطبيعة الترابط في انتظام لانهائي من ذرات بلورة عنصر فلزي، يجب علينا ان نختبر اولاً ماذا يحصل عندما يحدث ترابط بين عدد صغير من ذرات فلز. وللسهولة سوف نبدأ بذرة الليثيوم، نظراً لاحتوائها على الكترون واحد في مستوى التكافؤ، $2s^1$ ، وبعد ذلك نطبق هذا المبدأ على العناصر الانتقالية والفلزات التي تلي العناصر الانتقالية. ونبدأ المناقشة بتداخل دالتين موجيتين، حيث نجد أن إحدى الدالتين الموجيتين الناتجتين مرتفعة الطاقة، في حين تكون طاقة الدالة الموجية الثانية منخفضة. وسوف نجد مناقشة مشابهة لجزيء الهيدروجين في الصفحات (١٦٩ - ١٧٩). وبالمثل، فإن التداخل بين فلكي $2s$ لذرتي ليثيوم يعطي مستوى الطاقة الرابط (σ) ومستوى الطاقة اللارابط (σ^*) كما هو مبين في الشكل (٣ - ٣٢). وينتج عن تداخل n من ذرات الليثيوم n من مستويات الطاقة الرابطة والارابطة كما هو مبين من الشكل (٣ - ٣٣). ويعطي مول واحد من ذرات الليثيوم عدد افوجادرو من مستويات الطاقة المتقاربة جداً (مثل هذا التجمع للمستويات يسمى « شريط » (Band)، وتكون الاكثر ثباتاً منها رابطة والاقل ثباتاً لرابطة^(٦٤)، وحيث أن كل ذرة ليثيوم تحتوي على الكترون واحد في مستوى التكافؤ، فإن عدد مستويات الطاقة سوف يكون مساوياً لعدد ذرات الليثيوم، وبالتالي فإن نصف مستويات الطاقة سوف يكون مملوءاً دون اعتبار لعدد ذرات الليثيوم المستعملة. وهكذا يكون الشريط نصف مملوء في حالة فلز الليثيوم (الشكل ٣ - ٣٤)، ويحتوي كل مستوى من مستويات الطاقة في النصف الأكثر ثباتاً على الكترونيين، ولكن النصف الأقل ثباتاً « العلوي » يكون فارغاً. ولكن هذا القول صحيح تماماً عند الصفر المطلق فقط. أما عند جميع درجات الحرارة الحقيقية وكنتيجة لتطبيق مبدأ بولتزمان للتوزيع، ونظراً لوجود مستويات طاقة متقاربة جداً في الشريط، فإنه يصبح من المؤكد وجود عدد كبير من مستويات الطاقة نصف المملوءة، وهكذا يكون الفاصل المبين في الشكل (٣ - ٣٤) غير واضح المعالم.

(٦٤) عموماً تكون مستويات الطاقة القريبة من مركز العصابة غير رابطة.

(٦٥) ينص مبدأ بولتزمان للتوزيع على ان احتمال حالات الطاقة الأعلى يعتمد على القيمة E/kT حيث e هي أساس اللوغاريتم الطبيعي و E طاقة الحالة الأعلى و k ثابت بولتزمان و T درجة الحرارة المطلقة.



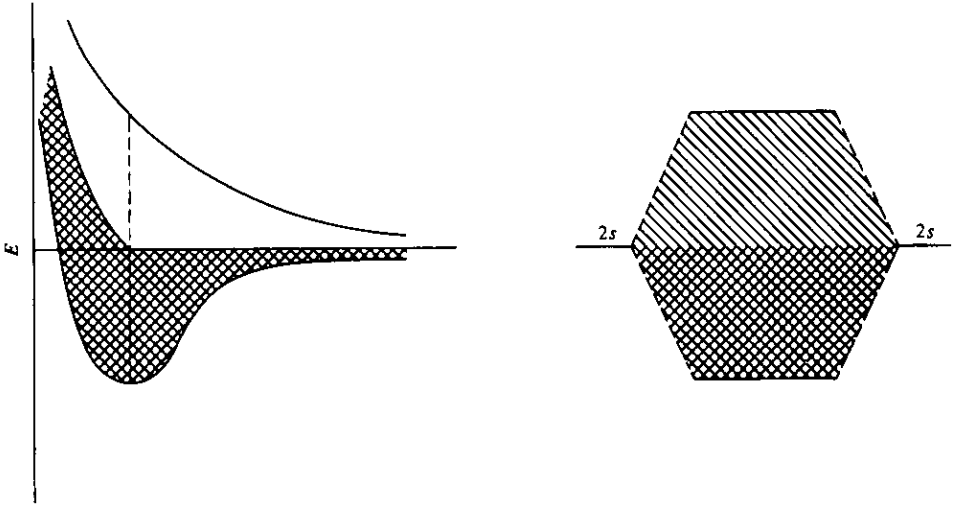
الشكل (٣ - ٣٢) تداخل فلكي $2s$ لذرتي لبيوم وتكون افلاك جزيئية σ و σ^* (ارجع الى الاشكال (٤ - ١) و (٤ - ٤)).



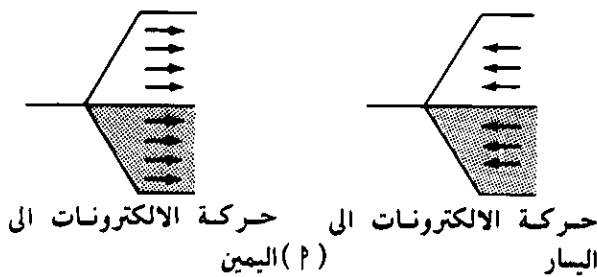
الشكل (٣ - ٣٣) تداخل ثمانية افلاك من نوع $2s$ لثمان ذرات لبيوم. نلاحظ أن المسافات بين مستويات الطاقة تعتمد على الشكل الهندسي لتجمع الذرات.

اضافة الى ذلك، فإنه هناك زخاً موجياً مرتبطاً بكل حالة طاقة أما الى اليسار أو الى اليمين. وإذا لم يكن هناك جهد على النظام، فإنه عدد الحالات التي تتحرك فيها الالكترونات الى اليسار مساوياً تماماً لعدد الحالات التي تتحرك فيها الالكترونات الى اليمين، ولا ينتج عن ذلك مرور تيار كهربائي (الشكل ٣-٣٥). ولكن اذا تعرض الفلز

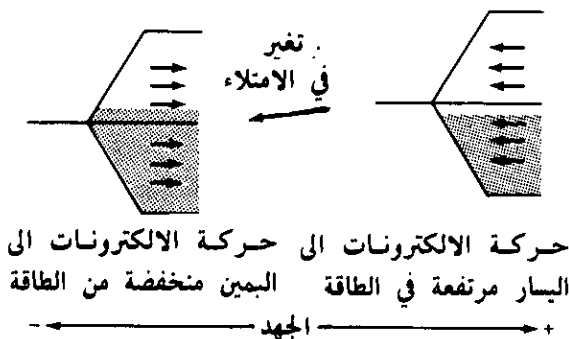
لجهد الكتروستاتي، فإن جهد الحالات ذات الالكترونات التي تتحرك نحو الشحنة الموجبة سوف يكون أقل مما للحالات ذات الالكترونات التي تتحرك نحو الشحنة السالبة، وبذلك لا تكون تعبئة الحالات مناصفةً (٥٠ : ٥٠) (الشكل ٣٦ - ٣٥ ب). وهكذا سوف يتغير امتلاء الحالات حتى تصبح طاقة الحالات العليا « اليسرى » مساوية لطاقة الحالات « اليمنى ». وتكون النتيجة انتقال الالكترونات الى الحالات المتجهة نحو الشحنة الموجبة - وهكذا يكون الفلز موصلًا. وأما اذا كانت العصابة مملوءة تماماً (الشكل ٣ - ٣٦) فلا يكون هناك احتمال لانتقال الالكترونات رغم وجود جهد، وذلك نتيجة لتساوي عدد الالكترونات المتحركة لأي من الاتجاهين، ولا يمر تيار وتعتبر المادة عازلة.



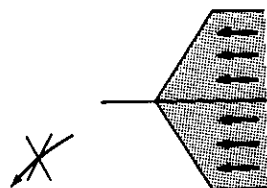
الشكل (٣ - ٣٤) يبين الشكل ترابط مول من ذرات الليثيوم لتكوين شريط « نصف مملوء ». هذا ويبين الجزء المظلل الغامق الجزء المملوء من الشريط. ان الوضع الحقيقي اكثر تعقيداً نظراً لامكانية تداخل افلاك $2p$ ايضاً.



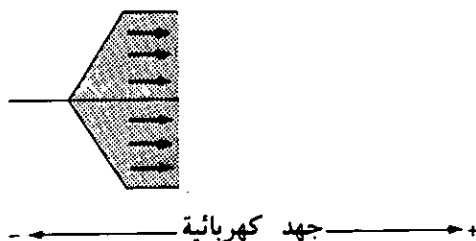
الشكل (٣ - ٣٥) تأثير المجال الكهربائي على مستويات الطاقة في الفلز: (٢) عدم وجود مجال، ومحصلة مرور الالكترونات مساوية للصفر. (ب) حالة وجود مجال حيث تكون هناك محصلة لمرور الالكترونات نحو اليمين.



(ب)



الشكل (٣ - ٣٦) تأثير المجال الكهربائي على مادة عازلة. نلاحظ انه حتى في وجود جهد كهربائي يكون الانتقال متائلاً في كلا الاتجاهين.

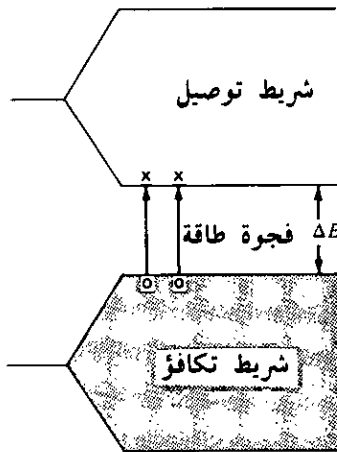


Intrinsic and photoexcited Semiconductors

شبه الموصلات الذاتية والمهيجة ضوئياً

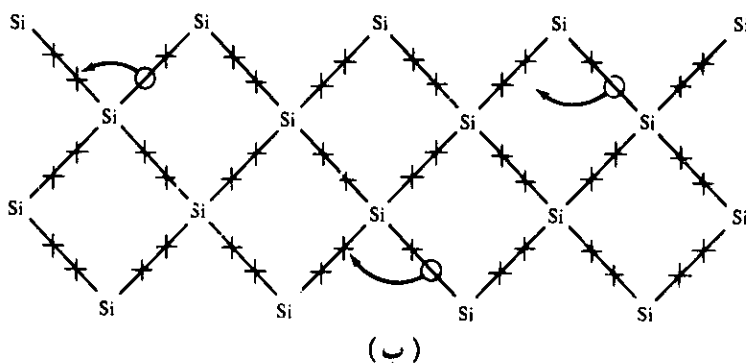
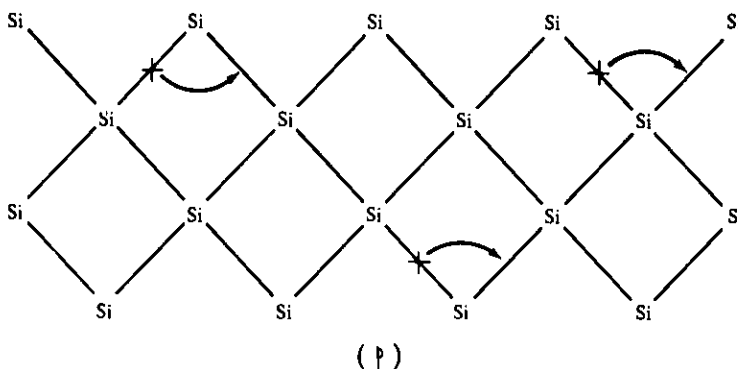
تحتوي جميع المواد العازلة على شريط (أو عصابة) تكافؤ مملؤ (كالذي نوقش اعلاه) بالاضافة الى عدد من الأشربة الفارغة الأعلى طاقةً والناجمة عن افلاك ذات طاقة أعلى. فمثلاً، تحتوي دزه السيليكون على الكترونات داخلية في افلاك $1s^2$ و

$2s^2$ و $2p^6$ ولكنها تحتوي أيضاً على شريط تكافؤ مكون من أفلاك $3s$ و $3p$. وتحتوي ذرة السيليكون أيضاً على أفلاك فارغة ناتجة عن اتحاد الأفلاك الذرية $3d$ أو $4s$ أو $4p$. فإذا كانت درجة الحرارة عالية بما فيه الكفاية، فإن بعض الكثرونات شريط التكافؤ سوف تتهيج حرارياً وتنتقل الى الشريط الفارغ الاقل طاقة والذي يسمى عادة شريط التوصيل (الشكل ٣ - ٣٧). هذا وينحدد عدد الكثرونات المنتقلة بمبدأ بولتزمان للتوزيع، ويكون عدد الكثرونات دالة لدرجة الحرارة وفجوة العصابات، ΔE . ولدى تهيج وانتقال الكثرون فإنه يترك فراغاً في شريط التكافؤ. وحيث أن الكثرونات شريط التكافؤ وعصابة التوصيل حرة الحركة تحت تأثير الجهد الكهربائي كما هو مبين في الشكل (٣ - ٣٥ ب)، وبما أن كلا من عدد الكثرونات (شريط التوصيل) وعدد الفجوات (عصابة التكافؤ) محدد، وبسبب امكانية حدوث تغير محدود للتعينة من الحالات «المتجهة يساراً» الى الحالات «المتجهة يميناً»، فإن التوصيل لا يكون عالياً كما هو الحال في الفلزات. وتعرف هذه الظاهرة بـ «شبه التوصيل الذاتي» (Intrinsic semiconduction). ولقد بنيت على هذه الظاهرة الترمستورات (*Thermistors*) (مقاومات حساسة لدرجة الحرارة).



الشكل (٣ - ٣٧) تهيج الكثرونات حرارياً في شبه موصل ذاتي. تمثل الاشارات (x) الكثرونات والاشارات (o) الفجوات.

ومن الطرق الاخرى التي تستخدم لتوضيح توصيل الكثرونات والفجوات في اشباه الموصلات الذاتية افتراض أن الكثرونات في شريط التوصيل تنتقل، كما هو متوقع، باتجاه الجهد الموجب، وافترض أن الفجوات شحنات موجبة منفصلة تنتقل في الاتجاه المعاكس. ومع أن الكثرونات هي المسؤولة عن التوصيل في كلا الحالتين، إلا أن اصطلاح الفجوات يقدم لنا صورة فيزيائية سهلة (الشكل ٣ - ٣٨).

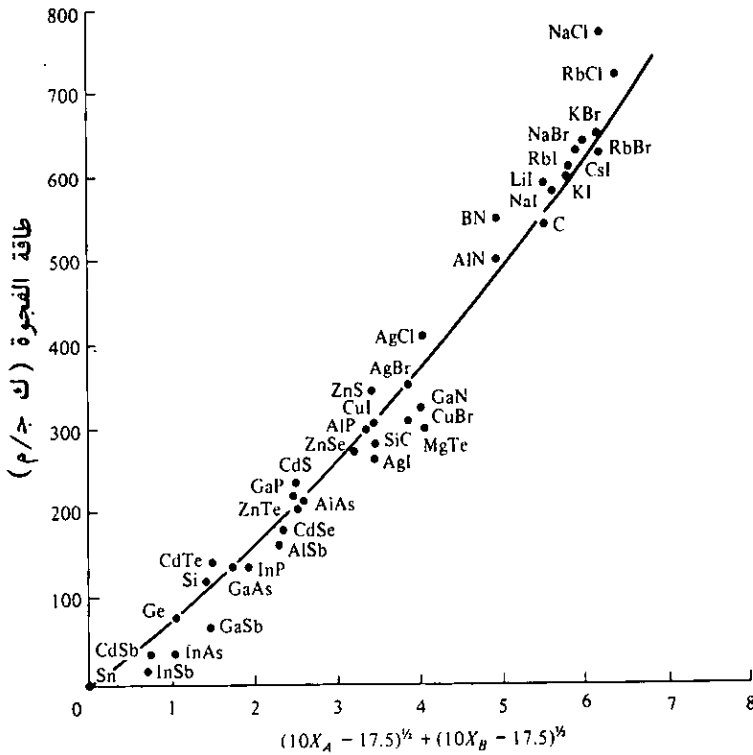


الشكل (٣ - ٣٨) تمثيل للتوصيل عن طريق (P) الالكترونات شريط التوصيل (ب) فجوات في شريط التكافؤ في شبه موصل ذاتي.

ولكن اذا هيج الالكترون بفوتون ضوئي، بدلاً من التهييج حرارياً، من شريط مستوى التكافؤ الى شريط التوصيل، فإننا نحصل على النموذج السابق نفسه لانتقال الالكترونات والفجوات، ويطلق على هذه الظاهرة « التوصيل الضوئي ». ومن الجدير بالذكر أن هذه الظاهرة مفيدة جداً في حالة الخلايا الكهربائية وغيرها من الأجهزة المشابهة.

وبدلاً من استخدام السيليكون أو الجيرمانيوم المحتوية على أربعة الكترونات تكافؤ (لانتاج عصابة مملوءة ذات $4 + 4 = 8$ الكترونات عند تكوين هذه العصابة)، يمكننا تكوين مركب من الجاليوم (المحتوي على ثلاث الكترونات تكافؤ) والزرنيخ (المحتوي على خمسة الكترونات تكافؤ) لانتاج ارسينيد الجاليوم وتكوين شريط تكافؤ مملوء ولكن، نلاحظ عموداً أن قيمة فجوة الشريط ΔE في هذه الحالة تختلف عنها في حالة شبه الموصلات المكونة من عنصر واحد. وتزداد هذه الفجوة مع زيادة ميل

الالكترونات لأن تتركز على ذرات، وهكذا فإن فجوة الشريط هي أيضاً دالة لسالبية المجموعات البديلة (الشكل ٣ - ٣٩). ونلاحظ أيضاً أن التوصيل صفة مستمرة تمتد من التوصيل الفلزّي (Sn) وتمرّ بشبه الموصلات الفلزيّة (Ge، Si)، وبعدها المركّبات شبه الموصلة (GaAs، CdS) وتنتهي بالمواد العازلة، سواء كانت عناصر (C) أو مركّبات (NaCl).

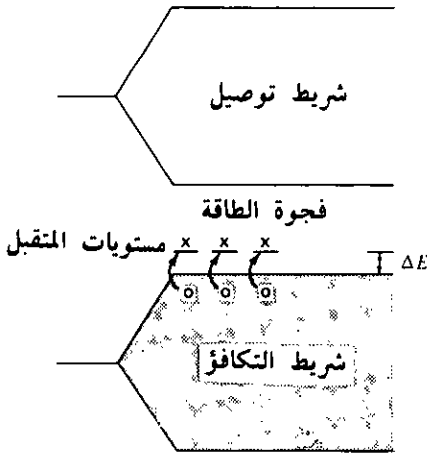


الشكل (٣ - ٣٩) يبين الشكل علاقة تجريبية بين فجوة الشريط وسالبية العناصر الموجودة. نلاحظ أيضاً أن المواد المكونة من نوع واحد من الذرات عالية السالبية (C، الماس) أو المواد المكونة من فلز منخفض السالبية ولا فلز عالي السالبية (NaCl) هي مواد عازلة جيدة. وهكذا، لدى اقتراب السالبية من ١,٧٥، تقترب دالة السالبية بسرعة من الصفر مأخوذة عن:

[N. B. Hannay, "Solid-state Chemistry." Prentice-Hall, Englewood Cliffs, N. J., 1967. Reproduced with permission.]

لنبدأ المناقشة بأخذ بلورة جيرمانيوم نقية، وكما الحال في بلورة السيليكون يكون توصيل هذه البلورة ذاتياً ومنخفضاً على درجات الحرارة المنخفضة. ولكن لدى إدخال قليل من ذرات الجاليوم في هذه البلورة، تتكون فجوات لأن كل ذرة جاليوم تساهم بثلاثة إلكترونات بدلاً من الأربع الكترونات الضرورية لجعل العصابة مملوءة. ويمكن لهذه الفجوات توصيل الكهرباء بالطريقة الموضحة في الشكل (٣ - ٣٨ ب). ويمكننا التحكم بعدد الناقلات عن طريق التحكم بكمية الجاليوم المضافة.

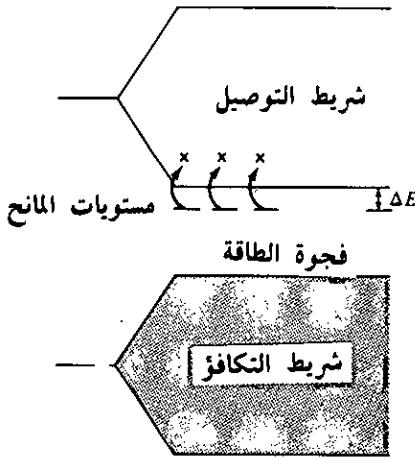
وإذا استخدم الشكل (٣ - ٣٨ ب) بدون تدقيق، فقد يشير الى عدم وجود فجوة طاقة في شبه موصل الجيرمانيوم المزوج بالجاليوم. ولكن، لاحظ أن الجاليوم يقع الى يمين الجيرمانيوم في جدول الترتيب الدوري وهو أيضاً أعلى موجبة، ونتيجة لذلك فهو يميل للاحتفاظ بالفجوات الموجبة (وبالمقابل، فإن الجيرمانيوم أعلى سالبة وعليه تميل الالكترونات للبقاء على ذرات الجيرمانيوم بدلاً من الانتقال الى الفجوة في ذرة الجاليوم). وهكذا فإن تأثير السالبة يخلق فجوة الطاقة. ويمكن رؤية ذلك في الشكل (٣ - ٤٠) وفي هذا الشكل نلاحظ أن مستوى الطاقة الذري للجاليوم يقع فوق مستوى الطاقة للجيرمانيوم^(٦٦) وبالتالي فوق شريط التكافؤ. وهكذا فعند تزويد شريط التكافؤ بطاقة تأين قليلة، ΔE ، تتكون الفجوات اللازمة لشبه التوصيل. ويسمى النظام الناتج بالمستقبل (لأن الجاليوم يستطيع استقبال الكترون) أو شبه موصل نوع - p (فجوات موجبة).



الشكل (٣ - ٤٠) التوصيل عن طريق الفجوات في شبه الموصل المستقبل أو شبه الموصل نوع - p .

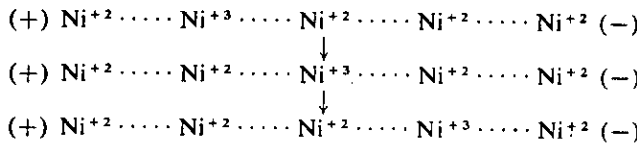
(٦٦) نوضح الصفحات ٢٤٢ - ٢٥٢ العلاقة بين مستويات الطاقة والسالبة.

وعكس ذلك يحدث عند مزج الجيرمانيوم بالزرنيخ (خسة الكترونات في مستوى التكافؤ) الذي يؤدي الى زيادة في عدد الالكترونات، ويطلق على هذا النظام وصف المانح (لان ذرة الزرنيخ تمنح الكترونها الخامس) أو شبه موصل نوع - n ($n =$ الكترونات سالبه). ويمكن تصوير التوصيل في هذين النوعين إما عن طريق الصورة المبسطة (الشكل ٣ - ١٣٨) أو عن طريق الرسم البياني للطاقة حيث يمكن للالكترونات أن تتأين من ذرات الزرنيخ لتذهب الى شريط التوصيل في شبه الموصل كما في الشكل (٣ - ٤١).



الشكل (٣ - ٤١) التوصيل عن طريق الالكترونات في شبه الموصل المانح أو شبه الموصل من نوع - n .

ويمكن لتشوهات كثيرة أن تؤدي الى شبه توصيل كالنوع السابق. فمثلاً، يمكن الحصول على شبه موصل عن طريق مزج اوكسيد النيكل (II) بقليل من اكسيد الليثيوم (ارجع الى الشكل ٣ - ٢٨). وفي هذه الحالة تتصرف أيونات Ni^{+3} عند اختزالها كفجوات لتعطي أيونات Ni^{+3} جديدة في مواقع مجاورة. ومثل هذه الفجوات يمكن أن تنتقل تحت تأثير جهد كهربائي (كما هو موضح بالاشارات على جانبي سلاسل أيونات النيكل).



وهكذا فإن الاحتمالات المتوافرة لشبه التوصيل كبيرة جداً، كما أن استخدامها في الترانزستورات والأجهزة الأخرى المشابهة أحدث ثورة في صناعة الأجهزة الالكترونية، ولكن مناقشة هذه الموضوعات خارجة عن نطاق هذا الكتاب^(٦٧).

PROBLEMS

اسئلة

(٣ - ١) لنأخذ المركب KCl الذي تكون فيه $r_0 = ٣١٤$ بيكمتر. احسب الشحنة النووية المؤثرة باستخدام قوانين سليتر أو كليمنتي وريموندي. ثم استخدم قيم Z^* الناتجة لإيجاد أنصاف الأقطار النووية لكل من K^+ و Cl^- . واستخدم نفس المعطيات لتعين نصف القطر البلوري لكل من Ca^{+2} و S^{-2} ومن ثم اوجد المسافة بين هذين الأيونين في المركب CaS.

(٣ - ٢) استخدم نتائج السؤال (٣ - ١) للحصول على انثالي تكون CaS باستخدام دورة بورن-هابر.

(٣ - ٣) يتوافر عنصر البيركليوم حالياً بكميات صغيرة (ميكروغرام) تكفي لتحديد متغيرات البناء ولكنها ليست كافية للقياسات الكيميائية الحرارية.

(٤) استخدم أنصاف الأقطار الأيونية المتوافرة واستخدم قاعدة نسبة أنصاف الأقطار لإيجاد طاقة الشبكة البلورية لثاني اوكسيد البيركليوم، BK_2O_3 .

(ب) افترض ان المركب يخالف قاعدة نسبة أنصاف الاقطار (كما هو الحال فعلاً)، ما هو الفرق الناتج عن ذلك في جوابك؟

(٣ - ٤) يختلف البناء البلوري لـ LaF_3 عن البناءات البلورية التي نُوقشت سابقاً وهكذا افترض انه ليس معروفاً. استخدم معادلة كابوستنسكي لحساب طاقة الشبكة البلورية.

(٣ - ٥) تبلور جميع هاليدات الفلزات القلوية في بلورات مشابهة لبناء كلوريد الصوديوم ماعدا كلوريد السيزيوم وبروميدي السيزيوم ويوديدي السيزيوم وبنائهما كلها هو بناء CsCl. استخدم قيم أنصاف الاقطار المعروفة لحساب نسبة أنصاف الاقطار لكل مركب من هاليدات الفلزات القلوية. ما هي المركبات التي تخالف قواعد نسبة أنصاف الاقطار؟ (لا تحاول الرجوع الى الشكل (٣ - ١٦)).

* Semiconductors," N. B. Hannay, ed., American Chemical Society Monograph No. 140, (٦٧) Reinhold, New York, 1959.

(٣ - ٦) يكلف تأين Mg الى Mg^{+2} ثلاثة أضعاف كمية الطاقة اللازمة لتأين Mg الى Mg^+ ، كما ان تكون O^{-2} عملية ماصة للحرارة بدلاً من أن تكون طاردة للحرارة كما هو الحال لـ O^- . بالرغم من ذلك، يكتب اوكسيد المغنيسيوم على الشكل $Mg^{+2}O^{-2}$ بدلاً من Mg^+O^- .

(٢) ما هو التعليل النظري لاستخدامنا الصيغة $Mg^{+2}O^{-2}$ ؟

(ب) اذكر تجربة بسيطة تستطيع بواسطتها البرهنة على أن أوكسيد الماغنيسيوم ليس Mg^+O^- .

(٣ - ٧) فيما يلي بعض القيم العملية لأس بورن: LiF ؛ ٥,٩ ، LiCl ؛ ٨,٠ ، LiBr ؛ ٨,٧ ، NaCl ؛ ٩,١ ، NaBr ؛ ٩,٥ . ما هي نسبة الخطأ التي تتضمنها حسابات طاقة الشبكة البلورية باستخدام المعادلة (٣ - ١٢) واستخدام تعميمات باولنج $Ne = 7$ ، $He = 0 \dots$ وهكذا) بدلاً من القيم العملية لـ n .

(٣ - ٨) بين أن افتراض لاندي وقاعدة نسبة أنصاف الاقطار متناقضان وهكذا يجب أن يكون احدهما او كلاهما خاطئاً. لماذا لا يؤدي هذا التناقض المتبادل الى إبطال أحد هذين الافتراضين، أو كليهما ؟

(٣ - ٩) اذا كان معروفاً ان عدد التناسق لكل من CsCl و CaF_2 هو ثمانية، فما هي العلاقة في البناء بين شبكتهما البلوريتين؟

(٣ - ١٠) أي من الأيونات التالية سوف تكون له قدرة أعلى على احداث الاستقطاب:

٢ (K⁺ أو Ag⁺)

ب (R⁺ أو Li⁺)

ج (Li⁺ أو Be⁺²)

د (Cu⁺² أو Ca⁺²)

هـ (Ti⁺² أو Ti⁺³)

(٣ - ١١) اذا أخذنا أحد دورات العناصر الانتقالية (مثلاً ابتداءً بـ Sc وانتهاءً بـ Zn) نلاحظ أن قدرة احداث الاستقطاب للأيونات M^{+2} تزداد بدرجة ملموسة. ولكن بالمقابل نلاحظ في حالة اللثانات ان قدرة احداث الاستقطاب لأيونات M^{+3} تنغير بشكل أبطأ بكثير عما هو في حالة العناصر الانتقالية. اقترح سبباً لهذا الفرق.

(٣ - ١٢) استخدم الشكل (٣ - ٣) لايجاد أول خمسة حدود في سلسلة ثابت مادلونج لكلوريد الصوديوم. ما مدى قرب نتيجة مجموع هذه الحدود من القيمة المعطاة في الجدول (٣ - ١).

(٣ - ١٣) اذا كانت انثالي تكون فلوريد الصوديوم - ٥٧١ ك ح/م، أوجد الألفة الالكترونية للفلور. قارن هذه القيمة مع القيم المعطاة في الجدول (٢ - ٥).

(٣ - ١٤) تنص الحاشية (ب) للجدول (٧ - ٣) وهي: « محسوبة من طاقة الرابطة HX والألفة الالكترونية لـ X ». أن الانثالي المعنية في السؤال هي للتفاعلات من النوع:

$$X^- + H^+ \rightarrow HX$$

اعمل هذه الحسابات وقارن نتائجك مع تلك المعطاة في الجدول (٧ - ٣).

(٣ - ١٥) تتبلور جميع هاليدات النحاس (I) كبناء بلند الخارصين. ويتبلور فلوريد النحاس (II) كبناء الروتايل المشوه (نقتض في هذا السؤال فقط عدم وجود تشوه). احسب انثالي تكون CuF و CuF₂. ناقش ذلك.

(يجب أن تكون جميع المعطيات الضرورية متوافرة أما في هذا الكتاب أو في المرجع المذكور، ولكن افترض أن احدى القيم غير متوافرة وبين مدى قوة النقاش الذي تقدمه بدونها).

(٣ - ١٦) توجد حالتا تأكسد ثابتتان للثاليوم: +١ و +٣. استعمل معادلة كابوستنسكي للحصول على طاقة الشبكة البلورية للمركبين TIF و TIF₃. احسب انثالي تكون هذين المركبين وناقش ذلك.

(٣ - ١٧) يعتبر الغرافيت موصلاً جيداً في حين أن الماس غير موصل، ما سبب ذلك؟ (كلاهما يحتوي على شبكة بلورية لانهاية من ذرات الكربون التساهمية الترابط).

(٣ - ١٨) ارسم بيانياً أنصاف أقطار أيونات Ln⁺³ الموجودة في الجدول (٣ - ٦). ناقش النتيجة.

(٣ - ١٩) غالباً ما يستخدم كبريتيد الكادميوم في المقاييس الضوئية للكاميرات. لنفترض أنك مهتم بالتصوير بالاشعة تحت الحمراء، استخدم الشكل (٣ - ٣٩) لاقتراح بعض المركبات التي من الممكن أن تكون ملائمة لخلية ضوئية تعمل في الاشعة الحمراء.

(٣ - ٢٠) استخدم الشكل (٣ - ٣٩) لحساب طول موجة الضوء الضرورية للتوصيل الضوئي لمقياس الضوء المكون من CdS. وإذا كنت مهتماً بالتصوير غير الملون (أبيض/ أسود) فهل تستطيع أن تفسر أن طول الموجة هذا مناسب بشكل خاص. (٣ - ٢١) تنبأ بنوع البناء (أي لأي نوع من مجموعة الاملاح المعدنية) لكل من: (١) $MgCr_2O_4$ ؛ (ب) K_2MgF_4 .

(٣ - ٢٢) تبلور جميع أكاسيد الأتربة القلوية، MO، ما عدا واحداً، كبناء الملح الصخري (NaCl). ما هو الاوكسيد الشاذ وما هو البناء المحتمل له؟ [A. F. Wells, "Structural Inorganic Chemistry," 4th ed., Oxford University Press, Oxford, 1975, p. 445.]

(٣ - ٢٣) احسب اثنائي التفاعل $CuI_2 \rightarrow CuI + \frac{1}{2}I_2$. اذكر بدقة كل افتراض تضعه.

(٣ - ٢٤) عند استخدام نموذج الكرات الصلبة، نجد انه في حالة عدد التناسق ليس من الصعب رياضياً توضيح أن التلاصق بين أيون سالب وأيون سالب يحدث عندما تكون النسبة $\frac{r_+}{r_-} = 0.414$. ولكن رغم ذلك يقول ولز انه حتى باستخدام نموذج الكرات الصلبة فلا يجب أن نتوقع أي تغير إلا عندما تصل قيمة النسبة الى $\frac{r_+}{r_-} \approx 0.35$. برر هذا التناقض الواضح (للمساعدة يمكن الرجوع الى الشكل ٣ - ١٥).

[A. F. Wells, "Structural Inorganic Chemistry," 4th ed., Oxford University Press, Oxford, 1975, p. 263.]

الرابطۃ التساهمية نظريتها وطاقاتها

The Covalent Bond:
Theory and Energetics

في نفس فترة تطور النموذج الالكتروساتي لتفسير الرابطة الأيونية، كان هناك تطور مواز لنظرية أخرى مبنية على التشارك في الالكترونات. وقام بهذا التطوير بعض العلماء، مثل لويس (Lewis) ولانجمير (Langmuir)، وما زالت بعض قواعدهم المبدئية مثل «قاعدة الثماني» (Octet rule) و «بناءات لويس» مطبقة حتى يومنا هذا. ولكن، خلافاً للنظرية الأيونية، التي تعتبر تقليدية من بعض الوجوه، فإن تطور الميكانيكا الكمية كان ضرورياً لفهم كامل للترابط المشترك.

Simple Rules for Covalent Bond Formation

قواعد مبسطة لتكون الرابطة التساهمية

قبل مناقشة نظريات الترابط التساهمي، دعنا نراجع القواعد المبدئية التي تسمح لنا بالتنبؤ بالبناء الالكتروني الصحيح الذي يمكن ان يتخذه الجزيء. وفي وقت لاحق، حين تنمو نظرية الترابط، يصبح الاساس لكل من هذه القواعد واضحاً ويتم تنقيح بعض أوجه التبسيط التي اشتملت عليها.

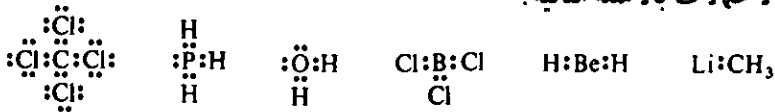
١. لحدوث الترابط التساهمي، يجب أن يكون الترابط الأيوني غير موات. ويعني ذلك أن طاقة الكترون ذرة A يجب أن تكون قريبة من طاقة الكترون ذرة B كشرط لاتحاد الذرتين وتكون رابطة ذات الكترونات $\uparrow\downarrow$. ولكن إذا كان مستوى الطاقة للذرة B أقل بكثير من مستوى الطاقة للذرة A، فإن الالكترون سوف ينتقل من A الى B، وبذلك نحصل على رابطة أيونية، A^+B^- .

٢. يجب أن تتداخل أفلاك الذرات المترابطة، أي أنها، تنقسم المنطقة نفسها من الفضاء كشرط لحدوث الترابط. وفي الحقيقة فإننا سوف نجد أن مبدأ التداخل يتضمن تحديداً أكثر التائل وأن طبيعة التائل في الافلاك عامل مهم.

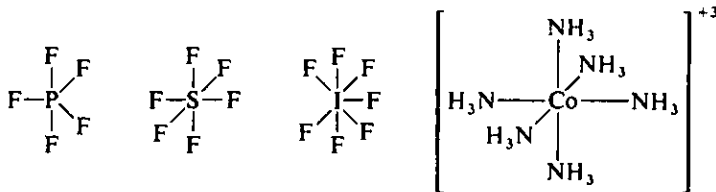
٣. تزوج الالكترونات (تكون متعاكسة الغزل)، عادةً، لدى تكوينها للرابطة. وهذه نتيجة طبيعية لمبدأ باولي للاستثناء، الذي ينص على أن الالكترونين يجب أن يكونا متعاكسي الغزل، لكي يحتلا المنطقة نفسها من الفضاء، وبين أنوية الذرات، وأن يتجاذبا مع كليهما. كما ان تعريف الرابطة على أنها عبارة عن الكترونين مشتركين هو تعريف محدد للغاية، وسوف نرى أن ما درجنا عليه من التركيز على وجود زوج من الالكترونات، متعاكسي الغزل، لكل رابطة، غير

ضروري وقد يكون مضللاً.

٤ - في معظم الجزيئات سوف نجد أن هناك عدداً أعلى ويساوي ثمانية إلكترونات في غلاف التكافؤ (بناء لويس الثاني). وهذه ضرورة مطلقة لذرات العناصر من الليثيوم وحتى الفلور، لأنها تحتوي على أربعة أفلاك (فلك s وثلاثة أفلاك p) في غلاف التكافؤ. وينطبق ذلك أيضاً على ذرات العناصر الأخرى، التي تستخدم أفلاك s و p فقط. وفي مثل هذه الظروف يكون مجموع أزواج الإلكترونات المشتركة (الروابط) وغير المشتركة مساوياً لعدد الأفلاك الأربعة، وهذا هو الحد الأقصى، ولكن في حالة العناصر المحتوية على أقل من أربعة إلكترونات في غلاف التكافؤ، فلا يكتمل الثنائي فيها عادة. ويمكن شرح هذه الاحتمالات بالأمثلة التالية:



٥ - في حالة العناصر التي يمكنها استخدام أفلاك d قد يمتد غلافها التكافؤ ليشتمل على أكثر من ثمانية إلكترونات. وحيث أن أفلاك d تظهر لأول مرة في مستوى الطاقة الثالث، فإن جميع هذه العناصر تقع في الدورة الثالثة أو ما بعدها، وفي مركبات اللافلزات ذات التكافؤ العالي، وفي المركبات المعقدة للفلزات الانتقالية. وفي حالة اللافلزات، يكون عدد الإلكترونات في غلاف التكافؤ هو العامل المحدد، في العادة، وهكذا يكون الحد الأعلى للتكافؤ التساهمي: ٥ و ٦ و ٧ و ٨ في المجموعات VA و VIA و VIIA و VIIIA. أما العوامل المحددة لعدد التناسق في المركبات المعقدة فهي مختلفة ومتنوعة ولذلك سوف نؤجل مناقشتها. ومن أمثلة المركبات أو الأيونات المحتوية على أكثر من ثمانية إلكترونات في غلاف التكافؤ ما يلي:



٦ . يكون التنافر بين الإلكترونات أقل ما يمكن: فالإلكترونات الرابطة « وغير الرابطة » تعدل أوضاعها بشكل تتجنب فيه التنافر بقدر الامكان. وسوف نناقش

ذلك فيما بعد .

٧ . لقد افترض ضمناً في جميع هذه القواعد. أن الجزيء سوف يسعى الى أقل مستوى من الطاقة. ويعني ذلك من الناحية العامة أن المركب سوف يسعى لانشاء أكبر عدد من الروابط، بحيث يكون توزيع الذرات فيه بشكل يقلل من طاقة التنافر.

Valence Bond Theory

نظرية الترابط التكافؤي

جاءت نظرية الترابط التكافؤي نتيجة مباشرة لآراء لويس وآخرين حول ازدواج الالكترونات. ففي عام ١٩٢٧، قدم هيتلر (Hettler) ولندن (London) معالجة ميكانيكية كمية لجزيء الهيدروجين. وعرف هذا الاتجاه بطريقة الترابط التكافؤية وتم تطويرها بشكل رئيسي من قبل بعض العلماء، مثل باولنج وسليتر والمناقشة التالية مستمدة من أعمال باولنج^(١) وكولسن (Coulson)^(٢).

لنفترض أن لدينا ذرتي هيدروجين معزولتين. في هذه الحالة، يمكن وصف هاتين الذرتينين بالدالتين الموجبتين Ψ_A و Ψ_B ، وتكون لكل من هاتين الدالتين صفات كالمذكورة سابقاً لفلك $1s$. فإذا كانت الذرتان معزولتين تماماً وغير متداخلتين، فإن الدالة الموجية للنظام المكون من الذرتين هي :

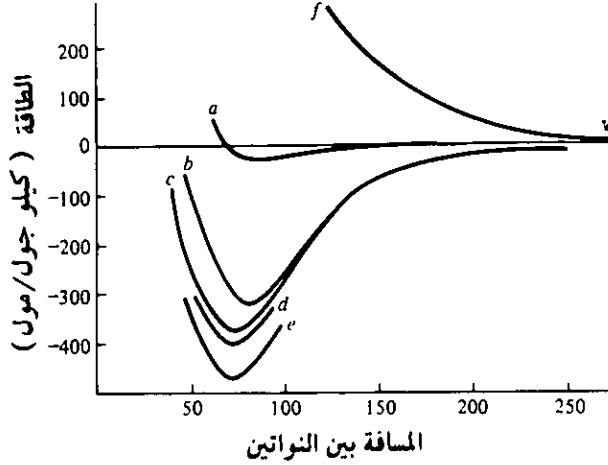
$$\Psi = \Psi_{A(1)} \Psi_{B(2)} \quad (١ - ٤)$$

حيث تشير A و B الى الذرتين، بينما تشير الاعداد ١ و ٢ الى الالكترون رقم ١ والالكترون رقم ٢. ولكن من المعروف انه اذا تم التقارب بين الذرتين ليتكون جزيء فإنها ستؤثران على بعضهما بعضاً، وسوف تتغير الدوال الموجية المنفصلة Ψ_A و Ψ_B ، ولكن يمكننا افتراض أن المعادلة (١ - ٤) بداية مناسبة لدالة تجريبية لجزيء الهيدروجين، وسوف يتم تحسينها فيما بعد. وعندما نحاول حساب الطاقة كدالة للمسافة، نجد أن منحني الطاقة الممثل للمعادلة (١ - ٤) يحتوي فعلاً على نهاية صغرى (منحني a في الشكل (١ - ٤)) تقدر بحوالي ٢٤ ك ج/م عندما تكون المسافة ٩٠ بيكومتر تقريباً. أما المسافة الحقيقية المقاسة عملياً فهي ٧٤ بيكومتر، وهذه القيمة لا تختلف كثيراً عن

(١) L. Pauling, "The Nature of the Chemical Bond," 3rd ed., Cornell University Press, Ithaca, N.Y., 1960.

(٢) C. A. Coulson, "Valence," 2nd ed., Oxford University Press, London, 1961.

القيمة التي حصلنا عليها بالتقريب الاولي، ولكن القيمة التجريبية لطاقة الرابطة في H_2 هي ٤٥٨ ك/ج/م وهذه أكبر بحوالي ٢٠ مرة من القيمة الناتجة عن استخدام هذه الطريقة التقريبية.



الكتاب، وبين منحنى (f) التنافر الناتج عن الالكترونين المتشابهين في الغزل:

[Modified from F. A. Cotton and G. Wilkinson, "Advanced Inorganic Chemistry," 2nd ed., Wiley, New York, 1966. Reproduced with permission.]

الشكل (١-٤) منحنيات الطاقة النظرية (a ← d، f) لجزيء الهيدروجين، H_2 ومقارنتها مع القيم العملية (e). نلاحظ ايضا أن المنحنيات (d ← a) تبين التحسينات المتتالية في الدالة الموجية انسجاماً مع المناقشات المذكورة في

واذا دققنا في المعادلة (٤ - ١)، نجد أننا باستخدامنا لها لوصف جزيء الهيدروجين قد قيدنا أنفسنا بكثير من القيود - فأولاً، لا يحق لنا ترقيم الالكترونات لانه لا يمكن تميز الالكترونات عن بعضها بعضاً. وحتى لو كان بإمكاننا ترقيمها، فليس هناك ضمان بأن يكون الالكترون (١) دائماً على الذرة A، والالكترون (٢) على الذرة B، لذلك يجب أن نغير المعادلة (٤ - ١) بطريقة تسمح بإزالة هذه التحديدات السطحية. ويمكن انجاز ذلك بإضافة حد ثان يأخذ بالاعتبار تبادل أماكن الالكترونات:

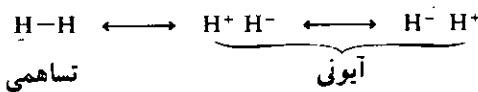
$$\Psi = \Psi_{A(1)} \Psi_{B(2)} + \Psi_{A(2)} \Psi_{B(1)} \quad (٤ - ٢)$$

وقد أقترح هذا التحسين من قبل هيتلر ولندن. ولدى حل المعادلة (٤ - ٢) لحساب

الطاقة نحصل على المنحنى b في الشكل (٤ - ١)، وهنا نلاحظ تحسناً كبيراً في قيمة الطاقة المحسوبة (٣٠٣ ك ج/م)، وتحسناً قليلاً في المسافة أيضاً. وبما أن التحسن نتج عن تبادل الإلكترونات لمراكزها، فإنه يشار عادةً إلى الزيادة في طاقة الترابط بوصف «طاقة التبادل» (*Exchange energy*). ولكن يجب أن لا نأخذ الأمور بحرفيتها ونعزو هذه الكمية الكبيرة من طاقة الترابط إلى تبادل الإلكترونات، لأن غياب التبادل في المعادلة (٤ - ١) كان فقط نتيجة للتقريب الذي استخدم في الدالة الموجية الجزيئية. وإذا أردنا تصويراً فيزيائياً لتحليل طاقة التبادل، فمن الأفضل أن نعزو النقصان في طاقة الجزيء إلى حقيقة أن الإلكترونات تتحرك الآن في حجم أكبر. ولنتذكر أن طاقة الجسم في صندوق تناسب عكسياً مع حجم الصندوق، أي أن طاقة الجسم تتناقص مع الزيادة في حجم الصندوق. وفي حالة الجزيء، فإن وجود نواتين على مسافة قصيرة، تشبه الزيادة في حجم الصندوق الذي تنحصر فيه الإلكترونات.

هذا، ويمكن زيادة التحسين إذا اعتبرنا حجب الإلكترونات لبعضها بعضاً (ص ٥٤) وتذكرنا أن العدد الذري المؤثر Z^* أقل نوعاً ما من Z . وهكذا، إذا ضبطنا الدالتين الموجبتين ψ_B و ψ_A لندخل فيها تأثير حجب الإلكترون الثاني، فإننا نحصل على منحنى الطاقة c والذي يمثل تحسناً آخر.

وأخيراً، يجب أن نصحح الدالة الموجية الجزيئية للتغلب على تحديد زائد فرضناه عليها. فمع أننا سمحنا للإلكترونات بتبادل أماكنها في المعادلة (٤ - ٢)، إلا أننا اشترطنا حدوث التبادل في اللحظة نفسها، أي أن هناك دائماً إلكترون واحد مرتبط مع نواة معينة في وقت معين. ولكن، من الواضح أن ذلك تحديد غير ضروري. فمع أنه يفترض أن الإلكترونات تميل لأن تتجنب بعضها بعضاً نتيجة للتنافر المتبادل، مما يرجح أن يكون لكل ذرة إلكترون، إلا أنه لا يمكننا التخلي عن الحد القول بأنها تتبع دائماً هذا الترتيب. ومن المعتاد تسمية الترتيب المبين في المعادلة (٤ - ٢) بـ «البناء التساهمي» ويتم بعد ذلك حساب تأثير البناء الأيوني على الدالة الموجية الكلية:



وهكذا يمكننا كتابة الدالة الموجية على الشكل التالي:

$$\Psi = \Psi_{A(1)}\Psi_{B(2)} + \Psi_{A(2)}\Psi_{B(1)} + \lambda\Psi_{A(1)}\Psi_{A(2)} + \lambda\Psi_{B(1)}\Psi_{B(2)} \quad (٤ - ٣)$$

حيث يمثل الحدان الاول والثاني البناء التساهمي بينما يمثل الحدان الآخران البناء الأيوني الذي يكون فيه الالكترونات على الذرة A أو B، وحيث ان الالكترونات تتناثر مع بعضها بعضاً، فهناك احتمال صغير لوجود كلا الالكترونين على الذرة نفسها بدلاً من وجودهما على ذرتين مختلفتين، وبذلك تكون مساهمة الحدين الاخيرين قليلة نوعاً ما ($\lambda > 1$).

ويمكن كتابة المعادلة (٤-٣) بالشكل المختصر التالي:

$$\Psi = \Psi_{cov} + \lambda' \Psi_{H^+H^-} + \lambda'' \Psi_{H-H^+} \quad (٤-٤)$$

ولدى بحث عوامل الطاقة للدالة الموجية في المعادلة (٤-٣) نحصل على تحسين جديد في قيمة الطاقة والمسافة (المنحنى d في الشكل ٤-١). ونواجه هنا أول مثال لظاهرة «الطنين» التي سوف نناقشها بشكل موسع فيما بعد. ولكن، يجب الإشارة الى أن لجزيء الهيدروجين بناءً واحداً والى انه يوصف بدالة موجية واحدة، Ψ . ولكن، قد يكون من الضروري نتيجة للتقريبات المستخدمة، كتابة Ψ كمجموع دالتين موجيتين أو أكثر، حيث تصف كل منها جزيء الهيدروجين بصورة جزئية.

وبين الجدول (٤-١) قيماً للطاقة ومسافة الاتزان في المراحل المختلفة للتقريبات المستخدمة، هذا وبين الجدول أيضاً القيم المقاسة عملياً.

الجدول (٤-١) قيم الطاقة ومسافات الاتزان للدالات الموجية للترابط التكافؤي.

نوع الدالة الموجية	الطاقة ك ج/م	المسافة (بيكومتر)
غير مصححة	٢٤	٩٠
هينرلر لندون	٣,٣	٨٦,٩
اضافة الحجب	٣٦٥	٧٤,٣
اضافة مساهمة الصفة الأيونية	٣,١٨	٧٤,٩
القيمة المقاسة عملياً	٣٥٨,٠	٧٤,١

C. A. Coulson, "Valence," 2nd ed., Oxford University Press, London, 1961, p. 125. Used with permission.

أخذت من

ويمكننا الآن ادخال «تصحیحات» اضافية في دالتنا الموجية لجعلها اكثر قربا في

وصفها للوضع الحقيقي لجزيء الهيدروجين^(٣). ولكن، المعالجة الحالية المبسطة تحتوي على المساهمات الثلاثة المهمة للترابط وهي: توزيع الإلكترونات على نواتين أو أكثر، والحجب المتبادل، والصفة الأيونية الجزيئية.

وازاء تصحيحات الحجب ومساهمة الصفة الأيونية فقد يتسائل القاريء ان كان من غير الممكن « التهادي في التصحيح » لعامل فيزيائي معين. وتكمن الاجابة على هذا السؤال في « مبدأ الانحراف » الذي ينص على ان .من المستحيل ان تعطي اية دالة موجية تجريبية قيمة للطاقة أقل (أي أنها تعطي قيمة أكبر لطاقة الترابط) من قيمة الطاقة الحقيقية للنظام. وجميع التصحيحات التي مارسناها تسمح لنا بالاقتراب من الدالة الموجية الحقيقية للجزيء، ولكن لا يمكن قطعاً ان تتعدها. فكلما قمنا بتصحيح معين (مثلاً تصحيح الحجب... الخ) نقوم بضبط المتغيرات في الدالة التجريبية للحصول على قيمة أفضل للطاقة. وفي الحقيقة، ليس من الضروري أن تجرى التصحيحات على الانتقال أو الحجب أو الصفة الأيونية، فقد يدخل من المتغيرات ما هو ضروري لتحسين الدالة الموجية الى اية درجة مطلوبة من الدقة. ويجب ان يذكرنا هذا بالصيغة المصطنعة لبعض المصطلحات مثل « طاقة التبادل ».

ونلاحظ في كل ما سبق وجود افتراض ضمني على ان يكون الالكترونات المكونان للرابطة متعاكسي الغزل. ولا يحدث الترابط اذا كان الالكترونات متشابهي الغزل، ويحدث بدل ذلك تنافر (منحنى s). وهذا نتيجة طبيعية لمبدأ باولي للاستثناء. وبسبب ضرورة ازدواج الالكترونات في الرابطة، يشار غالباً الى نظرية الترابط التكافؤى بنظرية زوج الالكترونات، والتي تمثل امتداداً ميكانيكياً كمياً ومعقولاً لنظرية لويس.

نظرية الافلاك الجزيئية MOLECULAR ORBITAL THEORY

هناك منطلق آخر لتفسير الترابط في الجزيئات يعرف بنظرية الافلاك الجزيئية. وينص هذا الافتراض على انه اذا وضعت نواتان على مسافة الاتزان وبدأنا بإضافة

(٣) يمكن الحصول على القيمة العملية بدقة باستخدام دالة ذات ١٠٠ حد^(١). وتصل الدقة في هذه الحالة حوالي

٠.٠١ ك جـ/م. انظر: C. A. Coulson, "Valence," 2nd ed., Oxford University Press, London, 1961, pp. 124-125.

ولمناقشات أكثر دقة انظر: F. L. Pilar, "Elementary Quantum Chemistry," McGraw-Hill, New York, 1968, pp. 234-249.

(٤) W. Kolos and L. Wolniewicz, *J. Chem. Phys.*, **49**, 404 (1968). See G. Herzberg, *J. Mol. Spectr.*, **33**, 147 (1970), for the experimental value.

الالكترونات، فإنها سوف تدخل في الافلاك الجزيئية التي تشبه الى حد كبير الافلاك الذرية التي نوقشت في الفصل (٢). وفي حالة الذرات لاحظنا وجود افلاك d, p, s, f ... تحدد كلاً منها مجموعة مختلفة من الاعداد الكمية. أما في حالة الجزيئات فتوجد افلاك σ, π, δ ، التي تحدد أيضاً من قبل أعداد كمية. ويجب أن نتوقع أيضاً خضوع الافلاك الجزيئية لمبدأ باولي للاستثناء ومبدأ هوند للتعدد الاعظم، تماماً كما هو حال الافلاك الذرية. وإذا حاولنا حل معادلة شرودنجر للحصول على الافلاك الجزيئية المختلفة، فإننا نواجه المشكلة نفسها التي واجهتنا سابقاً في حالة الذرات الاثقل من الهيدروجين حيث لم يكن باستطاعتنا حل معادلة شرودنجر بشكل تام. وهكذا يتحتم علينا ادخال بعض التقريبات على صورة الدالة الموجية للافلاك الجزيئية.

ومن بين الطرق المتعددة المستخدمة في تقرب الافلاك الجزيئية الصحيحة، سوف نناقش طريقة واحدة فقط. وهذه الطريقة تسمى بالاتحاد الخطي للافلاك الذرية. ويفترض في هذه الطريقة ان بالامكان تقرب الافلاك الجزيئية الصحيحة عن طريق ضم الافلاك الذرية للذرات التي تتحد لتكون الجزيء. وما يبرر استخدام هذه الطريقة انه يلاحظ بشكل عام ان الالكترونات تقضي معظم الوقت قريبة من احدى النواتين أو الاخرى، وانها تكون خاضعة لسيطرتها. وإذا كان الأمر كذلك، فيجب أن يكون الفلك الجزيئي قريباً جداً من الفلك الذري لتلك الذرة. ولذلك، نضم الفلكين الذريين Ψ_A و Ψ_B للحصول على فلكين جزيئيين^(٥):

$$\Psi_b = \Psi_A + \Psi_B \quad (٥ - ٤)$$

$$\Psi_a = \Psi_A - \Psi_B \quad (٦ - ٤)$$

والافلاك الجزيئية ذات الالكترون الواحد الميمنة أعلاه تتألف من فلك جزيئي رابط (bonding)^(٦) (Ψ_b) وفلك جزيئي «لا رابط» (antibonding) (Ψ_a)^(٦). فإذا سمحنا لالكترون منفرد باحتلال الفلك الجزيئي الرابط (كما هو الحال مثلاً في H_2^+)، تكون الدالة الموجية التقريبية للجزيء:

$$\Psi = \Psi_{b(1)} = \Psi_{A(1)} + \Psi_{B(1)} \quad (٧ - ٤)$$

ولكن في حالة نظام ذي الكترونين، مثل H_2 ، فإن الدالة الموجية الكلية تساوي

(٥) لا يمثل الاتحاد $\Psi_B - \Psi_A$ فلكاً جزيئياً ثالثاً، وإنما هو صيغة أخرى لـ Ψ_a .

(٦) لا حظ عدم وجود علاقة بين الرموز a, b و A, B فمثلاً، يعني الرمز a, b لا رابطة ورابطة، في حين أن A, B تستعمل فقط لتمييز الأفلاك الذرية على الذرات المكونة للجزيء.

حاصل ضرب الدالتين الموجيتين لكلا الالكترونين.

$$\Psi = \Psi_{b(1)} \Psi_{b(2)} = [\Psi_{A(1)} + \Psi_{B(1)}][\Psi_{A(2)} + \Psi_{B(2)}] \quad (٨ - ٤)$$

$$\Psi = \Psi_{A(1)} \Psi_{A(2)} + \Psi_{B(1)} \Psi_{B(2)} + \Psi_{A(1)} \Psi_{B(2)} + \Psi_{A(2)} \Psi_{B(1)} \quad (٩ - ٤)$$

وهكذا نلاحظ ان نتائج استخدام نظرية الافلاك الجزيئية تشبه تلك النتائج التي حصلنا عليها من نظرية الترابط التكافؤي. والمعادلة (٩ - ٤) هي نفسها (عندما يعاد ترتيبها) المعادلة (٤ - ٣) ما عدا ان تأثير الحدود الأيونية $(\Psi_{A(1)} \Psi_{A(2)})$ و $(\Psi_{B(1)} \Psi_{B(2)})$ مشابه لتأثير حدود الترابط التساهمي $(\Psi_{A(1)} \Psi_{B(2)})$ و $(\Psi_{A(2)} \Psi_{B(1)})$ وهذا ليس مستغرباً لأننا لم نأخذ في الاعتبار تأثير التنافر بين الالكترونات عند اشتقاق المعادلة (٤ - ٨). وهذه النتيجة ذات صفة عامة: الافلاك الجزيئية الناتجة عن طريق الاتحاد الخطي للافلاك الذرية تتألف في تأثير الصفة الأيونية للجزيئات. وتصبح المشكلة الرئيسية هنا هي كيفية ضبط هذه الطريقة السهلة لجعل النتائج أكثر واقعية، ويمكن التغلب على ذلك اذا اخذنا في الاعتبار ما بين الالكترونات من علاقات (*Electron Correlation*). وكما هو الحال في نظرية الترابط التكافؤي، فإنه من الممكن الحصول على القيمة المثلى للدالة الموجية بإضافة حدود تصحيحية. ويبين الجدول (٤ - ٢) بعض النتائج النموذجية لذرة الهيدروجين.

الجدول (٤ - ٢) الطاقة ومسافات الاتزان للدالات الموجية للافلاك الجزيئية.

نوع الدالة الموجية	الطاقة ك حـ/م	المسافة (بيكومتر)
غير مصححة	٢٦٠	٨٥
ادخال تأثير الحجب	٣٣٧	٧٣
ادخال تأثير التنافر الالكتروني	٣٩٧	٧١
القيم المقاسة عملياً	٤٥٨,٠	٧٤,١

C. A. Coulson, "Valence," 2nd ed., Oxford University Press, London, 1961, p. 125. Used with permission.

أخذت من:

يختلف الفلكان Ψ_b و Ψ_a عن بعضها البعض في النقاط التالية: في حالة الفلك الجزيئي الرابط، تدعم الدوال الموجية بعضها بعضاً في المنطقة الواقعة بين الأتوية (الشكل ٤ - ٢ أ، ب)، ولكن في حالة الفلك الجزيئي اللارابط فإنها تلغي بعضها

بعضاً حيث تتكون عقدة بين الأنوية (الشكل (٤ - ٢ جـ) . وبما أننا نهم عادة بمعرفة التوزيع الالكتروني في جزيء الهيدروجين فسوف نهم بمربع الدوال الموجية :

$$\Psi_b^2 = \Psi_A^2 + 2\Psi_A \Psi_B + \Psi_B^2 \quad (٤ - ١٠)$$

$$\Psi_a^2 = \Psi_A^2 - 2\Psi_A \Psi_B + \Psi_B^2 \quad (٤ - ١١)$$

ويمكن الفرق بين دالتي الاحتمال في الحدود المختلطة $2\Psi_A \Psi_B$. ويعرف التكامل $\int \Psi_A \Psi_B d\tau$ بتكامل التداخل (*Overlap Integral*) ، S ، وهو مهم لنظرية الترابط . فمثلاً ، في حالة الفلك الرابط ، يكون التداخل موجباً ، وعليه نلاحظ زيادة في الكثافة الالكترونية بين الأنوية ، ولكن في حالة الفلك اللارابط فإن الكثافة الالكترونية بين الأنوية تنقص (انظر الشكل (٤ - ٢ جـ ، هـ) . وفي الحالة الاولى تكون النواتين محجوبتين احدهما عن الاخرى ، وبذلك يتحسن جذب كل منهما للالكترونات . ويؤدي ذلك الى تقليل طاقة الجزيء ، اي الى وضع ترابط . أما في الحالة الثانية ، فتتكشف النواتان جزئياً ، وتنقص الكثافة الالكترونية بينهما مما يحد من جذب كل منهما للالكترونات . ويؤدي ذلك الى حالة تنافر أو وضع لا رابط ويبين الشكل (٤ - ٣) خارطة للكثافة الالكترونية لأيون جزيء الهيدروجين ، H_2^+ . كما يبين الفروق في الكثافة الالكترونية بين حالتي الربط واللاربط^(٧) .

وقد أجلنا حتى هذه اللحظة مناقشة ما يعرف بتسوية (normalization) الافلاك الجزيئية وحيث أن $\int \Psi^2 d\tau = 1$ تمثل احتمال وجود الالكترون في مكان ما في الفضاء ، فإن المعادلة (٤ - ١٠) تصبح كالتالي :

$$\int N_b^2 \Psi_b^2 d\tau = N_b^2 \left[\int \Psi_A^2 d\tau + \int \Psi_B^2 d\tau + 2 \int \Psi_A \Psi_B d\tau \right] = 1 \quad (٤ - ١٢)$$

حيث N_b هو ثابت التسوية (*Normalizing constant*) . وإذا اعتبرنا تكامل التداخل ، S ، مساوياً لـ $\int \Psi_A \Psi_B d\tau$ فإننا نحصل على ما يلي :

$$\int \Psi_b^2 d\tau = \left[\int \Psi_A^2 d\tau + \int \Psi_B^2 d\tau + 2S \right] \quad (٤ - ١٣)$$

وبما أن الدالات الموجية الذرية هي دالات سوية ، بمعنى أن $\int \Psi_A^2 d\tau = 1$ و

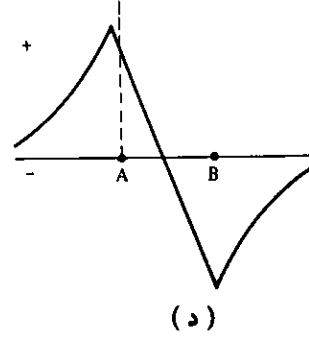
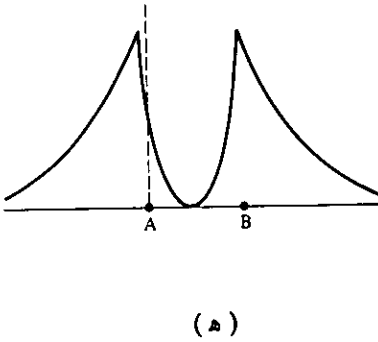
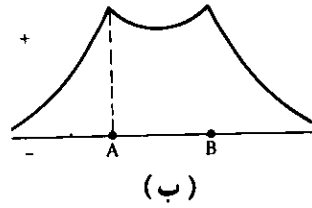
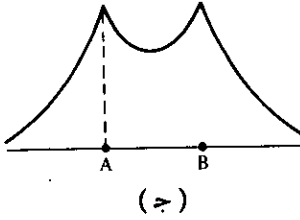
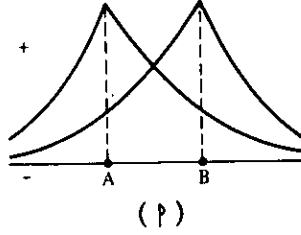
$$\int \Psi_B^2 d\tau = 1 \quad \text{فإن :}$$

$$N_b^2 = \frac{1}{2 + 2S} \quad (٤ - ١٤)$$

(٧) ان الحصول على خارطة الكثافة الالكترونية لـ H_2^+ اسهل من لـ H_2 ، بسبب عدم ضرورة الحاجة الى ادخال تصحيحات للافعال المتبادلة بين الالكترونات . هذا ومن الجدير بالملاحظة ان الفروق ليست كبيرة .

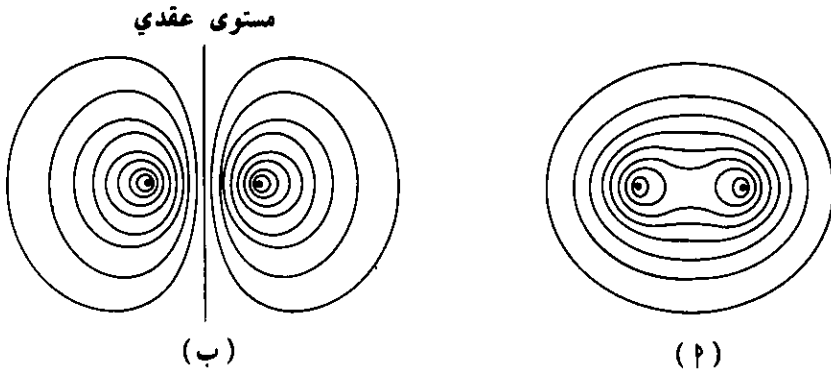
$$N_b = \sqrt{\frac{1}{2 + 2S}} \quad (١٥ - ٤)$$

$$N_a = \sqrt{\frac{1}{2 - 2S}} \quad (١٦ - ٤)$$



الشكل (٤ - ٢) (أ) الدالتان Ψ_a و Ψ_b لكل ذرة هيدروجين منفردة (راجع الشكل ٤ - ٢). (ب) $\Psi_b = \Psi_a + \Psi_b$ (ج) دالة الاحتمال لفلك الترابط، Ψ_b^2 (د) $\Psi_a = \Psi_a - \Psi_b$ (هـ) دالة الاحتمال للفلك اللارابط Ψ_a^2 لاحظ ان فلك الترابط يزيد من الكثافة الالكترونية بين النواتين (ج) ولكن الفلك اللارابط ينقص من الكثافة الالكترونية بين النواتين (هـ).

أخذ من: H. H. Jaffé, in "Comprehensive Bio-chemistry," M. Florkin and E. H. Stotz, Eds., Elsevier, Amsterdam, 1961. Reproduced with permission.



الشكل (٤ - ٣) المنحنىات المقفلة للكثافة الالكترونية لأيون H_2^+ :
الافلاك الرابطة (أ) والافلاك اللارابطة (ب).

من: [D. R. Bates *et al.*, *Phil. Trans. Roy. Soc.*, 246, 215 (1953).
Reproduced with permission.]

وفي معظم الحسابات البسيطة، تكون قيمة تكامل التداخل، S ، صغيرة عددياً ويمكن إهمالها دون أحداث خطأ كبير. وهذا يسهل العمليات الجبرية بشكل كبير، كما أنه ذو دقة تكفي لمعظم الاستعمالات. وبعد الإهمال الكلي لتكامل التفاضل تصبح الدالات الموجية الجزيئية كالتالي:

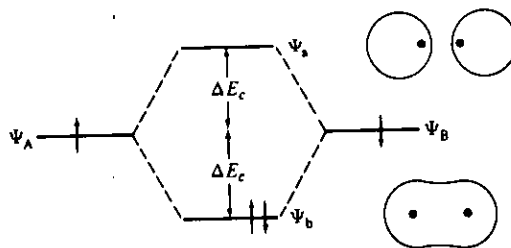
$$\Psi_b = \frac{1}{\sqrt{2}} (\Psi_A + \Psi_B) \quad (٤ - ١٧)$$

$$\Psi_a = \frac{1}{\sqrt{2}} (\Psi_A - \Psi_B) \quad (٤ - ١٨)$$

قد تقودنا فكرة الإهمال الكلي للتداخل الى نوع من الارتباك إلا أن هذا الإهمال تبسيط معتاد، وغالباً ما يوجد في حسابات الأفلاك الجزيئية. ورغم ذلك سوف نجد تركيزاً كبيراً على التداخل في البند القادم، وستتوصل الى أن قوة الرابطة تتناسب طردياً تقريباً مع التداخل، وعندما يكون التداخل صفراً أو سالباً فلا تنشأ رابطة. ويمكن تفسير هذا التناقض الظاهر كالتالي: تتناسب طاقة الرابطة، ΔE ، طردياً مع تداخل الأفلاك الذرية وفي محاولتنا لتفسير الروابط التساهمية بشكل وصفي نحتاج لتوجيه اهتمام كبير الى تماثل الأفلاك ومدى تداخلها في الروابط التساهمية. وببساطة، فإن «إهمال التداخل» يعني فقط إهمال القيمة العددية لتكامل التداخل، S ، في محاولتنا الحصول على دوال سوية. ولو تم ادخال التداخل في هذه الحسابات، فإن قيم معامل التسوية سوف تكون $N_a = 1.11$ و $N_b = 0.56$ بدلاً من $N_a = N_b = 1$.

٧١. ويكون التداخل في الجزيئات الأخرى أقل مما في جزيء الهيدروجين وعليه يقل التأثير.

وبين الشكل (٤ - ٤) الطاقة النسبية (مع افتراض إهمال التداخل) للفلكين الجزيئيين. ويكسب الفلك الرابط ثباتاً مقداره ΔE_c مقارنة بطاقة الذرات المعزولة. أما الفلك اللارابط فإنه يخسر ثباتاً بقيمة مكافئة^(٨). ويطلق على القيمة ΔE_c اسم طاقة التبادل (Exchang Energy) وهي تناظر طاقة التبادل التي لاحظناها سابقاً في نظرية رابطة التكافؤ. وهنا يجب الحذر أيضاً في تفسيرها حرفياً على أنها ناتجة عن التبادل أو الطنين.



الشكل (٤ - ٤) مستويات الطاقة لجزيء الهيدروجين مع إهمال التداخل وتمثل قيمة ΔE_c الفرق في الطاقة بين مستويات الطاقة للذرات المنفصلة وبين الفلك الجزيئي الرابط.

SYMMETRY AND OVERLAP

التماثل والتداخل^(٩)

لاحظنا في المعادلتين (٤ - ١٠) و (٤ - ١١) أن الفرق الوحيد بين التوزيع الإلكتروني في الأفلاك الجزيئية الرابطة واللارابطة من ناحية الأفلاك الذرية من ناحية أخرى يقع في مناطق الفضاء التي تكون فيها قيم Ψ_A و Ψ_B كبيرة بحيث يكون ناتج ضربهما $(S = \int \Psi_A \Psi_B d\tau)$ قيمة محددة وليس صفراً. وبالإضافة إلى ذلك، تكون $S < 0$ في حالة الرابط وتكون $S > 0$ في حالة اللارابط. وتوصف الحالة عندما تكون $S = 0$ صفر بالحالة غير الرابطة وهي الحالة التي لا يكون فيها تداخل بين الأفلاك. وقد نعمم فنقول بأن قوة الرابطة تتناسب طردياً تقريباً مع درجة التداخل

(٨) إذا شمل التداخل في الحسابات، يكون نقصان ثبات الفلك اللارابط أكبر قليلاً من الزيادة في ثبات الفلك الرابط. وهذه ظاهرة هامة جداً، وسوف نواجهها مرة بعد أخرى، ابتداءً بالسبب في عدم وجود He_2 وانتهاءً بالتناثرات الذرية المختلفة.

(٩) أعطيت هنا معلومات بسيطة عن التماثل. لتمكننا من مناقشة التداخل ولكن ينصح القارئ بالرجوع إلى الملحق (ب) لمناقشة أوسع لهذا الموضوع.

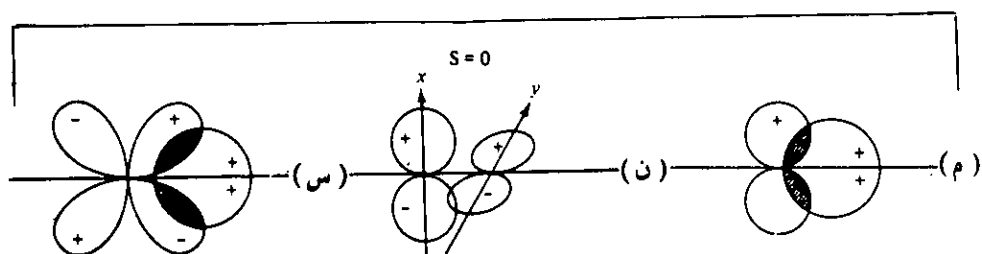
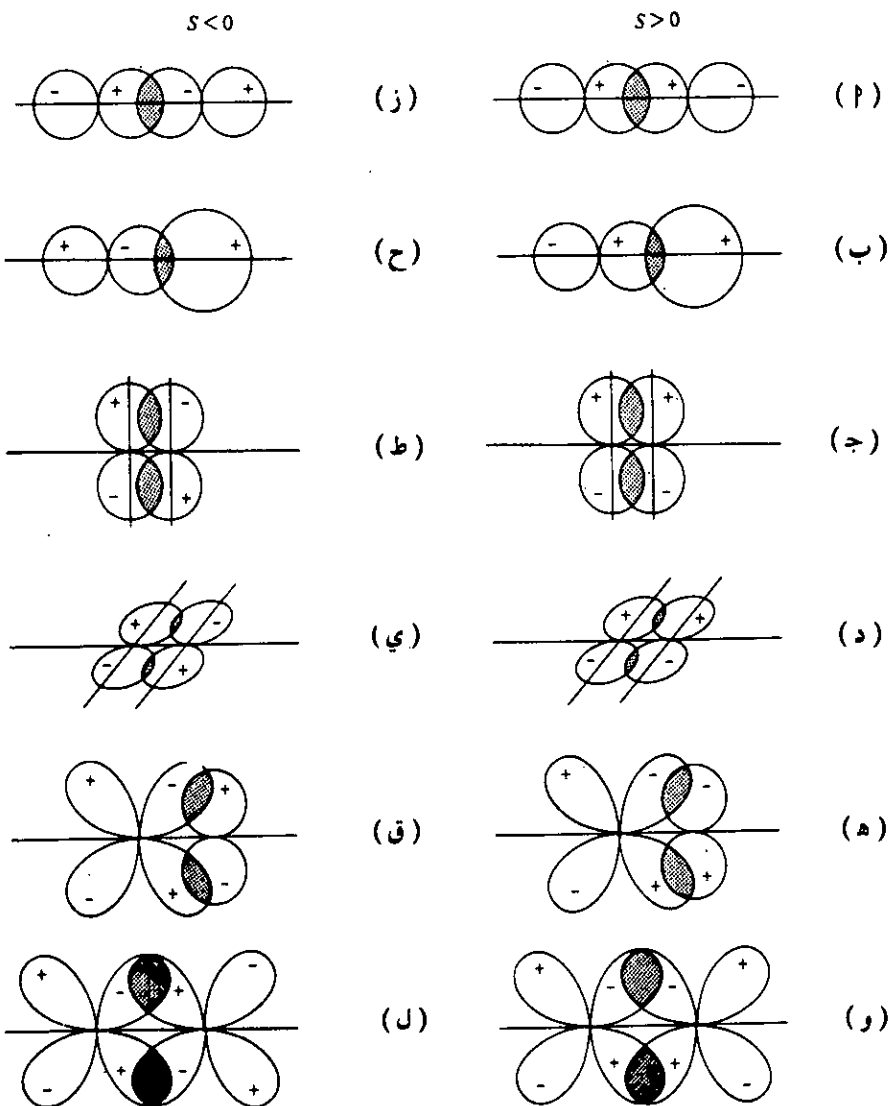
بين الافلاك الذرية. ويعرف هذا بمقياس التداخل لقوة الرابطة، ومؤداة أن الروابط تتكون بالطريقة التي تسمح بأعظم تداخل.

ونلاحظ في حالة أفلاك s أن اشارة الدالة الموجية واحدة في سائر اجزاء الفلك (باستثناء مناطق عقدية صغيرة في حالة $n > 1$) وبذلك لا تبرز أية مشكلة في اختيار اشارة الدوال الموجية للحصول على تداخل موجب. ولكن، في حالة أفلاك p و d ، توجد طرق متعددة لترتيب الأفلاك، بعضها يعطي تداخلاً موجباً، وبعضها يؤدي إلى تداخل سالب، وفي البعض الآخر يكون التداخل صفراً تماماً (الشكل ٤ - ٥). ويحدث الترابط فقط عندما يكون التداخل موجباً.

قد يتبادر للقارئ أنه بالامكان دائماً تقريب الأفلاك من بعضها بعضاً بطريقة يكون فيها التداخل موجباً. فمثلاً، في الشكل (٤ - ٥، ز، ح) نلاحظ أن التداخل سالب، ولكننا نحتاج فقط لأن نقلب احدى الذرات للحصول على تداخل موجب. وهذا صحيح في حالة الجزئيات ثنائية الذرات وحتى في حالة الجزئيات الخطية المتعددة الذرات. ولكن، لا تتاح لنا حرية قلب الذرات في المركبات الحلقية للحصول على التداخل المناسب المطلوب. ويمكن شرح ذلك باستعمال أحد الأمثلة.

هناك مجموعة كبيرة من المركبات، وهي هاليدات ($X = F, Cl, Br$) الفوسفونيتريليك، وهي تحتوي على حلقة الفوسفازين، $(PNX_2)_n$ (انظر الفصل ١٤). ويبين الشكل (٤ - ٦) احد هذه الهاليدات الثلاثية الوحدات، $P_3N_3X_6$. ويمكننا ملاحظة اوجه الشبه بين هذا المركب والبنزين من حيث تعاقب الروابط الفردية والمزدوجة. ويشبه ثلاثي الفسفونيتريليك البنزين في كونه اروماتياً، أي ان الكترونات π منتشرة على جميع النظام المقترن، كما يشبهه ايضاً في طاقة التشييت الناتجة عن الطنين^(١٠). ولكنه يختلف عن البنزين في وجود عقده في الفلك الجزيئي الاقل طاقة مما يؤدي الى الاخلال بأروماتية المركب و انقاص طاقة الطنين. ويبين ذلك الشكل (٤ - ٧) حيث تم فتح حلقة الفوسفونيتريليك ووضعها بشكل خطي بغرض التوضيح. ولنبدأ بذرة النيتروجين الاولى (N_1) ونفترض ترتيباً معين للفصوص الموجبة والسالبة للفلك

(١٠) استخدم هنا عدد من المصطلحات الجديدة، مثل الكترونات باي، والاروماتية، والانتشار.. الخ. فاذا كان القارئ يجهل هذه المصطلحات ولم يتعرض لها في دراسته السابقة (مثلاً في مساقات الكيمياء العضوية)، فقد يكون من الاسهل ملاحظة عدم التوافق في تماثل الافلاك فقط، والرجوع الى هذه المناقشة بعد انتهاء هذا الفصل.



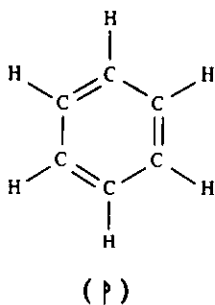
الشكل (٤ - ٥) ترتيب الافلاك الذرية الذي يعطي تداخلا موجياً
(٢ - و)، وتداخلا سالباً (ز - ل)، أو تداخلا مساوياً للصفر (م - س)

p . ترتبط ذرة الفسفور بروابط π باستخدام أفلاك d ولذلك رسم فلك d لذرة الفسفور (P) بالتماثل المطلوب بحيث يكون التداخل بين N_1 و P_1 أكبر من الصفر. ونستمر في هذا الأسلوب مع N_2 و P_2 و N_3 و P_3 وفي كل مرة نطبق تماثل الأفلاك للحصول على تداخل موجب. ولكن، عندما نصل الى التداخل بين P_3 و N_1 (لاغلاق الحلقة) نجد أننا نحتاج لأن يكون فلك N_1 في الوضع الموضح في الجهة اليمنى، ولكننا اعطيناه ترتيباً مسبقاً كما هو موضح في الجهة اليسرى. وهكذا، نلاحظ أنه من المستحيل رسم الأفلاك الستة بطريقة تمنع وجود عقدة في النظام.]

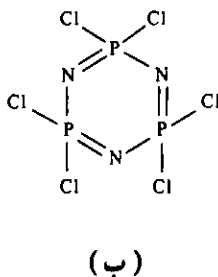
Symmetry of Molecular Orbitals

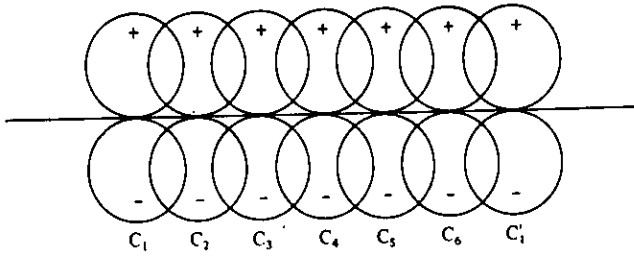
تماثل الأفلاك الجزيئية

يبين الشكل (٤ - ٨) بعض الاحتمالات لاتحاد الأفلاك الذرية. وتسمى الأفلاك ذات التماثل الاسطوانى حول المحور الواصل بين النواتين بأفلاك سيجما σ ، وهي تقابل الأفلاك الذرية s العالية التماثل.

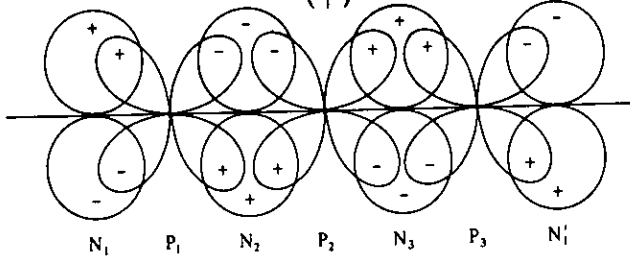


الشكل (٤ - ٦) مقارنة للترابط في الأنظمة الحلقية (٢) البنزين و (ب) ثلاثى كلوريد الفوسفونيتريك.





(أ)



(ب)

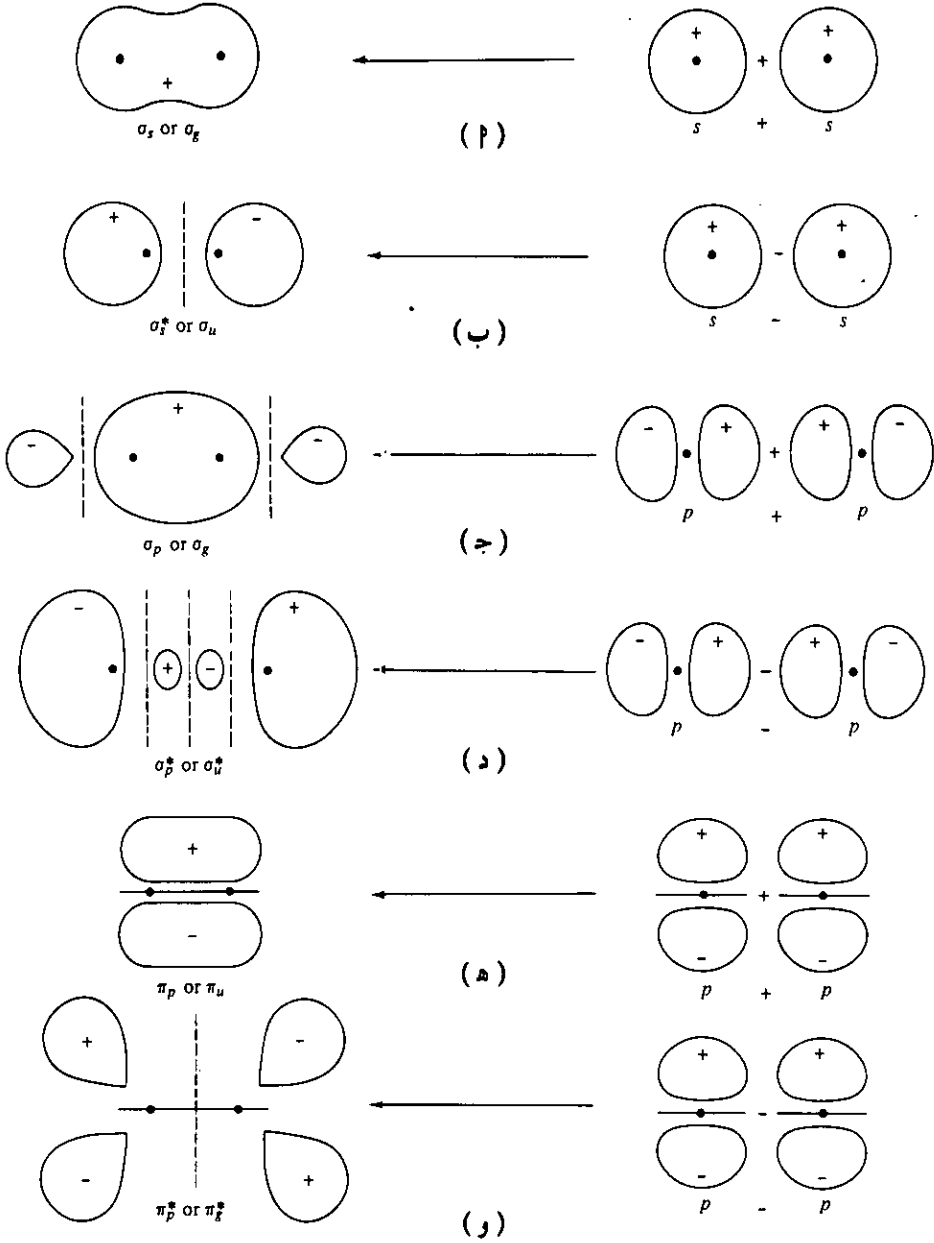
الشكل (٤ - ٧) تداخل
الافلاك في نظام باي $p-p$ في
جزء البنزين (أ)
ورابطة باي $p-d$ في حلقة
الفوسفونيتريك نلاحظ في
الشكل عدم تطابق في تماثل
الافلاك في الحالة الثانية.

ولكن اذا وقع المحور الواصل بين النواتين في السطح العقدي، تنتج رابطة باي π . وفي حالة روابط دلتا نجد أن المحور الواصل بين النواتين يقع في سطحي عقدين متعامدين. ونلاحظ أيضاً أن جميع الافلاك للرابطة تملك سطحاً عقدياً اضافياً، يقع بين النواتين ويكون عمودياً مع المحور الواصل بين النواتين. وازضافة الى وجود أو عدم وجود سطوح عقدية، فإننا سوف نوجه اهتمامنا أيضاً الى التماثل المتعلق بالانقلاب حول مركز الجزيء (ص ٣٧). ومن هذه الناحية تبرز أفلاك π_{p-p} لأنها غير متماثلة (*Ungerade*) في حين أن أفلاك π_{p-p}^* متماثلة (*gerade*).

Molecular Orbitals in Diatomic Molecules

الافلاك الجزيئية في الجزيئات ثنائية الذرات

تعد الجزيئات المحتوية على ذرتين من نفس العنصر ابسط ما نناقش من الجزيئات. ولقد رأينا سابقاً النتائج الخاصة بجزيء الهيدروجين (الشكل ٤ - ٤) ونتائج الاتحاد الخطي لأفلاك s و p (الشكل ٤ - ٥). وسوف نبحث الآن الحالة العامة للافلاك الجزيئية المكونة من ذرتين بهما أفلاك $1s, 2s, 2p, 3s$ الخ.



الشكل (٤ - ٨) تمثيل الافلاك الجزيئية المكونة من الافلاك الذرية مبنيةً أفلاك $(s-p)\sigma$ وأفلاك باي (π, σ) ، والافلاك الرابطة (σ, π) والافلاك اللرابطة (σ^*, π^*) . لاحظ ان الكثافة الالكترونية قد استخدمت هنا لوصف الافلاك، ووضعت ايضاً اشارة ψ .

وحق تكون الافلاك الجزيئية الأكثر ثباتاً^(١١)، أي الاقل طاقةً من الافلاك الذرية المشتركة في تكوينها، يجب أن يتوافر شرطان: أولاً، يجب أن يكون التداخل بين الأفلاك الذرية موجباً، وزيادة على ذلك، ولكي يحدث تداخل مؤثر بين أفلاك الذرات المختلفة، يجب أن تكون طاقة الافلاك متشابهة تقريباً. وسوف نقوم بمناقشة هذا الموضوع بتوسع أكبر فيما بعد، ولكن في الوقت الحاضر، يمكن القول بأن الأفلاك الجزيئية تتكون من الأفلاك المتماثلة على الذرتين (أي اتحاد $1s+1s$ ، $2s+2s$ ، ... الخ) وسوف نلاحظ فيما بعد أن هذا تبسيط مغالى فيه، وأنه يؤدي أحياناً الى بعض التضليل. رغم ذلك فهذه هي ابسط طريقة للاقتراب من الموضوع ويمكننا تحويلها عند الضرورة. وهكذا، فعندما نقوم بعمل اتحاد بين أفلاك الذرات بهذه الطريقة، نحصل على مستويات الطاقة المبينة في الشكل (٤ - ٩). وتكون الاتحادات المناسبة كالتالي^(١٢).

$$\begin{aligned}\sigma_{1s} &= 1s_A + 1s_B \\ \sigma_{1s}^* &= 1s_A - 1s_B \\ \sigma_{2s} &= 2s_A + 2s_B \\ \sigma_{2s}^* &= 2s_A - 2s_B \\ \sigma_{2p} &= 2p_{xA} + 2p_{xB} \\ \sigma_{2p}^* &= 2p_{xA} - 2p_{xB} \\ \pi_{2py} &= 2p_{yA} + 2p_{yB} \\ \pi_{2pz} &= 2p_{zA} + 2p_{zB} \\ \pi_{2py}^* &= 2p_{yA} - 2p_{yB} \\ \pi_{2pz}^* &= 2p_{zA} - 2p_{zB}\end{aligned}$$

والأفلاك σ_{1s} و σ_{1s}^* تقابل افلاك الهيدروجين الجزيئية التي ذكرت سابقاً. وتكون أفلاك $2s$ الذرية مجموعة مشابهة من افلاك σ و σ^* . ويمكن لأفلاك p أن تكون رابطة سيجما عندما يكون تداخل افلاك p_z مباشراً (رأساً لرأس) وتكون أيضاً رابطتي باي نتيجة للتداخل الجانبي لأفلاك p_x و p_y . وبما أن التداخل يكون أكبر في حالة روابط سيجما فإننا نتوقع أن تكون طاقة التبادل أكبر أيضاً، وذلك فإن روابط سيجما

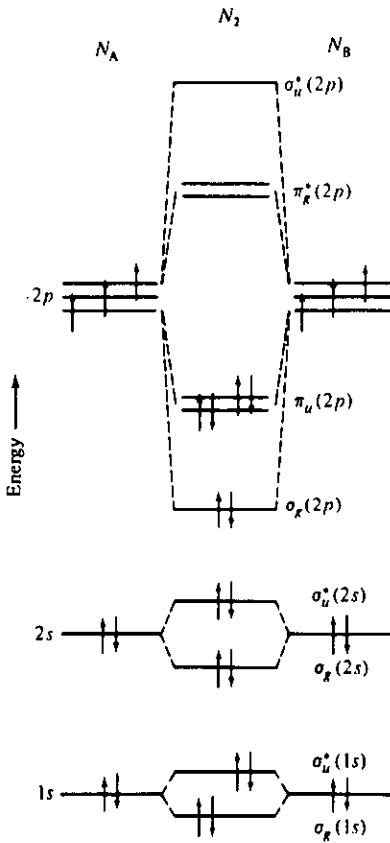
(١١) طبعاً، ان هذه العبارة تنطبق على الأفلاك الرابطة، وعادة تكون الأفلاك اللرابطة أقل ثباتاً من الأفلاك الذرية المناظرة.

(١٢) تمثل الرموز A, B الذرات، وتمثل x, y, z اتجاهات أفلاك p ، وتميز النجمة (*) الأفلاك اللرابطة.

أقوى عموماً من روابط باي. وبذلك يكون فلك σ_{2p} أكثر ثباتاً (أقل طاقة) من أفلاك π_{2p} ، وبالعكس يكون σ^*_{2p} أعلى طاقة من π^*_{2p} (١٣).

وإذا استخدم الشكل (٤ - ٩) كدليل، يمكننا البدء في بناء جزيئات ثنائية الذرات مختلفة، وبطريقة مشابهة تقريباً للطريقة التي استخدم فيها مبدأ أوفباو لبناء الذرات.

١. الجزيئات المحتوية من واحد الى اربع الالكترونات: لقد رأينا سابقاً ان جزيء الهيدروجين يحتوي على الكترونين في فلك σ_{1s} . وكل الكترونين رابطتين عبارة عن رابطة كيميائية. ونلاحظ ايضاً ان نظرية الافلاك الجزيئية لا تحدد نفسها بأرقام زوجية للالكترونات الرابطة، وتحسب رتبة الربط بنصف عدد الالكترونات الرابطة مطروحاً منها عدد الالكترونات اللارابطة.



$$\text{رتبة الربط} = \frac{1}{2} (N_b - N_a)$$

الشكل (٤ - ٩) مستويات مبسطة لطاقة الأفلاك الجزيئية بافتراض عدم وجود اختلاط بين أفلاك s, p. وتكون أفلاك 2p الثلاثة متساوية في الطاقة، أي أن لها جميعاً نفس الطاقة ومن الأفضل تمثيلها بـ — — —، ولكن هذا التمثيل غير مناسب للرسم.

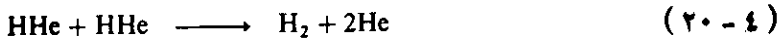
M. Orchin and H. H. Jaffé, "The Importance of Antibonding Orbitals," Houghton Mifflin, Boston, 1967. Reproduced with permission.

(١٣) كما سوف نلاحظ، فما بعد، هناك مغالاة في تسهيل هذه المناقشة.

اما الجزيء He_2 فهو غير معروف لأن عدد الالكترونات اللارابطة (٢) مساو لعدد الالكترونات الرابطة (٢) وبذلك تكون رتبة الربط صفراً. وفي مثل هذه الحالة حيث لا توجد طاقة ربط للتغلب^(١٤) على اتجاه زيادة الانتروبي، ولا تبقى ذرتا الهيليوم قريبتين من بعضهما بعضاً في الجزيء، بل تتباعدان.

واذا تأين الهيليوم، يمكنه أن يكون أيون جزيء الهيليوم الثنائي الذرات، He_2^+ . ويحتوي هذا الجزيء على ثلاثة الكترونات، اثنان منها رابطان، والثالث لا رابط، وتكون رتبة الربط في هذه الحالة $\frac{1}{2}$. ومع أن مثل هذه الجزيئات مترابطة فقط بنصف طاقة الربط المتوفرة في جزيء الهيدروجين، إلا أن وجودها متوقع، وبالفعل فإنها موجودة وتم الكشف عنها بالطرق الطيفية في ظروف طاقة عالية وكثيفة لتأين الهيليوم. لكن عدم وجودها في ظروف كيميائية عادية، مثلاً، في الأملاح، $\text{He}_2^+ \text{X}^-$ ليس ناتجاً عن ضعف غير عادي في الرابطة $\text{He}-\text{He}$ ، وإنما لأن He_2^+ يمكنه الحصول على الكترون رابع لدى اتصاله تقريباً بأية مادة مما يؤدي الى تفككه الى ذرات هيليوم.

أما جزيء هيدروجين - هيليوم، HHe ، فانه مساو الكترونياً لـ He_2^+ ورتبة الربط المتوقعة فيه $\frac{1}{2}$. ومن المحتمل أن يوجد هذا الجزيء اذا كان منعزلاً في ظروف خاصة، إلا أننا نتوقع تحلله لدى اتصاله مع جزيئات أخرى، بما في ذلك جزيء آخر مشابه.



٢. الليثيوم والبيريليوم: توجد في ذرتي الليثيوم ستة الكترونات تدخل أربعة منها أفلاك σ_{1s} ، σ_{1s}^* ولا ينتج عن هذه الالكترونات أي ترابط. اما الاثنان الباقيان فيدخلان فلك σ_{2s} ويعطيان رتبة ربط مقدارها ١ لجزيء Li_2 .

واما الكترونات ذرتي البيريليوم الثمانية، فإنها تملأ المستويات الأربع الأقل طاقة: σ_{1s} ، σ_{1s}^* ، σ_{2s} ، σ_{2s}^* ، وتكون رتبة الربط صفراً، كما في جزيء He_2 . وكما رأينا في حالة جزيء He_2 ، فإن جزيء Be_2 غير ممكن الوجود حسب مبادئ الترابط هذه.

(١٤) اذا لم يعمل التداخل في الحسابات، يكون النقصان في ثبات الفلك اللا رابط اكبر من الثبات في الفلك الرابط، ولذلك تجبر طاقة التناثر ذرات He_2 على الابتعاد عن بعضها بعضاً.

٣ . البورون والكربون: ليس الجزئيان B_2 و C_2 منتشران ككيانين كيميائيين. ولكن رغم ذلك، فإن صفاتها مهمة في تقرير مدى صحة مخطط مستويات الطاقة المقترح وسوف نناقشها فيما بعد.

٤. النيتروجين والاكسجين والفلور والنيون: يحتوي جزي النيتروجين على أربعة عشر الكتروناً. وتقع أربعة الكترونات منها في أفلاك σ_{1s} ، σ_{1s}^* وهي تلغي بعضها بعضاً وبالامكان تجاهلها. أما الالكترونات الأربعة التالية، فإنها تحتل أفلاك σ_{2s} ، σ_{2s}^* وهذه أيضاً لا تساهم في الترابط. في حين تكون الالكترونات الستة الباقية رابطة سيجما ورابطي باي. ويمكن كتابة التركيب الالكتروني لجزيء النيتروجين، N_2 ، كالتالي: (١٥)

$$N_2 = KK\sigma_{2s}^2\sigma_{2s}^{*2}\sigma_{2p}^2\pi_{2p}^4 \quad (٤ - ٢١)$$

وفي هذه الحالة، تكون رتبة الربط في جزيء N_2 ثلاثة (واحدة سجا واثنتان باي) مما ينسجم وطاقة تفكك N_2 العالية المعينة بالتجربة، والتي تساوي ٩٤٢ ك ج/م.

أما جزيء الاوكسجين، فهو أول مثال يدعم استخدام نظرية الأفلاك الجزيئية ويثبت تفوقها على نظرية رابطة التكافؤ. يزيد جزيء الاوكسجين بالكترون على جزيء النيتروجين. وبذلك يكون تركيبه الالكتروني كالتالي:

$$O_2 = KK\sigma_{2s}^2\sigma_{2s}^{*2}\sigma_{2p}^2\pi_{2p}^4\pi_{2p}^{*2} \quad (٤ - ٢٢)$$

ولكن، لدى تفحص مخطط مستويات الطاقة في الشكل (٤ - ٩)، نجد أن مستوى π_{2p}^* يحتوي على مستويين فرعيين لها نفس الطاقة ينشآن من أفلاك باي المتكافئة π_{2pz}^* ، π_{2py}^* . وبناءً على قاعدة هوند للتعدد الأعظم فإن الالكترونين سوف يدخلان مستوى π^* وسوف يحتلان فلكين مختلفين، ولذلك يكون التركيب الالكتروني لجزيء الاوكسجين كالتالي:

$$O_2 = KK\sigma_{2s}^2\sigma_{2s}^{*2}\sigma_{2p}^2\pi_{2p}^4\pi_{2p}^{*1}\pi_{2p}^{*1} \quad (٤ - ٢٣)$$

وليس لهذا التركيب أثر على رتبة الرابطة والتي ما زالت اثنين $[\frac{1}{2}(٦ - ٢)]$ ، وهي نفس القيمة التي حصلنا عليها من نظرية رابطة التكافؤ. ولكن الفرق بين النظريتين يكمن في صفة البارامغناطيسية لجزيء الاوكسجين الناجمة عن وجود الكترونين

(١٥) غالباً ما تختصر الاغلفة الداخلية لالكترونات القلب لعدم اسهامها في أي ترابط صافي واما الومز

المستعملة M.L.K الخ، فهي مأخوذة عن النظام القديم الذي يشير الى مستويات الطاقة الرئيسية، (K)

... الخ، وهكذا فإن التركيب الالكتروني لجزيء Na_2 هو:

$Na_2 = KK LL \sigma_{3s}^2$

متشابهي الغزل. (وعلى هذا النحو فإن جزيء الاوكسجين يشبه الكربون الذري من حيث ان الكربون يحتوي أيضاً على الكترونين في فلكين مختلفين ومتشابهين في الطاقة). وتنشأ نظرية رابطة التكافؤ بأن جميع الالكترونات في جزيء الاوكسجين متعاكسة في الغزل، نتيجة لحدوث رابطتين تكون الالكترونات في كل منها متعاكسة الغزل. وجزيء الاوكسجين مثل من حالات كثيرة (سوف نعالجها) تمادت فيها نظرية التكافؤ في التركيز على أن تكون الكترونات الترابط متعاكسة الغزل. اما نظرية الأفلاك الجزيئية فلا تتطلب ان تكون الالكترونات متعاكسة الغزل، ولكنها تركز فقط على العلاقة بين عدد الالكترونات الرابطة وعدد الالكترونات اللارابطة. وتؤكد قيمة البارامغناطيسية المقاسة عملياً لجزيء الاكسجين دقة نظرية الافلاك الجزيئية.

جزيء الفلور: يحتوي جزيء الفلور على ما مجموعه ١٨ الكترونات موزعة كالتالي:

$$F_2 = KK\sigma_{2s}^2\sigma_{2s}^{*2}\sigma_{2p}^2\pi_{2p}^4\pi_{2p}^{*4} \quad (٤ - ٢٤)$$

وفي هذه الحالة تكون رتبة الربط ١، وتقابل رابطة سيجما، وهذا يتفق ونظرية رابطة التكافؤ.

ولكن عند اضافة الكترونين آخرين لتكوين جزيء Ne_2 ، فانها يدخلان الفلك اللارابط الاخير، فلك σ_{2p}^* . ويؤدي ذلك الى انقاص رتبة الربط الى الصفر، وعليه فان الجزيء Ne_2 غير موجود كما في حالة جزيء He_2 .

وילخص الجدول (٤ - ٣) نتائج هذه المناقشة القصيرة للأفلاك الجزيئية في الجزيئات ثنائية الذرات، كما يبين أيضاً القيم العملية المقابلة.

الجدول (٤ - ٣) بعض الجزيئات ثنائية الذرات المختارة.

توقعات نظرية الافلاك الجزيئية			البيانات العملية		
الجزيء	الالكترونات	الروابط	الالكترونات المنفردة	طاقة الرابطة (ك جـ/م)	دايا أو بارامغناطيسي
H ₂	2	1σ	0	432.00	D
He ₂	4	0	0	0	—
Li ₂	6	1σ	0	105	D
Be ₂	8	0	0	—	—
N ₂	14	1σ, 2π	0	941.69	D
O ₂	16	1σ, 1π	2	493.59	P
F ₂	18	1σ	0	155	D
Ne ₂	20	0	0	0	—

يأتي دعم آخر لوجهة نظر نظرية الافلاك الجزيئية من بحث اطوال الروابط في بعض الجزيئات والأيونات ثنائية الذرات. ولنأخذ مثلاً جزيء الاوكسجين، وهو كما رأينا سابقاً، يحتوي على الكترونين في رابطة σ وأربعة الكترونات π رابطة والكتروني باي لا رابطتين. واما طول الرابطة فهو ١٢١ بيكومتر. ولكن عند اضافة الكترونين لجزيء الاوكسجين نحصل على أيون فوق الاكسيد، O_2^{-2} :



وبناءً على الشكل (٤ - ٩)، فان الالكترونين الاضافيين سوف يدخلان أفلاك π^* وسوف ينقصان رتبة الربط الى واحد. وبما أن قوى الانضغاطية (طاقة الرابطة) قلت وان قوى التنافر (تنافر الالكترونات غير الرابطة) بقيت ثابتة، فان طول الرابطة سوف يكبر ليصبح ١٤٩ بيكومتر. ولكن اذا أضيف الكترون واحد الى جزيء الاوكسجين، نحصل على رتبة ربط مقدارها $1\frac{1}{2}$ ، ويكون طول الرابطة ١٢٦ بيكومتر.

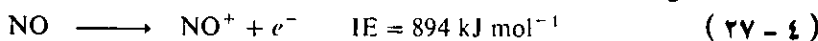
بالاضافة الى ذلك، فان تأين O_2 الى أيون موجب:



يسبب نقصاً في طول الرابطة لتصبح ١١٢ بيكومتر، لأن الالكترون المتأين من النوع اللارابط π^* وفي هذه الحالة تكون رتبة الربط في O_2^+ $1\frac{1}{2}$.

ومن الأمثلة الأخرى جزيء أوكسيد النيتريك حيث طول الرابطة فيه ١١٥ بيكومتر، ورتبة الربط $1\frac{1}{2}$. ولكن عند تأين NO الى أيون النيتروسيل، NO^+ ، يفقد الجزيء الكترونًا من الفلك اللارابط، π^* ، وتكون النتيجة زيادة رتبة الربط الى ٣ (والجزيء في هذه الحالة مساوٍ الكترونياً لجزيء N_2) وتقتصر في طول الرابطة حيث تصبح ١٠٦ بيكومتر. وعكس ذلك، نلاحظه عند اضافة الكترون (الى فلك π^*) اذ يسبب ذلك نقصاً في رتبة الربط وزيادة في طول الرابطة.

وبما أن أيون النيتروسيل تكون نتيجة لازالة الكترون من فلك لا رابط، فان طاقة التأين (IE) للتفاعل:



أقل من طاقة تأين كل من ذرتي النيتروجين ($IE = 1402 \text{ kJ mol}^{-1}$) أو الاوكسجين الطليقتين ($IE = 1314 \text{ kJ mol}^{-1}$)

وهكذا، فإن أيون النيتروسل أكثر ثباتاً من NO، ويوجد في مركبات متعددة مثل:
 $\text{NO}^+\text{HSO}_4^-$ و NO^+BF_4^- .

وتوضح المقارنة بين طاقة التأين لجزيء الاوكسجين وجزيء النيتروجين نفس النقطة السابقة. فمثلاً نجد أن طاقة التأين لجزيء النيتروجين ١٥٠٣ ك ج/م، وهذه القيمة اكبر من طاقة التأين لذرة النيتروجين، مما ينسجم والشكل (٤ - ٩) الذي يوضح ان جزيء النيتروجين يفقد الكترونًا رابطاً (أي أكثر ثباتاً). وفي مقابل ذلك، نجد أن طاقة تأين جزيء الاوكسجين ١١٦٤ ك ج/م، وهذه القيمة أقل من طاقة تأين ذرة الاكسجين. ففي هذه الحالة، تمت ازالة الالكتران المتأين من الفلك اللارابط، وهذا يتطلب طاقة أقل.

A Closer Look at Diatomic Energy Levels

نظرة أدق على مستويات الطاقة في الجزيئات ثنائية الذرات

لقد استخدمنا حتى الآن مخطط مستويات الطاقة البسيط الموضح في الشكل (٤ - ٩) فقط، وحققنا نجاحاً كبيراً في تعليل الصفات المغناطيسية وطاقة الروابط وطاقة التأين لجزيئات مختلفة ثنائية الذرات. ولكن رغم ذلك، يتبين من بعض الجزيئات ان ترتيب مستويات الطاقة المبين في الشكل (٤ - ٩) غير صحيح تماماً.

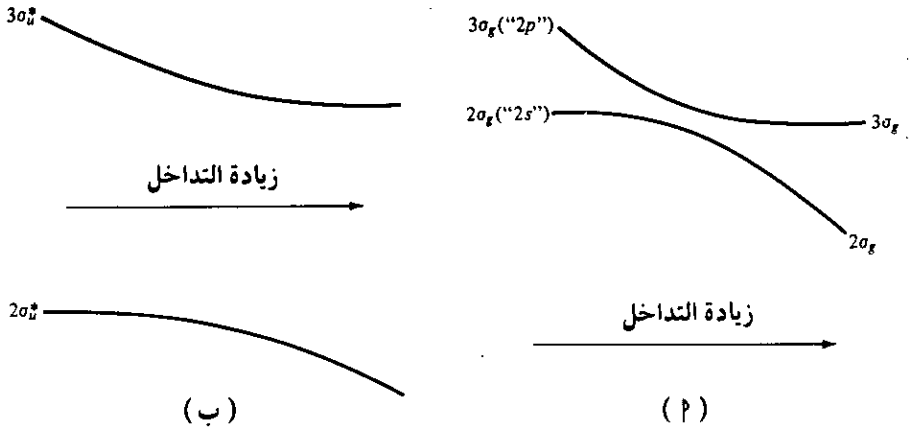
فمثلاً، يتنبأ الشكل (٤ - ٩) بوجود رابطة سيجما واحدة في جزيء B_2 وبذلك فهو ذأيا مغناطيسي. ولكن، وجد عملياً أن جزيء B_2 يحتوي على الكترونين متشاهبي الغزل. وكذلك، يتنبأ الشكل (٤ - ٩) بالتركيب الالكتروني التالي لجزيء C_2 :
 $\text{KK}\sigma_{2s}^2\sigma_{2s}^{*2}\sigma_{2p}^2\pi_{2p}^1\pi_{2p}^1$ ، وهو يشير الى أنه بارا مغناطيسي. ولكن النتائج العملية تؤكد أن C_2 ذأيا مغناطيسي في حالته الأرضية.

وتكمن المشكلة هنا في كيفية بناء الشكل، (٤ - ٩) والذي اقتصر فيه اختلاط الأفلاك على ذرتي A و B المتشابهتين في الطاقة. وفي الحقيقة، أن الاختلاط ممكن بين جميع الأفلاك ذات التماثل المناسب، إلا أن الاختلاف الكبير بين الافلاك يؤدي عادة الى الحد من الاختلاط أو منعه. وبناءً على ذلك، نستطيع الجزم بعدم الاختلاط بين الفلكين $1s$ و $2s$ أما الفرق في الطاقة بين $2s$ و $2p$ فهو أقل، ويتغير مع تغير العدد الذري المؤثر للعنصر. فكلما ازداد العدد الذري المؤثر، كما هو الحال للفلور، كلما ازداد الفرق في الطاقة بين s و p ، وبذلك يكون الاختلاط بينهما صغيراً الى الحد الذي

يرر اهماله^(١٦) ويزداد الفرق بين مستويي $2s$ و $2p$ بشكل حاد من ٢٠٠ ك ج/م ذرة الليثيوم الى حوالي ٢٥٠٠ ك ج/م لذرة الفلور. وفي حالة العناصر التي تقع الى يسار الفلور، فان الاختلاف الاقل في قيمة الشحنة النووية المؤثرة يسمح باقتراب افلاك $2s$ و $2p$ وباختلاط. وتشبه هذه الظاهرة ظاهرة التهجين في نظرية رابطة التكافؤ التي سوف نناقشها في البند التالي.

وسوف لا نبحث هنا تفاصيل اختلاط $s-p$ ، ولكننا سوف نحاول التفكير في طبيعة النتائج. لقد رأينا سابقاً ان الشكل (٤ - ٩) صحيح بصورة تقريبية اذا كان الفرق في الطاقة بين أفلاك s و p كبيراً، كما هو الحال في جزيء F_2 ولنأخذ الحالة عندما يكون الفرق بين أفلاك $2s$ و $2p$ صغيراً. وهنا نلاحظ انه كلما صغر الفرق في الطاقة بين الافلاك، يصبح الاختلاط (التهجين) بين أفلاك s و p ملموساً. ولكن العامل المهم فيما يتعلق بالترتيب النهائي لمستويات الطاقة، هو التماثل، حيث أن الافلاك الجزيئية المتشابهة في التماثل سوف تتداخل مع بعضها بعضاً، حيث يصبح الفلك الأقل طاقة أكثر ثباتاً، بينما يصبح الفلك الأكثر طاقة أقل ثباتاً. وهذا التأثير المتبادل احد نتائج قاعدة عدم التقاطع (no — Crossing rule) (الشكل ٤ - ١٠). وفي هذه الظروف، نلاحظ انه عندما يقترب الفلكان $\sigma_g(2s)$ و $\sigma_g(2p)$ (بسبب نقصان الفرق في الطاقة بين $2s$ و $2p$)، يحدث بينهما تداخل متبادل. وبسبب الاختلاط بين أفلاك s و p ، فانه ليس من المناسب استعمال الأسماء $2s$ و $2p$ ولكن يجب أن نسمي الافلاك حسب تماثلها وان ترتب حسب طاقتها ابتداءً بالأكثر ثباتاً. ومن بين أفلاك σ_g ، نجد أن الفلك الأكثر ثباتاً $2\sigma_g$ ، وبما أنه الفلك الأقل طاقة فان ذلك يؤدي الى ثبات المركب بشكل كبير. واما قلة ثبات الفلك $3\sigma_g$ فلا تؤثر على الجزيئات الاخف، مثل B_2 و C_2 ، لأنه غير مملؤ ويبقى كذلك حتى جزيء N_2 . ونلاحظ أيضاً أن هناك بعض التداخل المتبادل بين $\sigma_u(2s)$ و $\sigma_u(2p)$ فيتكون $2\sigma_u^*$ و $3\sigma_u^*$ ، ولكن بسبب تباعد هذه الأفلاك يمكننا الغاء تداخلها. ويوضح الشكل (٤ - ١١) مخطط مستويات الطاقة الصحيح مبيناً الاختلاط بين s و p والأفعال المتبادلة بين الأفلاك.

(١٦) لا توجد هنا حقيقة عملية تؤكد أو تنفي هذا الاحتمال.



الشكل (٤ - ١٠) تأثيرات قاعدة عدم التقاطع. (٢) تداخل متبادل قوي بين الأفلاك المتشابهة في التآثر. (ب) تداخل متبادل ضعيف بين الأفلاك المتشابهة في التآثر.

وفي معظم الجزيئات التي مرت سابقاً مثل Li_2 و N_2 و O_2 و E_2 ، نجد أن الفرق بين التركيب الإلكتروني المعتمد على الشكلين (٤ - ٩) و (٤ - ١١) هو فرق وصفي لا يتيسر إثباته بالتجربة. ولكن في حالة B_2 (الشكل (٤ - ١٢) و C_2 فإن التركيب المبني على اختلاط الأفلاك يعلل الخواص المغناطيسية المثبتة عملياً. وهناك أيضاً بعض الأدلة التي تشير إلى أن الإلكترون المنفرد في حالة N^+_2 موجود في فلك سينجما مما يؤكد أن مجموعة مستويات الطاقة البديلة أكثر واقعية.

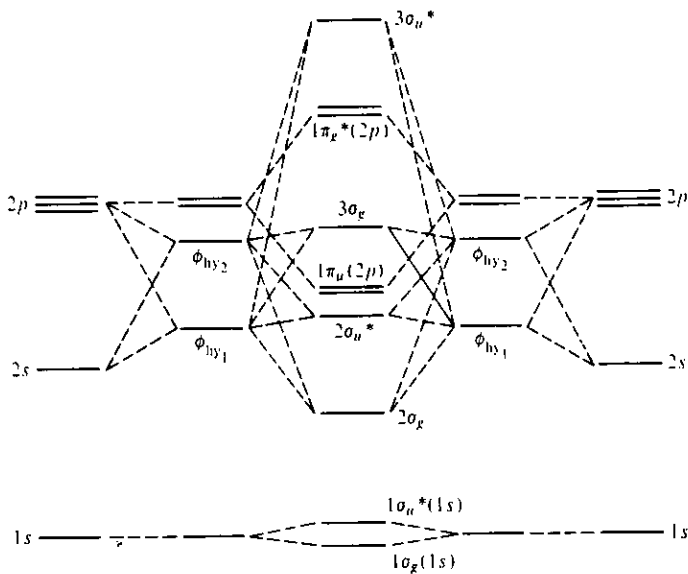
Electron Density in
Molecules Li_2 through F_2 .

الكثافة الإلكترونية في
الجزيئات Li_2 وحتى E_2

لقد تم توضيح الأشكال التقريبية للأفلاك الجزيئية سابقاً (الشكل (٤ - ٨) وتبين هذه الأشكال صورة عامة للتوزيع الإلكتروني في الجزيئات ثنائية الذرات. ولقد حسب ويل (Wahl)^(١٧) منحنيات الكثافة الإلكترونية المغلقة للأفلاك الجزيئية للجزيئات ثنائية الذرات، ابتداءً بـ H_2 ، وحتى Ne_2 . ويبين الشكلان (٤ - ١٣) و (٤ - ١٤) بعض الأمثلة. ونلاحظ بشكل خاص ما يلي:

- (١) تسبب الأفلاك الرابطة زيادة في الكثافة الإلكترونية بين الأنوية،
- (٢) تحتوي الأفلاك اللارابطة على عقد تقلل من الكثافة الإلكترونية بين الأنوية.

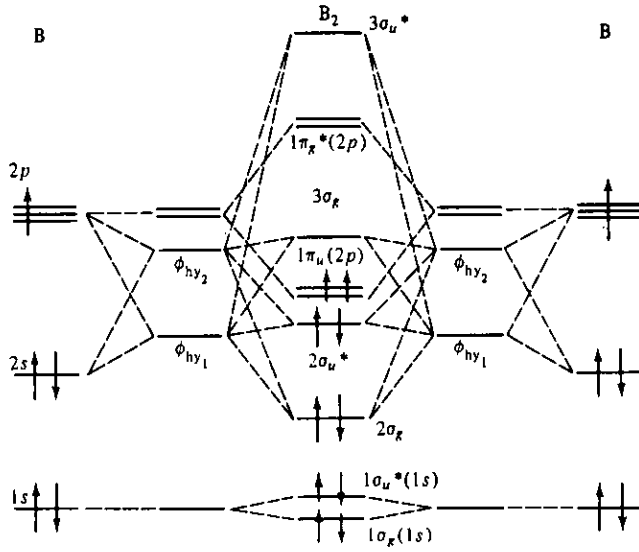
(١٧) A. C. Wahl, *Science*, **151**, 961 (1966).



الشكل (٤ - ١١) مستويات الطاقة الصحيحة للأفلاك الجزيئية. نلاحظ وجود بعض الاختلاط (تهجين) بين أفلاك $2s$ و $2p$. ونلاحظ أيضاً أن تحديد رتبة الربط هنا أكثر صعوبة منه في حالة الشكل (٤ - ٩). ويظهر الشكل أيضاً بوضوح أن $2\sigma_g$ و $1\pi_u(2p)$ أفلاك رابطة (حيث يقعان تحت الأفلاك الذرية المكونة لها) وأما الفلكان $3\sigma_g$ و $2\sigma_g^*$ فهما عموماً غير رابطان لأنها يقعان بين الأفلاك الذرية المكونة لها وتقريباً على أبعاد متماثلة من «مركز الثقل». وتكون القيمة العظمى الصافية لرتبة الربط مجموع رابطة سيجما واربطة باي. مأخوذ عن:

M. Orchin and H. H. Jaffé, "The Importance of Anti-bonding Orbitals," Houghton Mifflin, Boston, 1967. Reproduced with permission.

(٣) تنقلص الأغلفة الداخلية (مثلاً $1s$ في ذرة Li) نتيجة للشحنة النووية المؤثرة بحيث تظهر وكأنها كروية دون حدوث تداخل، وهكذا فإن اسهامها في الترابط قليل. وهذا يبرر اهمالنا لهذه الالكترونات الداخلية (المركزية) في تحديد الترتيب الالكتروني للجزيئات.



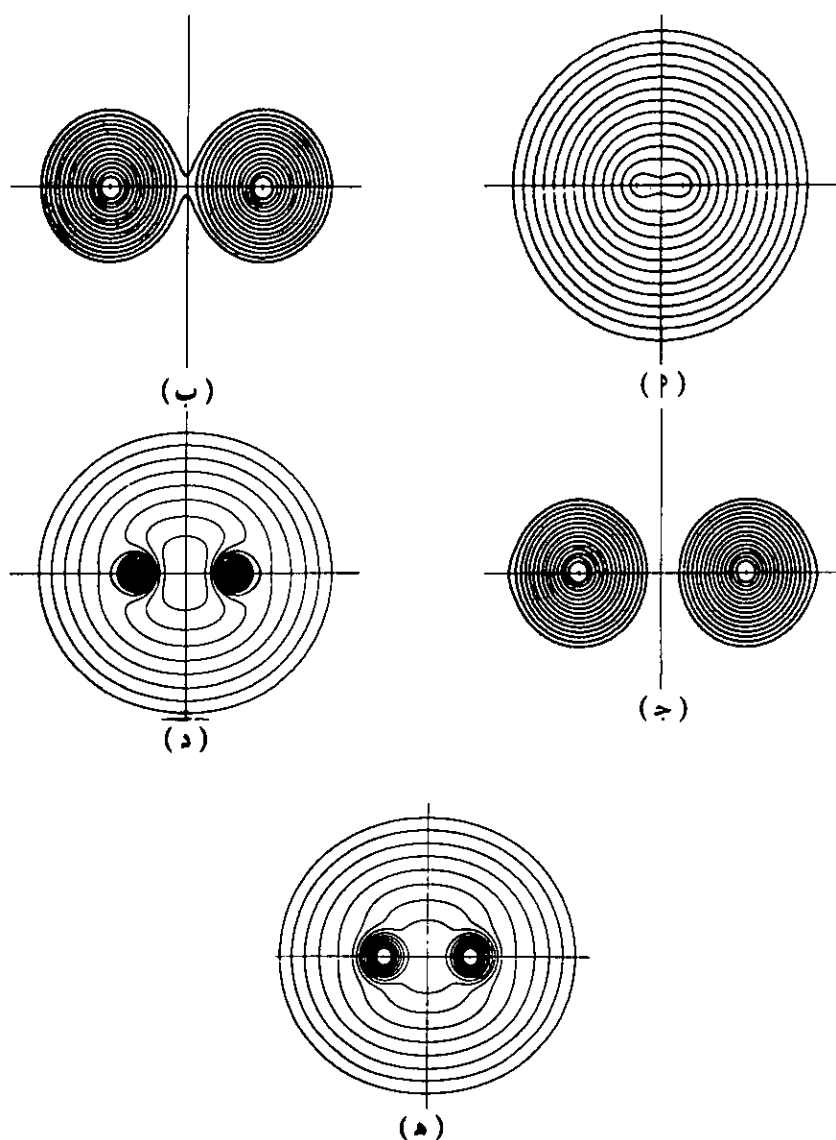
الشكل (٤ - ١٢) مستويات الطاقة في جزيء B_2 لاحظ

الالكترونات المفردة. مأخوذ عن: M. Orchin and H. H. Jaffé, "The Importance of Antibonding Orbitals," Houghton Mifflin, Boston, 1967. Reproduced with permission.

مقارنة نظرية رابطة التكافؤ ونظرية الأفلاك الجزيئية

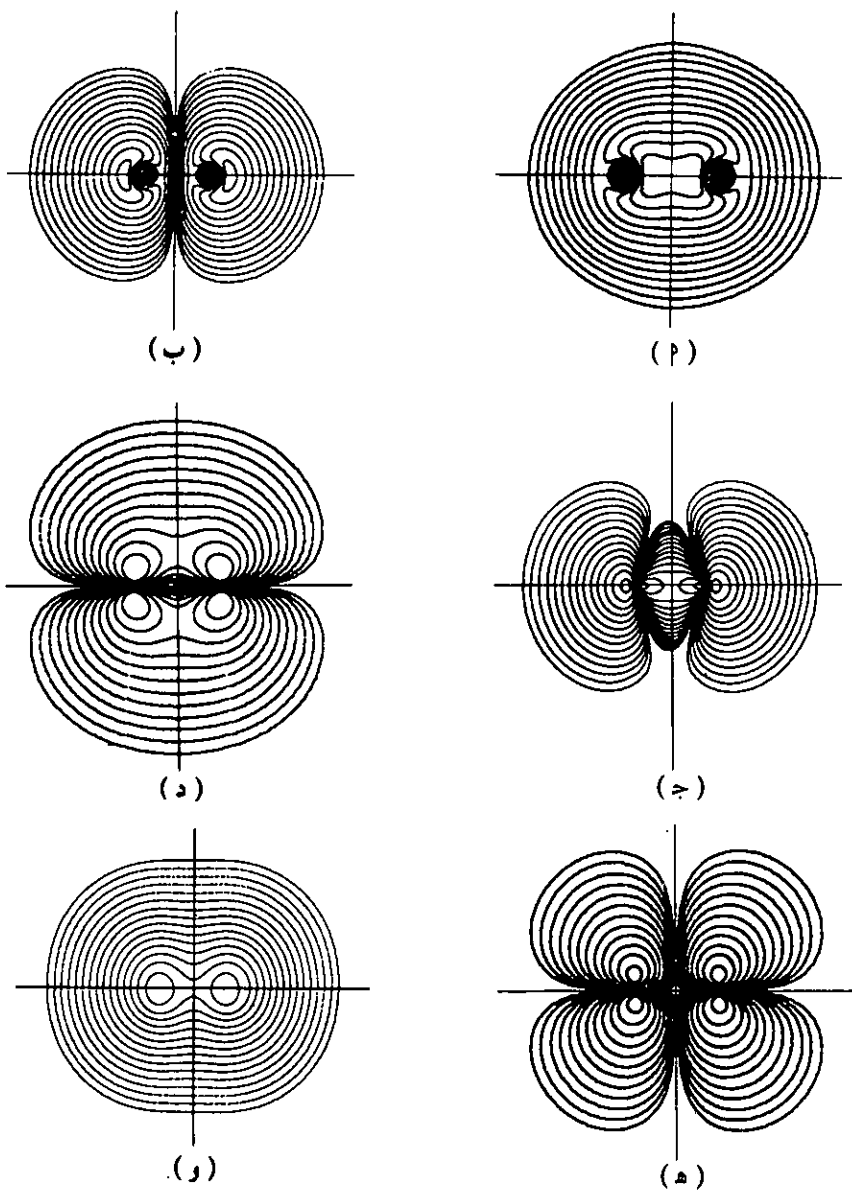
COMPARISON OF VALENCE BOND AND MOLECULAR ORBITAL THEORY

في بداية هذه المقارنة، نلفت الانتباه الى، ضرورة الامتناع عن محاولة وصف أي من نظرية الأفلاك الجزيئية ونظرية رابطة التكافؤ بأنها النظرية الصحيحة، فالنظرية الصحيحة هي التي تنجح في تحليل الصفات الملحوظة عملياً. لذلك، فمن الأنسب أن نتحدث عن «نجاح» أو «عدم نجاح» النظرية بدلاً من القول «صحيحة» و «خاطئة». وليس من الحكمة أن نحاول الاختيار بين رابطة التكافؤ أو نظرية الأفلاك الجزيئية، خصوصاً في المستوى الحالي الذي عرضناهما فيه، لأن كلياً منهما ناجحة في تحليل صفات الجزيئات التي استخدمت لها. وإضافة الى ذلك، نجد عند تطبيق هذه النظريات بدقة وفي صورتها النهائية المحسنة، ان كلا النظريتين تعطيان نفس النتائج. ولكن، على المستوى الذي تطبق فيه عادة في الكيمياء غير العضوية، نجد بعض الفروق الكيفية بينهما. فمثلاً، نجد من السهل عادة تصور مبدأ نظرية رابطة التكافؤ عند معاملة الجزيئات متعددة الذرات، لأن الروابط المشمولة متمركزة بين الأنوية، مثلاً الأمر في نموذج العصا والكهره في تمثيل الجزيئات. وعكس ذلك، تكون الأفلاك الجزيئية



الشكل (٤ - ١٣) المنحنيات المغلفة للكثافة الإلكترونية (١) H_2 ؛
 (ب) فلك $Li_2\sigma_1$ القلب، (ج) فلك $Li_2\sigma_1$ القلب، (د) فلك
 $Li_2\sigma_2$ ، (هـ) الكثافة الإلكترونية الكلية في جزيء Li_2 . مأخوذ

A. C. Wahl, *Science*, 151, 961 (1966). Copyright © 1966 by the
 American Association for the Advancement of Science. Reproduced
 with permission.



الشكل (٤ - ١٤) المنحنيات المغلقة للكثافة الإلكترونية للأفلاك المختلفة في جزيء O_2 (ب) σ_2 ؛ (ج) σ_2 ؛ (د) π_{2p} ؛ (هـ) π_{2p} ؛ (و) الكثافة الإلكترونية الكلية في الجزيء

مأخوذ عن A. C. Wahl, *Science*, 151, 961 (1966). Copyright © 1966 by the American Association for the Advancement of Science. Reproduced with permission.

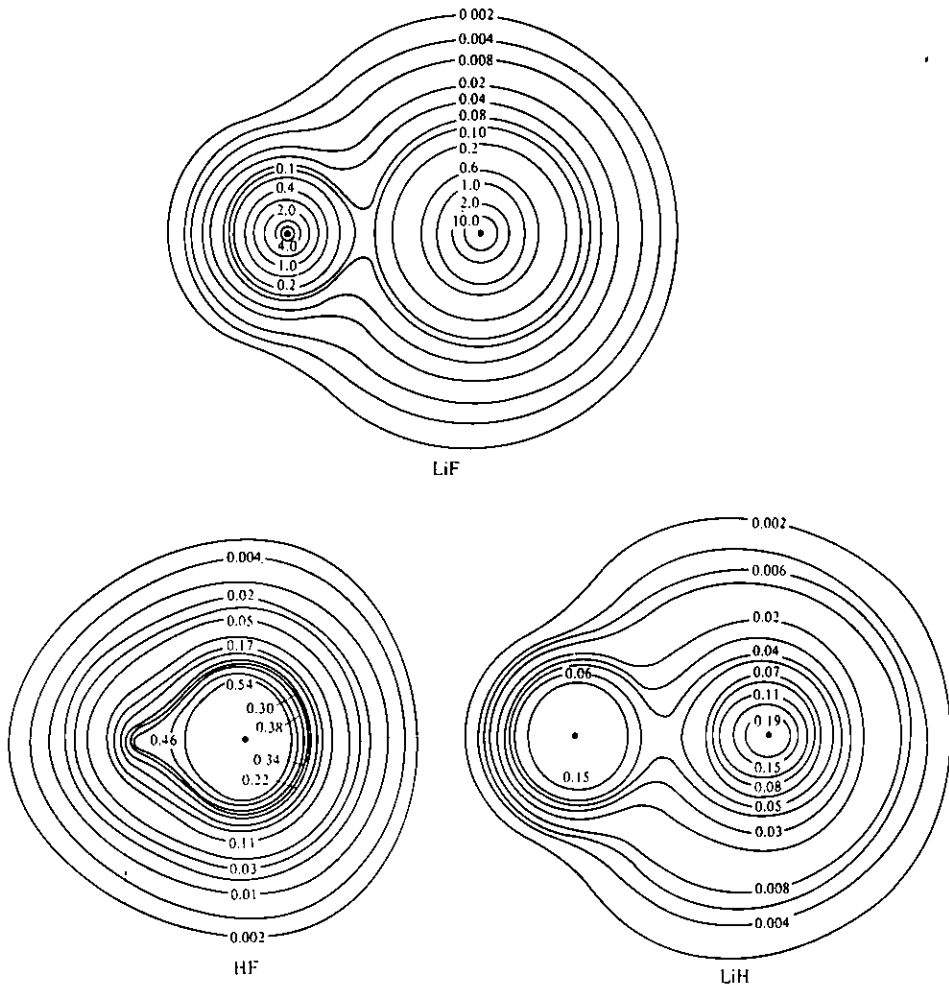
غير متمركزه وصعبة التصور. ومن ناحية أخرى، ولدى مناقشة الأنظمة التي يكون فيها الانتشار ضرورة لتعطيل الصفات الجزيئية بدقة، يكون مبدأ الأفلاك الجزيئية أكثر ملاءمة. وسوف نلاحظ عند مناقشة الجزيئات ثنائية الذرات، أن نظرية الأفلاك الجزيئية تعطي إجابات كيفية أفضل من نظرية رابطة التكافؤ، ولكن النموذج المحسن لنظرية رابطة التكافؤ (Linnet double quartet theory) يعطي نتائج كيفية مشابهة لنظرية الأفلاك الجزيئية البسيطة. وسوف نستخدم في المناقشات التالية مبادئ كلا النظريتين [نظرية رابطة التكافؤ ونظرية الأفلاك الجزيئية]. ولحل المشاكل المتعلقة بتعليل الصفات الملاحظة عملياً للجزيئات، يُنصح القارئ بمحاولة تعلم النقاط القوية في كل نظرية بحيث يستطيع استخدام الطريقة المناسبة لحل المشاكل.

الأفلاك الجزيئية في الجزيئات القطبية Molecular Orbitals in Polar Molecules

تختلف الذرات المتنوعة في مقدرتها على جذب الإلكترونات. فمثلاً، جهد تأين الفلور أكبر بكثير من جهد تأين الليثيوم. وبالمثل، فإن الألفة الالكترونية للفلور طاردة للحرارة إلى حد كبير، ولكن الألفة الالكترونية للليثيوم أقل بكثير كما نجد أن الألفة الالكترونية لبعض الفلزات ماصة للحرارة. وهكذا، تغلب الصفة الأيونية على الرابطة بين الليثيوم والفلور، وتتكون الرابطة (بشكل تقريبي) بانتقال الكترون من ذرة الليثيوم إلى ذرة الفلور.

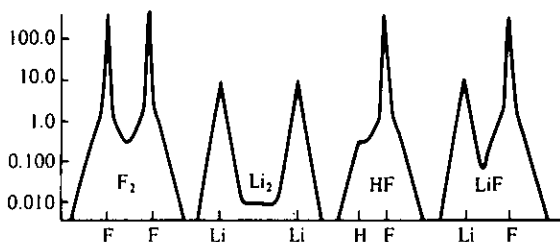
أما الهيدروجين، فيقع في صفاته بين الليثيوم والفلور. فعندما ترتبط مع الليثيوم تتقبل ذرة الهيدروجين كثافة الكترونية، ولكن عندما ترتبط مع الفلور فإنها تفقد كثافة الكترونية. وهكذا، تختلف الروابط: LiH و HF و LiF في قطبيتها، بعكس الروابط التي نُوقشت سابقاً. وبين الشكل (٤ - ١٥) توزيع كثافة الشحنة في هذه الجزيئات، ويمكن مقارنته مع الروابط غير القطبية بين ذرات متشابهة كما هو الحال في الشكل (٤ - ٣) و (٤ - ١٤). وبين الشكل (٤ - ١٦) الكثافة الالكترونية في مقطع عرضي لعدد من الجزيئات ثنائية الذرات المتشابهة وغير المتشابهة. ومع أن جزيء LiF يبدو وكأنه تقريباً زوج من الأيونات، نجد في حالة جزيء HF أن بروتون الهيدروجين ينغمس بعمق في الشحنة الالكترونية لأيون الفلوريد، كما تتنبأ بذلك قوانين فاجانز (Fajans) (ص ١٣٥ - ١٤٠).

وفي العادة تتركز مناقشة الروابط بين الذرات المختلفة حول مبدأ السالبية. وهذا الأمر هو في نفس الوقت من أهم واصعب المشاكل الكيميائية.



الشكل (٤ - ١٥) المنحنيات المغلقة للكثافة الالكترونية لجزيئات LiF و HF و LiH. لقد رسمت جميع المركبات بنفس المقياس. وللتوضيح، حذفنا المنحنيات المغلقة الداخلية للفلور في جزيء HF وللليثيوم في جزيء LiH. مأخوذ من:

R. F. W. Bader *et al.*, *J. Chem. Phys.*, **47**, 3381 (1967); **49**, 1653 (1968). Reproduced with permission.



الشكل (٤ - ١٦) المظهر
الجانبى لكثافة الشحنة الكلية
للجزيئات البسيطة كدالة
للمسافة بين الأنوية. مأخوذ
من:

B. J. Ransil and J. J.
Sinai, *J. Chem. Phys.*, 46,
4050 (1967). Reproduced
with permission.

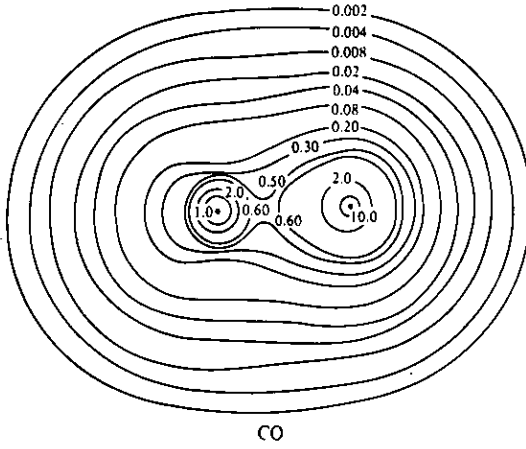
وسوف نناقش اساليب معالجة السالبة فيما بعد، ولكننا سنأخذ النتائج الكيفية هنا لمقارنتها مع الجزيئات غير القطبية التي نوقشت في البند السابق.

لقد افترض في المناقشة السابقة للأفلاك الجزيئية أن الأفلاك الذرية للذرات المترابطة تقع على نفس المستوى من الطاقة. وعموماً، سوف يكون هذا صحيحاً فقط للروابط بين الذرات المتشابهة. ولكن عندما تكون الذرات مختلفة، فإن الروابط تتكون بين أفلاك الذرات التي تقع في مستويات مختلفة من الطاقة. وعندما يحدث ذلك، تكون الالكترونات الرابطة أكثر ثباتاً عندما تكون مرتبطة مع نواة الذرة ذات الجذب الأكبر (الاعلى سالبة) أي الذرة ذات المستويات الذرية الأقل طاقةً. وهكذا، فإن هذه الالكترونات سوف تقضي وقتاً أطول قرب هذه النواة. كما أن السحابة الالكترونية تكون منجذبة نحو تلك النواة (انظر الشكل ٤ - ١٥). وفي هذه الحالة، نجد أن الفلك الجزيئي الرابط أكثر شبهاً بالفلك الذري للذرة الأكثر سالبة منه للفلك الذري للذرة الأقل سالبة.

وكمثال على ذلك، نأخذ جزيء اول اوكسيد الكربون، CO، المساوي الكترونياً لجزيء N₂. فمن المعروف ان الاوكسجين أكثر سالبة من الكربون، وعليه تكون الالكترونات الرابطة أكثر ثباتاً اذا كان بإمكانها قضاء نسبة أكبر من وقتها بالقرب من نواة الاوكسجين. وتكون الكثافة الالكترونية على ذرة الاوكسجين أكبر منها على ذرة الكربون (الشكل ٤ - ١٧)، وذلك خلافاً للتوزيع المنتظم في حالة جزيء N₂ (الشكل ٤ - ١٨). وقد رأينا في حالة الجزيئات ثنائية الذرات المتشابهة ان الفلكين الجزيئيين هما:

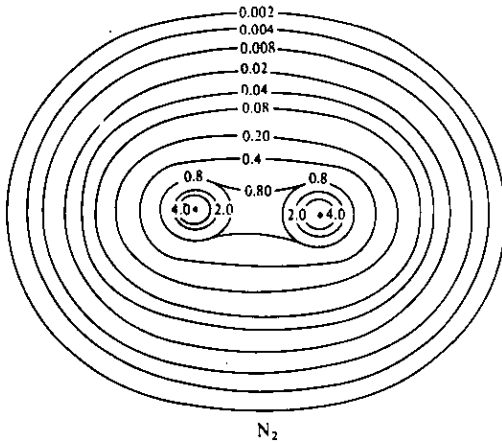
$$\Psi_b = \Psi_A + \Psi_B \quad (٢٨ - ٤)$$

$$\Psi_a = \Psi_A - \Psi_B \quad (٢٩ - ٤)$$



الشكل (٤ - ١٧)
المنحنيات المغلقة للكثافة
الالكترونية الكلية لجزيء
أول اوكسيد الكربون .
ويمكن مقارنة جزيء CO
مع جزيء النيتروجين
المساوي له الكترونياً
والموضح في الشكل (٤ - ١٨) .

R. F. W. Bader and
A. D. Bandrauk, *J. Chem.
Phys.*, 49, 1653 (1968). Reproduced
with permission.



الشكل (٤ - ١٨)
المنحنيات المغلقة للكثافة
الالكترونية الكلية لجزيء
النيتروجين .

R. F. W. Bader and A. D.
Bandrauk, *J. Chem. Phys.*,
49, 1653 (1968). Reproduced
with permission.

ويساهم كلا الفلكين بنفس المقدار . ولكن ، اذا كان أحد الافلاك الذرية أقل طاقة
من الآخر ، فان مساهمته في الفلك الرابط ستكون اكبر .

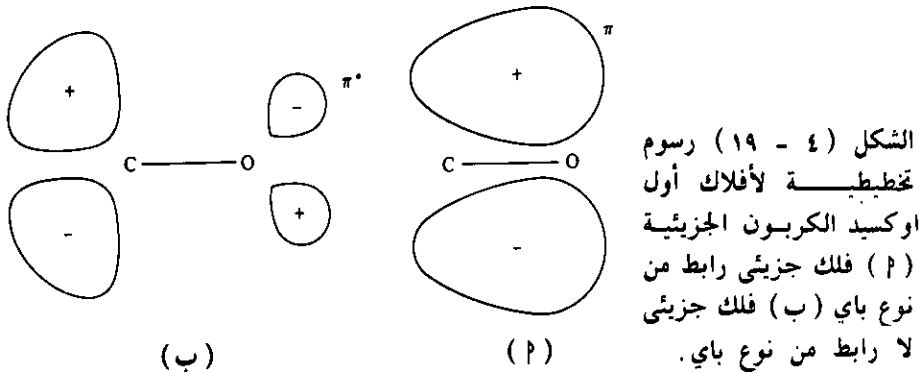
$$\Psi_b = a\Psi_A + b\Psi_B \quad (٤ - ٣٠)$$

حيث $a < b$ اذا كانت الذرة B اكثر سالبة من الذرة A . وعلى العكس من ذلك ،
فان مساهمة الفلك الأكثر ثباتاً في الفلك اللا رابط تكون أقل .

$$\Psi_o = b\Psi_A - a\Psi_B \quad (٤ - ٣١)$$

وفي حالة جزيء اول اوكسيد الكربون ، تكون الأفلاك الجزيئية الرابطة اكثر شبهاً
بأفلاك الاوكسجين الذرية منها بأفلاك الكربون . واما الأفلاك الجزيئية اللا رابطة

فتكون أكثر شبيهاً بأفلاك العنصر الأقل ساليه، وهو في هذه الحالة الكربون (الشكل ٤ - ١٩)). وينتج ذلك عن المبدأ المسمى «مخفظ الأفلاك»، ومفاده أن عدد الأفلاك الجزيئية الناتجة مساو للعدد الكلي للأفلاك الذرية مجتمعة، على أن يستخدم كل فلك بنفس المقدار. ويعني ذلك، أنه إذا كانت مساهمة الفلك الذري للكربون في الفلك الجزيئي الرابط قليلة، يتوجب أن يساهم كثيراً في الفلك الجزيئي اللارابط. وبين الشكل (٤ - ٢٠) مخططاً لمستويات الطاقة في جزيء CO.

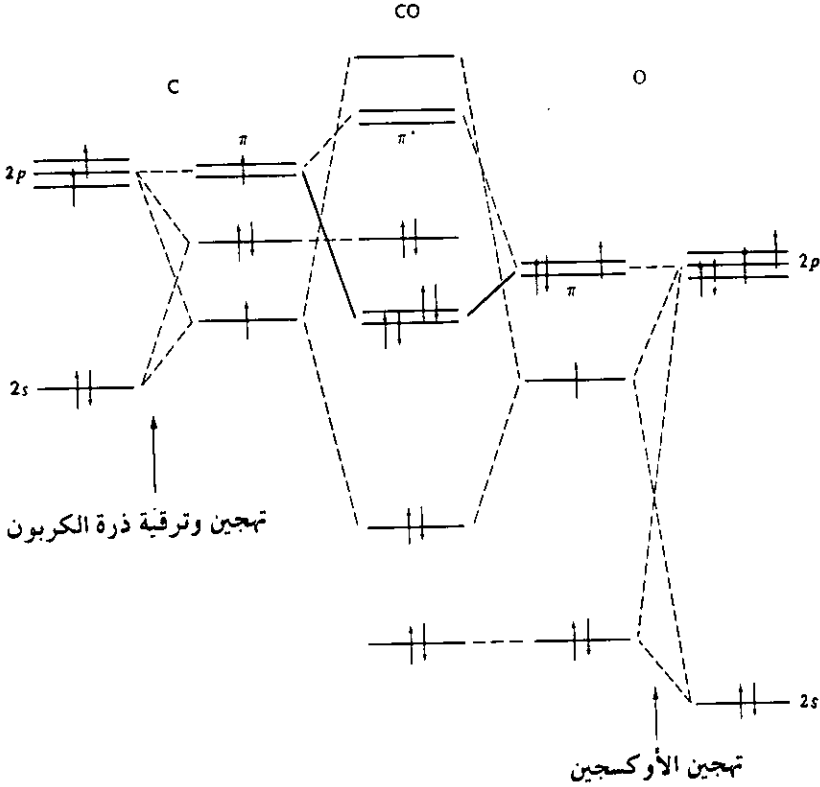


وهناك ميزة ثانية سبق ذكرها للأفلاك الجزيئية في الجزيئات ثنائية الذرات المختلفة وهي انخفاض طاقة الربط التساهمية للروابط المكونة بين أفلاك ذرية تختلف في الطاقة. ونلاحظ، على الأخص، النقص في طاقة التبادل إذا كانت طاقة الأفلاك الذرية متباعدة. ويمكن ملاحظة ذلك كيفياً بمقارنة الشكلين (٤ - ٢١) و (٤ - ٢٢). ويمكن رؤية ذلك بوضوح أكبر في الشكل (٤ - ٢٣)، حيث الفرق في السالية بين الذرتين A و B كبير جداً، إلى حد يمنع الترابط التساهمي. وفي هذه الحالة، لا يختلف الفلك الجزيئي الرابط كثيراً عن الفلك الذري لذرة B، وهكذا، تقترب صورة انتقال الكتروني الترابط إلى الفلك الجزيئي الرابط من الصورة البسيطة للرابطة الأيونية، حيث يكون انتقال الكترون ذرة A إلى الذرة B تاماً.

ويمكن تصوير الحالة القصوى التي يكون فيها مستوى الطاقة في ذرة B أقل بكثير من مستوى طاقة الذرة A، بحيث لا يساهم الأخير في الترابط كالتالي. إذا كانت طاقة الفلك الذري في ذرة B أقل بكثير من طاقة الفلك الذري A، فإن الإلكترون سوف يقضي وقته بالقرب من نواة الذرة B ومن الممكن أن تكون الحالة هذه ثابتة، إلا أن من الصعب اعتبارها رابطاً تساهمياً أو مشاركة الكترونية. وفي مثل هذه الحالات، يقل

تبادل الإلكترونات كثيراً، وتهمل طاقة التبادل.

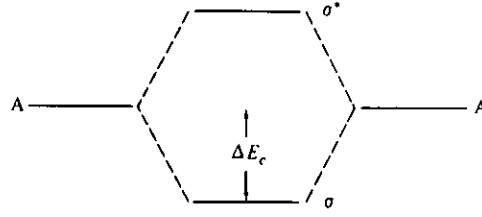
هناك بعض الغموض في المراجع العلمية حول قوة الروابط لبعض الحالات كالمبينة في الشكلين (٤ - ٢٢) و (٤ - ٢٣). وبما أن التقارب في الطاقة ضروري للحصول على طاقة تبادل كبيرة وترباط تساهمي جيد، استنتج بعض العاملين في هذا المجال أن الشكلين (٤ - ٢٢) و (٤ - ٢٣) يمثلان وبصورة مطردة ترباطاً ضعيفاً. ولكن هذا ليس صحيحاً، لأن فقدان الترابط التساهمي يعوض عنه بزيادة في الترابط الأيوني^(١٨) وهو، كما رأينا في الفصل (٣)، ترباط قد يكون قوياً جداً. وفي الحقيقة، فإن وجود ترباط أيوني وترباط تساهمي في رابطة واحدة قد يجعل منها رابطة قوية جداً، كما هو مبين في الحالة المتوسطة في الشكل (٤ - ٢٢).



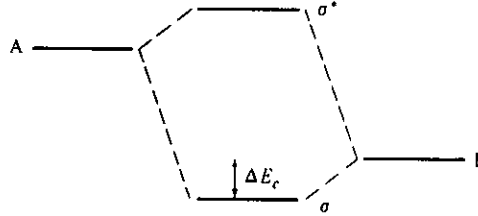
الشكل (٤ - ٢٠) مخطط مستويات الطاقة للأفلاك الجزيئية في جزيء أول أكسيد الكربون. لاحظ أنه عند تكون الروابط تحتل الإلكترونات الأفلاك الأكثر شبهاً بالأكسجين بدلاً من الأفلاك المشابهة للكربون. ولاحظ بدقة أيضاً رتبة الربط: فلما $2\sigma_g$ و $3\sigma_g$ غير رابطتين بشكل رئيسي، لأنها لا يتحدان مع أفلاك الذرة المقابلة ولا تتغير قيمتا طاقتها. وكما هو الحال في جزيء النيتروجين، تكون رتبة الربط ثلاثة (الشكل ٤ - ٩).

[From H. H. Jaffé and M. Orchin, *Tetrahedron*, 10, 212
(1960). Reproduced with permission of Pergamon Press.]

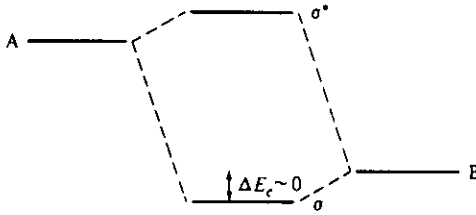
R. Ferreira, *Chem. Phys. Letters*, 2, 233 (1968). (١٨)



الشكل (٢١-٤) جزيء ثنائي الذرات المتشابهة، A_2 نلاحظ أن الطاقة التساهمية أعلى ما يمكن.



الشكل (٢٢-٤) جزيء ثنائي الذرات المختلفة، AB ، حيث الفرق في السالبة بين الذرتين A و B قليل. لاحظ ان الطاقة التساهمية هنا اقل منها في حالة جزيء A_2 ، ولكنها ما تزال اكثر اهمية من المساهمة الأيونية.

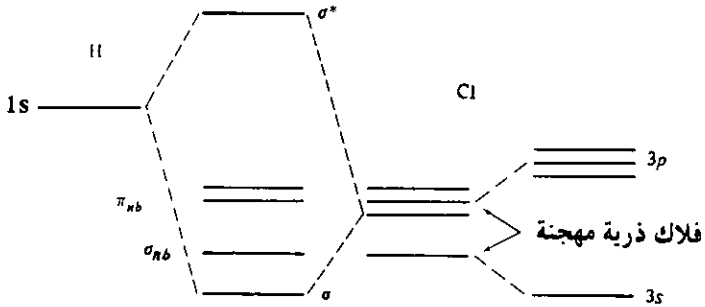


الشكل (٢٣-٤) جزيء ثنائي الذرات المختلفة، A^+B^- ، حيث الفرق في السالبة بين A و B كبير. نلاحظ في الشكل ان الطاقة التساهمية صغيرة ولذلك فهي غير مهمة، وان الرابطة أيونية بشكل رئيسي.

ومن الأمثلة الأخرى على الجزيئات ثنائية الذرات المختلفة، كلوريد الهيدروجين ونلاحظ في هذا الجزيء أن جذب نواة الكلور للالكترونات اكبر من جذب نواة الهيدروجين. ونجد أيضاً ان طاقة أفلاك $3s$ و $3p$ على ذرة الكلور اقل من طاقة فلك $1s$ على ذرة الهيدروجين، وذلك بسبب الحجب غير الكامل لشحنة الكلور النووية الكبيرة. ويبين الشكل (٢٤-٤) الأفلاك الجزيئية لجزيء كلوريد الهيدروجين. ونلاحظ في الشكل أيضاً وجود رابطة سيجمما وهي المسؤولة عن الترابط بين الذرتين

أما الالكترونات الستة الباقية على ذرة الكلور، فإنها تدخل الأفلاك غير الرابطة، والتي هي في الحقيقة الأفلاك الذرية للكلور. وهذه الأفلاك الجزيئية غير الرابطة تقابل أزواج الالكترونات المنفردة التي نوقشت سابقاً في نظرية رابطة التكافؤ وهذه الأفلاك

عبارة عن فلكي p على ذرة الكلور وهما متعامدان مع محور الرابطة وبذلك يكون تداخلهما مع ذلك الهيدروجين $1s$ صفر (الشكل ٤-٥). وبوضعها هذا، فإنها لا يستطيعان الاختلاط مع فلك الهيدروجين لتكون أفلاك رابطة وأفلاك لا رابطة.



الشكل (٤-٥) مخطط مستويات الطاقة الجزيء كلوريد الهيدروجين، HCl .
نلاحظ في الشكل التأكيد على اختلاط أفلاك s و p وذلك بغرض التوضيح.

وفي المناقشة السابقة، استخدمت أبسط الصور الممكنة، حيث استعملت ذرة الكلور أفلاك p ولترابط. ولكن، وكما سوف نلاحظ فيما بعد، فإن نظرية الترابط التكافؤي تسمح بالتهجين، وإن ذرة الكلور يمكنها استعمال فلك p أو sp^3 أو sp^2 ، أو حتى sp ، أو أي تهجين بينها. ومما يدعم التهجين زيادة التداخل ونقصان التنافر، بينما تعاكسه الزيادة في طاقة الترقية (Promotion energy). ولكن هذه المشكلة تظهر أيضاً في نظرية الأفلاك الجزيئية، حيث يمكن لذرة الكلور استخدام أفلاك s و p في الارتباط مع ذرة الهيدروجين. ومن الناحية العامة، فإن نظرية الأفلاك الجزيئية لا تبحث الأمر بدلالة التهجين، لأن مزج الأفلاك الذرية يحدث في خطوة واحدة عند تكون الأفلاك الجزيئية. فمثلاً، يمكن اعتبار أن الفلك الجزيئي الرابط في كلوريد الهيدروجين هو كالتالي:

$$\Psi_b = a\Psi_{3s} + b\Psi_{3p} + c\Psi_{1s} \quad (٤-٣٢)$$

حيث Ψ_{3s} و Ψ_{3p} و Ψ_{1s} هي الأفلاك الذرية على ذرة الكلور ($3s$ و $3p$) وذرة الهيدروجين $1s$. وبالإمكان تغيير قيم a و b نسبة إلى بعضهما البعض بطريقة نمكنا من ادخال أية قيمة من صفة p في الفلك الجزيئي. فمثلاً، إذا كانت $a = 0$ ، فإن ذلك يعني أن ذرة الكلور تستعمل فلك p فقط، ولكن إذا كانت $a = 1$ ، فسوف تكون صفة p ٧٥٪ (تقابل «تهجين sp » في نظرية رابطة التكافؤ)^(١٩)

(١٩) تتناسب نسبة صفة s طردياً مع مربع المعاملات، لأنه يجب تربيع الدالة الموجية للحصول على معنى فيزيائي لها. وفي حالة HCl ، يكون الفرق في الطاقة بين أفلاك $3p$ و $3s$ كبيراً جداً مما يمنع الاختلاط الكبير بين صفات s و p إلا أن احتمال الاختلاط قائم دائماً، وكلما ازداد تقارب المستويات في الطاقة، ازداد احتمال حصول الاختلاط.

وتشير نسبة تأثير a و b مقابل c الى نسبة مساهمة الدالة الموجبة للكلور مقابل مساهمة الدالة الموجبة للمهيدروجين في الفلك الجزيئي الرابط.

HYBRIDIZATION

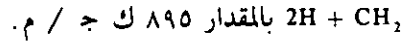
التهجين

لقد اقتصرتنا مناقشاتنا، حتى الآن، على تكوين روابط من نوع واحد من الأفلاك فقط، وعلى ذرة ما في وقت ما، فمثلاً، $s + s \rightarrow \sigma + \sigma^*$ ، $p + p \rightarrow \pi + \pi^*$ ، ولقد رأينا نتائج «اختلاط» الأفلاك في نظرية الأفلاك الجزيئية، ولقد ذكر التهجين ولكنه ترك دون تفسير. ويدخل اختلاط الأفلاك بشكل تلقائي في نظرية الأفلاك الجزيئية، بحيث أن بعض الباحثين النظريين في نظرية الأفلاك الجزيئية يتساءلون عن أهمية اثاره موضوع التهجين. ولكن التهجين يعتبر جانباً مكملًا لمبدأ رابطة التكافؤ. وحتى في نطاق نظرية الأفلاك الجزيئية، فإنه غالباً ما يساعد تصوير عملية الترابط. وهكذا، سوف نناقش في هذا البند موضوع التهجين بشيء من التوسع، مبتدئين بالمفاهيم الأساسية لننتقل بعد ذلك الى مناقشات إضافية أخرى.

لنأخذ جزيء الميثان CH_4 ، الحالة الارضية لذرة الكربون هي $1s^2 2s^2 2p^2$ وهي للتركيب الالكتروني $1s^2 2s^2 2p_x^1 2p_y^1$. وقد يعتبر الكربون في هذه الحالة ثنائي التكافؤ، لأن فيه فقط الكترونين مفردين مهياين للترابط، وهما الالكترونان الموجودان في p_x و p_y . ومع ان الكربون ثنائي التكافؤ معروف في الكيانات الوسيطة في الكيمياء العضوية، مثل ميثيلين وكربين، إلا أن ذرة الكربون تكون رباعية التكافؤ في مركباتها الثابتة. ولانشاء اربع روابط، يجب رفع ذرة الكربون الى حالتها التكافؤية، وذلك يتطلب ترقية احد الالكترونات من فلك $2s$ الى فلك $2p$ الفارغ. ويصبح التركيب الالكتروني للحالة المثارة، $1s^2 2s^1 2p_x^1 2p_y^1 2p_z^1$: ^5S وهذه الترقية تكلف 4.6 ك ج / م وبما ان حالة التكافؤ، $^1A_1$ ، تُعرّف على انها حالة الذرة في الجزيء، وقبل حدوث الترابط، فإن من الضروري أن تزود الذرة بطاقة إضافية للوصول الى التوزيع العشوائي لغزل الحالة ^5S ، وبمعنى آخر، تزويد الذرة بطاقة كافية للتغلب على الاتجاه الطبيعي نحو غزل متشابه للالكترونات^(٢٠). وبالرغم من كل ما يلزم من الطاقة للوصول الى حالة التكافؤ، فإن تكون رابطتين اضافيتين يجعل من CH_4 اكثر ثباتاً من

(٢٠) طبعاً ان اختيار p_y, p_x بدلاً من p_z, p_y مثلاً، هو عمل اختياري محض.

(٢١) ان وجود طاقة التهيج لحالة التكافؤ الزائدة يكون اكثر وضوحاً فما لو اعتبرت العملية المعكوسة



وقد يفترض أنه عند اضافة اربع ذرات هيدروجين تتكون اربع روابط، ثلاثة ناتجة عن تداخل أفلاك $2p$ الثلاثة مع ثلاثة أفلاك $1s$ للهيدروجين، بينما تنتج الرابعة من فلك $2s$ للكربون وفلك $1s$ للهيدروجين. ويفترض أيضاً أن تكون روابط $2p$ الثلاثة المتكافئة متجهة، لأن أكبر تداخل يتطلب أن تكون الروابط باتجاه محاور أفلاك p الثلاثة المشمولة. أما الرابطة الرابعة فمن الممكن أن تكون غير متجهة بسبب التآثر الكروي لفلك $2s$ للكربون، ولكن يفترض في هذه الرابطة أن تقع على جانب ذرة الكربون المعاكس لروابط « p » المتعامدة مع بعضها البعض. ولكن من المعروف عدم وجود جزئي ميثان بهذه المواصفات. إن روابط جزئي الميثان الأربعة متكافئة، وجميع زوايا الروابط تساوي $\frac{1}{3} \times 109^\circ$ ، وتسمى هذه الظاهرة عادة بالتهجين.

ونعني بالتهجين، رجباً أو اتحاداً خطياً لأفلاك s و p «النقية» لذرة ما بطريقة تسمح بتكون أفلاك مهجنة. ولذلك، تقول أن فلك $2s$ وأفلاك $2p$ الثلاثة لذرة الكربون تتحد لتكون مجموعة من أربعة أفلاك مهجنة sp^3 متكافئة فراغياً ومتأثلة في الطاقة. ونلاحظ في الشكل (٤-٢٥) شرحاً لحالة التهجين واتحاد فلك s و p يؤدي إلى تقوية في المنطقة التي تكون فيها اشارة الدوال الموجية متشابهة، لكنه يسبب ضعفاً عندما تكون الاشارات مختلفة. وإذا مثلت الدوال الموجية لأفلاك s و p ب Ψ_s و Ψ_p ، فإن بإمكاننا اجراء الاتحاد بينها كالتالي:

$$\Psi_{di_1} = \frac{1}{\sqrt{2}}(\Psi_s + \Psi_p) \quad (٤-٣٣)$$

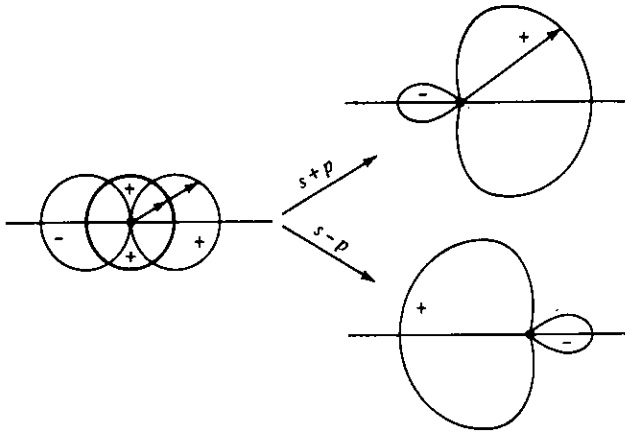
$$\Psi_{di_2} = \frac{1}{\sqrt{2}}(\Psi_s - \Psi_p) \quad (٤-٣٤)$$

حيث $1/\sqrt{2}$ هو معامل التسوية، و Ψ_{di_1} و Ψ_{di_2} هما الفلكان الخطيان *diagonal* أو فلكي sp . وتذكرنا هذه العملية بتكون الأفلاك الجزيئية، لأنه في كلا الحالتين، يحدث اتحاد خطي للأفلاك الذرية. ولكن، يجب أن نتذكر دائماً أننا في حالتنا هذه، نقوم بتجميع فلكين أو أكثر على الذرة نفسها لانشاء مجموعة جديدة من

= أزيلت اربع ذرات هيدروجين من جزئي الميثان (تجربة خيالية) مع بقاء ذرة الكربون على حالها، يكون الغزل الناتج مبعثراً تماماً. وتفقد الطاقة اذا سمح لغزل الالكترونات ان يتوازي. انظر:

C. A. Coulson, "Valence," 2nd ed., Oxford University Press, London, 1961, pp. 206-208.

وخلافاً للحالات sp^3 الخ، فإن p حالة طيفية غير ملحوظة وانما تحسب باضافة طاقات الغزل المتوازي للحالات الطيفية.

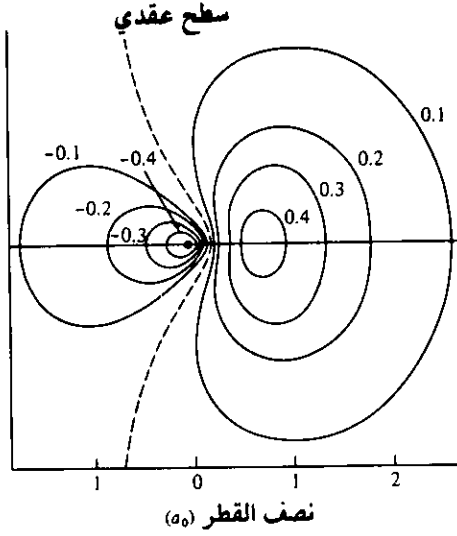


الشكل (٢٥-٤) تكون
أفلاك sp المهجنة بإضافة
وطرح الدالات الموجبة
الزواوية.

الأفلاك الذرية المهجنة. ومن الناحية الرياضية، فإن تكون أفلاك sp^2 للميثان أكثر تعقيداً إلا أن العملية لا تختلف كثيراً. وتكون النتيجة أربعة أفلاك تهجين متكافئة، يحتوي كل واحد منها على جزء s إلى ثلاثة أجزاء p في كل دالة موجبة موجبة نحو زوايا هرم رباعي السطوح. وكما هو الحال في فلك sp المهجن، فإن تهجين s و p يؤدي إلى وجود فصين للفلك المهجن أحدهما أكبر بكثير من الآخر (انظر الشكل ٢٦-٤).
مذا، ويمكن تصوير الأفلاك المهجنة بطرق مختلفة: كاستخدام السطوح المغلقة (الشكل ٢٦-٤)؛ أو سطح مغلق خارجي واحد (الشكل ٢٢٧-٤) أو صورة سحابية (الشكل ٢٢٧-٤ ب)؛ أو بطرق أبسط عن طريق استخدام رسوم توضيحية تهمل الفص (الفلقة) الصغير غير الرابط للفلك وتحفظ بالفص (الفلقة) الرابط الكبير. ومع أن التمثيل الأخير منقوص، إلا أنه يستعمل عادة في رسم الجزئيات المحتوية على عدد من الأفلاك المهجنة.

وبالامكان تكون نوع ثالث من أفلاك $p-s$ المهجنة تحتوي على فلك s واثنين من أفلاك p . ويدعى هذا التهجين sp^2 أو التهجين المثلثي (Trigonal). ويتألف هذا النوع من ثلاثة أفلاك هجينة متماثلة. ولا تختلف هذه الأفلاك كثيراً عن الأفلاك المبينة في الشكل (٢٦-٤)، ولكن أفلاك sp^2 تتجه نحو زوايا مثلث متساوي الاضلاع وهكذا، تكون الزوايا بين محاور هذه الأفلاك 120° .

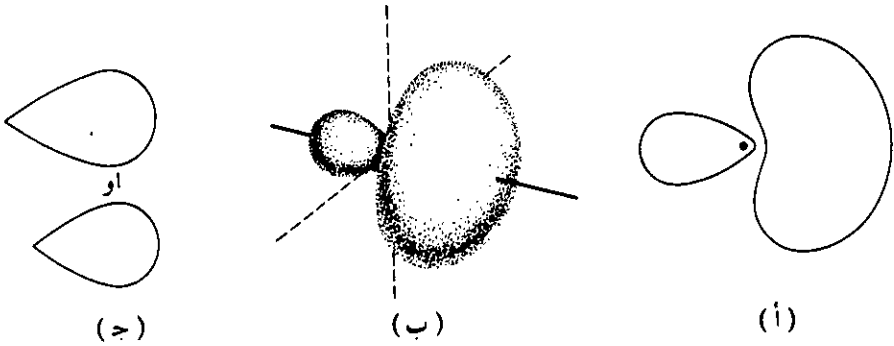
ومع أن عمليتي الترقية والتهجين متصلتان في تكوين الميثان من الكربون والهيدروجين، إلا أنه يجب أن نحرص على التمييز بينهما. فالترقية تشمل إضافة طاقة



الشكل (٢٦-٤) المنحنيات الالكترونية المغلقة للفلك المهجن sp^3 ، نلاحظ في الشكل ان السطح العقدي لا يمر بالنواة. مأخوذ عن:

C. A. Coulson, "Valence," 2nd ed., Clarendon Press, Oxford, 1961.

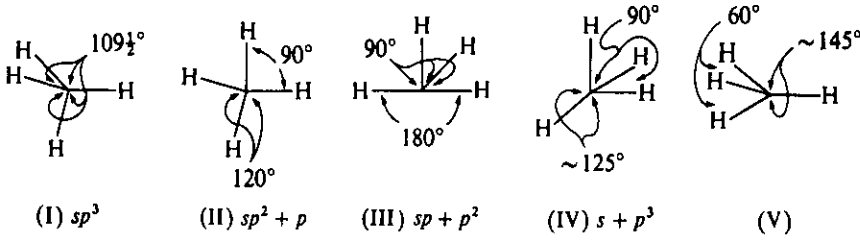
لرفع الالكترون الى مستوى طاقة أعلى لكي يصبح بالامكان تكون رابطتين اضافيتين. ومن الممكن ان نتصور انه بعد الترقية تستطيع ذرة الكربون ان تكون ثلاث روابط باستخدام افلاك p الثلاثة، ورابطة رابعة باستخدام فلک s . ولكن قيام ذرة الكربون بانشاء روابط متجهة نحو زوايا رباعي السطوح بدلاً من نوعين مختلفين من الروابط، ما هو الا نتيجة للثبات الاكبر للترتيب الاول، وليس نتيجة للترقية. وهكذا، فمع ان



الشكل (٤ - ٢٧): يبين الشكل طرقاً أخرى لتمثيل الأفلاك المهجنة. (أ) منحنى مغلق لتوضيح شكل الفلك. (ب) التمثيل السحابي. (ج) التمثيل المبسط. ومن باب التسهيل تم اهمال الفصوص الخلفية، كما أظهر للفلک شكل انسيابي في رسم الجزئيات المحتوية على افلاك مهجنة مختلفة.

الترقية والتهجين غالباً ما يحدثان معاً، لكن أياً منهما يمكن ان يحدث دون الآخر.

وفي هذا المجال، يجب ذكر نقطة ثانية حول التهجين وهي مصدر القوة الدافعة له. هناك عبارات غير دقيقة، كالقول «الميثان رباعي السطوح نتيجة لتهجين sp^3 لذرة الكربون». أن هذه العبارة غير دقيقة لأن جزيء الميثان يتخذ البناء رباعي السطوح لأن طاقة الجزيء في هذا البناء أقل ما يمكن، ويعود ذلك، بشكل رئيسي، الى الزيادة في طاقة الروابط، والانخفاض في طاقة التنافر. وحتى يكون هذا الجزيء رباعي السطوح، تتطلب نظرية رابطة التكافؤ حصول تهجين sp^3 . لذلك، فإن غير الصحيح ان يعزى شكل الجزيء الى التهجين فالتهجين يمنع بعض البناءات ويسمح بغيرها، ولكنه لا يشير الى افضلية اي منها. فمثلاً، لنأخذ الاحتمالات التالية لجزيء الميثان:



تشمل الاشكال الثلاثة الأولى التهجين الرباعي السطوح والمثلثي، والخطي التي تمت مناقشتها سابقاً. ويشمل الرابع استعمال افلاك s و p النقية.

اما البناء الاخير فهو يحتوي على ثلاث روابط متماثلة تحصر بينها زوايا متساوية، 90° . واما الرابطة الرابعة فتقع على زاوية تساوي تقريباً 145° مع الروابط الاخرى. وحيث ان من المستحيل بناء افلاك مهجنة $p-s$ بزوايا اقل من 90° فان من اليسير الغاء البناء الخامس. ومن هذا المنطلق، يمكن القول ان التهجين لا يسمح بالبناء v ، ولكن لا يمكن القول ان التهجين يسمح باختيار احد البناءات الاخرى. ويمكن للكربون القيام بانواع التهجين sp و sp^2 و sp^3 في مركبات مختلفة، ولكن اختيار sp^3 في الميثان نتيجة لأن البناء رباعي السطوح اكثر الاحتمالات ثباتاً.

وليس من الضروري تحديد التهجين بأفلاك s و p . فالقاعدة الوحيدة المحددة لذلك هو تشابه الأجزاء الزاوية للدالات الموجبة للأفلاك المشتركة في العملية، فإذا لم يتحقق ذلك نجد ان الدالة الموجبة الزاوية للأفلاك المهجنة غير مناسبة للترابط، لأن الكثافة الالكترونية سوف تكون موزعة بصورة مشتتة. ويعني ذلك عملياً ان الافلاك

المهجنة تتكون من أفلاك تقع في نفس مستوى الطاقة الرئيسي، وأحياناً، في مستويات طاقة مجاورة.

وبين الجدول (٤-٤) بعض الأفلاك المهجنة المحتوية على أفلاك s و p و d . وسوف نناقش الجوانب البنائية للأفلاك المهجنة المختلفة في الفصل ٥. ويوضح الشكل أيضاً زوايا الروابط لكل نوع من الأفلاك، وذلك للرجوع إليها عند الحاجة.

وفي معظم مجموعات الأفلاك المهجنة تكون الأفلاك متكافئة ومتماثلة، وكأمثلة على ذلك أربعة أفلاك sp^3 متجهة نحو زوايا رباعي السطوح منتظم، وستة أفلاك d^2sp^3 متجهة نحو زوايا ثماني السطوح، ... الخ. ولكن، في حالة تهجين sp^3d لا تكون الأفلاك الناتجة متكافئة، ففي حالة الهرم المثلثي الشاذي (trigonal bipyramidal) هناك مجموعة من أفلاك ثلاثة متكافئة تتجه نحو زوايا مثلث متساوي الاضلاع (ويمكن اعتبارها نتيجة تهجين sp^2) ومجموعة ثانية من فلكين يقعان على خط مستقيم (عمودي على مستوى الأفلاك الثلاثة الأولى)، ويمكن اعتبارها أفلاك تهجين dp . وتعرف المجموعة الأولى بالأفلاك الاستوائية (equatorial) بينما تسمى المجموعة الثانية بالأفلاك المحورية (axial). بسبب طبيعة الاختلافات بين هاتين المجموعتين من الأفلاك، فإن الروابط المتكونة منها تختلف كثيراً وتكون لها صفات مختلفة حتى عند ارتباطها بذرات متشابهة. فمثلاً، في الجزيئات المشابهة للجزيء PF_5 ، نلاحظ اختلافاً في قوة الروابط المحورية والروابط الاستوائية (انظر ص ٢٨٧ - ٢٩٣).

الجدول (٤-٤) زوايا الروابط لأفلاك التهجين.

التهجين	الشكل الهندسي	زوايا الروابط
$sp(di)$	خطي	180°
$sp^2(tr)$	مثلثي	120°
$sp^3(te)$	رباعي السطوح	109.5°
dsp^2	مربع مستو	90°
dsp^3	هرم مثلثي ثنائي أو	$120^\circ, 90^\circ$
d^2sp^3	هرم رباعي ثماني السطوح	$90^\circ < 90^\circ > 90^\circ$

وحق في حالة افلاك $p-s$ فليس من الضروري ان تكون جميع الافلاك متماثلة. وكمثال على ذلك، نأخذ جزيء الماء حيث تكون الزاوية $H-O-H$ $\frac{1}{2}$ ° ١٠٤، وهي لا تتفق مع اي من انواع التهجين المذكورة سابقاً، وانما تقع بين الزاوية $\frac{1}{3}$ ° ١٠٩ لتهجين sp^3 و 90° لأفلاك p النقية. ومع انه من المفروض ان تكون افلاك الربط في الماء رباعية تقريباً، إلا أنها تحتوي على جزء قليل من صفة p وهذا ينسجم مع ميل زاوية الرابطة نحو الزاوية 90° لأفلاك p النقية. وسوف نناقش القوى الدافعة لهذا التأثير في الفصل (٥).

وفي الفصل (٥) سنناقش أيضاً العلاقة بين صفة p او صفة s وزاوية الرابطة. ولكننا في الوقت الحاضر سنناقش احتمالات اخرى للتهجين بين $p-s$ إضافة الى ما سبق ذكره، sp و sp^2 و sp^3 . فلو أخذنا نسبة مساهمة فلك s في الافلاك المهجنة sp و sp^2 و sp^3 نحصل على النسب 50% و 33% و 25% من صفة s ، بالترتيب. وتكون صفة s في فلك s النقي 100% وفي فلك p 0% وحيث أن الافلاك المهجنة تتكون من الاتحاد الخطي للدالات الموجبة لأفلاك s و p :

$$\phi = a\psi_s + b\psi_p$$

وليس هناك ما يمنع أن تكون قيم a و b بحيث تجعل صفة s تساوي نسباً غير 25% او 33% او 50% فمثلاً، قيمة 20% من صفة s مقبولة تماماً، وفي الحقيقة، أن هذه هي نسبة صفة s في حالة جزيء الماء، وتكون نسبة صفة p دائماً القيمة المكملية لنسبة صفة s ، وفي حالة جزيء المادة تكون 80% ^(٢٢)

Hybridization and Overlap

التهجين والتداخل

تسمح أفلاك s و p النقية بتداخل غير كافٍ نسبياً بالمقارنة مع التداخل في حالة الافلاك المهجنة. وينقص التداخل للافلاك المهجنة حسب التسابع: $sp < sp^2 < sp^3 < p$ ^(٢٣). ويمكن رؤية اختلافات الترابط الناتجة عن آثار التهجين على التداخل في الجدول (٤-٥). ونلاحظ في هذا الجدول أن الرابطة C-H في الاستيلين

(٢٢) أحياناً تمثل نسبة 20% من صفة s بـ sp^4 . ومع ان هذا التهجين يعطي النسبة الصحيحة لكل من p, s ، إلا أنه يعني وجود أربعة أفلاك p مشموله في التهجين.

(٢٣) C. A. Coulson, "Valence," 2nd ed., Oxford University Press, London, 1961, pp. 198-201; L. Pauling, "The Nature of the Chemical Bond," 3rd ed., Cornell University Press, Ithaca, N.Y., 1960, pp. 118-119.

أقصر وأقوى من روابط الهيدروكربونات التي تحتوي على صفة s اقل من أفلاك الترابط.

الجدول (٥-٤) تأثير التهجين على التداخل وصفات الروابط.

الجزء	التهجين	طاقة الرابطة C—H (ك ج/م)	طول الرابطة C—H (بيكنم)
H—C≡C—H	sp	~506	106
H ₂ C=CH ₂	sp^2	~444	107
CH ₄	sp^3	410	109
CH radical	$\sim p$	~335	112

والتهجين في الهيدروكربونات المدونة في الجدول (٥-٤) ناتج عن عدد الذرات المرتبطة مع ذرة الكربون وعن توزيعها الفراغي. وفي حالة الجزيئات ذات التهجين المتغير، تكون هناك امكانية لاختلافات في انواع التهجين والتداخل وقوى الروابط. واذا ما ابقيت المتغيرات الأخرى ثابتة^(٢٤)، فاننا نتوقع أن تُعظم الجزيئات طاقة روابطها باستعمال التهجين المناسب.

Energies of Hybridization

طاقة التهجين

عند بناء مجموعة من الأفلاك المهجنة بالاتحاد الخطي لأفلاك الذرية، فان طاقة الافلاك المهجنة الناتجة هي المعدل النسبي لطاقة الأفلاك الذرية المساهمة. فمثلاً، في حالة ذرة الكربون، تكون طاقة أفلاك $2s$ و $2p$ - ١٨٧٨ و - ١٠٢٨ ك ج/م، بالترتيب^(٢٥) وعندما تدخل هذه الأفلاك في تهجين sp^3 ، تكون طاقة الافلاك المهجنة هذه:

$$E_{sp^3} = \frac{1}{4}(E_s + 3E_p) = \frac{1}{4}[-1878 + 3(-1028)] = -1241 \text{ kJ mol}^{-1} \quad (٣٥-٤)$$

وهذا موضح بشكل بياني في الشكل (٢٨-٤) لجزيء الميثان لدى تغير التهجين من $2s^1 2p^3$ الى $(2sp^3)^4$ (أو $2te^1 2te^1 2te^1 2te^1$) حيث يوجد الكترون واحد في كل فلك مهجن te). وهذا لا يكلف طاقة^(٢٦) لأن لكل من البنائين نفس الطاقة

(٢٤) من التعليقات الحكيمة أن، الأشياء الأخرى، نادراً ما تكون متساوية، ولكن يمكننا توقع رؤية تأثيرات الآراء التي نوقشت هنا على الصفات الجزيئية.

(٢٥) تمثل هذه الطاقات تلك المحسوبة لتأين الكترون واحد:

A. Viste and H. Basch in H. B. Gray, "Electrons and Chemical Bonding," Benjamin, New York, 1964

(٢٦) لاحظ اننا نبحث هنا ذرة الكربون التي تمت ترقبتها من الحالة الارضية ($2s^2 2p^2$) وان طاقة الترقية لم تدخل.

الكلية:

$$\sum E_{s+p} = [-1878 + 3(-1028)] =$$

$$\sum E_{te} = [4(-1241)] = -4962 \text{ kJ mol}^{-1} \quad (٣٦-٤)$$

ولكن نلاحظ عكس ذلك عند تهجين ذرة الفسفور، إذ يتطلب ذلك طاقة تهجين. والسبب في ذلك أن ذرة الفسفور تحتوي على أفلاك مملوءة وأفلاك نصف مملوءة، ولتوضيح ذلك نذكر أن طاقة أفلاك الفسفور هي: $E_s = ١٨٠٦ \text{ ك ج / م}$ و $E_p = ٩٨١ \text{ ك ج / م}$. وبذلك تكون طاقة فلك تهجين sp^3 :

$$E_{sp^3} = \frac{1}{4}[-1806 + 3(-981)] = -1187 \text{ kJ mol}^{-1} \quad (٣٧-٤)$$

ولكل الكترون في فلك معين طاقة خاصة بذلك الفلك^(٢٧) وبذلك تكون طاقة ذرة الفسفور غير المهجنة $(3s^2 3p^3)$ هي:

$$\sum E_{s+p} = [2(-1806)] + [3(-981)] = -6555 \text{ kJ mol}^{-1} \quad (٣٨-٤)$$

ولكن في حالة ذرة الفسفور ذات تهجين رباعي السطوح $(3te^2 3te^1 3te^1 3te^1)$ نجد أن: الطاقة^(٢٨) هي:

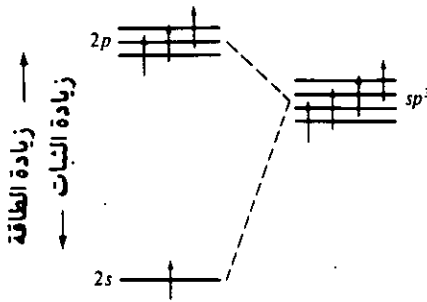
$$\sum E_{te} = 5 \times (-1187) = -5935 \text{ kJ mol}^{-1} \quad (٣٩-٤)$$

وهكذا، يكلف التهجين في هذه الحالة ٦٢٠ ك ج / م ، او طاقة تكافؤ رابطتين تقريباً. وبين الشكل (٤-٢٩) تهجين ذرة الفسفور sp^3 . و الفرق الطاقة بين الذرة المهجنة وغير المهجنة يمثل الزيادة في الطاقة للإلكترونين في فلك $3s$ المملؤ والنقصان في طاقة الالكترونات في أفلاك $3p$ نصف المملؤة.

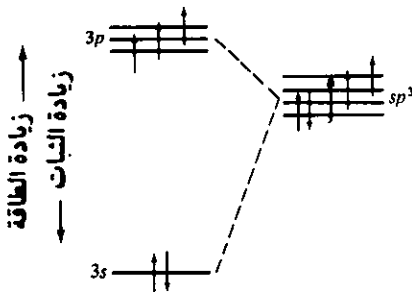
وكل من مبدأ التداخل الجيد وطاقة التهجين عامل مهم في تحديد التركيب الالكتروني للجزيئات. وبالرجوع الى الشكل (٤-٢٠)، الذي قُدم دون الافاضة في التعليق، كمثال لجزيء ثنائي الذرات المختلفة (انظر ص ٢٠٣-٤). نلاحظ في هذا الشكل، أولاً أنه عند تهجين ذرة

(٢٧) ان هذا ليس صحيحاً تماماً، لأن الطاقة النامة للالكترون تعتمد أيضاً على وجود او عدم وجود الكترون ثان في نفس الفلك. ولكن في حالتنا هذه، فاننا لا نقارن حالات تعدد الغزل المختلفة.

(٢٨) في كلا طريقي الحساب، نجد أن الالكترونات التكافؤ هي التي أخذت بعين الاعتبار فقط لأن طاقة الالكترونات التي تقع تحت غلاف التكافؤ لا تتغير مع التهجين.



الشكل (٢٨-٤) تهجين ذرة الكربون (sp^3) .



الشكل (٢٩-٤) تهجين ذرة الفسفور (sp^3) .

الايوكسجين، يستقبل فلك التهجين الأكثر ثباتاً الكترونين ويكونان زوجاً منفرداً على تلك الذرة، لأن الفلك منخفض جداً في الطاقة، ولا يناظر أياً من الأفلاك على ذرة الكربون، ونلاحظ عكس ذلك في حالة فلك sp المهجن^(٢٩) في ذرة الكربون الذي يناظر فلك الاوكسجين المهجن الاعلى، لذلك فهما يكونان رابطة سيجما قوية. ولحدوث ذلك، يجب أن يرقى الكترون واحد الى الفلك الذري الرابط في الكربون، ولكن طاقة الترقية أو التهجين هذه أكبر من أن تعوض بنكون رابطة سيجما قوية. وكنتيجة لنموذج التهجين هذا، فإن زوج الالكترونات المنفرد على ذرة الاوكسجين يكون بشكل رئيسي في فلك s منخفض الطاقة وغير متجه، ولكن زوج الالكترونات الذي على ذرة الكربون يكون بشكل رئيسي في فلك p ، عالي الطاقة ومتجه. ولهذا التوزيع تأثيرات على الصفات الكيميائية لأول اكسيد الكربون (انظر السؤال ٤-٢١).

واحيانا تظهر اهمية طاقة التهجين (صورة من طاقة الترقية) في تحديد بناء

(٢٩) لا يتضمن استخدام sp هنا الحصول على تهجين خطي مثالي يحتوي على ٥٠٪ صفة s ، وانما نوعاً من التهجين بين p, s . وهكذا، فإن للفلك الأقل طاقة سوف يحتوي على نسبة أعلى من صفة s وسوف يحتوي الفلك العلوي على نسبة أعلى من صفة p .

الجزئيات. فمثلاً، وجد أن هيدريدات عناصر المجموعات VA و VIA تحتوي على زوايا روابط تصغر بشكل ملحوظ لدى انتقالنا من العنصر الاول في كل مجموعة الى العنصر الذي يليه (انظر الجدول ٦-٤).

الجدول (٦-٤) زوايا الروابط في هيدريدات المجموعتين VA و VIA.

$\text{NH}_3 = 106^\circ 47'$	$\text{PH}_3 = 93^\circ 30'$	$\text{AsH}_3 = 92^\circ 0'$	$\text{SbH}_3 = 91^\circ 30'$
$\text{H}_2\text{O} = 104^\circ 27'$	$\text{H}_2\text{S} = 92^\circ 16'$	$\text{H}_2\text{Se} = 91^\circ 0'$	$\text{H}_2\text{Te} = 89^\circ 30'$

ويعتبر التهجين الذي نوقش سابقاً أحد عوامل الطاقة التي تعمل على انقاص زوايا الروابط في هذه المركبات. فمثلاً يكلف تهجين ذرة الفسفور المركزية حوالي ٦٠٠ ك ج / م، وإذا أخذنا عامل الطاقة هذا فقط في الاعتبار، فإن أكثر الترتيبات ثباتاً هو استخدام أفلاك *p* النقية في الترابط والسماح لزوج الالكترونات المنفرد بأن «يهبط» الى فلك *s* نقي. ويعاكس هذا الاتجاه تنافر الالكترونات الرابطة وغير الرابطة الذي سوف نناقشه في الفصل «٥»، وهذا الاتجاه يفضل الترتيب رباعي السطوح تقريباً. ففي حالة العنصرين N و O، يكون تأثير التنافر الفراغي هو العامل الأهم بسبب صغر حجم ذرتي هذين العنصرين. ولكن في حالة الذرات الكبيرة مثل P، As، Sb، S، Se، أو Te، فإن هذه التأثيرات أقل أهمية، مما يجعل من الممكن أن يحصل تهجين ذو طاقة منخفضة ويتميز بمساهمة أكبر من صفة *p* في الافلاك الرابطة.

ومن العوامل الأخرى التي تؤثر على الترتيب الأكثر ثباتاً للذرة في الجزيء، اختلاف طاقة الرابطة باختلاف التهجين. وذلك لان فصوص أفلاك *p-s* المهجنة المتجهة تتداخل بشكل أقوى من أفلاك *s* غير المتجهة أو من افلاك *p* ذات الفصين. وهكذا، فإن الجزيء يضطر في بعض الاحيان للاختيار^(٣٠) بين طاقة الترقية العالية والتداخل الجيد لفلك مهجن به نسبة عالية من *s*^(٣١)، وبين طاقة الترقية القليلة والتداخل الضعيف لفلك مهجن به نسبة منخفضة من *s*.

ومن الأمثلة الجيدة التي تشرح تأثير الفروق في طاقات الروابط المهجنة ما نجد في جزيء PCl_5 . ففي هذا الجزيء يمكننا اعتبار الفلك المهجن sp^3d اتحاداً بين

(٣٠) طبعاً، لا يقوم الجزيء بعملية الاختيار، ولكن لفهم تصرفاته، يجب على الكيميائي اختيار الأهم نسبياً.

(٣١) حيث أن معظم الأفلاك تحتوي على صفة *s* ما بين ٠٪ و ٥٠٪ تكون نسبة صفة *s* في الافلاك الغنية بهذه الصفة أعلى من ٢٥٪ وفي الأفلاك الفقيرة بهذه النسبة أقل من ٢٥٪.

فلك مهجن من p_z و d_{z^2} وآخر مهجن من $sp_x p_y$. ويكون التهجين الأول فلكين مهجنين خطيين على امتداد المحور، واما التهجين الثاني فيكون الروابط المثلية او الاستوائية (ص ٢١٠). وباستطاعة الأفلاك المهجنة sp^2 تكوين روابط أقوى، ولقد وجد أنها أقصر بحوالي ١٥ بيكومتر من الروابط المحورية الاطول والاضعف^(٣٢). وإذا اختلفت سلبية المتصلات على ذرة الفسفور، كما هو الحال في مركبات كلوروفلورو الفسفور، $PCl_x F_{5-x}$ ، وفلوريدات الكيل الفسفور، $R_x PF_{5-x}$ ، نجد عملياً أن المتصلة الأكثر سلبية تحتل المركز المحوري، وأن المتصلة الأقل سلبية تحتل المركز الاستوائي. وهذا التوزيع للمتصلات مثال على قاعدة بنت (*Bent's Rule*)^(٣٣) التي تنص على: «تفضل المتصلات الأكثر سلبية الأفلاك المهجنة المحتوية على صفة s أقل، بينما تفضل المتصلات الأكثر موجبة الأفلاك المهجنة المحتوية على صفة s أكثر». ومع أن قاعدة بنت قدمت هنا كقاعدة استمدت من التجربة في حالة كلوروفلورو الفسفور، إلا أنها دُعمت بحسابات نظرية أجريت على الأفلاك الجزيئية^(٣٤). وكما سترى في الفصل القادم، فإن لقاعدة بنت عدداً من النتائج الهامة للبناء الكيميائي للفسفورانات (Phosphoranes) والسلفورانات (Sulfuranes).

وتزودنا فلوريدات الميثان بمثال آخر على قاعدة بنت. فمثلاً، في حالة CH_2F_2 تكون زاوية الرابطة $F-C-F$ أقل من $\frac{1}{3}$ من 109° مشيرة الى صفة s أقل من $\frac{1}{3}$ ، في حين أن زاوية الرابطة $H-C-H$ أكبر من $\frac{1}{3}$ من 109° ، وعليه فإن الرابطة $C-H$ تحتوي على صفة s أكبر وتعطي زوايا الروابط في فلورات الميثان الاخرى نتائج مشابهة (السؤال ٥-٥).

وليست الميكانيكية التي تكمن خلف قاعدة بنت واضحة تماماً، فمثلاً، من العوامل التي تحايي زيادة صفة p في المتصلات ذات السلبية العادية نقصان زوايا الروابط لأفلاك p ، وانخفاض المتطلبات الفراغية للمتصلات السالبة (انظر ص ٣٠٥). وقد تكون هناك استراتيجية ترابط مثلى في جزيء ما حيث تتمركز صفة s (ومن ثم يتحسن التداخل) في تلك الروابط التي يكون فيها فرق السلبية قليلاً والترابط التساهمي مهماً

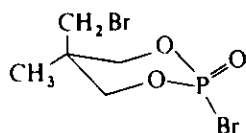
(٣٢) M. Roualt, *Ann. Phys.*, 14, 78 (1940).

(٣٣) H. A. Bent, *J. Chem. Educ.*, 37, 616 (1960); *J. Chem. Phys.*, 33, 1258, 1259, 1260 (1960); *Chem. Rev.*, 61, 275 (1961).

(٣٤) P. C. Van Der Voorn and R. S. Drago, *J. Am. Chem. Soc.*, 88, 3255 (1966).

وتنتج صفة p اذا وجدت، باتجاه الروابط ذات المجموعات الاكثر سالبيه. ويؤدي العامل الأخير الى ترابط أيوني اكبر في حالة يكون فيها الترابط التساهمي قليلاً على أية حال (بسبب الفرق في السالبية) (٣٥)

ويمكن القاء الضوء على قاعدة بنت من خلال ملاحظتنا لبعض المركبات الشاذة عن هذه القاعدة (٣٧، ٣٦). لنأخذ، مثلاً إستر برومو الفوسفات الحلقي:



في هذا الجزيء، تكون ذرة الفسفور في بيئة رباعية السطوح تقريباً، وتستعمل أربع روابط سيجما من نوع sp^3 تقريباً. ونتوقع من ذرات الاوكسجين الاكثر سالبيه الارتباط مع أفلاك ذرة الفسفور ذات صفة s الاقل. وبالفعل فإن ذرتي الأوكسجين الموجودتين في الحلقة تحتويان على نسبة تهجين 20% تقريباً (٣٨). وأما ذرة البروم، فهي أعلى الذرات المرتبطة مع الفسفور موجبية، وهكذا، تتنبأ قاعدة بنت بارتباطها بفلك غني بصفة s ولكنها لا ترتبط بفلك ذي نسبة منخفضة من صفة s ، وأقل قليلاً من 20% . والفلك الوحيد على ذرة الفسفور الذي به صفة s عالية هو الفلك المرتبط برابطة سيجما مع ذرة الاوكسجين التي تقع خارج الحلقة. ويحتوي هذا الفلك على حوالي 40% صفة s ! وعليه فمن الواجب أن تكون ذرة الاوكسجين الخارجة عن الحلقة ذات سالبيه مساوية تقريباً لسالبية ذرتي الاوكسجين الآخرين، فما هو سبب الفرق اذن؟ يحتمل أن يكون الجواب في عوامل التداخل: (١) تحتوي ذرة البروم ذات الحجم الكبير نسبياً على أفلاك منتشرة، ضعيفة التداخل مع ذرة الفسفور ذات الحجم الصغير نسبياً. ولذلك، ومع أن ذرة البروم أقل سالبيه من الاوكسجين، فمن المحتمل أن لا تكون

(٣٥) لمناقشة اطول للصفة الأيونية مقابل الترابط التساهمي والطاقة الكلية للترابط الناتجة عن مجموع الاثنين، انظر الصفحات ٢٠٣ - ٤٣١، ٢٠٤ - ٤٣٦.

(٣٦) اضافة الى المثال المعطى هنا، انظر السؤال (٥ - ١١).

(٣٧) ان وجود شواذ (قليلة جداً) للقواعد العامة والمفيدة لهو من سوء الحظ، بالنظر الى الاستخدامات الواسعة لهذه القواعد. ولهذه الشواذ أيضاً جانبها المزعج كمصدر للاضطراب للقارئ الذي يستعمل القاعدة لأول مرة. ومن ناحية أخرى يعتبر أي شذوذ نعمة للعالم الباحث، لأنه فرصة للتعمق في بحث الميكانيكية الكامنة خلف القاعدة.

(٣٨) S. O. Grim, H. J. Plastas, C. L. Huheey, and J. E. Huheey, *Phosphorus*, 1, 61 (1971).

رابطة تساهمية قوية كما هو متوقع. (٢) ان وجود رابطة باي يقوي الرابطة المزدوجة لذرة الاوكسجين الخارجة عن الحلقة ويزيد من تداخل أفلاك سيجما. واذا استجابت الجزيئات للزيادة في التداخل باعادة التهجين لكي تستفيد منه، تصبح الزيادة في صفة s معقولة. ومن وجهة النظر هذه، يمكن اعادة صياغة قاعدة بنت كالتالي: هناك ميل لأن تتركز صفة p في الافلاك ذات الصفة التساهمية الضعيفة (اما لاعتبارات السالبة او التداخل) وتميل صفة s لأن تتركز في الافلاك ذات الصفة التساهمية القوية (وهذا يقابل التناسب بين الذرات في السالبة والتداخل الجيد).

ونجد بعض الدعم الكمي للمناقشات الكيفية السابقة من متوسط طاقة روابط الفسفور والبروم والاوكسجين (الملحق و).

$$P-Br \quad 264 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$P-O \quad 335 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$P=O \quad 540 \text{ kJ mol}^{-1}$$

هذا ويجب أن تكون قاعدة بنت أداة مفيدة في الكيمياء غير العضوية والكيمياء العضوية، إلا أنها، ولسوء الحظ، لم تستعمل على نطاق واسع.

موقع التهجين في نظرية الأفلاك الجزيئية

(Molecular Orbital equivalent of mybridization)

ليس للتهجين مكان واضح في نظرية الأفلاك الجزيئية، ولكن اختلاف الأفلاك يحدث فعلاً كما هو الحال في نظرية رابطة التكافؤ. وبما أننا سوف نناقش عدداً من تطبيقات نظرية الأفلاك الجزيئية في الفصول القادمة، فسوف نقدم هنا مثلاً سهلاً جداً. لنأخذ المركب الخطي ثلاثي الذرات، BeH_2 . في هذا المركب، تتكون الأفلاك الجزيئية من أفلاك $1s$ لذرتي الهيدروجين (المشار إليهما بـ H و H) وفلك $2s$ واحد أفلاك $2p$ لذرة البريليوم. ولا يستطيع فلوكا p الباقيين على ذرة البريليوم المشاركة في الترابط لأن تداخلهما مع أفلاك الهيدروجين صفر. وتكون أفلاك الترابط الجزيئية بالاتحاد الخطي للأفلاك الذرية لتعطي أكبر تداخل:

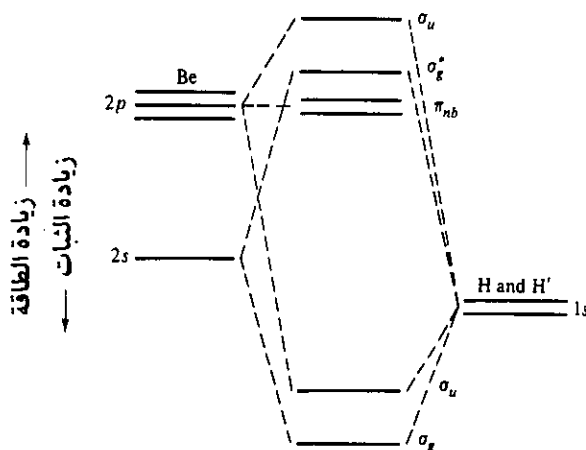
$$\Psi_g = a\Psi_{2s} + b(\Psi_H + \Psi_H) = \sigma_g \quad (٤٠-٤)$$

$$\Psi_u = c\Psi_{2p} + d(\Psi_H - \Psi_H) = \sigma_u \quad (٤١-٤)$$

$$\Psi_g^* = b\Psi_{2s} - a(\Psi_H + \Psi_H) = \sigma_g^* \quad (٤٢-٤)$$

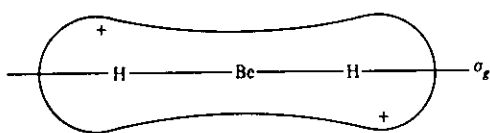
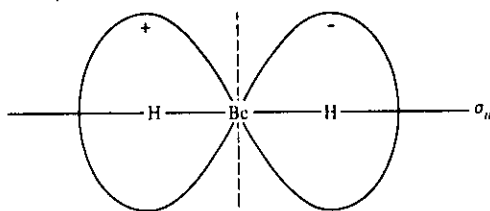
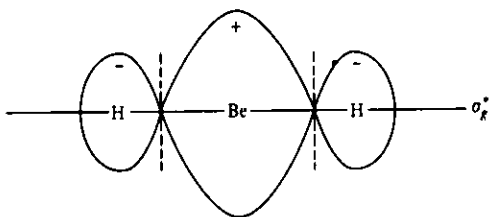
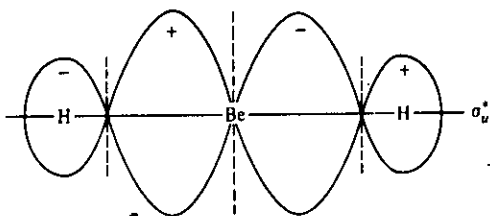
$$\Psi_u^* = d\Psi_{2p} - c(\Psi_H - \Psi_H) = \sigma_u^* \quad (٤٣-٤)$$

وتشير الأحرف s و u الى تماثل الأفلاك الجزيئية (ص ١٨٤)، ولكن يمكن اعتبارها وسماً مميزاً لها. وأما المتغيرات a و b و c و d فهي معاملات وزنية ضرورية بسبب الفرق في السالبية بين H و Be ، وسوف نناقشها في بند الروابط القطبية (Heteropolar). وبين الشكل (٣٠-٤) طاقات هذه الأفلاك الجزيئية، وأما الشكل (٣١-٤) فهو يبين رسومات تخطيطية للسطوح الحدودية للكثافة الالكترونية ونلاحظ ان كلاً من فلكي الترابط الجزيئين موزع على الذرات الثلاثة معاً. وهذه نتيجة طبيعية لنظرية الأفلاك الجزيئية للجزيئات متعددة الذرات. ومن الممكن تحويل هذين الفلكن الجزيئين الموزعين الى أفلاك جزيئية متمركزة تشبه تلك الناتجة عن نظرية رابطة التكافؤ^(٣٩). وعلى أية حال، فإن اختلاط الأفلاك الذرية يحدث بشكل طبيعي في نظرية الأفلاك الجزيئية. وأما التهجين المسبق للأفلاك الذرية فهو ليس ضرورياً، ولكن يمكن ادخاله للتسهيل.



الشكل (٣٠-٤) مستويات الطاقة للأفلاك الجزيئية في المركب BeH_2 .

(٣٩) W. A. Bennett, *J. Chem. Educ.*, 46, 746 (1969); I. Cohen and J. Del Bene, *J. Chem. Educ.*, 46, 487 (1969); D. K. Hoffman, K. Ruedenberg, and J. G. Verkade, *J. Chem. Educ.*, 54, 590 (1977).



الشكل (٣١-٤) الأفلاك الجزيئية

الرابطة (العلوية) والأفلاك الجزيئية

الرابطة (السفلى) لجزيء BeH_2

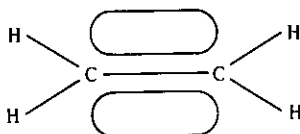
MULTIPLE BONDING

الترباط المتعدد

هناك طريقتان لتفسير الترباط في المركبات متعددة الترباط. ومن باب التسهيل، مَيَّزْنَا بين صورة $\sigma-\pi$ وصورة الرابطة المنحنية. ولقد تطورت الاولى في حدود نظرية الأفلاك الجزيئية، وقام باولنج بالدفاع عن الثانية مستخدماً نظرية التكافؤ، ولكن لم تحدد أي من الطريقتين بنظرية الأفلاك الجزيئية أو نظرية التكافؤ^(١٠). ووصف $\sigma-\pi$ هو الوصف المستعمل عادةً في مناقشة الالكينات (Alkenes) والالكينات

(١٠) في الوصف الكيفي العادي المبين هنا، تحتوي طريقة $\sigma-\pi$ على مميزات لكلا النظريتين، نظرية رابطة التكافؤ ونظرية الأفلاك الجزيئية.

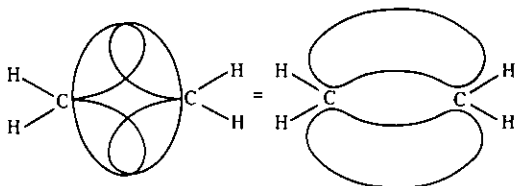
(Alkynes). فمثلاً، يمكن اعتبار الرابطة المزدوجة في جزيء الايثلين مكونة من رابطة سيجما ناتجة عن التداخل الرأسي للأفلاك المهجنة المثلثية لذرتي الكربون، ورابطة باي ناتجة عن التداخل الجانبي لأفلاك p الباقية على ذرتي الكربون (انظر الشكل (٤ - ٣٣)). وعلى هذا النحو، فإن هذه الأفلاك تشبه الأفلاك الجزيئية التي ذُكرت سابقاً (الشكل ٤ - ٨).



الشكل (٤ - ٣٣) تمثيل رابطتي سيجما وباي في جزيء الايثلين.

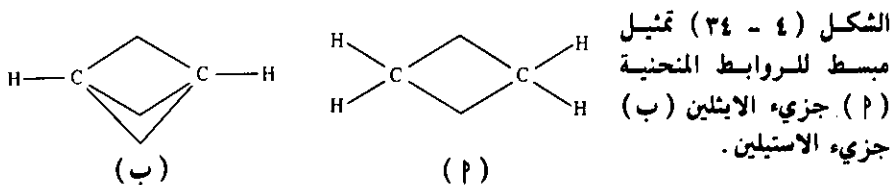
وهاتان الرابطتان غير متكافئتين لأنها تختلفان في الطاقة كما تختلفان في التآثر. وياعتبار مبدأ التداخل الأعظم، فمن المتوقع أن تكون رابطة سيجما أقوى من رابطة باي لأن التداخل في رابطة سيجما أكبر. ولو افترضنا أن لرابطة سيجما في جزيء الايثلين نفس قوة رابطة سيجما في جزيء الايثان (تقدير جيد، ولكنه غير دقيق)، فمن الممكن أن تكون طاقتها حوالي ٣٤٧ ك ج/م. ولكن القيمة العملية لطاقة تفكك جزيء الايثلين (طاقة كسر رابطة سيجما وباي) تساوي ٥٩٨ ك ج/م، مما يشير إلى أن طاقة رابطة باي هي ٢٥١ ك ج/م. ويعزى فرق الطاقة هذا، وهو ٨٠ ك ج/م تقريباً، بين طاقة رابطة سيجما ورابطة باي إلى التداخل الأضعف في حالة الأخيرة.

ولقد اقترح باولنج^(٤١) طريقة بديلة لوصف الروابط المتعددة. وفي هذه الطريقة التقريبية، تعتبر ذرة الكربون في جميع المركبات المشبعة، وغير المشبعة، ذات تهجين رباعي السطوح. ويعتبر تكون الروابط المتعددة ناتجاً عن التداخل الضعيف لهذه الأفلاك، كما هو مبين في الشكل (٤ - ٣٣) و (٤ - ٣٤).



الشكل (٤ - ٣٣) يبين الشكل تمثيلاً للروابط المنحنية في جزيء الايثلين.

(٤١) L. Pauling, "The Nature of the Chemical Bond," 3rd ed., Cornell University Press, Ithaca, N.Y., 1960, pp. 136-142.



وتسمى الروابط الناتجة بالروابط المنحنية (Bent Bonds) أو الروابط الموزية (banana bonds). وتكون الرابطتان متكافئتين، ولذلك يمكن إفتراض أن طاقة كل رابطة منحنية ٢٩٩ ك جـ/م (نصف قيمة طاقة الرابطة الكلية). وهذه القيمة تساوي المتوسط الحسابي للقيم المعطاه سابقاً لرابطيني سيجما وباي، وتقابل تماماً توسط الرابطة المنحنية في تداخلها، فهو أقل مما في حالة رابطة سيجما ولكن أكبر مما في حالة رابطة باي ذات التداخل بين الافلاك المتوازية.

وقد يتبادر للقاريء أن زوايا الروابط HCH في نموذجي الايثلين غير متائلة. فمثلاً تفترض طريقة $\sigma-\pi$ تهجين sp^2 حيث تكون زاوية الرابطة 120° . ولكن في طريقة الرابطة المنحنية ذات روابط sp^2 تكون زاوية الرابطة HCH 109° . فهل بإمكاننا استخدام زوايا الروابط المقاسة عملياً لاختيار النموذج الافضل؟ لسوء الحظ، الجواب لا، لأن الفرق الظاهر في قيم زوايا الروابط المتوقعة ناتج عن الافتراضات المبسطة كثيراً لأفلاك التهجين الكلية. وليس هناك سبب يجبر أفلاك ذرة الكربون في ترابطها مع الهيدروجين ان تحتوي تماماً على 25% أو $33,3\%$ من صفة s. ولذلك نجد عملياً ان جميع قيم الزوايا تقع تقريباً ما بين 109° و 120° . ويظهر هذا جلياً لدى دراسة مشتقات الايثلين. ونجد في الجدول (٤ - ٧) عدداً من هذه المشتقات والقيم العملية لزوايا الروابط، وتفسيراً لها بدلالة $\sigma-\pi$ اضافة الى صورة الرابطة المنحنية. وما دام التهجين الجزئي مسموحاً به، فإن كلا من النموذجين يتفق مع القيم العملية. والاختلافات الواسعة بين زوايا الروابط في المركبات المحتوية على روابط مزدوجة مثال آخر على أن الجزيء يميل لأن يتخذ الشكل الهندسي المفضل على غيره من الأشكال المتاحة له، وبعد ذلك يأتي دور التهجين. ولكننا سوف نناقش هذا الموضوع ثانية في الفصل (٥).

وفي الحقيقة، ومع أن صورة $\sigma-\pi$ وصورة الرابطة المنحنية يظهران وكأنها نموذجان مختلفان لتمثيل الروابط المزدوجة والثلاثية، إلا أنها متماثلان تماماً لدى معالجتها بدقة باستخدام الطرق الميكانيكية الكمية^(١٧). ولكن الفروق الظاهرة بينها ناتجة عن عدم كفاءة طرفنا المبسطة في تصوير الترابط.

الجدول (٤ - ٧) زوايا الروابط في مشتقات الايثلين وتفسيرها حسب ترابط سيجما - باي بالمقارنة مع الترابط المنحني (١).

الجزء	الزاوية XCX	التهجين				
		طريقة سيجما - باي			طريقة الرابطة المنحنية	
		افلاك XCX	فلك C-C	رابطة باي	افلاك XCX	فلك C-C
$F_2C=CH_2$	$FCF = 109.3 \pm .3^\circ$	$2 \times 74.8\% p$	$1 \times 50.4\% p$	$100\% p$	$2 \times 74.8\% p$	$2 \times 75.2\% p$
$Cl_2C=CCl_2$	$ClCCl = 113.3^\circ$	$2 \times 71\% p$	$1 \times 58\% p$	$100\% p$	$2 \times 71\% p$	$2 \times 79\% p$
$H_2C=CH_2$	$HCH = 117.6 \pm .5^\circ$	$2 \times 68.5\% p$	$1 \times 63\% p$	$100\% p$	$2 \times 68.5\% p$	$2 \times 81.5\% p$
$H_2C=CCl_2$	$ClCCl = 122 \pm 2^\circ$	$2 \times 65\% p$	$1 \times 70\% p$	$100\% p$	$2 \times 65\% p$	$2 \times 85\% p$
$\begin{array}{c} H_3C \\ \diagdown \\ C=C \\ \diagup \\ H_3C \end{array} \begin{array}{c} CH_3 \\ \diagup \\ C=C \\ \diagdown \\ CH_3 \end{array}$	$H_3C-C-CH_3$ $= 137 \pm 2^\circ$	$2 \times 57\% p$	$1 \times 86\% p$	$100\% p$	$2 \times 57\% p$	$2 \times 93\% p$

(٢) جميع البيانات البنائية أخذت من:

"Tables of Interatomic Distance and Configurations in Molecules and Ions." L.E. Sutton, Ed., Spec. Publ. No. 11 and Supplement, Spec. Publ. No. 18, The Chemical Society, London, 1958, 1965

DELOCALIZATION

الانتشار

(Resonance) الطنين

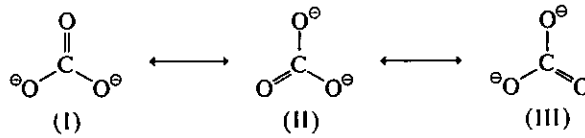
عند استخدام نظرية رابطة التكافؤ غالباً ما نجد أكثر من بناء واحد مقبول يمكن رسمه لجزء ما، وبدقة أكثر، نجد ان بالامكان كتابة أكثر من دالة موجية واحدة. ولقد رأينا سابقاً في حالة جزيء الهيدروجين ان بالامكان تمثيله كالتالي: $H-H$ أو H^+H^- . ومع ان كلا البنائين مقبول، إلا أن الشكل الثاني، اعلى كثيراً في طاقته من البناء «التساهمي» (بسبب طاقة التأين العالية واللفة الالكترونية المنخفضة للهيدروجين). ومع ذلك، يمكننا كتابة الدالة الموجية لجزء الهيدروجين كاتحاد خطي للدالتين الأيونية والتساهمية:

$$\Psi = (1 - \lambda)\Psi_{cov} + \lambda\Psi_{ion} \quad (٤٤ - ٤)$$

حيث λ تحدد مساهمة الدالتين الموجيتين. ولدى اتمام هذا الاتحاد، وجد ان الدالة الموجية الجديدة أقل في الطاقة من طاقة البناء الأيوني أو البناء التساهمي. ويشار الى هذه الحالة بالطنين الأيوني - التساهمي، والذي سوف نناقشه بتوسع في بند السالبة.

وهناك نوع آخر من الطنين يظهر في حالة أيون الكربونات. فحسب بناء لويس البسيط توجد ثلاث روابط سيجما ورابطة باي واحدة في هذا الأيون. ولكن، عندما نواجه تحديد مكان رابطة باي، يتضح لنا أنه لا توجد طريقة منفردة لرسم رابطة باي. فليس هناك من سبب لتفضيل ذرة أوكسجين على الذرات الاخرى كمستقبل لرابطة باي. وكذلك نجد عملياً ان من المستحيل تميز ذرة اوكسجين، باية طريقة، عن الذرتين الاخرتين.

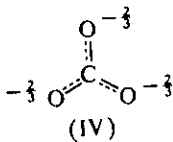
ويمكننا رسم ثلاثة بناءات مساهمة ومتماثلة لأيون الكربونات:



ويمكن وصف كل بناء من هذه البناءات بدالة موجية، Ψ_I أو Ψ_{II} أو Ψ_{III} . أما البناء الحقيقي لأيون الكربونات فليس أياً من البناءات المذكورة أعلاه، ولكنه هجين رنيني ناتج عن الاتحاد الخطي للبناءات الطنينية الثلاثة.

$$\Psi = a\Psi_I + b\Psi_{II} + c\Psi_{III} \quad (1-15)$$

ولا يوجد بناء لويس بسيط واحد يمكن رسمه لتصوير الهجين الطنيني، ولكن الشكل التالي يعطي فكرة كيفية عن البناء الصحيح،



ولقد وجد ان طاقة (IV) أقل من

طاقة (I) أو (II) أو (III) ولقد جرت العادة على الإشارة الى الفرق في الطاقة بين (I) و (IV) على أنه طاقة طنين أيون الكربونات. ولكن يجب أن على القاريء ان يدرك أن طاقة الطنين تنتج فقط بسبب أن أياً من الدوال الموجية Ψ_I و Ψ_{II} و Ψ_{III} لا يعطي وصفاً دقيقاً للبناء الحقيقي للأيون. ولذلك، فإن طاقة الطنين هي

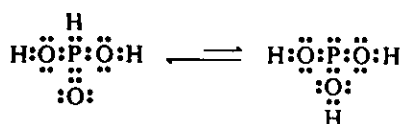
ببساطة مقياس لجهلنا بالدالة الموجية الحقيقية. وبدقة أكبر، فإن طاقة الطنين وظاهرة الطنين إنما هي نتيجة للأسلوب المفرط في التحديد الذي إتبعناه في نظرية التكافؤ، حيث اعتبرت «الرابطة» زوجاً من الالكترونات المتمركزة بين نواتين. ولكن عند بحثنا جزيئاً أو أيوناً يحتوي على زوج أو أكثر من الالكترونات المنتشرة، يتحتم عندها تعديل الوضع وادخال الطنين. ولا يجدر بنا ان نستنتج بأن نظرية رابطة التكافؤ خاطئة - ولكن مجاہتنا لعدد كبير من الالكترونات المنتشرة يجعلها تبدو قاصرة وفجة.

وبالمقابل، تظهر فائدة نظرية التكافؤ الفريدة في الجزئيات التي تحتوي على الالكترونات متمركزة.

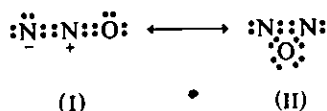
ففي حالة أيون الكربونات، تكون طاقة البناءات الثلاثة المساهمة متماثلة، وتشارك جميعها بنفس المقدار ($c = b = a$)، ويكون الهجين متوسطاً دقيقاً بين الثلاثة. ولكن في حالات كثيرة، تختلف طاقات البناءات المساهمة (كما هو الحال في جزيء الهيدروجين)، ونجد ان مساهمة البناءات الطينية تتناسب عكسياً مع طاقتها، أي ان البناءات عالية الطاقة غير الثابتة تساهم قليلاً جداً. وحتى يكون تأثير الطنين معقولاً، يجب أن تكون طاقات البناءات المساهمة متقاربة. وباستخدام مبدأ طاقات البناءات المساهمة، يمكننا وضع قواعد، عامة لتحديد احتمال مساهمة البناءات الطينية.

١. يجب ان يحتوي البناء الطيني المقترح على أكبر عدد من الروابط وهذا طبعاً دون الاخلال بقواعد الترابط الاخرى. فمثلاً في جزيء ثاني اوكسيد الكربون، لا يلعب البناء: $\text{:}\ddot{\text{O}}\text{:}^+ \text{C} \text{:}^- \ddot{\text{O}}\text{:}$ أي دور ذا قيمة بسبب طاقته العالية الناتجة عن فقدان التثبيت الذي يحده ارتباط بأي. وعموماً، فإن استخدام هذه القاعدة يعني ببساطة، اننا يجب أن نستخدم المنطق الكيميائي الجيد في اقتراحنا للبناءات المساهمة.

٢. يجب أن تتفق البناءات الطينية المقترحة مع أماكن الذرات في الجزيء الحقيقي (هجين الطنين). وأكبر نتيجة واضحة لهذه القاعدة هي جذف مشكلات الزوج (tautomers) كبناءات طينية محتملة. وهكذا، فالبناءان التاليان لحامض الفسفوريك يعتبران مركبين كيميائيين منفصلين في حالة اتزان، ولا تعتبر هذه الحالة طنينياً:



ومن النتائج الأقل وضوحاً لهذه القاعدة، نقصان الطين مع تغير زاوية الرابطة في البناءات المساهمة. ولتأخذ مثلاً الطين التالي لأكسيد النيتروجين^(٤٣). ففضلاً عن

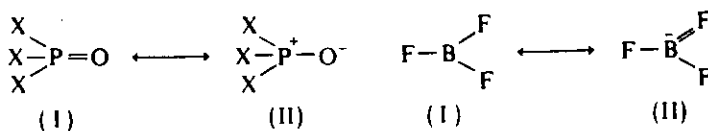


حقيقة ان (II) بناء مجهد (strained) فهو اقل ثباتاً من (I)، وسوف لا يساهم في طين N_2O لأن زاوية الرابطة هي 180° في (I)، و 60° في (II). وفي أي هجين متوسط، تكون مساهمة (I) أو (II) غير مرغوب فيها بسبب الطاقة العالية التي تلزم عند ثني (I) أو عند فتح (II).

ويجب أن نذكر هنا كلمة أخيرة حول الفرق بين الطين. والاهتزازات الجزيئية. فمع أن الاهتزازات تحدث فعلاً، إلا انها عبارة عن حركة توافقية بسيطة حول مركز اتزان يحدده بناء الهجين الطيني ولا يصح الخلط بينها وبين بناءات الطين. فالجزيء لا يهتز ولا ينتقل من بناء طيني الى بناء آخر، وعلى هذا فإن استخدام كلمة الطين غير موفق، لانه يحدث تشويشاً لا ضرورة له لأنه يوحي «بالاهتزاز» ومصدر مصطلح الطيني هو التشابه الرياضي بين الجزيء والظاهرة الكلاسيكية لطين بين بندولين (رقاصين) مزدوجين، أو أية أنظمة ميكانيكية أخرى.

٣. يجب ان يكون توزيع الشحنات على البناءات المساهمة معقولاً. وهناك جانبان لهذه القاعدة، الاول، هو ان الاشكال الطينية ذات الشحنات المتشابهة المتجاورة، تكون غير ثابتة نتيجة للتنافر الالكتروستاتي. فمثلاً، من غير المحتمل ان يلعب البناء $\bar{\text{A}}-\text{B}^+-\text{C}^+-\bar{\text{D}}$ دوراً رئيسياً في تكوين الهجين.

اما الجانب الثاني فهو وجود شحنات مختلفة ومتجاورة، ويجب هنا استخدام الفطنة الكيميائية في تحديد مساهمة بناء معين. ويتم ذلك عن طريقة تفحص سلبية الذرات المعنية. فإذا كان البناء يحتوي على شحنة موجبة على العنصر الموجبي وشحنة سالبة على العنصر السالي، فقد يكون البناء ثابتاً جداً، وعكس هذا التوزيع يعطي بناءً غير ثابت:

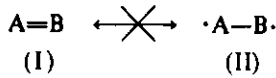


(٤٣) يجب اجمال الشحنات في الوقت الحاضر - وسوف نناقشها في البند التالي.

فمثلاً، في حالة الجزيء POX_3 ، نجد ان بناء (II) يساهم بدرجة كبيرة في البناء الحقيقي لمركبات الفسفوريل، ولكن في حالة الجزيء BF_3 ، نجد ان بناء (II) يساهم بدرجة أقل بكثير في البناء الحقيقي لـ BF_3 ، وفي الحقيقة، لا تزال المساهمة الحقيقية لمركبات من هذا النوع مسألةً تثير للجدل.

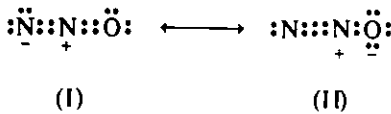
وبالإضافة الى ذلك، فإن وجود الشحنات المختلفة متجاورة أفضل من ان تكون متباعدة. فعندما تكون متجاورة، تساهم الشحنات المختلفة في الاشارات بطاقة الكترولستانية في ثبات الجزيء (كذلك الموجودة في المركبات الأيونية) ويقل هذا الثبات عند ابعاد الشحنات عن بعضها البعض.

٤. يجب أن تحتوي الأشكال المساهمة على نفس العدد من الالكترونات المفردة. وللجزيئات التي نوقشت سابقاً، لا يجوز اعتبار البناءات المحتوية على الكترولونات مفردة، لانها غالباً ما تشمل انكساراً لاحدى الروابط:



وهذا يؤدي الى طاقة أعلى للبناء (II). ولكننا سوف نرى في مناقشاتنا للمركبات التناسقية، ان المركبات المعقدة من النوع ML_n ($M = \text{فلز}$ ، $L = \text{متصلة}$) يمكنها ان تحتوي على عدد مختلف من الالكترونات المفردة، مع بقائها متقاربة في الطاقة. ولكن رغم ذلك، يبقى الطنين بين هذه الأشكال ممنوعاً، لأن لغزل الالكترونات قيماً كمية، وعليه تكون الكترولونات الجزيء أما متعاكسة الغزل أو متشابهة الغزل (وجود حالة متوسطة أو هجين ليس ممكناً).

ويمكن تطبيق هذه القواعد على جزيء N_2O . يوجد لهذا الجزيء بناءان مهمان:



يحتوي كل من البنائين على أربعة روابط، ونلاحظ أيضاً أن أماكن الشحنات



غير ان هذا البناء غير مرغوب فيه بسبب وجود شحنة موجبة على ذرة الاوكسجين ذات السالبة العالية ووجود شحنات موجبة متجاورة.

ومن الاحتمالات الأخرى، البناءان التاليان:



(IV)

(V)

وهناك أيضاً البناء الحلقي الذي ذكر في مناقشة القاعدة رقم (٢). وقد وجد سابقاً ان البناء الحلقي غير مرغوب فيه. وبالمثل يجب أن يكون البناءان (IV) و (V) منحنين، وغير مرغوب فيها بسبب عوامل الطاقة التي تتطلب اجبارها على أن تكون خطية لتكون مساهمات طينية مع (I) و (II). وبالإضافة الى ذلك، فإن كلاً منها يحتوي على ثلاث روابط بدلاً من أربع، ولذلك فهي أقل ثباتاً. أما بناء (I)، فيحتوي أيضاً على شحنات مختلفة متباعدة ولكنها في أماكن معاكسة تماماً لسالبية الذرات التي تقع عليها الشحنات.

ولا يمكن أن نهم بالمغالاة إذا عدنا الى القول بأن هجين الطين هو البناء الوحيد ذو الوجود الفعلي المحسوس، وأن بناءات الطين لا تعدو أن تكون بناءات تساعدنا في الوصف الدقيق للجزء الفعلي. وغالباً ما يقارن هجين الطين «البغل»، الذي هو هجين جيني بين الحصان والحمار. ولكن يبقى «البغل» بغلاً، ولا يتحول من الحمار الى الحصان أو العكس. وتشبه حالة الطين بمحاولتنا وصف البغل لشخص لم يره من قبل باستخدام صور فوتوغرافية لحمار وحصان، وان هذا البغل هو نسلها المتوسط بينهما في صفاته^(٤٤). وربما تكون الحالة التالية أكثر شبهاً، رغم أنها غير مألوفة لمن لا خبرة لهم بالخرافات القديمة. وتمثل هذه الحالة في الصقر (Falcon وهو طير حقيقي). لكنه يوصف على أنه هجين من رع (اله الشمس المصري الذي كان له رأس صقر) وهاري (Harpى طائر خرافي له رأس امرأة). فمع أن الصقر موجود إلا أن الآخرين غير موجودين بشكل مستقل.

Formal Charges

الشحنات التقديرية

ادخلت الشحنات في مناقشاتنا لجزء N_2O دون أي تفسير. وتسمى هذه الشحنات بالشحنات التقديرية وتعرف بأنها الشحنات التي يمكن للذرات في جزيء ما امتلاكها اذا كانت لها جميعاً نفس السالبية. وللحصول على الشحنة التقديرية (Q_F) لذرة ما، يفترض أن جميع الإلكترونات موزعة بالتساوي، وأن كل ذرة «تمتلك» نصف عدد

(٤٤) يمكن التادي في المقارنة، كما يحدث في أي مقارنة أخرى ولكن لا يجب اعتبار البناءات المساهمة على أنها «والدين» للهجين.

الالكترونات التي تساهم بها مع الذرات المجاورة. وهكذا تحسب الشحنة التقديرية كالتالي:

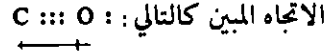
$$Q_F = N_A - N_M = N_A - N_{LP} - \frac{1}{2}N_{BP} \quad (٤٦-٤)$$

حيث N_A عدد الإلكترونات في غلاف التكافؤ للذرة الحرة و N_M عدد الإلكترونات (التي تخص الذرة في الجزيء)، أما N_{LP} و N_{BP} فهما عدد أزواج الإلكترونات غير المشتركة والرابطة على التوالي. وتستخدم الشحنات التقديرية في الوقت الحاضر الى حد أقل مما في السابق، نظراً لتوافر طرق أفضل لمعالجة السالبة، ولكنها غالباً ما تكون مفيدة في المناقشات الكيفية، كما هو الحال في مثال الطنين السابق.

ومع أن الشحنات التقديرية لا تمثل شحنات حقيقية أو أيونية، إلا أنها تعطي فكرة عن أماكن تكتل الشحنات الموجبة والسالبة. فمثلاً، في جزيء أول أكسيد الكربون، نجد أن أفضل بناء لويس معقول ويعطي أكبر عدد من الروابط، هو البناء الذي يحتوي على ثلاث روابط:



ولكن، نلاحظ أن هذا البناء يضع شحنة تقديرية موجبة على ذرة الأوكسجين، وشحنة تقديرية سالبة على ذرة الكربون. فلو كان الكربون والاكسجين متشابهين في السالبة، لكان لأول أكسيد الكربون عزم قطبي ملحوظ (ص ٢٥٩ - ٢٦٢) وفي الاتجاه المين كالتالي:



وبما أن الفرق في السالبة يسحب بعض الكثافة الالكترونية ثانيةً من ذرة الكربون إلى ذرة الاوكسجين، فإن هذا يلغي جزءاً كبيراً من العزم القطبي بحيث نجد أن العزم القطبي لأول أكسيد الكربون من أقل العزوم المعروفة: 4.1×10^{-29} كولوم متر (١٢،٠ وحدة قطبية D).

Molecular Orbitals

موضع الطنين في نظرية

Equivalence of Resonance

الأفلاك الجزيئية

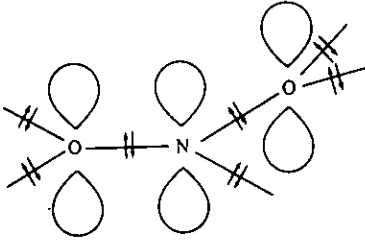
يعتبر الطنين ضرورياً لنظرية رابطة التكافؤ، وخاصة عند وجود الكترونات منتشرة (*delocalized*)، أي الكترونات منتشرة على ثلاثة أنوية أو أكثر. ولكن الانتشار ليس ضرورياً في حالة نظرية الأفلاك الجزيئية، لأنه ليس من الضروري ان تكون الكترونات الترابط في الأفلاك الجزيئية متمركزة بين نواتين. وبمعنى آخر، فإن نظرية رابطة التكافؤ تبالغ في أهمية الرابطة ذات زوج الالكترونات المتمركزة، وتستخدم

الطين في تفسير بعض الحالات الشاذة. وسوف نناقش في هذه البند طريقة الأفلاك الجزيئية كبديل في معالجة الإلكترونات المنتشرة.

وكمثال على ذلك، لنأخذ أيون النيتريت، NO_2^- ، وهو يحتوي على رابطتي سيجما مفردتين، $\text{N}-\text{O}$ ، وأربعة أزواج إلكترونات منفردة على ذرتي الأوكسجين في أفلاك مهجنة sp^2 (٤٥). وتبقى أيضاً أفلاك p متوازية على كل من ذرتي الأوكسجين وذرة النيتروجين (الشكل ٤ - ٣٥). وهكذا، فإن أفلاك p هذه سوف تتداخل لتكون أفلاك باي رابطة وأفلاك باي لا رابطة.

$$\Psi_b = p_{O_1} + p_{O_2} + p_N \quad (\pi) \quad (٤٧ - ٤)$$

$$\Psi_a = p_{O_1} + p_{O_2} - p_N \quad (\pi^*) \quad (٤٨ - ٤)$$



الشكل (٤ - ٣٥) روابط سيجما وأزواج الإلكترونات المنفردة في أيون النيتريت، NO_2^- .

وكما رأينا في حالات سابقة، يمثل الفلك الرابط تركزاً للكثافة الإلكترونية بين الذرات (الشكل ٤ - ٣٦) ولكن الفلك اللارابط يحتوي على عقدة بين الذرات (الشكل ٤ - ٣٧). وإضافة إلى ذلك، فإن هناك امكانية لنوع ثالث من التداخل بين أفلاك p :

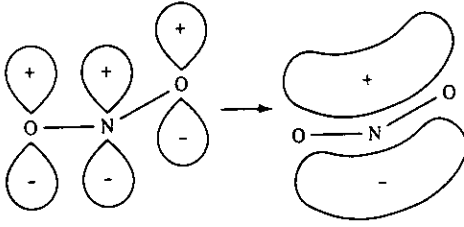
$$\Psi_n = p_{O_1} - p_{O_2} + p_N \quad (٣٩ - ٤)$$

وتمثل هذه حالة غير رابطة، لأن التداخل الموجب بين p_{O_1} و p_N يُلغيه التداخل السالب بين p_{O_2} و p_N (الشكل ٤ - ٣٨).

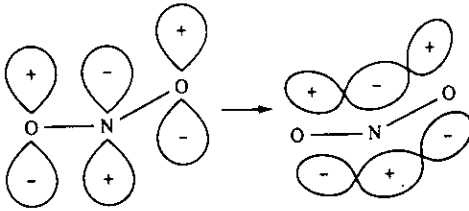
وتشبه هذه النتيجة، ما حصلنا عليه من نظرية رابطة التكافؤ عندما يضاف إليها الطنين. كذلك فإن هناك زوجاً من الإلكترونات باي الرابطة ينتشر على ذرة النيتروجين وذرتي الأوكسجين. أما الزوج الثاني من الإلكترونات فهو غير رابط، ومتمركز بشكل

(٤٥) طبعاً، ان التهجين ليس ضرورياً على الإطلاق عند استخدام نظرية الأفلاك الجزيئية، ولكنه هنا مناسب بسبب اهتمامنا الرئيسي بنظام باي، ولا تختلف نتائج معالجة نظرية رابطة التكافؤ ونظرية الأفلاك الجزيئية لنظام سيجما بشكل كبير.

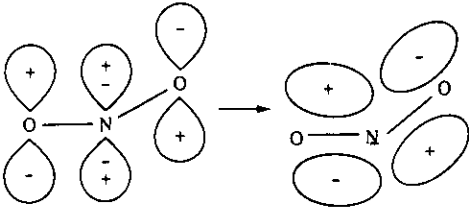
رئيسي على ذرتي الاوكسجين (تمر العقدة من خلال ذرة النيتروجين)، ولكن وكما هو الحال في نظرية رابطة التكافؤ، فانها أيضاً موزعان (smeared) فوق كلا ذرتي الاوكسجين بدلاً من وجودهما في أفلاك ذرية مميزة. ومن عيوب نظرية الأفلاك الجزيئية أنها في معالجتها للموضوع لا تواجهه مباشرة، حيث يجب أن يتم بناء الأفلاك الجزيئية الملائمة بدلاً من البناءات الطينية المساهمة، ولكنها نظرية مفيدة وأكثر التصاقاً بالواقع.



الشكل (٤ - ٣٦) الأفلاك الذرية (الى اليسار) والأفلاك الجزيئية الرابطة (الى اليمين) الناتجة عن تداخل الأفلاك الذرية لرابطة باي في أيون النيتريت.



الشكل (٤ - ٣٧) الأفلاك الذرية (الى اليسار) والأفلاك الجزيئية للرابطة (الى اليمين) لرابطة باي في أيون النيتريت.



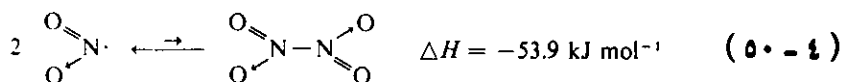
الشكل (٤ - ٣٨) الأفلاك غير الرابطة في أيون النيتريت.

Linnett Double Quartet Theory

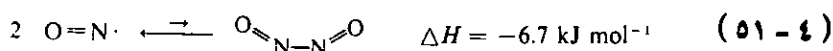
نظرية الرباعي المزدوج لنينيت

لقد لاحظنا أن احدى الصعوبات الرئيسية في نظرية رابطة التكافؤ هي اللجوء الى الطنين في احيان كثيرة لتفسير بناءات الجزيئات بشكل مناسب، وخاصة الجزيئات التي تشبه البنزين أو الايونات مثل أيون الكربونات. ولكن هذا لا يجعل نظرية رابطة التكافؤ خاطئة، وإنما تعتبر عاجزة في بعض الأحيان. ومن المشاكل الأخرى التي

رأيها، التنبؤ الخاطيء لصفات جزئيء الاوكسجين المغناطيسية. (ص ١٨٨). وفي الحقيقة، فإن نظرية رابطة التكافؤ تجعلنا نقع في العجز والحيرة عند وجود الكترونات مفردة، نظراً لأنها تركز على ازدواج الالكترونات لتكوين الروابط. ولذلك، تظهر الجزيئات المحتوية على الكترونات مفردة وكأنها شاذة، ونساءل لماذا لا تكون مركبات مزدوجة الصيغة (dimers). وفي الحقيقة، أن بعضها تكون مركبات مزدوجة الى حد ما:



ولكن البعض الآخر لا تكون مركبات مزدوجة بسهولة (٢٤٥).



وفي محاولة للتغلب على بعض هذه الصعوبات التي عجزت عنها نظرية رابطة التكافؤ البسيطة، اقترح لينيت^(٤٦) تحويرات على وصف لويس المعتاد المرتكز الى الثاني.

ومن المبادئ الاساسية لاقتراح لينيت، اعتبار العلاقات بين الالكترونات (Electron correlation)، فالافعال المتبادلة بين الالكترونات قد تتيح طريقتين. أولها، والشائع كثيراً، هو التنافر الالكتروستاتي بين الجسيمات المتشابهة في الشحنة، أي أنه عند ثبات العوامل الاخرى، فإن الالكترونات تميل للابتعاد عن بعضها بعضاً بقدر الامكان، أما النوع الثاني من الافعال المتبادلة بين الالكترونات فهو العلاقة بين الالكترونات في الغزل. ولقد رأينا أمثلة على ذلك من خلال تطبيق مبدأ باولي، الذي ينص على انه إذا وجد الكترونان في نفس الفلك (أي ان لهما نفس قيم n و l و m). وفي نفس المنطقة من الفراغ، فيجب ان يكون غزلهما متعاكساً. ولقد رأينا أيضاً، أنه عند تكون جزئيء الهيدروجين حسب نظرية رابطة التكافؤ، نحصل على وضع ثابت فقط إذا كان غزل الالكترونين متعاكساً، ولكن وضع الالكترونات في ترتيب متعاكس الغزل غير مرغوب فيه من ناحية الطاقة. وهذان مثالان محدودان للتأثيرات المتبادلة بين غزل الالكترونات. ويمكن التعميم (أخذين بالاعتبار التأثيرات المتبادلة بين غزل الالكترونات فقط) والقول بما يلي: تميل الالكترونات المتعاكسة في الغزل لجذب بعضها بعضاً، ولكن الالكترونات المتشابهة في

G. E. Ewing, *Acc. Chem. Res.*, 8 185 (1975). (٢٤٥)

J. W. Linnett, *J. Am. Chem. Soc.*, 83, 2643 (1961) and "The Electronic Structure of Molecules," Wiley, New York, 1964. (٤٦)

الغزل تتنافر بقوة. وفي الحالات التي تكون فيها الالكترونات متشابهة في الغزل فإن عاملي الغزل والشحنة يتضافران وتتنافر الالكترونات بقوة. وفي حالة الالكترونات المتعاكسة في الغزل، فإن هذين العاملين يلغيان بعضهما بعضاً الى حد كبير، ومع أن سيطرة التنافر الالكتروستاتي تبقى واضحة، إلا أن التنافر أقل بكثير من تنافر الالكترونات المتشابهة في الغزل.

وكمثال على ذلك، لنأخذ الذرات والأيونات ذات التركيب المماثل لذرة Ne، التي يمكن تمثيلها بالتركيب الالكتروني التالي:

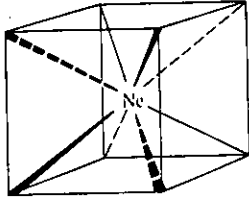
$$_{10}\text{Ne} = 1s^2 2s^2 2p^6 2p^2$$

او اعتبارها محتوية على الأفلاك المهجنة الذرية التالية:

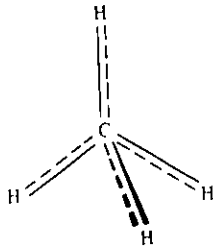
$$_{10}\text{Ne} = 1s^2 2te_1^2 2te_2^2 2te_3^2 2te_4^2$$

وفي أي من الحالتين السابقتين، يكون للالكترونات المتعاكسة في الغزل دوال موجية ^٥ متماثلة باستثناء الجزء المتعلق بالغزل. ويكون احتمال وجود الالكترونين في المنطقة نفسها من الفضاء عالياً جداً. وبمعنى آخر، لم يتم إعتبار التأثيرات المتبادلة بين غزل وشحنة الالكترونات في المعادلة الموجية. ولتصحيح ذلك، أقترح لبنيت مجموعة من أربعة الكترونات على ذرة Ne تكون ذات غزل واحد (غزها الى اعلى) وسماها رباعية (quartet) بينما يكون غزل المجموعة الثانية الى أسفل وتكون مجموعة رباعية ثانية. وتكون الالكترونات في كل مجموعة مترابطة بقوة، بسبب تشابهها في الغزل والشحنة، ولذلك فإنها سوف ترتب نفسها بشكل يخفض الطاقة قدر الامكان، ويتم ذلك بتوجيهها نحو زوايا رباعي السطوح. وتتخذ المجموعة الثانية اتجاهات نحو زوايا رباعي السطوح أيضاً، ولكن ليس من الضروري أن تتجه المجموعتان نحو نفس الزوايا. وبسبب تأثيرات الشحنة، قد يفترض البعض أن يكون رباعيا السطوح متبادلين (staggered)، أي أنها يكونان مكعباً (انظر الشكل ٤ - ٣٩). وطبعاً يمكن لقوى الاخلال (perturbation) المحلية الخاصة تغيير هذا الوضع. فمثلاً، في حالة أيون الفلوريد الحر، والمساوي الكترونياً لذرة Ne، تميل الالكترونات المتعاكسة في الغزل لوضع التبادل (staggered) ولكن عند اقتراب أيون الهيدروجين المستقطب (ليتكون جزئي HF)، فإن أحد أزواج الالكترونات يميل للتمركز بالقرب من الهيدروجين. وفي جزئيء مثل الميثان (الذي يمكن اعتباره $C^{+4} + 4H^{+}$ تكون الرباعيتان متآلفتين (congruent) نتيجة لدفعها للتمركز نحو أيونات الهيدروجين

الاربعة. ولا يختلف وصف هذا الجزيء عن صورة زوج الالكترونات المتمركزة لنظرية رابطة التكافؤ البسيطة (الشكل ٤ - ٤٠) .



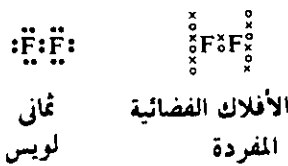
الشكل (٤ - ٣٩) بعض الترتيبات المحتملة للرباعيات المتعكسة في الغزل في ذرة Ne.



الشكل (٤ - ٤٠) ترتيب الغزل للرباعيات في جزيء الميثان، CH_4 .

وتظهر فائدة طريقة الافلاك الفضائية المفردة (Nonpaired spatial Orbitals) ^(١٧) بوضوح في وصف الجزيئات متعددة الروابط، وخاصة تلك المحتوية على الكترونات مفردة. ولناخذ الجزيئات ثنائية الذرات ابتداءً بالجزيء N_2 وانتهاءً بالجزيء F_2 . وللتعرف على هذه الطريقة ومصطلحاتها، سوف نبدأ اولاً بجزيئات N_2 و F_2 التي تتفق صورتها في هذه النظرية مع صورتها في نظرية رابطة التكافؤ البسيطة.

يتألف بناء لويس لجزيء الفلور من ذرتي فلور، وتحاط كل ذرة برباعية مزدوجة من الالكترونات، أي من مجموعتي غزل، تتكون كل منها من أربعة الكترونات:



وفي بناء الأفلاك الفضائية للمفردة يشير الرمز $\times$ و $\circ$ الى الالكترونات التي تخص

(١٧) اقترح هذا الوصف من قبل لينت. واستعمل آخرون LDQ (ونمني Linnett Double Quartet).

مجموعتي الغزل المختلفتين^(٤٨). ومصدرهما مجموعتا غزل كل منها مؤلفة من سبعة، وتترتب بحيث أن كل ذرة فلور تحتوي على رباعي من كل من نوعي الغزل، ونتيجة لتعاكس الغزل ($\uparrow\downarrow$ و $\downarrow\uparrow$) نجد ان الجزيء دايامغناطيسي، وان رتبة الربط واحد (= الكترونين فقط بين النواتين).

وبمقارنة بناء لويس ولينيت لجزيء N_2 ، نحصل :



ثمانى لويس الافلاك الفضائية المفردة

حيث تتنبأ كلاهما بجزيء دايا مفناطيسي ($\uparrow\downarrow$ و $\downarrow\uparrow$) ورتبة ربط تساوي ثلاثة.

ويعتبر الاوكسجين أحد الأمثلة التي تسبب مشكلة لنظرية رابطة التكافؤ، لأن بناء لويس البسيط يتطلب بناء دايامغناطيسياً برابطة مزدوجة.

وقد اقترح باولنج^(٤٩) «رابطة الالكترونات الثلاثة» لجزيء الاوكسجين و NO وبعض الجزيئات «الصعبة» الأخرى. ولكن المصطلح «رابطة الالكترونات الثلاثة» غير موفق، لأنه يعني ثلاثة الكترونات ترابط، في حين نجد أن قوة الرابطة الحقيقية تشبه قوة رابطة ذات الكترون واحد. وفي مفهوم نظرية الأفلاك الجزيئية، تقابل «رابطة الالكترونات الثلاثة» الكترونين رابطتين والكتروناً لا رابطاً. ومع أن نموذج «رابطة الالكترونات الثلاثة» يفسر واقعاً معروفاً في بعض الانظمة، إلا أن المؤلف يعتقد بأن هذا النموذج مصدر للتشويش ولا يضيف شيئاً الى المعرفة.



ثمانى لويس الافلاك الفضائية
($1\sigma + 1\delta$) المفردة

(٤٨) من الأهمية بإمكان ان يكون باستطاعتنا تصور مجموعات الغزل حول كل ذرة، ويجب على الطالب ان يألف هذا التصور، ليس فقط لرباعيات السطوح المبينة في الشكلين (٤ - ٣٩) و (٤ - ٤٠)، وانما أيضاً مجموعات الغزل المحتوية على خمسة الكترونات (اثنان من رباعيات السطوح مشتركان باحد الوجوه)، ستة الكترونات (اثنان من رباعيات السطوح مشتركان في ضلع)، وسبعة الكترونات (اثنان من رباعيات السطوح مشتركان في نقطة). ولدى المؤلف قناعة، نابعة من خبرته الشخصية ونصائح زملائه، ان استخدام النماذج الكيميائية المبينة باليد، والمصنوعة، مثلاً، من الاسلاك المغطاة بمادة قطنية (تستعمل لتنظيف الفليون) أو الانابيب البلاستيكية، هذه النماذج ذات فائدة أكبر بكثير من محاولة تفسير الرسوم الخطية.

L. Pauling, "The Nature of the Chemical Bond," 3rd ed., Cornell University Press, (٤٩) Ithaca, N.Y., 1960, Chap. X.

وفي الحقيقة، أن بناء الافلاك الفضائية المفردة الدايا مغناطيسي لجزيء O_2 المبين أعلاه يمثل حالتين للجزيء. الاولى، الاعلى في الطاقة، وتمثل تطابقاً كاملاً لمجموعي الغزل. وقد اطلق على هذه الحالة Σ_g^+ للاوكسجين، وهي أعلى من الحالة الارضية للاوكسجين بمقدار ١٠٠ ك جـ / م. ويمكن زيادة تثبيت هذا الجزيء بمقدار ٦٣ ك جـ / م بإزالة متطلب التطابق التام لمجموعي الغزل. ومع أن هذا الترتيب المتبادل (١٥) يكسب ثباتاً ناتجاً عن نقص التنافر الالكتروستاتي، فإن الجزيء يبقى دايا مغناطيسياً (١٦ و ١٧).

وإذا تكون البناء من مجموعتي غزل، احداها مكونة من خمسة الكترونات والأخرى مكونة من سبعة، كما هو مبين أدناه، نحصل على ثبات إضافي آخر.



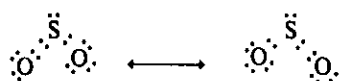
الافلاك الفضائية المفردة (٣٢)

وتكون هذه الحالة (Σ_g^-) اكثر ثباتاً من الحالة (Σ_g^+) بالمقدار ١٥٥ ك جـ / م، واكثر ثباتاً من الحالة (١٥) بالمقدار ٩٢ ك جـ / م. وهنا ينقص التنافر الى الحد الأدنى، ولكن الترابط الكلي لا يزال يشمل أربعة الكترونات (رابطية مزدوجة). وهكذا، يكون الجزيء بارامغناطيسياً ($\uparrow\downarrow + \uparrow\downarrow = 2$ الكترونات مفردات) وهذا يتفق مع النتائج العملية. ومن الأهمية بمكان، ملاحظة أن القوى الدافعة، لانتاج جزيء اوكسجين بارامغناطيسياً هي نفسها في نظرية الأفلاك الفضائية المفردة ونظرية الأفلاك الجزيئية - ميل الالكترونات لتفادي بعضها بعضاً (انظر ص ١٨٨ - ١٨٩).

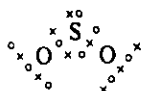
اما تمثيل نظرية الأفلاك الفضائية المفردة لجزيء NO فيتنبأ برتبة رابطة مقدارها $2\frac{1}{2}$ ، مما يتفق مع نظرية الافلاك الجزيئية ومع النتائج العملية ايضاً. اضافة الى ذلك، فانها توضح لنا لماذا لا يكون NO جزيئاً مزدوج الصيغة. فمثلاً، يحتوي جزيئان من NO على عشرة الكترونات ترابط او خمس روابط، ويحتوي ايضاً المركب المزدوج الصيغة $O=N-N=O$ المفترض على خمس روابط. وبذلك، فليس هناك مكسب في الترابط لدى تكون المركب المزدوج الصيغة. ولكن، هناك عاملان آخران يعارضان وجود $(NO)_2$ كجزيء ثابت. الأول هو ان مجموعتي الغزل في $(NO)_2$ متآلفتان تماماً، وبذلك نتوقع من طاقة التنافر الالكتروستاتي ان تقلل من ثباته. والثاني، يرجع إلى

عامل الانتروبيا الذي يرجع دائماً جانب الجزئيات الصغيرة الكثيرة على جانب الجزئيات الكبيرة القليلة.

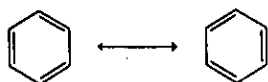
وتتجنب نظرية الرباعيات أحياناً ضرورة الطنين. وبتعبير آخر، كثيراً ما يكون ممكناً رسم بناء واحد (أو كتابة دالة موجية واحدة) لوصف الترابط بشكل أنسب مما هو ممكن باستخدام نظرية رابطة التكافؤ. فمثلاً لنأخذ طنين ثاني أوكسيد الكبريت:



يُقترح بأن هجين الطنين يحتوي على روابط S-O متكافئة، وذات رتبة ربط $\frac{1}{2}$. ولكن، يمكن تمثيل الجزيء ببناء واحد حسب نظرية الافلاك الفراغية المفردة:

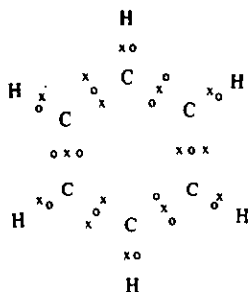


وكمثال آخر، يمكن تقديم جزيء البنزين الذي يمثل عادة ببناء كيكره

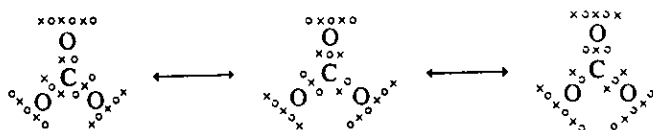


: (Kekule)

ولكن نظرية الافلاك الفضائية المفردة، تمثله ببناء واحد:



ولا تلغي نظرية الأفلاك الفضائية المفردة الطنين تماماً، فهي تعمل افضل ما يمكن لدى معالجة البناءات المحتوية على اعداد متاثلة من الروابط المنفردة والمزدوجة، كما هو الحال أعلاه. ولكن في بعض الحالات الأخرى، مثل أيون الكربونات، CO_3^{2-} ، فلا نرى اي تحسن (إذا تم الغاء الطنين):



لاحظ انه بالرغم من امكانية رسم بناء نظرية الافلاك الفضائية المفردة بتوزيع رابطة باي على ذرتين من ذرات الاوكسجين الثلاثة (بدلاً من واحدة في حالة نظرية رابطة التكافؤ)، إلا أن الطين ضروري لجعل جميع روابط C-O الثلاثة متكافئة.

وباختصار، يمكن اعتبار نظرية الرباعيات المزدوجة حالة متوسطة بين نظرية رابطة التكافؤ ونظرية الافلاك الجزئية. ولكنها تمتاز بالاحتفاظ ببعض ميزات الاولى اذ انها سهلة التصور (مع أنها قد لا تكون اسهل تصوراً من نظرية رابطة التكافؤ البسيطة) بينما تكتسب ميزات نظرية الافلاك الجزئية في الاقلال من اهمية ازدواج غزل الالكترونات كضرورة لتكون الرابطة. اضافة إلى ذلك، تبرهن الحسابات الكمية لنظرية الافلاك الفضائية المنفردة على انها مفضلة على حسابات نظريتي رابطة التكافؤ او نظرية الافلاك الجزئية^(٥٠)

ELECTRONEGATIVITY

السالبية

كما لاحظنا سابقاً، فإن توزيع الشحنات الالكترونية عامل مهم في تحديد خواص الجزيئات. وباستثناء بعض الجذور الحرة وتفاعلات التحلق الالكترونية، فإن الكيمياء لا تزيد عن أفعال متبادلة بين جزئيات قطبية أو أيونات. وقد يصدق هذا القول في حالة الكيمياء غير العضوية اكثر مما هو للكيمياء العضوية، اذ نلاحظ ان هناك علاقة وطيدة بين فصل الشحنات وبعض الموضوعات، كتفاعلات الحوامض والقواعد والعزوم القطبية والكيمياء التناسقية، وكيمياء الالفلزات. وسوف نناقش في هذا البند عدداً من الحلول لهذه المشكلة. فقد قيل^(٥١) ان تعدد أساليب السالبية، يشبه تعدد العلاجات لمرض معين، فهو اشارة الى عدم صلاحيتها جميعاً. وهذا صحيح بالتأكيد ولكن يعكس مدى الاهتمام بالموضوع والرغبة الكبيرة لتحسين فهمنا لقطبية الجزيئات.

Electronegativity and Molecular
Orbital Theory.

السالبية ونظرية
الأفلاك الجزيئية

كما رأينا سابقاً، فإن التشوه الناتج لدى انتقالنا من الشكل (٤-٢١) الى (٤-٢٢) ناتج عن الفرق في السالبية بين الذرتين المرتبطتين. ومن ناحية عامة، فان نظرية الافلاك

(٥٠) P. B. Empedocles and J. W. Linnett, *Theor. Chim. Acta*, 4, 377, 390 (1966).

(٥١) D. J. Royer, "Bonding Theory," McGraw-Hill, New York, 1968, p. 189.

الجزئية لا تتحدث عن « فرق السالبة »، ولكنها تتحدث عن قيمة التكامل الكولومي (Coulomb integrals) للذرات المشمولة. ويمكن اعتبار هذه القيمة طاقة تأين حالة التكافؤ، أي أنها الطاقة الضرورية لازالة الكترون من الذرة تحت الظروف التي توجد في الجزيء. وتكون طاقة التأين لحالة التكافؤ غير مماثلة لطاقة التأين الاعتيادية للذرة، مع أن هناك علاقة بينها. وقد تكون مناقشات الطرق المختلفة لتعين « التكاملات الكولومية » خارج نطاق هذا الكتاب، ولكن نشير هنا الى وجود علاقة بين هذه المشكلة وطرق نظرية رابطة التكافؤ لتعين السالبة. وحيث أنه تم بحث هذه النقطة في حدود نظرية رابطة التكافؤ بتوسع، فإننا سوف نناقش جوانب السالبة بتوسع اكبر مع التذكير بامكانية نقل النتائج الوصفية الى نظرية الافلاك الجزئية.

Pauling's Electronegativity and Valence Bond Theory

سالبة باولنج ونظرية رابطة التكافؤ

يُعتبر باولنج أول من عرف السالبة وأول من اقترح طرقاً لتحديدها. ولم يتقدم أحد بما يفوق تعريف^(٥٢) باولنج التالي: السالبة هي قدرة الذرة في جزيء على جذب الالكترونات نحوها. ويتضح من هذا التعريف أن السالبة ليست خاصية للذرة المعزولة (مع امكانية علاقتها بصفات الذرة المعزولة)، وإنما صفة للذرة في جزيء، وفي جو ذرات المحيطة وتحت تأثيرها.

وقد ارسى باولنج مقياساً للسالبة يعتمد على بيانات كيميائية حرارية. فمثلاً، لوحظ ان الروابط بين ذرتين غير متشابهتين تكون دائماً (تقريباً) اقوى من الروابط بين كل ذرتين متشابهتين فيما لو اتحدت لتكون جزيئات من ذرتين متشابهتين. فمثلاً، نلاحظ ان طاقة رابطة احادي فلوريد الكلور ClF (حوالي ٢٥٥ ك جـ/م) أكبر من طاقة Cl₂ (٢٤٢ ك جـ/م) أو طاقة F₂ (١٥٣ ك جـ/م)^(٥٣). واقترح باولنج أيضاً ان الجزيئات المكونة من ذرات مختلفة السالبة، يزيد ثباتها بطاقة الطنين الأيونية الناتجة عن الطنين التالي:

$$\Psi_{AB} = a\Psi_{A-B} + b\Psi_{A^+B^-} + c\Psi_{A^-B^+} \quad (٥٢-٤)$$

L. Pauling, "The Nature of the Chemical Bond," 3rd ed., Cornell University Press, (٥٢) Ithaca, N.Y., 1960, p. 88.

(٥٣) انظر الملحق (و).

وفي الجزيئات التي تكون فيها A مشابهة لـ B، تكون $a > c = b$ (انظر ص ١٧٢) لجزيء H_2 ، وتكون مساهمة البناءات الأيونية صغيرة. وإذا كانت ذرة B أكثر سالبة من A، تقترب طاقة البناء المساهم A^+B^- كثيراً من طاقة البناء التساهمي النقي، $A-B$ ، ويقوى الطنين. ولكن طاقة البناء B^+A^- تكون كبيرة جداً، بحيث يمكن اسقاطه من الاعتبار. وفي حالة الرابطة التساهمية شبه النقية والقطبية، نجد أن $c < b < a$. وكلما ازدادت مساهمة البناء الأيوني (أي كلما اقترب في الطاقة من البناء التساهمي) كلما ازداد الطنين بين البناءات المساهمة، وكلما ازدادت طاقة تثبيت الطنين. وقد اقترح باولنج فكرة إمكانية حساب السالبة من حسابات طاقة الطنين الأيونية. ويمكن للقاريء الرجوع الى مناقشات باولنج^(٥٤) حول هذا الموضوع وتفاصيل الطرق التي استعملها. وربما يكفي هنا ان نقول بأن مقياس باولنج، وهو أول مقياس استعمل، سيطر تماماً على هذا المجال لحوالي ربع قرن. ويبين الجدول (٤-٨) القيم المشابهة لقيم باولنج وفي الوقت الحاضر تعتبر طرق باولنج لتعيين السالبة ذات أهمية تاريخية فقط، نظراً لوجود طرق أفضل^(٥٥)، ولكن، لا يزال مفهوم الطنين الأيوني - التساهمي مفيداً جداً. وكما اشرنا سابقاً، فإن حقيقة إمكانية كون الرابطة ذات الصفة الأيونية - التساهمية اقوى من الرابطة التساهمية النقية او الرابطة الأيونية النقية، كانت تهمل أحياناً عند اقتراح طرق بديلة لمعالجة السالبة. ولا شك ان لقيم الطاقة الناتجة عن فروق السالبة فائدة في تعليل طاقة الترابط الكلية للجزيئات^(٥٦).

طرق أخرى لتعيين السالبة Other Methods of Evaluating Electronegativity

لقد اقترحت طرق متعددة لتحديد قيم السالبة للعناصر. وسوف نذكر هنا طريقتين فقط. أقترحت الأولى من قبل مليكان (Mulliken)^(٥٧) بعد ان اقترح باولنج

L. Pauling, "The Nature of the Chemical Bond," 3rd ed., Cornell University Press, (٥٤) Ithaca, N.Y., 1960, Chapter 3.

(٥٥) لا يوافق جميع الكيميائيين على هذا.

(٥٦) انظر ص ٢٨٤ - ٢٨٧.

R. S. Mulliken, *J. Chem. Phys.*, 2, 782 (1934), 3, 573 (1935); W. Moffitt, *Proc. Roy. Soc.* (٥٧) (London), A202, 548 (1950).

طريقته بوقت قصير. وفي هذه الطريقة، افترض مليكان ان جذب الذرة للالكترونات يجب أن يكون معدلاً لطاقة التأين والالفة الالكترونية للذرة. ولم ينتشر استعمال هذه الطريقة حتى وقت قريب. وسوف تتم مناقشتها بتوسع في الصفحات القادمة (ص ٢٤٩ - ٢٥٣).

وأما الطريقة العامة الثانية فتعتمد على اعتبار السالبية نوعاً من دالة الحجم والشحنة. وتختلف هاتان الطريقتان فقط في اختيارهما للدالة (طاقة، قوة، ... الخ) وفي طريقة تقدير الشحنة المؤثرة. ولقد عرف اولرد (Allred) وروكو (Rochow)^(٥٨) السالبية على أنها القوة الالكتروستاتية المبذولة من قبل النواة على الكترونات التكافؤ، واستعملتا الشحنات النووية المؤثرة المحسوبة بقواعد سليتر^(٥٩)، للحصول على الصيغة التالية:

$$\chi_{AR} = (3590 Z^*/r^2) + 0.744 \quad (٥٣-٤)$$

حيث r نصف القطر التساهمي (بيكومتر). ولقد قُبلَ مقياس اولرد وروكو لتحديد قيم السالبية على نطاق واسع كبديل لطريقة الكيمياء الحرارية لباولنج، ويحتوي الجدول (٨-٤) قيم اولرد وروكو. ومن التعاريف الأخرى الفريدة المبنية على الحجم والشحنة، تعريف ساندرسون (Sanderson)^(٦٠) المبني على الكثافة الالكترونية النسبية. ولكن لم تنتشر هذه الطريقة على نطاق واسع، مع ان ساندرسون طبقها بنجاح على مشاكل كثيرة ومتعددة، وقد كانت الطريقة الأولى التي تشرح الصفات الهامة لسالبية العناصر ما بعد الانتقالية (انظر الفصل ١٧).

تغير السالبية (Variation of Electronegativity)

مع أن من المعتاد النظر الى السالبية كما لو كانت خاصية ثابتة للذرة، إلا أنها في الحقيقة تعتمد على حالة تكافؤ الذرة في الجزيء. وقد يكون هذا الاعتماد من أهم جوانب نظرية السالبية الحديثة: تحدد مقدرة وسعة ذرة ما (أو بدقة اكبر مقدرة وسعة فلك على ذرة) على جذب الالكترونات ببيئة تلك الذرة. وهناك عاملان يحددان ان مقدرة جذب الذرات للإلكترونات: شحنة الذرة وتهجينها. فالذرة الموجبة الشحنة

(٥٨) A. L. Allred and E. G. Rochow, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **5**, 264 (1958).

(٥٩) قام أولرد وروكو باحصاء جميع الالكترونات التي تقوم بالحجب في الذرة، ووجد أن قيم Z^* المحسوبة بهذه الطريقة أعلى بجوالي ٠,٣٥ من تلك الناتجة باستخدام قواعد سليتر. وكما لا حظنا في الحالة السابقة (ص ١٠٠)، فإن مثل هذا النوع من الفروق ليس مهماً اذا كان هناك انسجام في التطبيق.

(٦٠) R. T. Sanderson, *J. Chem. Educ.*, **29**, 539 (1952); **31**, 2, 238 (1954).

الجدول (٨٤) ساليات العناصر .

العنصر	د مليكان وجافي						
	سالية ^a باولنج	سالية ^b ساندرسون	سالية ^c اولرد وروكو	الفلك او الهجين			
					ا		ب
					مقياس باولنج	فولت	فولت لكل الكترون
1. H	2.2	2.31	2.20	s	2.21	7.17	12.85
2. He			3.2	s	3.0	9.7	29.8
3. Li	0.98	0.86	0.97	s	0.84	3.10	4.57
4. Be	1.57	1.61	1.47	sp	1.40	4.78	7.59
5. B	2.04	1.88	2.01	sp ³	1.81	5.99	8.90
				sp ²	1.93	6.33	9.91
6. C	2.55	2.47	2.50	p	1.75	5.80	10.93
				sp ³	2.48	7.98	13.27
				sp ²	2.75	8.79	13.67
				sp	3.29	10.39	14.08
7. N	3.04	2.93	3.07	p	2.28	7.39	13.10
				23% s	3.56	11.21	14.64
				sp ³	3.68	11.54	14.78
				sp ²	4.13	12.87	15.46
				sp	5.07	15.68	16.46
8. O	3.44	3.46	3.50	p	3.04	9.65	15.27
				20% s	4.63	14.39	17.65
				sp ³	4.93	15.25	18.28
				sp ²	5.54	17.07	19.16
9. F	3.98	3.92	4.10	p	3.90	12.18	17.36
10. Ne		4.38	5.1				
11. Na	0.93	0.85	1.01	s	0.74	2.80	4.67
12. Mg	1.31	1.42	1.23	sp	1.17	4.09	6.02
13. Al	1.61	1.54	1.47	sp ²	1.64	5.47	6.72
14. Si	1.90	1.74	1.74	sp ³	2.25	7.30	9.04
15. P	2.19	2.16	2.06	p	1.84	6.08	9.31
				sp ³	2.79	8.90	11.33
16. S	2.58	2.66	2.44	p	2.28	7.39	10.01
				sp ³	3.21	10.14	10.73
17. Cl	3.16	3.28	2.83	p	2.95	9.38	11.30
18. Ar		3.92	3.3				
19. K	0.82	0.74	0.91	s	0.77	2.90	2.88
20. Ca	1.00	1.06	1.04	sp	0.99	3.30	4.74
21. Sc	1.36	1.09	1.20				
22. Ti(II)	1.54	1.13	1.32				
23. V(II)	1.63	1.24	1.45				
24. Cr(II)	1.66	1.35	1.56				
25. Mn(II)	1.55	1.44	1.60				
26. Fe(II)	1.83						
Fe(III)	1.96	1.47	1.64				
27. Co(II)	1.88	1.47	1.70				
28. Ni(II)	1.91	1.47	1.75				
29. Cu(I)	1.90			s	1.36	4.31	6.82
Cu(II)	2.0	1.74	1.75				
30. Zn(II)	1.65	1.86	1.66	sp	1.49	4.71	6.43
31. Ga(III)	1.81	2.10	1.82	sp ²	1.82	6.02	7.48
32. Ge(IV)	2.01	2.31	2.02	sp ³	2.50	8.07	6.82
33. As(III)	2.18	2.53	2.20	sp	1.59	5.34	8.03
				sp ³	2.58	8.30	8.99
34. Se	2.55	2.76	2.48	p	2.18	7.10	9.1

الجدول (٨٤) تكلمة

العنصر	d مليكان وجاني						
	سالبية ^a باولنج	سالبية ^b ساندرسون	سالبية ^c اولردي اوروكو	الفلك أو المهجين			
					a		b
					مقياس باولنج	فولت	فولت لكل الكترون
35. Br	2.96	2.96	2.74	sp^3	3.07	9.76	11.05
36. Kr	2.9	3.17	3.1	p	2.62	8.40	9.40
37. Rb	0.82	0.70	0.89	s	0.50	2.09	4.18
38. Sr	0.95	0.96	0.99	sp	0.85	3.14	4.41
39. Y	1.22	0.98	1.11				
40. Zr(II)	1.33	1.00	1.22				
41. Nb	1.6	1.12	1.23				
42. Mo(II)	2.16						
Mo(III)	2.19						
Mo(IV)	2.24	1.24	1.30				
Mo(V)	2.27						
Mo(VI)	2.35						
43. Tc	1.9	1.33	1.36				
44. Ru	2.2	1.40	1.42				
45. Rh	2.28	1.47	1.45				
46. Pd	2.20	1.57	1.35				
47. Ag	1.93	1.72	1.42				
48. Cd	1.69	1.73	1.46				
49. In	1.78	1.88	1.49	sp^2	1.57	5.28	6.79
50. Sn(II)	1.80	1.58		30% s	2.67	8.55	5.06
Sn(IV)	1.96	2.02	1.72	sp^3	2.44	7.90	5.01
51. Sb	2.05	2.19	1.82	p	1.46	4.96	7.57
				sp^3	2.64	8.48	9.37
52. Te	2.1	2.34	2.01	p	2.08	6.81	8.46
				sp^3	3.04	9.66	10.91
53. I	2.66	2.50	2.21	p	2.52	8.10	9.15
54. Xe	2.6	2.63	2.4				
55. Cs	0.79	0.69	0.86				
56. Ba	0.89	0.93	0.97				
57. La	1.10	0.92	1.08				
58. Ce	1.12	0.92	1.08				
59. Pr	1.13	0.92	1.07				
60. Nd	1.14	0.93	1.07				
61. Pm		0.94	1.07				
62. Sm	1.17	0.94	1.07				
63. Eu		0.94	1.01				
64. Gd	1.20	0.94	1.11				
65. Tb		0.94	1.10				
66. Dy	1.22	0.94	1.10				
67. Ho	1.23	0.96	1.10				
68. Er	1.24	0.96	1.11				
69. Tm	1.25	0.96	1.11				
70. Yb		0.96	1.06				
71. Lu	1.27	0.96	1.14				
72. Hf	1.3	0.98	1.23				
73. Ta	1.5	1.04	1.33				
74. W	2.36	1.13	1.40				
75. Re	1.9	1.19	1.46				
76. Os	2.2	1.26	1.52				
77. Ir	2.20	1.33	1.55				

الجدول (٨-٤) تكلمة

العنصر	مليكان وجافي d			
	سالبية باولنج ^a	سالبية ساندرسون ^b	سالبية اولرد وروكو ^c	الفلك او المهجين
				فولت لكل الكتران فولت ^b مقياس باولنج ^a
78. Pt	2.28	1.36	1.44	
79. Au	2.54	1.72	1.42	
80. Hg	2.00	1.92	1.44	
81. Tl(I)	1.62	1.36	1.44	
Tl(III)	2.04	1.96		
82. Pb(II)	1.87	1.61		
Pb(IV)	2.33	2.01	1.55	
83. Bi	2.02	2.06	1.67	
84. Po	2.0		1.76	
85. At	2.2		1.90	
86. Rn				
87. Fr	0.7		0.86	
88. Ra	0.9		0.97	
89. Ac	1.1		1.00	
90. Th	1.3		1.11	
91. Pa	1.5		1.14	
92. U	1.7		1.22	
93. Np	1.3		1.22	
94. Pu	1.3		1.22	
95. Am	1.3		(1.2)	
96. Cm	1.3		(1.2)	
97. Bk	1.3		(1.2)	
98. Cf	1.3		(1.2)	
99. Es	1.3		(1.2)	
100. Fm	1.3		(1.2)	
101. Md	1.3		(1.2)	
102. No	1.3		(1.2)	

(a) القيم ذات الخانتين العشريتين مأخوذة عن: A. L. Allred, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 17, 215 (1961)

باستخدام الطرق الكيميائية الحرارية لباولنج والبيانات الحديثة. اما القيم ذات الخانة العشرية الواحدة فهي مأخوذة من: L. Pauling, "The Nature of the Chemical Bond," 3rd. ed., Cornell University Press, Ithaca, N.Y., 1960, p. 93.

ويستثنى من هذه المجموعة قيمتا العنصرين Kr و Xe اللتان عينا من قبل:

B. Fung, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 69, 596 (1965)

R. T. Sanderson, «Inorganic Chemistry».

(b) حسب من قبل:

Van Nostrand-Reinhold, New York, 1967, pp. 72-76.

A. L. Allred and E. G. Rochow, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 5, 264 (1958)

(c) حسب من قبل:

باستثناء قيم الفلزات الانتقالية الثقيلة المكتوبة بخط صغير مائل والتي حسب من قبل:

E. J. Little and M.M Jones, *J. Chem. Educ.*, 37, 231 (1960).

= واما الغازات النبيلة فقد حسبت من قبل المؤلف .

(d) حسبت من قيم طاقة التآين واللفة الالكترونية . جميع القيم مأخوذة من بيانات جافي ومساعديه:

(J. Hinze and H. H. Jaffé, *J. Amer. Chem. Soc.*, **84**, 540 (1962); *J. Phys. Chem.*, **67**, 1501 (1963); J. Hinze, M. A. Whitehead, and H. H. Jaffé, *J. Amer. Chem. Soc.*, **85**, 148 (1963))

باستثناء القيم المكتوبة بخط صغير مائل والمحسوبة من قبل :

H. O. Pritchard and H. A. Skinner, *Chem. Rev.*, **55**, 745 (1955).

واما سالبة الهليوم فقد حسبت من قبل المؤلف من قيم طاقة التآين الاولى والثانية . لقد قيست القيم في العمودين اليمين حسب مقياس الفولت للمكان، وحولت قيم a حسب مقياس بولنج لأغراض المقارنة .

(e) يدون هذا العمود تهجين الافلاك الرابطة وتمثل القيم العددية تهجيناً في اوضاع معينة: $N = s/2.23$ في NH_3 ؛ $O = s/2.0$ في H_2O ؛ $Sn = s/3.0$ في SnX_2 وهذه القيم تقريبية .

مثلاً (أما أن تكون شحنة كاملة كما هو الحال للأيونات، أو شحن جزئية كما هو الحال لذرة في جزيء) تجذب الالكترونات بقوة أكبر من الذرة المتعادلة. وبالعكس، فان الذرة السالبة الشحنة (أيون سالب أو ذرة تحمل شحن سالبة جزئية في جزيء) تجذب الالكترونات بقوة أقل من قوة الذرة المتعادلة.

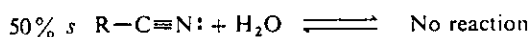
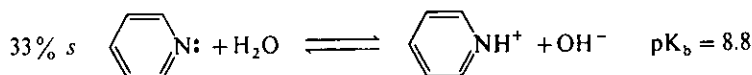
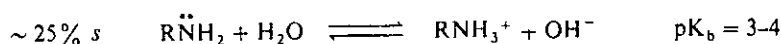
ويؤثر التهجين على السالبية بسبب انخفاض الطاقة مما يؤدي إلى قوة اكبر لجذب الكترونات أفلاك s ونتوقع أن تتغير السالبية لذرة ما قليلاً مع التهجين، فتكون للافلاك ذات صفة s الاكبر سالبية أعلى. ولقد قدم بنت (Bent)^(٦٢) بعض النتائج للتغير في السالبية. فالفرق في السالبية بين ذرة الهيدروجين والذرة المرتبطة معها من أحد العوامل التي تؤثر على حامضية الهيدروجين^(٦٣). فعزء الميثان، CH_4 وهو ذو تهجين sp^3 يحتوي على ٢٥٪ من صفة s ، جزئي غير نشط، لأن سالبية الكربون الرباعي مساوية لسالبية الهيدروجين تقريباً. ولكن في جزئي الايثيلين، يكون تهجين ذرة الكربون sp^2 تقريباً، وهنا تكون ذرة الكربون أكثر نشاطاً، وهذه نتيجة لزيادة سالبية الكربون التي تحتوي على ٣٣٪ من صفة s . وأخيراً، يحتوي الاستيلين على ذرات هيدروجين ذات صفة حامضية واضحة، بحيث أن أملاحاً من النوع

(٦٢) H. A. Bent, *Chem. Rev.*, **61**, 275 (1961).

(٦٣) تعتمد الحامضية والقاعدية وبعض الصفات الأخرى على صفات أخرى بجانب السالبية. ورغم ذلك، فان التغير في السالبية مهم في تحديد الصفات الملحوظة عملياً.

$\text{Ca}^{+2}\text{C}\equiv\text{C}^{-2}$ تتكون بسهولة. وفي هذه الحالة، تكون سالبة ذروة الكربون ذات تهجين sp (50% صفة s) مشابهة لسالبة ذرة الكلور تقريباً.

ونجد أيضاً أن قاعدية الامينات دالة لتهجين ذرة النيتروجين^(٦٣). فكلما ازدادت سالبة ذرة النيتروجين، انخفضت سهولة مشاركتها بزوج الالكترونات غير الرابط، أي تنقص قوتها كقاعدة ويظهر ذلك بالنظر إلى القواعد النيتروجينية التي تشمل الامينات الليفاتية والبيريدين والنتريلات:



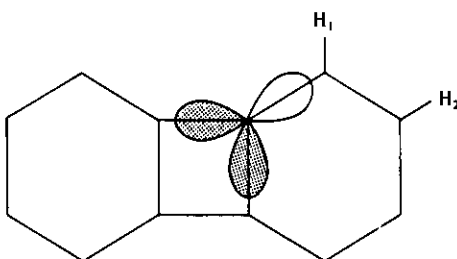
وتزداد سالبة ذرة النيتروجين مع زيادة صفة s . في التهجين، ومن ثم تنخفض القاعدية.

ولقد قدم سترايتفيزر Streitwieser والعاملين معه مثلاً هاماً آخر^(٦٤). فلقد وجد أن بعض الأنظمة الحلقية المجهدة (Strained)، كالتي تظهر في الشكل (٤-٤١)، أكثر فاعلية عند موقع (١) منها عند موقع (٢) وذلك في تفاعلاتها التي تشمل فقدان هيدروجين موجبة. وسبب ذلك أن الاجهاد في الحلقة الرباعية يؤدي إلى أن ذرة الكربون رقم (١٠) تستخدم صفة p أكبر (الافلاك المظلة في الشكل ٤-٤١). وفي المقابل فإن الزيادة في صفة s في الرابطة التي تنشؤها C_{10} مع C_1 تسبب زيادة في السالبة وشحنة موجبة جزئياً على الهيدروجين، ومن ثم زيادة في حامضية ذرة الهيدروجين. وفي حالة مشتق البيريدين الذي يحتوي على ذرة نيتروجين بدل ذرة الكربون رقم (١)، نلاحظ الظاهرة نفسها، حيث تؤدي نفس الظاهرة إلى نقص في الكثافة الالكترونية على ذرة النيتروجين، ونقص في القاعدية بالمقارنة مع المركبات المشابهة غير المجهدة.^(٦٥)

(٦٣) تعتمد الحامضية والقاعدية وبعض الصفات الأخرى على صفات أخرى بجانب السالبة. ورغم ذلك، فإن التغير في السالبة مهم في تحديد الصفات الملاحظة عملياً.

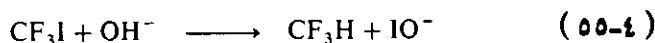
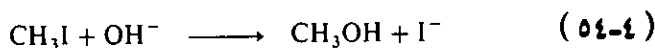
(٦٤) A. Streitwieser, Jr., G. R. Ziegler, P. C. Mowery, A. Lewis, and R. G. Lawler, *J. Am. Chem. Soc.*, **90**, 1357 (1968).

(٦٥) J. H. Markgraf and R. J. Katt, *J. Org. Chem.*, **37**, 717 (1972).



الشكل (٤١-٤) جزئي، ثنائي فينيلين، وفي هذا الشكل تحتوي الـ π فلاك المظلمة على زيادة صفة π زائدة؛ ولذلك يحتوي الفلك غير المظلل على صفة π زائدة مما يؤدي إلى زيادة في السالبية. مأخوذ عن: A. Streitwieser, Jr., et al., *J. Am. Chem. Soc.*, 90, 1357 (1968). Reproduced with permission.]

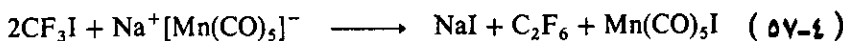
ويمكن أن تتغير السالبية استجابة للشحنة المستحثة من قبل الذرات أو المجموعات البديلة. فمثلاً، يتمياً يوديد الميثيل كما هو متوقع من هاليدات الالكانات، ولكن يوديد ثلاثي فلوريد الميثيل يعطي نواتج غير عادية عند تميئه.



ومع أن النواتج مختلفة في التفاعلين، فإن من غير المتوقع أن يختلفا كثيراً في الميكانيكية. ففي هذه التفاعلات يهاجم أيون الهيدروكسيد السالب الذرة الأعلى موجبة في اليوديد العضوي. وفي يوديد الميثيل تكون هذه ذرة الكربون ($\chi_I > \chi_C$) حيث يتم إزالة أيون اليوديد من مكانه. وفي حالة يوديد ثلاثي فلوريد الميثيل، تعمل ذرات الفلور على استحاثات شحنة موجبة على ذرة الكربون تزيد من سالبيتها إلى درجة تصبح معها أعلى سالبية من اليود، وهكذا فإنها سوف تستحث شحنة موجبة على اليود. ولذلك يهاجم أيون الهيدروكسيد ذرة اليود ويتكون الحامض، HOI، الذي يفقد فيما بعد H^+ في المحيط القاعدي ليكون IO^- .

ومع ظهور بعض التناقض في القول بأن ذرة الكربون تستحث شحنة موجبة على ذرة اليود أكبر من الشحنة التي تحملها ذرة الكربون نفسها، إلا أن الحسابات البسيطة، المبنية على تساوي السالبية (انظر ص ٢٥٦ - ٢٥٨)، تشير إلى أن الشحنات هي $\delta_I = 0.21$ و $\delta_C = +0.15$ ، $\delta_F = -0.12$ ومع أن من المستبعد أن تكون هذه القيم لشحنات حقيقية، إلا أنها مقبولة كميّاً. ويبرز هذا المثال أهمية مقدرة الذرة لاعطاء أو قبول شحنات. وفي هذا المثال تكون ذرة اليود أكثر ذرة مستقطبة. وهكذا، فإن طبيعة ذرة اليود، حجماً ومرونة واستقطاباً، تسمح لها بقبول الشحنة الكبيرة (انظر ص ٢٥٣).

وهناك تفاعل مشابه ذو أهمية كبيرة للكيميائيين غير العضويين، وهو تفاعل انيونات الكربونيلات مع يوديدات الألكانات:



وفي هذا التفاعل أيضاً، تعتمد قطبية الرابطة C-I على المجموعات البديلة حول ذرة الكربون.

ومن المفارقات الهامة أن معظم الامثلة على تغير السالبية من حقل الكيمياء العضوية، مع أن تغير السالبية قد يكون أكثر أهمية في الكيمياء غير العضوية. فمثلاً، يجب أن يكون هناك فرق كبير في السالبية بين Cr(III) ذات التهجين d^2sp^3 في المركب المعقد $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]^{+3}$ و Cr(VI) ذات التهجين sp^3 في المركب $(\text{CrO}_4)^{-2}$. ومع أن هذه الظاهرة لم تدرس بعد بشكل واسع في الكيمياء غير العضوية، إلا أننا سوف نبحث في بعض أمثلة الفروق في القاعدية (مثلاً NH_3 و NF_3 في الفصل ٧).

Mulliken-Jaffe Elertronegativities

سالبيات مليكان وجافي

تتوافر في الوقت الحاضر حقائق علمية كثيرة تبين أهمية تأثير التهجين والشحنة الجزئية على السالبية. وهذه الحقائق كافية ليقوم عدد من العاملين في هذا المجال بمحاولة تحسين نظرية السالبية لتشمل هذه العوامل. ولقد تمكن مليكان من ادخال التهجين في طريقته المبنية على طاقة التأين والألفة الالكترونية. وتشمل طريقة حساب السالبية للتهجينات المختلفة وحساب طاقات التأين والألفة الالكترونية لحالة التكافؤ، ومن ثم تعديلها حسب طاقة الترقية من الحالة الارضية. وفي هذه الحالة، لا تستخدم قيم طاقة التأين لحالة التكافؤ والألفة الالكترونية المقاسة عملياً، وإنما تحسب هذه القيم للذرة في حالة تكافؤها في الجزيء. وسوف نشرح طبيعة هذه القيم من خلال المثالين التاليين:

يستخدم البريليوم ثنائي التكافؤ، في ترابطه، فلكي التهجين المتماثلين sp . وهكذا، فإن طاقة التأين المقصودة هنا، لا تشبه طاقة تأين الحالة الارضية للبريليوم، $1s^2 2s^2$ ، ولكنها المتوسط اللازم لإزالة الكترونات من حالة التكافؤ بعد الترقية:

$$1s^2 2s^1 2p^1 \longrightarrow 1s^2 2s^1 2p^0 (IE_p) \text{ and } 1s^2 2s^1 2p^1 \longrightarrow 1s^2 2s^0 2p^1 (IE_s)$$

وهكذا، يمكن حساب الطاقة الضرورية (المفترضة) لإزالة الكترون من فلك التهجين sp. ويمكن استخدام طاقة تأين حالة التكافؤ وقيمة الألفة الالكترونية لفلك sp.

وفي ذرة الفلور، يمكن إهمال التهجين وافترض أن ذرة الفلور تستعمل فلك p نقياً، ولكن رغم ذلك، فإن طاقة تأين حالة التكافؤ لا تتفق مع القيمة المقاسة عملياً. وعند استخدام طاقات التأين والالفات الالكترونية، يمكننا افتراض وجود علاقة بينهما وبين الطنين الأيونى - التساهمي، كما بينا سابقاً في المعادلة (٤-٥٢). ولكن احد شروط الطنين يتطلب ان يكون في جميع البناءات المساهمة العدد نفسه من الالكترونات المنفردة (ص ٢٢٨)، بحيث ان الدالة الموجية والطاقة لأي مساهمات F^+ تكون لغزل مقداره صفر (جميع الجزئيات البسيطة المحتوية على فلور دايامغناطيسية) وطاقة تأين الحالة الارضية تقابل العملية: $F(2P) \rightarrow F^+(3P)$ ، ولكن طاقة تأين حالة التكافؤ تقابل تأين الى الحالة الاحادية (Singlet) للأيون F^+ ، وهي معدل نسبي ملائم ل S و D .^١ ولسنا بحاجة لأن نشغل أنفسنا هنا بتفاصيل حساب طاقة الترقية المناسبة للبريليوم او الفلور، ولكن يجب أن نتذكر أن السالبية لا يمكن ان تحسب بدقة باستخدام طاقة تأين الحالة الارضية واللفة الالكترونية. ولكن يمكن تعيين ساليات ميلكان باستخدام المعادلة التالية:

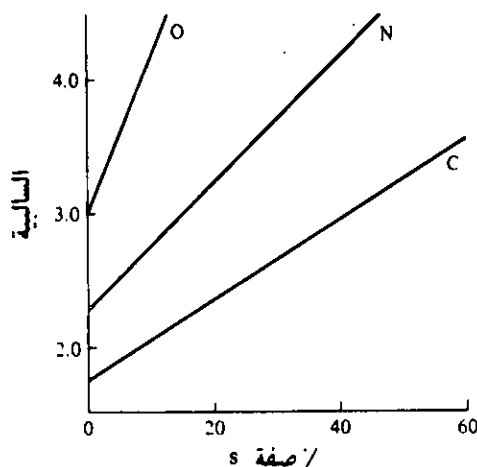
$$\chi_M = 0.168 (IE_v + EA_v - 1.23) (58 - 4)$$

حيث وحدات طاقة تأين حالة التكافؤ (IE_v) واللفة الالكترونية (EA_v) هي الكترون فولت^(٦٦).

وبما أن الكترونات s مرتبطة بقوة أكبر من الكترونات p ، نجد ان سالبية ذرة ما تزداد مع زيادة صفة s (الشكل ٤-٤٢). وفي حالة ذرتي الكربون والنيتروجين اللتين نوقشنا اعلاه، نجد أن ساليتهما حسب مقياس باولنج كالتالي:

(٦٦) تعطي المعادلة (٤ - ٥٨) ساليات ميلكان بوحدات باولنج. ومن الشائع أيضاً استخدام قيم ميلكان كمعدل لقيم IE_v و EA_v فقط. وفي هذه الحالة، هناك ثلاثة اختيارات لكي تنسجم قيم السالبية مع استخدام نظام الوحدات العالمي (SI): (١) تحويل الطاقات الى ك ج/م، (٢) مناقشة ان اشتقاق ساليات ميلكان جافي، للمعادلات (٤ - ٥٩) - (٤ - ٦١)، يؤدي منطقياً الى قيم بوحدات الفولت، وهي وحدة عالية (٣) مناقشة انه ومع ان مقياس ميلكان (كما هو الحال في مقياس باولنج) مشتق من الطاقات، فهو بدون وحدات. ونلاحظ ان الطريقتين (٢) و (٣) تعطيان النتائج نفسها، وبما أن الكيميائيين غير العضويين لم يناقشوا هذا الأمر حتى الآن، فإن هذه الاختيارات سوف تستخدم بدلاً من انتظار الاجماع.

	sp^3	sp^2	sp
C	2.48	2.75	3.29
N	3.68	3.94	4.67



الشكل (٤-٢) سالبية الكربون والنتروجين والاكسجين كدالة لصفة s.

ويبدو ان قيمة سالبية الكربون، ٢,٥، المتداولة والمقبولة مبنية على تهجين sp^3 و p النقي. وفي حالة تهجين ذي صفة عالية (sp)، تصبح النتروجين أكثر سالبية من الفلور (قيمة باولنج = ٣,٩٨)، ويقترب الكربون في سالبية من الاوكسجين (قيمة باولنج = ٣,٤٤).

وقد زدونا جافي ومساعدوه^(٦٧) بيانات تتيح لنا حساب السالبية كدالة، ليس للتهجين فقط، وانما للشحنة^(٦٨) ايضاً. وقد لوحظ سابقاً (ص ٦٩-٧٠) ان منحنى طاقة التأين - الألفة الالكترونية لعنصر هو تقريباً من الدرجة الثانية:

$$E = \alpha q + \beta q^2 \quad (٤-٥٩)$$

حيث E الطاقة الكلية للذرة، q الشحنة الأيونية (انظر الشكل ٤-٤٣). ولقد أقترح ان يتخذ ميل هذا المنحنى^(٦٩) dE/dq ، مقياساً للسالبية. وينظر هذا الاقتراح بدقة تعريف مليكان لسالبية الذرة المتعادلة، ولكن يزيد عنه بميزة مفيدة، وهي تمثيل السالبية (χ) كدالة للشحنة:

(٦٧) J. Hinze and H. H. Jaffé, *J. Am. Chem. Soc.*, **84**, 540 (1962); *J. Phys. Chem.*, **67**, 1501 (1963); J. Hinze, M. A. Whitehead, and H. H. Jaffe, *J. Am. Chem. Soc.*, **85**, 148 (1963).

(٦٨) J. E. Huheey, *J. Phys. Chem.*, **69**, 3284 (1965).

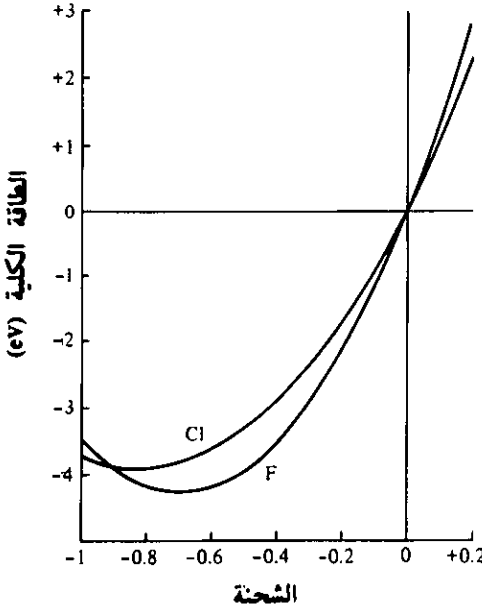
(٦٩) R. P. Iczkowski and J. L. Margrave, *J. Am. Chem. Soc.*, **83**, 3547 (1961).

$$\chi = \frac{dE}{dq} = a + 2\beta q \quad (٦٠-٤)$$

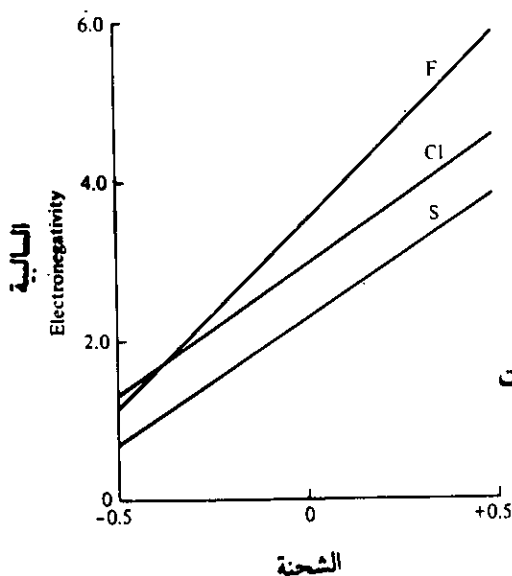
ويمكن استخدام الشحنة الجزئية δ بدلاً من الشحنة الأيونية، كما تستبدل الثوابت
كما يلي للتسهيل $(a = \chi; b = 2\beta)$:

$$\chi = \frac{dE}{d\delta} = a + b\delta \quad (٦١-٤)$$

وهكذا تظهر السالبية كدالة خطية للشحن الجزئية على ذرة ما (الشكل ٤٤-٤).
ودلالة المتغيرات b و a واضحة تماماً. فمثلاً تُعطى السالبية الذاتية، أو سالبية الذرة
المتعادلة، لذرة ما بقيمة a ، وهذه هي السالبية لحالة تكافؤ معينة كما تبينها طريقة
مليكان، وتناظر قيم السالبية لباولنج واولرد وروكو وغيرهم. ويمكن تسمية المتغير b
بمعامل الشحنة (Charge Coefficient) لأنه يقيس سرعة تغير السالبية مع تغير الشحنة.
وتأخذ الذرات الكبيرة المرنة والقابلة للاستقطاب قيماً منخفضة لـ b ، وأما الذرات
الصغيرة القاسية التي تستعصي على الاستقطاب فانها تميل لأن تأخذ قيماً عالية لـ b ،
وتتغير سالبية ذرة ذات معامل شحن عال بسرعة أكبر بكثير من ذرة قيمة « b » لها
اصغر.



الشكل (٤ - ٤٣) منحنيات طاقة
التأين - الألفة الالكترونية لذرتي
الفلور والكلور. لقد استخدم مثل
هذه المنحنيات لحساب السالبيات.
لاحظ ان الشكل جزء مكبر من
الشكل (٢ - ١٦).



الشكل (٤-٤٤) ساليات الكبريت والكلور والفلور كدالة للشحنة.

$$\chi = a + b\delta$$

ويعتبر معامل الشحنة b ، مقياساً عكسياً لسعة الذرة للشحنات. فمثلاً، تكون مقدرة الذرة الصغيرة (b كبيرة) لاعطاء او امتصاص الكثافة الالكترونية محدودة، وتبقى كذلك إلى ان تتغير سالييتها بمقدار كبير لتسمح بانتقال الكتروني جديد. ومن أهم الأمثلة على سعة الشحنة، ذرة الفلور الصغيرة جداً وذات السالية العالية جداً. ومع اننا نبدأ بسالية عالية (لاحظ ميل المنحنى الشديد عند نقطة الاصل في الشكل (٤-٤٣))، إلا أن ذرة الفلور تشع بسرعة لدى اخذها كثافة الكترونين (لاحظ تناقص ميل المنحنى بين ٠,٤- و ٠,٦-) واما بعد حوالي ٠,٧-، فإنه يصبح من الضروري بذل جهد لاضافة كثافة الكترونية على ذرة الفلور. ولهذا المثال علاقة وطيدة «بشدوذ الالفة الالكترونية»، للفلور (انظر ص ٤٥ وفصل ١٥ الجزء الثاني).

Group Electronegativity

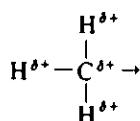
سالية المجموعات

من السهل أحياناً الحصول على تقديرات لمقدرة الحث لمجموعة بديلة. وكما رأينا سابقاً، فليس بالامكان استخدام قيمة واحدة للكربون (٢,٥ ~) لتمثل سالييتها في كل من CH_3 و CF_3 لان سالية كل من هاتين المجموعتين تكون مساوية لسالية ذرة الكربون كما يعدلها وجود ثلاث ذرات هيدروجين أو ثلاث ذرات فلور.

ويمكن تعيين سالية المجموعات بطرق عدة. وقد استخدم الكيميائيون العضويون بيانات حركات التفاعل لتطويع مجموعات من ثوابت المجموعات

(Substituent Constants)^(٧٠)، تبين أنها مفيدة أيضاً في بعض الانظمة غير العضوية. كما تم الحصول على بعض القيم الأخرى من القياسات الفيزيائية والبعض الآخر مباشرة من السالبية الذرية^(٧١). ويمكن مقارنة سالبية المجموعات باستخدام القيم المدونة في الجدول (٩-٤).

وتظهر في هذا الجدول احدى مميزات سالبية المجموعة بوضوح. فمثلاً، تكون قيم b للمجموعات أقل بكثير منها للعناصر المناظرة. وهذا يعني أن قدرة المجموعات على اعطاء أو قبول شحنة أفضل بكثير مما هو متوقع من سالبية الذرة المتعادلة (قيم a). وعلى سبيل المثال، نجد أن سالبية مجموعة الميثيل أكبر قليلاً (ولكن ليس كثيراً) من سالبية الهيدروجين. ومع ذلك، فإن مجموعة الميثيل (ومجموعات الالكانات الأخرى) تعتبر عموماً مجموعة مانحة أفضل من ذرة الهيدروجين. وسبب ذلك سعة الشحنة الكبيرة، والنتيجة عن امكانية انتشار الشحنة، مما يسمح لمجموعة الميثيل لاعطاء كثافة الكترونية أكثر من ذرة الهيدروجين الأصغر حجماً.



Choice of Electronegativity System

اختيار نظام السالبية

في وضع تجاهها فيه كثرة الانظمة المتوافرة، يصبح من الصعب اختيار النظام «الافضل». ويمكننا تقسيم الطرق المختلفة الى مجموعتين. تقتصر احدهما على طريقة مليكان وجافي او اية تعديلات عليها ويمكن تسمية هذه الطريقة بالنظام «النظري» لأنها مبنية على الطاقات الرئيسية للذرات المعزولة فقط.

وأما الطرق الأخرى فجميعها «تجريبية»، لأنها تستخدم بيانات مقاسة عملياً، مثل انثالي التكون، وانصاف الاقطار التساهمية،... الخ. ولكن لكلا النظامين فوائدها المميزة. وعموماً، فإن نظام مليكان وجافي أكثر ارضاءً، لأنه أكثر ارتباطاً بالاسس.

(٧٠) لمراجعة المجموعات المختلفة لثوابت المجموعات البديلة، انظر:

C. G. Swain and E. C. Lupton, Jr., *J. Am. Chem. Soc.*, 90, 4328 (1968).

(٧١) لطرق حساب سالبية المجموعات من قيم سالبية مليكان - جافي للذرات المكونة، انظر:

J. E. Huheey, *J. Phys. Chem.*, 69, 3284 (1965); 70, 2086 (1966); *J. Org. Chem.*, 31, 2365 (1966).

وهناك أيضاً خلاصات قصيرة شاملة لأعمال سابقة اتبعت فيها طرق أخرى.

الجدول (٩-٤) تقديرات لسالية بعض المجموعات المألوفة.

المجموعة	الطرق العملية		الحسابات			
	الافضل ^١	اخرى ^٢	χ_c^c	χ_a^d	a^e	b^e
CH ₃	2.3	2.34, 2.63	2.28	2.30	7.45	4.64
CH ₂ CH ₃			2.29	2.32	7.52	3.78
CF ₃	3.35		3.55	3.32	10.50	5.32
CCl ₃	3.0	2.76, 3.03	2.83	3.19	10.12	4.33
CBr ₃		2.65	2.59	3.10	9.87	3.96
Cl ₃			2.51	2.96	9.43	3.77
NH ₂		1.7, 2.99, 3.40	2.50	2.78	8.92	5.92
NF ₂			3.62	3.78	11.89	6.77
N(CH ₃) ₂			2.37	2.61	8.50	3.79
OH		2.3, 3.51, 3.6, 3.89	2.86	3.42	10.80	8.86
CN	3.3	3.11, 3.17, 3.22, 3.27	4.17	3.76	11.83	6.47
COOH	2.85	2.84, 2.88, 2.97, 3.50		3.36	10.62	5.43
NO ₂	3.4	3.2, 3.45, 3.92		4.32	13.51	6.93
C(O)OCH ₃				3.50	10.05	4.68
C ₆ H ₅	3.0	3.01, 3.13, 3.18	2.50	2.58	8.31	3.60

^١ P. R. Wells, *Progr. Phys. Org. Chem.*, 6, 111 (1968), A. Streitwieser, Jr., and R. W. Taft, Eds., Wiley (Interscience), New York.

^٢ Various experimental methods, mostly infrared spectroscopy, to give a range of values; see J. E. Huheey, *J. Phys. Chem.*, 69, 3284 (1965); 70, 2086 (1966) for details.

^٣ A. F. Clifford, *J. Phys. Chem.*, 63, 1227 (1959).

^٤ Pauling scale value calculated by electronegativity equalization, see (e).

^٥ a' and b' values correspond approximately to a and b values of Mulliken-Jaffé system. From J. C. Watts, Doctoral Dissertation, University of Maryland, College Park, 1971. See also J. E. Huheey, *J. Org. Chem.*, 31, 2365 (1966).

وبالإضافة الى ذلك، فإن قيم مليكان وجافي تشبه في دقتها قياسات الطاقة. وتأتي إحدى مساويء هذا النظام من نوعيته: حيث نجد أن من الضروري معرفة التهجين المناسب، ولكن غالباً ما نتوصل الى التهجين المناسب من زوايا الروابط. وفي بعض الحالات، لا تتوافر طريقة مباشرة لمعرفة التهجين المناسب (مثلاً، في حالة العناصر الانتقالية نجد أن كلاً من sp^3 و sd^3 تعطيان تهجيناً رباعياً، في حين أنها يختلفان كثيراً في السالية). وهنا، نلاحظ أن للطرق التجريبية فائدة ناتجة عن اشتقاقها غير المباشر. وبعبارة أخرى، فإن بعض المتغيرات مثل التهجين،... الخ مشمولة ما دامت الذرة الخاضعة للبحث في بيئة مثالية تقريباً. ولكن اذا كان للذرة تهجين غير طبيعي، فإن من المتوقع ان تكون القيم التجريبية المبنية على بيئة مثالية «متوسطة» غير دقيقة. وهكذا، ينحصر اختيار القيم المناسبة للسالية بالتالي: اذا كان بالامكان تحديد التهجين بدقة، تكون قيم مليكان - جافي أكثر دقة وأكثر أهمية في معظم الحالات. وأما للحالات الباقية، فيجب استخدام أحد الانظمة التجريبية،

ولكل منها حسناته وسيئاته ومن يناصره ومن يقاومه. وفي الحقيقة، فإن الانظمة التجريبية لا تختلف كثيراً عن بعضها بعضاً. وإذا كان الوضع غير محدد، بحيث يكون من الضروري استخدام نظام تجريبي، فانه لا يكون هناك فرق كبير في اختيار أي من هذه الانظمة ولكن، يجب تجنب اخذ قيمة لعنصر ما من نظام باولنج، واخرى من نظام اولرد - روكو، وثالثه من نظام ساندerson، ومن ثم مقارنتها مع بعضها بعضاً، لأنه إذا استخدم مثل هذا الخلط بين الانظمة عن قصد، يصبح بالإمكان برهنة أي شيء!

Methods of estimating charges:
Electronegativity equalization

طرق تعيين الشحنات:
تساوي السالبية

يرغب الكيميائيون، لأسباب عديدة، في تعيين الشحنات على الذرات المكونة للجزيء. ومع توافر عدد من المحاولات لتلبية هذا الغرض، لم تثبت حتى الآن جدارة أي منها ونجاحه. وأفضل الطرق هي حل المعادلة الموجية للجزيء، دون استخدام الافتراضات التسهيلية، ومن ثم حساب التوزيع الإلكتروني. ومثل هذه الحسابات، التي تنطلق من البداية (*ab initio*) ممكنة للجزيئات الصغيرة، ولكنها تزداد صعوبة مع زيادة عدد الذرات. وحتى عندما تكون الحسابات ممكنة، لا يوجد هناك اتفاق تام بين الكيميائيين حول أفضل الطرق لتقسيم الكثافة الإلكترونية بين الذرات في الجزيء^(٧٢).

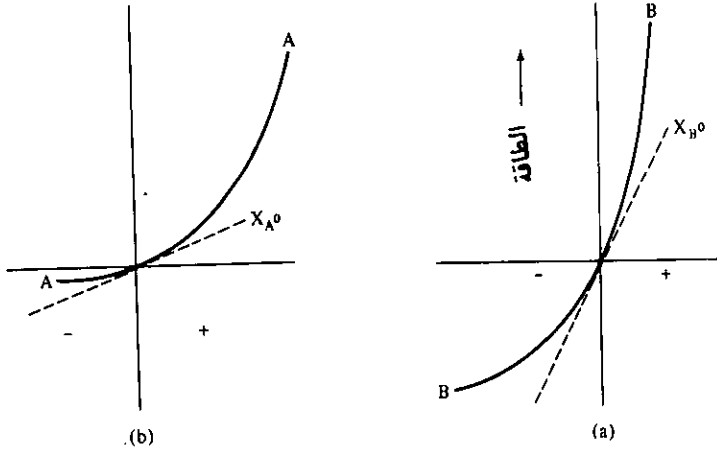
وقد اقترح بعض العاملين في هذا المجال طرقاً لتحديد الشحنة، بنيت على قياسات فيزيائية مختلفة للصفات الجزيئية. وسوف نناقش هذه القياسات في البند التالي، حيث نجد على وجه العموم أن من الضروري تقديم افتراض أو أكثر، ولذلك فان بعض الشك يكتنف هذه القيم. وازاء فشل الطرق العملية والنظرية في الحصول على النتائج المرغوبة، اقترح عدد من العاملين طرقاً شبه تجريبية مبنية على السالبية. وفي هذا المجال، سوف نناقش طريقة واحدة فقط. فقد اقترح ساندerson^(٧٤) أنه عندما تتكون رابطة بين ذرتين، فان الكثافة الإلكترونية سوف تنجذب من قبل إحدى الذرتين حتى تتعادل السالبية. ففي البداية، يجذب العنصر الأكثر سالبية الإلكترونات

(٧٢) تم الحصول على الاشكال (٤ - ١٣) و (٤ - ١٥) - (٤ - ١٨) من مثل هذه الحسابات.

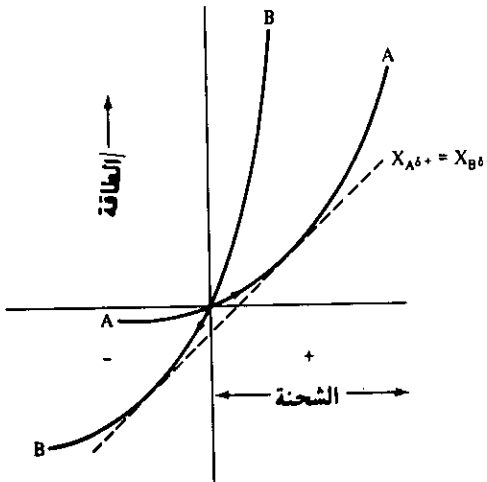
(٧٣) P. Politzer and R. R. Harris, *J. Am. Chem. Soc.*, 92, 6451 (1970); P. Politzer and P. H. Reggio, *ibid.*, 94, 8308 (1972); R. S. Evans and J. E. Huheey, *Chem. Phys. Lett.*, 19, 114 (1973).

R. T. Sanderson, *J. Chem. Educ.*, 31, 2 (1954); see also footnote 61. (٧٤)

بقوة كبيرة (الشكل ٤-٤٥)، ولكن بعد انجذاب الكثافة الالكترونية باتجاهه، تصبح ذرة ذلك العنصر أقل سالبة وبذلك يتناقص جذبها للالكترونات. وبالعكس، تصبح الذرة الفاقدة للالكترونات موجبة قليلاً، وتصبح مقدرتها على جذب الالكترونات اكبر من جذبها عندما كانت متعادلة. وتستمر هذه العملية حتى يتساوى جذب الذرتين للالكترونات، وعند هذه النقطة تتساوى السالبيتان ويتوقف انتقال الالكترونات (الشكل ٤-٤٦).



الشكل (٤-٤٥) منحنى العلاقة بين طاقة التأين - الألفة الالكترونية (الخط العادي) والسالبة الذاتية (سالبة الذرة المتعادلة الخط المنقط) للعنصر B الاكبر سالبة وللعنصر (A) الاقل سالبة



الشكل (٤-٤٦) تطابق منحنيات طاقة التأين-الألفة الالكترونية للعنصر (B) الاعلى سالبة وللعنصر (A) الاقل سالبة. ويبين الخط المنقط المماس المشترك (= تساوي السالبة).

$$\chi_A = a_A + b_A \delta_A = \chi_B = a_B - b_B \delta_A \quad (٦٢-٤)$$

$$\delta_A = \frac{a_B - a_A}{b_A + b_B} \quad (٦٣-٤)$$

ويمكن باستخدام المعادلة (٦٣-٤) تحديد الشحنات الجزئية في جزيء HCl باستعمال القيم المناسبة للمتغيرين a و b من الجدول (٨-٤): $a_H = ٧,١٧$ و $b_H = ١٢,٨٥$ و $a_{Cl(p)} = ٩,٣٨$ و $b_{Cl(p)} = ١١,٣٠$.

$$\delta_H = \frac{9.38 - 7.17}{11.30 + 12.85} = +0.09 \quad (٦٤-٤)$$

ونلاحظ أن قيم الشحنة المعينة بهذه الطريقة أقل نوعاً ما من القيم المناظرة والناجمة عن المعادلة (٦٤-٤). وهذه نتيجة عامة حيث أن المعادلة (٦٣-٤) تنتج باستمرار قيماً أقل من المعادلة (٦٤-٤). ولو كانت طاقة التأين الكلية (بما في ذلك الالفة الالكترونية) قيمة الطاقة الوحيدة المشمولة في توزيع الشحنة، تكون المعادلة (٦٣-٤) صحيحة. ولكن، في الجزيئات، تكون حدود الطاقة الأخرى مهمة. فمثلاً، تميل طاقة التبادل الخاصة بتداخل الافلاك للنقصان إذا كان انتقال الشحنة كبيراً جداً. وتميل طاقة مادلنج (سميت كذلك بسبب مشابقتها لتلك الموجودة في البلورات الأيونية) الناجمة عن التجاذب الالكتروني بين A^+ و B^- (داخل الجزيء) لزيادة الصفة الأيونية. ومع أن هذه الطاقات تميل لالغاء بعضها بعضاً، لأنها تعمل في اتجاهات متعاكسة، إلا أننا نستطيع اعتبار المعادلة (٦٣-٤) «تقريباً كفيماً» مفيداً.

ومع أنه لا يوجد اتفاق عالمي على الشحنات «الحقيقية» في الجزيئات (انظر ص ٢٥٦ المتعلقة بالحسابات المنطلقة من البداية)، إلا أن هناك محاولات مختلفة لتحسين حسابات تساوي السالبية البسيطة. ومن هذه الطرق تعيين طاقة التبادل وطاقة مادلنج باستخدام نماذج الترابط البسيطة، ومن ثم استخدامها لضبط القيم الناجمة عن طريقة تساوي السالبية. ولقد وجد أن هذا التعديل^(٧٥) يتفق إلى حد بعيد مع بعض حسابات البداية الخاصة ببعض الجزيئات البسيطة^(٧٣).

EXPERIMENTAL MEASUREMENT OF CHARGE DISTRIBUTION IN MOLECULES

القياسات العملية لتوزيع الشحنة في الجزيئات

يمكننا ان نقول ببساطة بأنه عندما تتكون رابطة بين ذرتين، فان الالكترونات الرابطة تتحرك باتجاه الذرة الاكبر سالبة بحيث تزداد شحنتها السالبة بينما تصبح الذرة الأخرى موجبة الى حد كبير. وهنا تتضح العلاقة الكيفية بين الأيونية او الصفة الأيونية والسالبية. ولكن محاولات الحصول على علاقة كمية كانت أقل نجاحاً. والسبب الرئيسي في ذلك عدم وجود طريقة واضحة للحصول عملياً على الكثافة الالكترونية في الاماكن المختلفة في الجزيء. ومع ان عدداً من الخواص الكيميائية والفيزيائية تعتمد على الكثافة الالكترونية مثل: العزوم القطبية، والانزياح الكيميائي (NMR) وثوابت الازدواج (Coupling Constants) وقيم الطنين القطبي الرباعي النووي (NQR) وبيانات مختلفة أخرى عن التفاعلات، إلا أنها جميعاً تعتمد على عوامل أخرى اضافة الى اعتمادها على السالبية. وهذا يجعل من المستحيل ايجاد علاقة بين التوقعات النظرية والبيانات العملية ومن ثم تعيين دقة التوقعات. ولكن رغم ذلك، فانها تزودنا بمعلومات قيمة، ولذلك سوف نناقشها هنا باختصار.

Dipole moments

العزوم القطبية

كانت اول طريقة تحاول ايجاد العلاقة بين الصفات الجزيئية والسالبية هي المقارنة بين العزم القطبي لجزيء ما والفرق في السالبية بين الذرات المكونة للجزيء^(٧٦). وبناءً على العزوم القطبية لهاليدات الهيدروجين، تم اقتراح عدد من الصيغ، ومن أبسطها الصيغة التالية^(٧٧):

$$P = 16(\Delta\chi) + 3.5(\Delta\chi)^2$$

حيث $\Delta\chi$ الفرق في السالبية بين ذرتين مترابطتين و P النسبة المئوية للصفة الأيونية، بافتراض أنها تساوي صفراً في الرابطة «التساهمية النقية» و ١٠٠٪ من الرابطة «الأيونية النقية».

وتبدو العلاقة بين الصفة الأيونية والعزوم القطبية في جزيء مثل HCl علاقة

(٧٦) J. G. Malone, *J. Chem. Phys.*, **1**, 197 (1933); L. Pauling, "The Nature of the Chemical Bond," 3rd ed., Cornell University Press, Ithaca, N.Y., 1960, pp. 78-79.

(٧٧) N. B. Hannay and C. P. Smyth, *J. Amer. Chem. Soc.*, **68**, 171 (1946).

مباشرة إذا عرف طول الرابطة (١٢٧ بيكومتر) والعزم القطبي (٣,٤٤ × ١٠^{-٣٠} كولوم

$$\text{H}-\text{Cl} \quad \mu = qr = 3.44 \times 10^{-30} \text{ C m} \quad (٦٦-٤)$$

$$q = \frac{3.44 \times 10^{-30} \text{ C m}}{127 \times 10^{-12} \text{ m}} \times \frac{1 \text{ electron}}{1.6 \times 10^{-19} \text{ C}} = 0.17 \text{ electron} \quad (٦٧-٤)$$

$$\delta_{\text{H}} = +0.17 \quad \delta_{\text{Cl}} = -0.17 \quad (٦٨-٤)$$

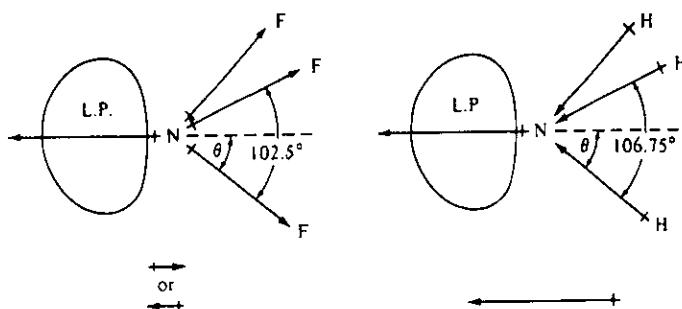
ولسهولة هذه الطريقة فإنها كانت شائعة في مراجع الكيمياء خلال ربع القرن السابق. ولكن لسوء الحظ، فإن الوضع أكثر تعقيداً من ذلك بكثير، لأن عزم الرابطة الأيونية المين هو فقط أحد المساهمات الكثيرة للعزم الجزيئي الكلي. فهناك مثلاً العزوم الناتجة عن الفروق في أحجوم الذرات والعزوم الناتجة عن تهجين أزواج الالكترونات المفردة. وتتراوح التقديرات لهذه المساهمات بين ٣ × ١٠^{-٣٠} كولوم متر للهيدروجين و ٦ × ١٠^{-٣٠} كولوم متر للكلور، دون اعتبار لأي عزم اضافي ناتج عن رابطة قطبية. وفي مثل هذه الظروف، فإن تحديد العزم الجزيئي الكلي بالصفة الأيونية للرابطة محوط بالشكوك الى حد كبير.

وسوف نقدم هنا مثلاً واحداً لتأثير التهجين وقطبية أزواج الالكترونات المفردة^(٧٨). فقد رأينا أن الأشكال الهندسية لكل من NH₃ و NF₃ هي هرمية رباعية تقريباً (الشكل ٤-٤٧)، وذات زوايا روابط ١٠٦,٧٥° و ١٠٢,٥° على التوالي وإذا استعملنا قيمة مناسبة لسالبة النيتروجين (٣,٠) والهيدروجين (٢,٢) والفلور (٤,٠)، نحصل من المعادلة (٤-٦٥) على صفة أيونية تساوي ١٥٪ تقريباً (N-H) و ١٧٪ (N-F). وباستخدام قيمة الصفة الأيونية للرابطة N-H وطول الرابطة (١٠١ بيكومتر) نحصل على عزم قطبي ٧,٠ × ١٠^{-٣٠} كولوم متر تقريباً. وهذه القيمة قريبة جداً من القيمة العملية التي تساوي حوالي ٥,٠ × ١٠^{-٣٠} كولوم متر. وفي المقابل، فإنه إذا استخدمت طريقة الحساب نفسها، واستخدمت الشحنة -١,٧ على الفلور وطول الرابطة N-F الأطول (١٣٧ بيكومتر) نحصل على عزم قطبي ٣,٣ × ١٠^{-٣٠} كولوم متر تقريباً لجزيء NF₃. وفي الحقيقة، أن القيمة العملية للعزم القطبي لجزيء NF₃ هي

(٧٨) يشار على القاري، بالرجوع إلى:

The interested reader is referred to C. A. Coulson, "Valence," Oxford University Press, London, 1952, pp. 128-130, 145-147, and F. A. Cotton and G. Wilkinson, "Advanced Inorganic Chemistry," 3rd ed., Wiley, New York, 1972, pp. 120-122.

$2.1 \times 10^{-10} \times 0.7$ كولوم متر. وهذا الفرق الكبير ناتج عن إهمال عزم زوج الإلكترونات المفرد. ولذلك، قد يكون الوصف الأدق، أن يعتبر أن كلاً من عزم زوج الإلكترونات المفرد وعزوم الروابط مساو لحوالي 2.1×10^{-30} كولوم متر، وأنها تدعم بعضها بعضاً في بعض الحالات للوصول إلى 2.1×10^{-5} كولوم متر، بينما يلغي بعضها البعض الآخر تقريباً في حالة أخرى لتنتج محصلة للعزم القطبي تساوي $2.1 \times 10^{-10} \times 0.7$ كولوم متر. وهكذا فإن إهمال احتمالية وجود التهجين وإهمال عزوم زوج الإلكترونات المفرد، مضافاً إلى ذلك التأثيرات الأخرى، جعل المناقشة السابقة لجزيء HCl ضئيلة القيمة.



الشكل (٤٧-٤) عزوم الروابط والعزوم القطبية الجزيئية الكلية في جزيئي الامونيا وثلاثي فلوريد النيتروجين.

$$\mu_{\text{total}} = \mu_{\text{lone pair}} + 3 \cos \theta \mu_{\text{bond}}$$

$$5.0 \times 10^{-30} \text{ C m (NH}_3\text{)}, 0.7 \times 10^{-30} \text{ C m (NF}_3\text{)}.$$

ورغم الشكوك المحيطة بالعلاقة بين العزوم القطبية وتوزيع الشحنة في الجزيئات، يمكننا تطبيق طريقة الانسجام الذاتي على العزوم القطبية باستخدام عزوم الروابط (الجدول ١٠-٤). وتفترض هذه الطريقة أن صفات الرابطة الواحدة لا تتأثر بطبيعة الروابط المحيطة (تبسيط مغالي فيه)، وهكذا يمكن التنبؤ بقيمة العزم الجزيئي الكلي من محصلة جميع متجهات عزوم الروابط. فمثلاً، إذا افترضنا أن فلوريد الميثيل رباعي السطوح، ننتبأ بعزم قطبي مقداره $2.1 \times 10^{-5}, 9$ (H-C) $2.1 \times 10^{-5}, 64$ (C-F) $2.1 \times 10^{-5}, 9$ كولوم متر (انظر السؤال ٤-٢٨). والقيمة المقاسة عملياً تساوي $2.1 \times 10^{-5}, 97$ كولوم متر. ولكننا لا نستطيع أن نتوقع دائماً الحصول على مثل هذا التوافق الكبير.

الجدول (١٠-٤) بعض عزوم الروابط المختارة

الرابطة	عزم الرابطة ($\times 10^{30}$ C m)	عزم الرابطة (D)
روابط تساهمية مفردة		
H-C	1.3	0.4
H-N	4.44	1.33
N-O	5.04	1.51
H-P	1.2	0.36
H-S	2.3	0.68
C-N	0.73	0.22
C-O	2.5	0.74
C-S	3.0	0.9
C-Se	2.0	0.7
C-F	4.64	1.39
C-Cl	4.90	1.47
C-Br	4.74	1.42
C-I	4.17	1.25
Si-H	3.3	1.0
Si-C	4.0	1.2
Si-N	5.17	1.55
N-F	0.57	0.17
P-Cl	2.70	0.81
As-F	6.77	2.03
S-Cl	2.0	0.7
روابط ثنائية وثلاثية		
C=N	3.0	0.9
C=O	7.7	2.3
C=S	6.7	2.0
P=O	9.0	2.7
P=S	10.3	3.1
P=Se	10.7	3.2
As=O	14.0	4.2
Sb=S	15.0	4.5
S=O	10.0	3.0
Se=O	10.3	3.1
Te=O	7.7	2.3
C $\equiv$ N	11.8	3.5
N $\equiv$ C	10.0	3.0
روابط تساهمية تناسقية		
N $\rightarrow$ B	8.51	2.55
N $\rightarrow$ O	14.3	4.3
P $\rightarrow$ B	14.7	4.4
O $\rightarrow$ B	12.0	3.6
S $\rightarrow$ B	12.7	3.8

تابع جدول (١٠-٤)

الروابط الفلزية العضوية		
Ge—Br	7.0	2.1
Sn—Cl	10.0	3.0
Pb—I	11.0	3.3
Hg—Br	11.8	3.5

^a With δ^+ on left-hand atom. Values from G. J. Moody and J. D. R. Thomas, "Dipole Moments in Inorganic Chemistry," Edward Arnold, London, 1971, and from V. I. Minkin, O. A. Osipov, and Y. A. Zhdanov, "Dipole Moments in Organic Chemistry," Plenum, New York and London, 1970.

Nuclear Quadrupole resonance

الطنين القطبي الرباعي النووي

يعتبر ثابت الازدواج القطبي الرباعي النووي أحد الطرق التي تزودنا بمعلومات مفيدة حول الصفة الأيونية للروابط. وينصح القاريء بالرجوع الى المراجع المطولة حول هذا الموضوع لفهم الاساس النظري والتصاميم العملية^(٧٩)، ولكن في المناقشة الحالية، يمكننا افتراض أن ثابت الازدواج القطبي الرباعي النووي لذرة معينة مقياس لعدم تناسق المجال الكهربائي عند النواة. فالرابطة الأيونية النقية، ان وجدت، تزودنا بمجال كهربائي كروي تماماً حول مثل هذه النواة، كما هو الحال مثلاً لنواة الكلور في أيون الكلوريد. وفي مثل ذلك المحيط، لا تظهر ذرة الكلور اي ازدواج قطبي رباعي. وبمقدار ما تكون الصفة الأيونية للرابطة عالية، فان التوزيع الالكتروني يقترب من الوضع الكروي الكامل، ويكون الازدواج قليلاً جداً. ولكن كلما ازداد سحب الالكترونات من قبل الذرة المربوطة بذرة الكلور، ازداد عدم انتظام تدرج المجال الكهربائي عند نواة الكلور. ويبين الجدول (١١-٤) هذه العلاقة بشكل جيد. فكلوريد الليثيوم يمتلك أصغر قيمة مطلقة لثابت الازدواج (٦,١٤-). واما كلوريدات الالكانات فلها قيم متوسطة، وفي حالة جزيء الكلور نفسه (الشحنة الجزئية على الكلور=صفر) تكون القيمة أعلى. أما أعلى قيمة في المجموعة فهي لفلوريد الكلور، لأن ذرة الفلور تتسبب في استحثاث شحنة موجبة على ذرة الكلور، وتخل بالمجال الكهربائي الى حد كبير.

M. Kubo and D. Nakamura, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.*, 8, 257 (1966), H. J. Emeléus and (٧٩) A. G. Sharpe, Eds., Academic, New York; E. A. C. Lucken, "Nuclear Quadrupole Coupling Constants," Academic, New York, 1969; J. A. S. Smith, *J. Chem. Educ.*, 48, 39 (1971), L. Ramakrishnan, S. Soundararajan, V. S. S. Sastry, and J. Ramakishna, *Coord. Chem. Rev.*, 22, 123 (1977).

ولو كانت الصفة الأيونية هي المتغير الوحيد الذي يؤثر على قيمة ثابت الازدواج، لصار من السهل ان تحول البيانات في الجدول (٤-١١) الى مقياس كمي للصفة الأيونية. ولسوء الحظ (على الاقل لمثل هذه المحاولات) يوجد متغير ثان يؤثر على عدم انتظام تدرج المجال الكهربائي: وهذا المتغير هو التهجين. فمثلاً، لا يساهم فلـك s كروي التناسق في تدرج المجال سواء كان مملوءاً او فارغاً. ومن ناحية اخرى، تحدث افلاك p ، نتيجة لطبيعتها غير الكروية، تدرجاً كبيراً عند النواة اذا كانت شبه مملوءة (اي اذا لم تكن الرابطة أيونية كاملة). ولعمل تقدير كمي للصفة الأيونية لاحدى روابط $Cl-X$ ، يصبح من الضروري معرفة تهجين الفلك المستخدم من قبل ذرة الكلور، ويعني ذلك، معرفة مقدار صفة s فيه لأن صفة s سوف تقلل من الازدواج، كما تقلل من الصفة الأيونية. ولذلك، يجب أن يكون احدهما معروفاً حتى نستطيع تعيين الآخر. وتبين المعادلة التالية العلاقة بين هذين المتغيرين وثابت الازدواج^(٨٠):

$$eQq_{X-Cl} = (1 - S)(1 - i)(eQq_{Cl_2}) \quad (٤-٦٩)$$

حيث S صفة s و i الصفة الأيونية. وبما أن الكلور أحادي فانه ليس بالامكان تعيين صفة s من قيم زوايا الروابط، ولكن يمكن القول بأن صفة s لا تتغير كثيراً ويمكن اعتبار ان البيانات في الجدول (٤-١١) تبين الاتجاهات الكيفية للصفة الأيونية.

Mössbauer Spectroscopy

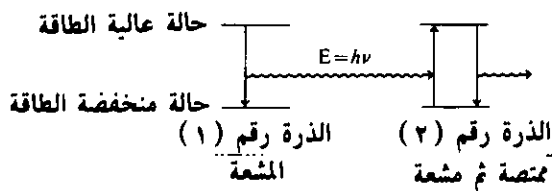
مطيافية موسباور

تزودنا أطياف موسباور^(٨١) ايضاً ببعض المعلومات حول المحيط الالكتروني عند نواة الذرة. وما نلاحظه في اطياف موسباور، هو الفلورة (Fluorescence) الناتجة عن

(٨٠) تحتوي المعادلة (٤ - ٦٩) على عدد من الافتراضات التسهيلية، مثل افتراض عدم وجود مساهمة من افلاك d وعدم وجود ترابط باي. ولقد افترض ايضاً أن الكلور هو الطرف السالب للرابطة القطبية. ومكونات ثابت الازدواج هي: الشحنة الالكترونية (e) والعزم القطبي الرباعي النووي (Q). تدرج المجال الكهربائي (Q)، المشتق الثاني للجهد بالنسبة للمسافة $(\partial^2 V / \partial x^2)$.

(٨١) E. Fluck, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.*, 6, 433 (1964), H. J. Emeléus and A. G. Sharpe, Eds., (٨١) Academic, New York; G. M. Bancroft and R. H. Platt, *ibid.*, 15, 59 (1972); R. H. Herber, *Progr. Inorg. Chem.*, 8, 1 (1967), F. A. Cotton, Ed., Interscience, New York; V. I. Goldanskii and R. H. Herber, Eds., "Chemical Applications of Mössbauer Spectroscopy," Academic, New York, 1968.

امتصاص واشعاع اشعة جاما. وكما في الحالات العادية لامتصاص واشعاع الفوتونات (Photons)، فان ذبذبة الفوتون ترتبط بالفرق في الطاقة بين الحالتين، قبل الاشعاع (او الامتصاص) وبعده.



المركب	ثابت الازدواج (MHz) ^a
Free Cl ⁻ ion	0.00 القيمة النظرية
LiCl	-6.14
(CH ₃) ₃ CCl	-62.13
(CH ₃) ₂ CHCl	-64.13
CH ₃ CH ₂ Cl	-65.78
CH ₃ Cl	-68.06
CH ₂ Cl ₂	-71.98
CHCl ₃	-76.70
CCl ₄	-81.2
OCi	-82.5
BrCl	-103.6
Cl ₂	-108.95 ^b
ClF	-146.0

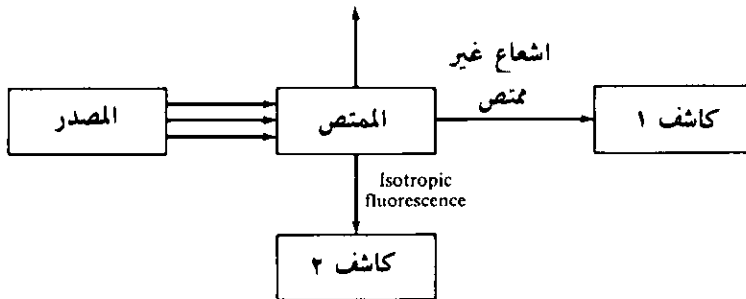
الجدول (٤-١١) ثوابت ازدواج القطبي الرباعي النووي لذرة ³⁵Cl في بعض مركباتها المختلفة.

(a) عينت الإشارة السالبة لثابت الازدواج من طبيعة نواة ³⁵Cl ويمكن اهمالها لاجراض هذه المناقشة.

(b) الحالة الصلبة عند ٢٠° كيلفن جميع القيم الباقية للحالة الغازية. هناك فروق بسيطة (٥٪) بين قيم الحالة الصلبة والحالة الغازية للجزيء المعطى

وبما أن أشعة جاما تقع بالقرب من نهاية الطيف في منطقة الطاقة الاعلى ، فإن جزءاً كبيراً من طاقة الانتقال قد يتبدد نتيجة للارتداد (ولذلك لا تتوافر على شكل $h\nu$ وتكون طاقتها اقل بكثير من ان تهيج النواة رقم ٢) اذا كانت الذرة حرة الحركة^(٨٢). وبناءً على ذلك، يجب ان تتم قياسات موسباور على عينات صلبة، وغالباً على درجة حرارة منخفضة، حيث تقوم القوى البلورية بتثبيت الذرات (التي تقوم بالاشعاع) في اماكنها بقوة وتمنع الانتداد. وهكذا، فان استخدامنا للحالة الصلبة فقط، يحدد المعلومات التي يمكن ان نحصل عليها من أطيف موسباور. ومع أن هناك رغبة في الحصول على بيانات لبعض المركبات في حالتها الغازية او السائلة، إلا ان ذلك غير ممكن عملياً.

وهناك طريقتان للكشف عن طنين موسباور (الشكل ٤-٤٨). فمثلاً، اذا وضع الكاشف في المكان رقم (١)، فاننا سوف نلاحظ نقصاً في شدة الاشعاع لدى امتصاصه عند ذبذبات طنينية. وبطريقة اخرى، نستطيع قياس الاشعاع الايزوتروبي (Isotropic) عند تهيج الممتص بفوتونات اشعة جاما الطنينية ومن ثم إعادة اشعاعها.



الشكل (٤-٤٨) مخطط توضيحي لجهاز موسباور. عندما يحدث الطنين يتم الكشف عن الفوتونات عند رقم (٢) والكشف عن جزء اقل عند رقم (١).

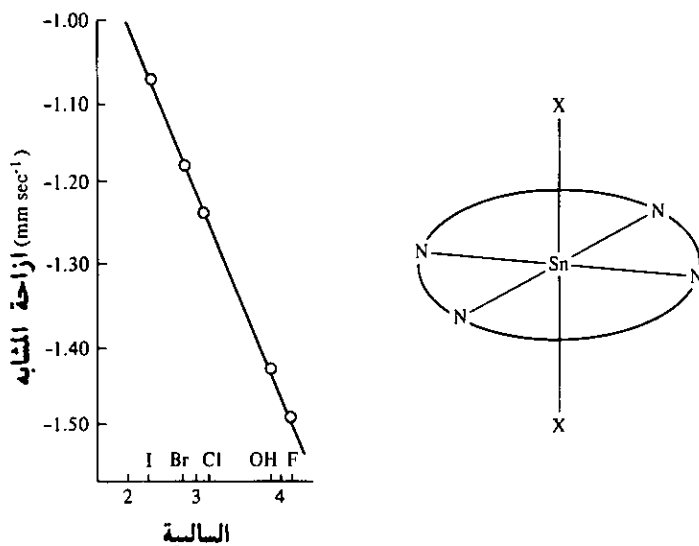
(٨٢) بما أنه يجب الحفاظ على كل من الزخم (mv) والطاقة الحركية $\frac{1}{2}mv^2$ ثابتين، يمكن الحصول على قيم الطاقة العظمى للتذبذبة (الفوتون) لأقل ارتداد للمشمع. ويشبه ذلك منع الارتداد البندقي بدعمها من الخلف بمحاطة. وفي هذه الحالة تكون سرعة الرصاصة اعلى قليلاً مما هي في حالة البندقية غير المدعومة بمحاطة.

والآن، فإن مستويات الطاقة النووية المسؤولة عن الانتقالات التي تؤدي لاشعاع وامتصاص اشعة جاما تضطرب قليلاً نتيجة لوجود الكثافة الالكترونية عند النواة. وهكذا، يمكن استخدام طيف موسباور كمسبار (Probe) مفيد لقياس المحيط الالكتروني حول نواة ذرة ما في جزيء. فاذا كانت بيئة الذرة رقم (١) مماثلة لبيئة رقم (٢)، تحدث الفلورة. ولا تحدث الفلورة في ظروف غير ذلك (إلا اذا ادت البيئات بالصدفة الى احداث اخلال في النواة وبنفس الطريقة تماماً). وحتى نحصل على قياسات كمية للفرق بين بيئتين نوويتين، فإن من الممكن احداث فلورة في الحالات التي تحدث فيها عادة، وذلك باستخدام تأثير دوبلر (Doppler Effect).

وتأثير دوبلر يزيد او ينقص ذبذبة الموجة المارة بين جسمين يتحركان نحو بعضها بعضاً، او يتباعدان عن بعضها بعضاً. واذا تحرك مصدر الاشعاع باتجاه المتص او مبتعداً عنه، وفي نفس وقت القياسات، فسوف تكون طاقة الفوتونات اعلى من قيمة الانتقال في مصدر الاشعاع، ويمكنها تنشيط فلورة ذات طاقة أعلى في المتص (ويحدث العكس لدى ابعادهما عن بعضها بعضاً). وتدعى هذه الحركة النسبية، المقاسة بالمليمتر لكل ثانية، ازاحة المشابه (Isomer shift) وهي مقياس للفرق بين النواتين في البيئة الكيميائية.

ومرة أخرى، نجد متغيرين، ولذلك لا يمكن اعطاء أجوبة مباشرة. واحد المتغيرين هو صفة s ، لأن الكثافة الالكترونية الوحيدة التي تستطيع أن تسبب اخلالاً للنواة هي التي تكون لها قيمة عند النواة، وأفلاك s ، هي الافلاك الوحيدة التي لها كثافة الكترونية عند النواة. وأما المتغير الثاني فهي الشحنة التي على الذرة التي ندرسها، والتي إما ان تزيد من تركيز الكثافة الالكترونية او انتشارها. وما دمنا على معرفة بالتأثيرات المحتملة للتهجين وقمنا بمحاولة لتخفيف أثرها، يصبح بالامكان ايجاد علاقات بين بعض بيانات موسباور وتأثيرات السالبة. فمثلاً، في سلسلة مركبات القصدير المعقدة المكونة من ثنائيات القصدير (جزيء عضوي معقد يحتوي على اربع ذرات نيروجين في المستوى نفسه ومرتبطة مع الفلز، انظر فصل ١٧ الجزء الثاني) ومتصلتين أخريين X^- ، نلاحظ ان هناك ارتباطاً ممتازاً (r^2) بين ازاحة المشابه وسالبيه المتصلة x ، (الشكل ٤-٤٩). وبالإضافة الى ذلك، فانه لدى استخدام ساليات مليكان وجافي لحساب

الشحنة الجزئية (انظر ص ٢٥٨). يمكننا الحصول على علاقة بين ازاحة المشابه لسلسلتين من مركبات القصدير، SnX_4 و SnX_6^{2-} ، وبين الشحنة الجزئية المستحثة على ذرة القصدير من قبل ذرات الهالوجينات (الشكل ٤-٥٠) (٨١). ولكن رغم ذلك، ليس بالامكان استخدام تأثير موسبار لحساب الشحنات المطلقة على الذرات، وانما يقتصر ذلك على مقارنة الشحنات النسبية.



الشكل (٤-٥٠) ازاحة المشابه لموسبار في فثالوسيانين القصدير

كدالة لسالبية المجموعات المحورية X اخذت جزئياً من:

M. O'Rourke and C. Curran, *J. Am. Chem.*

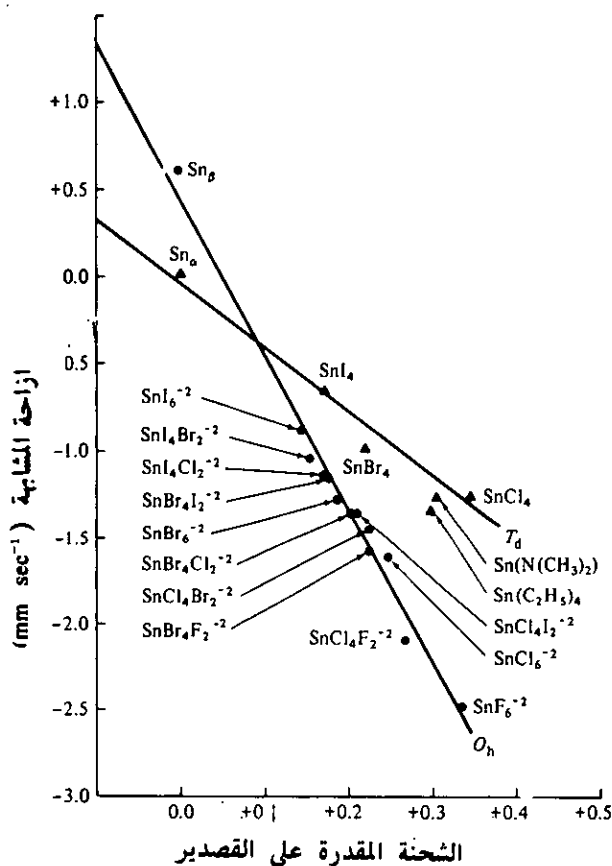
Soc., 92, 1501 (1970). Reproduced with permission.

Nuclear magnetic resonance

الطنين المغناطيسي النووي

ظهر الطنين المغناطيسي النووي على امل أن يعطي قوة دفع قوية لتحديد الشحنات النسبية على الذرات، ولكن هذا الحلم لم يتحقق. فمع ان الانزياح الكيميائي لذرة ما (كالبروتون مثلاً) يقيس فعلاً مدى كشف (deshielding) النواة نتيجة لجذب

J. E. Huheey and J. C. Watts, *Inorg. Chem.*, 10, 1553 (1971). (٨٤)



الشكل (٤-٥) ازاحة المشابهة لموسبار في مركبات SnX_6^{-2} و SnX_4 كدالة لشحنة ذرة القصدير. اخذت من:

J. E. Huheey and J. C. Watts,
Inorg. Chem., 10, 1553 (1971).
 Reproduced with permission.

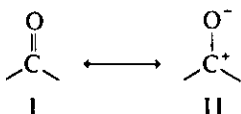
الالكترونات من قبل الذرات السالبة المرتبطة معها، إلا ان الشعور الحالي هو ان هذا المتغير التجريبي يقدم لنا معلومات ضئيلة حول الصفة الأيونية للروابط. وسبب ذلك هو ان الانزياح الكيميائي، كما يقاس عملياً، يتحدد بمجموع المجالات المغناطيسية حول النواة، وليس فقط بالمجالات الناتجة عن إلكترونات الترابط المجاوره تماماً، وانما ايضاً بالتأثيرات الانيزوتروبية (Anisotropic) للمجالات المغناطيسية الناتجة عن ذرات

تبعد عن تلك النواة بعدد من الروابط^(٨٥). ومع ان الانزياح الكيميائي يزودنا بمعلومات قيمة حول انواع البروتونات (او الانوية الاخرى) الموجودة في الجزيء، الا انه لا يزودنا باية معلومات كمية حول أيونية الروابط.

وهناك متغير ثان نحصل عليه من طيف الطنين المغناطيسي النووي، وهو ثابت ازدواج الغزل (Spin - spin coupling constant). ويعتبر ثابت ازدواج الغزل مقياساً للفاعال المتبادلة بين الالكترونات الواقعة بين نواتين^(٨٦). ولذلك، فهو حساس للكثافة الالكترونية عند النواة، ويمكن ان يستخدم كمسبار مفيد للتأثيرات الأيونية. ولكن، وكما هو الحال في تأثير موسبور، تلعب صفة s دوراً هاماً (حيث انه الفلك الوحيد الذي يملك كثافة الكترونية عند النواة) اضافة الى تأثير السالبة، ولا يوجد اتفاق موحد حول الاهمية النسبية للتهجين وتأثيرات السالبة^(٨٧).

مطيافية الاشعة تحت الحمراء (Infrared spectroscopy)

تستخدم مطيافية الاشعة تحت الحمراء عادة لمقارنة (كما تقارن البصمات) الجزيئات وباستخدام ذبذبات المجموعات المميزة. وحتى تكون حالة الذذبذبة (Vibration mode) نشطة في الاشعة تحت الحمراء، يجب ان يكون هناك تغير في العزم البقطي، فالجزيئات ثنائية الذرات المتشابهة، مثل Cl_2 ، ليست نشطة، ومثل ذلك ايضاً الذبذبات المتناسقة في بعض الجزيئات، مثل $O=C=O$. ومن الأمور الهامة لمناقشاتنا الحالية، أن لبعض المجموعات إزاحة مميزة للذبذبات، تعتمد على البيئة الجزيئية فمثلاً، تعتبر مجموعة الكربونيل هجيناً طينياً من:



ونلاحظ هنا أن المجموعات البديلة المعطية للإلكترونات تزيد من ثبات بناء (II) وتسبب زيادة في الصفة الأحادية للرابطة، وأما المجموعات السالبة، فانها تحايي بناء (I)

(٨٥) لمناقشات اضافية انظر: A. Carrington and A. D. McLachlan, "Introduction to Magnetic Resonance," Harper & Row, New York, 1967, Chap. 5.

(٨٦) انظر ص ٦١٥ - ٦١٦ لمناقشات اضافية ومراجع حول هذه الظاهرة.

(٨٧) لمناقشة هذا الموضوع انظر: M. Karplus and D. M. Grant, *Proc. Natl. Acad. Sci. (U.S.A.)*,

45, 1269 (1959); N. Muller and D. E. Pritchard, *J. Chem. Phys.*, 31, 768, 1471 (1959); C. Juan and H. S. Gutowsky, *J. Chem. Phys.*, 37, 2198 (1962); D. M. Grant and W. M. Litchman, *J. Am. Chem. Soc.*, 87, 3994 (1965); J. E. Huheey, *J. Chem. Phys.*, 45, 405 (1966).

والصفة المزدوجة للرابطة. وبما أن ذبذبة امتطاط الكربونيل تزداد مع زيادة الصفة المزدوجة للرابطة فإن المجموعات البديلة السالبة تزيد ذبذبة الامتطاط، في حين أن المجموعات البديلة الموجبة تقلل من ذبذبة الامتطاط (الجدول ٤-١٢). وقد استخدمت هذه الميزة لتحديد ساليات المجموعات^(٨٨) ولدعم مبدأ تغير السالبية مع التهجين أيضاً. وكما هو الحال لثنائي الفينيلين (biphenylene)، فإن الحلقات الصغيرة تسبب تحولاً أكبر نحو صفة *p* في الأفلاك داخل الحلقة، وبذلك تعطي سالبية أكبر لصفة *s* في الأفلاك الموجهة نحو ذرة الاوكسجين، وبذلك فهي تحايي البناء الطيني (I). وهكذا، نلاحظ زيادة في ذبذبات امتطاط الكربونيل في مركبات الحلقات الصغيرة (الجدول ٤-١٣)^(٨٩). ويدعم هذا التفسير ما يلاحظ من تناقص قاعدية ذرة الاوكسجين في مركبات الحلقات الصغيرة^(٩٠). وسوف نلاحظ فيما بعد (الفصل ١١) ان لبعض المجموعات الاخرى، التي قد تكون اكثر اهمية للكيماوي غير العضوي، تصرفات مشابهة.

الجدول (٤-١٢) تأثير المجموعات البديلة السالبة على ذبذبة امتطاط تحت الأحمر في انكيتونات.

١٧٣٨ سم ^{-١}	CH ₃ C(O)CH ₃	الاسيتون
١٧٨٠ سم ^{-١}	CF ₃ C(O)CH ₃	١،١،١ ثلاثي فلوريد الاسيتون
١٨٢٢ سم ^{-١}	CH ₃ C(O)Cl	كلوريد الاسيتيل
١٨٢٧ سم ^{-١}	ClC(O)Cl	كلوريد الكربونيل
١٨٧٢ سم ^{-١}	CH ₃ C(O)F	فلوريد الاسيتيل،
١٩٠١ سم ^{-١}	CF ₃ C(O)F	فلوريد ثلاثي فلوريد الاسيتيل
١٩٢٨ سم ^{-١}	FC(O)F	فلوريد الكربونيل

الجدول (٤-١٣) تأثير حجم الحلقة على ذبذبة امتصاص تحت الأحمر في الكيتونات

١٨٢٠ سم ^{-١}	سايكلو بيوتانون
١٧٨٠ سم ^{-١}	ايكلو بنتانون
١٧٤٥ سم ^{-١}	سايكلو هكسانون
١٧٣٧ سم ^{-١}	كيتون غير حلقي

(٨٨) R. E. Kagarise, *J. Am. Chem. Soc.*, 77, 1377 (1955).

(٨٩) هناك أيضاً تأثيرات ميكانيكية في المركبات ذات الحلقات تعمل على زيادة ذبذبة الامتطاط، انظر:

J. I. Brauman and V. W. Laurie, *Tetrahedron*, 24, 2595 (1968). مثلا

(٩٠) F. Kaplan, personal communication; C. A. L. Filgueiras and J. E. Huheey, *J. Org. Chem.*, 41, 49 (1976).

يستخدم انعراج اشعة اكس عادة كطريقة لتحديد البناء، ولذلك سوف نناقش هذا الاسلوب التقني في الفصل (٥). ولكن، بما ان الالكترونات في العينة هي التي تسبب انعراج اشعة اكس، فان القياسات الدقيقة يمكن ان تزودنا بمعلومات عن توزيع الكثافة الالكترونية في المركب الذي ندرسه. ولكن، وبما أن معظم الالكترونات في الذرات هي الكترونات القلب، فان هذه الالكترونات سوف تسيطر على الوضع وعلى البعثة وتجعل من الصعب تحليل كثافة الكترونات التكافؤ. وقد مرت بنا طرق عديدة تعد بتقديم معلومات عن الكثافة الالكترونية، ولكن تدخل مؤثرات اخرى يجعل وجود تفسير بسيط للكثافة الالكترونية مستحيلاً. ويمكن للدراسات الدقيقة لأشعة اكس، رغم صعوبة هذه الدراسات، اعطاء بيانات واضحة للكثافة الالكترونية؛ وباستخدام هذه الطريقة حصلنا على البيانات المدرجة في الجدول (٣-١١). ويفترض ان تزودنا الدراسات الدقيقة لانعراج اشعة اكس الدقيقة بمعلومات وافرة عن الكثافة الالكترونية، ولكن لسوء الحظ، لم تجر حتى الآن أبحاث كافية في هذا المجال. ومن النتائج المتوافرة حالياً، استطاع كوبنز (Coppens)^(٩١) وضع التعميمات التالية:

- ١ . تكون الشحنات الذرية الصافية كسوراً من الوحدات الالكترونية، وكأمثلة على ذلك البلورات الجزيئية لمركبات مثل معدن كيرنايت (Kernite)، ومعدن النيكل، والأيونات المزدوجة (Zwitterion) مثل جلايسيل جلايسين.
- ٢ . تحمل ذرات الأوكسجين شحنات سالبة تتراوح بين ٠,٢ - ٠,٥ الكترون، وتكون ذرات الكربون موجبة الشحنة في مجموعات الكربوكسيل والكربونيل، ولكنها تكون سالبة الشحنة في بيئة أليفاتية. وتكون ذرات البورون موجبة في الكيرنايت (٠,٤ +) والبورازين (٠,٨ +).
- ٣ . هناك علاقة مباشرة بين الشحنات الذرية وسالبية الذرات وليس بين الشحنات الذرية وعدد الروابط. فلا توجد مثلاً فروق مهمة بين ذرات البورون المثلية (Trigonal) ورباعية السطوح (tetrahedral) أو بين ذرات الاوكسجين الجسرية والهيدروكسيلية في الكيرنايت،

(٩١) P. Coppens in J-M. André and J. Ladik, eds., "Electronic Structure of Polymers and Molecular Crystals," Plenum, New York and London, 1974, p. 249.

وجميع هذه الاستنتاجات كيفية وتنسجم مع نظرية السالية، كما أننا نأمل في الحصول على بيانات كمية بعد اجراء التحسينات المتوقعة على هذا الأسلوب التقني.

X-Ray Photoelectron

Spectroscopy

مطيافية الالكترن

الضوئي لأشعة اكس

إن الطريقة الفيزيائية الأخيرة المستعملة في تحديد الشحنات على الذرات في الجزيئات هي طيف الالكترن الضوئي لأشعة اكس (XPS)، والتي تسمى أحياناً (ESCA) (المطيافية الالكترونية للتحليل الكيميائي)^(٩٢). ومع أن مبادئ هذا النوع من المطيافية كانت معروفة لبعض الوقت، كما توافرت بعض الأبحاث التجريبية المبكرة، إلا أن هذه الطريقة استخدمت بشكل مكثف في السنوات القليلة الأخيرة فقط. وتشتمل الطريقة على تأين الكترونات الأغلفة الداخلية للذرة باستخدام أشعة اكس. ويمكن معرفة طاقة فوتونات التأين من ذبذبتها ($E = h\nu$)، ويمكن أيضاً قياس الطاقة الحركية للالكترونات المتأينة، ومن الفرق بين هاتين الكميتين^(٩٣)، تحسب كمية الطاقة (طاقة الربط) التي يجب توافرها للتغلب على التجاذب بين النواة والالكترن.

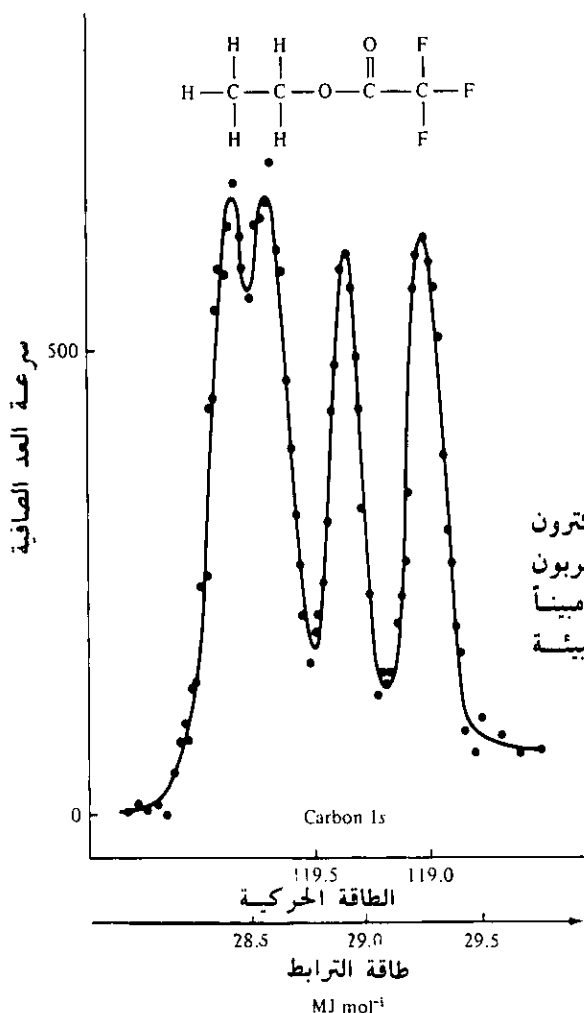
$$E_b = E_{h\nu} - E_k \quad (٤ - ٧٠)$$

ويفترض عادة أن تأثير الكترونات الأغلفة الداخلية، على خواص الترابط الخاصة بالذرة، معدوم أو قليل جداً، ولذلك فهي ليست ذات أهمية كيميائية. ومع أن تأثير هذه الالكترونات على الترابط ليس مهماً، إلا أن العكس ليس صحيحاً. فمثلاً، نلاحظ بوضوح أثر البيئة الكيميائية لذرة ما على طاقة الترابط. ومثالاً على ذلك، نأخذ الشكل (٤ - ٥١)، الذي يبين طيف الالكترن الضوئي لالكترونات 1s في ذرة الكربون في المركب ثلاثي فلورو اسيتات ايثيل. ويظهر الشكل أربعة منحنيات منفصلة وواضحة، تمثل ذرات الكربون الأربعة الموجودة في المركب، ونلاحظ أيضاً صغر الانفصال بين منحنيات ذرتي الكربون في مجموعة الميثيل والميثيلين. وهكذا، يمكن الحصول على نوع من العلاقة بين طاقة الترابط النسبية وبيئة كل ذرة كربون. ونجد أيضاً، أن المنحنى الأقل

(٩٢) J. M. Hollander and W. L. Jolly, *Acc. Chem. Res.*, 3, 193 (1970); K. Siegbahn, C. Nordling, A. Fahlman, R. Nordberg, K. Hamrin, J. Hedman, G. Johansson, T. Bergmark, S.-E. Karlsson, I. Lindgren, and B. Lindberg, "ESCA: Atomic, Molecular and Solid State Structure by Means of Electron Spectroscopy," Almqvist & Wiksell, Uppsala, 1967.

(٩٣) يجب ادخال تصحيح صغير على الطاقة الضرورية لنقل الالكترن غير المتأين خارج العينة الصلبة (انظر ص ٢٧٥ - ٢٧٦).

طاقة يمثل ذرة الكربون في البيئة الأكثر موجبة (CH_3) بينما يمثل المنحنى الأعلى طاقة ذرة الكربون في البيئة الأكثر سالبة (CF_3). وهذا متوقع، لأن المجموعات البديلة



الشكل (٤-٥) طيف الالكترن الضوئي لالكترونات 1s في ذرة الكربون في ثلاثي فلورو أسيات ايثيل، مبيناً العلاقة بين طاقة الترابط والبيئة الكيميائية للكربون. مأخوذة من:

J. M. Hollander and W. L. Jolly, *Acc. Chem. Res.*, 3, 193 (1970). Reproduced with permission.]

السالبة تزيد الشحنة الموجبة الجزئية على ذرة الكربون وبذلك تزيد الشحنة النووية المؤثرة ومن ثم تزيد طاقة التأين.

ويبين الشكل (٤-٥٢) طيف الالكترن الضوئي لالكترونات 1s في ذرة النيتروجين لمعقد الكوبالت (III) الذي يحتوي على ثلاثة أنواع مختلفة من ذرات النيتروجين. وهنا أيضاً نلاحظ وجود منحنى منفصل لكل ذرة، وإن المساحة التي يحصرها المنحنى تتناسب طردياً مع عدد ذرات النيتروجين التي يمثلها ذلك المنحنى.

وهذا أيضاً متوقع لأن عدد الإلكترونات المتأينة يجب أن يتناسب طردياً مع عدد الذرات الموجودة المعرضة لأشعة اكس.

ويبدو أن لهذا الأسلوب التقني استخدامات واسعة في الكيمياء، ولكن المناقشة الحالية تتضمن استعماله كمقياس للشحنات الجزئية على الذرات في الجزيئات. وهناك دراسات متعددة^(٩٤) في هذا المجال تبين وجود علاقة بين هذا الأسلوب التقني وتوزيع الشحنات. وفي إحدى هذه الدراسات، وُجد أن هناك علاقة واضحة بين طاقة الترابط للإلكترونات $1s$ لذرة الكربون في هاليدات الميثان وسالبة ذرات الهالوجين المرتبطة مع ذرة الكربون وعددها^(٩٥). ولقد بينت دراسة ثانية^(٩٦) لسلسلة مكونة من أحد عشر مركباً من مركبات الموليبدنوم، أن طاقة الترابط دالة خطية للشحنة على ذرة الموليبدنوم المحسوبة من ساليات بولنج (الشكل ٤ - ٥٣). إضافة إلى ذلك، يمكن استخدام بيانات هذا الأسلوب التقني لمناقشة موضوعات خارجة عن نطاق كثافات الشحنة البسيطة. ولقد بينت الدراسة نفسها، أيضاً، أن طاقة الترابط لسلسلة من كربونيلات الموليبدنوم التي تحتوي على مجموعات بديلة، تتغير في الاتجاه المتوقع بناءً على مقدرة متصلات أول أكسيد الكربون على إعطاء إلكترونات باي (انظر الفصل ٩).

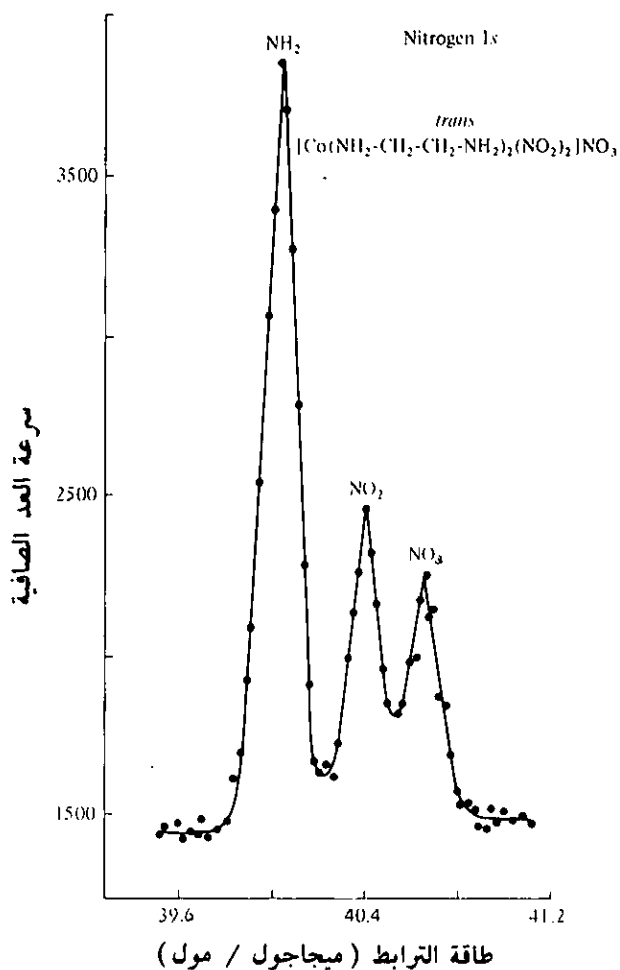
ويمكن استخدام قيم ESCA التجريبية لدعم الدراسات النظرية. فمثلاً، إذا استخدمت طرق شبه تجريبية لحساب الشحنات الذرية، فإن بالإمكان استخدام بيانات ESCA لمعايرة هذه الطرق الحسابية. فمثلاً، استخدم جولي (Jolly)^(٩٧) ومساعدوه قياسات ESCA وطريقة تساوي السالبة (انظر ص ٢٥٦ - ٢٥٧) لحساب الشحنات على ذرات سلسلة كبيرة من المركبات. وخلافاً لمعظم الطرق التي نوقشت سابقاً في هذا البند، يظهر أن هناك علاقة مباشرة بين أطيايف الإلكترون الضوئي لأشعة اكس والشحنة الجزئية، دون تدخل من متغير آخر، كالتجهين، مثلاً. ولكن يجب الإشارة إلى أن استخدام هذا الأسلوب التقني لا يزال حديثاً نسبياً، وأن هناك خلافاً حول

(٩٤) S. Hagström, C. Nordling, and K. Siegbahn, *Z. Physik*, **178**, 439 (1964); J. M. Hollander, D. N. Hendrickson, and W. L. Jolly, *J. Chem. Phys.*, **49**, 3315 (1968); D. N. Hendrickson, J. M. Hollander, and W. L. Jolly, *Inorg. Chem.*, **8**, 2642 (1969), **9**, 612 (1970).

(٩٥) T. D. Thomas, *J. Am. Chem. Soc.*, **92**, 4184 (1970).

(٩٦) S. O. Grim and L. J. Matienzo, *Inorg. Chem.*, **14**, 1014 (1975).

(٩٧) W. L. Jolly and W. B. Perry, *J. Am. Chem. Soc.*, **95**, 5442 (1973); *Inorg. Chem.*, **13**, 2686 (1974).



الشكل (٤ - ٥٢) طيف الالكترن الضوئي لالكترونات 1s لذرات النيتروجين في نترات
ض - ثنائي نيترو ثنائي (ايثلين ثنائي أمين) كوبالت III. لاحظ العلاقة بين طاقة الترابط
وحالة تأكسد النيتروجين. أخذت من:

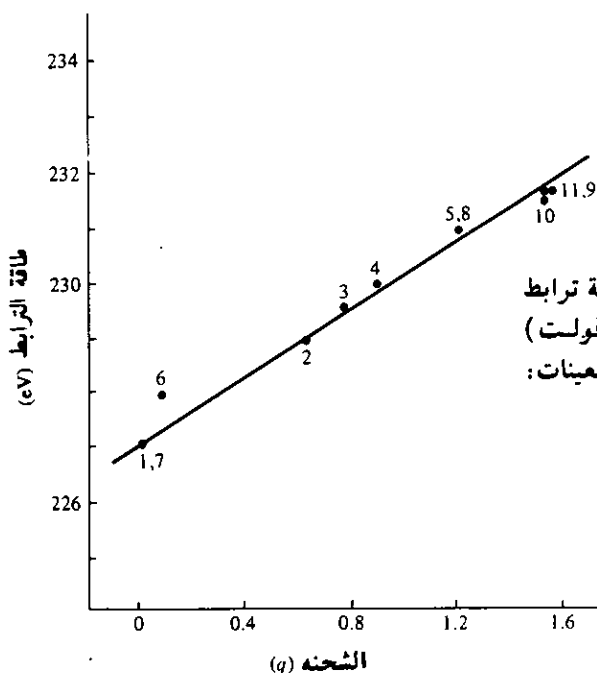
[J. M. Hollander and W. L. Jolly, *Acc. Chem. Res.*, 3, 193 (1970).

Reproduced with permission.]

استخدامه كمقياس للشحنة^(٩٨). وعموماً، يتقبل معظم العاملين في هذا المجال احدي
الصيغ للمعادلة (٤ - ٧١) كوصف لطاقة الترابط في ذرة مشحونة لدى مقارنتها
بالذرة المتعادلة:

$$\Delta E = kq_i \sum_{i \neq j} + q_j(e^2/r_{ij}) + I \quad (٧١ - ٤)$$

M. T. Barber and D. T. Clark, *Chem. Commun.*, 22, 23, 24 (1970); A. Van der Avoird, *Chem. Commun.*, 727 (1970).



الشكل (٤ - ٥٣) رسم بياني لطاقة ترابط الموليبدنوم (3d5/2) (بالإلكترون فولت) مقابل الشحنة المحسوبة. وتشمل العينات:

- (1) Mo; (2) MoCl₃; (3) MoCl₄; (4) MoCl₅; (5) MoO₂; (6) MoS₂; (7) MoSe₂; (8) MoO₂(acac)₂; (9) MoO₃; (10) Na₂MoO₄ · 2H₂O; (11) (NH₄)₆Mo₇O₂₄ · 4H₂O. [From S. O. Grim and L. J. Matienzo, *Inorg. Chem.*, 14, 1014 (1975). Reproduced with permission.]

حيث q_i الشحنة على الذرة المعنية. ويمثل الحد الثاني مجموع الأفعال المتبادلة لمادلونج مع الشحنات المحيطة q_j على المسافات r_{ij} . أما k و l فهما ثابتان تجريبيان لمطابقة البيانات^(٩٩).

وكان من المتوقع أن يلعب طيف الالكترون الضوئي^(١٠٠) لاشعة اكس دوراً هاماً ومتزايداً في القياسات العملية لتوزيع كثافة الشحنة في الجزيئات. وتبدو الآن وكأنها الطريقة الوحيدة المفضلة لتلبية هذا الغرض.

وإذا كانت الفوتونات المنطلقة طويلة الموجة نوعاً ما، وبذلك تكون ذات طاقة أقل (فوق البنفسجية الفراغية) فإن طاقتها تناظر الطاقة الضرورية لتأين الكترونات غلاف التكافؤ، وليس الكترونات الأغلفة الداخلية. وعليه، يعتبر هذا النوع من طيف

(٩٩)

K. Siegbahn, C. Nordling, G. Johansson, J. Hedman, P. F. Heden, K. Hamrin, O. Gelius, T. Bergmark, L. O. Werme, R. Manne, and Y. Baer, "ESCA Applied to Free Molecules," North-Holland Publishing Co., Amsterdam, 1969; G. D. Stucky, D. A. Mathews, J. Hedman, M. Klasson, and C. Nordling, *J. Am. Chem. Soc.*, 94, 8009 (1972); T. X. Carroll, R. W. Shaw, Jr., T. D. Thomas, C. Kindle, and N. Bartlett, *ibid.*, 96, 1989 (1974); W. L. Jolly and W. B. Perry, *Inorg. Chem.*, 13, 2686 (1974), and references therein.

J. E. Huheey, "Inorganic Chemistry: Principles of Structure and Reactivity," Harper & Row, (١٠٠) New York, 1972.

الالكترون الضوئي مفيداً في تحديد طاقة الأفلاك الجزيئية الرابطة. ومثله مثل طيف الالكترون الضوئي لأشعة اكس، فان هذا الاسلوب التقني أيضاً جديد نسبياً، ولم يُستكمل البحث فيه حتى الآن^(١٠١).

الخلاصة:

من الملاحظ أن الترابط التساهمي أكثر تعقيداً بكثير من الترابط الأيوني. ومع أن من الممكن تقريباً معالجة الترابط الأيوني بالالكتروستاتية الكلاسيكية، فان دراسة الرابطة التساهمية تتطلب معالجة ميكانيكية كمية. وحيث أن من المستحيل وصف الجزيئات بمعادلة شرودنجر تامة، يلجأ الكيميائيون الى عمليات التقريب. وتتراوح هذه التقريبات بين الجيدة جداً، كما هو الحال في الجزيئات البسيطة ثنائية الذرات مثل H_2 ، الى التقريبات غير الدقيقة، كما هو الحال في الجزيئات المعقدة. وفي كثير من الاحيان، نجد أن الطريقتين الرئيسيتين للحلول التقريبية طريقة رابطة التكافؤ وطريقة الأفلاك الجزيئية، تكملان بعضها بعضاً بدلاً من أن تتنافسا. وأما النظرية المطورة حديثاً، نظرية الأفلاك الفضائية المفردة، فتظهر من بعض الجوانب وكأنها حل وسط بين النظريتين. ويجب على الطالب الامام بالنظريات الثلاثة، وأن يتقن تطبيق أي منها، خاصة عندما تكون إحدى النظريات أكثر ملاءمة لحالة معينة.

وأما مشكلة قطبية الروابط بين الذرات غير المتشابهة، فهي من المشاكل التي لا توجد لها أجوبة سهلة. ولقد قدمت طرق متعددة نظراً لأهمية معالجة قطبية الجزيئات. وبسبب عدم وجود طريقة كاملة النجاح، فغالباً ما نجد هنا أيضاً ضرورة لادخال بعض التقريبات المناسبة للحالة المدروسة.

ولقد أدى الاهتمام بالبحث الدقيق لأسرار الرابطة التساهمية الى تطوير عدد من الأساليب التقنية لقياس الصفات الجزيئية. وبما أن الكمال لله وحده، فان لكل من هذه الطرق فوائده ومضاره، وغالباً ما تكمل طريقتان أو أكثر بعضها بعضاً ومن الجدير أن نلاحظ أن كل اسلوب تقني من الاساليب التي نوقشت هنا، هو أداة فعّالة لدراسة خواص الجزيئات غير خاصيتي الصفة الأيونية وتوزيع الشحنة. ويمكن استخدام أي منها لتمييز ذرات في بيئة كيميائية عن ذرات في بيئة كيميائية أخرى، وغالباً ما يكون لمثل هذه المعلومات وما شابهها فائدة مباشرة أكثر أهمية من المعلومات المحدودة حول

A. D. Baker, *Acc. Chem. Res.*, 3, 17 (1970). (١٠١)

توزيع الشحنة. وسوف نناقش امثلة : على مثل هذه الاستخدامات في الفصل (٥) وفي أماكن أخرى في هذا الكتاب^(١٠٢)

(١٠٢) على القارئ المهتم الرجوع الى :

“Physical Methods in Chemistry,” by R. S. Drago, Saunders, Philadelphia, 1977.

PROBLEMS

اسئلة

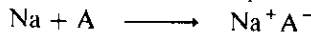
- (٤ - ١) اسم بناءات لويس لكل من: Cs_2 و PF_3 و SnH_4 و HONH_2 .
- (٤ - ٢) ارسم بناءات لويس للمركبات: $\text{Be}(\text{CH}_3)_2$ ، NO ، HNO_3 ، H_2CO_3 .
- (٤ - ٣) ارسم بناءات لويس لكل من: IF_7 ، PF_5 ، XeF_2 ، SF_6 ، BF_3 .
- (٤ - ٤) ارسم بناءات رنينية مبيناً الشحنات التقديرية لـ O_3 و SO_2 و NO_2 .
- (٤ - ٥) اكتب التركيب الالكتروني للأفلاك الجزيئية لأيون NO^- . ما هي رتبة الرابطة؟

- (٤ - ٦) جد العزوم القطبية للجزيئات التالية: PH_3 ($\text{H}-\text{P}-\text{H}$) $\cong 90^\circ$ ، $\text{H}-\text{F}$ ، $\text{H}-\text{C}\equiv\text{N}$ ، $\text{Cl}-\text{C}\equiv\text{N}$.

- (٤ - ٧) ارسم بناءات ذات روابط منحنية للجزيئات: CO_2 ، OCCl_2 ، OSF_4 . قارن هذه البناءات مع بناءات $\sigma-\pi$ لهذه الجزيئات. هل هناك فروق كبيرة؟
- (٤ - ٨) احسب سالبية الهيدروجين من جهد التأين والألفة الالكترونية.

- (٤ - ٩) بين أنه لا يوجد «عدم توافق» بين اشارات الدالات الموجية لنظام باي في الجزيء $(\text{PNCI}_2)_4$ بالمقارنة مع الجزيء $(\text{PNCI}_2)_3$.

- (٤ - ١٠) نلاحظ في الجدول (٤ - ٨) ان ساليبيات الغازات النبيلة، كمجموعة، أعلى الساليبيات المعروفة، فهي اعلى حتى من الهالوجينات. ومع ذلك، من المعروف جيداً ان الغازات النبيلة لا تستقبل الالكترونات من العناصر منخفضة السالبية:



ناقش معنى سالبية الغازات النبيلة.

- (٤ - ١١) في مناقشتنا للطينين الأيوني $\text{AB} \leftrightarrow \text{A}^+ + \text{B}^-$ ، حيث:

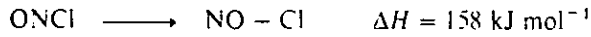
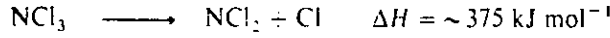
$$\Psi = a\Psi_{\text{cov}} + b\Psi_{\text{ionic}}$$

افترض باولنج ان مساهمة Ψ_{ionic} مهمة اذا كانت $\gamma_a = \gamma_b$ ، فمثلاً، نجد ان طاقة رابطة Cl_2 ، ٢٤٠ ك جـ/م وطولها ١٩٩ بيكومتر. وفي جزيء Cl_2 ، $\gamma_a \equiv \gamma_b$. استخدم حسابات من نوع حسابات بورن - هابر، لبيان ان البناء الطيني، $\text{Cl}^+ \text{Cl}^-$ ، لا يمكن ان يساهم كثيراً في ثبات الجزيء. [يمكن التأكد من الاجابة بالرجوع الى:

L. Pauling, "The Nature of the Chemical Bond," 3rd. ed., Cornell University Press, Ithaca, N.Y., 1960, p. 73.

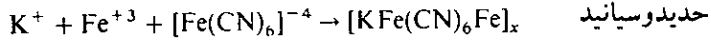
- (٤ - ١٢) لا تكون الطاقة الضرورية لكسر رابطة ما ثابتة دائماً، وانما تتغير من

جزئيء الى آخر، فمثلاً:

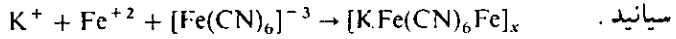


اقترح سبباً لفرق الطاقة المقدّر بحوالي ٢٠٠ ك ج/م بين قيمتي الانثالي هاتين (٤ - ١٣) لنأخذ الجزيء $\text{O}_2^+ + \text{O}_2^-$ الخيالي، الذي سوف نناقشه في الفصل الاخير. في حالة وجود هذا المركب، ما هو التركيب الالكتروني للأيونات؟ ناقش رتب الربط. وأطوال الروابط والالكترونات المفردة.

(٤ - ١٤) يتكون أزرق بروسيا Prussian blue بخلط املاح الحديدك مع حديدوسيانيد



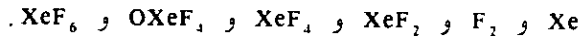
ويتكون ازرق تيرنبول Turnbull's blue بخلط املاح الحديدوز مع حديدي



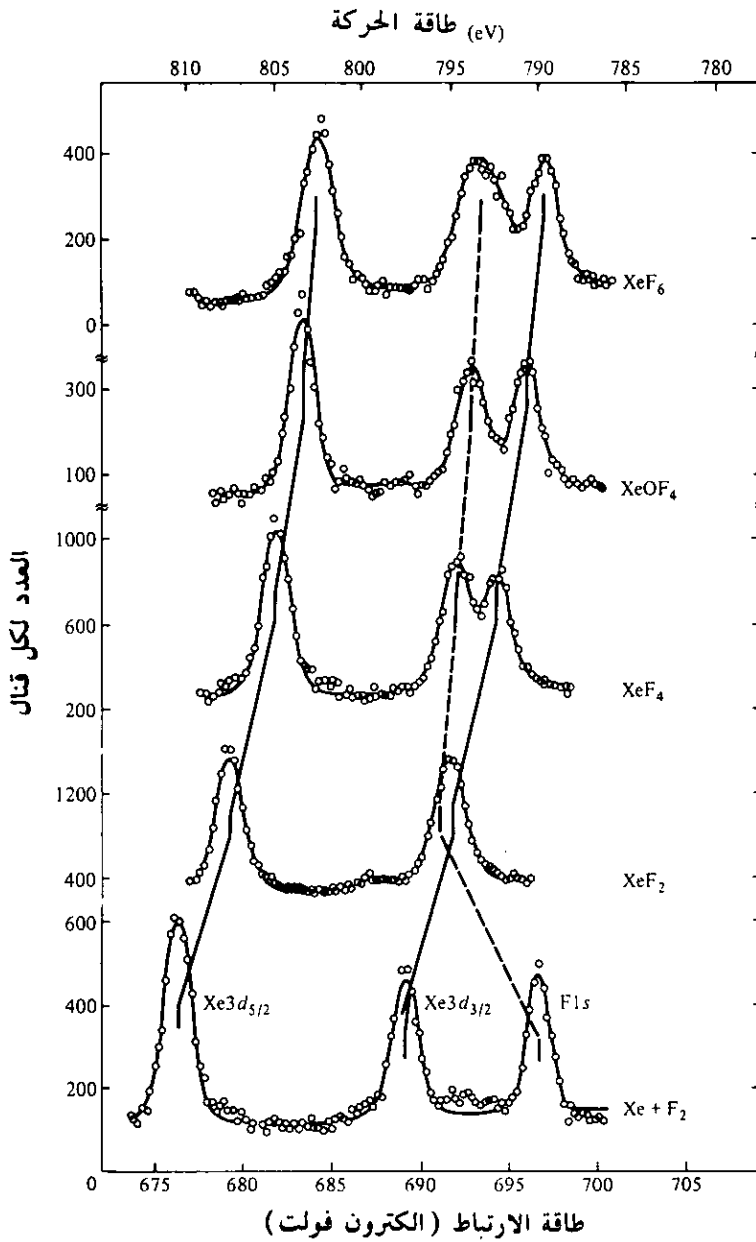
يبين طيف موسباور ^{57}Fe امتصاصاً واحداً لازرق بروسيا، وكذلك طيف ازرق تيرنبول. اضافة الى ذلك، فان الطيفين متماثلان، فسر ذلك [انظر ص ٧٢٠ - ٧٢١].

(٤ - ١٥) تختلف بعض الكربونيلات الفلززية البسيطة مثل: $\text{Ni}(\text{CO})_4$ عن الكربونيلات العضوية في احتوائها على روابط ثلاثية: $\text{M}-\text{C}\equiv\text{O}$. ويمتص أول أوكسيد الكربون النقي الأشعة تحت الحمراء عند 2143 سم^{-1} (cm^{-1}). ولكن ثنائي الكربونيل ثنائي الكوبالت، $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ ، يمتص الاشعة تحت الحمراء عند حوالي 2000 cm^{-1} و 1800 cm^{-1} اقترح تفسيراً لذلك. [انظر ص ٣٩٩].

(٤ - ١٦) يبين الشكل (٤ - ٥٤) اطياف ESCA لـ



ماهي المعلومات التي يمكن أن تحصل عليها من هذه الأطياف؟ [يعزي ظهور منحنيات الـ Xe الى اطلاق الكترونات 3d ذات قيم لـ المختلفة، وليس لهذا علاقة بالسؤال الحالي]

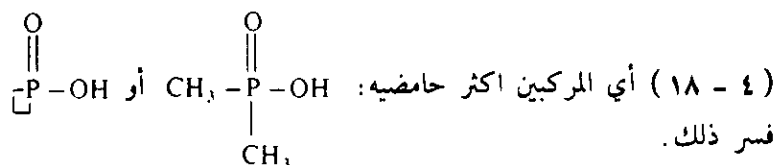


الشكل (٤ - ٥) اطياف ESCA لكل من: XeF_6 , XeF_4 , XeF_2 , Xe , F_2 أخذت من:

[T. X. Carroll *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, 96, 1989 (1974).
Reproduced with permission.]

(٤ - ١٧) سوف نلاحظ في فصول متأخرة أمثلة على تثبيت الروابط التساهمية الناتج

عن طاقة الطنين الأيونية. ولكن في الوقت الحاضر، بين أهمية طاقة الطنين الأيونية في التنبؤ فيما إذا كانت الجزيئات: NX_3 ($X =$ هيدروجين أو هالوجين) ثابتة، أي بين فيما إذا كان التفاعل: $N_2 + 3X_2 \rightarrow 2NX_3$ طارداً للحرارة. افترض ان الامونيا أو أي من هاليدات النيتروجين لم يتم تحضيره بعد، ولذلك يمكنك الحصول على طاقات الروابط $N \equiv N$ و $N-N$ و $X-X$ من الملحق (و). ولكن يجب التنبؤ بطاقة الرابطة $N-X$.



[A. G. Cook and G. W. Mason, *J. Org. Chem.*, 37, 3342 (1972).]

(٤ - ١٩) العزم القطبي لميثيل سيلان، CH_3SiH_3 ، 2.4×10^{-21} كولوم متر. وبما أن الكربون أكثر سالبية من السيليكون، يمكننا افتراض ان الطرف السالب للعزم هو طرف مجموعة الميثيل. ولكن العزم القطبي يقع في الحقيقة في الاتجاه المعاكس، $CH_3SiH_3 \rightarrow (+)$. ارجع الى جدول عزوم الروابط (الجدول ٤ - ١٠) وعلل هذه النتائج.

[J. M. Bellama, R. S. Evans, and J. E. Huheey *J. Am. Chem. Soc.*, 95, 7242 (1973).]

(٤ - ٢٠) لقد افترض في هذا الفصل ان رابطة سيجما بين ذرتي الكربون في $CH_2 = CH_2$ هي نفسها في $CH-CH_3$. إلا أن رابطة سيجما في $CH_2 = CH_2$ أقوى قليلاً. ناقش ذلك.

(٤ - ٢١) اذا أخذنا في الاعتبار مخطط الافلاك الجزيئية لأول اوكسيد الكربون (الشكل ٤ - ٢٠) والمناقشة المتعلقة بالتهجين والطاقة، بين أي طرف في جزيء أول اوكسيد الكربون أكثر قاعدية (أي طرف يعطي الكترونات بسهولة أكبر ويكون الرابطة التساهمية الأقوى والمباشرة).

[H. H. Jaffé and M. Orchin, *Tetrahedron*, 10, 212 (1960).]

(٤ - ٢٢) لقد نوقش الجزيء NNO في هذا الفصل. دعنا الآن نأخذ الجزيء المشابه NON . هل تتوقع أنه أكثر ثباتاً أو أقل ثباتاً من NNO ؟ لماذا؟ ولماذا يكون ترتيب الذرات في CO_2 على الشكل OCO بدلاً من COO ؟ (٤ - ٢٣) يكون أيون سيانات، OCN ، سلسلة ثابتة من الأملاح، ولكن عدداً من

الفلمينات (Fulminates)، CNO^- مواد متفجرة. فسر ذلك. للمساعدة انظر ص ٢٢٧ [L. Pauling, *J. Chem. Educ.*, **52**, 577 (1975).]

(٤ - ٢٤) لقد قدم جيلسي (Gillespie) تفسيراً بديلاً لقوى الروابط في خاسي فلوريد الفسفور لا يعتمد على مناقشات التهجين المذكورة ص. وهذا التفسير لا يعمل فقط حقيقة أن: $\text{P}-\text{F}_{ax} > \text{P}-\text{F}_{eq}$ في الجزيء PF_5 ، وإنما أيضاً يعمل الترتيب العكسي في الجزيء IF_7 : $\text{I}-\text{F}_{ax} < \text{I}-\text{F}_{eq}$. اقترح تفسيراً:

[R. J. Gillespie, *Inorg. Chem.*, **5**, 1634 (1966); H. B. Thompson, Jr., and L. S. Bartell, *Trans. Am. Crystallogr. Assoc.*, **2**, 190 (1966).]

(٤ - ٢٥) ان اتجاه العزم القطبي في الجزيء $\text{H}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{Cl}$ كالآتي: $\rightarrow$. فسر ذلك بدقة؟

(٤ - ٢٦) من معلوماتك عن العلاقات بين طاقة التآين، والالفات الالكترونية والساليات، هل تتوقع ان اضافة بعض صفة d الى هجين معين سوف يزيد أو ينقص السالية، مثلاً، هل تتوقع أن يكون الكبريت اكثر عند ما يكون تهجينه sp^3 أو sp^3d^2 ؟

(٤ - ٢٧) جد العزوم القطبية لكل من: NF_3 ، F_2NNF_2 ، cis-FN=NF و trans-FN=NF ، CFCIBrH . [لطرق معالجة جزيئات مثل CFCIBrH ، ارجع الى: *J. Chem. Educ.*, **53**, 23 (1976).]

(٤ - ٢٨) لقد افترض ضمناً في حساب العزم المتوقع لـ CH_3F (ص ٢٦١)، أن مجموع المتجهات لروابط $\text{C}-\text{H}$ الثلاثة ذات الزوايا 109.5° يساوي عزم الرابطة $\text{C}-\text{H}$ الواقعة على المحور الثلاثي (3-fold axis) لمجموعة الميثيل. بين ان ذلك صحيح. لاحظ: هل هناك عزم استقطاب للميثان؟

(٤ - ٢٩) استخدم نتائج السؤال (٤ - ٢٨) لبيان أنه يجب أن يكون العزمان القطبيان لكل من فلوريد الميثيل وثلاثي فلوريد الميثان متماثلين اذا كانت عزوم الروابط تخضع تماماً لعملية الأضافة (الجمع). عزم المركبين في الحقيقة هما: 1.0×10^{-30} كولوم متر و 5.47×10^{-30} كولوم متر، بالترتيب. ناقش ذلك.

الرابطۃ التساهمية: البناء والفاعلية

The Covalent Bond: Structure and Reactivity

لقد رأينا في الفصل السابق كيف أن الطاقة الناتجة عن تكون الروابط تحافظ على بقاء الجزيئات متساوية، وسوف ندرس في هذا الفصل، هذه القوى التي تعتبر أساساً للبناء الجزيئي. وبما أن هذين الموضوعين يعتمدان على بعضهما بعضاً، فقد كان من الضروري مناقشة بعض موضوعات هذا الفصل في الفصل السابق. وبالمثل، نجد من الضروري الرجوع وباستمرار الى بعض الموضوعات كالافلاك والتداخل والطاقة، والتناظر، وما شابه ذلك. ومع أن المناقشة في هذا الفصل تنطبق عموماً على جميع الجزيئات غير العضوية، إلا أنها مركزة على الجزيئات غير الفلزية، وأما البناءات الجزيئية لمركبات العناصر الانتقالية، فسوف نناقشها في الفصلين (٩) و (١٠).

التهجين (HYBRDIZATION)

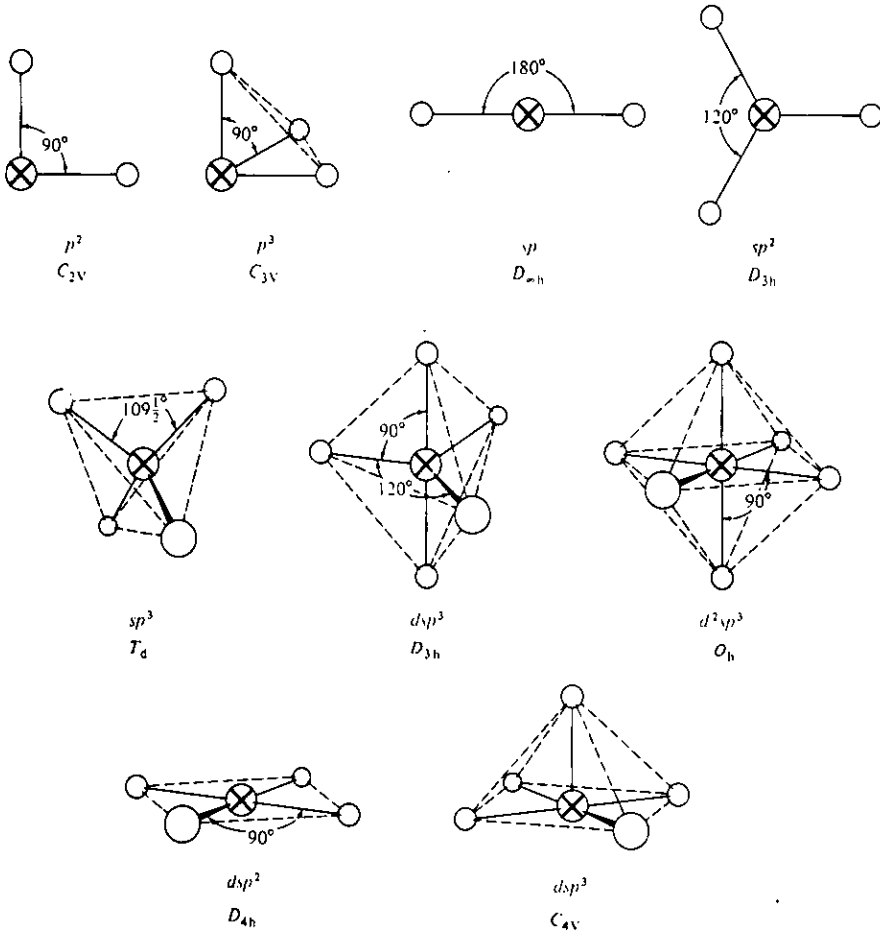
كما رأينا في الفصل السابق، فإن القول بأن بناءً معيناً يُحدد بتهجين معين ليس صحيحاً، ولكن تجدر ملاحظة الارتباط بين بعض البناءات وبعض التهجينات. وبين الشكل (١-٥) بعض الاشكال الهندسية الشائعة جداً وتهجيناتها المناظرة. وبالإضافة الى ذلك، هناك عدد من التهجينات المحتملة لأعداد التناسق العالية، إلا أنها أقل استعمالاً، وسوف نتعرض لها في وقت لاحق.

ويمكن تصنيف البناءات المحتملة في حدود عدد التناسق للذرة المركزية وتمائل الجزيء^(١) الناتج (الشكل ١-٥). فإذا كانت حول الذرة المركزية مجموعتان، فإن شكل الجزيئات اما يكون زاوياً (angular) افلاك p^2 ، وتمائل (C_{2v}) او خطياً (تهجين sp ، وتمائل $D_{\infty h}$)، وفي حالة وجود ثلاث مجموعات، تكون الجزيئات هرمية (تهجين sp^3 ، pyramidal) (C_{3v}) أو مثلثية مستوية (Trigonal planar، sp^2 ، D_{3h})؛ ولأربع مجموعات، تكون الجزيئات عادة رباعية السطوح (T_d ، sp^3) او على شكل مربع مستو (D_{4h} ، dsp^2)؛ ولخمس مجموعات، تتخذ الجزيئات عادة ترتيب هرم مثلثي مزدوج (D_{3h} Trigonal bipyramid)، ونادراً ما تأخذ الشكل الهرمي الرباعي (C_{4v} Square pyramid) (التهجين في كلتا الحالتين dsp^3 ، ولكن الافلاك المستعملة تختلف، انظر الجدول ١-٥). وفي حالة ست مجموعات، تأخذ المركبات عادة الشكل الثماني السطوح (O_h ، 1^2sp^3)^(٢).

(١) انظر الملحق (ب) للمجموعات النقطية والتمائل

(٢) سوف نجد بعد قليل أن هذه البناءات مثالية، وان هناك عوامل تغير متعددة تؤثر على الشكل الهندسي الحقيقي للجزيء.

وفي معظم حالات التهجين نحصل على أفلاك تهجين متكافئة، أي أن جميع أفلاك التهجين متماثلة تماماً في التكوين (نسبة صفة s ، $s\%$ و $p\%$) وفي توجهها الفضائي نسبة الى بعضها بعضاً. ويكون تماثل هذه الافلاك عادةً عالياً جداً، ويصل حده الأعلى في البنائين رباعي السطوح وثمانى السطوح. وأما في حالة أفلاك تهجين dsp^3 ، فلا تكون الأفلاك الناتجة متكافئة. ولقد رأينا سابقاً أن تهجين الهرم المثلثي المزدوج ينتج ثلاث روابط استوائية قوية (ذات تهجين sp^2) و رابطتين محاوريتين أضعف (افلاك dp الخطية).



الشكل (١-٥) الأشكال الهندسية لبعض التهجينات الشائعة، وبعض ترتيبات الترابط غير التهجينية. تمثل الخطوط العادية الروابط المكونة من الأفلاك على الذرة المركزية $\otimes$ ، أما الخطوط المنقطة فهي خطوط هندسية أضيفت للتوضيح فقط.

وأما تهجين الهرم المربعي، فهو تقريباً عبارة عن مجموعة تهجين مربع مستو. dsp^2 ، مضافاً إليها فلك p_z . وكما هو الحال في تهجين الهرم المثلثي المزدوج، تختلف أطوال وقوى الروابط في هذا التهجين أيضاً (ص. ٦٥٥ - ٦٥٦).

وتكون العلاقة بين التهجين وزوايا الروابط بسيطة في حالة أفلاك تهجين $s-p$. فمثلاً، في حالة اثنين أو أكثر من الأفلاك المتكافئة، نحصل على نسبة صفة s (S) أو نسبة صفة p (P) باستخدام العلاقة التالية^(٣):

$$\cos \theta = \frac{S}{S-1} = \frac{P-1}{P} \quad (١-٥)$$

الجدول (١-٥) الأفلاك الذرية المشمولة في تكوين أفلاك التهجين.

الافلاك الذرية	التهجين
$s + \text{arbitrary } p^*$	sp, sp^2, sp^3
$d_{x^2-y^2} + s + p_x + p_y$	dsp^2
$d_{z^2} + s + p_x + p_y + p_z$	dsp^3 (TBP)
$d_{x^2-y^2} + s + p_x + p_y + p_z$	dsp^3 (SP)
$d_{x^2-y^2} + d_{z^2} + p_x + p_y + p_z$	d^2sp^3

حيث θ هي الزاوية بين الأفلاك المتكافئة بالدرجات (°) وتمثل صفة s وصفة p بكسور عشرية. فمثلاً، في جزيء الميثان:

$$\cos \theta = \frac{0.25}{-0.75} = -0.333; \quad \theta = 109.5^\circ \quad (٢-٥)$$

وفي حالة التهجينات ذات أفلاك التهجين غير المتكافئة، فإن بالامكان عادة تقسيم أفلاك التهجين إلى مجموعات من الأفلاك المتكافئة، كما هو الحال للمجموعتين sp^2 و dp . ولقد رأينا سابقاً (ص ٢١٢) ان من الممكن لأفلاك التهجين غير المتكافئة أن تحتوي على صفة كسرية من s و p . فمثلاً، يستخدم جزيء الماء أفلاك ترابط تقع في صفاتها بين أفلاك p النقية وأفلاك التهجين sp^3 . وفي مثل هذه الجزيئات، يمكننا تقسيم هذه الأفلاك الأربعة الى مجموعتين، المجموعة الرابطة (زاوية الروابط تساوي $\frac{1}{3}$ ١٠٤°) والمجموعة غير الرابطة (الزاوية غير معروفة). وهكذا، يمكننا تطبيق المعادلة (١ - ٥) على كل من هاتين المجموعتين ذات الأفلاك المتكافئة. فمثلاً، نجد أن زاوية الروابط في جزيء الماء تساوي $\frac{1}{3}$:

(٣) ينحصر استخدام المعادلة (١ - ٥) في بعض الجزيئات مثل الماء التي تكون فيها الزاوية بين الأفلاك المتكافئة معروفة (مثلاً، الأفلاك التي تربط ذرات الهيدروجين). وهناك مناقشة اضافية لأفلاك التهجين المتكافئة وغير المتكافئة في ص ٢٩٢.

$$\cos \theta = -0.250 = \frac{P-1}{P} \quad (3-5)$$

$$P = 0.80, 0.80 = P \text{ صفة } 2.0 \text{ صفة } s. \quad (4-5)$$

وبالطبع نجد الآن أن المجموع الكلي لصفة p في أفلاك التهجين الاربعة يساوي 3.00 ($p_x = 3.00$ والمجموع الكلي لصفة s يساوي 1.00). وإذا كانت أفلاك الترابط تحتوي على نسبة أعلى من صفة p ، فيجب أن تحتوي الأفلاك غير الرابطة (زوجي الالكترونات المنفردين) على نسبة أقل من صفة p ، $[0.70 + 0.70 + 0.80 + 0.80] \times 0.70 = 3.00$ ؛ $0.20 + 0.20 + 0.30 + 0.30 = 1.00$. ونستطيع استخدام الطريقة نفسها التي استخدمت سابقاً لحساب الزاوية بين محاور أزواج الالكترونات غير الرابطة.

$$\cos \phi = \frac{P-1}{P} = \frac{0.70-1.00}{0.70} = -0.429 \quad (5-5)$$

$$\phi = 115\frac{1}{2}^\circ \quad (6-5)$$

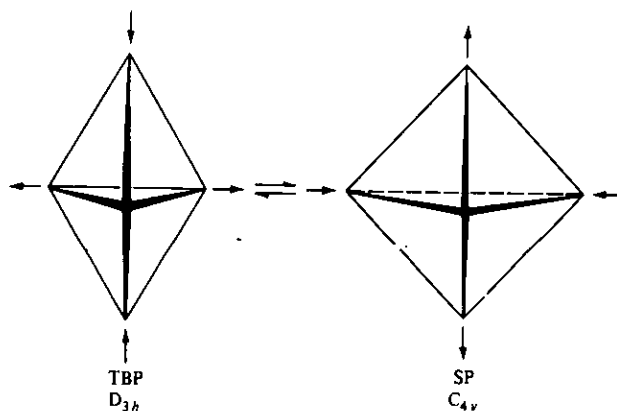
ورغم أنه لا تتوافر في الوقت الحاضر طريقة لقياس الزاوية بين أزواج الالكترونات غير الرابطة، إلا أنه يحق لنا الاعتقاد بأن الزاوية يجب أن تكون أكبر من 90.9° . هذا وان اتساع أو انكماش بعض زوايا الروابط في الجزيئات رباعية السطوح ظاهرة شائعة. وغالباً ما يكون التشوه في حدود درجات قليلة، ولكن يجب أن نتذكر أن المصطلحات «ثلاثي، مستوى» و «رباعي السطوح».... الخ، هي في العادة تقريبات فقط. وقد تكون التهجينات التامة للبناء الثلاثي المستوى ولرباعي السطوح نادرة جداً، وتقتصر على بعض الجزيئات التي تكون فيها جميع المجموعات المرتبطة مع الذرة المركزية متماثلة، مثل CH_4 و BCl_3 . ويظهر التشوه بوضوح كبير في جزيئات من النوع AX_3 . وخلافاً لأعداد التناسق 2، 3، 4⁽¹⁾، 5، 6، لا توجد هناك مجموعة فريدة من الأفلاك المتكافئة عالية التماثل التي يمكن بناؤها لعدد التناسق 5. ومن أنواع التهجين الممكنة، النوعان المبينان في الشكل (5-1) حيث نلاحظ أن معظم مركبات اللافلزات تفضل البناء الهرمي المثلاثي المزدوج⁽²⁾. إلا أن هناك بعض المركبات التناسقية المعروفة ذات بناءات هرمية رباعية (انظر ص 657 - 659).

(4) ان وجود بنائين ثابتين ذوي تماثل T_d و D_{4h} لعدد التناسق أربعة يمكن أن يبدو وكأنه شذوذ مفضل ولكن يجدر الإشارة هنا أن البناء المربع المستوى يتكون فقط عندما تكون هناك طاقة ثبات خاصة (ص 586).

(5) ان الشواذ الثلاثة هي خماسي فينيل الانتيمون وخماسي سايكلو بروبيلا لانتيمرني والفسفوران الحلقي الثنائي (انظر السؤال 5 - 15) وهي كلها ذات بناءات هرمية رباعية.

[P. J. Wheatley, *J. Chem. Soc.*, 3718 (1964); A. L. Beauchamp, M. J. Bennett, and F. A. Cotton, *J. Am. Chem. Soc.*, 90, 6675 (1968); A. H. Cowley et al., *J. Am. Chem. Soc.*, 93, 2150 (1971), J. A. Howard, D. R. Russell, and S. Trippett, *Chem. Commun.*, 856 (1973).

فما يخص هذه المناقشة فإن من الأمور الهامة جداً وجود عددٍ من المركبات التي لا يمكن وضعها بسهولة بالشكلية الهندسية، الهرم المثلثي المزدوج والهرم المربعي. ولقد اشار ميتوريس (Muetterties) وجوجنبرجر (Guggenberger)^(٦) الى وجود سلسلة من المركبات المتقاربة التي تتراوح في بنائها بين الهرم المثلثي المزدوج والهرم المربعي.

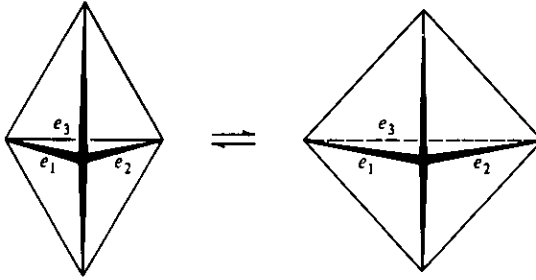


وبين الجدول (٢-٥) قائمة من هذه المركبات التي تبين التغير المتدرج من البناء الهرمي المثلثي المزدوج وحتى البناء الهرمي المربعي (انظر الشكل ٢-٥). ويمكن قياس التغير المتدرج باستخدام الزاوية بين أوجه متعدد السطوح (polyhedra). فمثلاً في التغير المبين اعلاه وهو تغير الهرم المثلثي المزدوج الى الهرم المربعي، نلاحظ اتساع الزاوية بين الوجهين للضلع البعيد عن الناظر تدريجياً حتى تصل ١٨٠°، حيث يتكون الوجه الخلفي للهرم المربعي ويكون سطحاً مستوياً. وتنسم زوايا الاضلاع (مشاراً الى اثنين منها e_1 و e_2 في الاشكال المصاحبة للجدول) الى أن تقترب من الزاوية القائمة (٩٠°) في الهرم.

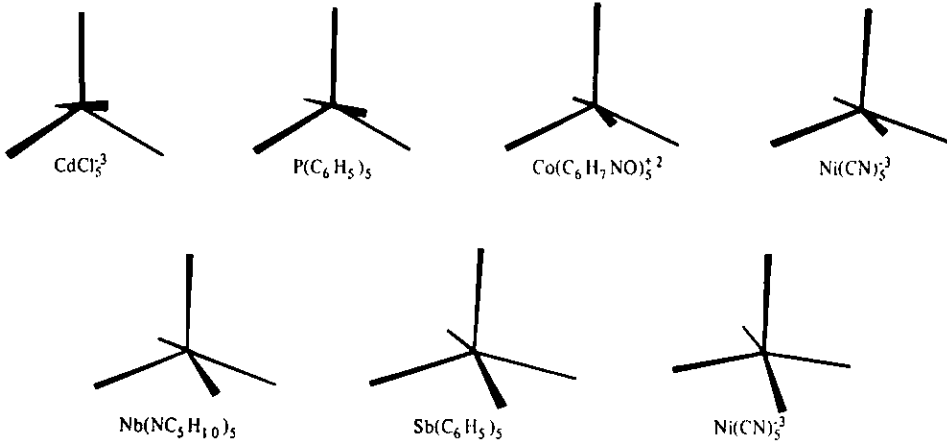
ولكن عند حدوث التغير المعاكس، الهرم المربعي — الهرم المثلثي المزدوج، يبقى الضلع e_3 ليظهر كضلع « حقيقي » وتتقارب e_1 و e_2 من بعضها بعضاً حتى تصل الى قيم متشابهة تماماً في الهرم المثلثي المزدوج الأمثل. ويشير التغير التدريجي في هذه الزوايا خلال قائمة المركبات في الجدول (٢-٥) الى أن جميع البناءات المتوسطة الواقعة بين الشكلين الهندسيين المحدودين معروفة

(٦) E. L. Muetterties and L. J. Guggenberger, *J. Am. Chem. Soc.*, 96, 1748 (1974).

الجدول (٢-٥) الزوايا المثالية والزوايا المقاسة عملياً (بالدرجات) في المعقدات ML_5 .



Compound	Dihedral Angles (e_1 and e_2)	Dihedral Angle (e_3)
هرم مثلثي مزدوج مثالي	53.1, 53.1	53.1
$CdCl_5^{3-}$	53.8, 53.8	53.8
$Ni[P(OC_2H_5)_3]_5^{+2}$	54.2, 57.3	50.8
$(C_6H_5)_3P$	51.8, 52.3	45.7
$Co(C_6H_7NO)_5^{+2}$	54.5, 58.5	37.8
$Ni(CN)_5^{3-}$	62.7, 68.6	32.2
$Nb(NC_5H_{10})_5(Nb2)$	65.4, 67.0	23.2
$Nb(NC_5H_{10})_5(Nb1)$	68.6, 70.6	15.8
$Nb(NMe_2)_5$	70.2, 70.2	15.6
$(C_6H_5)_3Sb$	68.5, 69.2	14.4
$Ni(CN)_5^{3-}$	75.0, 79.4	0.3
هرم مربعي مثالي	75.7, 75.7	0.0

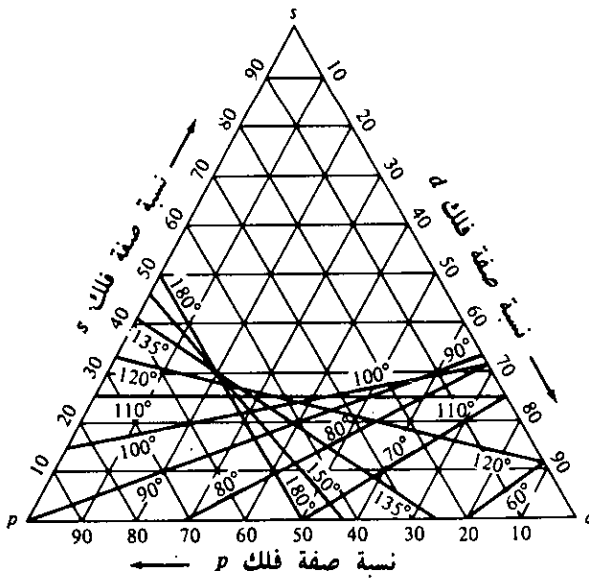


الشكل (٢-٥) بناءات جزيئية حقيقية لخماسي التناسق مبنية البناءات المتوسطة بين الهرم المثلثي المزدوج (D_{3h}) المبين في الجهة اليسرى، وحتى الهرم المربعي (C_{4v}) المبين في الجهة اليمنى.

E. L. Muetterties and L. J. Guggenberger,
J. Am. Chem. Soc., 96, 1748 (1974). Used with permission.]

تقريباً. وعندما تكون المجموعات حول الذرة المركزية مختلفة (وأحياناً عندما تكون متشابهة انظر ص ٦٥٧-٦٦٠)، فإن هذه البناءات المتوسطة تمثل القاعدة بدلاً من أن تكون شواذاً. وهذا يحذرننا من المغالاة في تعميم بناء معين لجعله ينطبق مع مكان خصص له مسبقاً^(٧).

وفي حالة اشتراك أفلاك d في عملية التهجين، تصبح حسابات صفة s و p أكثر صعوبة. ونواجه الصعوبات نفسها في حالة انعدام التكافؤ بين الافلاك مما يمنع تصنيفها الى مجموعات. وفي حالة اشتراك أفلاك d في التهجين، يعطي الشكل (٣-٥) العلاقة بين التهجين وزوايا الروابط، إلا أن دقة هذا الشكل اقل نوعاً ما من الدقة التي نحصل عليها من العمليات الحسابية.



الشكل (٣-٥) الخواص المتجهة
لأفلاك التهجين المتكونة من
الافلاك الذرية s و p و d .

[M. Kasha, adapted from G. Kimball, *Ann. Rev. Phys. Chem.*, 2, 177 (1951). Reproduced with permission.]

وفي حالة عدم التكافؤ الكامل للافلاك، يمكن حل المعادلات الآتية التي تحتوي على جميع زوايا الروابط والتهجين^(٨)

STRUCTURE OF MOLECULES

بناء الجزيئات

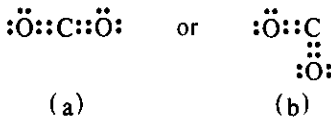
إذا أخذنا بالاعتبار ما قيل سابقاً حول العلاقة بين التهجين والبناء، قد يبدو من المستحيل معرفة زوايا الروابط بشكل فيه أي نوع من التأكد. ومع عدم امكانية التنبؤ

(٧) حسب قول ميتورس وكوجينير [١] فإن وصف جزئي بأنه «هرم مثلث مزدوج مشوه» يعطي معلومات غير دقيقة حول مدى التشوه وشكل الجزيء.

(٨) S. O. Grim, H. J. Plastas, C. L. Huheey, and J. E. Huheey, *Phosphorus*, 1, 61 (1971).

الدقيق بزوايا الروابط، إلا أن من الممكن اعطاء تقديرات، ومنها نستطيع التنبؤ بالبناء الكامل لمعظم الجزيئات بدقة معقولة. وفي هذا البند، سوف نناقش بعض القواعد البسيطة للتنبؤ بالبناءات الجزيئية، ولكن يجب أن نتذكر دائماً أن لكل جزيء بناءاً فريداً ناتجاً عن تداخل عدد من عوامل الطاقة، ولذلك تعتبر القواعد التالية محاولة غير دقيقة للحصول على متوسط للقوى المختلفة.

١ - استخدم أولاً التركيب الالكتروني للعناصر لايجاد بناء معقول مماثل لبناءات لويس. فمثلاً، في جزيء ثاني اوكسيد الكربون، نجد ان هناك ١٦ الكترون تكافؤ لتوزيعها على الذرات الثلاثة:



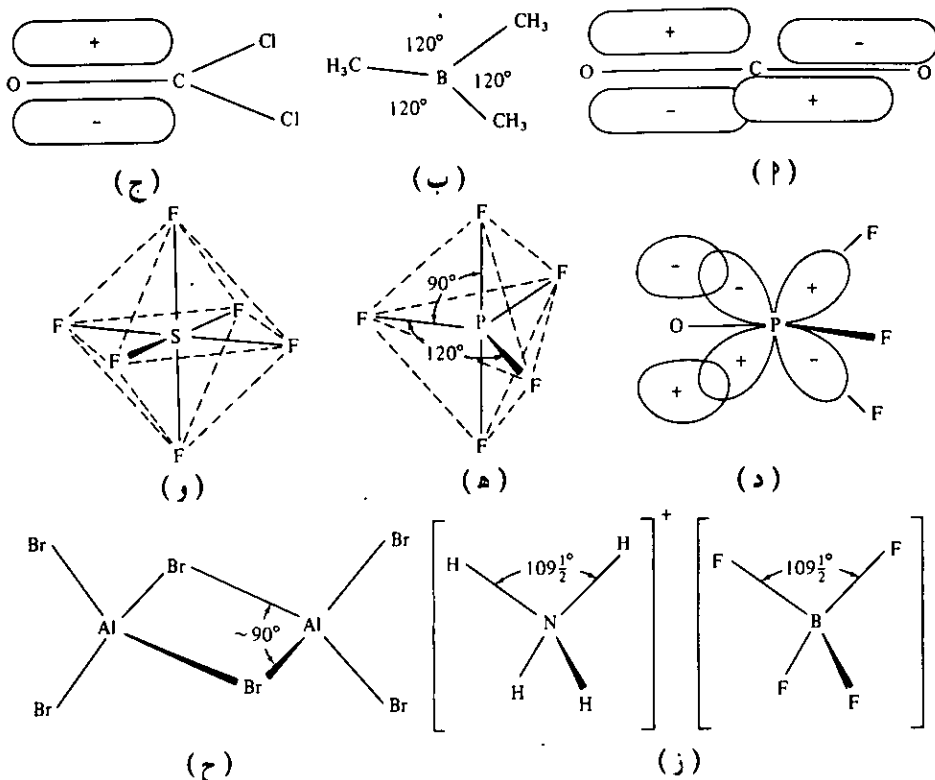
ونلاحظ أن بناء لويس لا يوضح زوايا الروابط في الجزيء، لأن كلاً من (a) و (b) مستوفيان لجميع القواعد المطلوبة لبناء لويس.

٢ - بعد ذلك، يجب اختيار البناء الذي يسمح لجميع الالكترونات في غلاف التكافؤ بالابتعاد عن بعضها بعضاً قدر الامكان. وفي حالة طريقة $\sigma-\pi$ العادية، يعني ذلك اهمال روابط «باي» مؤقتاً لأنها سوف تتع روابط «سيجما». وفي جزيء ثاني اوكسيد الكربون، تكون هناك رابطتا «سيجما» دون وجود الالكترونات «غير رابطة» على ذرة الكربون، وتكون الاتجاهات المفضلة لروابط «سيجما» هما الجانبان المتعاكسان لذرة الكربون. ويتطلب مثل هذا الترتيب تهجيناً بين افلاك $2s$ و $2p_z$ على ذرة الكربون اي تهجين خطي بزوايا 180° بين الروابط.

٣ - تضاف روابط «باي» الضرورية لاكمال الجزيء بعد اتمام بناء الجزيء المرتبط بروابط سيجما. وفي حالة ثاني اوكسيد الكربون، فان افلاك ذرة الكربون p_x و p_y غير المستعملة في روابط سيجما ندخل في انشاء روابط «باي». وهكذا يكون البناء الكامل لثاني اوكسيد الكربون كما هو مبين في الشكل (٥-٢٤).

وتبين الجزيئات التالية استخدام هذه القواعد للتنبؤ ببناءات المركبات غير التناسقية. هذا وان نفس هذه العوامل تعمل ايضاً في المركبات التناسقية بالاضافة الى عامل آخر، وهو وجود افلاك d الفرعية المملوءة جزئياً (انظر الفصلين ٩ و ١٠). ثلاثي

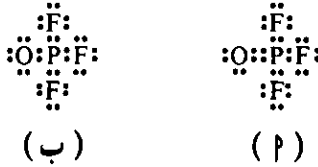
مثيل البورون: يمكن الافتراض ان بناء مجموعات الميثيل مشابه لبنائها العادي الموجود في المركبات العضوية. يحتوي بناء لويس في الجزيء $(CH_3)_3B$ على ستة الكترونات في الغلاف التكافؤي لذرة البورون، وحتى تكون هذه الالكترونات ابعد ما يمكن عن بعضها بعضاً، يجب أن تقع مجموعات الميثيل على زوايا مثلث متساوي الاضلاع وهذا يؤدي الى تهجين sp^2 على ذرة البورون، الشكل (٤-٥ب).



الشكل (٤-٥) بعض البناءات الجزيئية البسيطة التي تكون فيها جميع الالكترونات على الذرة المركزية أزواج الكترونات ترابط: (ب) ثنائي اوكسيد الكربون وفيه رابطتان سيجما من نوع sp (الخطوط الداكنة) ورابطتان باي، (ج) ثلاثي ميثيل البورون، وفيه ثلاث روابط سيجما ذات تهجين sp^2 ، (د) كلوريد الكربونيل (الفوسجين)، وفيه ثلاث روابط سيجما وتهجين sp^2 ورابطة $C-O$ باي (د) فلوريد الفسفور الاوكسجيني، وفيه اربع روابط سيجما من نوع sp^3 (د) فلوريد الفسفور الاوكسجيني وفيه اربع روابط سيجما من نوع sp^3 تقريباً، اضافة الى رابطة $p-d$ باي؛ (هـ) خاسي فلوريد الفسفور، وفيه خمس روابط سيجما وتهجين sp^3d ؛ (و) سداسي فلوريد الكبريت، وفيه ست روابط سيجما وتهجين sp^3d^2 ؛ (ز) رباعي فلوروبورات الامونيوم، وفي هذا الجزيء يحتوي كل ايون على اربع روابط سيجما ذات تهجين sp^3 ؛ (ح) بروميد الالمنيوم الثنائي.

الفوسجين: يحتوي بناء لويس للجزيء OCCl_2 على ثمانية إلكترونات حول ذرة الكربون. ولكن احد الازواج يكون رابطة باي للرابطة المزدوجة، وهكذا يكون التهجين sp^2 هو التهجين الاكثر ثباتاً، الشكل (٥-٤ج).

فلوريد الفسفوريل: يمكن رسم بناءين من نوع بناءات لويس لجزيء PF_3 :



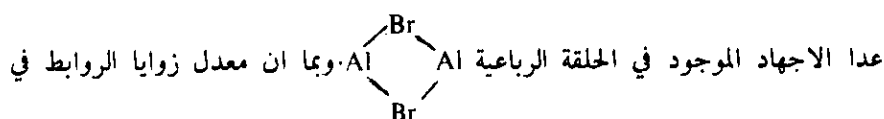
وسوف نناقش العلاقة بين هذين البناءين (٢) و (ب) فيما بعد، ولكن نكتفي في الوقت الحاضر بملاحظة أن كلاّ منهما يظهر ان عدد التناسق لذرة الفسفور يساوي ٤. وكنتقريب اولي، يفترض أن ذرات الفلور الثلاثة، وذرة الاوكسجين، مرتبطة مع ذرة الفسفور بروابط سيجما، مكونة من أفلاك sp^3 الرباعية ويمكن الآن لأحد أفلاك $3d$ على ذرة الفسفور، التداخل مع فلك $2p$ لذرة الاوكسجين (الشكل ٥-٤د)، فتتكون رابطة خامسة $(d_{\pi} - p_{\pi})$ تزيد من ثبات الجزيء.

خامسي فلوريد الفسفور: يتطلب رسم بناء من نوع لويس لجزيء PF_5 عشرة إلكترونات في غلاف التكافؤ لذرة الفسفور، واستخدام أفلاك $3s$ ، و $3p$ و $3d$ ، وتكون خمس روابط سيجما. ومع استحالة انشاء خمس روابط متكافئة، نلاحظ أن الترتيب الهرمي المثلي المزدوج (الشكل ٥-٤هـ) والهرم المربعي يقللان من التنافر. ونلاحظ تقريباً أن جميع الجزيئات ذات الروابط التساهمية الخمسة (باستثناء المركبات التناسقية) التي بحثت بدقة لها بناءات هرمية مثلثية مزدوجة. ويبين الشكل (٥-٤هـ) بناء الجزيء PF_5 تهجين sp^3d . ونلاحظ نوعين من الروابط: المحورية وتشمل روابط F-P-F الخطية، والاستوائية، وهي روابط P-F الثلاثة المكونة للمثلث المستوي.

سداسي كلوريد الكبريت: تتطلب روابط سيجما الستة بين الكبريت والفلور ١٢ إلكترونات في الغلاف التكافؤ لذرة الكبريت. وهذه الروابط الستة المتكافئة تتطلب ترتيباً ثماني السطوح، وهكذا يكون تهجين ذرة الكبريت sp^3d^2 ، كما هو مبين في الشكل (٥-٤و).

رباعي فلوروبورات الأمونيوم: إن كلاً من أيون الامونيوم (NH_4^+) وأيون رباعي فلوروبورات (BF_4^-) مساوي الكترونياً لجزيء الميثان، وهكذا نتوقع أن يكون بناء هذه الأيونات مشابهاً لبناء الميثان. وفي الحقيقة، إن الفرق الوحيد بين NH_4^+ و CH_4^- و BF_4^- (مع إهمال الفرق بين H و F) هو عدد البروتونات في نواة الذرة المركزية. وهكذا يتبين لنا خطأ التمثيل الشائع لتكون هذه الأيونات والذي يبين أن إحدى الروابط تنشأ بطريقة تخالف الثلاثة الباقية، فالروابط الأربعة متكافئة. وبما أن الالكترونات تحاول الابتعاد عن بعضها بعضاً قدر الامكان، فإن الترتيب الأكثر ثباتاً هو الترتيب رباعي السطوح (الشكل ٥-٤٤).

بروميد الألمنيوم: نتوقع أن يكون بناء AlBr_3 مشابهاً لبناء ثلاثي ميثيل البورون، وبزوايا روابط 120° . ولكن وجد عملياً أن بروميد الألمنيوم مركب مزدوج الصيغة، Al_2Br_6 ، وقد يفسر ذلك بسبب ميل هذا الجزيء لانشاء أكبر عدد من الروابط، حيث نجد أن Al_2Br_6 يحتوي على أربع روابط لكل ذرة المنيوم. وفي هذه الحالة يكون هذا ممكناً لأن ذرة الألمنيوم تستطيع قبول زوج إضافي من الالكترونات (حامض لويس، انظر الفصل ٧) في فلك p غير المستعمل وتغير تهجينها من sp^2 الى sp^3 . ونتوقع أن تكون زوايا الروابط حول الألمنيوم مشابهة لزوايا رباعي السطوح تقريباً، ما



الحلقة يجب ان يكون 90° ، فقد نتوقع ان تستخدم كل من ذرتي الألمنيوم والبروم افلاكاً ذات صفة p نقية للحلقة وذلك لكي تقلل الاجهاد. وبين الشكل (٥-٤٥) بناء الجزيء Al_2Br_6 .

بناءات الجزيئات المحتوية على أزواج الكترونات غير رابطة

Structures of Molecules Containing Lone Pairs of Electrons

عند مناقشة الجزيئات التي تحتوي على أزواج الكترونات غير رابطة يجب أن نأخذ بعين الاعتبار الفروق بين الالكترونات الرابطة وغير الرابطة. أولاً، وقبل اعتبار التهجين والطاقات المتضمنة في قواعد الترابط، لنناقش وجهة النظر الأكثر بساطة: وكمثال على ذلك، نأخذ جزيء الماء. في هذا الجزيء يكون التركيب الالكتروني

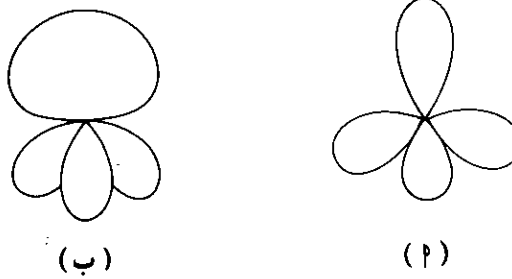
للحالة الأرضية لذرة الاوكسجين هو: $1s^2 2s^2 2p_x^2 2p_y^1$. ويمكن
للالكترونات الموجودة في أفلاك p_x و p_y أن تتداخل مع الكترونات ذرتي
الهيدروجين لتكوين H_2O . وبما أن أفلاك p_x و p_y متعامدة مع بعضها بعضاً،
نحصل على أعظم قيمة للتداخل عندما تكون زاوية الرابطة $H-O-H$ 90° . ولكن عملياً
نجد أن الزاوية بين الروابط في الماء حوالي $104\frac{1}{4}^\circ$ وهذه الزاوية قريبة جداً من زاوية
رباعي السطوح. ومن الاسباب التي تعمل على اتساع الزاوية، التنافر بين الشحنات
الموجبة على ذرتي الهيدروجين المتجاورتين (الناتجة عن عدم المشاركة المتكافئة
للالكترونات بين الاوكسجين وذرتي الهيدروجين)، ولكن هذا العامل لا يستطيع تلميح
الانحراف الكبير عن الزاوية 90° . ولا يجب أن نأخذ بعين الاعتبار التنافر بين ذرتي
الهيدروجين فقط، بل يجب اعتبار جميع الأفعال المتبادلة للطاقة في الجزيء، جميع
التنافرات وجميع التغيرات في طاقة الروابط كدالة للزاوية والتهجين. ولكن من
المستحيل معالجة هذه المشكلة بطريقة دقيقة نتيجة لاهمالنا لقيم الطاقات المختلفة
المشمولة. إلا أنه تمت صياغة بعض القواعد التجريبية للتنبؤ بزوايا الروابط^(٩).

أولاً، وكما رأينا في الأمثلة على الصفحات السابقة، تميل زوايا الزوايا في
الجزيئات للاتساع قدر الامكان. وقد يكون ذلك نتيجة لتنافرات وفان دير
افال، وللذرات غير المرتبطة (كما هو الحال لتنافرات بورن في البلورات الأيونية ص
١٠٦) او التنافرات بين الالكترونات التي تربط المجموعات مع الذرات المركزية. وكما
سنرى، فالتنافرات بين الالكترونات اكثر أهمية في الغالب. ثانياً، التنافرات بين
الالكترونات غير المشتركة الاخرى، أو مع الكترونات الترابط، مما يؤثر على الشكل
الهندسي للمركب. وقد وجد أن التنافرات بين أزواج الالكترونات غير الرابطة أكبر
منه بين ازواج الكترونات الترابط. ويمكن ترتيب طاقة التنافر لهذه الالكترونات
كالتالي:

زوج غير رابط - زوج غير رابط < زوج غير رابط - زوج رابط < زوج رابط - زوج
رابط. وسبب ذلك عدم وجود نواة ثانية عند نهاية زوج الالكترونات غير الرابطة والتي
قد تعمل على تمركز الغيمة الالكترونية في المنطقة الواقعة بين النواتين. وبسبب عدم

(٩) R. J. Gillespie and R. S. Nyholm, *Quart. Rev. Chem. Soc.*, **11**, 339 (1957); A. W. Searcy, *J. Chem. Phys.*, **28**, 1237 (1958); **31**, 1 (1959); R. J. Gillespie, *J. Am. Chem. Soc.*, **82**, 5978 (1960). Best simple reviews are R. J. Gillespie, *J. Chem. Educ.*, **40**, 295 (1963); **47**, 18 (1970), and "Molecular Geometry," Van Nostrand-Reinhold, London, 1972.

وجود نواة ثانية لزوج الالكترونات غير الرابط، وانجذابه فقط من قبل نواته الأصلية، فإنه يميل لاحتلال حجم زاوي أكبر (الشكل ٥-٥).



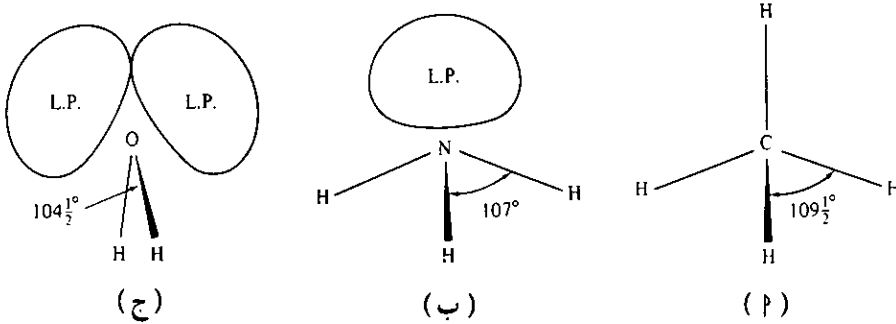
الشكل (٥-٥) (٢) أربعة أزواج الكترونات ترابط متكافئة. (ب) ثلاثة أزواج الكترونات ترابط متنافرة مع زوج الكترونات غير رابط.

ويمكن رؤية الفرق في المتطلبات الفضائية بين أزواج الالكترونات المنفردة وأزواج لكترونات الترابط بوضوح من خلال الامثلة التالية:

لنأخذ ذرة أو أيوناً ذا تركيب الكتروني مشابه للغازات الخاملة، مثل: F^- , O^{2-} , N^{3-} , C^{4-} أو Ne ($1s^2, 2p^6$). ولنفترض أن الكترونات الغلاف الخارجي الثمانية تحتل أربعة أفلاك رباعية السطوح متكافئة. والآن نسمح لبروتون أن يرتبط مع زوج واحد من الالكترونات لتكوين الرابطة $X-H$ (Ne^+H , HF , OH^- , HN^{2-} , HC^{3-}). في هذه الحالة، سوف يستقطب البروتون زوج الالكترونات المرتبط به بالطريقة نفسها التي يستقطب فيها بروتون أو أيون موجب صغير أيوناً سالباً (قواعد فاجنز). ويؤدي ذلك إلى إزالة جزء من الكثافة الالكترونية القريبة من النواة الأولى حيث تنجذب نحو نواة الهيدروجين. وعليه تتمدد أزواج الالكترونات غير الرابطة الباقية على حساب زوج الكترونات الترابط. وتؤدي إضافة بروتون ثان إلى وجود زوجي الكترونات مستقطبة وزوجي الكترونات غير رابطة متمددة (H_2C^{2-} , H_2N^- , H_2O , H_2F^+). ويتكون جزيء NH_3 عند إضافة بروتون ثالث، ويبقى هناك زوج الكترونات غير رابطة واحد متمدد. وتتكون الجزيئات CH_4 و NH_4^+ لدى إضافة بروتون رابع، وفي هذه الحالة تكون جميع أزواج الالكترونات متكافئة ومستقطبة باتجاه أنوية الهيدروجين، ولذلك تكون متجهة نحو زوايا رباعي السطوح.

ومن هذا المنطلق، يمكن اعتبار تهجين جزيء الماء رباعي السطوح تقريباً. وبما أن زوجي الالكترونات غير الرابطين يحتلان حجماً زاوياً أكبر من زوجي الالكترونات الرابطين، فإن

الزاوية بين أزواج الإلكترونات الترابط سوف تنقص قليلاً (من $\frac{1}{4} \times 109^\circ$ الى $\frac{1}{4} \times 104^\circ$) مما يسمح للزاوية بين زوجي الالكترونات المنفردة بأن تتسع قليلاً. وتعتبر مجموعة المركبات: الميثان، CH_4 (الذي لا يحتوي على أزواج غير رابطة، زاوية الروابط = $\frac{1}{4} \times 109^\circ$)؛ الامونيا، NH_3 (تحتوي على زوج إلكترونات واحد غير رابط، زاوية الروابط = 107°)، والماء، H_2O (المحتوية على زوجي إلكترونات غير رابطين، زاوية الروابط = $\frac{1}{4} \times 104^\circ$) تعتبر هذه المجموعة سلسلة من المركبات المتساوية الكترونياً حيث نجد ان الزيادة المطردة لازواج الالكترونات غير الرابطة تقلل زوايا الروابط (الشكل ٦-٥).

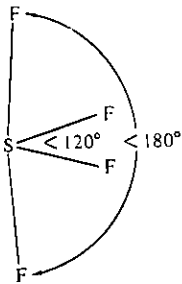


الشكل (٦-٥) (ا) البناء الجزيئي للميثان. (ب) البناء الجزيئي للأمونيا مبيناً نقصان زوايا الروابط (ج) البناء الجزيئي للماء مبيناً نقصاناً أكبر في زوايا الروابط ناتجاً عن وجود زوجين من الالكترونات غير الرابطة.

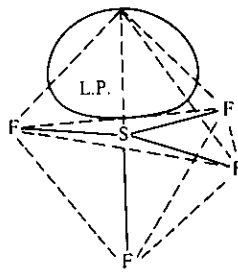
وكقاعدة عامة، يمكننا القول أن زوج الالكترونات غير الرابط يحتل حجماً زاوياً أكبر من زوج الالكترونات رابط. هذا، ولو أعطى الاختيار لزوج الالكترونات غير الرابط، فانه سوف يذهب الى المكان الذي يستطيع ان يتمدد فيه بحرية أكبر. ومن الأمثلة على ذلك الجزيئات التالية. لو أخذنا كل جزيء على حدة، واعتبرنا الالكترونات الترابط فقط، فاننا نحصل على تنبؤات خاطئة للأشكال الهندسية لهذه الجزيئات. فمثلاً، حسب هذا المبدأ، يكون BrF_3 مثلثاً مستوياً و ICl_4^- رباعي السطوح و IF_5 هرمماً مزدوجاً. ولكن في الحقيقة، فليس BrF_3 مثلثاً مستوياً وليس ICl_4^- رباعي السطوح، كما أن IF_5 ليس هرمماً مثلثاً مزدوجاً. ولكن إذا أدخلنا تأثير أزواج الالكترونات غير الرابطة، فإننا نستطيع التنبؤ ليس فقط بالبناء التقريبي للشكل الجزيئي، وانما كذلك بالتشوهات التي من الممكن أن تحصل. وتسمى هذه الطريقة بنموذج التنافر بين أزواج الالكترونات غلاف التكافؤ.

VSEPR (Valence - shell - electron pair repulsion model)

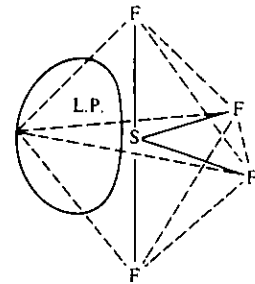
رباعي فلوريد الكبريت: يحتوي الجزيء SF_4 على عشرة إلكترونات في غلاف التكافؤ للكبريت، أربعة أزواج ترابط وزوج إلكترونات غير رابط. وحتى يسمح لكل زوج من الإلكترونات بالحصول على أكبر حجم ممكن، يكون الشكل الهندسي التقريبي المفضل هو الهرم المثلثي المزدوج، تماماً كما هو الحال في PF_5 . ولكن، يمكن وضع زوج الإلكترونات غير الرابطة في مكان من مكانين محتملين، استوائي (الشكل ٥-٢٧) أو محوري (الشكل ٥-٧ب). وبين الشكل (٥-٧ج) البناء الجزيئي كما تدل عليه القياسات العملية ونلاحظ في هذا الشكل أن زوج الإلكترونات غير الرابط يوجد في موقع استوائي ويتنافر مع أزواج الإلكترونات الترابط مسبباً انحنائها إلى الخلف قليلاً عن المواقع التي من الممكن أن تحتلها في الهرم المثلثي المزدوج غير المشوه. ونستطيع تعليل احتلال زوج الإلكترونات غير الرابط للموقع الاستوائي إذا لاحظنا أن زوج الإلكترونات غير الرابط الموجود في هذا المركز يقع تحت تأثير اثنين فقط من الأفعال المتبادلة مع مواقع على زاوية 90° (مع زوجي الإلكترونات الترابط المحورية) وأما في البناء البديل فإنها تقع تحت تأثير ثلاثة أفعال متبادلة على زاوية 90° (مع أزواج الإلكترونات الترابط الاستوائية). هذا ولقد افترض أن الأفعال المتبادلة على زاوية 120° صغيرة جداً وأنها لا تلعب دوراً هاماً في تحديد الترتيب الأكثر ثباتاً. وينسجم ذلك مع حقيقة أن قوى التنافر مهمة فقط على المسافات القصيرة جداً. وعلى أية حال، فإن أزواج الإلكترونات غير الرابطة تحتل دائماً المراكز التي تقلل من الأفعال المتبادلة على زاوية 90° .



(ج)



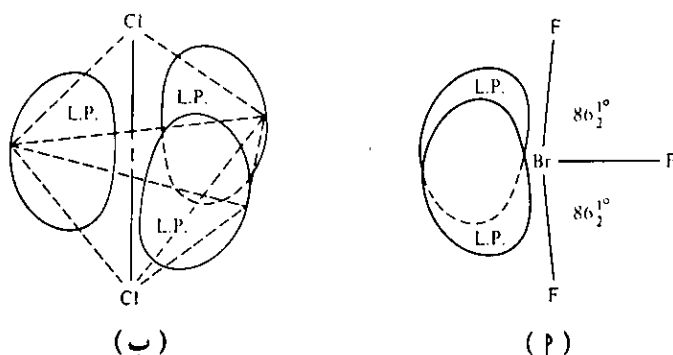
(ب)



(پ)

الشكل (٥-٧) رباعي فلوريد الكبريت. (پ) البناء الهرمي المثلثي المزدوج المحتوي على زوج إلكترونات غير رابط في موقع استوائي. (ب) البناء الهرمي المثلثي المزدوج المحتوي على زوج من الإلكترونات غير الرابطة في موقع محوري. (ج) البناء المحدد عملياً لرباعي فلوريد الكبريت.

ثلاثي فلوريد البروم: يحتوي جزيء BrF_3 أيضاً على عشرة إلكترونات في غلاف التكافؤ للذرة المركزية، حيث نجد في هذه الحالة ثلاثة أزواج إلكترونات ترابط وزوجي إلكترونات غير رابطة. ومرة أخرى، يكون البناء التقريبي المفضل هو الهرم المثلي المزدوج حيث تحتل أزواج الإلكترونات غير الرابطة مواقع استوائية. وبسبب التشوه الناتج عن التنافر بين أزواج إلكترونات الترابط وأزواج الإلكترونات غير الرابطة فإن ذرات الفلور المحورية تنحرف قليلاً عن الترتيب الخطي ويكون الجزيء على شكل حرف T منحنياً تقريباً (bent-T) وتكون الزاوية بين الروابط $\frac{1}{4} 86^\circ$ (الشكل ٨-٥).

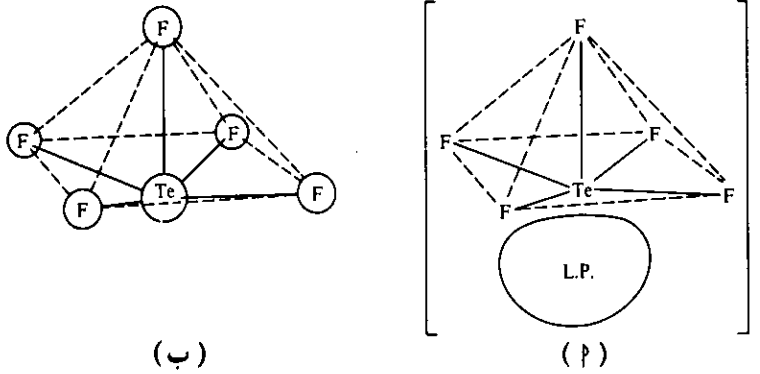


الشكل (٨-٥) (P) البناء الجزيئي لثلاثي فلوريد البروم. (B) البناء الجزيئي للأيون السالب ثنائي كلورو يوديدات (I)

الأيون السالب ثنائي كلورو يوديدات (I): نتوقع مبدئياً أن يكون بناء الأيون السالب، ICl_2^- ، خطياً. ولكن من الجدير بالملاحظة هنا وجود ثلاثة أزواج من الإلكترونات غير الرابطة يفترض أن لها تأثيراً مجسماً، ولكن وجودها في المواقع الاستوائية الثلاثة، يجعلها لا تسبب تشوهاً (الشكل ٨-٥ ب).

الأيون السالب خاسي فلوروتيلسورات (IV): تحتوي ذرة التيليريوم في الأيون السالب، TeF_5^- ، على اثني عشر إلكترونات في غلاف التكافؤ، خمسة أزواج ترابط وزوج غير رابطة. وكتقريب أولي يكون الترتيب الأكثر ثباتاً لسته أزواج من الإلكترونات الترتيب ثماني السطوح. ولكن التنافر بين زوج الإلكترونات غير الرابطة وأزواج إلكترونات الترابط يُجبر ذرات الفلور على الانحراف إلى أعلى قليلاً (الشكل ٨-٥). ويكون البناء الناتج هرمياً رباعياً حيث تقع ذرة التيليريوم تحت مستوى

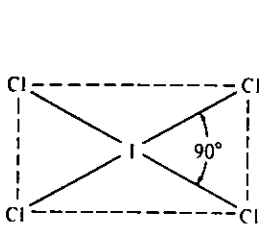
ذرات الفلور الأربعة بقليل (شكل ٩-٥ ب) .



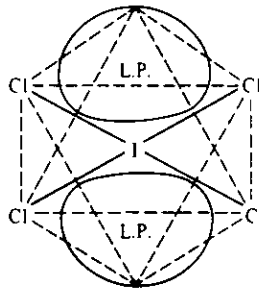
الشكل (٩-٥) (پ) الأيون السالب لخماسي فلوروتيلورات (IV): نلاحظ ان ترتيب الكترولونات الترابط والالكترولونات غير الرابطة هو تقريباً ثماني السطوح (ب) البنا المحدد عملياً حيث تكون ذرة التيليريوم تحت مستوى ذرات الفلور .

[S. H. Martin *et al.*, *Inorg. Chem.*, 9, 2100 (1970). Reproduced with permission.]

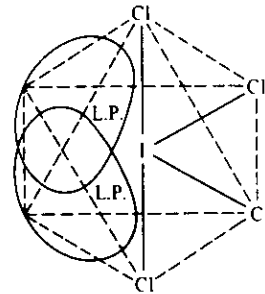
الأيون السالب رباعي كلورو يودات (III): إذا اعتبرنا الذرة المركزية فقط، يكون الأيون ICl_4^- مساوياً إلكترونياً لأيون $[TeF_6]^{2-}$. ولكن في هذه الحالة هناك أربعة أزواج ترابط وزوجين غير رابطتين. وفي حالة ثماني السطوح غير المشوه، تكون جميع المراكز الستة متكافئة، ويمكن للأزواج غير الرابطة أن تكون متجاورة أو متعاكسة (الشكل ١٠-٥ ب) مع بعضها بعضاً. وفي حالة الترتيب المجاور (*cis*)، تتنافس الأزواج غير الرابطة مع بعضها بعضاً على الفراغ الذي سوف تتمدد فيه، مما يجعل هذا الترتيب أقل أفضلية من الترتيب المضاد (*trans*)، حيث أن الالكترولونات في هذا الترتيب، تستطيع أن تتمدد على حساب أزواج الترابط. وحيث أنه لا يمكن رؤية أزواج الالكترولونات غير الرابطة باستخدام الطرق المعتادة لتحديد البناء الجزيئي، يكون الترتيب الناتج للذرات هو المربع المستوي (الشكل ١٠ - ٥ ج) .



(جـ)



(ب)

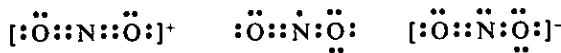


(پ)

الشكل (٥ - ١٠) أيون رباعي كلورويودات (III). (پ) الترتيب ثنائي لسطوح للإلكترونات الرابطة وغير الرابطة حيث تكون الأزواج غير الرابطة متجاورة. (ب) الترتيب ثنائي لسطوح للإلكترونات الرابطة وغير الرابطة حيث تكون الأزواج غير الرابطة مضادة لبعضها بعضاً. (جـ) البناء المحدد عملياً.

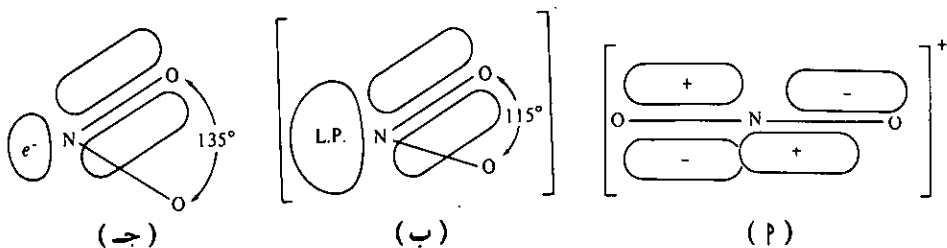
ثاني اوكسيد النيتروجين وأيون النيتريت وأيون النيتريل :

تبين الجزيئات الثلاثة NO_2 و NO_2^- و NO_2^+ تأثير التنافر الفراغي للإلكترونات الرابطة وغير الرابطة، ويمكن رسم بناءات لويس لهذه الجزيئات كالتالي :



ان أيون النيتريل، NO_2^+ ، مساوٍ إلكترونياً لثاني اوكسيد الكربون، وبالمثل فإنه يتخذ بناءً خطياً مع وجود رابطتي باي (الشكل ٥ - ١١). ويحتوي أيون النيتريت، NO_2^- ، على رابطة باي واحدة لا فاعلية كيميائية مجسامة لها ، ورابطتي سيجما وزوج الكترونات غير رابط. وهكذا نتوقع تقريباً أن يكون البناء الناتج مثلثاً مستوياً، وذا زوايا روابط 120° (sp^2). ولكن نتوقع أن يتمدد زوج الالكترونات غير الرابط على حساب أزواج الترابط، ولذا نجد أن زوايا الروابط 115° (الشكل ٥ - ١١ ب). وأما جزيء ثاني اوكسيد النيتروجين، فهو جذر حر (free radical)، أي أنه يحتوي على الكترون مفرد. ويمكن اعتباره أيون نيتريت فاقداً لألكترون واحد من الذرة الأقل سالبة، ذرة النيتروجين^(١٠). وبدلاً من وجود زوج من الالكترونات غير الرابطة على ذرة النيتروجين، يوجد عليها الكترون واحد في فلك sp^2 . مما أن من

(١٠) ان في ذلك مغالاة في التبسيط، لأن الطين يمكن أن يحدث.

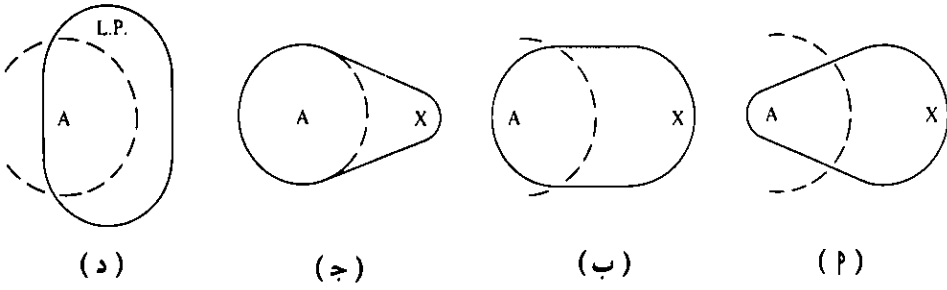


الشكل (٥ - ١١) (أ) أيون النيتريل، NO_2 ، الخطي. (ب) تأثير زوج الإلكترونات غير الرابط في أيون النيتريت، NO_2^- ، وقد حذفت هنا الإشكال الطينية لتبسيط المناقشة. (ج) تأثير الإلكترون المفرد، ويساوي نصف تأثير الزوج غير الرابط، في ثاني اوكسيد النيتروجين.

المتوقع أن تكون قوة تنافر الكترون واحد أقل مما لالكترنين، فإن الكترونات الترابط سوف تتحرك لكي تزيد من اتساع الزاوية، وتقلل من التنافر فيما بينها (الشكل ٥ - ١١ ج).

الهاليدات اللافلزية: ويمكن بيان أهمية التنافر الإلكتروني قرب نواة الذرة المركزية بوضوح بمناقشة زوايا الروابط في جزيئات ثلاثي هاليد الفسفور: $\text{PF}_3 = 97.8^\circ$ ، $\text{PCl}_3 = 100.3^\circ$ ، $\text{PBr}_3 = 101.5^\circ$ ، $\text{PI}_3 = 102.1^\circ$. هذا ويجب رفض الميل المتسرع لتعليل اتساع زاوية الروابط على أنها يسبب تنافرات فان ديرفال بين ذرات الهالوجين. ومع أن أنصاف أقطار فان ديرفال تزداد حسب الترتيب التالي: $\text{F} < \text{Cl} < \text{Br} < \text{I}$ ، نجد أن كلاً من أنصاف الاقطار التساهمية وطول الرابطة P-X تزداد حسب الترتيب نفسه ولكن هذين التأثيرين يلغيان بعضهما بعضاً (انظر السؤال ٥ - ١٤)، وهكذا يكون العامل المهم هو الصفة الأيونية للرابطة P-X . ففي هذه الرابطة تجذب ذرات الفلور الأكثر سالبة أزواج الكترونات الترابط بعيداً عن نواة الفسفور، وتسمح لزوج الإلكترونات غير الرابطة بالتمدد، وهذا بالتالي يؤدي الى انكماش الزاوية F-P-F . وانكماش زوايا الروابط في فلوريدات اللافلزات ظاهرة ملحوظة وتكون زوايا الروابط للفلوريدات أصغر منها للهيدريدات ($\text{NF}_3 = 102.1^\circ$ ، $\text{NH}_3 = 107.3^\circ$ ؛ $\text{OF}_2 = 103.8^\circ$ ، $\text{OH}_2 = 104.5^\circ$) للذرات الصغيرة مثل النيتروجين والاكسجين التي تكون فيها الأفعال المتبادلة لتنافرات أزواج الإلكترونات في غلاف التكافؤ ذات أهمية خاصة. ولقد ناقش جيلسي^(١) تأثير سالبة المجموعات البديلة، وأشار إلى أنه بالمقارنة مع أزواج الترابط، يمكن اعتبار تمدد الأزواج غير الرابطة ببساطة كمثال للتأثير الاقصى عندما تكون المجموعة البديلة «غير الموجودة» على زوج

(١١) Y. Morino, K. Kuchitsu, and T. Moritani, *Inorg. Chem.*, 8, 867 (1969).



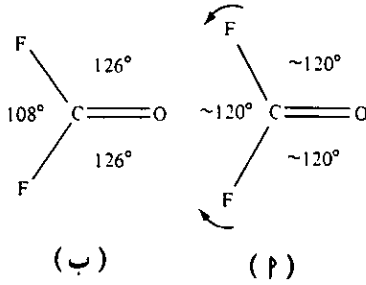
الشكل (٥ - ١٢) تأثير نقصان سالبية X على حجم زوج الكترونات الترابط . (پ) سالبية $A < X$ ؛ (ب) سالبية $A = X$ ؛ (جـ) سالبية $A > X$ ؛ (د) X زوج الكترونات غير رابطة ، سالبية المؤثرة X تساوي صفر .

[From R. J[®] Gillespie, *J. Chem. Educ.*, 47, 18(1970). Reproduced with permission.]

الالكترونات غير الرابط ليس لها أية سالبية على الإطلاق.

فلوريد الكربونيل: بما أن ذرتي الفلور والاكسجين متساويتين تقريباً في الحجم ومتشابهتين في السالبة، نتوقع أن يكون بناء OCF_2 متائلاً تقريباً. ولا توجد هنا أزواج الكترونات غير رابطة على ذرة الكربون، ولذلك نتوقع أن يكون الجزيء مستويًا تقريباً، وإذا زوايا تقارب 120° (الشكل ٥ - ١٣). وبالفعل فإن OCF_2 مستوي، ولكنه يبعد كثيراً عن الترتيب المثلي المستوي المتائل (الشكل ٥ - ١٣ ب). ويبدو أن ذرة الاوكسجين تحتاج الى فراغ أكبر بكثير من ذرات الفلور، وهناك على الأقل سببا تنافر فراغين لتعليل ذلك. الاول هو أن ذرة الاوكسجين مرتبطة مع ذرة الكربون برابطة مزدوجة طولها (١٢٠ بيكومتر) وهي أقصر قليلاً من الرابطة $C-F$ (١٣٥ بيكومتر)؛ ولذلك يكون تنافر فان ديرفال مع ذرة الاوكسجين أكبر. ولكن العامل الأكثر أهمية في هذه الحالة هو احتواء الرابطة المزدوجة على زوجين من الالكترونات، وأياً كان تمثيلنا لها، اما كزوج ($\sigma-\pi$) أو رابطتين منحنتين متائلتين، فإنه يفترض أنها سوف تحتاجان الى فراغ أكبر من زوج واحد من الكترونات الترابط. ولقد دعم هذا الافتراض مركبات أخرى تحتوي على روابط مزدوجة. فمثلاً، في الجزيء OSF_4 تبحث ذرة الاوكسجين المرتبطة مع الكبريت برابطة مزدوجة عن الموقع الاستوائي الأكثر فراغاً، وتميل ذرات الفلور الاستوائية الى الخلف قليلاً عن مواقعها الأصلية، وتميل ذرات الفلور المحورية أيضاً، الى الخلف قليلاً عن مواقعها الأصلية (الشكل ٥ - ١٤). وبين الجدول (٥ - ٣) بعض الامثلة الاخرى. ومن الجدير بالملاحظة أن تصرفات ذرة الاوكسجين المرتبطة برابطة مزدوجة

تشبه زوج الإلكترونات غير الرابط من نواح متعددة، فكلها يحتاج الى فراغ أكبر مما يحتاجه زوج الكترولونات ترابط واحد، وكلها يفضل المركز الاستوائي، وكلها يتنافر مع الروابط المجاورة ويسبب تشوهاً للبناء. ومن الامثلة على ذلك المقارنة بين بناء OSF_2 (الشكل ٥ - ١٤) وبناء SF_4 الذي بحث سابقاً (الشكل ٥ - ٧).

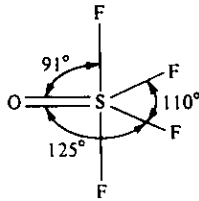


الشكل (٥ - ١٣) (ب) البناء المحتمل لـ OCF_2 . تشير الاسهم في هذا الشكل الى التشوهات الصغيرة الناتجة عن تأثيرات السالبية والحجم (ب) البناء الجزيئي الحقيقي لـ OCF_2 ، لاحظ في هذا الشكل زوايا $F-C-F$ الصغيرة جداً.

الجدول (٥ - ٣) زوايا الروابط في الجزيئات المحتوية على ذرة اوكسجين ذات رابطة مزدوجة وازواج الكترولونات غير رابطة.

الجزيء	$X - Y - X'$	الجزيء	$X - Y - X'$
$O=CF_2$	108°	GeF_2	$94 \pm 4^\circ$
O_2SF_2	96°	SF_2	98°
$O=PCl_3$	103.3°	PCl_3	100.3°
$O=SF_4$	$110, 178\frac{1}{2}^\circ$	SF_4	$103, 179^\circ$
$O=IF_5$	$< 90^\circ$	IF_5	81°

(ب) Y = الذرة المركزية C, S, P, I, X = ذرة هالوجين F, Cl

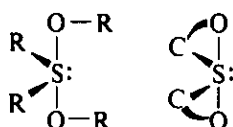


الشكل (٥ - ١٤) البناء الجزيئي لـ OSF_2 .

ان نموذج تنافر ازواج الكترولونات في غلاف التكافؤ لجيلسي، والمركز بشكل رئيسي على اعتبارات تنافر فراغية، ينسجم تماماً وقاعدة بنت، ويزودنا بتعليلات بديلة لهذه القاعدة التي نوقشت وحوّرت في الفصل (٤). وهكذا فإن تنبؤات قاعدة بنت بأن المجموعات عالية السالبية سوف «تجذب» صفة p وتقلل من زوايا الروابط ينسجم مع النقصان في الحجم الزاوي لزوج الترابط لدى ارتباطه القوي بمجموعة ذات سالبية.

وتتطلب الروابط التساهمية القوية والغنية بصفة s حجماً أكبر لمكان حدوث ترابطها. وهكذا، تبحث ذرات الاوكسجين مزدوجة الترابط عن الأفلاك الغنية بصفة s رغم سالييتها العالية، أي أنها تبحث عن المراكز الاستوائية وتتصرف وكأنها مجموعة كبيرة وذات تنافر فراغي عال بسبب القوة العالية للرابطة المزدوجة. هذا وإن التفسير المبني على صفة s النقية (قاعدة بنت) أو ذلك المبني على الحجم الزاوي الأكبر للرابطة المزدوجة (تنافر أزواج الالكترونات في غلاف التكافؤ) يتنبأ بالبناء الصحيح.

ويشار الى ميل المجموعات البديلة عالية السالبية نحو الأفلاك الفراغية الأقل سالبية ($p_z d_{z^2}$) في البناءات الهرمية المثلثية المزدوجة بالميل الى القمم (apicophilicity). ويتضح مفهوم هذا الاصطلاح جيداً في سلسلة اوكسي سلفورانات (oxysulfuranes) من النوع:



ولقد حضر مارتن ومعاونوه^(١٢) هذا النوع من المركبات. وتزودنا هذه المركبات ومركبات الفسفورانات المشابهة بتعمق مهم في بعض تفاعلات إعادة الترتيب الجزيئية (أنظر ص ٣٣٤).

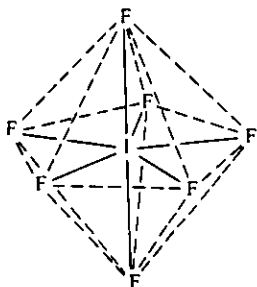
وقد يكون تعدد «التفسيرات» من دواعي الاضطراب، إلا أننا نحاول فهم السبب في تصرفات الجزيئات تماماً كما هي في الواقع، ولا شك في أن الاتجاه نحو «الرغبة في المعرفة الأكيدة» لسبب حدوث الأشياء اتجاه إنساني طبيعي، ومقابل ذلك في الجانب الآخر، فإن الافتراضات المتعددة التي لا تعارض بينها تقدم طرقاً إضافية للتذكر والتنبؤ بالحقائق. وإذا بدا لنا وكأن الافتراضات متناقضة، فإننا نكون قد توصلنا الى: (١) حالة خاطئة (وكشفها من الأمور الحسنة) أو (٢) اكتشاف جديد:

ولا تكتمل مناقشة البناء الجزيئي باستخدام نموذج الكترونات غلاف التكافؤ، دون مناقشة مختصرة لبعض المشاكل المتبقية. وتركز إحدى المشاكل الحديثة، والمهمة جداً حول بناء الجزيء XeF_6 . وتتنبأ نظرية الأفلاك الجزيئية لهذا الجزيء^(١٣) ببناء ثماني السطوح تام. وعكس ذلك، فإن نموذج تنافر أزواج الالكترونات في غلاف التكافؤ

G. W. Astrologes and J. C. Martin, *J. Am. Chem. Soc.*, **98**, 2895 (1976), *ibid.*, **99**, (١٢)
4390, 4400 (1977); J. C. Martin and E. F. Perozzi, *Science*, **191**, 154 (1976).

(١٣) توجد هناك مناقشة لتطبيق نظرية الأفلاك الجزيئية على مركبات الغازات النبيلة في الفصل (١٥).

يعتبر ان هناك سبعة ازواج من الالكترونات في غلاف التكافؤ (ستة ازواج رابطة وزوج غير رابط) وتتوقع بناءً سباعي التناسق^(١٤) ول سوء الحظ، لا يتوفر لدينا الكثير لارشادنا في اختيار الترتيب الافضل. فسباعي فلوريد اليود، وسباعي فلوريد الرينيوم، هما الجزئان البسيطان الوحيدان اللذان لهما عدد تناسق $V = 7$. وقد كان بناء IF_7 موضعاً للجدل، في وقت من الاوقات، ولكن تبين حديثاً أنه هرم مخمس مزدوج (الشكل ٥ - ١٥)^(١٥)، ووجد أيضاً ان بناء ReF_7 مشابه لبناء IF_7 ^(١٦).



الشكل (٥ - ١٥) البناء الجزئي لسباعي فلوريد اليود.

وقبل تحديد بناءات هذه الجزئيات، اقترح جيلسي ثلاثة احتمالات لـ XeF_6 : هرم مخمس مزدوج، أو ثماني سطوح مشوه، أو منشور مثلثي القاعدة مشوه. ويحتل زوج الالكترونات غير الرابطة في هذه البناءات موقعاً هندسياً محدداً وحجماً يساوي الحجم الذي يحتله زوج الكترونات ترابط أو اكبر منه. ومع ان البناء الدقيق للجزء XeF_6 لم يحدد بعد، ولكن من المعروف انه ثماني السطوح مشوه قليلاً^(١٧). وخلافاً للجزئيات التي نوقشت سابقاً، يظهر أن زوج الالكترونات غير الرابط في XeF_6 يحتل فراغاً أقل من ازواج الكترونات الترابط، ويظهر أن أفضل نموذج للجزء هو ثماني سطوح مشوه حيث أن زوج الالكترونات غير الرابط يمتد اما من خلال احد الوجوه (تمائل C_{3v}) أو من خلال أحد الاضلاع (تمائل C_{2v})^(١٧) (انظر الشكل ٥ - ١٦). وفي الحالة الاخيرة، يكون هناك بعض التشابه بين الجزئي والهرم المخمس المزدوج المشوه

R. J. Gillespie, in "Noble-Gas Compounds," H. H. Hyman, Ed., University of Chicago Press, (١٤) Chicago, 1963, p. 333.

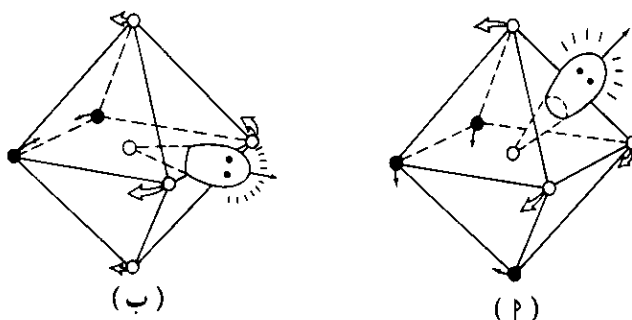
H. B. Thompson, Jr., and L. S. Bartell, *Trans. Am. Cryst. Assoc.*, **2**, 190 (1966); H. H. Claassen, (١٥)

E. L. Gasner, and H. Selig, *J. Chem. Phys.*, **49**, 1803 (1968); W. J. Adams, H. B. Thompson, Jr., and L. S. Bartell, *J. Chem. Phys.*, **53**, 4040 (1970).

E. J. Jacob and L. S. Bartell, *J. Chem. Phys.*, **53**, 2235 (1970). (١٦)

L. S. Bartell, R. M. Gavin, Jr., H. B. Thompson, and C. L. Chernick, *J. Chem. Phys.*, **43**, 2547 (١٧) (1965); R. M. Gavin, Jr., and L. S. Bartell, *J. Chem. Phys.*, **48**, 2460, 2466 (1968).

(ارجع الى IF_6^-). وفي أي من النموذجين، فإن روابط $Xe-F$ القريبة من زوج الالكترونات غير الرابط تكون أطول قليلاً ومبتعدة قليلاً نتيجة لتنافرها مع زوج الالكترونات غير الرابط. ولكن التشوه أقل مما هو متوقع فيما لو استخدم نموذج تنافر أزواج الكترونات غلاف التكافؤ. وبما أن النموذج الأخير يقدم تنبؤات صحيحة ويتنبأ بوجود تشوهات في الوقت الذي لا تستطيع فيه النماذج الاخرى التنبؤ بهذه التشوهات (جميعها تنبأ بأن سداسيات الفلوريدات مثل SF_6 و UF_6 ثمانية السطوح)، فإن هذا يعتبر إشارة واضحة الى نجاح هذه النموذج.



الشكل (٥ - ١٦) البنىات الجزيئية المحتملة لسداسي فلوريد الزنون: (P) يرى زوج الالكترونات غير الرابط ماراً من خلال أحد وجوه ثماني السطوح تماثل C_{3v} ؛ (B) زوج الالكترونات غير الرابط، مار من خلال أحد اضلاع ثماني السطوح، (تماثل C_{2v}). وتبين الاسهم في هذا الشكل حركة ذرات الفلور للتخلص من اجهاد زوج الالكترونات غير الرابط.

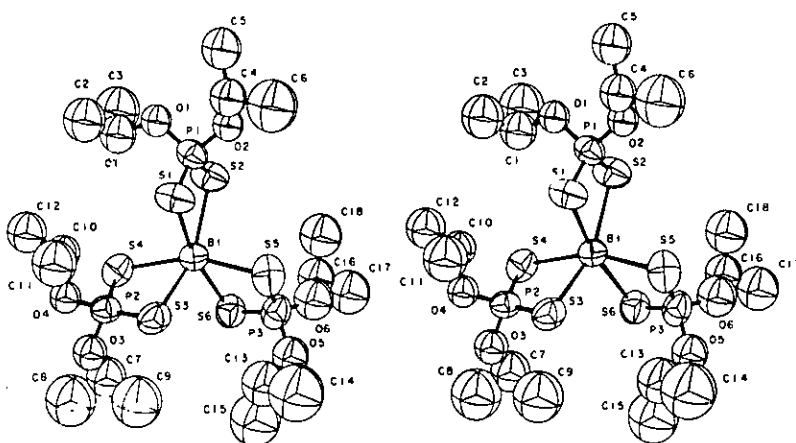
[From R. M. Gavin, Jr., and L. S. Bartell, *J. Chem. Phys.*, 48, 2466 (1966). Reproduced with permission.]

ومما هو اكثر مدعاة للحيرة بنىات الأيونات السالبة المتساوية الكترونياً مع XeF_6 وتشير مطيافية رامان (Raman spectroscopy) للأيون السالب، IF_6^- ، الى أنه مشابه لـ XeF_6 في التماثل، وهو تماثل أقل من ثماني السطوح^(١٨). ولقد أعطيت بعض الأيونات السالبة الأخرى مثل SbF_6^- و TeF_6^{2-} ($Br, Cl = X$ أو I) بنىات ثمانية السطوح تامة اعتماداً على نتائج تحليل أشعة اكس للبلورات^(١٩) كما بينت دراسات حديثة لأطياف لهذه الأيونات تحت الحمراء وأطياف رامان على أنها إما ليست

K. O. Christie, J. P. Guertin, and W. Sawodny, *Inorg. Chem.*, 7, 626 (1968). (١٨)

S. L. Lawton and R. A. Jacobson, *Inorg. Chem.*, 5, 743 (1966), and references therein. (١٩)

ثمانية السطوح تامة أو أن لديها قابلية عالية للتشوة^(٢٠). أما مركبات الـ (II) Pb و (III) As و (III) Sb و (III) Bi المعقدة المحتوية على متصلات ذات نقاط اتصال متعددة (polydentate ligands) تحتل ستة مواقع تناسق، فقد وجد أن بها زوج الكترولونات غير رابط ذا فاعلية مجسامة كيميائية^(٢١). ويمكن مقارنة أشكالها بالهرم المخمسي المزدوج أو ثنائي السطوح المشوهة (الشكل ٥ - ١٧). وما سبق، نستطيع القول بأن زوج الالكترولونات غير الرابط هو في الحقيقة العامل النشط من ناحية كيميائية فراغية، وليس التنافر بين المتصلات.



الشكل (٥ - ١٧) منظم مجسم للجزيء $\text{Bi}[(i\text{-C}_3\text{H}_7\text{O})_2\text{PS}_2]_3$. ونلاحظ في هذا الشكل أن المحور، $\text{S}_1\text{-Bi-S}_6$ هو تقريباً محور للهرم المخمسي المزدوج وأن هناك موقعاً فارغاً (مقابل الزاوية $\text{S}_1\text{-Bi-S}_6$) لزوج الالكترولونات غير الرابط النشط من ناحية كيميائية فراغية.

[From S. L. Lawton *et al.*, *Inorg. Chem.*, 13, 135 (1974).
Used with permission.]

وتظهر التصرفات المزدوجة للعناصر الثقيلة المحتوية على زوج الكترولونات غير رابطة في بلورة أيون Bi^{+3} . فعندما يجبر هذا الأيون على أن يكون في محيط عالي التماثل، فإنه يتخذ شكلاً كروياً، ولكن في البلورات ذات التماثل الأقل، فإن زوج الالكترولونات غير الرابط يفرض وجوده ويصبح نشطاً من ناحية كيميائية فراغية^(٢١).

(٢٠) C. J. Adams and A. J. Downs, *Chem. Commun.*, 1699 (1970).
(٢١) M. C. Poore and D. R. Russell, *Chem. Commun.*, 18 (1971); S. L. Lawton and G. T. Kokotailo, *Inorg. Chem.*, 11, 363 (1972); S. L. Lawton, C. J. Fuhrmeister, R. G. Haas, C. S. Jarman, Jr., and F. G. Lohmeyer, *ibid.*, 13, 135 (1974); R. D. Shannon, *Acta Crystallogr.*, A32, 751 (1976).

ويبدو أنه لا يوجد تفسير بسيط «مفضل» للكيمياء الفراغية لبعض المركبات المحتوية على أربعة عشر الكتروناً في غلاف التكافؤ. وكبدل لذلك، هناك عدد من البناءات المحتملة والمتقاربة في نباتها، كما أن بعض القوى الصغيرة تغير التوازن لصالح أحد هذه البناءات.

وأخيراً، يجب ملاحظة أن لدى جزيء XeF_6 ميلاً واضحاً لاعطاء أيون الفلوريد ليكون الأيون الموجب XeF^+ ، المساوي الكترونياً والمشابه بنائياً لـ IF_3 ، تماماً كما هو متوقع من نموذج (VSEPR) ^(٢٢).

وتظهر مشكلة أخرى في حالة جزيئات هاليدات عناصر الأتربة القلوية، MX_2 . وتوجد جزيئات هذه المركبات منفصلة في الحالة الغازية فقط. وأما في حالتها الصلبة فتكون على شكل شبكة بلورية أيونية (راجع CaF_2 ، الشكل ٣ - ١). وتكون معظم جزيئات MX_2 خطية، ولكن بعضها، مثل SrF_2 و BaF_2 منحني (Bent) ^(٢٣). ولو جادلنا بأن الترابط في هذه الجزيئات هو ترابط أيوني شبه كامل، فلا يشملها إذاً نموذج (VSEPR)، فإن المشكلة تبقى دون حل. وبالإضافة إلى ذلك فإن التنافر الالكتروستاتيكي بين الأيونات السالبة يجب أن يؤدي إلى زاوية روابط 180° . ولا توجد في الوقت الحاضر تفسيرات بسيطة لهذه الصعوبات.

Summary

of VSEPR Rules

ملخص لقواعد تنافر

أزواج الإلكترونات غلاف التكافؤ

يمكن تلخيص ما سبق، في القواعد التالية:

١. تميل أزواج الإلكترونات إلى تقليل التنافر فيما بينها. وهكذا فإن الأشكال الهندسية

المثالية هي:

- أ . عندما يكون عدد التناسق ٢، يكون البناء خطياً.
- ب . عندما يكون عدد التناسق ٣، يكون البناء مثلثاً مستويًا.
- ج . عندما يكون عدد التناسق ٤، يكون البناء رباعي السطوح.
- د . عندما يكون عدد التناسق ٥، يكون البناء هرمياً مثلثياً مزدوجاً.

(٢٢) R. D. Burbank and G. R. Jones, *Science*, 168, 248 (1970); 171, 485 (1971).

(٢٣) A. Buchler, J. L. Stauffer, and W. Klemperer, *J. Am. Chem. Soc.*, 86, 4544 (1964); V. Calder, D. E. Mann, K. S. Seshadri, M. Alavenna, and D. White, *J. Chem. Phys.*, 51, 2093 (1969).

ه . عندما يكون عدد التناسق ٦ ، يكون البناء ثماني السطوح.

٢ . تقع التنافرات بين أزواج الالكترونات في التتابع التالي:

$$BP - BP < BP - LP < LP - LP.$$

أ . عند وجود أزواج الكترونات غير رابطة، تكون زوايا الروابط أقل مما نتوقعه حسب القاعدة رقم (١).

ب . تختار أزواج الالكترونات غير الرابطة أكبر المواقع، مثلاً، الموقع الاستوائي في الهرم المثلثي المزدوج.

ج . اذا كانت جميع المواقع متكافئة، تكون ازواج الالكترونات غير الرابطة متضادة (trans).

٣ . تحتل الروابط المزدوجة فراغاً أكبر من الروابط المفردة.

٤ . أزواج الكترونات الترابط المرتبطة بمجموعات سالبية، تحتل فراغاً أصغر من تلك المرتبطة مع مجموعات موجبية.

وقد لاقى نموذج تنافر ازواج الكترونات غلاف التكافؤ تقبلاً جيداً من قبل الكيميائيين غير العضويين، ولكن الأساس النظري لم يجد دعماً من الكيميائيين العاملين في مجال الميكانيكا الكمية^(٢٤) مع أنه بدهي ومعقول. ومن الانتقادات الموجهة لنموذج التنافر كونه غير ضروري، وأنه لا يعدو أن يكون قائمة من القواعد التجريبية^(٢٥). ويتطلب ادخال تلك المناقشة والردود عليها مساحة كبيرة جداً^(٢٦)، إلا انها تقترح قاعدة اضافية لتعليل زوايا الروابط الصغيرة في الفوسفينات والارسينات وكبريتيد الهيدروجين،... الخ، والتي تنسجم مع طاقات التهجين التي تمت مناقشتها سابقاً.

٥ . اذا كانت الذرة المركزية في الدورة الثالثة أو ما تحتها في جدول الترتيب الدوري، يكون هناك احتمالان:

أ . اذا كانت المجموعات البديلة ذرات اوكسجين او هاليدات تطبق القواعد السالفة الذكر.

(٢٤) تذكرنا هذه الحالة كثيراً بقبول مساهمة أفلاك d في الترابط أو عدمه (انظر فصل ١٧، الجزء الثاني).

(٢٥) R. S. Drago, *J. Chem. Educ.*, 50, 244 (1973).

(٢٦) R. J. Gillespie, *J. Chem. Educ.*, 51, 36 (1974).

من خلال أفلاك p وتكون زوايا الروابط قريبة من 90° . وهكذا نجد ان الزاوية بين روابط الفوسفينات 93.3° . وفي حالة المجموعات البديلة ذات السالبة المتوسطة، يفترض انها تأخذ قياً متوسطة. قد اقترح دراجو (Drago) ^(٢٥) مثلاً على ذلك وهو $Cl-S-S-Cl$ ، حيث توجد زاوية الرابطة 104° .

Molecular Orbitals and Molecular Structure

الأفلاك الجزيئية والبناء الجزيئي

بما أن طرق نظرية رابطة التكافؤ تتعامل مع أفلاك متركزة سهلة التصور، فإن هناك اتجاهًا لادخال المناقشات الكيميائية الفراغية (مثل نموذج VSEPR) في نطاق نظرية رابطة التكافؤ. وقد حاول عدد من العاملين ^(٢٨،٢٧) مؤخراً تحسين الطرق البسيطة للاتحاد الخطي للأفلاك الذرية - الأفلاك الجزيئية (LCAO - MO) لتحسين قدرة التنبؤ بأشكال المركبات الهندسية، وللتوفيق بين بعض التناقضات الواضحة بين طريقة الأفلاك الجزيئية ونموذج VSEPR. ومع أن الشرح الكامل لآعمالهم خارج نطاق المناقشة الحالية، إلا أن من الممكن ملاحظة أن عدداً من الطرق تعطي نتائج مشجعة وتبين وجود علاقات هامة مع نموذج VSEPR. ومع أن الأخير أبسطها، إلا أن المثال القصير التالي سوف يبين الطريقة العامة ^(٢٨). لنأخذ جزي BeH_2 الذي تمت مناقشته سابقاً. لقد لاحظنا في المناقشة السابقة تركيزاً على أفلاك الترابط المملوء فقط، مع التعرض لذكر أنواع أخرى من الأفلاك. وبين الشكل (٥ - ١٨) ما يحدث لطاقة جميع أفلاك BeH_2 ، الأفلاك الرابطة وغير الرابطة والارابطة عندما يتم ثني الجزيء. لنأخذ أولاً فلك الترابط σ_g . يتكون هذا الفلك من دالات موجية ذرية ذات اشارة موجبة في جميع الأمكنة، ولذلك يزداد التداخل عند الثني لأن الدالات الموجية للهيدروجين سوف تتداخل الى حد أكبر بقليل (تذكر أن الدالة الموجية للهيدروجين لا يمكن أن تؤول الى الصفر رغم تمثيلنا لها على شكل دائرة محددة). وبذلك تنقص طاقة فلك σ_g (المشار اليه فيما بعد بـ a_1) قليلاً. وبالعكس، تزداد طاقة الفلك

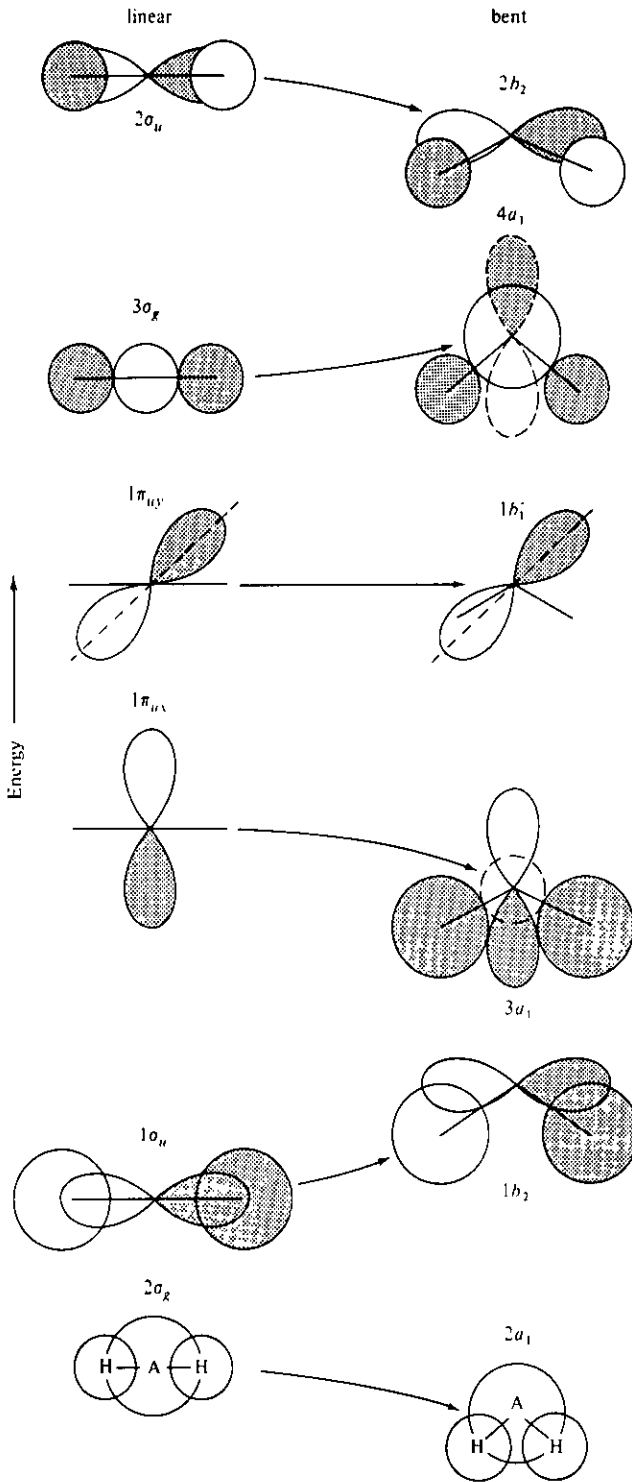
R. S. Bartell, *Inorg. Chem.*, **5**, 1635 (1966); *J. Chem. Educ.*, **45**, 754 (1968); H. B. Thompson, ^(٢٧) *Inorg. Chem.*, **7**, 604 (1968); R. M. Gavin, Jr., *J. Chem. Educ.*, **46**, 413 (1969); R. G. Pearson, *J. Am. Chem. Soc.*, **91**, 4947 (1969).

B. M. Gimarc, *J. Am. Chem. Soc.*, **92**, 266 (1970); **93**, 593 (1971); *Acc. Chem. Res.*, **7**, 384 (٢٨) (1974). See also B. M. Deb, *J. Am. Chem. Soc.*, **96**, 2030, 2044 (1974).

σ_u عند الثني. ويحدث هذا بسبب تغير إشارة الدالة الموجية (كما هو مبين بالتظليل). ويكون تداخل الدالات الموجية لذرات الهيدروجين الطرفية سالباً. وبالإضافة الى ذلك، يكون تداخل ذرات الهيدروجين مع فلك p الخطي اضعف في الجزيء الثني، وبذلك تزداد طاقة فلك σ_u (المشار اليه فيما بعد بـ b_2) بمعدل أكبر من نقصان طاقة فلك a_1 . ويكون التركيب الالكتروني للأفلاك الجزيئية في BeH_2 هو: $\sigma_g^2 \sigma_u^2$ أو $a_1^2 b_2^2$ ، وبما ان b_2 يفقد طاقة اكثر مما يربح a_1 ، يكون BeH_2 خطياً وليس منحنياً.

ويمكن استخدام مناقشات مشابهة للأفلاك غير الرابطة والافلاك اللارابطة (الشكل ٥ - ١٨)؛ انظر السؤال ٥ - ٦). وفي جزيء الماء، H_2O ، الذي يحتوي على ثمانية الكترونات في غلاف التكافؤ، يكون ترتيب الافلاك الجزيئية على النحو $\sigma_g^2 \sigma_u^2 \pi_{ux}^2 \pi_{uy}^2$. وبما ان الفلك π_{ux} الذي كان غير رابط في السابق قد زاد ثباته كثيراً (a_1) عند الثني، يكون جزيء الماء منحنياً بدلاً من خطياً.

ولا تعطي هذه المناقشة القصيرة لطريقة الأفلاك الجزيئية الكيمياء الفراغية حقها. فهي توضح صغر أهمية التنافرات الالكترونية (والتي تحذف عادة في التقريبات البسيطة) وزيادة أهمية التداخل. ومع أن معالجة طريقة نظرية رابطة التكافؤ وتنافر ازواج الكترونات غلاف التكافؤ ومعالجة طريقة الاتحاد الخطي للأفلاك الذرية - الافلاك الجزيئية للكيمياء الفراغية مختلفتان تماماً في المظهر، إلا أننا نجد أن جميع نظريات الترابط المتداولة (عند التعمق فيها) متفقة على أن الجزيء الاكثر ثباتاً هو الجزيء: (١) الذي يصل الحد الاعظم في التجاذب بين الالكترونات والنواة (٢) الذي يصل الحد الادنى في التنافر بين الالكترونات.



الشكل (٥ - ١٨) تصوير
للأفلاك الجزيئية، وقيم كمية
لطاقة جزيئات AH_2 الخطية
والمائلة. في هذا الشكل تمثل
المناطق المظلمة وغير المظلمة
الاختلاف في الاشارات (-
و +) للدالات الموجية. واما
تغيرات الشكل التي تزيد من
التداخل، فإنها تقلل من طاقة
الفلك الجزيئي.

[From B. M.
Gimarc, *J. Am. Chem.
Soc.*, 93, 593 (1971).
Reproduced with
permission.]

ويبدو أن الاهتمام بتعليل البناءات الجزيئية في ازدياد مطرد، ويعود السبب الرئيسي في ذلك الى الزيادة في كمية المعلومات البنائية المتوافرة لوضع نظم راسخة، كما يعود الى حد ما الى عدم قناعة الكيميائيين النظريين بالاسس النظرية للطرق الشائعة. وتراوح هذه الطرق ما بين القواعد والتعريفات المعيارية النقية^(٢٩) وتطبيق نظرية من الدرجة الثانية تشبه نظرية جين - تيلر (Jahn-Teller)^(٣٠) ونظرية القوى الالكتروستاتيكية^(٣١) والتوافق مع حسابات تنطلق من البدايات (*ab initio*)^(٣٢). وهذه الطرق كلها تقع خارج نطاق هذا الكتاب، ولكن من الجدير بالملاحظة انها جميعاً لا تضاهي في بساطتها نموذج VSEPR، كما أن بعضها يقصر عن معالجة بعض الاشكال الهندسية المهمة للكيمياء غير العضوية، مثل الهرم المثلثي المزدوج والهرم الرباعي.

التنافرات غير الرابطة والبناء

Nonbonded Repulsions and structure

كل من عالج موضوع الاعاقة المجسامية في الكيمياء العضوية لابد ان يحيره ان التركيز هنا منصب على التأثيرات الالكترونية، وكأنها العامل المحدد الوحيد تقريباً. ويمكن تعليل تفوق التأثيرات الالكترونية على التأثيرات المجسامية بالنقاط التالية: (١) أن أكبر «مجموعة ذرية غير عضوية»، ذرة اليود، ليست أكبر حجماً من مجموعة الميثيل (راجع الجدول ٦ - ١ لانصاف أقطار فان ديرفال)، فكيف اذا ذكرنا مجموعة ثا-بيوتيل (*t*-butyl) أو مجموعات فينيل ذات استبدال اورثو (*di-orthosubstituted phenyl*). (٢) ان المجال الواسع للتجهين وتنوع الذرات ذات السالبية المختلفة، والاهمية الكبيرة للجزيئات الصغيرة، كل هذه العوامل مجتمعة تقوي جانب العوامل الالكترونية. وكل ذلك يجعل من السهل علينا اغفال الافعال المتبادلة غير الرابطة في مناقشاتنا لتنافرات ازواج الالكترونات والتداخل،... الخ في البنود السابقة. وقد وجه بارتيل (Bartell)^(٣٣) الانتباه الى أهمية التنافرات

-
- J. F. Liebman, *J. Am. Chem. Soc.*, **96**, 3053 (1974); J. F. Liebman and J. S. Vincent, *ibid.*, **97**, (٢٩) 1373 (1975); J. F. Liebman, P. Politzer, and W. A. Saunders, *ibid.*, **98**, 5115 (1976).
L. S. Bartell, *J. Chem. Educ.*, **45**, 754 (1968); R. G. Pearson, *J. Am. Chem. Soc.*, **91**, 1252, 4947 (٣٠) (1969); *J. Chem. Phys.*, **52**, 2167 (1970); **53**, 2986 (1970); *Chem. Phys. Lett.*, **10**, 31 (1970).
H. Nakatsuji, *J. Am. Chem. Soc.*, **95**, 345, 354, 2084 (1973). (٣١)
G. W. Schnuelle and R. G. Parr, *J. Am. Chem. Soc.*, **94**, 8974 (1972); C. A. Naleway and M. E. (٣٢) Schwartz, *ibid.*, **95**, 8235 (1973).

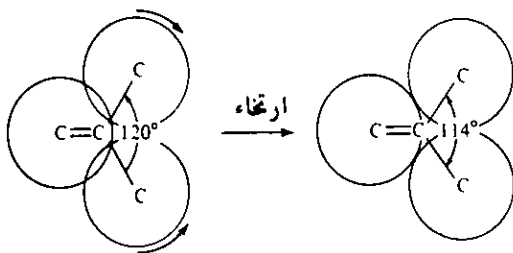
غير الرابطة^(٣٣) وإلى الحالات التي يتوقع أن تكون فيها هذه التنافرات مهمة.

وعموماً، نجد في هذه الحالات جزيئات تحتوي على ذرة مركزية صغيرة محاطة بذرات بديلة كبيرة. ولنأخذ مثلاً على ذلك جزيء الماء والزوايا بين الروابط فيه $\frac{1}{4}$ ١٠٤°. فإذا اعتبرنا نموذج VSEPR أو نموذج السالبة أو نموذج قاعدة بنت، نجد أن استبدال ذرات هاليد بذرات الهيدروجين يقلل زاوية الروابط. وفي الحقيقة، فإن زاوية الروابط في OF_2 أقل بقليل مما هي في الماء، ١٠٣,٢°. وفي الجانب الآخر، نجد أن زاوية الروابط في OCI_2 أكبر من $\frac{1}{4}$ ١٠٩° وتساوي ١١٠,٨°. وبالمثل، نلاحظ في أصناف الهالوفورم (haloforms) وهاليدات الميثيلين، H_2CX_2 و $HCCX_3$ ، أن استبدال الفلور يؤدي إلى نقصان زوايا الروابط (١٠٨,٦°، ١٠٨,٣°)، ولكن في مركبات الكلور المناظرة، تكون زوايا الروابط أكبر (١١١,٣° و ١١١,٨°).

ومن الأمثلة الهامة على هذا التأثير جزيء إيسوبيوتيلين (Isobutylene)، $CH_2=C(CH_3)_2$. ويفترض من الوهلة الأولى أن الزاوية بين المجموعات على أي إيثيلين هي ١٢٠°. ولكن إذا أخذنا بالاعتبار تنافر أزواج الإلكترونات غلاف التكافؤ، نتوقع من الرابطة المزدوجة أن تعمل على تقليل الزاوية CH_3-C-CH_3 ، ولكن ما قيمة هذا النقصان؟ وقد بين بارتيل أنه لو افترضنا أننا وضعنا بدلاً من مجموعتي الميثيل مجموعة الميثيلين كرات، ذات انصاف أقطار فان دير فال مساوية لذرة الكربون مضافاً إليها ذرات الهيدروجين، فإن من الطبيعي أن تسبب الرابطة المزدوجة القصيرة، $C=C$ ، تنافرات على زاوية ١٢٠°، وأن هذه التنافرات يمكن أن تقل إذا نقصت الزاوية CH_3-C-CH_3 . ولكن يجب أن تنقص هذه الزاوية فقط بالمقدار الذي يجعل جميع التنافرات متساوية؛ وهكذا يجب أن تقع ذرات الكربون الثلاثة تقريباً على زوايا مثلث متساوي الساقين، وهذا ما يحدث بالفعل^(٣٤) (أنظر الشكل ٥ - ١٩). ومن الممكن، أيضاً، إعطاء صيغة كمية لهذه المناقشات الكيفية والحصول على قيم لزوايا الروابط في بعض الهيدروكربونات الرئيسية (الشكل ٥ - ٢٠).

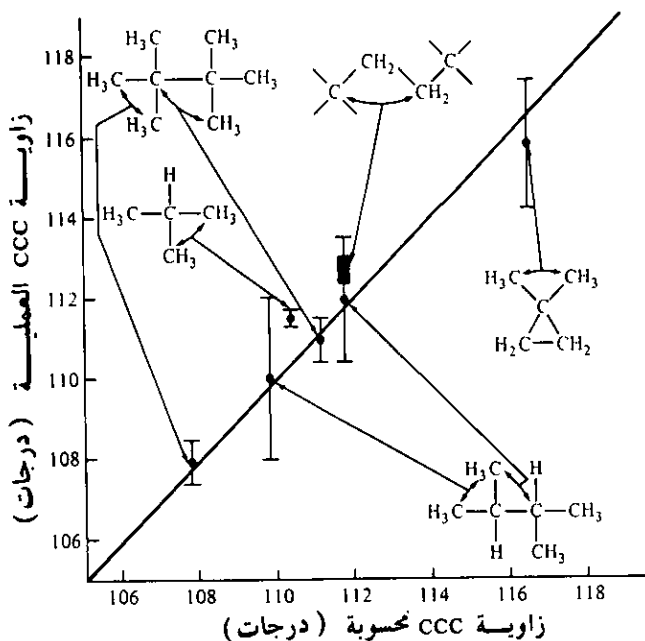
(٣٣) هذا مثال آخر للمبدأ القائل أنه إذا حدث تداخل، فإن الأفلاك اللرابطة تسبب عدم تثبيت أكبر من التثبيت الناتج عن الأفلاك الرابطة. وما التنافرات بين ذرات غير مرتبطة إلا اسم ثان لوصف التداخل القسري لفلكنين مملوءين بالإلكترونات، ولوصف فقد التثبيت الناتج لدى ارتفاع طاقة الأفلاك اللرابطة أسرع من انخفاض طاقة الأفلاك الرابطة.

L. S. Bartell and R. A. Bonham, *J. Chem. Phys.*, 32, 824 (1960). (٣٤)



الشكل (٥ - ١٩) تقليل التنافرات غير الرابطة في جزيء ايسوبوتيلين المثلي التام والتي تؤدي الى زوايا روابط ١١٤° المقاسة عملياً.

[From L. S. Bartell, *J. Chem. Educ.*, 45, 754 (1968). Used with permission.]



الشكل (٥ - ٢٠) مقارنة لزوايا الروابط C - C - C المحسوبة نظرياً والمقاسة عملياً. وهذه الحسابات مبنية على الأفعال المتبادلة غير الرابطة. ويمثل الخط المعم القيم الموجودة في الألكانات غير المتفرعة (n-Alkanes).

[From L. S. Bartell, *J. Chem. Educ.*, 45, 754 (1968). Used with permission.]

BOND LENGTHS

اطوال الروابط

لقد تمت مناقشة أطوال الروابط والروابط المضاعفة في الفصل (٤)، كما أننا سنناقش المقارنة بين الأنواع المختلفة من أنصاف الاقطار الذرية في الفصل القادم، لكننا سنقدم هنا مناقشة قصيرة للعوامل التي تؤثر على المسافة بين ذرتين مرتبطتين. لاستكمال المناقشة السابقة حول العوامل المحسامة.

من أهم العوامل الواضحة التي تؤثر على المسافة بين ذرتين تعدد الروابط. وهكذا نجد أن الروابط المفردة أطول من الروابط المزدوجة وهذه بدورها أطول من الروابط الثلاثية: $C-C = 154$ بيكومتر، $C=C = 134$ بيكومتر، $C \equiv C = 120$ بيكومتر، $N-N = 145$ بيكومتر، $N=N = 125$ بيكومتر، $N \equiv N = 110$ بيكومتر، $O-O = 148$ بيكومتر، $O=O = 121$ بيكومتر، ... الخ. وقد اشتق باولنغ^(٣٥) العلاقات التالية بين طول الرابطة (D) بالبيكومتر ورتبة الربط (n):

$$D_n = D_1 - 71 \log n \quad (٧ - ٥)$$

وتصلح هذه العلاقة في حالة رتبة الربط الصحيحة والكسرية (في الجزئيات ذات البناءات الطينية... الخ). وهكذا تستطيع إعطاء رتب مختلفة للروابط اعتماداً على أطوالها.

وفي ضوء العوامل المتعددة، التي سوف نناقشها فيما بعد، والتي تؤثر على أطوال الروابط، فليس من الحكمة محاولة تحويل العلاقة بين رتبة الرابطة وطولها إلى علاقة كمية دقيقة. ولكن رغم ذلك، تُظهر الروابط المكونة بين عناصر أخرى غير الكربون، اتجاهات مماثلة (الشكل ٥-٢١) وعليه يكون المبدأ العام صحيحاً بالتأكيد.

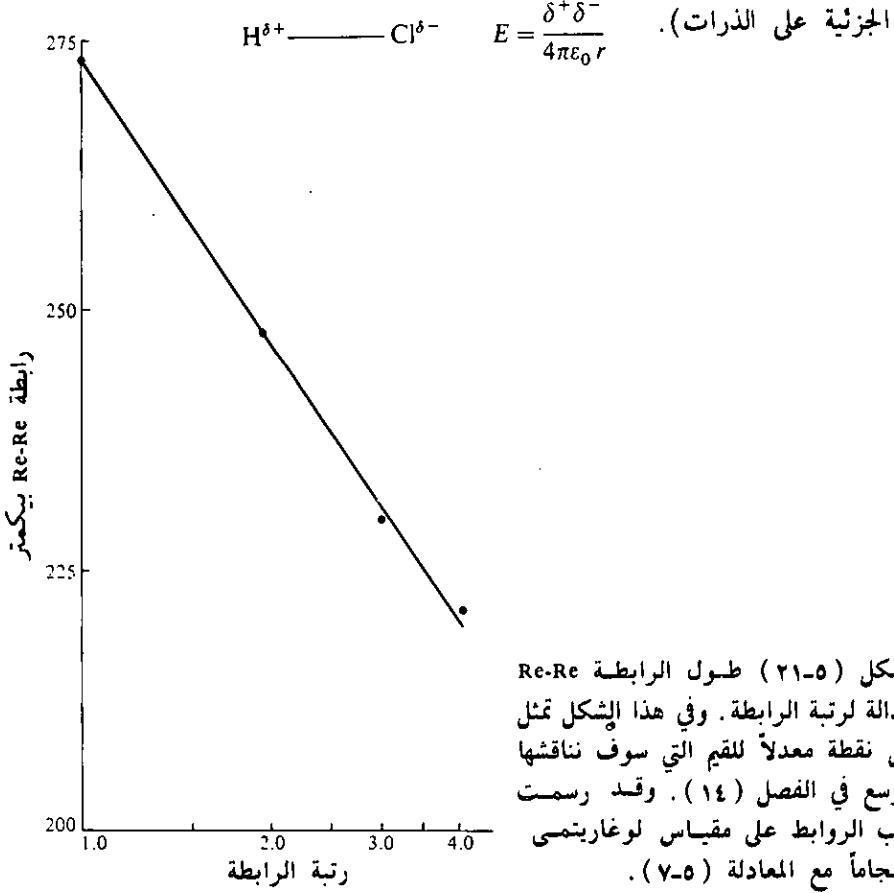
وقد لاحظنا في الفصل (٤) أن قوة الرابطة تعتمد إلى حد ما على تهجينات الذرات المكونة للرابطة. وهكذا يجب أن نتوقع تغير طول الرابطة مع التهجين. وقد بين بنت^(٣٦) أن هذا الاختلاف منتظم فعلاً: يتناسب طول الرابطة $C-C$ طردياً مع صفة P (الشكل ٥-٢٢)، وبعبارة أخرى، فإن زيادة صفة P تزيد من التداخل ومن قوة الرابطة وبالتالي تؤدي إلى قصر الروابط.

وبصورة دائمة تقريباً تكون الروابط بين الذرات المختلفة أقوى مما نتوقعه بالمقارنة مع الروابط بين الذرات المتشابهة (انظر مناقشة طاقة الطنين الأيونية، الفصل (٤)). ولذلك نجد أن الذرات في الجزيء AB مرتبطة بقوة أكبر ومنضغطة نوعاً ما بالمقارنة بالروابط التي لا يتوافر لها عامل الثبات هذا. وسنؤجل إعطاء قيم لهذه الانضغاطية إلى أن نقوم

(٣٥) L. Pauling, "The Nature of the Chemical Bond," 3rd ed., Cornell University Press, (٣٥) Ithaca, N.Y., 1960, p. 239.

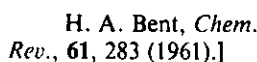
(٣٦) H. A. Bent, *Chem. Rev.*, 61, 275 (1961).

بمناقشة أنصاف الأقطار التساهمية في الفصل (٦). ولكن من المفيد تحليل مصدر هذا الثبات بدقة أكبر بقليل بدلاً من تسميته بطاقة الطنين الأيونية». وكتقريب أولي يمكن اعتباره ناتجاً عن طاقة الترابط الزائدة (الأيونية أو طاقة مادلنج الناتجة عن الشحنات



وفي حالة ذرة متعددة التكافؤ، فإن الشحنة الجزئية تزداد في كل مرة تضاف فيها مجموعة ذات سالبة عالية. وهكذا فإن الشحنة الجزئية على ذرة الكربون في جزيء رباعي فلوريد الكربون أكبر بكثير منها في حالة جزيء فلوريد الميثيل، وهكذا فإن جميع روابط C-F تصغر بقيم طردية أكبر.

	C-F (pm)
CH ₃ F	139.1
CH ₂ F ₂	135.8
CHF ₃	133.2
CF ₄	132.3



التعيين العملي للبناء الجزئي

حيود اشعة اكس

۲۲۲

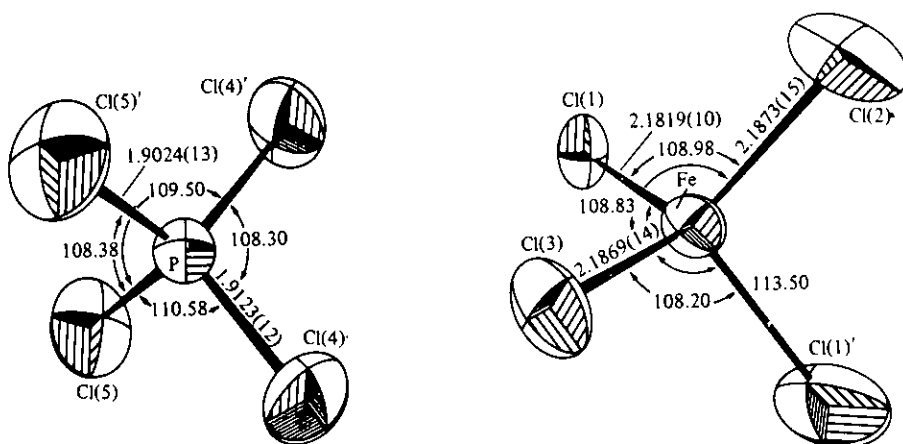
كان استخدام حيود أشعة اكس في الماضي عملية صعبة وطويلة، بحيث كان تعيين البناءات الجزيئية يتم فقط في الحالات التي كان يعتقد بأنها تستحق الجهد المبذول. ولكن تقدم الطرق التكنولوجية الحديثة في جمع البيانات وعمل الحسابات جعل حل معظم البناءات سهلاً نسبياً.

ولحل البناءات الجزيئية باستخدام حيود أشعة اكس، نحتاج عادة إلى بلورة مفردة. ومع أن البيانات المأخوذة للمادة غير البلورية (مسحوق)، يمكن أن تزودنا بمعلومات تشبه «البصمات»، ويمكن، في حالات سهلة أن تزودنا ببيانات كثيرة، إلا أن من الضروري أن يكون باستطاعتنا الحصول على بلورات من أجل العمليات التحليلية المكثفة. وبما أن الالكترونات تسبب حيود أشعة اكس، فإن ما نعينه بهذه الطريقة هي مراكز الغيوم الالكترونية وخصوصاً الكترونات القلب. وتترتب على ذلك نقطتان هامتان. الأولى، إذا كان هناك اختلاف كبير في العدد الذري بين الذرات الثقيلة والخفيفة في الجزيء، يكون من غير المحتمل تحديد مكان الذرة الخفيفة (وخاصة إذا كانت ذرة هيدروجين)، أو تحديد مكانها بنفس دقة تحديد مكان الذرة الأثقل. وثانياً، هناك ميل صغير، ولكنه منتظم، لذرة الهيدروجين لتظهر إزاحة مقدارها ١٠-٢٠ بيكومتر نحو الذرة التي ترتبط معها^(٢٨). ويعود السبب في ذلك إلى أن ذرة الهيدروجين فريدة في عدم احتوائها على غلاف داخلي من الالكترونات حول النواة (وهو ما نبحث عنه) وإن الكترونات الترابط متمركزة باتجاه الذرة الأخرى.

وبما أن مكان ذرة ما في الجزيء، والمحدد باستخدام أشعة اكس، هو المعدل الزمني لجميع المواقع التي تحتلها الذرة خلال فترة تعيين البناء، فإن البناء الناتج غالباً ما يمثل على شكل اهليلجيات حرارية (*thermal ellipsoids*)، وهي عبارة عن مؤشرات للمكان الأكثر احتمالاً لوجود الذرات (انظر الشكل ٥-٢٣). وأحياناً، يمكن الحصول على معلومات عن الترابط في الجزيء من حجم الاهليلج (*ellepsoid*) واتجاهه. ومن الواضح أنه إذا كان هذا كروياً (*prolate*)، شكل كرة القدم) فإن حركة الذرة تكون بشكل رئيسي إلى الأمام والخلف، ولكن إذا كان بيضوياً (*oblate*)، مسطح عند القطبين) فتكون الحركة بشكل رئيسي تذبذباً حول محور الرابطة.

P. Coppens in "Electronic Structure of Polymers and Molecular Crystals," J.-M. André and (٢٨) J. Ladik, Eds., Plenum, New York and London, 1974, p. 232; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 16, 32 (1977).

وقد اجريت تحسينات هائلة على الأجهزة بما في ذلك نظم الحاسبات والأساليب التقنية بشكل عام، مما أدى إلى تقليل الجهد اللازم للوصول إلى البناء، وإلى العلو بدقته. ولكن بقيت هنا مجموعة من التحديات التي تتطلب حكمة أكبر لتفسير البيانات مع أنها قد تبدو واضحة بسبب دقتها الظاهرية. فمثلاً، لنأخذ الجزيء $\text{PCl}_4 + \text{FeCl}_4^-$ ، المين في الشكل (٢٣-٥)، ان بساطة تماثل الأيونات وعدم وجود ذرات خفيفة مثل الهيدروجين المتميز بضعف قدرته على التشتيت، يؤدي إلى عامل R - (R -Factor) $^{(٢٩)}$ ممتاز، يساوي ٠,٠٢٧. ولكن رغم ذلك، فإن الافتراضات المشمولة المتعلقة بالحركة الحرارية للذرات تجعل الشك في أطوال الروابط أكبر من ٠,٠١ انجستروم (١ بيكمترا)، وهو الانحراف المعياري المين في الشكل.



الشكل (٢٣-٥) البناء الجزيئي للأيونات PCl_4^- و FeCl_4^- مبنياً الاهليلجيات الحرارية للحركة. ويلاحظ في الشكل ان اهليلجيات ذرات الكلور تميل لأن تكون أكبر من تلك الخاصة بذرات الفسفور والحديد. لاحظ ايضاً أن جميع القياسات بالانجستروم (= ١٠٠ بيكمترا). [From T. J. Kistenmacher and G. D. Stucky, *Inorg. Chem.*, 7, 2150 (1968). Reproduced with permission.]

ويشبه حيود النيوترون، من ناحية مبدئية، حيود أشعة اكس، ولكن يختلف عنه في صفتين هامتين. فبما أن النيوترونات تحيد عن الأنوية، فإن هذه الطريقة تحدد اماكن الأنوية مباشرة. اضافة إلى ذلك، فإن ذرات الهيدوجين هنا تتمتع بمقدرة تشتيت جيدة،

(٢٩) في عملية التحسين المساهم والمربعات الادني، (Least Square refinement)، يجري العمل على تقليل مجموع مربعات المتبقيات بين القيم المقاسة والمحسوبة. ان عامل R - البلوري هو عبارة عن مجموع اعتيادي للمتبقيات، وفي العادة تعتبر قيمة R مقبولة اذا كانت $R \geq ٠,٠٥$.

ويمكن تحديد امكانها بسهولة ودقة. واما السيئة الرئيسية لحيود النيوترونات فهي حاجتنا لمصدر للنيوترونات مما يجعل الطريقة مكلفة وصعبة المنال

الطرق المبنية على التماثل الجزيئي Methods based on molecular symmetry

من المعروف أن الجزيء الذي يحتوي على مركز تماثل (أو ترتيب آخر عالي التماثل) لا يمكن أن يكون له عزم قطبي، مهما كانت قطبية الروابط، ولذلك نجد أن العزوم القطبية مفيدة في التمييز بين البناءات. ولقد تم تفسير كثير من الخواص الكيميائية لمركبات المربع المستوى التناسقية من النوع MA_2B_2 اعتماداً على وجود العزوم القطبية في متشكلات المجاورة ($cis-$) وانعدامها في المتشكلات المتضادة ($trans$) (انظر ص ٦٥٤) (٤٠).

وهناك قواعد اختيار (Selection Rules) لمطابقة الأشعة تحت الحمراء ومطابقة رامان تعتمد على تماثل الجزيء. وكما رأينا سابقاً، فإن أية ذبذبة تحدث تغيراً في عزم القطب تكون نشطة في الأشعة تحت الحمراء. وحتى تكون الذبذبة نشطة في أطياف رامان، يجب أن يكون هناك تغير في استقطابية الجزيء عند حصول الانتقال. وهكذا، يصبح بالامكان تحديد الذبذبات النشطة في الأشعة تحت الحمراء أو رامان، أو كليهما من معرفتنا لتماثل الجزيء (٤١). وعموماً، فإن هذين الأسلوبين التقنيين الطيفيين يكملان بعضهما بعضاً، وخصوصاً إذا كان الجزيء يحتوي على مركز تماثل، فالذبذبة النشطة في الأشعة تحت الحمراء لا تكون أيضاً نشطة في مطيافية رامان.

الطرق التي تستخدم تكافؤ وعدم تكافؤ الذرات Methods Using Equivalence and Nonequivalence of Atoms

هناك عددٌ من الطرق تعطي إزاحات طيفية، يطلق عليها عادة اسم الانزياح الكيميائي، وهو يعتمد على المحيط الإلكتروني للذرات المدروسة. فمثلاً، رأينا في

(٤٠) لمزيد من الأمثلة حول استعمال العزوم القطبية في التحليل البنائي انظر:

G. J. Moody and

J. D. R. Thomas, "Dipole Moments in Inorganic Chemistry," Edward Arnold, London, 1971.

(٤١) للطرق المختلفة انظر:

M. Orchin and H. H. Jaffé, "Symmetry, Orbitals, and Spectra," Wiley, New

York, 1971; W. L. Jolly, "The Synthesis and Characterization of Inorganic Compounds," Prentice-Hall, Englewood Cliffs, N.J., 1970; R. S. Drago, "Physical Methods in Inorganic Chemistry," Van Nostrand-Reinhold, New York, 1965.

الفصل السابق أن أطياف ESCA تشير إلى وجود أربعة أنواع مختلفة من ذرات الكربون في ثلاثي فلورو أسيتات ايثيل (الشكل ٤-٥١) وثلاث ذرات نيتروجين مختلفة في معقد الكوبالت (الشكل ٤-٥٢)). وبالطريقة نفسها، يميز الطنين المغناطيسي النووي (NMR) نوعين من البروتونات في ثلاثي فلورو أسيتات ايثيل، النوع الأول يمثل بروتونات مجموعة الميثيل الثلاثة وأما النوع الثاني فيمثل بروتوني مجموعة الميثيلين اللذين يظهران على مجال أقل من النوع الأول. ويمكن الحصول على معلومات بنائية إضافية من الطنين المغناطيسي النووي من حقيقة أن الخط الذي يمثل بروتونات الميثيل ينفصل إلى ثلاثة خطوط وأن خط الميثيلين ينفصل إلى أربعة خطوط^(٤٢). ويمكن باستخدام الطنين المغناطيسي النووي دراسة أنوية أخرى مثل ^{11}B و ^{14}N و ^{19}F و ^{29}Si و ^{31}P . فمثلاً، يشير طيف الطنين المغناطيسي النووي (^{19}F) لذرات الفلور في الجزيء PF_3 إلى أن جميع ذرات الفلور متكافئة مغناطيسياً. ويعني ذلك أن (١) جميع روابط (P-F) متماثلة، أو (٢) أن ذرات الفلور تتبادل أماكنها بمعدل أسرع من أن تستطيع طريقة الطنين المغناطيسي النووي متابعتها. وكما رأينا سابقاً (ص ٢٩٠) فإن من المستحيل تركيب بناء ذي خمس نقاط فراغية متكافئة، ولذلك نضطر لقبول البديل الثاني، تبادل ذرات الفلور لأماكنها. وسوف نناقش عملية التبادل فيما بعد في هذا الفصل.

ويمكن استخدام اطياف موسباور وذبذبات الأشعة تحت الحمراء للمجموعات المختلفة والأساليب التقنية الأخرى لتحديد البناء الجزيئي. وسوف نقدم عدداً من الأمثلة لاستخدامات الطرق المختلفة في الأماكن المناسبة في الكتاب^(٤٣). ولكن يمكننا في الوقت الحاضر شرح الطريقة العامة، باستخدام تفسير موسباور لبناء الجزيء $\text{I}_2\text{Cl}_4\text{Br}_2$. فقياساً على الجزيء I_2Cl_6 (الشكل ٥-٢٤) (٤٤)، نتوقع بناءً جسرياً بجسور من ذرات الكلور أو البروم (الشكل ٥-٢٤ ب، ج). ولكن النتائج العملية^(٤٥)

(٤٢) هذا مشابه لجزء من طيف $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ أو طيف $\text{C}_2\text{H}_5\text{X}$ ، المستخدم على نطاق عالمي تقريباً لتقديم هذا

الموضوع في الكيمياء العضوية، وبما أنه مغطى تماماً في معظم مساقات الكيمياء العضوية، فإننا سوف لا

نخصص له مكاناً هنا. انظر مثلاً: R. T. Morrison and R. N. Boyd,

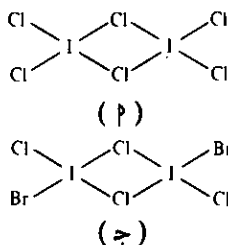
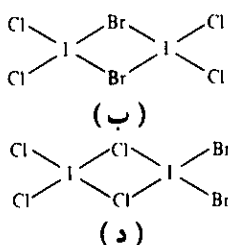
"Organic Chemistry," 3rd ed., Allyn & Bacon, Boston (1973), pp. 416-430.

(٤٣) جميع هذه الطرق التقنية في الكتاب تحت عنوان الطرق الفيزيائية.

(٤٤) هناك مناقشة للمركبات بين المألوجينات في الفصل (١٥)

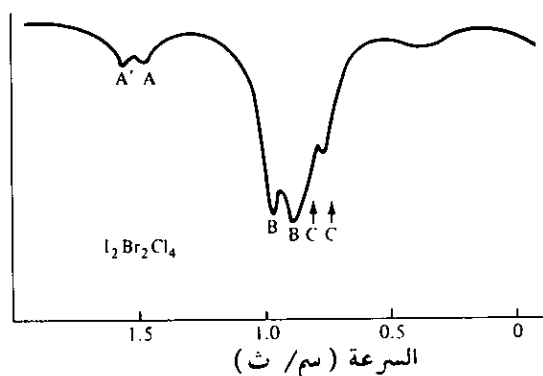
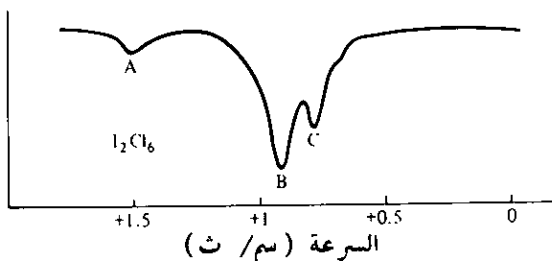
M. Pasternak and T. Sonnino, *J. Chem. Phys.*, **48**, 1997 (1968). (٤٥)

تبين أن ذرتي اليود موجودتين في محيطين مختلفين، ولذلك نستبعد الترتيبين المتماثلين في الشكل (٥-٢٤، ج) ونقترح البناء المبين في الشكل (٥-٢٤، د).



ملخص لطرق تعيين البناء (Summary on Structural Methods)

لقد كانت المناقشة السابقة مجملًا قصيرًا لبعض الطرق المتوافرة للكيميائي غير العضوي لتحديد البناء. وسوف نتعرض لمزيد من الأمثلة في الكتاب لشرح هذه الطرق، كما أن بيتي (Beattie)^(١٦) قدم ملخصاً مفيداً لبعض طرق تحديد البناء مع بيان بعض المميزات التي نوقشت فيما سبق ومظاهر أخرى لاستخدامها (الجدول ٤-٥).



الشكل (٥-٢٥) أطيف
موساور جزئية للمركبات
 I_2Cl_6 و $I_2Br_2Cl_4$ (فوق)
(اسفل). ويلاحظ في
الشكل انفصال الخط A
الموجود في طيف I_2Cl_6 إلى
A أو A_1 في طيف
 $I_2Br_2Cl_4$. ويفترض أن
الخط C_1 مختبئ تحت الخط B

[From M. Pasternak and T. Sonino, *J. Chem. Phys.*, 48, 1997 (1968). Reproduced with permission.]

I. R. Beattie, *Chem. Soc. Rev.*, 4, 107 (1975). The interested reader should also refer to (٤٦)

"Physical Methods in Chemistry," by R. S. Drago, Saunders, Philadelphia, 1977.

الجدول (٤-٥) مقارنة بين الطرق التقنية الفيزيائية المستخدمة في الدراسات الباثية .

الطريقة التقنية	طبيعة التأثير	المعلومات	فترة التداخل	الحساسيه	ملاحظات
حيود أشعة إكس	تشتمل تقوم به الاكترونات بشكل رئيسي، ويتبع ذلك تداخل	خارطة للكثافة في الاكترونية في البلورة	١٠-١٠٠ ثانية، ولكنها متوسط لجميع الحركات الانبذبية.	بلورة، حوالي 10^{-10} م	في وجود ذرات ثقيلة من الصعب تحديد اماكن الذرات الخفيفة او التميز بين الذرات التي تشابه في عامل التشتت
حيود النيوترونات	$\lambda = 0.1 - 1$ (نانومتر) تشتمل تقوم به الانوية بشكل رئيسي، ويتبع ذلك تداخل	المسافات المتجهة بين الانوية	١٠-١٠٠ ثانية، ولكنها متوسط لجميع الحركات الانبذبية	بلورة، حوالي 10^{-10} م	تستعمل هذه الطريقة غالباً لتحديد اماكن ذرات الهيدروجين وقد تعطي معلومات اضافية نتيجة لتأثير غزل النيوترون ($\frac{1}{2}$) مما يؤدي الى تشتت مغناطيسي.
حيود الاكترونات	حيود ذرة أو جزيء (نسبه الانوية بشكل رئيسي وكذلك الاكترونات ايضا) $\lambda = 0.01 - 0.1$ (نانومتر)	قيم لمسافات غير متجهة، نتيجة للتوجهات المشعاعية	١٠-١٠٠ ثانية، ولكنها متوسط لجميع الحركات الانبذبية	١٠٠ باسكال (١م زئبق)	تسبب الحركات الحرارية شكا في المسافات. ويفضل وجود نوع واحد من المواد، ولكن الذرات الثقيلة سهلة التحديد.
الميكرويف	امتصاص للاشعاع نتيجة لتغير القطبية خلال الدوران $\lambda = 0.01 - 10$ م، الانبذبية ١٠-٣٠٠ جاونس هيرتز	مدل قيمة الحدود $\lambda = 1$ دالة، جهدية.	١٠-١٠٠ ثانية	١٠ باسكال (١٠ م زئبق)	لا ينطبق مدل قيمة $\lambda = 1$ مع حق للمركبة التوافقية ومعرفه عزم القطب ضرورية. ويمكن كشف مكون واحد فقط ويكون التحليل صعباً للحركات الكبيرة ذات الباتل المنخفض.

مفيدة للتعرف على بعض المعلومات البنائية من عدد المعصيات وأماكنها أو من تأثيرات النظائر وتشمل هذه الطريقة جميع حالات المادة.	١٠٠ باسكال (١ سم زئبق)	ثانية	تحليل كيمي للجزيئات الكبيرة	امتصاص الاشعاع نتيجة لتغير في اللقطية خلال الذبذبات $\lambda = 10^{-10} - 10^{-12}$ سم	الاشعة تحت الحمراء
مفيدة للتعرف والحصول على بعض المعلومات البنائية من عدد الاثرطة وأماكنها ونسبة زوال الاستقطاب ومن المحتمل أيضا من تأثيرات النظائر.	١٠ باسكال (١٠٠ سم زئبق) يعتمد على θ	ثانية	كيفية في حالة الجزيئات الكبيرة	تشتت الاشعاع مع تغير الذبذبة نتيجة لتغير الاستقطاب خلال الذبذبة $\lambda =$ الضوء المرئي عادة)	رامان الذبذبية
وتشمل هذه الطريقة جميع حالات المادة.	١ باسكال (١٠٠ سم زئبق)	ثانية	كيفية في حالة الجزيئات الكبيرة	امتصاص الاشعاع نتيجة تغير اللقطية $\lambda = 10^{-10} - 10^{-12}$ سم	الاكترونية
مفيدة للتعرف والحصول على بعض المعلومات البنائية من عدد الاثرطة وأماكنها، وتشمل جميع حالات المادة.	٢٠ باسكال (١٠ سم زئبق) (H^1)	ثانية	عدد الانوية المتكافئة مغناطيسياً	تأثير ناورمر الافعال المتبادلة بين الاشعاع والانتقال النووي في مجال مغناطيسي $\lambda = 10^{-10} - 10^{-12}$ سم ٣ كيلو هيرتز وحتى ٣٠٠ ميجا هيرتز	الطنين المغناطيسي النووي
وتشمل جميع حالات المادة.	١٠٠ باسكال (١٠٠ سم زئبق)	ثانية	عدد الكتل، إضافة إلى نمط التشتت	الكشف عن الاجزاء عن طريق نسبة الكتلة المشعة/ الكتلة	مطيافية الكتلة

SOME SIMPLE REACTIONS OF COVALENTLY BONDED MOLECULES

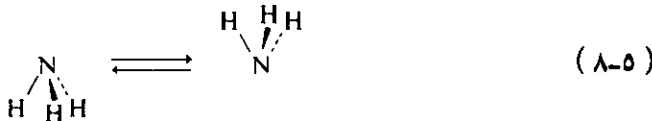
بعض التفاعلات البسيطة للجزيئات ذات الترابط التساهمي

أحد الفروق الرئيسية بين الكيمياء العضوية وغير العضوية يكمن في التركيز النسبي على البناء والفاعلية. فالكيمياء العضوية البنائية بسيطة نسبياً، لأنها قائمة على الكربون الخطي والمثلثي ورباعي السطوح. ولذلك تحولت الدراسات في الكيمياء العضوية إلى الميكانيكيات المختلفة للتفاعلات كأحد الجوانب الأكثر إثارة في هذا الموضوع. خلافاً لذلك، تحتوي الكيمياء غير العضوية على أنواع كثيرة ومتعددة من البناءات المختلفة. وحتى في حالة عنصر معين، توجد هناك عوامل متعددة يجب أخذها بعين الاعتبار. ولكن الكيمياء غير العضوية ما زالت (وإلى حد بعيد) تهتم بالبناءات «السكونية» للتفاعلات والنواتج أكثر من اهتمامها بالطريقة التي تتحول فيها التفاعلات إلى نواتج. والسبب في ذلك ندرة البيانات غير الغامضة لميكانيكيات التفاعلات. وقد بدأ هذا الوضع يتغير مؤخراً حيث بدأ الإهتمام يتركز حول كيفية تغير الجزيئات غير العضوية وتفاعلها. وقد تمت معظم الأبحاث من هذا النوع على الكيمياء التناسقية، وسوف نناقش جزءاً كبيراً منها في الفصل (١١)، أما هنا فسنناقش بعض التفاعلات البسيطة للجزيئات ذات الترابط التساهمي.

Atomic Inversion

الانقلاب الذري

إن أبسط تفاعل يقوم به جزيء الأمونيا هو الانعكاس البسيط لذرات الهيدروجين حول ذرة النيتروجين والذي يشبه انعكاس المظلة في ريح قوية:

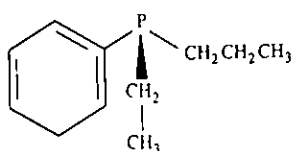


وقد يجادل البعض أن المعادلة (٨-٥) لا تمثل تفاعلاً لأن «الناتج» مماثل «للمتفاعل» ولم تتكون أو تنكسر روابط في هذه العملية^(٤٧). فإذا تجاوزنا حرفة هذا

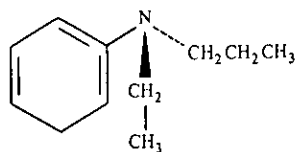
(٤٧) من الواضح أنه يمكن للحصول على نفس النتيجة بلفصل ذرة هيدروجين عن ذرة النيتروجين وعودتها للإرتباط مرة ثانية حيث يتكون الترتيب المضاد. ولناقشة الميكانيكيات المختلفة المتنافسة والتي يجب تمييزها عند دراسة المعادلة (٨ - ٥)، ولدراسة طاقات الحواجز وطرق الحصول عليها، انظر المرجع (٤٨).

J. B. Lambert, in N. L. Allinger and E. L. Eliel, Eds., *Topics Stereochem.*, 6, 19 (1971), Wiley (٤٨) (Interscience), New York.

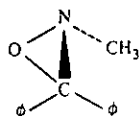
الانتقاد، فإن العملية المبينة في المعادلة (٨-٥) ذات أهمية كيميائية وتستحق البحث الكيميائي. فمثلاً، لنأخذ الامينات والفوسفينات المرتبطة بثلاث مجموعات كالمية في الشكل (٢٦-٥). فبما أن هذه الجزيئات لا تتطابق مع صورتها في مرآة، فإنها يمكن أن تكون نشطة ضوئياً، كما أن فصل الانداد (enantiomers) ممكن، على الأقل، من ناحية نظرية. ويمكن أن تحدث الرسمزة في المركبات النشطة ضوئياً بالميكانيكية المبينة في المعادلة (٨-٥). ومن المهم ملاحظة أن حاجز الطاقة للانقلاب يعتمد بشكل رئيسي على طبيعة الذرة المركزية وعلى المجموعات المرتبطة معها. فعلى سبيل المثال نجد، أن حاجز الطاقة لانقلاب ميثيل بروبيل فينيل فوسفين (الشكل ٢٦-٥ ب) حوالي ١٢٠ ك ج/م. وهذه القيمة كافية للسماح بفصل المتشكلات الضوئية، ودراسة رسمزتها بالطرق التقنية. وخلافاً لذلك، فإن حاجز الطاقة في معظم الأمينات قليل (حوالي ٤٠ ك ج/م في ميثيل بروبيل فينيل أمين، وحوالي ٢٥ ك ج/م في الامونيا). ونظراً لصغر هذه القيم من الطاقة، لا يمكن فصل المتشكلات الضوئية، لأن عملية فقدان النشاط الضوئي تحدث بسرعة أكبر من عملية الفصل. وبما أن العمليات الكيميائية العادية للفصل لا تستطيع فصل مخلوط المتشكلات الضوئية، فإنه يجب على الكيميائي التحول للطرق الطيفية لدراسة سرعة انقلاب الأنداد، وتشبه الطرق التقنية المتبعة هنا، الطرق المستخدمة في دراسة الجزيئات الفلزية العضوية المتقلبة (Fluxional Organometallic molecules) (الفصل ١٣)، ويمكننا في الوقت الحاضر ملاحظة أنه في حالة حواجز الانقلاب التي تتراوح طاقتها ما بين ٢٠ و ١٠٠ ك ج/م، فإن الطنين النووي المغناطيسي هو الأداة المفضلة.



(ب)



(پ)



(ج)

الشكل (٦-٥) بعض الامينات والفوسفينات الكيرالية (Chiral).

وحيث ان الحالة الانتقالية في عملية الانقلاب الذري في المعادلة (٨-٥) تشمل ذرة مركزية مستوية ذات تهجين sp^2 ، فسوف تتأثر طاقة حاجز الانقلاب بالسهولة التي يمكن ان ينقلب فيها الجزيء من حالته الارضية الهرمية. وهكذا، نتوقع من الحلقات ذات الاجهاد العالي، كالمبينة في الشكل (٥-٢٦ جـ) ان تمنع الانقلاب، وهذا ما نلاحظه فعلاً^(١٤٥ ك جـ / م). اضافة إلى ذلك، فإن جميع المؤثرات التي ذكرت سابقاً تؤثر على زوايا الروابط في الامينات والفوسفينات ويكون لها تأثير موازٍ على ظاهرة الانقلاب. فمثلاً، يتطلب صغر زوايا الروابط في الفوسفينات كمية من الطاقة اكبر منها في حالة الامينات وذلك لزيادة الزوايا لتصل إلى الحالة الانتقالية المستوية. هذا وإن وجود مجموعات ساحبة للإلكترونات يؤدي إلى زيادة قيمة طاقة الحاجز، في حين ان باستطاعة المجموعات المعطية للإلكترونات أن تقلل من قيمة طاقة الحاجز. وكما هو الحال في الكيمياء الجسمة للجزيئات الهرمية، فإنه من الممكن تحليل النتائج بتفسيرات متعددة^(١٤٩).

Berry Pseudorotation

دوران بيري الكاذب

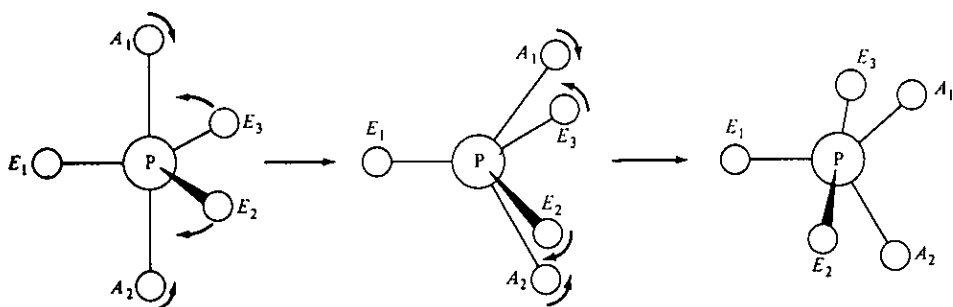
لقد رأينا سابقاً أن ذرات الفلور في PF_5 لا يمكن تمييزها عن بعضها بعضاً باستخدام الطنين المغناطيسي النووي لـ ^{19}F (ص ٣٢٦-٧). ويعني ذلك، أن ذرات الفلور تتبادل المراكز مع بعضها بعضاً بسرعة أكبر من أن يستطيع جهاز الطنين المغناطيسي النووي التمييز بينهما. وميكانيكية عملية التبادل هذه تشبه إلى حد كبير تفاعل الانقلاب الذي رأيناه في حالة الامينات والفوسفينات. ويعتقد بأن ميكانيكية هذا التبادل تشمل انتقال الحالة الارضية وهي الهرم المثلثي المزدوج (TBP) إلى الحالة الانتقالية، الهرم الرباعي (SP) ومن ثم العودة ثانية إلى بناء هرم مثلثي مزدوج جديد (الشكل ٥-٢٧). وتؤدي هذه العملية إلى بعثرة كاملة لذرات الفلور في المراكز الاستوائية والمحورية في خاسي فلوريد الفسفور. وإذا حدثت هذه العملية بسرعة أكبر من المدى الزمني لتجربة الطنين المغناطيسي النووي (وهذا ما يحدث فعلاً) تظهر جميع ذرات الفلور وكأنها متشابهة. وبما أن هذه العملية اقترحت لأول مرة من قبل بيري^(٥٠)، وبما أن العلاقة بين البناء الهرمي المثلثي المزدوج الأول والثاني هي علاقة

R. D. Baechler, J. D. Andose, J. Stackhouse, and K. Mislow, *J. Am. Chem. Soc.*, **94**, 8060 (١٩٧٢); C. C. Levin, *ibid.*, **97**, 5649 (1975); W. Cherry and N. Epiotis, *ibid.*, **98**, 1135 (1976); J. F. Liebman, P. Politzer, and W. A. Sanders, *ibid.*, **98**, 5115 (1976); W. Cherry, N. Epiotis, and W. T. Borden, *Acc. Chem. Res.*, **10**, 167 (1977).

R. S. Berry, *J. Chem. Phys.*, **32**, 933 (1960); *Rev. Mod. Phys.*, **32**, 447 (1960). (٥٠)

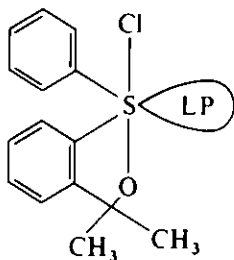
دورانية بسيطة (إذا كانت جميع المجموعات البديلة متشابهة، كما هو الحال في PF_3) فقد سميت العملية «بدوران بيرى الكاذب». ومن الملاحظ أن العملية تحدث بسهولة كبيرة بسبب التشابه في الطاقة بين الهرم المثلثي المزدوج والهرم الرباعي (ص ٢٩١). وفي الحقيقة، فإن سلسلة البناءات الخماسية التناسقية التي جمعت من قبل ميتوريتس وكوجينبيرجر، والتي هي حالات متوسطة بين الشكلين الهندسيين، الهرم المثلثي المزدوج والهرم الرباعي، تزودنا بتفصيلان حول مسار التفاعل (Reaction Coordinate) بين البنائين الحدوديين في دوران بيرى الكاذب.

ويزودنا استبدال مجموعات الألكيل على ذرة الفسفور بمؤثرات هامة. وإذا استبدلت مجموعة ميثيل بذرة فلور واحدة، فإنها تحتل أحد المواقع الاستوائية كما هو متوقع (ص ٢١٦)، ويلاحظ التبادل السريع لذرتي الفلور المحوريتين مع ذرتي الفلور الاستوائيتين، كما هو الحال في PF_3 . ولكن في حالة وجود مجموعتي ميثيل، $(CH_3)_2PF_3$ ، يصبح الجزيء متماسكاً (rigid) ولا يلاحظ حدوث تبادل بين ذرات الفلور المتبقية. ويعزى هذا التغير الدرامي في التبادل بين الذرات إلى تكون الكيان الوسيط في الشكل (٥-٢٧). وفي حالة الدوران الكاذب في CH_3PF_4 ، يمكن لمجموعة الميثيل أن تبقى في الموقع E_1 ، أي أنها تبقى في موقع استوائي قبل وبعد حدوث الدوران الكاذب. وبالعكس ذلك نلاحظ في $(CH_3)_2PF_3$ أن إحدى مجموعات الميثيل تجبر على احتلال إما E_2 أو E_3 ؛ ولكنها بعد أول دوران كاذب تجبر على احتلال الموقع المحوري غير المرغوب فيه من ناحية الطاقة (لمجموعة منخفضة السالبة). ومن الواضح أن الفرق في الطاقة بين ارتباط الميثيل في الموقع الاستوائي والموقع المحوري كاف لمنع الدوران الكاذب.



الشكل (٥-٢٧) دوران بيرى الكاذب لمركب فسفوري خماسي التكافؤ.

ويمكن توضيح هذا الفرق في الطاقة بسهولة في السلفوران التالي:



فبناء هذا الجزيء هو تقريباً هرم مثلثي مزدوج، وهو كيرالي (Chiral). ولكن يستطيع ان يتحول الى مخلوط راسمي بالقيام بسلسلة من دورانات بري الكاذبة. ولا يقوم هذا الجزيء بدوران بري بسهولة، ولذلك فهو أول سلفوران كيرالي تم فصله. وتعود صعوبة دوران بري الكاذب في هذا الجزيء إلى ان جميع خطوات الرسمزة يجب أن تمر بالهرم المثلثي المزدوج الذي يحتوي على زوج الكترونات غير رابط في رأس الهرم (الموقع المحوري)^(٥١). وكما رأينا في الفصل السابق، فان هناك ميلاً قوياً لأن يتخذ زوج الالكترونات غير الرابط موقعاً استوائياً وهكذا فإن احجام زوج الالكترونات غير الرابط عن احتلال مركز محوري عائق كافٍ لسمح لنا بفصل الندين.

ولكن قد يسأل السؤال التالي: هل هناك ميكانيكيات مشابهة لتغير ترتيبات الجزئيات دون كسر الروابط في الجزئيات ذات أعداد التناسق غير ثلاثة وخسة؟ الجواب «نعم»، فاحدى سلاسل المركبات غير العضوية المهمة تتألف من مركبات كلايه سداسية التناسق، ويمثلها أيون ثلاثي (ايتلين ثنائي أمين) كوبالت (III). ونظراً لوجود الحلقات الكلايه الثلاثة، يكون الأيون كيرالياً، كما يمكن ان تحدث الرسمزة بميكانيكيات قريبة جداً من الانقلاب الذري لدوران بري الكاذب (ويطلق على ميكانيكية سداسي التناسق، التواء بيلار، Bailar twist؛ انظر ص ٧٦٨ - ٧٦٩).

Nucleophilic Displacement

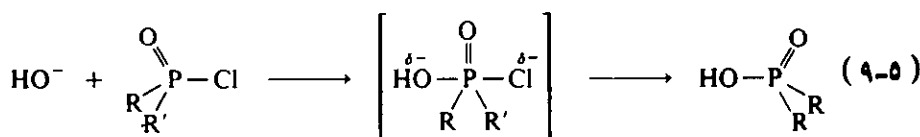
الاحلال النيوكليوفيلي

قد يعتبر انقلاب «والدن» (Walden) جوهر الكيمياء الفراغية الميكانيكية العضوية، وهو انقلاب الترتيب حول ذرة كربون رباعية التناسق نتيجة لهجوم

J. C. Martin and T. M. Balthazor, *J. Am. Chem. Soc.*, 99, 152 (1977). (٥١)

نيوكليوفيلي. ومن الأمثلة على ذلك، هجوم أيون الهيدروكسيد على هاليد ألكيل. وهناك عدد من التفاعلات غير العضوية تحدث بنفس هذه الميكانيكية. وفي مقابل ذلك، فإن ميكانيكية التآين في الهاليدات الثالثية (tertiary) لتكوين أيون كربونيوم وسيط غير معروفة بين عناصر اللافلزات، مثل السيلكون والجيرمانيوم والفسفور،... الخ. ويعود سبب ذلك، بشكل عام، إلى قلة ثبات الكيان الذي عدد التناسق له أقل من أربعة، وإلى الثبات الفائق للوسيط الخماسي التناسق. وسبب هذا الاختلاف وجود أفلاك d في العناصر الأثقل (الفصل ١٧).

ويمكن شرح الاحلال النيوكليوفيلي البسيط بتميؤ اوكسيد كلورو ثنائي الكيل الفسفور.



وقد نتوقع أن يحدث التفاعل عن طريق انقلاب البناء حول ذرة الفسفور. وفي الحقيقة فإن هذا هو ما يحدث عموماً، وبخاصة عندما تكون المجموعتان الداخلة والمغادرة، عاليتي السالبية (وهكذا فإنها تحتلان الموقعين المحوريين)، وعندما تكون المجموعة المغادرة سهلة الاستبدال. وفي مقابل ذلك، يحدث في بعض الحالات، وخاصة عندما تكون المجموعة المغادرة صعبة الاستبدال، هجوم المجموعة الداخلة من الأمام، وعندما لا يحدث انقلاب البناء^(٥٢). وفي أي من الحالتين، حالة الانقلاب الشائعة أو حالة عدم الانقلاب الأقل شيوعاً، فإن هناك اختلافاً عن حالة فقد الكيمياء المجسمة المرافق لميكانيكية أيون الكربونيوم.

ويؤدي ثبات الكيانات الوسيطة خاسية التناسق إلى جعل رسمزة السيلانات الكيرالية سهلة الحدوث لدى وجود كميات حفزية من المواد القاعدية. فالقاعدة تستطيع الارتباط بسهولة لتكون وسيطاً خاسي التناسق. ويستطيع الأخير القيام بدوران يبري الكاذب، ويحدث توزيعاً عشوائياً كاملاً للمجموعات البديلة، ويتبع ذلك فقد القاعدة لانج السيلانات الراسيمة.

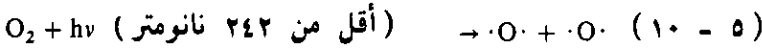
M. L. Tobe, "Inorganic Reaction Mechanisms,"

(٥٢) مناقشة مختلف الاحتمالات انظر:

Thomas Nelson & Sons, London, 1972, pp. 25-37.

تشمل معظم التفاعلات التي يواجهها الكيميائي غير العضوي في المختبر مركبات أيونية، كالتفاعلات والنواتج في التفاعلات التي ناقشناها أعلاه، أو مركبات تناسقية (الفصل ١١). ولكن هناك عدداً من تفاعلات الجذور الحرة تحدث في الجو، وتبدأ بتأثير أشعة الشمس. ومن أهم مجموعات التفاعلات الجوية وأكثرها مدعاة للجدل في الوقت الحاضر. ما يدور حول الاوزون الجوي. وسوف نناقش أهمية الاوزون وتأثير الأشعة فوق البنفسجية (UV) على الحياة في الفصل (١٨)، لكن نوضح هنا باختصار أن جزءاً صغيراً من طيف الشمس يصل سطح الأرض، كما أن جزءاً من الأشعة فوق البنفسجية التي تحجب إلى درجة كبيرة تسبب تأثيرات مرضية مختلفة للكائنات الحية.

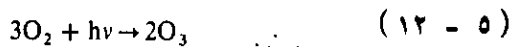
ويقوم أوكسجين الجو بحجب الأرض عن الأشعة فوق البنفسجية القصيرة (العالية جداً في الطاقة). وتشطر الأشعة فوق البنفسجية جزيء الاوكسجين إلى جذرين حرين (ذرات اوكسجين):



وتستطيع ذرات الاوكسجين هذه مهاجمة جزيئات الاوكسجين ليتكون الاوزون:

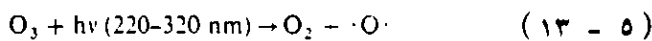


ومن الضروري وجود جسم متعادل M، لأخذ الطاقة الحركية الزائدة لذرات الاوكسجين، وللسماع بنشوء الرابطة، ومن ثم تكون الاوزون. وهكذا يكون التفاعل الكلي هو:



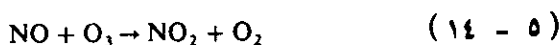
وتحمي هذه العملية الأرض من الأشعة فوق البنفسجية ذات الامواج القصيرة، والعالية جداً في الطاقة، ولكنها في الوقت نفسه تنتج الاوزون، الذي يقوم بامتصاص اشعاعات ذات أمواج أطول نوعاً ما.

ويمتص الاوزون الاشعة فوق البنفسجية ذات الطول الموجي المتوسط (متوسطة الطاقة أيضاً) بعملية مشابهة:

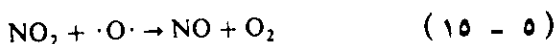


وتستطيع نواتج هذا التفاعل أن تتحد مرة ثانية، كما في المعادلة (٥ - ١١)، وفي هذه الحالة يتكون الاوزون مرة ثانية، وتتحول طاقة الأشعة فوق البنفسجية إلى طاقة حرارية. وبالمقابل، تستطيع ذرات الاوكسجين أن تتحد لتكون جزيء الاوكسجين كما في الاتجاه المعاكس للمعادلة (٥ - ١٠)، مما يقلل من تركيز الاوزون. ويحدث اتزان بين تكسر الاوزون وتكونه، كما في المعادلة (٥ - ١٢)، ولذلك يبقى تركيز الاوزون ثابتاً تحت الظروف العادية.

وأما الجدل حول الطائرات النفاثة الاسرع من الصوت، مثل الكونكورد، فيدور حول تكون أكاسيد النيتروجين، عندما يمر الهواء المحتوي على الاوكسجين والنيتروجين من خلال المحرك النفاث، الذي تكون درجة حرارته عالية جداً. وأحد هذه النواتج، أول اوكسيد النيتروجين، الذي يتفاعل مباشرة مع الاوزون، وبذلك ينقص تركيزه في الطبقات العليا من الغلاف الجوي (Stratosphere):



وبالإضافة الى ذلك، يمكن لثاني اوكسيد النيتروجين، المتكون في المعادلة (٥ - ١٤) أو بطرق غير مباشرة، نتيجة لعمليات الاحتراق ان يتفاعل مع جذور الاوكسجين الحرة، وبذلك يمنع تكون الاوزون باتحادها مع جزيئات الاوكسجين تكون الاوزون (المعادلة ٥ - ١١).



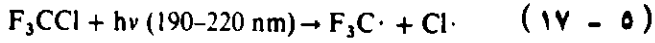
وهنا نلاحظ ان مجموع التفاعلين (٥ - ١٤) و (٥ - ١٥) يؤدي الى نتيجة نهائية تشمل تحول الاوزون الى اوكسجين.



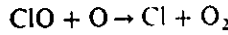
وبما أن أكاسيد النيتروجين NO أو NO₂، تتكون باستمرار، فإنها تعمل كحفازات لتحلل الاوزون. ويدور الجدل الحالي حول كميات اكاسيد النيتروجين، NO_x، المتكونة بسبب الطائرات النفاثة الاسرع من الصوت ومدى أثرها على تركيز الاوزون^(٥٣).

H. S. Johnston, *Acc. Chem. Res.*, 8, 289 (1975); F. N. Alyca, D. M. Cunnold, and R. G. Prinn, *Science*, 188, 117 (1975).

وتزداد مسألة الاوزون تعقيداً اذا علمنا أن هناك مواد كيميائية تسبب تحلله أيضاً. فمثلاً تستعمل مركبات كلورو فلورو الكربون على نطاق واسع كغازات دفع (propellants) في علب الرش (Spray Cans) وكمبردات. وهذه المركبات عالية الثبات وتعيش طويلاً في الجو. ولكنها تستطيع القيام بتفاعلات ضوئية في الأجواء العليا.



ويستطيع جذر الكلور التفاعل مع الاوزون بطريقة مشابهة لتفاعل NO_x :



وبذلك يكون التفاعل الصافي.



مع اعادة تكون الكلور الذري. وهكذا نلاحظ أن الكلور يعمل كحفّاز، ويقدم دليلاً واضحاً على أن دورة ClO_x قد تكون أكفاً بثلاث مرات من دورة NO_x لتفكك الأوزون. (٥٤)

"Fluorocarbons and the Environment," Report of Federal Task Force on Inadvertent Modification of the Stratosphere, Council on Environmental Quality, Washington, D.C., 1975. (٥٤)

اسئلة

PROBLEMS

- (٥ - ١) ارسم بناءات لويس للجزيئات التالية، وتنبأ بأشكالها الهندسية:
- (١) BeH_2 ، (ب) SnBr_4 ، (ج) TeF_6 ، (د) AsF_3 ، (هـ) XeO_4 ، (و) BCl_3 ، (ز) TeCl_4 ، (ح) ICl_4^+ ، (ط) ClF_3 ، (ي) SO_2 ، (ك) XeF_2 ، (ل) XeF_4 ، (م) XeO_3 .
- (٥ - ٢) ارسم بناءات لويس للجزيئات التالية وتنبأ بأشكالها الهندسية مع التشوهات المتوقعة:
- (١) TeCl_4 ، (ب) ICl_4^+ ، (ج) ClF_3 ، (د) SO_2 ، (هـ) XeF_2 ، (و) XeF_4 ، (ز) XeO_3 .
- (٥ - ٣) استخدم المعادلة (٥ - ١) لاشتقاق زوايا الروابط في الأفلاك المهجنة sp^3, sp^2, sp .
- (٥ - ٤) افترض أن الأفلاك موجهة على امتداد المحاور بين الأنوية (أي أن الروابط غير منحنية) ثم استخدم المعادلة (٥ - ١) لحساب صفة p في روابط NH_3 . إذا علم أن الزاوية بين الروابط في NH_3 هي 107.5° ، فما هي صفة p لزوج الالكترونات غير الرابط؟
- (٥ - ٥) إذا علم أن زوايا الروابط في مركبات فلورو الميثان هي:
- الجزء $\text{F} - \text{C} - \text{F}$ $\text{H} - \text{C} - \text{H}$ CH_3F $110^\circ - 112^\circ$
- CHF_2 $111.9^\circ \pm 0.4^\circ$ $108.3^\circ \pm 0.1^\circ$
- CHF_2 $108.8^\circ + 0.75^\circ -$
- (١) احسب صفة s المستخدمة من قبل ذرة الكربون في الأفلاك الموجهة لذرات الهيدروجين والفلور. (ب) ناقش النتائج بدلالة قاعدة بنت.
- (٥ - ٦) بين كيفياً لماذا تزداد أو تنخفض مستويات الطاقة في AH_2 في الشكل (٥ - ١٨) بالطريقة التي تحدث فيها هذه الزيادة أو النقصان عند انحناء الجزيء. حاول تحليل التغيرات الصغيرة والكبيرة.
- (٥ - ٧) لئأخذ الجذرين الحرين، CH_3 و CF_3 ، وأحدهما مستوي والآخر هرمي. أيٌّ منهما مستوي؟ وأيٌّ منها هرمي، ولماذا؟

(٥ - ٨) تنصرف مركبات رباعي فلوريد عناصر المجموعة (VIA) كحوامض لويس وتكون الأيونات السالبة.



تنبأ ببناءات هذه الأيونات السالبة.

[K. O. Christe, E. C. Curtis, C. J. Schack,
and D. Pilipovich, *Inorg. Chem.*, **11**, 1679 (1972).]

(٥ - ٩) استخدم الشكل (٥ - ١٧) لاشتقاق معادلة للرينيوم مشابهة لمعادلة الكربون (٥ - ٧).

(٥ - ١٠) جد طول الرابطة C - C في البنزين.

(٥ - ١١) لنأخذ الجزيء $\text{CH}_3\text{C} \equiv \text{CH}$. استخدم قاعدة بنت التقليدية لتنبأ بما اذا كانت زوايا الروابط H - C - H أكبر أو أصغر مم 109.5° . خذ في الاعتبار مناقشات التداخل في الفصل (٤) لتتوصل الى نفس التنبؤ السابق. (النتائج العملية موجودة في المرجع: (C. C. Costain, *J. Chem. Phys.*, **29**, 864 (1958).

(٥ - ١٢) لنأخذ الجزيء ClF_3O_2 (ذرة الكلور هي الذرة المركزية). ما هو عدد التشكلات الممكنة؟ أيها الأكثر ثباتاً؟ ارجع الى الملحق (ب) وجد المجموعة النقطية (point group) لكل من التشكلات.

(٥ - ١٣) يتخذ Al_2Cl_6 في حالته الغازية بناءً مماثلاً لـ Al_2Br_6 (الشكل ٥ - ٢٤ ح)، ولكن في الحالة الصلبة، يوصف البناء على أنه بناء متراص التعبئة لذرات الهاليد (أو أيوناته) وتكون ذرات الألمنيوم (أو أيوناته) في فراغات رباعية أو ثمانية السطوح. فمثلاً، في حالة بروميد الألمنيوم الصلب، توجد ذرات الألمنيوم على شكل أزواج في فراغات رباعية السطوح متجاورة. ولكن في حالة كلوريد الألمنيوم الصلب، توجد الذرات في ثلث واحد من الفراغات ثمانية السطوح. (أ) ناقش هذين البناءين بدلالة النموذج الأيوني للحالة الصلبة. ما هي العوامل التي تدعم أو تخالف هذا التفسير؟ (ب) ناقش هذين البناءين بدلالة الترابط التساهمي في الحالة الصلبة. ما هي العوامل التي تدعم أو تخالف هذا التفسير؟

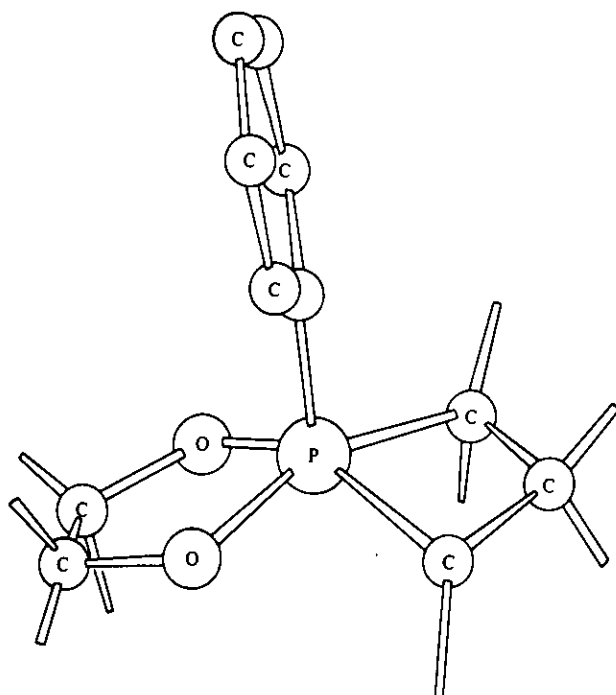
(٥ - ١٤) جد أنصاف الاقطار التساهمية وأنصاف أقطار فان ديرفال للفسفور والهالوجينات من الجدول (٦ - ١١). (٢) بين أنه لو افترضنا أن الزاوية بين الروابط

في ثلاثي هاليد الفسفور هي ١٠٩,٥ فإنه يجب أن يكون هناك تلامس فان ديرفال بين ذرات الهالوجين.

(ب) بين أنه بسبب الزيادة المرافقة في كل من أنصاف الأقطار التساهمية وانصاف اقطار فان ديرفال، يجب أن لا يزيد التنافر بين الهالوجينات لدى انتقالنا من PF_3 الى PI_3 .

(٥ - ١٥) من مركبات الفسفور النادرة ذات البناء الهرمي المربعي (SP) المركب المبين في الشكل (٥ - ٢٨). علل سبب تفضيل البناء الهرمي المربعي (SP) على الهرم المثلث المزدوج (TBP) على ضوء وجود حلقات رباعية أو خماسية.

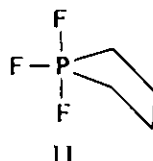
[R. R. Holmes, *J. Am. Chem. Soc.*, 97, 5379 (1975).]



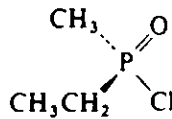
الشكل (٥ - ٢٨) الهرم المربعي لثنائي اوكسو فوسفوران الذي يحتوي على حلقات رباعية وخماسية.

[J. A. Howard, *et al.*, *Chem. Commun.*, 856 (1973). Reproduced with permission.]

(٥ - ١٦) بالرجوع الى المركبات الحلقية II, I، نجد أن التبادل السريع بين ذرات الفلور غير ممكن في المركب I، تماماً كما هو غير ممكن في حالة $(CH_3)_2PF_3$ ، ولكن التبادل يحدث بسرعة كبيرة في المركب II. اقترح سبباً لذلك.



(٥ - ١٧) جد الترتيب المجسمي الأكثر احتمالاً لحامض الفسفينيك الناتج من تميؤ المركب التالي:



(٥ - ١٨) جد الاشكال الهندسية لـ $(\text{CH}_3)_2\text{P}(\text{CF}_3)_3$ و $(\text{CH}_3)_3\text{P}(\text{CF}_3)_2$. هل تتوقع أن تقوم هذه الجزيئات بالدوران الكاذب. فسر ذلك

[K. I. The and R. G. Cavell, *Chem. Commun.*, 716 (1975).]

(٥ - ١٩) في حالة ذرة الفسفور المهجنة sp^3d في الجزيء الهرمي المثلثي المزدوج، هل تتوقع أن تكون سالبة الذرة أكبر لدى ارتباطها عن طريق الأفلاك الاستوائية أو المحورية؟ فسر ذلك.

(٥ - ٢٠) أقرأ البند الخاص بالتماثل في الملحق (ب)، وبين عناصر التماثل والعمليات التماثلية في الجزيئات والأيونات التي ذكرت ارقام اشكالها فيما يلي، حدد المجموعة النقطية الملائمة لكل جزيء أو أيون.

(٨ - ٥) (ج)	(٧ - ٥) (ب)	(٤ - ٥) (پ)
(١٣ - ٥) (و)	(١٠ - ٥) (هـ)	(٩ - ٥) (د)
	(١٥ - ٥) (ح)	(١٤ - ٥) (ز)

القوى الكيميائية

Chemical Forces

انصب الانتباه في الفصول السابقة على أهمية القوى بين الذرات والأيونات في تحديد الخواص الكيميائية، وسناقش في هذا الفصل، هذه القوى بدقة أكبر، بالإضافة الى المقارنة فيها بينها. وتكمن الجوانب الهامة لكل نوع من القوى في شدتها النسبية، وسرعة نقصانها مع زيادة المسافة، وفيما إذا كانت متجهة أو غير متجهة. والخاصية الأخيرة هامة جداً، خصوصاً لدى اعتبار تأثيرات قوة ما في تحديد البناءات الجزيئية والبلورية. وبما أن المسافة عامل مهم لجميع افعال الطاقة المتبادلة، فإن ذلك يستوجب أن نبدأ الموضوع بمناقشة قصيرة للمسافات بين الذرات قبل أية مناقشة للطاقة والقوى.

المسافات بين الأنوية INTERNUCLEAR DISTANCES وأنصاف الأقطار الذرية AND ATOMIC RADII

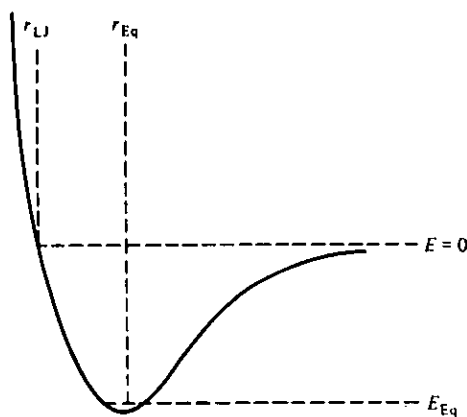
من الأهمية بمكان أن يكون باستطاعتنا التنبؤ بالمسافة بين أنوية الذرات في داخل الجزيئات أو المسافات بين الجزيئات، ولذلك بُذل جهد كبير في محاولة لإيجاد جداول وأنصاف الأقطار الذرية، بحيث يكون مجموع نصفي قطرين لذرتين مساوياً للمسافة بين نواتي هاتين الذرتين. ولسو الحظ، ظهر عدد وفير من هذه الجداول وعدد محير من المصطلحات، تشمل أنصاف أقطار رابطة وغير رابطة وأيونية وتساهمية وفلزية و«فان ديرفال»، بالإضافة الى المصطلح الغامض، «انصاف الاقطار الذرية». وتعدد انواع انصاف الأقطار هو انعكاس لضرورة تحديد المقصود بـ «نصف القطر الذري» المقاس. ولكن رغم ذلك، يمكن تبسيط معالجة أنصاف الأقطار الذرية دون التسبب في أخطاء بارزة.

أنصاف أقطار فان ديرفال Van der Waals Radii

إذا سمح لذرتي غاز نبيل بالاقتراب من بعضهما بعضاً، دون وجود طاقة حركية تعمل على إبعادهما، فإنهما سوف تلتصقان. ويُطلق على القوى التي تحافظ عليها ملتصقتين بقوى لندن (London) التشتيتية الضعيفة والتي سوف نناقشها في بند قادم (انظر ص ٣٥٩ - ٣٦٠)، وتكون المسافة بين الأنوية بحيث تتزن قوى التجاذب الضعيفة تماماً مع قوى تنافر باولي الناتجة عن الاغلفة الكاملة التعبئة. وفي حالة تشابه ذرتي الغاز النبيل، يمكن اعتبار نصف المسافة بين النواتين مساوياً لنصف قطر الذرة غير

الرابط أو نصف قطر فان ديرفال . فمثلاً ، يتألف الزنون الصلب من ذرات زنون تبعد عن بعضها البعض بمسافة ٤٣٦ بيكومتر ، وبذلك يكون نصف قطر فان ديرفال لذرة الزنون مساوياً ٢١٨ بيكومتر تقريباً .

ومع أن نصف قطر فان ديرفال لذرة ما يبدو بسيطاً ، ويظهر وكأنه كمية ثابتة ، إلا أن الحقيقة تغاير ذلك لأن حجم الذرة يعتمد على مقدار انضغاطها من قبل القوى الخارجية . فمثلاً ، تكون القوى ضعيفة نسبياً في بلوره تتألف من ذرات غاز خامل ، ولكن تبذل قوى اكبر في التصادمات بين جزيئات الغاز ، وفي التعامل مع الغازات نجد من الاسهل غالباً استخدام أنصاف أقطار لينارد - جونز (Lennard-Johns radii) . ونصف قطر لينارد - جونز يساوي نصف مسافة التقارب المتراص لجزيئين ليس لها طاقة حركية غير تلك الناتجة عن قوى التجاذب (فان ديرفال) بين الجزيئات . وبين الشكل (٦) - (١) العلاقة بين انصاف اقطار لينارد - جونز وفان ديرفال . وبوجه عام ، تكون أنصاف أقطار لينارد - جونز أصغر من أنصاف أقطار فان ديرفال للجزيئات الكروية . ولكن لمعظم الاستخدامات العامة في الكيمياء غير العضوية ، فان أنصاف الأقطار البلورية هي الأكثر فائدة .



الشكل (٦ - ١) تمثيل بياني للعلاقة بين أنصاف الأقطار البلورية وأنصاف أقطار لينارد - جونز والطاقات المقابلة .

[From J. E. Huheey, *J. Chem. Educ.*, 45, 791 (1968). Reproduced with permission.]

وحتى لو حصرنا اهتمامنا بأنصاف أقطار فان دير فال المعنية من البلورات ، فإننا نجد أن قيمها ثابتة لا تتغير . فمثلاً ، في الجزيء XeF_4 ، يكون نصف قطر ذرة الزنون أكثر قرباً من ١٧٠ بيكومتر مما هو للقيمة المقبولة ، ٢١٨ بيكومتر ، المعنية للزنون الصلب^(١) . ويمكن تفسير ذلك بالقول بأن الكثافة الإلكترونية المستحثة من ذرة

(١) W. C. Hamilton and J. A. Ibers, in "Noble Gas Compounds," H. H. Hyman, Ed., University of Chicago Press, Chicago, 1963, p. 195; D. H. Templeton *et al.*, *ibid.*, p. 203; J. H. Burns, P. A. Agron, and H. Levy, *ibid.*, p. 211.

الزنون من قبل ذرة الفلور عالية السالبة تؤدي الى تقلص حجم الزنون. اضافة الى ذلك، قد تتسبب الشحنات الجزئية المستحثة ($Xe^{\delta+}$, $F^{\delta-}$) في جذب ذرتي الزنون والفلور لبعضهما البعض وتدفعهما للاقتراب أكثر.

ولذلك نتوقع تغير انصاف أقطار فان ديرفال قليلاً مع محيط الذرة. ولكن رغم ذلك، يمكن استخدام أنصاف الاقطار هذه لتعيين المسافات غير الرابطة بنجاح معقول وبين الجدول (٦ - ١) مجموعة من أنصاف أقطار فان ديرفال لعدد من الذرات.

وهناك مجموعة من القيم تختلف عما ورد في الجدول ومن ذلك: $F=135$ بيكومتر، $Cl=180$ بيكومتر،... الخ. وقد اقترحت هذه القيم من قبل باولنج^(٢) في وقت كانت فيه البيانات العملية المتوافرة محدودة جداً، وكانت تعتمد على التشابه في القيمة بين انصاف اقطار فان ديرفال وأنصاف الأقطار للأيونات السالبة. ومع انها دقيقة الى حد معقول، إلا أن البيانات العملية حول انصاف الأقطار البلورية تتزايد بسرعة مما قد يدفع الى نبذ هذه التقديرات المبكرة.

Ionic Radii

أنصاف الأقطار الأيونية

في بداية هذا البند، نشير الى المناقشات الواسعة لأنصاف الأقطار الأيونية في الفصل (٣). وفي المناقشة الحالية، نجد من الضروري الإشارة فقط الى الفرق الرئيسي بين أنصاف الأقطار الأيونية وأنصاف أقطار فان ديرفال. ويمكن هذا الفرق في قوة التجاذب وليس في الفرق بين قوى التنافر. فمثلاً، المسافة بين الأيونين في الجزيء LIF ، تمثل المسافة التي يكون عندها تنافر قلب من نواة He (L^+I) مع قلب من نوع نواة Ne (F^-) موازناً للقوة الالكتروستاتيكية للقوية أو قوة مادلنج. كما أن طاقة التجاذب في الجزيء Li^+F^- أكبر بكثير من 400 ك ج/م، في حين ان طاقة لندن $He-Ne$ في حدود 4 ك ج/م. ولكن القوى في بلوره LIF أكبر من ذلك بكثير، وهكذا تكون المسافة بين الأيونين (201 بيكومتر) أقل من المسافة المتوقعة نتيجة اضافة أنصاف أقطار فان ديرفال لذرتي He و Ne (340 بيكومتر).

= في حالة XeF_4 تكون ذرات الزنون غير متلامسة. ولتقدير نصف قطر فان ديرفال يطرح نصف قطر فان ديرفال للفلور من أقصر مسافة غير رابطة بين جزيئات فلوريد الزنون ($320 - 330$ بيكومتر).

(٢) L. Pauling, "The Nature of the Chemical Bond," 3rd ed., Cornell University Press, Ithaca, N.Y., 1960, pp. 257-260.

الجدول (٦ - ١) انصاف الاقطار الأيونية.

العنصر	r_{vdw}^a	r_{ion}^b	r_{cov}^c	r_{B-S}^d
1. H	120 ^a -145 ^a		37	25
2. He	180 ^f		(50)	
3. Li	180	60(+1)	134	145
4. Be		31(+2)	125	105
5. B		20(+3)	90	85
6. C	165 ^a -170 ^a		77	70
7. N	155		75	65
8. O	150	140(--2)	73	60
9. F	150-160	136(--1)	71	50
10. Ne	160 ^f		(65)	
11. Na	230	95(+1)	154	180
12. Mg	170	65(+2)	145	150
13. Al		50(+3)	130	125
14. Si	210		118	110
15. P	185		110	100
16. S	180	182(--2)	102	100
17. Cl	170-190	181(--1)	99	100
18. Ar	190 ^f	(95)	(95)	
19. K	280	133(+1)	196	220
20. Ca		99(+2)		180
21. Sc		81(+3)		160
22. Ti		68(+4)		140
23. V				135
24. Cr				140
25. Mn			139 ^a	140
26. Fe			125 ^h	140
27. Co			26 ^h	135
28. Ni	160		21(Td) ⁱ	135
			116(Sq) ⁱ	
29. Cu	140	96(+1)		135
30. Zn	140	74(+2)	120	135
31. Ga	190	62(+3)	120	130
32. Ge			122	125
33. As			122	115
34. Se	190	198(--2)	117	115
35. Br	180-200	195(--1)	114	115
36. Kr	200 ^f		110	
37. Rb		148(+1)		235
38. Sr		13(+2)		200
39. Y		93(+3)		180
40. Zr				155
41. Nb				145
42. Mo				145
43. Tc				135
44. Ru				130
45. Rh				135
46. Pd	160			140
47. Ag	170	126(+1)		160
48. Cd	160	97(+2)		155

الجدول (٦ - ١) تكملة

العنصر	r_{VDW}^a	r_{ion}^b	r_{cov}^c	r_{B-S}^d
49. In	190	81(+3)		155
50. Sn	220		140	145
51. Sb			143	145
52. Te	210	221(-2)	135	140
53. I	195-212	216(-1)	133	140
54. Xe	220'		130	
55. Cs		169(+1)		260
56. Ba		135(+2)		215
57. La		118(+3)		195
71. Lu		97(+3)		175
72. Hf				155
73. Ta				145
74. W				
75. Re				135
76. Os				130
77. Ir				135
78. Pt	170-180			135
79. Au	170	137(+1)		135
80. Hg	150	110(+2)		150
81. Tl	200	95(+3)		190
82. Pb	200			
83. Bi				160
84. Po				190
85. At				
86. Rn			(145)	
92. U	190			
Organic groups:				
CH ₃	200 ^j			
C ₆ H ₅	170 ^{j,k}			

(a) أخذت قيم أنصاف أقطار فان ديرفال من:

A. Bondi, *J. Phys. Chem.*, 68, 441 (1964) unless otherwise noted.

(b) أنصاف الأقطار الأيونية مأخوذة من الجدول (٣ - ٥) ووضعت هنا لأغراض المقارنة فقط. للحصول على قيم أدق انظر الجدولين (٣ - ٥) و (٣ - ٦).

(c) قدرت أنصاف الأقطار التساهمية باستخدام أطوال الروابط بين الذرات المتشابهة إذا توافرت ومن بعض الروابط بين الذرات غير المتأثلة في حالات أخرى. أخذت أطوال الروابط من:

L. Sutton, Ed., "Tables of Interatomic Distances and Configuration in Molecules and Ions," Spec. Publ. No. 11 and 18, The Chemical Society, London, 1958, 1965, except where noted.

== ما عدا القيم المشار إليها بغير ذلك.

تعود القيم التي بين القواس إلى الغازات النبيلة التي لا يعرف أنها تكون مركبات، وتم الحصول عليها من الامتداد الخطي لقيم اللافلزات المجاورة.

B. Fung, *J. Phys. Chem.*, **69**, 596 (1965); B. Beagley, *Chem. Commun.*, 388 (1966).

^d J. C. Slater, *J. Chem. Phys.*, **41**, 3199 (1964).

^e N. L. Allinger *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **90**, 1199 (1968).

^f G. A. Cook, "Argon, Helium and the Rare Gases," Wiley (Interscience), New York, 1961, Vol. I, p. 13.

^g F. A. Cotton and D. C. Richardson, *Inorg. Chem.*, **5**, 1851 (1966).

^h L. F. Dahl, E. R. de Gill, and R. D. Feltham, *J. Am. Chem. Soc.*, **91**, 1655 (1969).

ⁱ B. T. Kilbourn and H. M. Powell, *J. Chem. Soc., A*, 1688 (1970).

^j L. Pauling, "The Nature of the Chemical Bond," 3rd ed., Cornell University Press, Ithaca, N.Y., 1960.

^k في اتجاه متعاقد مع الحلقة

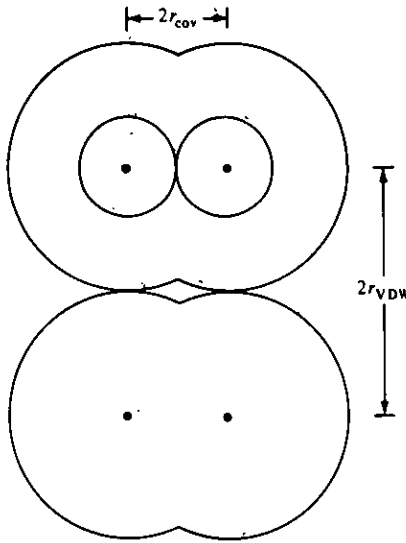
Covalent Radii

أنصاف الأقطار التساهمية

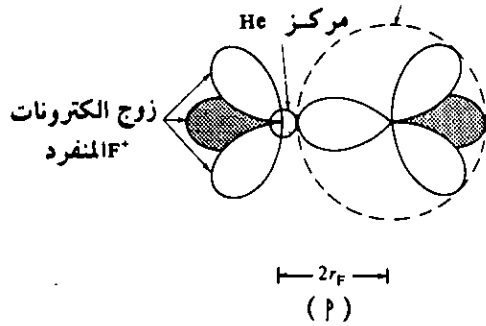
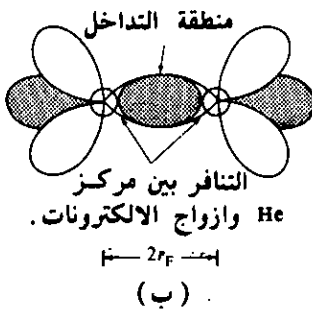
المسافة بين نواتي ذرتي الفلور، في جزيء الفلور، هي ١٤٢ بيكومتر، وهذه أقصر من مجموع نصفين قطري فان ديرفال. ومن الواضح أن الفرق ناتج عن التداخل الكبير للسحب الالكترونية لذرات الفلور عند تكون الرابطة F-F، في حين أن قليلاً من التداخل يحدث في حالة أنصاف أقطار فان ديرفال (انظر الشكل ٦ - ٢) بسبب سرعة زيادة التنافر مع تناقص المسافة. والآن، يمكن افتراض أن مسافة الاتزان في جزيء F₂ هي تلك المسافة التي يحدث عندها أكبر تداخل بين أفلاك الترابط. ولكن، لو كان هذا هو المعيار الوحيد، فإن جزيء F₂ قد «يتداعى» بحيث تنطبق النواتان ويصبح للدوال الموجية الفلكية توزيع فراغي متشابه، بحيث يكون التداخل أعلى ما يمكن. ولكن من الواضح أن ذلك لا يحدث بسبب التنافر بين النواتين الموجبتين والتنافر بين الكترونات الأغلفة الداخلية. ولو افترضنا أن جزيء F₂ يتألف من F⁺F⁻، كما هو مبين في الشكل (٦ - ٣)، فإن بالامكان تحديد نصف قطر القلب المشابه للهيليوم من حسابات باولنج لـ F²⁺(٣). وعليه تكون المسافة F⁺-F⁻: ٧ + ١٣٦ =

(٣) قد يقال بأنه لا يصلح استخدام نصف قطر الأيون F²⁺ في المثال الافتراضي الحالي من F⁺. ولكننا نحاول هنا تقدير حجم القلب (He core)، 1s²، والذي سوف يتأثر قليلاً بوجود أو عدم وجود الكترونات 2s و 2p غير المختزلة نسبياً.

١٤٣ بيكومتر، وهذا ينسجم تماماً مع القيمة العملية: ١٤٢ بيكومتر. وأما القيم المناظرة للهالوجينات الأخرى فهي ٢٠٧ مقابل ١٩٩ (Cl) و ٢٣٤ مقابل ٢٢٨ (Br) و ٢٦٦ مقابل ٢٦٧ (I). ولا يقصد بهذا الإيحاء بأن الترابط في جزيئات الهالوجينات أيوني، وإنما المقصود به أن العامل الرئيسي في تحديد أنصاف الأقطار التساهمية للذرات هو حجم السحابة الإلكترونية للقلب أي ما تحت غلاف التكافؤ. ويمكن الإشارة إليه بنصف قطر فان ديرفال للقلب.



الشكل (٦ - ٢) يبين الشكل شرحاً للفرق بين أنصاف أقطار فان ديرفال وأنصاف الأقطار التساهمية في جزيء F_2 .



للتنافر بين القلب الداخلي والإلكترونات غلاف التكافؤ. (في كلا الحالتين، لم يرسم القلب المشابه للهيليوم بنفس المقياس).

الشكل (٦ - ٣) (٢) الجزيء الافتراضي F^+F^- مع شرح للتنافر بين القلب الداخلي (He) وزوج الإلكترونات غير الرابطة لأيون F^- . (ب) تمثيل أدق

يحتوي الجدول (٦ - ١) على انصاف الأقطار التساهمية الناتجة عن قسمة المسافة بين النواتين المتشابهتين على اثنين. وفي حالات كثيرة، لا يكون طول الرابطة المفردة بين نواتين متشابهتين مقياساً عملياً، وفي مثل هذه الحالات تكون القيمة المدونة لنصف القطر التساهمي محسوبة بطريقة غير مباشرة، مثلاً، كطرح قيمة نصف القطر التساهمي للذرة B الداخلة في الرابطة A-B، للحصول على نصف القطر التساهمي للذرة A.

والقيم الواردة في الجدول (٦ - ١) قابلة للإضافة، أي أن طول الرابطة التساهمية في الجزيء AB يمكن تحديدها جيداً من $r_A + r_B$. وتظهر في الجدول (٦ - ٢)، بعض القيم النموذجية. ونلاحظ أن التوافق جيد بشكل عام، وفي حالة الجزيئات المحتوية على ذرات كبيرة حول ذرة مركزية صغيرة، مثل CBH_4 و CI_4 ، يبدو أن التنافر بين الذرات الكبيرة يسبب زيادة في أطوال الروابط. ونلاحظ أيضاً أن هناك بعض الحالات التي يضعف فيها مبدأ الاضافة. فمثلاً، أطوال روابط H-H و F-F تساوي ٧٤ و ١٤٢ بيكومتر، بالترتيب، وهذه الروابط تعطي انصاف اقطار تساهمية ٣٧ و ٧١ بيكومتر. ولكن طول الرابطة في الجزيء HF لا يساوي ١٠٨ بيكومتر، بل ٩٢ بيكومتر، ولو افترضنا أن حجم ذرة الفلور ثابت، فإن نصف قطر الهيدروجين في HF هو ٢١ بيكومتر. وبالمقابل، يمكننا أن نفترض أن ذرة الفلور في الجزيء HF أصغر قليلاً من ذرة الفلور في جزيء F_2 ، ولكن هذه الافتراض بعيد الاحتمال. والاحتمال الأقرب إلى الحقيقة، هو اعتبار ذرة الهيدروجين ذرة فريدة، لعدم احتوائها على قلب يحدث تنافراً يحدد نصف قطرها التساهمي، ولكن البروتون غالباً ما يخترق جزئياً السحابة الالكترونية للذرات الأخرى المرتبطة معه. وهكذا، فإن طول الرابطة يتحدد بالتوازن الدقيق بين تجاذب النواة والالكترونات والتنافر بين النواتين.

وأما الانحراف الأكثر شيوعاً عن مبدأ الاضافة فهو ناتج عن تأثير اختلاف السالبية بين الذرات المترابطة. وعادة ما تكون الرابطة بين ذرة موجبة وذرة سالبة أقصر بقليل مما هو متوقع بناءً على قيم انصاف اقطارها التساهمية. ولقد اقترح شوماكر وستيفنسن (Schomaker and Stevenson)^(١) العلاقة التالية:

$$r_{AB} = r_A + r_B - 9\Delta\chi \quad (٦ - ١)$$

حيث $\Delta\chi$ هو الفرق في السالبية بين الذرتين A و B. وناقش ويلز (Wells)^(٥) أوجه

V. Schomaker and D. P. Stevenson, *J. Am. Chem. Soc.*, 63, 37 (1941). (٤)

A. F. Wells, *J. Chem. Soc.*, 55 (1949). (٥)

القصور في المعادلة (٦ - ١) واقترح باولنج^(٦) بعض التحويلات لتحسين دقتها. وسوف لا نناقش هذه التفصيلات هنا، ولكن نشير الى قصر الرابطة في هذه الجزئيات كظاهرة بارزة واضحة تماماً.

الجدول (٦ - ٢) مقارنة بين أنصاف الاقطار المحسوبة والعملية (بيكمتر).

الجزء	الرابطة	$r_A + r_B$	r_{exp}
HF	HF	108	92
HCl	HCl	136	128
HBr	HBr	151	142
HI	HI	170	161
ClF	ClF	170	163
BrF	BrF	185	176
BrCl	BrCl	213	214
ICl	ICl	232	232
CH ₄	CH	114	109
CF ₄	CF	148	136
CCl ₄	CCl	176	176
CBr ₄	CBr	191	194
CI ₄	CI	210	215

وبالمقارنة، فإن الروابط القطبية غالباً ما تكون أقوى من الروابط غير القطبية (انظر مناقشة طاقة الطنين الأيونية، الفصل ٤). ولذلك، تكون الذرات في الجزء AB مرتبطة بقوة أكبر ومنضغطة قليلاً بالمقارنة مع ذرات الجزئيات AA و BB التي منها حسب r_A و r_B .

أنصاف أقطار براغ - سليتر Bragg — Slater Atomic Radii

من سوء الحظ ان المصطلح «نصف القطر الذري» فقد قدراً كبيراً من أهميته بسبب استخدامه غير الدقيق للتعبير عن كل من أنصاف الأقطار التساهمية وأنصاف اقطار فان ديرفال، وغالباً ضمن المجموعة نفسها من القيم. ولذلك، يجب توخي الحذر في استخدام أنصاف الأقطار الذرية، والتعرف على المقصود بالقيمة المقاسة. ولقد اقترح براغ^(٧) حدى مجموعات انصاف الاقطار الذرية المفيدة، وقام سليتر^(٨) فيما بعد

(٦) L. Pauling, "The Nature of the Chemical Bond," 3rd ed., Cornell University Press, Ithaca, N.Y., 1960, pp. 228-230.

(٧) W. L. Bragg, *Phil. Mag.*, 40, 169 (1920).

(٨) J. C. Slater, *J. Chem. Phys.*, 41, 3199 (1964).

بتوسيعها. ولاحظ براغ وسليتر أن بالإمكان الحصول على تقديرات جيدة لأطوال الروابط بين الأنوية عن طريق إضافة أنصاف أقطار «ذرية» ثابتة، رغم الفروق في أنواع الترابط (أيوني أو تساهمي أو حالة متوسطة فيما بينها). وأنصاف الأقطار الثابتة هذه تشبه كثيراً أنصاف الأقطار التساهمية لعدد من العناصر وتميل لأن تكون أكبر منها بحوالي ٨٥ بيكومتر للأيونات الموجبة، وأصغر بحوالي ٨٥ بيكومتر للأيونات السالبة. وهكذا، فإنها، تقريباً تمثل حجم القلب الداخلي من الالكترونات، وهو الذي يحدد مقدار اقتراب ذرتين من بعضهما البعض. فإذا كانت الرابطة أيونية، فإن القلب الداخلي للأيونات الموجبة سوف يخسر قليلاً، ولكن السحابة الالكترونية للأيون السالب سوف تتمدد قليلاً. وهكذا، ليس غريباً أن يكون مجموع نصفي القطرين مساوياً تقريباً لمجموع نصفي قطري الذرتين الأصليتين المتعادلتين. وقد تكون أنصاف أقطار براغ - سليتر أقل دقة من أنصاف الأقطار الأكثر تخصصاً (أنصاف الأقطار الأيونية في الشبكة البلورية، وأنصاف الأقطار التساهمية في الجزيئات)، إلا أنها تجنبنا الحاجة إلى تحديد نوع الترابط، كأن يكون أيونياً كاملاً أو تساهمياً. كما أنها أيضاً تذكرنا بأن الحديث عن الترابط «الأيوني» والترابط «للتساهمي» فيه الكثير من التصنع.

TYPES OF CHEMICAL FORCES

أنواع القوى الكيميائية

Covalent Bonding

الترابط التساهمي

لقد تمت مناقشة هذا الموضوع بأسهاب في الفصل (٤)، ولذلك سوف نراجع هنا بعض الجوانب الضرورية لمقارنة الترابط التساهمي مع القوى الأخرى. تتميز الرابطة التساهمية بأنها متجهة إلى حد كبير، لأن قوة الرابطة تعتمد على التداخل. وقد رأينا سابقاً أهمية ذلك في تحديد البناءات الجزيئية. إضافة إلى ذلك، تتميز الرابطة التساهمية في أنها قوية جداً. ومن القيم^(٩) الممثلة لبعض الروابط التساهمية النقية ما يلي: P-P، حوالي ٢٠٠ ك ج/م، C-C، ٣٤٦ ك ج/م، H-H، ٤٣٢ ك ج/م. وتستطيع الذرات الصغيرة الوصول إلى تداخل أفضل، ولذلك فإنها تكون روابط أقوى (لمناقشة هذه التأثير، انظر ص ٤٣٢). كما أن قطبية الرابطة تزيد قوتها (ارجع إلى حسابات باولنغ للسلبية، ص ٢٤٠)، ولذلك نجد بعضاً من الروابط القوية جداً مثل SI-F

(٩) يمكن الرجوع إلى جداول قيم قوى الروابط في الملحق (و).

(قد تحتوي هذه الرابطة على بعض ترابط باي أيضاً)، ٥٦٥ ك جـ/م. واما الروابط غير القطبية والتي تربط ذرات صغيرة تحتوي على أزواج الكترونات غير رابطة تدخل في تنافرات، فإنها تميل لأن تكون أضعف قليلاً من المعدل العام، فمثلاً، N-N، ١٦٧ ك جـ/م، F-F، ١٥٥ ك جـ/م. ولكن رغم ذلك، نجد عموماً أن قوة الرابطة التساهمية المثالية تقع في المدى ٢٥٠ - ٤٠٠ ك جـ/م. وكما سنرى، فإن هذه الروابط أقوى من جميع الأفعال الكيميائية المتبادلة الأخرى، باستثناء الروابط الأيونية.

وبسبب تعقد القوى التي تسهم في الرابطة التساهمية، فليس من الممكن كتابة دالة طاقة جهد بسيطة، كما هو الحال للقوى الالكتروستاتية بين أيون وأيون أو بين ثنائي القطب وآخر. ولكن بالرغم من ذلك، فإنه يمكن وصف الطاقة التساهمية، كيفياً، على أنها قوى قصيرة المدى (يتناقص التداخل مع ازدياد المسافة بين الذرات).

الترباط الأيوني Ionic Bonding

يمكن الحصول على قوة الرابطة الأيونية النقية بين أيونين بدقة كبيرة، باستخدام معادلة بورن (الفصل ٣) ^(١٠). ولدى إهمال قوى التنافر وقوى فان ديرفال والمساهمات الصغيرة الأخرى، يمكننا تحديد طاقة زوج من الأيونات بالمعادلة التالية:

$$E = \frac{Z^+ Z^-}{4\pi r \epsilon_0} \quad (٦ - ٢)$$

وفي حالة زوج من الأيونات الصغيرة جداً، مثل Li^+ و F^- ، يمكن تقدير طاقة الرابطة بحوالي ٦٨٦ ك جـ/م. واما القيمة العملية فهي ٧٥٥,٢ ك جـ/م وهي تخص تحلل الجزيء الى أيونات و ٥٧٥,٣ ك جـ/م عند تحلله الى ذرات. وأما لزوج من الأيونات الأكبر حجماً، مثل Cs^+ و I^- ، فإن طاقة الرابطة أصغر، وتساوي تقريباً نصف قيمة طاقة الرابطة في حالة Li^+ و F^- . وهكذا، نلاحظ أن قوة الروابط الأيونية هي في نفس مرتبة المقدار الخاص بالروابط التساهمية. وهناك رأي شائع بأن الروابط الأيونية أقوى بكثير من الروابط التساهمية، وقد يكون ذلك نتيجةً للتفسير الخاطيء لدرجات الانصهار والغليان التي سوف نناقشها فيما بعد. والترباط الأيوني غير متجه ما

(١٠) تشير قوة الرابطة التي حصلنا عليها بالطبع الى تفكك زوج الأيونات الى الأيونات المفصلة:



ومن الأسهل نوعاً ما تفكك زوج الأيونات الى الذرات المتعادلة،



لأن طاقة تأين الفلز أكبر من الألفة الالكترونية للفلز.

دام الكروستاتيكياً نقياً. ولا يعتمد جذب أيون ما لأيون آخر على الاتجاه مطلقاً، ولكن حجوم الأيونات واعدادها هي التي تتحكم في تحديد البناءات البلورية. وبالمقارنة مع القوى التي سنبحثها فيما يلي، فإن الترابط الأيوني يعد نسبياً عديم التأثير بالمسافة. ومع صحة القول: «أن القوة بين أيونين تتناسب عكسياً مع مربع المسافة بينهما»، إلا أن سرعة التناقص مع ازدياد المسافة سرعة معتدلة، وهذا التناقص أقل بكثير مما في معظم القوى الكيميائية الأخرى.

قوى الأيون القطب - ثنائي القطب^(١١) Ion — Dipole Forces

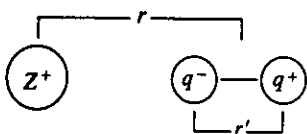
لقد تمت في الفصل السابق مناقشة العوامل المختلفة التي تؤثر على قيمة العزم القطبي في الجزيئات القطبية. ونكتفي في المناقشة الحالية، بتصوير الجزيء القطبي على أنه شحنتان مختلفتان ومتساويتان ($q\pm$) ومفصولتان بالمسافة r . ويمكن الحصول على عزم القطب، M ، من المعادلة التالية:

$$\mu = qr' \quad (3 - 6)$$

وعندما يوضع ثنائي القطب في مجال كهربائي، فإنه سوف يوجه نفسه ليصبح موازياً للمجال وإذا كان المجال ناتجاً عن أيون، فإن ثنائي القطب سوف يوجه نفسه بحيث يكون الطرف الجاذب (الطرف الذي يحمل شحنة معاكسة لشحنة الأيون) موجهاً نحو الأيون، ويكون الطرف الآخر، طرف التنافر متجهاً بعيداً عن الأيون. وحسب هذا المفهوم، يمكن التفكير بقوى الأيون - ثنائي القطب على أنها «متجه» لأنها ناتجة عن اتجاهات مفضلة للجزيئات، في حين أن القوى الالكتروستاتية غير متجهة. ونحصل على طاقة الأفعال المتبادلة بين الأيون وثنائي القطب من المعادلة التالية:

$$E = -\frac{|Z^\pm|\mu}{4\pi r^2 \epsilon_0} \quad (4 - 6)$$

حيث $Z^\pm$ الشحنة على الأيون و r المسافة بين الأيون الجزيء القطبي



H. H. Jaffé, *J. Chem. Educ.*, **40**

(١١) مناقشة قصيرة لأنواع للأفعال القطبية المتبادلة انظر:

649 (1963). For a more extensive discussion, see M. Davies, "Some Electrical and Optical Aspects of Molecular Behavior," Pergamon, Elmsford, N.Y., 1965, pp. 158-176.

وتشبه الأفعال المتبادلة بين الأيون وثنائي القطب، الأفعال المتبادلة بين الأيون والأيون، ما عدا أنها أكثر حساسية للمسافة $1/r^2$ بدلاً من $1/r$ وأضعف قليلاً لأن الشحنات القطبية (q^+, q^-) تكون في العادة أقل بكثير من الشحنة الالكترونية الكاملة. وتظهر أهمية القوى بين الأيون وثنائي القطب في محاليل المركبات الأيونية في المذيبات القطبية، حيث توجد كيانات متمذبة، مثل: $Na(OH_2)_x^+$ و $F(H_2O)_y^-$ (لمحاليل NaF في الماء). وتكوم هذه الكيانات ثابتة لبعض أيونات الفلزات، حيث تعد كيانات منفصلة ومميزة مثل $[Co(NH_3)_6]^{+3}$. وبناءً على ما سبق، يمكن اعتبار هذه الأيونات المعقدة ناتجة عن أفعال الكترولستاتية متبادلة بين أيون وقطب، ولكن هذه المغالاة في التبسيط (نظرية المجال البلوري الالكتروستاتية، انظر الفصل ٩) أقل دقة من وجهات النظر الأخرى.

Dipole - Dipole Interactions الأفعال المتبادلة بين ثنائي قطب وآخر

يمكن التعبير عن طاقة الأفعال المتبادلة هذه^(١٢) بالمعادلة التالية:

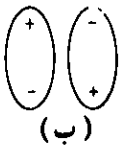
$$E = \frac{-2\mu_1\mu_2}{4\pi r^3 \epsilon_0} \quad (٥ - ٦)$$

وهي تصف الترتيب «رأس الى ذيل» (head to tail) المبين في الشكل (٦) - (٢٤). واما الترتيب الآخر، فهو المتوازي المتعاكس (antiparallel)، كالمبين في الشكل (٦ - ٤ ب). ويكون الترتيب الثاني أكثر ثباتاً اذا لم تكن الجزئيات «ضخمة» جداً. ويمكن اثبات تساوي طاقتي الترتيبين اذا كان المحور الطويل يساوي $1,12$ من طول المحور القصير^(١٣). ويمكن لكلا الترتيبين ان يوجدوا معاً فقط في الحالات التي تكون فيها طاقة التجاذب اكبر من الطاقة الحرارية ($2,0 = RT$ ك ج/م على درجة حرارة الغرفة). وعموماً، يكون ذلك صحيحاً في حالة المواد الصلبة والسائلة التي سوف تكون موضع اهتمامنا. ولكن في الحالة الغازية، وعلى درجات الحرارة العالية، تعمل الحركة الحرارية على توزيع اتجاهات الاقطاب عشوائياً، ويؤدي

(١٢) لدى ضرب المعادلات (٦ - ٢) و (٦ - ٤) و (٦ - ١)، و (٦ - ٧) بعدد اقوجدادرو. نحصل على الطاقة الخاصة بمول واحد من الكيانات التي تجري بينها الافعال. وبما أن المعادلة (٦ - ٥) تشمل جزئين قطبيين فنعد ضربها بـ N نحصل على طاقة مولين.

(١٣) R. D. Gilardi, "The Analysis of the Vibrational Behavior of Bound Polar Complexes," Doctoral Dissertation, University of Maryland, College Park, 1966, p. 18.

ذلك الى انقاص طاقة الأفعال المتبادلة الى حد كبير. وتكون الأفعال المتبادلة بين ثنائي قطب وآخر أضعف حتى من الأفعال بين الأيون وثنائي القطب. وتتناقص الأفعال المتبادلة بين ثنائي قطب وآخر بسرعة كبيرة مع المسافة $1/r^3$ ، وكما هو الحال للقوى بين الأيون وثنائي القطب، فإن القوى بين ثنائي القطب « متجهة » لوجود بعض الاتجاهات المفضلة وهي المسؤولة عن تجمع (association) السوائل القطبية مثل الماء وفلوريد الهيدروجين وعن بنائها.



الشكل (٦ - ٤) (پ) ترتيب الأقطاب
« رأس الى ذيل »، (ب) الترتيب الموازي
المعكس للأقطاب.

Induced - dipole
Interactions

الأفعال المتبادلة
لثنائيات الاقطاب المستحثة

إذا وُضع جسم مشحون كأحد الأيونات، مثلاً، بالقرب من جزيء غير مشحون وغير قطبي (ذرة غاز نبيل كالزنون، مثلاً)، فإن الأيون يشوه السحابة الالكترونية للذرة أو الجزيء بنفس الطريقة التي يستطيع فيها أيون موجب مشحون تشويه السحابة الالكترونية لأيون سالب كبير ومرن (قواعد فاجنر، ص ١٣٥-١٣٨). ويعتمد استقطاب الجسيمات المتعادلة على استقطابيتها (مرونتها)، α ، وعلى المجال الاستقطابي الناتج عن الأيون المشحون، $Z\pm$. ويمكن الحصول على طاقة مثل هذه الأفعال المتبادلة من المعادلة التالية:

$$E = -\frac{1}{2} \frac{Z^2 \alpha}{r^4} \quad (٦ - ٦)$$

وبالطريقة نفسها، يمكن لثنائي القطب استحثاث ثنائي قطب آخر في جسيمات تكون مسبقاً غير مشحونة أو غير قطبية، وتكون طاقة مثل هذه الأفعال المتبادلة كالتالي:

$$E = \frac{-\mu^2 \alpha}{r^6} \quad (٧ - ٦)$$

حيث μ عزم ثنائي القطب المستحث.

وتكون هذه الأفعال المتبادلة ضعيفة جداً، لأن استقطابية معظم الجسيمات ليست كبيرة. وبما ان الطاقة تتناسب عكسياً مع أس r عالٍ، فإنها تكون مؤثرة فقط على مسافات قصيرة جداً، وتقتصر أهميتها على كيمياء محاليل المركبات الأيونية أو القطبية في المذيبات غير القطبية.

تتشأ الأقطاب اللحظية نتيجة لعدم التوازن اللحظي في التوزيع الإلكتروني حتى في ذرات الجزيئات التي لا تحتوي على أقطاب دائمة. وكمثال على ذلك، لنأخذ ذرة الهيليوم. في هذه الذرة، من غير المحتمل أن يكون الكتروننا فلك 1s دائماً متعاكسين تماماً في جميع الأوقات. وهكذا، سوف تتكون أقطاب لحظية قادرة على استحثاث أقطاب في الذرات أو الجزيئات المجاورة. ويمكن النظر الى هذه الظاهرة بطريقة أخرى، حيث تقوم الإلكترونات في اثنين أو أكثر من الجزيئات «غير القطبية» بتنظيم (Synchronize) حركتهما (على الأقل جزئياً) لتقليل التنافر بين الإلكترونات ورفع التجاذب بين الإلكترونات والنواة. ولكن مثل هذا التجاذب ضعيف وقصير جداً في مداه، تماماً كما في حالة القوى بين ثنائي القطب وثنائي القطب المستحث. ويمكن التعبير عن طاقة مثل هذه الأفعال المتبادلة بالمعادلة التالية:

$$E = \frac{-2\mu\alpha}{r^6} \quad (٨ - ٦)$$

حيث μ العزم القطبي اللحظي. ويمكن كتابة المعادلة (٦ - ٨) بالطريقة السهلة التالية:

$$E = \frac{-3I\alpha^2}{4r^6} \quad (٩ - ٦)$$

حيث α الاستقطابية و I طاقة التأين للجسيمات.

وقوى لندن قصيره جداً في مدى عملها (تعتمد على $1/r^6$) وهي أضعف قوى الجذب المهمة للكيمايائي. ونتيجة للحد α^2 ، فإن قوى لندن تزداد بسرعة مع الوزن الجزيئي، وبتعبير أكثر دقة، فإنها تزداد بسرعة مع الحجم الجزيئي وعدد الإلكترونات المستقطبة.

ويمكننا ان نلاحظ بوضوح ان الوزن الجزيئي مجرد ذاته ليس العامل الأوحد المهم في

(١٤) يشار أحياناً الى هذه القوى بقوى لندن المبعثرة أو بقوى فان ديرفال. ومع أن المصطلح قوي لندن يستعمل كثيراً (بما في ذلك هذا الكتاب) إلا أنه لسوء الحظ، يوحي بأن القوى تمثل لمبعثرة الجزيئات، مع أنها دائماً قوى جذب. وأما استعمال المصطلح «فان ديرفال» فيكتنفه بعض الخلاف: بعض المؤلفين يستخدمونه كمرادف لقوى لندن، والبعض الآخر يستعمله ليعني جميع القوى التي تسبب انحراف الغازات الحقيقية عن التصرف المثالي. وبالإضافة الى قوى لندن، فإن هذا الاستعمال الأخير يشمل أيضاً القوى القطبية... الخ.

تحديد قيمة قوى لندن، كما تبين درجة غليان H_2 ، الوزن الجزيئي = ٢، درجة الغليان = ٢٠° كيلفن، و D_2 ، الوزن الجزيئي = ٤ (ضعف الوزن الجزيئي للهيدروجين)، درجة الغليان = ٢٣° كيلفن، و T_2 ، الوزن الجزيئي = ٦، درجة الغليان = ٢٥° كيلفن. ونلاحظ نفس الظاهرة في مركبات مشابهة، مثل الهيدروكربونات المحتوية على نظائر مختلفة للهيدروجين. ونلاحظ أيضاً أن درجات غليان الفلوروكربونات منخفضة بشكل غير عادي، بسبب صغر استقطابية الإلكترونات المرتبطة بقوة في ذرات الفلور.

Repulsive Forces

قوى التنافر

جميع الأفعال المتبادلة التي نوقشت حتى الآن، قوى تجاذبيه في طبيعتها، وقد تصبح قوى كبيرة لا نهائية عندما تكون $r = ٠$ صفر. ويعاكس قوه التجاذب هذه، قوى التنافر الناتجة عن تنافر الانوية (والمهمة في جزيء H_2) والتنافر بين الإلكترونات الداخلية أو الكثرونات القلب ذات الأهمية الأكبر. فعندما تكون المسافة بين النواتين غاية في الصغر، تبدأ السحب الالكترونية الداخلية للذرات بالتداخل، وعندما يصبح تنافر باولي (انظر ص ٤٥، ٣٤٥) كبيراً للغاية. ويمكن الحصول على طاقة التنافر من المعادلة التالية:

$$E = \frac{+k}{r^n} \quad (٦ - ١٠)$$

حيث k ثابت، في حين تأخذ n قيماً مختلفة، وكبيره نسبياً. ولقد وجد أن قيم n التي تتراوح بين ٥ - ١٢ تلائم المركبات الأيونية (ص ٨٧). ويشار أحياناً الى دالة لينارد - جونز Lennard-Jones، التي تستخدم غالباً لوصف تصرفات الجزيئات، بدالة ٦ - ١٢ لأنها تستخدم $r^٥$ لطاقة التجاذب (انظر المعادلة ٦ - ٩) و R^{12} لطاقة التنافر. وعلى أية حال، يبدأ تأثير طاقة التنافر على المسافات القصيرة جداً فقط.

خلاصة

يحتوي الجدول (٦ - ٣) على القوى المختلفة المؤثرة على الكيانات الكيميائية. وقد سُجِّلَت القوى حسب تناقص قوتها ابتداءً بالروابط الأيونية والتساهمية وانتهاءً بقوى لندن الضعيفة جداً. وتطبيق هذه المعرفة الخاصة بالقوى في تفسير الظواهر الكيميائية يتطلب قدراً معقولاً من المران والفتنة الكيميائية. وعموماً، فإن أهمية تأثير قوة معينة على الخواص الكيميائية والفيزيائية، تعتمد على مكان القوة في الجدول (٦ - ٣).

فمثلاً، تعتمد درجات غليان الغازات النبيلة على قوى لندن، لأنها القوى الوحيدة العاملة في هذه الحالة. وكنتقريب اولي، يمكن إهمال قوى لندن في بلورات المركبات الأيونية (بالرغم من وجودها)، بالمقارنة مع القوى الأيونية القوية جداً (الفصل ٣)

الجدول (٦ - ٣) ملخص للقوى الكيميائية والافعال المتبادلة.

نوع الأفعال المتبادلة	قوتها	دالة الطاقة والمسافة
الرابطة التساهمية	قوية جداً	معقدة، ولكنها نسبياً طويلة المدى
الرابطة الأيونية	قوية جداً	$1/r$ ، طويلة المدى نسبياً
الأيون-ثنائي القطب	قوية	$1/r^2$ ، قصيرة المدى.
ثنائي القطب-ثنائي القطب	متوسطة القوة	$1/r^3$ ، قصيرة المدى.
الأيون - ثنائي القطب المستحث	ضعيفة	$1/r^4$ ، قصيره جداً في مداها
ثنائي القطب-ثنائي القطب المستحث	ضعيفه جداً	$1/r^6$ ، قصيره جداً جداً في مداها
طاقة قوى لندن	ضعيفة جداً *	$1/r^6$ ، قصيره جداً جداً في مداها

* بما أن قوى لندن تزداد مع زيادة الحجم، وبما انه لا حدود لحجم الجزيئات، فانه يمكن لهذه القوى أن تصبح كبيرة نوعاً ما. ولكنها، عموماً، ضعيفة جداً.

Hydrogen Bonding

الترابط الهيدروجيني

قد يجادل البعض بأن الترابط الهيدروجيني ما هو إلا حالة متطرفة للأفعال المتبادلة بين ثنائي قطب و آخر ، إلا أن الاختلاف كبير مما يبرر اجراء مناقشة منفصلة قصيرة. وبالإضافة الى ذلك، فإنه لا يوجد اتفاق عام على الوصف الأفضل لطبيعة القوى في الرابطة الهيدروجينية. وسوف نبنى هنا تعريفاً عملياً للرابطة الهيدروجينية: تظهر الرابطة الهيدروجينية عندما ترتبط ذرة الهيدروجين بذرتين أو أكثر^(١٥). ويتضمن هذا

W. C. Hamilton and J. A. Ibers, "Hydrogen Bonding in Solids," Benjamin, New York, 1968, (١٥) p. 13.

G. C. Pimentel and A. L. McClellan, "The Hydrogen Bond," Freeman, San Francisco, 1960.

ويعتبر هذان الكتابان مرجعين جيدين لدراسات اضافية حول الترابط الهيدروجيني. انظر المرجع (٢٨) أيضاً.

التعريف أن الرابطة الهيدروجينية لا يمكن ان تعتبر رابطة تساهمية عادية، لأن ذرة الهيدروجين تحتوي على فلك واحد فقط ($1s$)، ذي طاقة منخفضة الى حد يمكنه من الدخول في الترابط التساهمي.

وعلى النطاق الاكبر يرى تأثير الترابط الهيدروجيني (بطريقة مباشرة) في الزيادة الكبيرة في درجات انصهار وجليان بعض المركبات مثل: NH_3 و H_2O و HF . وعادة ما تدرس هذا الظاهرة جيداً في كتب السنة الاولى الجامعية ولا تحتاج الى اية مناقشة اضافية هنا. اما في المستوى الجزيئي، فاننا نلاحظ الترابط الهيدروجيني في نقصان الكبير في المسافات بين الذرات، حيث تكون هذه المسافات اقصر مما هو متوقع من انصاف أقطار فان دير فال، وهذه في الحقيقة طريقة عملية للتمييز بين حالة الترابط الحقيقي والحالة التي تكون فيها ذرة الهيدروجين قريبة من ذرتين، ولكنها مرتبطة مع ذرة واحدة. وبين الجدول (٦-٤) المسافات في بعض الانظمة التي تحتوي على ترابط هيدروجيني ومقارنةً لهذه المسافات مع مجموع انصاف فان دير فال للذرات المعنية. ونلاحظ في عدد من الروابط الهيدروجينية، $A-H \dots B$ ، أن الذرتين A و B أقرب الى بعضهما بعضاً من مجموع أنصاف أقطار فان دير فال. ومن المميزات الأخرى الملاحظة كون ذرة الهيدروجين أقرب بكثير للذرة B مما هو متوقع من مجموع أنصاف أقطار فان دير فال، مما يشير الى اختراق ذرة الهيدروجين للسحابة الالكترونية للذرة B (او الى احداث انضغاط فيها). وفي حالة الترابط الهيدروجيني المثالي، تكون ذرة الهيدروجين مرتبطة بذرتين عاليتي السالبة، ويكون النظام عادة خطياً، وتكون ذرة الهيدروجين اقرب لاحد النواتين. وهكذا، يفترض في معظم الانظمة في الجدول (٦-٤) ان ذرة الهيدروجين مرتبطة مع الذرة A برابطة تساهمية «عادية» قصيرة ومرتبطة مع الذرة B برابطة «هيدروجينية» أطول وأضعف. ونحصل عادة على مثل هذا الوضع حتى لو كانت A و B ذرتين لنفس العنصر. ولكن هناك بعض الحالات الشاذة. وتظهر هذه الحالات في الأملاح من النوع M^+HA_2 ، حيث ان A قد تكون أيون فلوريد أو أيونات سالبة لبعض الاحماض العضوية مثل حامض الاستيك او حامض البنزويك. ويوصف هذا النوع من الترابط الهيدروجيني «بالماتل» لتمييزه عن النوع غير المتأثر الشائع. ويمكن تقسيم هذه الروابط الهيدروجينية إلى روابط قوية وضعيفة، لأن الروابط الهيدروجينية القصيرة والقوية، المثلة بـ FH^+F وبعض الروابط من النوع AH^+A ، تميل لأن تكون متائلة، وأما الروابط الطويلة والضعيفة فتكون دائماً

غير متائلة (انظر الشكل ٥-٦).

الجدول (٤-٦) مسافات فان ديرفال والمسافات المقاسة (بيكومتر)
لبعض الروابط الهيدروجينية الشائعة.

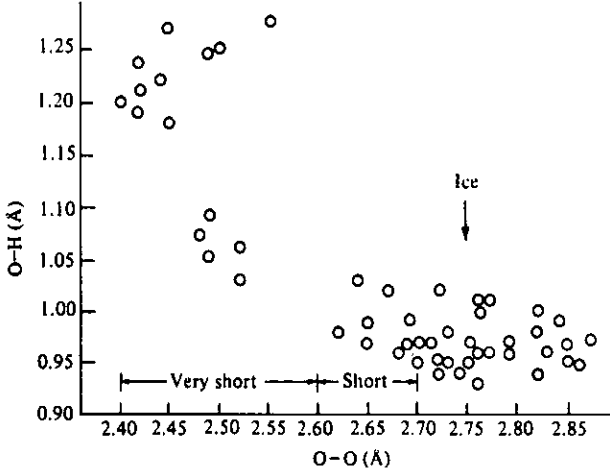
نوع الرابطة.	A...B* (محسوبة)	A...B (ملاحظة)	H...B (محسوبة)	H...B (ملاحظة)
F-H-F	270	240	260	120
O-H...O	280	270	260	170
O-H...F	280	270	260	170
O-H...N	290	280	270	190
O-H...Cl	320	310	300	220
N-H...O	290	290	260	200
N-H...F	290	280	260	190
N-H...Cl	330	330	300	240
N-H...N	300	310	270	220
N-H...S	340	340	310	240
C-H...O	300	320	260	230

(٨) ان القيم الموجودة في العمود (٢) ليست هي التي يحصل عليها
باستخدام الجدول ١-٦ لأن هاملتن وايزرز استخدموا انصاف اقطار
فان ديرفال من باولنج. المصدر:

W. C. Hamilton and J. C. Ibers, "Hydrogen Bonding
in Solids," W. A. Benjamin, New York, 1968, p. 16. Used with
permission.

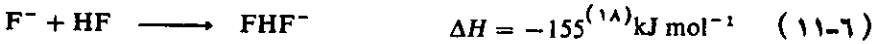
ومع أن موضوع الترابط الهيدروجيني المتائل وغير المتائل حصل على اهتمام كبير، نلاحظ ان
هناك حتى الآن فهماً محدوداً للعوامل المؤثرة فيه. وفي حالة الروابط الهيدروجينية الطويلة والضعيفة
يمكننا بالتأكيد تقريب الحالة بافتراض أن ذرة الهيدروجين مرتبطة ترابطاً تساهمياً بأحدى الذرات
وأنها متجاذبة مع الذرة الأخرى. ومن الواضح، أنها سوف تكون أقرب الى الذرة المترابطة معها
تساهمياً منها الى الذرة الأخرى المتجاذبة قطبياً معها. وليس من السهل معرفة متى ولماذا سوف
تصبح الرابطة متائلة، ولكن اذا ادخلنا مبدأ الطنين أو نموذج الافلاك الجزيئية المنتشرة، فاننا
سوف نحصل على حالة مشابهة لتساوي اطوال الروابط في البنزين. ولكن الوضع هنا أكثر تعقيداً،
وخاصة مع وجود أيونات FH_2^+ غير المتائلة في بعض البلورات^(١٦). واما اذا ما كان المحيط
المتائل يفض وجود الروابط الهيدروجينية المتائلة، بينما يُستحث الترابط غير المتائل من قبل
البلورات ذات التائل الاقل، فهي موضوعات تختلف فيها الآراء.]

الشكل (٥-٦) مقارنة
بين طول الرابطة (O-H)
وطول الرابطة (O...O)
المقاسة عن طريق حيود
النيوترونات لعدد من
المركبات المحتوية على
روابط O-H...O ونلاحظ
في الشكل تجمع الروابط
القصيرة المتائلة في الزاوية
اليسرى العليا.
المصدر.



J. M. Williams and S. W. Peterson, *Spectr. Inorg. Chem.*, 2, 1 (1971).
Reproduced with permission.]

وبما أن الترابط الهيدروجيني يحدث فقط عندما تكون ذرة الهيدروجين مرتبطة مع ذرة عالية السالبة،^(١٧) كان الاقتراح الاول حول طبيعة الرابطة الهيدروجينية أنها تتكون من أفعال متبادلة بين ثنائي قطب وأيون، أو ثنائي قطب وآخر، من النوع $A^{\delta-}-H^{\delta+}\cdots B^{\delta-}-R^{\delta+}$ أو $A^{\delta-}-H^{\delta+}\cdots B^-$ الذي يحتوي على الذرة B. ويأتي الدعم لوجهة النظر هذه من القوة العالية للروابط الهيدروجينية في الانظمة التي تحتوي على ذرة هيدروجين مرتبطة بالعناصر عالية السالبة.



(١٧) العنصر الأقل سالبة والذي يستطيع إنشاء روابط هيدروجينية حقيقية هو الكربون. وتعتبر هذه الروابط عادة ضعيفة نوعاً ما وغير مهمة. وفي الوقت الحاضر تتوافر حولها بيانات كانت كافية لتأليف كتاب مستقل:

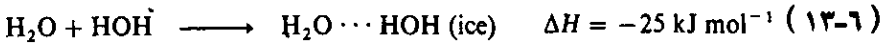
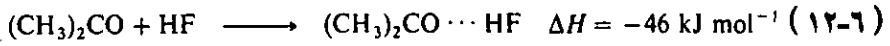
R. D. Green, "Hydrogen Bonding by C-H Groups," Wiley, New York, 1974.

أما جسور B-H-B فهي لا تسمى عادة «روابط هيدروجينية» مع أن التمييز بينها وبين الروابط الهيدروجينية اعتباطي، ومثل هذه الروابط الجسرية قد تكون قوية، انظر الفصل ١٤ الجزء الثاني والمراجع:

W. G. Evans et al., *Inorg. Chem.*, 7, 1746 (1968).

(١٨) برزت صعوبات كبيرة في وجه تعيين قوة الرابطة الهيدروجينية في FNF، والتي تعتبر أقوى رابطة هيدروجينية معروفة. وتعتبر القيمة - ١٥٥ ك ج/م قيمة متحفظة^(١٩)، بينما التقديرات الأخرى سواء النظرية^(٢٠) منها أو التجريبية^(٢١) أكبر من ذلك، ويصل بعضها إلى - ٢٥٢ ك ج/م.

S. A. Harrell and D. H. McDaniel, *J. Am. Chem. Soc.*, 86, 4497 (1964). (١٩)



ويعمل النموذج الالكتروستاتي البسيط طاقة الروابط النسبية والشكل الهندسي لها (الترتيب الخطي يعطي اكبر قيمة لقوى التجاذب ويقلل التنافرات). ولكن رغم ذلك، هناك اسباب تجعلنا نعتقد بشمول عوامل أخرى في الترابط الهيدروجيني بجانب الأفعال المتبادلة البسيطة بين ثنائي قطب وآخر، أو ثنائي قطب وأيون. فاولاً، يشير قصر الحوايط الهيدروجينية الى وجود تداخل كبير لأنصاف أقطار فان ديرفال، مما يؤدي الى قوى تنافر كبيرة اذا لم تتم معادلته. وثانياً، لا يتوقع وجود الروابط الهيدروجينية المتماثلة من النوع F-H-F اذا كانت ذرة الهيدروجين مرتبطة تساهمياً مع أحد ذرتي الفلور، ومتجاذبة بقوة أيون - ثنائي قطب الضعيفة مع ذرة الفلور الثانية. ونستطيع بالطبع ادخال الطنين في هذه الحالة لتعليل الصفات الملحظة.



ويتضمن الطنين انتشاراً للرابطة التساهمية على جانبي ذرة الهيدروجين. ولكن قد يتساءل البعض عما إذا كانت هناك معالجة مباشرة أبسط لهذا الانتشار مبنية على الأفلاك الجزيئية. والجواب على هذا السؤال نعم، فهناك معالجة أبسط ولكننا سوف لا نناقش ميكانيكية هذه الطريقة هنا (انظر الفصل ١٥ الجزء الثاني، الرابطة ذات المراكز الثلاثة والالكترونات الاربعة) وانما نكتفي بنتائجها التي تشير الى أن الرابطة التساهمية «منتشرة» (Smeared) فوق الذرات الثلاثة. وتكون الرابطتان على جانبي ذرة الهيدروجين متشابهتين في حالة الروابط الهيدروجينية المتماثلة وفي حالة الروابط الهيدروجينية غير المتماثلة، ويكون هناك تركيز للكثافة الالكترونية على الجانب الاقصر. وقد حاول عدد من العاملين اجراء حسابات فلكية جزيئية لطاقة الرابطة الهيدروجينية في الأنظمة O-H...O (لاحظ ان وحدات جميع القيم معطاة بالكيلو جول لكل مول):

P. A. Kollman and L. C. Allen, *J. Am. Chem. Soc.*, **92**, 6101 (1970); P. N. Noble and R. N. (٢٠)
Kortzeborn, *J. Chem. Phys.*, **52**, 5375 (1970).

H. P. Dixon, H. D. B. Jenkins, and T. C. Waddington, *J. Chem. Phys.*, **57**, 4388 (1972). (٢١)

كولسن ^(٢٢)	فان دو جنفيلدت ^(٢٣)	موروكوما ^(٢٤)	ثنائي قطب - ثنائي قطب (الكهروستاتي)
-25	-30.1	-33.4	
-33	-4.6	-34.1	الانتشار (الطين)
-13	-4.2	-1.0	البعثة (لندن أو فان دير قال)
+35	+20.9	+41.2	التنافر ...
-36	-18.0	-27.3	الطاقة الكلية (نظرياً)
-25			الطاقة المقاسة عملياً

ومن هذه القيم، يمكننا ملاحظة الاتفاق المحدود (رغم عدم اتفاق العاملين على مصطلحات موحدة) بين الطرق الحسابية المختلفة وبين القيم النظرية والعملية. ونلاحظ أيضاً أن قيم طاقة القطب - ثنائي القطب وطاقة الانتشار وطاقة التنافر متساوية تقريباً، في حين أن طاقة البعثة أقل نوعاً ما. ونتيجة لذلك، تميل الحدود الثلاثة لالغاء بعضها بعضاً، وهكذا إذا أهملنا جميع الحدود باستثناء الحد الأول، فإننا نحصل على جواب جيد، وهذا مثال لنجاح النموذج الكهروستاتي البسيط. ولكن، يجب توخي الحذر في استخدام هذه القيم لأنه إذا استخدمت دالة موجية مختلفة في الطريقة الحسابية، نحصل على توزيع مختلف^(٢٥).

وقد قدم الين (Allen)^(٢٦) نموذجاً بسيطاً لفهم طبيعة الرابطة الهيدروجينية وتقدير قوتها. ويشتمل هذه النموذج على ثلاثة متغيرات: (١) عزم الرابطة: $8-11$ ، والذي يُعطي قيمة تقريبية للشحنة الموجبة على ذرة الهيدروجين، وبالتالي قدرتها على التقبل؛ (٢) سهولة إزالة الكترون من الجزيء المانح^(٢٧)، ΔI (نتوقع وجود علاقة بين قاعدية

(٢٢) C. A. Coulson, *Research*, 10, 149 (1957).

(٢٣) J. G. C. M. van Duijneveldt-van de Ridjt and F. B. van Duijneveldt, *Theor. Chim. Acta*, 19, 83 (1970).

(٢٤) K. Morokuma, *J. Chem. Phys.*, 55, 1236 (1971).

(٢٥) P. A. Kollman and L. C. Allen, *Theor. Chim. Acta*, 18, 399 (1970).

(٢٦) L. C. Allen, *J. Am. Chem. Soc.*, 97, 6921 (1975).

(٢٧) يكتنف كلمة «مانح» بعض الغموض في المراجع، خصوصاً عند استعمال في أنظمة الترابط الهيدروجيني. وفي هذا الكتاب، سوف يكون المانع دائماً هو ما يمنع زوج الكترولونات أو أنه قاعدة لويس، ولكن هناك بعض الاستعمالات في المراجع يكون فيها «المانح» مانحاً لذرة هيدروجين (حامض برونستد). ويمكن الحصول على القيمة ΔI كالتالي: يفترض أن المقدرة على انشاء رابطة هيدروجينية صفر

المانح وسهولة ازالة الكترون تماماً، أي وجود علاقة بين قاعدية المانح وطاقة التأين؛ (٣) طول الرابطة، R (لقد رأينا أن الروابط القصيرة تكون قوية والعكس بالعكس). وباستخدام هذه المتغيرات يمكن تقدير الطاقة اللازمة لكسر الرابطة الهيدروجينية كالتالي:

$$E = k\mu_{H-A}(\Delta I)/R \quad k = 2.44 \times 10^{18} \text{ C}^{-1} \quad (١٤-٦)$$

وقد تكون أهمية هذه النموذج في ما يتيح من فهم الرابطة الهيدروجينية اكبر من استخدامه في الأغراض الحسابية. ويُنصح القارئ بالرجوع الى النشرات الاصلية^(٢٦) لمزيد من المناقشات حول هذا النموذج وحول خواص الروابط الهيدروجينية. وبسبب الامة الكبرة للروابط الهيدروجينية في الانظمة المختلفة، والتي تمتد من المذيبات غير العضوية الى ازدواج القواعد على جزيء الـ DNA، فقد حصل هذا الموضوع على اهتمام كبير^(٢٨). ولا يزال فهمنا لهذا الموضوع جزئياً، بسبب تعقد الانظمة المحتوية على الروابط الهيدروجينية.

وليس اشتراط ان تكون الرابطة الهيدروجينية خطية صارماً بالدرجة التي كان عليه الاعتقاد في السابق. ومن ناحية اخرى، فان الرابطة الهيدروجينية غير متجهة، اذا اخذنا بالاعتبار وجهة نظر نموذج التجاذب الالكتروستاتي او تداخل فلك $1s$ الكروي. ولكن التنافر مع الذرات الاخرى يكون اقل ما يمكن في الترتيب الخطي، واذا تركت الرابطة الهيدروجينية على حريتها، فانها سوف تتخذ الترتيب الخطي. ولكن اذا حالت ظروف البناء البلوري، أو أية عوامل هندسية اخرى دون ذلك، تتكون الرابطة الهيدروجينية المنحنية بشرط ان لا يكون الانحراف عن الترتيب الخطي كبيراً. وفي مثل هذه الحالات يصاحب الانحناء ازدياد في طول الرابطة وفي ضعفها بسبب زيادة التنافر^(٢٩).

وقد بين بيرنل (Bernal)^(٣٠) نتيجة هامة لكون الرابطة الهيدروجينية اقوى من

في حالة ذرة الغاز النبيل. وهكذا يجب أن تزداد طاقة الرابطة الهيدروجينية طردياً مع الفرق في طاقة التأين بين الذرة المانحة (I_A) وذرة الغاز النبيل الاقرب (I_X). وهكذا تكون الطاقة ذات الامة مي:

$$\Delta I \quad I_X \quad I_A$$

M. D. Joesten and L. J. Schaad, "Hydrogen Bonding," Dekker, New York, 1974; A. Novak, (٢٨) *Struct. Bond.*, **18**, 177 (1974); J. C. Speakman, *ibid.*, **12**, 141 (1972); P. A. Kollman and L. C. Allen, *Chem. Rev.*, **72**, 283 (1972).

W. C. Hamilton, *Ann. Rev. Phys. Chem.*, **13**, 19 (1962). R. Chidambaram and S. K. Sikka, *Chem. Phys. Letters*, **2**, 162 (1968).

J. D. Bernal, in "Hydrogen Bonding," D. Hadzi, Ed., Pergamon, Elmsford, N.Y., 1959. (٣٠)

قوى لندن المبعثرة وكونها اضعف من الروابط الأيونية. ففي حالة المواد الصلبة «المرنة» والمكونة من جزيئات تساهمية مترابطة بقوى لندن الضعيفة، فإن الترابط الهيدروجيني قد يزيد من قوة وصلابة البناء. ومن الامثلة على ذلك المركبات العضوية التي تحتوي على مجموعات تستطيع تكوين روابط هيدروجينية مثل مجموعات الاميدات والاحماض الكربوكسيلية. ولكن في حالة الشبكة البلورية الأيونية يحدث عكس ذلك، حيث قد يؤدي الترابط الهيدروجيني الى اضعاف البناء. ومن الامثلة على ذلك الأملاح الأيونية، والتي تؤدي امامتها الى اضعاف التجاذب الأيوني (لأن الأيونات تصبح منفصلة عن بعضها البعض بجزيئات الماء) الذي يستبدل (جزئياً) بالروابط الهيدروجينية الاضعف. وتمثل الروابط الهيدروجينية نقاط ضعف قابلة للانكسار.

وتحدد المتطلبات الكيميائية الفراغية للترابط الهيدروجيني بناء الجليد، وهي سبب للحقيقة المعروفة بان الماء المتجمد أقل كثافة من الماء السائل عند درجة الانصهار وسبب الفرق في الكثافة هو ان بناء الماء المتجمد مفتوح نوعاً ما نتيجة لمتطلبات الترابط الهيدروجيني (الشكل ٦-٦).

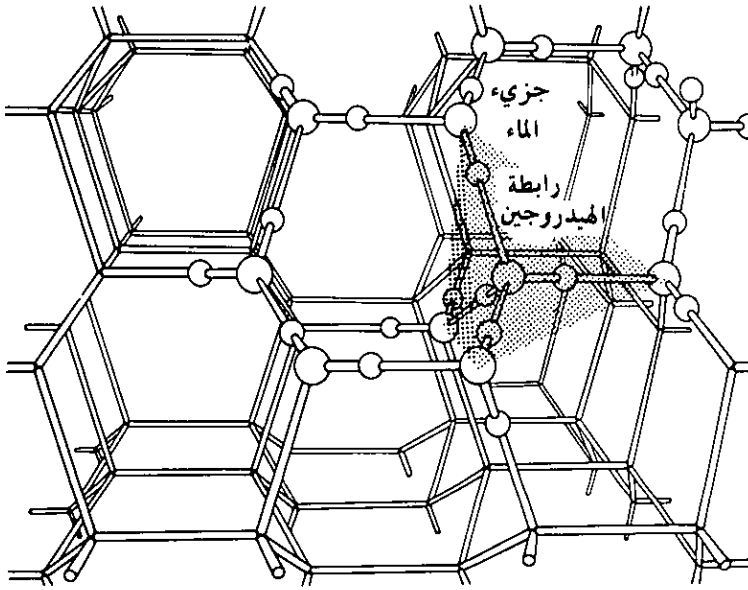
hydrates and clathrates

الماءات ومعقدات الاحتواء

لقد تعرضنا سابقاً لتمييز الأيونات عند انحلالها في الماء، ولقد نوقشت أهمية ذلك في كيمياء المحاليل. وللترابط الهيدروجيني كما لتجاذب الأيون - ثنائي القطب أهمية في الماءات الصلبة البلورية^(٣١).

وغالباً ما تدخل جزيئات الماء في الفراغات وتعمل على ترابط بناء قد يكون بدون ذلك غير ثابت بسبب الاختلاف في أحجام الأيونات الموجبة والسالبة. فمثلاً، توجد المركبات $\text{Na}_4\text{XeO}_6 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ و $\text{FeSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ على شكل مواد صلبة بلورية لكن المواد اللامائية: Na_4XeO_6 و FeSiF_6 غير معروفة. ويفترض أن سبب وجود الاولى عدم وجود الثانية هو التنافر بين الأيونات السالبة الكبيرة عالية الشحنة، حيث يصل هذا التنافر الى حد لا يسمح بتكون شبكة بلورية إلا بوجود جزيئات الماء. وعموماً، نجد أن بعض جزيئات الماء مرتبطة مباشرة مع الأيونات الموجبة لكن بعضها

W. C. Hamilton and J. A. Ibers, "Hydrogen Bonding in Solids," W. A. Benjamin, (٣١) New York, 1968, pp. 204-221.



الشكل (٦-٦) البناء «المفتوح» للجليد العادي الناتج عن الترابط

الهيدروجيني المتجه. [From Richard E. Dickerson and

Irving Geis, "Chemistry, Matter, and the Universe," copyright © 1976 by W. A. Benjamin, Inc., Menlo Park, California.]

غير مرتبط، ولكن جميع جزيئات الماء تكون مترابطة هيدروجينياً، أما مع الأيون السالب أو مع جزيء ماء آخر.

وتتكون في بعض الحالات ماءات للجزيئات المتعادلة. ومن الامثلة على هذا النوع المركبات ذات الصيغة المبدئية $6X \cdot 46H_2O$ حيث $X = CH_4, Cl_2, Xe, Ar$ الخ.

والوحدة البنائية لهذا النوع من البناءات عبارة عن دوديكا هيدرون (dodecahedron) وقوامها عشرون جزيء ماء (الشكل ٦-٧). وفي هذا البناء يرتبط كل جزيء ماء مع ثلاثة جزيئات أخرى بروابط هيدروجينية. ويمثل الموقع الرابع لنصف ذرات الاوكسجين ذرات هيدروجين باستطاعتها الارتباط مع متعدد سطوح مجاور. واما نصف ذرات الاوكسجين الاخرى فتحتل الموقع الرابع عليها ازواج الالكترونات غير رابطة باستطاعتها قبول رابطة هيدروجينية من متعدد سطوح مجاور. وعندما تبعاً وحدات البناء الاساسية هذه لتكون وحدات اكبر تظهر في البناء فراغات كبيرة نسبياً.

وتستقر في هذه الفراغات جزيئات الضيوف، X. ويطلق على هذه الغازات المأهبة، والتي تكون فيها جزيئات الضيوف غير مرتبطة كيميائياً وإنما استضيفت من قبل البناء المضيف، بمعدّات الاحتواء (clathrates). ونظراً لامكانية وجود البناء مع عدم التنبئة الكاملة للفراغات، يجب اعتبار الصيغ $6X \cdot 46H_2O$ ، صيغاً حدودية وانها لا تتحقق دائماً في التجارب العملية^(٢٢).

وليس من الضروري ان تكون جميع معدّات الاحتواء مآهات، فهناك امثلة اخرى معروفة جيداً تتكون فيها الشبكات البلورية المضيفة من تجمعات من الهيدروكربون او الفينول وما شابهها من المركبات العضوية المترابطة بروابط هيدروجينية. وهناك أيضاً بناءات مضيفة معروفة لا تحتوي على ترابط هيدروجيني. وتتكون هذه البناءات من شبكات بلورية ذات ثلاثة اتجاهات من مبلمرات التناسق. وفي هذه المركبات، تتكون البناءات القفصية من متصلات مثل CN^- و SCN^- ، ترتبط مع أيونات الفلزات من كلا الطرفين (انظر الفصل ١١). وربما يعتبر المركب $Ni(CN)_2 \cdot NH_3 \cdot M$ من أفضل أنواع معدّات الاحتواء حيث M هي بنزين او ثيوفين او فيوران او بايرونل او أنيلين او فينول^(٢٣).

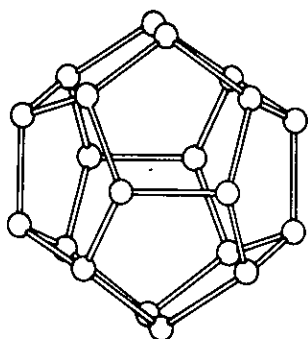
وقد وصف جفري وماك (Jeffrey and Mak)^(٢٤) تركيباً متوسطاً هاماً يقع بين معدّات الاحتواء الحقيقية والمآهات ذات الترابط الهيدروجيني. فمثلاً في حالة سداسي ميثيلين رباعي أمين سداسي الاماهة، $(CH_2)_6N_4 \cdot 6H_2O$ ، يكون جزيء سداسي ميثيلين رباعي أمين محصوراً في داخل قفص مكون من جزيئات الماء. وخلافاً لمعدّات الاحتواء الغازية، التي نوقشت سابقاً، توجد ثلاث ذرات نيتروجين في الجزيء المحصور مترابطة هيدروجينياً مع جزيئات الماء في القفص (الشكل ٨-٦).

(٢٢) للاطلاع على مراجع شاملة لمعدّات الاحتواء المائية انظر:

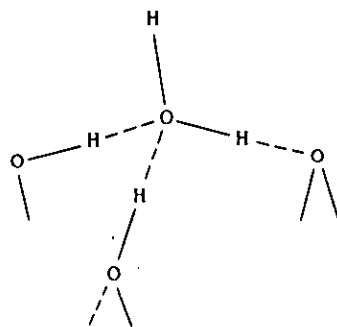
G. A. Jeffrey, *Acc. Chem. Res.*, 2, 344 (1969); G. A. Jeffrey and R. K. McMullan, *Progr. Inorg. Chem.*, 8, 43 (1967), F. A. Cotton, Ed., Wiley (Interscience), New York.

M. M. Hagan, "Clathrate Inclusion Compounds," Van Nostrand-Reinhold, New York, 1962, (٢٣) p. 67, lists over forty complexes which will serve as hosts in forming clathrate compounds.

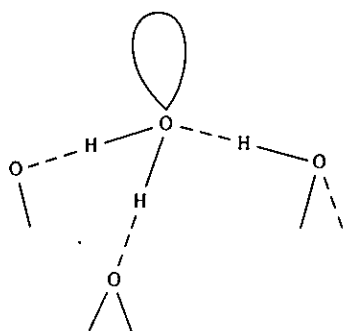
G. A. Jeffrey and T. C. Mak, *Science*, 149, 178 (1965). (٢٤)



(P)

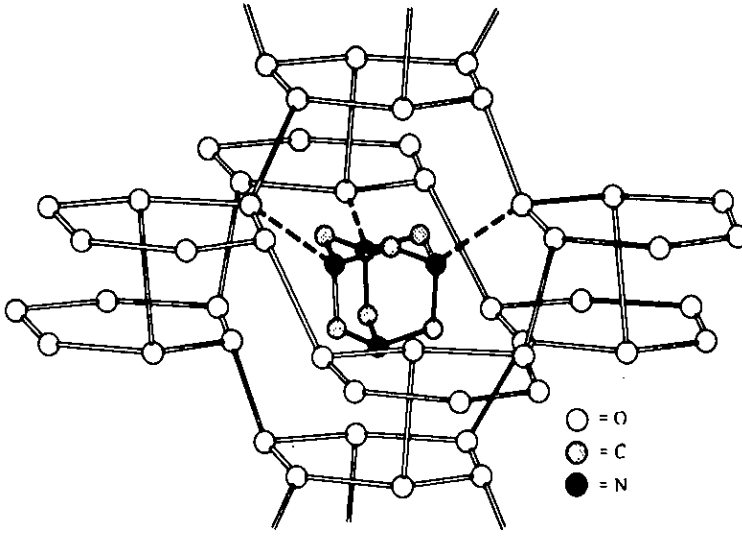


(ب)



(ج)

الشكل (٦-٧) (P) دوديكاهيدرون خاسي يتألف من عشرين جزيء ماء متصلة بروابط هيدروجينية. (ب) احد مواقع الدوديكاهيدرون ذات ذرة هيدروجين طرفية تستطيع استقبال زوج الكترونات غير رابط من متعدد سطوح مجاور لانشاء رابطة هيدروجينية واصله (ب) موقع لدوديكاهيدرون يحمل زوج الكترونات طرفي غير رابط يقوم بالترابط الهيدروجيني مع ذرة هيدروجين لمتعدد سطوح مجاور.



الشكل (٨-٦) رسم مجسم للبناء البلوري للمركب $(CH_3)_4N^+ \cdot 6H_2O$.
 لاحظ أن الخطوط العادية تمثل روابط $H-O \cdots O$ في قفص معقدات
 الاحتواء، وأن الخطوط المنقطة تمثل الروابط $N \cdots H-O$ من :
 [G. A. Jeffreys, *Science*, 149, 178 (1965). Copyright 1965 by the American
 Association for the Advancement of Science. Reproduced with permission.]

وهناك بعض معقدات الاحتواء المعروفة التي تساهم فيها الأيونات في بناء الهيكل
 القفصي. وهكذا، ومع اكتشاف بناءات جديدة، فقد نحصل على سلسلة كاملة من
 المركبات المتوسطة تمتد من معقدات الاحتواء الغازية النقية، التي لا تحتوي على ترابط
 بين الضيف والمضيف، إلى المئات البلورية الأيونية ذات الترابط الوثيق.

تأثيرات القوى الكيميائية EFFECTS OF CHEMICAL FORCES

Melting and boiling points

درجات الانصهار والغليان

ينشأ الانصهار والتبخّر بحصول البلورة على الطاقة الحرارية الكافية للتغلب على
 الطاقة الكامنة التي تحافظ على تماسكها ويجب ملاحظة أن انصهار وتبخّر بلورة ما، لا
 يؤدي في معظم الحالات إلى التذرية (atomization)، أي أنه لا يحدث تكسير كامل
 لجميع القوى الكيميائية. وحتى نفهم العلاقة بين القوى الكيميائية والخواص الفيزيائية،
 كدرجات الانصهار والغليان، نجد من الضروري مقارنة طاقة ارتباط الجسيمات في الحالة
 الغازية مع تلك التي في الحالة البلورية. فيجب أن نحصل البلورة على الفرق بين قيمتي

هاتين الطائفتين فقط، ويكون ذلك كافياً لتبخّر المادة الصلبة. وسوف تفسر المناقشة التالية هذا الفرق في الطاقة وعلاقته مع الاختلافات في درجات الانصهار والغليان، ولكن يجب أن نأخذ بعين الاعتبار تأثير الانتروبي أيضاً لأهميتها الكبيرة في بعض الحالات.

تنصهر البلورات التي تترابط مكوناتها بروابط لندن فقط على درجات حرارة منخفضة نسبياً، وتبخّر السوائل الناتجة بسهولة. ومن الأمثلة على هذا النوع، الغازات النبيلة التي تغلي على درجات حرارة تتراوح بين -269°C (He) و -62°C (Rn). وينتمي لهذه الطائفة عدد من المركبات العضوية وغير العضوية التي ليس لها عزوم قطبية، مثل CH_4 و SF_6 (ينسامى عند -64°C) و Ni(CO)_4 (درجة الغليان $= -43^\circ\text{C}$). وبما أن قوى لندن تزداد بمعدل كبير مع الاستقطابية، نجد أن عدداً من الجزيئات الكبيرة تكون سائلة أو حتى صلبة على درجة حرارة الغرفة رغم أن قوى التجاذب الوحيدة الموجودة بين الجزيئات هي قوى لندن فقط. ومن الأمثلة على ذلك، CCl_4 (درجة الغليان $= 77^\circ\text{C}$)، وبورازين، $\text{B}_3\text{N}_3\text{H}_6$ (درجة الغليان $= 34^\circ\text{C}$)، وكلوريد فسفونيتريليك وهو متعدد ثلاثي، $\text{P}_3\text{N}_3\text{Cl}_6$ (درجة الغليان $= 114^\circ\text{C}$).

ويجب ملاحظة أن هذه المركبات هي أمثلة لا تتفق مع المبدأ الذي ذكر في الفقرة الأولى. فمع أن جميع هذه الجزيئات تحتوي على روابط تساهمية قوية جداً، فإن أيّاً منها لا ينكسر عند الانصهار أو التبخر، ولذلك فإنها لا تلعب أي دور في تحديد درجات الانصهار والغليان.

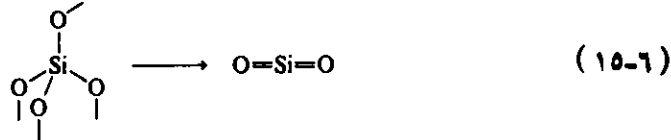
أما جزيئات السوائل القطبية مثل الماء والأمونيا السائلة وحامض الكبريتيك والكلورفورم فهي مشدودة بعضها إلى الآخر بقوى الأفعال المتبادلة بين ثنائي قطب وآخر أو . وابط هيدروجينية. وهذه القوى الأخيرة أكبر من قوى لندن للجزيئات المتشابهة في الحجم، مما يؤدي إلى الأنماط الملاحظة لدرجات غليان هاليدات اللافلزات. وفي حالة الجزيئات الأثقل، مثل H_2S و H_2Se و PH_3 و HI ، ... الخ، لا تكون للتأثيرات القطبية أهمية بارزة (تكون ساليات اللافلزات مشابهة كثيراً لسالية الهيدروجين) ولذلك تكون درجات الغليان منخفضة وتزداد مع زيادة الوزن الجزيئي. وفي الحالة السائلة، هناك ترابط هيدروجيني قوي في حالة العنصر الأول من كل مجموعة (H_2O ، NH_3 ، HF)، مما يترتب عليه ارتفاع في درجة الغليان.

وتتميز المركبات الأيونية بوجود قوى الكترولستانية قوية جداً تمسك الأيونات مع بعضها بعضاً. ويؤدي التبخر الى تكون ازواج أيونية وبعض العنقوديات الصغيرة في الحالة الغازية. ومع أن طاقة الثبات لهذه الكيانات كبيرة، إلا أنها أقل بكثير من تلك الموجودة في البلورات. وإذا افترضنا، كتقريب أولي، أن الأيونات مرتبة تبعاً لنموذج الكرات الصلبة، فإن الفرق في الطاقة الالكترولستانية لزوج أيوني في الحالة الغازية والحالة الصلبة البلورية قد يكون في قيم ثوابت مادلنج في الحالتين. فمثلاً في حالة (NaF)، $A = 1,00$ للزوج الأيوني، و $1,75$ للحالة الصلبة البلورية. ولذلك عندما يتبخر فلوريد الصوديوم البلوري ليكون ازواج أيونات، يجب أن نتوقع من طاقة الرابطة أن تكون أكبر بقليل من نصف ($\frac{1}{1,75} = 0,57$) من طاقة الشبكة البلورية. وهناك عوامل عدة تساعد على تثبيت الكيانات في الحالة الغازية، وتجعل تكونها أقل كلفة. فيمكن أن يحدث الاستقطاب في زوج أيوني منفرد بسهولة أكبر من حدوثه في الشبكة البلورية. ويؤدي هذا إلى مساهمة أكبر إلى حد ما على صورة ترابط تساهمي وروابط أقصر في الحالة الغازية. وثانياً، تتكون إضافة إلى الأزواج الأيونية، عنقوديات أيونية صغيرة ذات أفعال متبادلة أكبر وطاقة تجاذب أكبر. وهكذا، فإنه ليس من الغريب أن نعلم أن التبخر يكلف حوالي ربع طاقة الشبكة البلورية فقط، ولا يصل حتى إلى نصفها (الجدول ٥-٦). وبالرغم من ذلك، وبسبب طاقة الشبكة البلورية الكبيرة، نجد أن الطاقة الضرورية لتبخير مركب أيوني كبيرة، وهي المسؤولة عن درجات الغليان العالية للمركبات الأيونية.

وتؤدي الزيادة في الشحنات الأيونية إلى زيادة طاقة الشبكة البلورية في البلورات. وفي حالة المركبات الأيونية، ذات الترابط الأيوني التام، فإن زيادة الشحنات الأيونية تؤدي إلى زيادة درجات الانصهار والغليان. ومن الأمثلة على ذلك؛ NaF، درجة الانصهار 997°C ؛ MgO، درجة الانصهار 2800°C .

وليس الأمر بالسهولة التي تبينها المقارنة بين فلوريد الصوديوم وأوكسيد الماغنيسيوم. فحسب قواعد فاجنز، تؤدي زيادة الشحنة إلى زيادة الترابط التساهمي، خاصة للأيونات الموجبة الصغيرة والأيونات السالبة الكبيرة. والصفة التساهمية بحد ذاتها ليست بالضرورة سبباً في ارتفاع أو انخفاض درجات الانصهار أو الغليان. ففي المركبات الصلبة ذات الترابط التساهمي القوي، والتي تحتوي على روابط تساهمية أضعف أو أقل عدداً في الحالة الغازية، هذه المركبات تمتاز بدرجات انصهار وغليان

عالية للغاية. ومن الأمثلة على ذلك الكربون في الماس والجرافيت (يتسامى على حوالي 3700°C) وثاني أكسيد السيلكون (درجة الانصهار 1710°C ، ويغلي فوق 2200°C). وعلى سبيل المثال، نلاحظ في حالة المركب الأخير أن عملية الانتقال من الحالة الصلبة إلى الحالة السائلة تشمل تغير أربع روابط سيجما رباعية السطوح قوية في الملمر الصلب إلى رابطتي سيجما ورابطتي باي ضعيفة نسبياً في الجزيئات الغازية المعزولة.



الجدول (5-6)

(a)

(ب) طاقات التفكك لماليدات القلويات في حالتها الصلبة والغازية (كج/م).

المركب	$M - X_{(s)} \rightarrow M^{+}_{(g)} + X^{-}_{(g)}$	$MX_{(s)} \rightarrow M^{+}_{(g)} + X^{-}_{(g)}$	E_{sub}	النسبة
LiF	766	1033	268	0.26
LiCl	636	845	209	0.25
LiBr	615	799	184	0.23
LiI	573	741	167	0.23
NaF	644	916	272	0.30
NaCl	556	778	222	0.28
NaBr	536	741	205	0.28
NaI	506	690	184	0.27
KF	582	812	230	0.29
KCl	494	707	213	0.30
KBr	477	678	201	0.30
KI	448	640	192	0.30
RbF	565	778	213	0.27
RbCl	498	686	188	0.27
RbBr	464	661	197	0.30
RbI	439	623	184	0.30
CsF	548	749	201	0.27
CsCl	464	653	197	0.29
CsBr	448	632	184	0.29
CsI	414	602	188	0.31

المجدول (٥-٦) تكملة

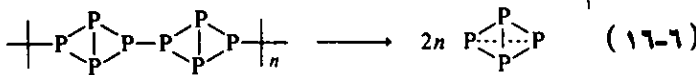
(أ)

(ب) طاقات التفكك لهاليدات القلويات في حالتها الصلبة والغازية (كيلو سعر/مول)

المركب	$M - X_{(g)} \rightarrow M^{+}_{(g)} + X^{-}_{(g)}$	$MX_{(s)} \rightarrow M^{+}_{(g)} + X^{-}_{(g)}$	E_{subl}	النسبة
LiF	183	247	64	0.26
LiCl	152	202	50	0.25
LiBr	147	191	44	0.23
LiI	137	177	40	0.23
NaF	154	219	65	0.30
NaCl	133	186	53	0.28
NaBr	128	177	49	0.28
NaI	121	165	44	0.27
KF	139	194	55	0.29
KCl	118	169	51	0.30
KBr	114	162	48	0.30
KI	107	153	46	0.30
RbF	135	186	51	0.27
RbCl	119	164	45	0.27
RbBr	111	158	47	0.30
RbI	105	149	44	0.30
CsF	131	179	48	0.27
CsCl	111	156	47	0.29
CsBr	107	151	44	0.29
CsI	99	144	45	0.31

(أ) اخذت بيانات الحالة الغازية من طاقات الروابط في الملحق (و) ثم صحت للحالة الأيونية بإضافة طاقة التأين والألفة الالكترونية. وقد اخذت طاقات الشبكات البلورية من القيم المفضلة في الجدول (٣-٣) وأما طاقة التسامي (على افتراض وجود تزاوج أيوني)، فهي الفرق بين طاقة الشبكة البلورية والأزواج الأيونية. والنسبة المشار إليها في الجدول وهي E_{subl}/U تعطي الجزء من الطاقة الذي يضيع نتيجة للتسامي.

ومن ناحية أخرى فإذا كانت الروابط التساهمية في الحالة الغازية مساوية في عددها وثباتها للروابط التساهمية في الحالة الصلبة، فإن التبخر يحدث بسهولة. ومن الأمثلة على ذلك، تفكك المبلمرات إلى وحداتها الأولية (depolymerization) ويحدث مثلاً عند ٣٠٠°م أو $٣٠٠^\circ\text{م}^{(٣٥)}$



وهكذا، فإن تزايد الترابط التساهمي الناتج عن مثل ظاهرة فاجنز يمكن ان يخفض درجات الانتقال. فمثلاً، ان كلاً من هاليدات البوتاسيوم وهاليدات الفضة

(٣٥) ان البناء الحقيقي للفسفور الاحمر غير معروف، إلا أنه تم اقتراح هذا البناء. وليس للبناء الحقيقي أهمية خاصة لغرض هذه المناقشة.

(ما عدا AgI) تتبلور على شكل بناء NaCl. وأيضاً تتشابه أيونات البوتاسيوم والفضة كثيراً في الحجم ($K^+ = 133$ بيكومتر، $Ag^+ = 126$ بيكومتر)، وبالرغم من ذلك نلاحظ اختلافاً كبيراً في درجات انصهار هاليدات هذين العنصرين. وإذا ما قورنت الرابطة في هاليدات الفضة مع الرابطة في هاليدات البوتاسيوم، نلاحظ ان زيادة الصفة التساهمية في رابطة هاليدات الفضة تساعد في تثبيت جزيئات AgX المعزولة في حالتها السائلة، مما يجعل درجات انصهار مركبات الفضة أقل من درجات انصهار مركبات البوتاسيوم. ويمكن اجراء مقارنة مشابهة بين الانواع التي تغلب عليها الصفة الأيونية مثل CsF و BaF_2 وتلك التي تحتوي على ترابط تساهمي اكبر KBr و $CaBr_2$ (المجدول ٦-٧). فالانتقال من الترتيب ١:١ الى الترتيب ٢:١ في الفلوريدات ذات الأيونية العالية يؤدي إلى الزيادة المتوقعة في طاقة الشبكة الترابط التساهمي الأكبر، فإن جزيئات $CaBr_2$ (التي تتكون في الحالة الغازية ومن المحتمل في الحالة السائلة الى حد ما) تحتوي على ثبات كافٍ من خلال ترابطها التساهمي بحيث تكون درجة الانصهار أعلى قليلاً من درجة انصهار KBr، وتكون درجة الغليان في الحقيقة أقل.

الجدول (٦-٦) درجات انصهار هاليدات البوتاسيوم وهاليدات الفضة.

KF = 880°C	AgF = 435°C
KCl = 776°C	AgCl = 455°C
KBr = 730°C	AgBr = 434°C

الجدول (٦-٦) درجات انصهار وغليان بعض الهاليدات القلوية وفلزات الاتربة القلوية.

درجة الانصهار °م		درجة الغليان °م	
KBr = 730	CaBr ₂ = 765	KBr = 1380	CaBr ₂ = 812
CsF = 684	BaF ₂ = 1280	CsF = 1250	BaF ₂ = 2137

وفي الحالات القصوى لتأثيرات فاجنر، مثل BeI_2 وبروميديات ويوديدات الفلزات الانتقالية، يكون التثبيت الناتج عن الصفة التساهمية كبيراً جداً. وفي هذه الحالة يحدث تشوه للشبكة البلورية وتصبح المقارنة المباشرة مع الهاليدات الأيونية صعبة. وكما هو متوقع تكون درجات انصهار هذه المركبات منخفضة (لهاليدات الفلزات)؛ $BeI_2 =$

٥٩٠م، $ZnI_2 = ٦٢٤^\circ\text{م}$ ؛ $FeCl_3 = ٣١٥^\circ\text{م}$. والحد الأقصى لهذا النمط هو للقوى التساهمية القوية التي تصل الى حد تكون فيه الجزئيات معزولة حتى في الحالة الصلبة (مثلاً، Al_2Br_6 ، درجة الانصهار $= ٩٧^\circ\text{م}$ ، درجة الغليان $= ٢٦٣^\circ\text{م}$). وعند هذه النقطة نكون قد أكملنا الدورة وعدنا ادراجنا إلى حالتني SF_6 و CCl_4 .

Solubility

الذائبية

إن موضوع الذائبية وتصرف المذابات موضوع معقد^(٣٦)، ولذلك سنكتفي هنا بتقديم الخطوط العريضة وهناك مناقشة أخرى للمحاليل في الفصل (٨).

ونبدأ المناقشة بأبسط أنواع المحاليل، وهي تلك التي تتمثل في اذابة المذابات القطبية في المذيبات غير القطبية. وفي هذه الحالة فإن جميع القوى الموجودة بين المذيب والمذاب أو المذيب والمذيب هي قوى تجاذب لندن الضعيفة نسبياً. كما أن القوة الدافعة الوحيدة هي انتروبي الخلط. وفي حالة المحلول المثالي، ΔH (الخلط) = صفر، على درجة حرارة ثابتة يكون التغير في الطاقة الحرة مساوياً للتغير في حد الانتروبي فقط.

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S \quad (١٧-٦)$$

$$\Delta G = -T \Delta S \quad (\text{for } \Delta H = 0) \quad (١٨-٦)$$

ويكون التغير في الانتروبي لتكون محلول من هذا النوع هو^(٣٧):

$$\Delta S = -R(n_A \ln x_A + n_B \ln x_B) \quad (١٩-٦)$$

حيث x_A و x_B هما الكسر المولي (mole fraction) للمذاب والمذيب. وفي حالة مخلوط يحتوي على نفس العدد من مولات «المذاب» و «المذيب»، يكون التغير في الطاقة الحرة لتكون المحلول قليلاً، نوعاً ما، على درجة حرارة الغرفة ويساوي - ١,٧ ك ج / م فقط.

وبإقصى الطرف الاخر من المحاليل المثالية للمواد غير القطبية تقع محاليل المركبات الأيونية في المذيبات عالية القطبية، كالماء مثلاً. ولكي يذوب المركب

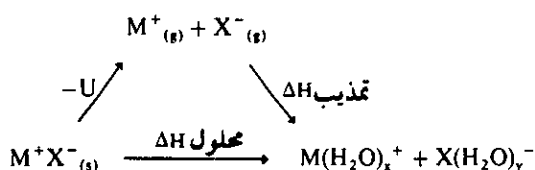
(٣٦) لمناقشات أوسع حول تصرفات المذاب انظر: J. H. Hildebrand and R. L. Scott, "The Solubility of Non-electrolytes," Van Nostrand-Reinhold, New York, 1950. and R. A. Robinson and R. H. Stokes, "Electrolyte Solutions," 2nd rev. ed., Butterworths, London, 1959.

(٣٧) للرجوع إلى أصل هذا التعبير وللمناقشة جيدة للديناميكا الحرارية لتكون المحلول انظر:

G. Barrow, "Physical Chemistry," McGraw-Hill, New York, 1961.

الأيوني، يجب التغلب على طاقة مادلنج أو التجاذب الالكتروستاتيكي بين الأيونات في البلورات. وفي حالة المحاليل التي تحتوي على أيونات تفصل بينها جزيئات مذيب ذي ثابت عزل عال ($\epsilon_{H_2O} = 81 \times 10^9$). تكون قوة التجاذب ضعيفة (انظر ص ٨٢).

ويمكن أن نبحث في ذوبان مركب أيوني في الماء، باستخدام دورة مشابهة لدورة بورن - هابر. وتكون الانثالي الكلية لهذه العملية مجموع حدين، انثالي انفكاك الأيونات من الشبكة البلورية (طاقة الشبكة البلورية)، وانثالي ادخال الأيونات المنفصلة الى المذيب (طاقة التمذيب):



ويساهم عاملان في قيمة انثالي التمذيب. الاول، ويعتمد على مقدرة المذيب الذاتية على الارتباط بقوة مع الأيونات الموجودة. ونلاحظ هنا أن المذيبات القطبية تستطيع الترابط جيداً، عن طريق تجاذب ثنائي قطب المذيب مع أيونات المذاب. ويعتمد العامل الثاني على نوع الأيونات المعنية، وخصوصاً حجمها. وتعتمد قوة الافعال المتبادلة بين جزيئات المذيب وأيون ما وعددها على حجم الأيون. وتعتمد طاقة الشبكة البلورية للمذاب على الحجم الأيوني أيضاً، وتكون القوى في الشبكة البلورية بطبيعتها أقوى (أيون - أيون) من قوى الترابط بين جزيئات المذيب والأيون (أيون - ثنائي قطب)، ولكن عدد الافعال المتبادلة بين الأيون وثنائي القطب يكون اكبر. ونتيجة لذلك، تكون انثالي التمذيب قريبة إلى حد ما من قيمة انثالي الشبكة البلورية، وهكذا، فإن الانثالي الكلية للمحلول اما أن تكون موجبة أو سالبة، ويعتمد ذلك على المركب المدروس؟ وعندما تكون انثالي الاذابة سالبة، فإن الطاقة الحرة لتكون المحلول تحايي سير هذه العملية، وهكذا نجد أن كلاً من انثالي وانتروبي الاذابة، يدعمان نفس الاتجاه. وفي حالات كثيرة، تكون انثالي بعض محاليل المركبات الأيونية في الماء موجبة. وهنا نجد، أن المحلول يبرد عند ذوبان المذاب. ويجبر ميل المذاب للذوبان (الانتروبي) المحلول للقيام ببعض الشغل لابعاد الأيونات عن بعضها البعض، وبما انه في عملية كاظمة للحرارة (adiabatic) لا يمكن ان يحدث مثل هذا الشغل إلا على حساب

الطاقة الكامنة فقط، فإن المحلول يبرد. وإذا كانت انثالي الاذابة قيمة موجبة كبيرة، فإن عامل الانتروبي لا يكون كافياً للتغلب على عامل الانثالي، ولذلك لا يذوب المركب. وهكذا نجد بعض المركبات الأيونية مثل BaSO_4 ، CaF_2 و Al_2O_3 التي لا تعتبر من الناحية العملية ذائبة في الماء.

واعتماد ذائبية الملح كلياً على انثالي الاذابة يثير سؤالاً مهماً يتعلق بقيمة هذه الكمية. ومن الواضح أن وجود قيمة عالية لانثالي التمزيب يساهم في قيمة مقبولة لانثالي الاذابة. ولكن انثالي التمزيب وحدها تقدم لنا القليل من المعلومات التي تفيد في التنبؤ. فمثلاً، نجد أن لبعض الاملاح الذائبة في الماء قيمة كبيرة لطاقة التميز (CaI_2 - ٢١٨٠ ك ج/م) كما ان لغيرها قيمة صغيرة (KI - ٦١١ ك ج/م)؛ كما ان طاقة التميز لبعض الاملاح غير الذائبة كبيرة (CaF_2 - ٦٧٨٢ ك ج/م) أو صغيرة (LiF - ١٠٠٤ ك ج/م). ومن الواضح أن طاقة التميز وحدها لا تحدد الذائبية. ولكن نلاحظ في هذه الحالات أن طاقة الشبكة البلورية تعاكس طاقة التميز. فمثلاً نجد أن طاقة الشبكة البلورية (ص ٨٣) وطاقة التميز (ص ٣٥٦ - ٧) تكبران مع ازدياد الشحنة (Z) وصغر الحجم (r). ومصدر الفرق بين قيمتي الطاقتين هو في طبيعة الاعتماد على المسافة. ويمكن كتابة معادلة بورن - لاندي لطاقة الشبكة البلورية (المعادلة ٣ - ١٢) كدالة للمسافة:

$$U = f_1 \left(\frac{1}{r_+ + r_-} \right) \quad (٦ - ٢٠)$$

ويمكن اعادة كتابة معادلة انثالي التميز للأيون الموجب او الأيون السالب بشكل مبسط (معادلة ٣ - ٣٦) كالتالي:

$$\Delta H_{\text{hyd}} = f_2 \left(\frac{1}{r_+} \right) + f_3 \left(\frac{1}{r_-} \right) \quad (٦ - ٢١)$$

ونلاحظ من هذه المعادلات ان طاقة الشبكة البلورية تتناسب طردياً مع مجموع انصاف الاقطار، في حين ان انثالي التميز هي مجموع كميتين، ويتناسب هذا المجموع عكسياً مع كل نصف قطر. ومن الواضح اذاً ان الدالتين تستجيبان بشكل مختلف للتغيرات في انصاف الاقطار r_+ و r_- . ودون التعمق في تفصيلات العمليات الحسابية يمكن ان نلاحظ ان المعادلة (٦ - ٢٠) مفضلة نسبياً على المعادلة (٦ - ٢١) عندما تكون $r_- = r_+$ ، ويكون العكس صحيحاً عندما تكون $r_- >> r_+$ أو $r_+ << r_-$. ولتفسير ذلك فيزيائياً نقول بأن طاقة الشبكة البلورية مفضلة عندما تكون الأيونات متشابهة في

الحجم - لأن وجود أيونات موجبة كبيرة جداً، أو أيونات سالبة كبيرة جداً، يؤدي إلى تقليل كمية هذه الطاقة كثيراً. وبالعكس ذلك، فإن إنثالي التمهيه هي مجموع انثالي الأيونين المنفردين. وهكذا، اذا كانت انثالي أحد هذه الأيونات كبيرة (لأيون صغير) تبقى القيمة الكلية كبيرة، حتى ولو كان الأيون المعاكس غير ملائم (بسبب كبر حجمه). ويمكن ملاحظة تأثيرات هذا المبدأ في ذائبية هاليدات العناصر القلوية في الماء. فمثلاً نجد أن فلوريد الليثيوم أقل ذائبية من جميع هاليدات الليثيوم، وأنه في الوقت نفسه أقل ذائبية من جميع فلوريدات العناصر القلوية. وكذلك فإن يوديد السيزيوم أقل ذائبية من جميع هاليدات السيزيوم، كما أنه أقل ذائبية بين يوديدات العناصر القلوية. وهكذا فإن الاملاح عالية الذائبية في سلسلة هاليدات العناصر القلوية هي الأملاح التي تحتوي على أيونات تختلف كثيراً في الحجم مثل فلوريد السيزيوم ويوديد الليثيوم^(٢٨).

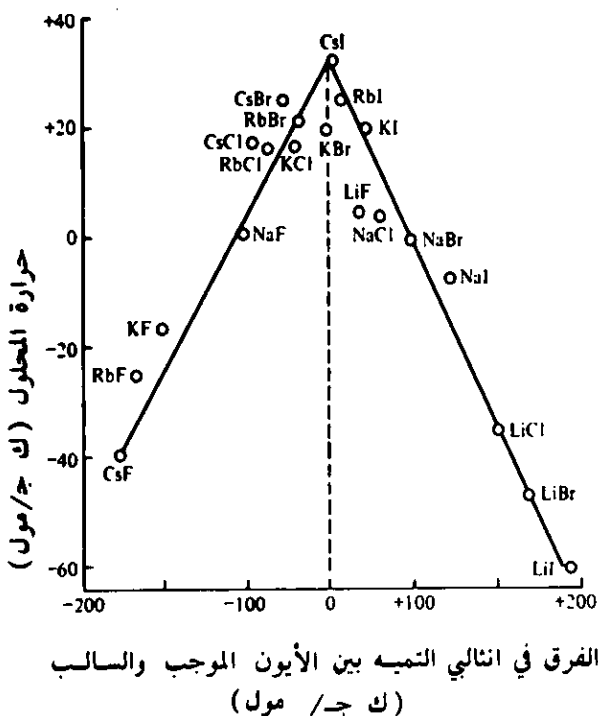
وقد ناقش موريس (Morris)^(٢٩) انثالي المحلول بطريقة كمية نوعاً ما، وأوضح العلاقة بين انثالي المحلول من ناحية، والفرق بين انثالي تمهيه الأيون الموجب، وإنثالي تمهيه الأيون السالب من ناحية أخرى. وهذا الفرق يكون أكبر ما يمكن عندما يكون الاختلاف في الحجم بين الأيون الموجب والأيون السالب، أكبر ما يمكن (الشكل ٦ - ٩). وفي هذه الحالات تميل انثالي المحلول لأن تكون كبيرة وسالبة، مما يدعم تكون المحلول. ولكن عندما تكون إنثاليات التمهيه (والحجوم) متشابهة كثيراً، يُفضل وجود البلورة. ولدى إضافة تأثيرات الانتروبي، نجد توافقاً جيداً جداً بين الذائبية والطاقة الحرة للمحلول (الشكل ٦ - ١٠).

وتترتب على العلاقة بين الذائبية والحجم نتيجة عملية غاية في الأهمية. فمن الممكن مثلاً تحضير أيون معقد كبير يتألف من فلز ومجموعة من المتصلات، ويكون هذا المعقد ثابتاً في المحلول، ولكن يصعب فصله دون أن يتكسر. غير أن من الممكن فصله بسهولة، ودون أن يتكسر، باستخدام أملاح لأيونات سالبة مشابهة في الحجم، لأن مثل هذا الترتيب يفضل الحالة البلورية على حالة المحلول، مما يسهل عملية الحصول على

(٢٨) لمناقشة مطولة وموسعة للانثالي والانتروبي وذائبية المركبات الأيونية انظر:

D. A. Johnson, "Some Thermodynamic Aspects of Inorganic Chemistry," Cambridge University Press, London, 1968, Chap. 5.

D. F. C. Morris, *Struct. Bonding*, 4, 63 (1968); 6, 157 (1968). (٢٩)



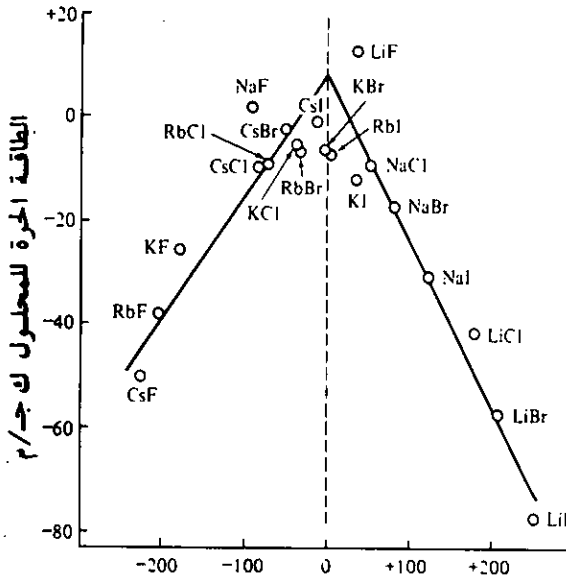
الشكل (٦ - ٩) العلاقة
بين حرارة الإذابة للملح وبين
حرارة التمه لكل أيون
موجود في المحلول.

[D. F. C. Morris,
Struct. Bonding, 6, 157
(1969), P. Hemmerich *et al.*,
Eds., Springer, New York.
Reproduced with permission.]

بلورات للمعقد المطلوب. ومن الأمثلة على ذلك الأيون $[\text{Ni}(\text{CN})_5]^{-3}$ ، الذي
تأكد وجوده في المحلول، ولكن عندما يَبَخَّر المحلول (حتى في وجود محلول مشبع من
KCN) فإن المعقد الوحيد الذي يفصل هو: $\text{K}_2\text{Ni}(\text{CN})_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$. ولكن، عندما
تضاف أيونات كروم معقدة، يمكننا فصل المركبين: $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6][\text{Ni}(\text{CN})_5] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ و
 $[\text{Cr}(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2)_3][\text{Ni}(\text{CN})_5] \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$.
ونجد ان كليهما ثابت على درجة حرارة الغرفة^(٤٠).

وهناك ظاهرة مشابهة وهي عدم ذاتية المركبات الأيونية في المذيبات غير القطبية.
فهنا تقتصر طاقة التمذيب على قوى الاقطاب المستحثه، وهي أضعف بكثير من قوى
الأيون وثنائي القطب، وليست كافية للتغلب على القوى بين الأيونات وهي مرتفعة
جداً في الشبكة البلورية.

(٤٠) لمناقشات حول هذا الموضوع انظر: F. Basolo, *Coord. Chem. Rev.*, 3, 213 (1968) and D. H. McDaniel, *Ann. Rep. Inorg. Gen. Synth.*—1972, 293 (1973).



الشكل (٦ - ١٠) العلاقة بين الطاقة الحرة لمحلول ملح وقيم طاقة التمهيد لكل أيون منفصل.

[D. F. C. Morris, *Struct. Bonding*, 6, 157 (1969), P. et al., Eds., Springer, New York. Reproduced with permission.]

الفرق في قيم ΔG_{hyd} بين الأيون الموجب والأيون السالب (ك/ج/م)

وأما السبب في عدم ذائبية المذابات غير القطبية في بعض المحاليل القطبية كالماء، مثلاً، فإنه ليس واضحاً. ذلك أن قوى الترابط بين جزيئات المذاب (أي القوى التي تحول دون تفكك البلورة) هي قوى لندن الضعيفة جداً. كما أن الأفعال المتبادلة بين الماء والمذاب (ثنائي قطب وثنائي قطب مستحث) هي أيضاً ضعيفة، ولكنها قد تكون أقوى من قوى لندن بقليل. وقد يفترض أن قيمة طاقة التمديب الصغيرة هذه، مضافاً إليها انتروبي الخلط كافية لأن تذيب مذاباً غير قطبي. ولكن ذلك لا يحدث في الواقع، بسبب أن أية انتروبي ناتجة عن أحداث التوزيع العشوائي في بناء المذيب (الماء) المترابطة بروابط هيدروجينية يغطي وزيادة بما يفقد من طاقة تبذل لتكسير الروابط الهيدروجينية. وهكذا يمكننا القول بأن المذاب له رغبة في الذوبان، إلا أن جزيئات الماء تفضل البقاء مترابطة مع بعضها البعض.

ويمكننا تلخيص طاقات الاذابة كالتالي. في الحالات التي تكون فيها الانتالبي سالبة، أو صفراً، أو موجبة، ولكن صغيرة جداً، تكون هناك فرصة لتكون المحلول. ولكن إذا كان التغير في الانتالبي المصاحب لتكون المحلول قيمة موجبة عالية، فلا تكون هناك فرصة لتكون المحلول. وعند تقدير تأثير الانتالبي كميّاً، يجب إعتبار الأفعال

المتبادلة بين مذاب ومذاب، ومذيب ومذيب، ومذيب ومذاب.

$$\Delta H_{\text{solution}} = \Delta H_{\text{solute-solvent}} - \Delta H_{\text{solute-solute}} - \Delta H_{\text{solvent-solvent}} \quad (٦ - ٢٢)$$

حيث الطاقات المختلفة هذه ناتجة عن القوى بين أيون وأيون وأيون وثنائي قطب، وأيون وثنائي قطب مستحث، وثنائي قطب وثنائي قطب، وقوى لندن.

(٦ - ١) جد المسافات بين الأنوية في الجزيئات والشبكات البلورية التالية باستخدام أنصاف أقطار فان ديرفال، وأنصاف الأقطار الأيونية، وأنصاف الأقطار التساهمية، وأنصاف الأقطار الذرية المناسبة. وفي الحالات التي يمكن فيها استخدام أكثر من مجموعة من القيم، جد المجموعة التي تعطي القيم الأقرب للقيم العملية:

النظام	المسافة	r (pm)
LiF جزيء	Li-F	155
LiF بلورة	Li-F	201
CsI جزيء	Cs-I	332
CsI بلورة	Cs-I	395
LiI جزيء	Li-I	239
LiI بلورة	Li-I	302
XeF ₄ جزيء	Xe-F	194
XeF ₄ بلورة	F-F	313
H ₂ O جزيء	H-O	96
SnCl ₄ جزيء	Sn-Cl	233

(٦ - ٢) في وقت من الاوقات اعتبرت درجات إنصهار فلوريدات عناصر الدورة الثالثة كمؤشر لعدم الاستمرارية بين ترابط أيوني (AlF₃) وترابط تساهمي (SiF₄). فسر هذا النمط مفترضاً ان قطبية الرابطة تتناقص بطريقة غير منتظمة ما بين NaF و SF₆.

NaF = 997°C	SiF ₄ = -90°C
MgF ₂ = 1396°C	PF ₅ = -94°C
AlF ₃ = 1040°C	SF ₆ = -56°C

(٦ - ٣) رتب المركبات التالية حسب ارتفاع درجات غليانها:



(٦ - ٤) تحتوي معظم معقدات الاحتواء على ترابط هيدروجيني في الأقفاص المضيفة. ناقش العلاقة بين طبيعة رابطة الهيدروجين ذات القوة المتوسطة (أي أنها، أقوى من قوى فان ديرفال، وأضعف من القوى الأيونية) وبين حقيقة ان أغلب معقدات الاحتواء ذات ترابط هيدروجيني.

(٦ - ٥) هناك نوعان معروفان من نيتريدات البورون: النوع العادي وهو مادة ملساء ذات لون أشهب، أما النوع الثاني فهو ثاني أصلب مادة معروفة، ويتكون صناعياً

تحت ضغوط عالية. وكلا المادتين تبقيان في حالة صلبة عند حوالي ٣٠٠٠°م. اقترح بناءً على هذين النوعين.

(٦ - ٦) جد أطوال الروابط في المركبات التالية: H_2S ، CF_4 ، NF_3 ، HCl ، H_2O ، SF_2

(٦ - ٧) تنص علاقة شوماكر - ستيفنس على أن الروابط القطبية (بين ذرات مختلفة السالبة) هي دائماً أقوى وأقصر من روابط افتراضية ذات صفة تساهمية نقية (بين نفس الذرات)، هل تتوقع في البلورات الأيونية أن بعضاً من الصفة التساهمية سوف يزيد أو يقلل من طول الرابطة؛ فسر ذلك.

[R. D. Shannon and H. Vincent, *Struct. Bond.*, 19, 1 (1974).]

(٦ - ٨) جد درجات الانصهار ودرجات الغليان للعناصر أو المركبات التالية. وفي حالة كل سلسلة، اكتب البيانات وفسر الاتجاهات التي تلاحظها بدلالة القوى المعنية: (١) He ، Ne ، Ar ، Kr ، Xe . (ب) H_2O ، H_2S ، H_2Se ، H_2Te (ج) CH_4 ، CH_3Cl ، CH_2Cl_2 ، $CHCl_3$ ، CCl_4 . (د) كربون نيتروجين، اوكسجين، فلور ونيون.

(٦ - ٩) جد ذائبية هاليدات العناصر القلوية في الماء. احسب الجزيئية أو المولية (molality) (حسب الأسهل) لمحلول مشبع من كلٍ منهما، ثم رتب هذه المعلومات في جدول (Matrix) حيث تترأس أعمدته الذرات F ، Cl ، Br ، I ، وتبدأ صفوفه الأفقية بـ Li ، Na ، K ، Rb و Cs . ناقش أية اتجاهات تلاحظها.

كيمياء الحوامض والقواعد

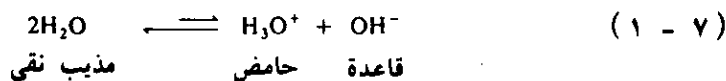
Acid-base Chemistry

إن أول ما يجب توضيحه فيما يتعلق بالحوامض والقواعد، هو ما يدعى «نظريات» الحوامض والقواعد، والتي هي في الحقيقة تعريفات لما هو حامض وما هو قاعدة؛ وليس نظريات حسب المفهوم المتعارف عليه مثل نظرية رابطة التكافؤ، أو نظرية الافلاك الجزيئية. وفي الحقيقة، فإننا نستطيع، إذا شئنا اعتبار أي شيء حامضياً - فالفروق بين جميع مفاهيم الحوامض والقواعد المختلفة لا تتعلق بما هو «صحيح»، وإنما بما هو أكثر ملاءمة للاستعمال في حالة معينة. وتتفق التعاريف المتداولة لتصرفات الحوامض والقواعد أحياناً مع بعضها بعضاً، ولذلك فإن من أحد أغراض العرض الحالي للتعاريف المتعددة التركيز على ما بينها من تشابه، ومن ثم توجيه الطالب لاتخاذ موقف عام منها يمكنه من التعامل مع الحالات الكيميائية المختلفة، سواء كانت محاليل مائية أيونية، أو تفاعلات عضوية أو معايير غير مائية، أو أية حالة أخرى.

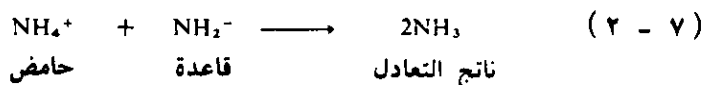
Brønsted-Lowry Definition

تعريف برونستيد-لوري

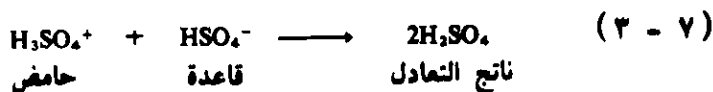
في عام ١٩٢٣ اقترح كل من برونستيد ولوري منفصلين^(١) تعريفاً للحوامض على أنها مانحة للبروتونات وأن القواعد مستقبلية للبروتونات. وفي المحاليل المائية، لا يختلف تعريف برونستيد ولوري كثيراً عن تعريف أرهينيوس لأيونات الهيدروجين (حوامض) وأيونات الهيدروكسيد (قواعد):



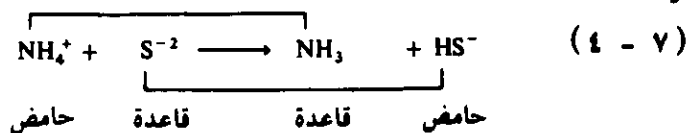
وتكمن فائدة تعريف برونستيد ولوري في قدرته على التعامل مع أية مذيب يحتوي على البروتونات مثل الامونيا السائلة وحامض الكبريتيك:



(١) J. N. Brønsted, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas*, 42, 718 (1923); T. M. Lowry, *Chem. Ind. (London)*, 42, 43 (1923).



وبالطريقة نفسها، يمكن معاملة تفاعلات أخرى يحدث فيها انتقال بروتون، ولا تدعى عادةً تفاعلات معايرة، ولكنها في الحقيقة تمتلك صفة تفاعلات الحوامض والقواعد:

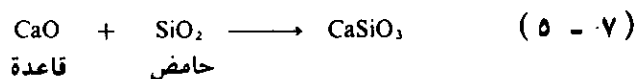


ويطلق على المركبات الكيميائية التي تختلف عن بعضها بعضاً بسبب انتقال البروتون بالمقترنات (Conjugates) (الموصلة بخطوط في المعادلة ٧ - ٤). وتسير التفاعلات، كذلك المبينة أعلاه، باتجاه تكون المركبات الأضعف. فمثلاً، يتفاعل الحامض القوي والقاعدة القوية من كل زوج مقترن لتكوين حامض وقاعدة أضعف. ومن مميزات العمل في مجال هذا التعريف، التركيز الذي وضعه برونستيد ولوري على التنافس للحصول على البروتون، وإن كان يحدد من مرونة هذا المفهوم. ولكن، إذا اقتصر تعاملنا على أنظمة المذيبات التي تحتوي على بروتونات، فإن تعريف برونستيد ولوري مفيد كأى تعريف آخر. وقد أوجدت التعاريف التالية في محاولة لتوسيع مفاهيم الحوامض والقواعد لتشمل الانظمة التي لا تحتوي على بروتونات.

Lux-Flood Definition

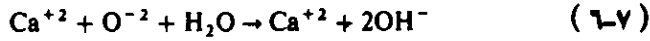
تعريف لكس- فلض

بينما تركز نظرية « برونستيد ولوري » على البروتون، وعلى أنه الأيون الرئيسي في تفاعلات الحوامض والقواعد، فإن تعريف لكس، والذي وسعه فيما بعد « فلض »^(٢)، يصف تصرفات الحوامض والقواعد بدلالة أيون الاوكسيد. وقد تم تطوير هذا المفهوم ليشمل الحوامض والقواعد التي لا تحتوي على بروتونات، والتي كانت خارج نطاق تعريف برونستيد ولوري. فمثلاً، في حالة التفاعلات التي تحدث لدى انصهار الاملاح غير العضوية على درجات حرارة عالية نجد:



H. Lux, Z. Elektrochem., 45, 303 (1939); H. Flood and T. Förland, Acta Chem. Scand., 1, 592, (٢) 781 (1947); H. Flood, T. Förland, and B. Roald, *ibid.*, 1, 790 (1947).

نلاحظ في هذه المعادلة ان القاعدة (CaO) معطبة للاوكسيد والحامض (SiO_2) مستقبل للاوكسيد، وتنحصر فائدة تعريف «لكس وفلض» بشكل رئيسي في أنظمة الأكاسيد المنصهرة. وهذا الاتجاه يركز على الصفات الحامضية والقاعدية للانهيدريدات، وهو جانب مهم بالتأكيد، إلا أنه غالباً ما يُهمل. فالقاعدة في مفهوم «لكس - فلض» هي انهيدريد قاعدي:



وأما حامض «لكس وفلض» فهو انهيدريد حامضي:

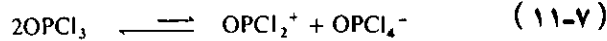
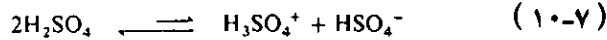
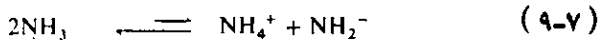
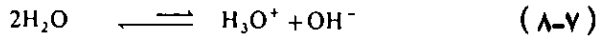


(التفاعل الأخير بطيء جداً بالاتجاه المين في المعادلة ٧-٧، ولكن التفاعل المهم هو الاتجاه العكسي، أي إزالة الماء). ويساعدنا تصنيف أكاسيد الفلزات واللافلزات كحوامض وقواعد مثلاً في تحليل أهمية محول بسمر (Bessemer) القاعدي لإنتاج الفولاذ. وستظهر فائدة هذا التعريف للأكاسيد القاعدية والحامضية في تطوير تعريف عام لتصريفات الحوامض والقواعد.

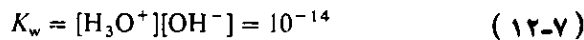
Solvent System Definition

تعريف نظام المذيب

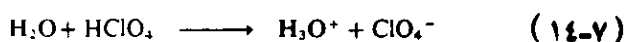
يتأين كثير من المذيبات ذاتياً وتكون أيونات سالبة، وأيونات موجبة، تماماً كما يتأين الماء.



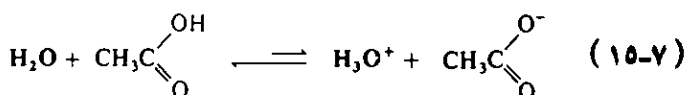
وفي التعامل مع تفاعلات الحوامض والقواعد، خصوصاً تفاعلات المعايرة نجد أن السهل أن نعرف الحامض بأنه المركب الذي يزيد من تركيز الأيون الموجب المميز للمذيب، وأن نعرف القاعدة بأنها المركب الذي يزيد من تركيز الأيون السالب المميز للمذيب وتكمن فوائد هذا الاتجاه في سهولة استعماله. ومن الممكن معاملة المذيبات غير المائية بطريقة مشابهة للماء. فمثلاً:



حيث $[A^+]$ و $[B^-]$ هما تركيزا الأيون الموجب والأيون السالب المميزة لذلك المذيب. وبالمثل، يمكن استخدام مقاييس مشابهة لمقياس درجة الحموضة (pH scale)، وفي هذه الحالة تكون نقطة التعادل $-\frac{1}{2} \log K_{AB}$ ، ولكن لم يجر في هذا المجال إلا القليل من العمل. ويدخل عامل التسوية (Leveling Effect) هنا بشكل طبيعي. وتبعاً لعامل التسوية هذا، فإن جميع الحوامض والقواعد الأقوى من الأيون الموجب المميز أو الأيون السالب المميز للمذيب سوف تسوى إلى هذه الأيونات. وأما الحوامض والقواعد الأضعف من أيونات المذيب فإنها تبقى في حالة اتزان معها. ومن الأمثلة على ذلك ما يلي:



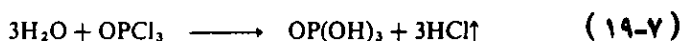
ولكن حالة حامض الاستيك:



وبالمثل

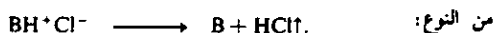


وقد استخدم مفهوم نظام المذيب بشكل مكثف كطريقة لتصنيف تفاعلات التذوب (Solvolysis). فمثلاً، يمكننا مقارنة تميؤ هاليدات غير الفلزات مع تذوبها في المذيبات غير المائية:



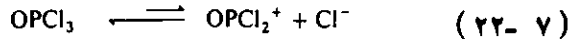
ولقد استغل هذا التشابه كثيراً، خصوصاً في حالة مركبات النيتروجين وعلاقتها

(٣) مع أن هذا التفاعل يظهر وكأنه مختلف كلياً عن التفاعلات الأخرى في نسب التفاعلات والنواتج، إلا أن الفرق يكمن فقط في القاعدية النسبية لـ H_2O و ROH و NH_3 وفي ثبات حوامضها القريبة نحو التفكك

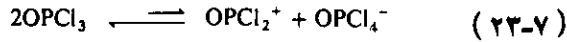


بالامونيا السائلة، عند استخدامها كمذيب^(٤)

وأحد الانتقادات الموجهة لمفهوم نظام المذيب تركيزه الكبير على التفاعلات الأيونية في المحلول، وعلى الخواص الكيميائية للمذيب إلى درجة إهمال الخواص الفيزيائية. فمثلاً، نوقشت التفاعلات في مذيب كلوريد الفسفوريل اعتماداً على التأين الذاتي المفترض التالي:



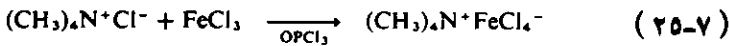
أو



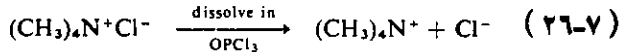
واعترفت المواد التي تزيد تركيز أيون الكلوريد قواعد اما الحوامض فهي المواد التي تزيل أيون الكلوريد من المذيب، وتكون أيون OPCl_2^+ في الوقت نفسه:



وقد أجرى جوتمان (Gutmann)^(٥) دراسات مكثفة على التفاعلات بين المركبات المانحة لأيون الكلوريد (قواعد) ومستقبلات أيون الكلوريد (حوامض)، وفسر هذه التفاعلات بناءً على تفاعلات الاتزان المذكورة أعلاه. ومن الأمثلة على ذلك، التفاعل بين كلوريد رباعي ميثيل الامونيوم وكلوريد الحديد (III)، والذي يمكن إجراؤه على شكل تفاعل معايرة، ومتابعته عن طريق التوصيل الكهربائي:



وقد فُسر من قبل جوتمان حسب المعادلات التالية:



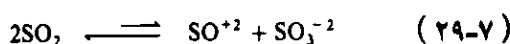
وقد بين ميك (Meek) ودراجو (Drago)^(٦) أن التفاعل بين كلوريد رباعي ميثيل

L. F. Audrieth and J. Kleinberg, "Non-aqueous Solvents," Wiley, New York, 1953; E. C. (٤) Franklin, "The Nitrogen System of Compounds," Van Nostrand-Reinhold, New York, 1935.

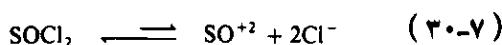
V. Gutmann, *Z. Anorg. Allgem. Chem.*, 270, 179 (1952); *Monatsh. Chem.*, 85, 1077 (1954); J. (٥) *Phys. Chem.*, 63, 378 (1959); V. Gutmann and M. Baaz, *Monatsh. Chem.*, 90, 729 (1959); M. Baaz, V. Gutmann, and M. Y. A. Talaat, *ibid.*, 91, 548 (1960).

D. W. Meek and R. S. Drago, *J. Am. Chem. Soc.*, 83, 4322 (1961). For a complete discussion of (٦) this point of view and critique of the solvent system approach, see R. S. Drago and K. F. Purcell, *Progr. Inorg. Chem.*, 6, 271 (1964), F. A. Cotton, Ed., Interscience, New York.

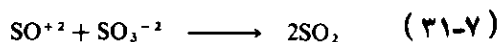
الامونيوم وكلوريد الحديد (III) يمكن ان يحدث في ثلاثي ايثيل الفوسفات، $OP(OEt)_3$ ، بنفس سهولة حدوثه في كلوريد الفسفور الاوكسجيني $OPCl_3$ واقترحا ان التشابه في الخواص الفيزيائية للمذيبين في هذا التفاعل، وخصوصاً في ثابت العزل، اكثر اهمية من الفرق في الخواص الكيميائية لحدوث التأين الذاتي (أو عدمه) لتكوين أيونات الكلوريد^(٧). ومن الصعوبات الرئيسية في مفهوم نظام المذيب، محاولتنا تحميله أكثر مما يجب، وخاصة في ظروف تقل فيها المعلومات المتوافرة. فمثلاً، قد يفترض أن التفاعل بين هاليدات ثيونيل مع السلفايت في ثاني أوكسيد الكبريت السائل يحدث كما هو مبين أعلاه على افتراض حدوث التأين الذاتي التالي:



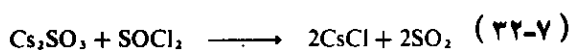
وبناءً على ذلك، يمكن اعتبار أملاح السلفايت قواعد، لأنها تزيد تركيز أيون السلفايت. ويفترض أن هاليدات الثيونيل تتصرف كحوامض بسبب تأينها لايونات ثيونيل وهاليد:



ويمكن الآن اعتبار التفاعل بين سلفايت السيزيوم وكلوريد الثيونيل على أنه تفاعل بين حامض وقاعدة، حيث تتحد أيونات الثيونيل والسلفايت لتكون جزيء مذيب:



وبالفعل، فإن محاليل سلفايت السيزيوم وكلوريد الثيونيل في ثاني أوكسيد الكبريت السائل تنتج النواتج المتوقعة:

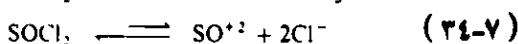
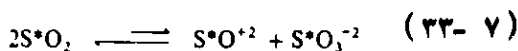


وعلاوة على ذلك يمكن أن يوضح تصرف أيون الالمنيوم الامفوتيري في ثاني أوكسيد الكبريت بالسهولة نفسها التي يحدث بها في الماء. فكما أن $A(OH)_3$ لا يذوب في الماء ولكنه يذوب بسهولة في المحلول الحامضي القوي أو المحلول القاعدي، فإن $Al_2(SO_3)_3$ لا يذوب في ثاني أوكسيد الكبريت السائل، إلا أن إضافة قاعدة (SO_3^{2-}) أو حامض ($SOCl_2$) يؤدي الى ذوبان $Al_2(SO_3)_3$ ، كما أنها تترسب عند معادلة المحلول.

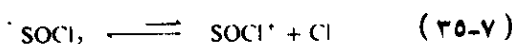
وقد أثار تطبيق مفهوم نظام المذيب على كيمياء ثاني أوكسيد الكبريت السائل

(٧) انظر ص ٣٠٢ لمناقشة أخرى حول هذه النقطة.

تساؤلات ادت الى توضيح بعض التفاعلات، مثل تفاعلات $Al_2(SO_4)_3$ ولسو الحظ، لا يوجد هناك دليل مباشر مطلق يشير الى تكون SO_4^{2-} في محاليل هاليدات الثيونيل. وفي الحقيقة، هناك دليل يفند ذلك. فعند تحضير محاليل بروميد الثيونيل أو كلوريد الثيونيل مستخدمين ثاني اوكسيد الكبريت الموسوم بـ S^{18} ، لا يحدث تبادل ملموس بين SO و SO^* . كما أن فترة نصف الحياة لعملية التبادل حوالي سنتين أو اكثر. وإذا افترضنا حدوث التأين:



فإننا نتوقع تبادلاً عشوائياً سريعاً للكبريت الموسوم وغير الموسوم في المركبين. وعدم توفر مثل هذا التبادل السريع يشير الى خطأ المعادلة (٣٣-٧) أو (٣٤-٧) أو ان كليهما خاطئتان. وقد يشير وجود التبادل بين بروميد الثيونيل الموسوم مع كلوريد الثيونيل الى وجود التأين المبين في المعادلة (٣٤-٧)، إلا ان التأين الذي يحدث في الحقيقة هو التأين التالي:^(٨)



وفي مذيب ذي ثابت عزل منخفض، فإن تكون الأيونات عالية الشحنة مثل SO^{+2} غير مواتٍ بسبب عوامل الطاقة.

وعندما تكون الأيونات المتكونة في المحلول معروفة، يكون مفهوم نظام المذيب مفيداً. وأما في حالة المذيبات التي لا تميل الى تكوين الأيونات أو في الحالات التي تكون معرفتنا بطبيعة الأيونات قليلة أو معدومة، فإن الاعتماد على هذا المفهوم ضرب من الهادي لا مبرر له.

Lewis Definition

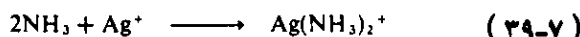
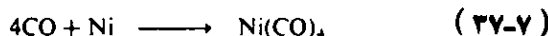
تعريف لويس

اقترح لويس (Lewis)^(٩) عام ١٩٢٣ م تعريفاً لصفات الحوامض والقواعد بناءً على منح أو استقبال زوج الكترونات. وربما كان تعريف لويس أوسع التعاريف استخداماً

R. E. Johnson, T. H. Norris, and J. L. Huston, *J. Am. Chem. Soc.*, **73**, 3052 (1951); L. F. Johnson (A) and T. H. Norris, *ibid.*, **79**, 1584 (1957); T. H. Norris, *J. Phys. Chem.*, **63**, 3831 (1959).

G. N. Lewis, "Valence and the Structure of Molecules," The Chemical Catalogue Co., New York, (٩) 1923. See also W. F. Luder and S. Zuffanti, "The Electronic Theory of Acids and Bases," 2nd rev. ed., Dover, New York, 1961, and R. S. Drago and N. A. Matwiyoff, "Acids and Bases," Heath, Lexington, Mass., 1968.

بسبب بساطته وسعة انتشاره، خصوصاً في مجال التفاعلات العضوية. ويعرف لويس القاعدة بأنها المادة التي تمنح زوج الكترونات، وأن الحامض هو المادة التي تستقبل زوج الكترونات. وهذا التعريف يشمل، بالإضافة إلى جميع التفاعلات التي نوقشت أعلاه، تفاعلات لا تتكون فيها أيونات ولا يحدث فيها انتقال لأيونات الهيدروجين أو غيرها:



وهكذا، فإن تعريف لويس يشمل جميع التفاعلات التي يحدث فيها انتقال أيون الهيدروجين أو أيون الاوكسيد أو الافعال المتبادلة للمذيب، ويشمل أيضاً نواتج الاضافة المتكونة بين الحوامض والقواعد، مثل $R_3N \cdot BF_3$ ، وجميع المركبات التناسقية.

تعريف اوزانوفتش Usanovich Definition

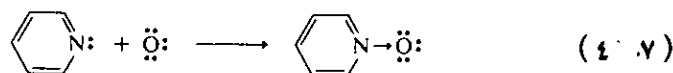
لم يستخدم تعريف اوزانوفتش^(١١) على نطاق واسع، وقد يعود ذلك الى الاسباب التالية: (١) عدم التوافر النسبي للنشرات العلمية الاصلية للكيميائيين الذين لا يستطيعون قراءة الروسية و (٢) صعوبة تعريف اوزانوفتش الاصيلي. ويشتمل تعريف اوزانوفتش على جميع تفاعلات حوامض وقواعد لويس، وهو اكثر اتساعاً من تعريف لويس نتيجة لازالة التحديد على ان تمنح الالكترونات او استقبلها يجب ان يكون بالاشتراك فيها. وينص تعريف اوزانوفتش الكامل على: ان الحامض هو اية مادة كيميائية تتفاعل مع القواعد، او تمنح أيونات موجبة او تستقبل أيونات سالبة او الكترونات، وبالعكس، فان القاعدة هي اية مادة كيميائية تتفاعل مع الحوامض، أو تمنح أيونات سالبة أو الكترونات، أو تتحد مع الأيونات الموجبة. ومع أنه يحتوي على تعقيدات غير ضرورية، إلا أن هذا التعريف يشمل ببساطة جميع تفاعلات لويس بين الحوامض والقواعد، إضافة الى تفاعلات الاكسدة والاختزال التي قد تشمل انتقالاً كاملاً لالكترون أو أكثر. وقد ركز اوزانوفتش أيضاً على عدم الاشباع الذي يميز بعض تفاعلات الحوامض والقواعد:



(١٠) = متصلة معطبة لالكترونين، مثل الاسيتون والامينات المختلفة او أيون الهاليد.

(١١) M. Usanovich, *Zhur. Obschei Khim.*, 9, 182 (1939); H. Gehlen, *Z. Phys. Chem.*, 203, 125 (1954).

ولسؤ الحظ، غالباً ما يستثنى تعريف اوزانوفتش للحوامض والقواعد عن قصد باعتبار انه يحتوي على جميع جوانب الكيمياء ويصبح المصطلح «تفاعل الحامض والقاعدة» غير ضروري، بحيث يكفي ان يستخدم المصطلح «تفاعل». وقد يكون هذا الانتقاد في مكانه اذا كنا ندعو بعض التفاعلات الكيميائية بتفاعلات «الحامض - القاعدة» لكي نميزها عن التفاعلات الاخرى، أي تفاعلات غير الحوامض والقواعد. ولكن معظم العاملين في هذا المجال والذين يستخدمون تعريفاً واحداً أو أكثر من تعاريف الحوامض والقواعد يقومون بذلك بسبب ما تضيفه من مميزات تصنيفية. وكمثال على ذلك، بين بيرسون ان احتواء كثير من المركبات، حتى المركبات العضوية التي تعتبر في العادة حامضية أو قاعدية، في نظريته حول القواعد والحوامض القاسية اللينة (hard and soft) يساعد في فهم طبيعة التفاعلات الكيميائية (ص ٤١٩-٤٢٨). ومن دواعي الاسف ان تظهر اللا مبالاه والاقليمية من قبل عدد من الكيميائيين في جانب الكيمياء هذا فإن ظهور اي مفهوم جديد كان يجد معارضة من قبل هؤلاء الذين لا يرتاحون له. فمثلاً، عند اقتراح نظام المذيب أول مرة، رفض بعض الكيميائيين تسمية المركبات المشمولة قواعد وحوامض، واصروا على تسميتها «مشابهات الحوامض» و «مشابهات القواعد». وهذا تلاعب في الكلام وليس له صلة بالكيمياء. وحدث مثل هذا الجدل عندما استخدم تعريف لويس على نطاق واسع ومؤخراً عند تعميم مفهوم اوزانوفتش. وحيث أن الاخير يحتوي على تفاعلات أكسدة واختزال، فان الانتقاد بأنه يحتوي أكثر مما يجب كان انتقاداً شديداً. وبين المثال التالي أن الحد الفاصل بين منح واستقبال زوج الالكترونات (تعريف لويس) والأكسدة والاختزال (تعريف اوزانوفتش) ليس بالفاصل الدقيق. يمكن الحصول على اوكسيد البريدين، C_5H_5NO ، باكسدة البريدين. ويمكننا الآن اعتبار أن هذا المركب ناتج اضافة لويس للبريدين والأكسجين الذري:



ولكن لا يستطيع أحد أن ينكر أن هذا التفاعل هو تفاعل أكسدة-اختزال، مع انه لم يحدث انتقال الكتروني من أيون لآخر.

ومن الأمثلة على اختلاف وجهات النظر واختلاف الآراء حول موضوع تعريفات الحوامض والقواعد ما مر به المؤلف خلال دراسته العليا لدى حضوره محاضرات تدور

حول كيمياء الحوامض والقواعد لاستاذين مختلفين. فقد كان الاول يشعر ان نظام المذيب مفيداً جداً، وكان يرى أن مفهوم لويس يذهب بعيداً جداً بسبب شموله للكيمياء التناسقية. أما الآخر فقد استعمل مفاهيم لويس في جميع أعماله، وكان لا يرتاح لتعريف اوزانوفتش لأنه يشمل كيمياء الاكسدة والاختزال. وانصافاً للآخر، فقد كان يرى ان الفصل بين هذه التعاريف مصطنع وهو الذي اقترح مثال اوكسيد البريديين المذكور اعلاه.

وفي وجود مثل هذه التعاريف الكثيرة، يتبادر لنا السؤال: أيها أفضل؟ وللأجابة على هذا السؤال نقول أن أيّاً من هذه المفاهيم، إذا استعمل في مكانه المناسب، له نقاط قوة ونقاط ضعف. وهكذا ليس بوسعنا سوى ان نقبس ملاحظة ختمت بها إحدى أفضل المناقشات لمفاهيم الحوامض والقواعد^(١٢): «في الحقيقة ان كل مفهوم صحيح الى الحد الذي يصله، وان معرفة المبادئ الاساسية لجميع التعريفات ضرورية.»

مفهوم عام للحوامض والقواعد (A Generalized Acid-Base Concept):

أحد التبريرات وراء مناقشة عدد كبير من تعريفات الحوامض والقواعد، بما في ذلك بعض التعريفات التي قلّ استعمالها حالياً، هو شرح أوجه التشابه الرئيسية بينها. وهكذا نلاحظ انها جميعاً تعرف الحامض على اعتبار أنه يمنح أيونات موجبة (أيون الهيدروجين أو الأيون الموجب للمذيب) أو أنه يستقبل أيونات سالبة (أيون الاوكسيد أو زوج الكترولونات،... الخ)، وتعرف القاعدة على أنها التي تمنح أيونات سالبة (زوج الكترولونات أو أيون الاوكسيد، أو الأيون السالب للمذيب) أو انها تستقبل أيونات موجبة (أيون الهيدروجين). ويمكننا أن نشمل جميع هذه التعاريف في تعريف عام ينص على أن الحامضية هي الصفة الموجبة للمادة الكيميائية وأنها تنقص بتفاعلها مع القاعدة، وبالمثل نعرف القاعدية بأنها الصفة السالبة للمادة الكيميائية وأنها تنقص بتفاعلها مع الحامض. وتكمن فوائد مثل هذا التعميم في جانبين:

(١) انها تشتمل على جميع جوانب المعرفة التي تقدمها جميع تعريفات الحوامض والقواعد.

(٢) انها تزودنا بمقياس مفيد لمقارنة قوى الحوامض والقواعد مع الكثافة الالكترونية والبناء الجزيئي. وقد تكون بعض الامثلة مفيدة في شرح هذا المفهوم.

(١٢) T. Moeller, "Inorganic Chemistry," Wiley, New York, 1952, p. 330.

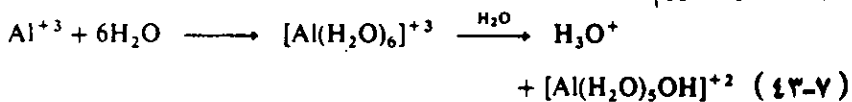
ويجب ان نتذكر دائماً ان مفاهيم الخوامض والقواعد لا تفسر الخواص الملاحظة عملياً كتلك التي تكمن في مبادئ البناء والترابط. إلا ان مفاهيم الخوامض والقواعد تساعد في مقارنة الملاحظات التجريبية.

١- قاعدية الاكاسيد الفلزية: تزداد قاعدية الاكاسيد في مجموعة معينة في الجدول الدوري لدى انتقالنا من الاعلى الى الاسفل. فمثلاً، في المجموعة IIA، نجد ان BeO امفوتييري، في حين تكون الاكاسيد الاثقل (BaO ، SrO ، CaO ، MgO) قاعدية. وفي هذه الحالة نجد ان الشحنة على أيون الفلز هي نفسها في جميع الاكاسيد، ولكن في حالة ايون Be^{+2} فانها موزعة على حجم صغير، ولذلك يكون تأثيرها اكبر. ونتيجة لذلك نجد ان BeO أعلى حامضية او أقل قاعدية من اكاسيد الفلزات الاكبر حجماً. وفي هذه الحالة نجد ان هناك علاقة بين «الموجية» وحجم وشحنته، الأيون الموجب ولذلك طبعاً، علاقة وثيقة، بالمقدرة على احداث الاستقطاب، (ص. ١٣٥-١٣٧) وقد لوحظ مثل هذا التأثير في اكاسيد المجموعة III: فمثلاً B_2O_3 حامضي و Al_2O_3 امفوتييري و Sc_2O_3 قاعدي تماماً.

٢. تفاعلات التميؤ والتميو (Hydrcation and Hydrolysis Reactions): لقد لاحظنا سابقاً (الفصل ٥) انه عندما تكون نسبة الشحنة الى الحجم عالية للأيونات الموجبة، فإن ذلك يؤدي الى زيادة طاقة التميؤ (Hydration). ومن الظواهر الأخرى التي لها علاقة وطيدة بالتميو والتي لا تختلف عنها في الحقيقة، سوى في الدرجة، ظاهرة التميؤ (Hydrcation)، ففي العادة يوصف التفاعل بأنه تميؤ اذا لم يحدث سوى ارتباط الماء مع الأيون الموجب.



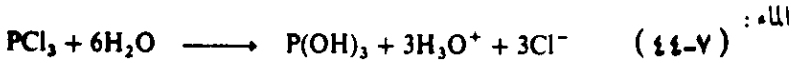
اما في تفاعلات التميؤ، فان حامضية الايون الموجب (نسبة الشحنة الى الحجم) تكون كبيرة الى حد تسبب انكسار روابط O-H، حيث تتأين المادة المهابة لتعطي أيونات الهيدرونيوم:



وتتميز الأيونات الموجبة التي تنتمي بأنها صغيرة الحجم (مثلاً، Be^{+2}) و/ أو عالية الشحنة (مثلاً، Fe^{+3} ، Sn^{+4}) اي انها الأيونات التي تمتاز بكثافة شحنة/حجم عالية.

وبين الجدول (٧-١) مقارنة بين قيم pK_a (سالب لوغاريتم ثابت التميؤ) وبين نسبة (الشحنة)^{١/٢}/الحجم^(١٣). ونرى ان التوافق جيد بين عناصر المجموعة الرئيسية و La^{+3} ، ولكنه اقل في حالة العناصر الانتقالية، خصوصاً العناصر الثقيلة منها. وليس سبب هذا الشذوذ الظاهر في تصرفات أيونات الفلزات مثل Hg^{+2} و Sn^{+2} و Pb^{+2} واضحاً تماماً، ولكنه قد يعزي الى «مرونة» هذه الأيونات (ص ٤٢٠-٤٢١).

ويمكن أيضاً توسيع مفهوم التميؤ ليشمل التفاعلات المشابهة هاليدات اللافلزات مع



وفي هذه الحالة لا يهاجم جزيء الماء أيوناً موجباً وإنما مركزاً صغيراً عالي الشحنة (ذرة الفسفور ثلاثية التكافؤ) نتيجة لسحب الالكترونات من قبل ذرات الكلور. ٣. قاعدية الامينات المستبدلة ضعيفة، في حين أن ثلاثي فلوريد النيتروجين ليست له اية صفة قاعدية من أي نوع تنصرف الامونيا في الماء كقاعدة. ففي حالة جزيء NH_3 ، فإن ذرة النيتروجين تحمل شحنة سالبة جزئية نتيجة لوجود ذرات الهيدروجين الأقل سالبة من النيتروجين، ولكن يحدث العكس في حالة جزيء NF_3 . ويؤدي استبدال مجموعة ساحبة للالكترونات مثل OH^- أو NH_2^- بذرة الهيدروجين في جزيء الامونيا الى اضعاف القاعدية. وحيث ان مجموعات الكيل تعطي في العادة الكترونات (اكثر من الهيدروجين) تجاه العناصر ذات السالبية العالية، فإن استبدال مجموعة ميثيل بذرة الهيدروجين يتوقع ان يزيد من قاعدية ذرة النيتروجين. ومثل هذا التأثير مبين في الجدول (٧-٢).

وبالفعل، وكما هو متوقع، يؤدي استبدال مجموعة الكيل بذرة الهيدروجين في جزيء الامونيا الى زيادة الكثافة الالكترونية على ذرة النيتروجين، ومن ثم زيادة القاعدية. كما ان استبدال مجموعة الكيل بذرة هيدروجين أخرى يؤدي أيضاً الى زيادة القاعدية، مع ان تأثير هذا الاستبدال في هذه الحالة اقل منه في حالة استبدال مجموعة الكيل الاولى. ولكن ثلاثي الكيل أمين لا يتبع نفس النمط، فمن الغريب انه ضعيف القاعدية، ويشبه في قاعديته احادي الكيل أمين، أو حتى اضعف منه. ومع ان تفسير هذا الشذوذ الظاهري سهل، نشير هنا الى انه لا يعتمد على الكثافة الالكترونية ولذلك سوف نؤخره الى البند التالي.

(١٣) لقد استخدمت Z^2/r هنا، ولكنه يمكن استخدام اية دالة من دوال Z^4/r^3 ، واي من هذه الدوال قد تعطي نفس النتائج، انظر ص ١٣٥

الجدول (١٠٧) ثوابت التميز ودالة الشحنة - الحجم

Z^2/r		pK_s^*	
عناصر المجموعات الرئيسية والثلاثيات		العناصر الانتقالية الاخف وما بعدها	العناصر الانتقالية الاثقل وما بعدها
2.2 ^b	0.87 ^a	Na ⁺ = 14.48	Ag ⁺ = 6.9
3.5	1.35	Li ⁺ = 13.82	
7.6	2.94	Ba ²⁺ = 13.82	
8.4	3.28		Sn ²⁺ = 4.30
8.7	3.39		Pb ²⁺ = 7.78
8.8	3.45	Sr ²⁺ = 13.18	
10.1	3.92		Hg ²⁺ = 3.70
10.3	4.00	Ca ²⁺ = 12.70	
10.8	4.21	Cd ²⁺ = 11.70	
12.5	4.89	Mn ²⁺ = 10.70	
13.3	5.19	Fe ²⁺ = 10.1	
13.7	5.33	Zn ²⁺ = 9.60	
13.9	5.40	Co ²⁺ = 9.6	
14.1	5.48	Cu ²⁺ = 7.53	
14.3	5.56	Mg ²⁺ = 11.42	
14.7	5.71	Ni ²⁺ = 9.40	
21.8	8.49	La ³⁺ = 10.70	
22.6	8.82	...	Pu ³⁺ = 6.95
26.3	10.23	Lanthanides	Bi ³⁺ = 1.58
27.2	10.59	...	Tl ³⁺ = 1.15
29.2	11.39	Lu ³⁺ = 6.6	
31.6	12.33		In ³⁺ = 3.70
33.1	12.90	Be ²⁺ = 6.50	
35.5	13.85		Sc ³⁺ = 4.6
36.1	14.06		Fe ³⁺ = 2.19
			V ³⁺ = 2.92
			Cr ³⁺ = 4.01
			Ga ³⁺ = 3.40
37.3	14.52		Th ³⁺ = 3.89
38.7	15.09		U ³⁺ = 1.50
41.1	16.00		
43.6	16.98	Al ³⁺ = 5.14	
51.3	20.00		Pu ⁴⁺ = 1.6
57.0	22.22		Zr ⁴⁺ = 0.22
57.8	22.54		Hf ⁴⁺ = 0.12

زيادة الميل نحو التميز بسبب دالة الشحنة - الحجم

زيادة الميل نحو التميز بسبب البناء الالكتروني

* Values of pK_s from K. B. Yatsimirskii and V. P. Vasil'ev, "Instability Constants of Complex Compounds," Pergamon, Elmsford, N.Y., 1960, except for Bi, Hf, Lu, Pu, Sc, and Tl, which are from J. Bjerrum, G. Schwarzenbach, and L. G. Sillen, Eds., "Stability Constants of Metal-Ion Complexes: Part II, Inorganic Ligands," The Chemical Society, London,

هناك شك كبير حول ثوابت التميز لعدد من معقدات الأيونات الفلزية ليس نتيجة للأخطاء العملية ولكن بسبب ان بعضها لم يصحح ليصل الى وضع التخفيف اللانهائي. حسبت قيم Z^2/r من انصاف الاقطار الأيونية في الجدول ٦-٣.

٤. حامضية الحوامض الاوكسجينية (Acidity of Oxyacids). تعتمد قوة الحامض الاوكسجيني على عوامل متعددة تتعلق بالتأثير التحريضي للذرة المركزية على مجموعة الهيدروكسيد:

(١) السالبة الذاتية للذرة المركزية: يعتبر كل من حامض البيركلوريك (HClO_4) وحامض النيتريك (HNO_3) من أقوى الحوامض المعروفة، كما أن حامض الكبريتيك (H_2SO_4) أضعف منها بقليل. ومقابل ذلك، نجد أن حامض الفسفوريك (H_3PO_4) أضعف من الحوامض السابقة بكثير، وأما حامض الكربونيك (H_2CO_3)، وحامض البوريك (H_3BO_3) فهما حامضان ضعيفان. (ب) التأثير التحريضي للمجموعات البديلة: مع أن حامض الاستيك (CH_3COOH) ضعيف نوعاً ما، فإن الاستبدال المتوالي لذرات كلور بذرات الهيدروجين على مجموعة الميثيل يزيد من تأين البروتون، بحيث نجد أن حامض ثلاثي كلورو استيك أقوى بكثير من حامض الفسفوريك، مثلاً.

الجدول (٧-٢) قاعدية الامونيا والامينات.

pK_b NH_3 4.74				
استبدال مانح للإلكترونات		استبدال ساحب للإلكترونات		
$\text{NH}_2\text{OH} = 7.97$	$\text{NH}_2\text{NH}_2 = 5.77$	$\text{MeNH}_2 = 3.36$	$\text{Me}_2\text{NH} = 3.29$	$\text{Me}_3\text{N} = 4.28$
		$\text{EtNH}_2 = 3.25$	$\text{Et}_2\text{NH} = 2.90$	$\text{Et}_3\text{N} = 3.25$
		$i\text{-PrNH}_2 = 3.28$	$i\text{-Pr}_2\text{NH} = 1.95$	
		$i\text{-BuNH}_2 = 3.51$	$i\text{-Bu}_2\text{NH} = 3.32$	$i\text{-Bu}_3\text{N} = 3.58$

ومن الأمور الأكثر أهمية للكيميائي غير العضوي هو عدد ذرات الاوكسجين المحيطة بالذرة المركزية. وهكذا، تزداد قوة الحامض في سلسلة الحوامض الاوكسجينية

للكلور حسب الترتيب: $\text{HOCl} < \text{HOClO} < \text{HOClO}_2 < \text{HOClO}_3$.

ويمكن تحليل تتابع حامضية الحوامض الاوكسجينية H_nXO_6 ، اعتماداً على بعض القواعد^(١٤) أو باستخدام معادلة:

$$\text{pK}_a = 8.0 - 9.0m + 4.0n \quad (٤٥-٧)$$

حيث m هي الشحنة التقديرية على X و $a-b = n$ ^(١٥)

(١٤) L. Pauling, "General Chemistry," 3rd ed., W. H. Freeman, San Francisco, 1970, pp. 499-502.
(١٥) J. E. Ricci, *J. Am. Chem. Soc.*, 70, 109 (1948); see also G. E. K. Branch and M. Calvin, "The Theory of Organic Chemistry," Prentice-Hall, Englewood Cliffs, N.J., 1941, pp. 201-217.

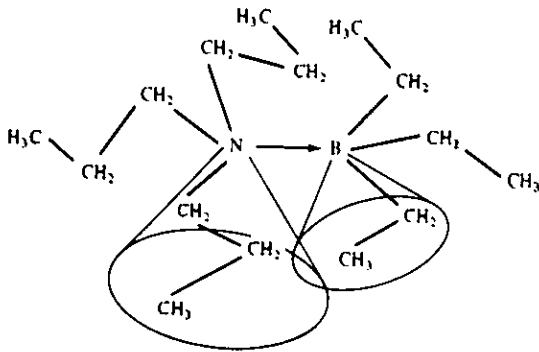
٥. الحوامض والقواعد المطلقة: بعد أن تعرفنا على مبدأ الحامضية والقاعدية وعلاقتها بالكثافة الالكترونية على المراكز المتفاعلة ونسبة الشحنة الى الحجم تقودنا هذه المعرفة الى التساؤل عن أقوى الحوامض، أو عن القاعدة الاقوى؟ وبقليل من التفكير قد نقترح أن البروتون العادي هو أقوى الحوامض، نظراً لأن له أعلى قيمة لنسبة الشحنة/الحجم. وبالطبع فإن البروتون لا يوجد أبداً حراً دون تمذيب أو تناسق في الانظمة الكيميائية، اذا انه يربط نفسه باية مادة كيميائية تحتوي على إلكترونات، وانه أقوى من ان يتواجد مع اية قاعدة دون ان يتفاعل معها. وحتى في حالة ذرة غاز نبييل، التي لا تعتبر عادة قاعدة، فانها تتحد مع البروتون الحامضي جداً (ص ١٨٦). لذلك فإن اختيار البروتون على انه الأيون «المميز» الذي يجري تبادله في مفهوم برونستيد ولوري لم يكن وليد الصدفة.

واما فيما يتعلق بالقاعدة «المطلقة»، فقد نختار أيونات صغيرة وعالية الشحنة مثل H^- و F^- و O^{2-} . وفي الحقيقة، فإن جميع هذه الأيونات عالية القاعدية. ولكن، من البديهي ان يكون اختيار الالكترون استكمالاً لاختيارنا السابق للبروتون. وقد يعترض على هذا الاختيار على اساس ان تبريرات وجود الالكترون المعزول كوحده كيميائية أقل منها في حالة البروتون، ولكن هناك محاليل معروفة تكون فيها الالكترونات (طبعاً متمذبة) هي الأيونات السالبة. والاهم من ذلك، ان مثل هذه المحاليل قاعدية جداً. وسوف نناقش هذا الموضوع بتوسع في بند كيمياء الامونيا السائلة في الفصل القادم.

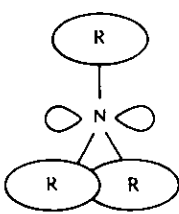
التأثيرات الجسمية على التمذيب Steric Effects and Solvation Effects

في التفاعلات بين حوامض وقواعد كالامينات والبورانات أو هاليدات البورون، تستطيع المجموعات البديلة الكبيرة على احدى المواد المتفاعلة او على كليهما ان تؤثر على ثبات ناتج الاضافة بين الحامض والقاعدة. وربما كان من اوضح التأثيرات الإعاقة الجسمية التي تسببها مجموعات بديلة كبيرة على ذرة النيتروجين ومجموعات مثلها على ذرة البورون. وبين الشكل (٧-١) رسماً توضيحياً لناتج الاضافة بين جزيئي ثلاثي بروبييل أمين وثلاثي ايثيل بورون. وتعرف هذه الظاهرة بالاجهاد الامامي (Front or S-Strain) ولها تأثير كبير على ثبات ناتج الاضافة، لأن مجموعات الكيل تميل لأن تحتل حجوماً كبيرة بسبب دورانها العشوائي.

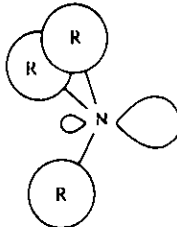
وهناك تأثير آخر مشابه يعرف بالاجهاد الخلفي (Back or B-Skain). وسبب ذلك الضرورة البنائية لذرة النيتروجين في الامينات وميلها لأن تكون تقريباً رباعية السطوح (sp^3) لكي ترتبط بكفاءة من خلال زوج الالكترونات غير المشترك. فإذا كانت مجموعات الالكيل على ذرة النيتروجين كبيرة جداً في الحجم، فإن باستطاعة هذه المجموعات اجبار زاوية الامين على الاتساع، مسببة زيادة في استمالة صفة s في هذه الروابط وزيادة في صفة p لزوج الالكترونات غير الرابط، وقد تكون النتيجة القصوى لهذا التأثير تكون جزيء مثلي مستوي يكون زوج الالكترونات فيه في فلك p نقي، اي انه في وضع غير ملائم تماماً ليمنح لحامض.



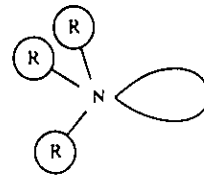
الشكل (١٧) ناتج الاضافة للمركبين ثلاثي بروبييل امين - ثلاثي ايثيل بورون مبنياً الاعاقة المجسمة للمجموعات البديلة الكبيرة على ذرتي النيتروجين والبورون.



(ج)



(ب)

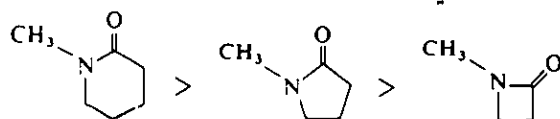


(ا)

الشكل (٢٧) الاجهاد الخلفي في الامينات ذات المجموعات البديلة، (ا) مجموعات بديلة صغيرة، حيث لا يكون هناك اجهاد وتكون القاعدة قوية، (ب) اجهاد متوسط ناتج عن مجموعات بديلة متوسطة الحجم، مع حدوث بعض التغير في التهجين؛ (ج) الحد الاعلى لحجم المجموعات البديلة تجبر ذرة النيتروجين على اتخاذ الوضع المستوي، ويصبح التهجين $p+sp^2$ ، ويؤدي الى قاعدة ضعيفة.

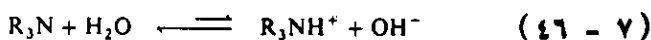
وهناك نوع آخر من الاجهاد يشبه الاجهاد الخلفي، ويسمى بالاجهاد الداخلي (Internal strain, I-strain)، وحسب هذا النوع من الاجهاد نجد أن قاعدية الامينات والايثرات الحلقية، مثل $(CH_2)_6O$ ، تتغير مع حجم الحلقة، وفي هذه المركبات يتغير التهجين مع حجم الحلقة (وكذلك قدرة التداخل والسالبية) لكل من الذرة المركزية الرئيسية (N، O، ... الخ) وذرات الكربون في الحلقة. ولا توجد قواعد بسيطة للتنبؤ بالنتائج.

وعندما يكون المركز القاعدي خارج الحلقة، كما هو الحال في اللاكتامات واللاكتونات... الخ، يمكن تفسير النتائج بطريقة مباشرة ومشابهة للمناقشة التي قدمت سابقاً (ص ٢٤٨) لثنائي الفينيلين. ولناخذ سلسلة اللكتامات:



نلاحظ في هذه السلسلة، انه كلما صغر حجم الحلقة، ترتب على ذلك أن تصغر الزوايا الداخلية، كما تنقص صفة s لذرات الحلقة وكذلك سالبيتها. اما ذرة الكربون المشتركة في مجموعة الكربونيل مع الاوكسجين (مركز القاعدية)، فإنها يجب أن تحتوي على صفة s أعلى وكذلك تكون سالبيتها أعلى^(١٦)، ولذلك فإن مجموعات الكربونيل في المركبات الحلقية الصغيرة أقل قاعدية^(١٧).

ويمكن أن نعتبر أن الاجهاد الامامي أو الاجهاد الخلفي، أو كلا منها مسؤول عن الصفات غير العادية، كنقصان القاعدية في ثلاثي الكيل أمينات، بإضافة ثلاث مجموعات الكيل قد يخلق صعوبات مجسامة على ذرة النيتروجين الصغيرة. ولا يمكن أن يكون الاجهاد الامامي مسؤولاً عن نقصان قاعدية الامينات الثالية في الجدول (٧) - (٢)، لأن قيم pK_b 's تقاس في المحلول المائي وتمثل الاتزان:



وذلك لأن البروتون المضاف الى القاعدة ليست له أي متطلبات مجسامة لأن حجمه صغير جداً. ومع ذلك، فقد يكون للاجهاد الخلفي دور، لأنه ناتج عن الاجهاد ضمن الجزيء. وفي الواقع فإن هذا التفسير أدخل لتعليل نقصان قاعدية ثلاثي الكيل^(١٨).

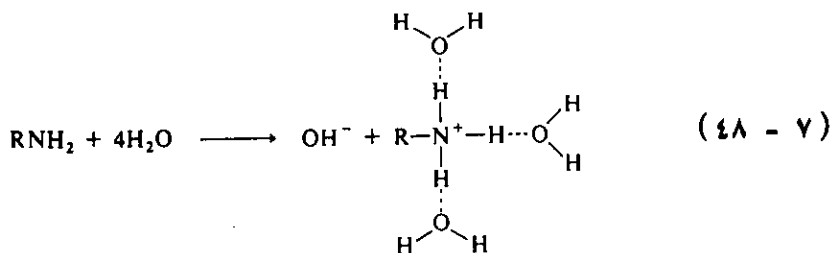
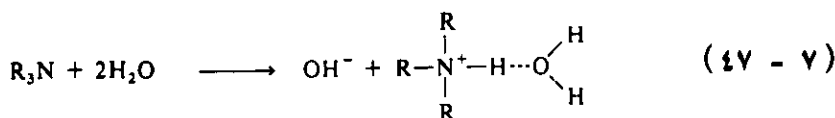
(١٦) انظر السؤال (٧-١٣).

(١٧) C. A. L. Filgueiras and J. E. Huheey, *J. Org. Chem.*, 41, 49 (1976).

(١٨) H. C. Brown, *J. Am. Chem. Soc.*, 67, 374, 378 (1945).

أمينات. ونشير في هذا المجال الى نقطة هامة، وهي أنه إذا قيست قاعدية أمينات الميثيل في الحالة الغازية، فإنها تزداد بانتظام: $\text{NH}_3 < \text{MeNH}_2 < \text{Me}_2\text{NH} < \text{Me}_3\text{N}$.^(١٩) وهكذا، فإن الشذوذ في قاعدية ثلاثي ميثيل أمين يجب أن يكون ناتجاً عن تأثيرات المحلول.

فالتمذيب من خلال الروابط الهيدروجينية يزيد من القوة القاعدية الظاهرة لجميع الامينات، لأن أيونات الأمونيوم ذات الشحنة الموجبة العالية تتمذيب الى درجة اكبر من الامين غير المشحون. ولذلك فإن الزيادة في قاعدية الامينات تعتمد على درجة التمذيب لأيون الأمونيوم، وهي تزداد حسب الترتيب: $\text{RNH}_3^+ > \text{R}_2\text{NH}_2^+ > \text{R}_3\text{NH}^+$ وهذا الترتيب معاكس لترتيب زيادة القاعدة الناتج عن التأثيرات الالكترونية (الأثر التحريضي).



ونتيجة لذلك، ليس من الغريب ان النهاية العظمى للقاعدية (عندما تقاس في محلول مائي) تكون لثنائي الكيل أمينات. وبتقدم الطرق التقنية للقياس المباشر للقاعدية في الحالة الغازية أصبح من الممكن تحليل انشالبيات وانتروبيات التمذيب. ومع أن العوامل التي تؤثر على القاعدية في المحاليل المائية لمركبات الكيل أمين ليست بسيطة مطلقاً، إلا أن الصورة المبسطة السابقة تنسجم مع هذه التحليلات^(٢٠).

M. S. B. Munson, *J. Am. Chem. Soc.*, **87**, 2332 (1965); J. I. Brauman and L. K. Blair, *ibid.*, **90** (١٩) 6561 (1968); J. I. Brauman, J. M. Riveros, and L. K. Blair, *ibid.*, **93**, 3914 (1971).

F. E. Condon, *J. Am. Chem. Soc.*, **87**, 4481, 4485, 4491, 4494 (1965); E. M. Arnett, in E. Caldin (٢٠) and V. Gold, Eds., "Proton Transfer Reactions," Chapman and Hall, London, 1975; D. H. Aue, H. M. Webb, and M. T. Bowers, *J. Am. Chem. Soc.*, **98**, 318 (1976); F. M. Jones III and E. M. Arnett, *Progr. Phys. Org. Chem.*, **11**, 263 (1974), A. Streitwieser, Jr., and R. W. Taft, Eds., Wiley (Interscience), New York.

MEASURES OF ACID - BASE STRENGTH

قياس قوة الحوامض والقواعد

كما رأينا سابقاً، لا توجد طريقة مرضية عالمياً لقياس قوة الحوامض والقواعد بحيث يمكن تطبيقها على جميع الأنظمة، ويمكن معالجة قوة الحوامض والقواعد في المذيبات البروتونية، كالماء مثلاً، بطريقة مرضية باستخدام ثوابت التأين حسب مفهوم برونستد ولوري. وأحد مميزات مفهوم برونستد ولوري تركيزه على الطبيعة التنافسية لاتزانات الحوامض والقواعد في المذيبات البروتونية حيث ترتبط القاعدة الأقوى مع أيون الهيدروجين المتوافر.

ولكن كما تبين أعلاه، يمكن لتأثيرات المذيب أن تسبب انحرافاً كبيراً للنتائج المبنية على مثل بيانات المحلول هذه. ولكن إذا كان اهتمامنا بطبيعة التفاعل أكبر من اهتمامنا بالعوامل الأخرى، فإن استعمال قيم pK_a 's بشكل صحيح سوف يمكننا من التنبؤ بالنتائج.

وتزودنا المقارنة المباشرة لقيم pK_a بتقديرات كيفية فقط للقوى النسبية للحوامض الضعيفة، ولا يمكنها أن تزودنا بمقارنة بين الحوامض القوية. وقد أقرح^(٢١) حديثاً مقياس كمي لقياس قوة الحوامض والقواعد لأي من أنظمة المذيب. ويتم مقارنة الحامضين أو القاعدتين بمقارنة الدالات، α ، وهي نسبة تأين الالكتروليت، وتجمع للتركيز المولية من صفر وحتى واحد. ويتم ذلك بأخذ التكامل (S) لقانون التخفيف لاوستوالد (Ostwald) في هذا المدى. وقيمة هذه الدالة وحده واحده للحامض القوي أو القاعدة القوية (المتأينة كاملاً في المحلول) وتقرب من الصفر للحامض الضعيف جداً أو القاعدة الضعيفة جداً. فمثلاً، يمكن مقارنة حامض الهيدروكلوريك بحامض الاستيك (HOAC) كالآتي: في محلول مائي نجد أن $1 = S_{HCl}$ و $8,4 \times 10^{-2} = S_{HOAC}$ وهكذا فإن: $110 = S_{HCl}/S_{HOAC}$ ، وهكذا يعتبر حامض الهيدروكلوريك أقوى من حامض الأستيك بمائة مره تقريباً. وفي حالة الأحماض الضعيفة فإن النسبة S_1/S_2 تساوي $\sqrt{K_1/K_2}$ تقريباً.

(٢١) L. S. Levitt and H. F. Widing, *Chem. Ind.*, 781 (1974).

الجدول (٧ - ٣) الألفات الإلكترونية المعينة للبروتون (ك ج / م) (٨).

أيونات سالبة تحمل ثلاث وحدات شحنة	أيونات سالبة تحمل وحدتي شحنة	أيونات سالبة تحمل وحدة شحنة	جزيئات متعادلة	
		$H^- = 1674^b$ $CH_3^- = 1695^c$ $C_6H_5CH_2^- = 1577^b$ $C_6H_5^- = 1527^b$ $CN^- = 1481^b$	$CH_4 = 527^d, 674^e$ $C_6H_5CH_3 = 781^e$ $C_6H_6 = 764^e$ $CO = 594^f$ $(CH_3)_3N = 960^g$ $(CH_3)_2NH = 942^g$ $C_6H_5N = 941^h$ $C_2H_5NH_2 = 926^g, 1033^h$ $CH_3NH_2 = 914^g$ $NH_2OH = 870^h$ $NH_3 = 866^f, 870^b, 874^f, 1000^e$	مجموعة IVA
$N^{-3} = 3084^b$	$NH^{-2} = 2565^f$	$NH_2^- = 1598^b$ $1644^f, 1665^c$ $NO^- = 1423^b$ $N_3^- = 1360^b$	$CH_3CN = 778^f$ $NCI_3 = 795^h$ $NF_3 = 556^h, 632^k$ $(CH_3)_3P = 954^f$ $(CH_3)_2PH = 916^f$ $CH_3PH_2 = 866^f$ $PH_3 = 786^f$ $(CH_3)_3As = 876^h$ $AsH_3 = 732^m$	مجموعة VA
		$PH_2^- = 1544^m$		
		$AsH_2^- = 1506^m$		
			$CH_3C(O)NH_2 = 1000^h$ $CH_3NO_2 = 874^h$ $n-C_4H_9OH = 845^h$ $C_6H_5OH = 803^h$ $(CH_3)_2CO = 787^f$ $(CH_3)_2O = 782^f$ $CH_3C(O)H = 774^g$ $CH_3OH = 761^f$ $C_2H_5ONO_2 = 753^p$ $HC(O)OH = 749^f$ $H_2CO = 703^o$ $H_2O = 686^{a,r}, 690^f, 707^a, 728^e$	مجموعة VIA
$O^{-2} = 2318^f, 2548^b$		$OH^- = 1561^c, 1569^f$ $1623^b, 1632^m$ $OOH^- = 1381^b$ $SH^- = 1430^f, 1464^{b,m}$ $SeH^- = 1418^m$		
$S^{-2} = 2300^f$			$CH_3SH = 774^f$ $H_2S = 711^f, 745^e$ $H_2Se = 711^m$	
$Se^{-2} = 2200^b$			$CH_3Cl = 686^f$ $HF = 381^c, 548^m$ $HCl = 590^f, 586^m$ $HBr = 586^f, 590^m$ $HI = 607^{f,m}$	مجموعة VIIA
		$F^- = 1331^c, 1544^b$ 1548^m $Cl^- = 1393^{b,m}$ $Br^- = 1351^{b,m}$ $I^- = 1314^b, 1309^m$		

(٨) الألفة الإلكترونية = ΔH - للتفاعل ٧-٤٩°

محسوبة من طاقات الروابط في جزئيات HX والالفات الالكترونية لـ X.

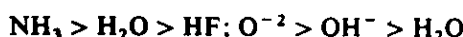
=

- ^a F. W. Lampe and J. H. Futrell, *Trans. Faraday Soc.*, **59**, 1957 (1963).
^a M. S. B. Munson, *J. Am. Chem. Soc.*, **87**, 3294 (1965).
^a S-L. Chang and J. L. Franklin, *J. Am. Chem. Soc.*, **94**, 6630 (1972).
^f M. A. Haney and J. L. Franklin, *Trans. Faraday Soc.*, **65**, 1794 (1969); *J. Phys. Chem.*, **73**, 4328 (1969).
^d D. H. Aue, H. M. Webb, and M. T. Bowers, *J. Am. Chem. Soc.*, **94**, 4726 (1972).
^b W. L. Jolly and D. N. Hendrickson, *J. Am. Chem. Soc.*, **92**, 1863 (1970).
¹ T. C. Waddington, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.*, **1**, 157 (1959), H. J. Emeléus and A. G. Sharpe, Eds. Academic, New York.
¹ M. A. Haney and J. L. Franklin, *J. Chem. Phys.*, **50**, 2028 (1969).
^a D. Holtz, J. L. Beauchamp, W. G. Henderson, and R. W. Taft, *Inorg. Chem.*, **10**, 201 (1971).
¹ R. H. Staley and J. L. Beauchamp, *J. Am. Chem. Soc.*, **96**, 6562 (1974).
^a D. A. Dixon, D. Holtz, and J. L. Beauchamp, *Inorg. Chem.*, **11**, 960 (1972).
^a R. V. Hodges and J. L. Beauchamp, *Inorg. Chem.*, **14**, 2887 (1975).
^a K. M. A. Rafaey and W. A. Chupka, *J. Chem. Phys.*, **48**, 5205 (1967).
^a P. Kriemler and S. E. Buttrill, Jr., *J. Am. Chem. Soc.*, **92**, 1123 (1970).
^a J. Long and B. Munson, *J. Chem. Phys.*, **53**, 1356 (1970).
^f J. L. Beauchamp and S. E. Buttrill, Jr., *J. Chem. Phys.*, **48**, 1783 (1968).
^a F. W. Lampe and F. H. Field, *Tetrahedron*, **7**, 189 (1959).

وأفضل قياس للقاعدية الذاتية لمركب ما هي الألفة البروتونية في الحالة الغازية.
وتعرف الألفة البروتونية بالتالي التفاعل:



ويمكن الحصول عليها بطريقة تقنية تعرف بمطيافية طنين السيكلوترون الأيوني (Ion Cyclotron Resonance Spectroscopy)، ويقاس هذا الجهاز تنافس قاعدتين على البروتون في الحالة الغازية. وهكذا فإنها لا تتأثر بعوامل التمذيب. ولكن لم يصبح هذا النوع من البيانات متوافراً إلا في المدة الأخيرة فقط، ولكن هذه الطريقة استخدمت بنجاح على مجموعات مختلفة من المركبات^(٢٢). وبين الجدول (٧ - ٣) بعض القيم النموذجية. وعموماً، نلاحظ اتفاقاً كبيراً بين هذه القيم والقيم المتوقعة بناءً على التأثيرات التحريضية والشحنة، فمثلاً نجد أن:



ومن أكثر المواضيع أهمية في الوقت الحاضر، محاولات تعيين ومقارنة قوى حوامض وقواعد لويس. وقد قيس عدد منها في الحالة الغازية وعدد اكبر في المذيبات غير البروتونية غير القطبية في محاولة لتقليل تأثيرات المذيب. وهناك عدد من الطرق يمكننا استخدامها لتعيين قوى الحوامض والقواعد. فمثلاً، من المعتاد مساواة درجة الترابط بين

J. L. Beauchamp, *Ann. Rev. Phys. Chem.*, **22**, 527 (1971); *idem*, in "Interactions Between Ions and Molecules," P. Ausloos, Ed., p. 413, Plenum, New York, 1975; H. Hartmann, K.-H. Lebert, and K.-P. Wancsek, *Top. Curr. Chem.*, **43**, 57 (1973).

حامض وقاعدة مع انثالي التفاعل بينهما. وفي بعض الحالات تم قياس هذه الانثالي باستخدام المسعر الحراري مباشرة، حيث ΔH تساوي q للنظام المعزول حرارياً (الكاظم للحرارة) عند ثبات الضغط.

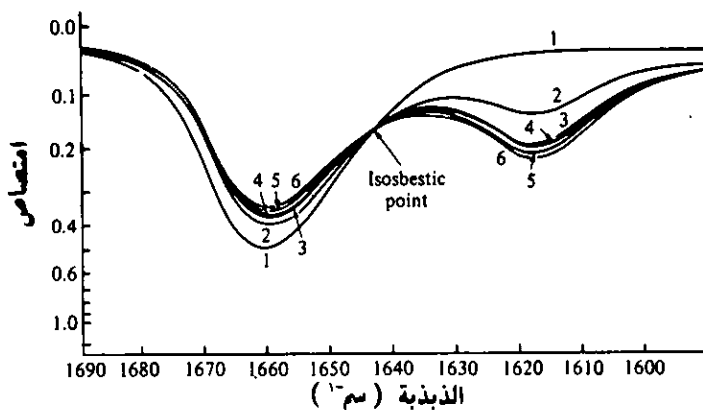
وغالباً ما نحصل على انثالي التفاعل بقياس ثابت الاتزان للتفاعل بين الحامض والقاعدة على درجات حرارة مختلفة. ولدى رسم $\ln K$ مقابل $\frac{1}{T}$ ، نحصل على ميل يساوي $-\frac{\Delta H}{R}$. كذلك، وضعت طرق عملية متعددة لقياس ثابت الاتزان بالطرق الطيفية. ويعتبر وجود امتصاص طيفي لأحد المواد المتفاعلة (الحامض أو القاعدة) يختلف عن الامتصاص الطيفي لنواتج الاضافة بين الحامض والقاعدة، مصدراً جيداً للمعلومات حول قيمة ثابت الاتزان لأنه يعطي تركيز اثنين من المواد الثلاثة الداخلة في الاتزان مباشرة.

ويمكن معرفة تركيز المادة الثالثة بطريقة غير مباشرة من معادلة التفاعل. فمثلاً، لنأخذ التفاعل (الذي درس جيداً) بين مركبات الكربونيل العضوية واليود. فنتيجة لتكون ناتج الاضافة، تحدث إزاحة على ذبذبة امتصاص مجموعة الكربونيل في مطيافية الأشعة تحت الحمراء بالمقارنة مع مركب الكربونيل الحر. وهكذا، يظهر مخلوط الاتزان شريطي امتصاص في منطقة الكربونيل من الطيف (الشكل ٧ - ٣). ويمكن الحصول منها على التراكيز النسبية للكربونيل الحر وناتج الاضافة^(٢٣). وبالمقابل، يمكننا ملاحظة امتصاص جزيء اليود، I_2 ، في منطقة الطيف المرئي المحصورة بين ٣٠٠ - ٦٠٠ نانومتر. وهنا أيضاً، يمتص ناتج الاضافة على ذبذبة تختلف عن اليود الحر وتزدوناً ذروات الامتصاص بمعلومات عن التراكيز النسبية للمركبات الموجودة^(٢٤).

وهناك مشكلتان يمكنهما عرقلة تحديد تراكيز هذه المركبات باستخدام الامتصاص عند ذبذبة معينة. فرغم ان معظم تفاعلات الحامض والقاعدة الهامة تؤدي الى ناتج اضافة مكون من حامض واحد وقاعدة واحدة، فإننا لا نستطيع تعميم ذلك، فقد توجد نواتج اضافة بنسب مختلفة مثل: ٢ : ١ أو ٣ : ١. ولحسن الحظ فإن هذه مشكلة سهلة الحل، فوجود نقطة امتصاص ثابتة (isobestic point) (انظر الشكل ٧ - ٣)، يعتبر في العادة دليلاً موثقاً به على وجود مركبين ممتصين (الحامض الحر أو

(٢٣) C. D. Schmulbach and R. S. Drago, *J. Am. Chem. Soc.*, 82, 4484 (1960).

(٢٤) R. S. Drago, R. L. Carlson, N. J. Rose, and D. A. Wenzel, *J. Am. Chem. Soc.*, 83, 3572 (1961).



الشكل (٧ - ٣) أطيف الأشعة تحت الحمراء لنظام ثنائي ميثيل
اسيتاميد - بود (١) ثنائي ميثيل اسيتاميد وحده، الاطيف (٢-٦)
تمثل تأثير زيادة تركيز البود. يمثل خط الامتصاص ١٦٦٢ سم^{-١} ثنائي
ميثيل اسيتاميد الحر، والخط ١٦١٩ ناتج الاضافة ثنائي ميثيل اسيتاميد
- بود . [From C. D. Schmulbach and R. S. Drago, *J. Am. Chem. Soc.*, 82, 4484 (1960). Reproduced with permission.]

القاعدة الحرة وناتج اضافة واحد فقط (٢٥)

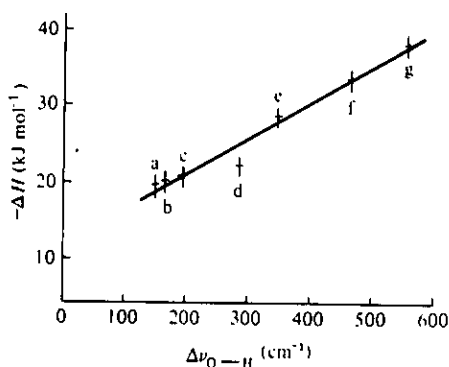
وأما المشكلة الثانية فهي أكثر صعوبة. فمثلاً، نلاحظ عادة أن الانفصال بين ذروة
امتصاص ناتج الاضافة وذروة امتصاص الحامض الحر (أو القاعدة الحرة) قليل، وهكذا
يكون هناك تداخل كبير بين العصابات (أنظر الشكل ٧ - ٣). فإذا كانت
الامتصاصية (Absorptivity) لكل مركب عند ذبذبة معروفة، تكون عملية حساب
نسبة امتصاص المركب من الامتصاص الكلي عند ذبذبة معينة عملية بسيطة. وفي العادة
يكون قياس الامتصاصية للحامض الحر (أو القاعدة الحرة) في مدى العمل بأكمله
مسألة بسيطة نسبياً. وبما أن من المستحيل تحضير ناتج إضافة نقي (في غياب تراكيز
الاتزان للحامض الحر والقاعدة الحرة) فلا يمكن قياس الامتصاصية له. ولكن، اذا
تمت دراسته عند تركيزين مختلفين للحامض (أو القاعدة)، فمن الممكن وضع معادلتين
آتيتين بناءً على المجهولين a و K ، ومن ثم حل المعادلتين لهذين المجهولين (٢٦).

(٢٥) ان المناقشة الحالية لنقاط ثبات الامتصاص (Isosbestic) فيها مغالاة، ونعذر القاريه من الصعوبات التي
قد تنجم عن هذا التبسيط الكبير. ولناقشة اخرى حول استخدام نقاط ثبات الامتصاص انظر:

M. D. Cohen and E. Fischer, *J. Chem. Soc.*, 3044 (1962); R. G. Mayer and R. S. Drago, *Inorg. Chem.*, 15, 2010 (1976); T. Nowicka-Jankowska, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 33, 2043 (1971); D. V. Styne, *Inorg. Chem.*, 14, 453 (1975).

N. J. Rose and R. S. Drago, *J. Am. Chem. Soc.*, 81, 6138 (1959). (٢٦)

وهناك طرق بديلة لقياس انتالبيات تفاعلات الحوامض والقواعد تشمل قياس احدى الصفات الفيزيائية المعتمدة على قوة الفعل المتبادل. وعموماً، نجد من الضروري معايرة مثل هذه الطرق مع احدى الطرق السابقة، وبعد هذه المعايرة يمكن عادة تطبيقها على تفاعلات صعبة القياس بالطرق الأخرى. وأحد هذه الأمثلة دراسة الفينول كحامض لويس^(٢٧). فالفينول يكون روابط هيدروجينية قوية مع قواعد لويس، خصوصاً تلك التي تحتوي على ذرة معطية للالكترونات، وتحمل شحنة سالبة كبيرة. ويؤدي تكون رابطة هيدروجينية الى تغير الكثافة الالكترونية لمجموعة الـ O-H- للفينول وكذلك الذبذبة الامتطاطية في طيف تحت الأحمر. ولدى استعمال ذبذبات سلسلة معروفة من نواتج الاضافة، فينول - قاعده، للمعايرة (الشكل ٧ - ٤)، يصبح من الممكن تحديد انتالبي تكون ناتج الاضافة لقواعد ذات مجموعات وظيفية متشابهة، وذلك بطريقة مباشرة من أطيايف الاشعة تحت الحمراء.



الشكل (٧ - ٤) العلاقة بين انتالبي التكون لنواتج قاعده - فينول والذبذبات الامتطاطية للرابطة O-H في الفينول، واما القواعد المستخدمة فهي: (a) استون، نيتريل، (b) استات ايثيل، (c) أستون، (d) رباعي هيدروفيوران، (e) ثنائي ميثيل استاميد، (f) بيريدين، (g) ثلاثي ايثيل امين.

T. D. Epley and R. S. Drago, *J. Am. Chem. Soc.*, **89**, 5770 (1967). Reproduced with permission.]

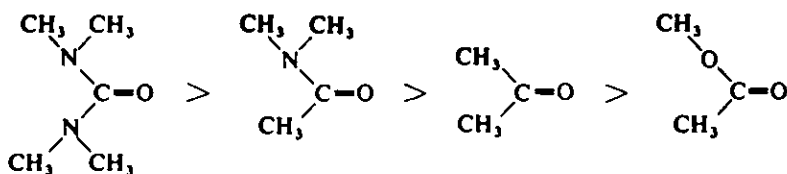
وهناك : طريقة ثانية تستخدم العلاقة بين صفة s وثوابت ازدواج الطنين المغناطيسي النووي (ص ٢٦٨ - ٢٦٩). فقد بين دراغو ومساعدوه أن هناك علاقة مباشرة بين ثابت ازدواج $^{119}\text{Sn}-\text{H}$ في نواتج الاضافة، كلورو ثلاثي ميثيل القصدير - قاعده، وبين قوة الرابطة بين القاعدة والقصدير. واقترح^(٢٨) ان القواعد القوية تجبر ذرة القصدير على اعادة تهجينها بدرجة أكبر (sp^3) في حالة Me_3SnCl الحر، sp^3d في حالة ناتج

M. D. Joesten and R. S. Drago, *J. Am. Chem. Soc.*, **84**, 3817 (1962); T. D. Epley and R. S. (٢٧) Drago, *ibid.*, **89**, 5770 (1967); **91**, 2883 (1969); G. C. Vogel and R. S. Drago, *ibid.*, **92**, 5347 (1970).

T. F. Bolles and R. S. Drago, *J. Am. Chem. Soc.*, **88**, 5730 (1966). (٢٨)

الاضافة المحتوي على قاعده قويه جداً) مما تفعل القواعد الأضعف، وان التغير في صفة s لروابط Sn-C ينمكس على ثوابت الازدواج.

وحق وقت متأخر، كانت جميع المحاولات تركز على المقارنة بين سلسلة من القواعد لدى تفاعلها مع حامض معين واحد. فمثلاً، على اعتبار أن I_a هو حامض لويس، فان القاعدية تتناقص حسب الترتيب التالي:



وقد افترض دراجو ووايلند (Wayland)^(٢٠) نظاماً مكوناً من متغيرين لتفسير قوة الحوامض والقواعد:

$$-\Delta H = E_A E_B + C_A C_B \quad (٥٠ - ٧)$$

حيث ΔH هي انثالي التكون لنتاج اضافة الحامض والقاعدة، و E_A و C_A متغيران ميزان للحامض و E_B و C_B متغيران ميزان للقاعدة. وتفسر المتغيرات E على أنها قابلية الحامض أو القاعدة للقيام بترايط الكترولستاتيكي (أيوني أو ثنائي قطب - ثنائي قطب) وتفسير المتغيرات C على أنها قابلية هذه المركبات لانشاء روابط تساهمية. وبناءً على ذلك، نتوقع من الحوامض التي تكون روابط الكترولستاتيكية (E_A كبيرة) ان تكون نواتج اضافة ذات ثبات أعلى عندما ترتبط مع القواعد التي تحبذ الترابيط الالكترولستاتيكي (لأن حاصل الضرب $E_A E_B$ سوف يكون كبيراً). والعكس بالعكس، فإن الأحماض التي تترايط تساهمياً بشكل جيد تميل لأن تكون نواتج اضافة أعلى ثباتاً مع القواعد التي تترايط بشكل تساهمي. ويبين الجدول (٤ - ٧)^(٢١) قياً لـ E_A و E_B و C_A و C_B لبعض الحوامض والقواعد الشائعة. هذا ويجب الرجوع الى

R. L. Middaugh, R. S. Drago, and R. J. Niedzielski, *J. Am. Chem. Soc.*, **86**, 388 (1964). (٢٩)

R. S. Drago and B. B. Wayland, *J. Am. Chem. Soc.*, **87**, 3571 (1965). (٣٠)

(٣١) اقترحت المعادلة (٥٠ - ٧) وقيم الجدولين (٤ - ٧) و (٤ - ٧) باستخدام الكيلو سعر لكل مول، ويمكن تحويل هذه القيم إلى نظام SI من العلاقة: $٤,١٨ \text{ ك جـ} / \text{كيلو سعر}$ وذلك في الحد E أو الحد C أو $٤,١٨ \text{ ك جـ} / \text{كيلو سعر}$ للحددين E و C معاً. ونحن نشعر بأنه ليس من حق من يراجع هذه الأمور سواء أكان كاتباً أم مهتماً بالوحدات، أن يتخذ قرارات مطلقة حول الأنظمة المتبعة. ولذلك يطلب من القارئ استخدام قيم الجدول (٤ - ٧) وتطبيقها في المعادلة (٥٠ - ٧) ومن ثم ضرب الناتج بـ $٤,١٨$ للحصول على الجواب المطلوب بالكيلو جول لكل مول.

الجدول (٧ - ٢٤) المتغيرات E و C لبعض الحوامض.

حامض	C_A	E_A	
Iodine	1.00	1.00	يود
Iodine monochloride ^a	0.830	5.10	احادي كلوريد اليود
Iodine monobromide ^a	1.56	2.41	احادي بروميد اليود ^(a)
Thiophenol ^{a,d}	0.198	0.987	ثيوفينول
<i>p</i> -tert-Butylphenol	0.387	4.06	بارا - ثلاثي بيوتيل فينول
<i>p</i> -Methylphenol ^b	0.404	4.18	بارا - ميثيل فينول ^(b)
Phenol	0.442	4.33	فينول
<i>p</i> -Fluorophenol	0.446	4.17	بارا - فلوروفينول
<i>p</i> -Chlorophenol	0.478	4.34	بارا - كلورو فينول
<i>m</i> -Fluorophenol	0.506	4.42	ميثا - فلوروفينول
<i>m</i> -Trifluoromethylphenol	0.530	4.48	ميثا - ثلاثي فلورو ميثيل فينول
<i>tert</i> -Butyl alcohol ^c	0.300	2.04	كحول ثا - بيوتيل
Trifluoroethanol ^f	0.451	3.88	ثلاثي فلورو ايثانول ^(f)
Hexafluoroisopropyl alcohol ^f	0.623	5.93	كحول سداسي فلورو ايسوبروبيل ^(g)
Pyrrole	0.295	2.54	بايرون
Isocyanic acid ^a	0.258	3.22	حامض ايسوسيانيك ^(a)
Isothiocyanic acid	0.227	5.30	حامض ايسوثيوسيانيك
Perfluoro- <i>t</i> -butyl alcohol ^f	0.816	5.82	كحول ثا - بيوتيل كلي الفلورة
Boron trifluoride (gas) ^c	1.62	9.88	ثلاثي فلوريد بورون (غاز) ^(c)
Boron trimethyl ^c	1.70	6.14	ثلاثي ميثيل بورون ^(c)
Trimethylaluminum ^c	1.43	16.9	ثلاثي ميثيل المنيوم ^(e)

^a Tentative value calculated from limited data or data limited to bases with similar C/E ratios. In latter case, can be confidently used only with bases with C/E ratios less than 4.0.

^b Tentative value calculated from estimated enthalpies.

^c Steric effects commonly encountered.

^d Accuracy of input data estimated to be at best 10% .

^e The measured enthalpies have been corrected for the heat of dissociation of the dimer. The E and C equation produces enthalpies for the "monomeric acid."

^f The measured enthalpies have been corrected for the intramolecular hydrogen bonding in the free acid. The E and C equation produces these corrected enthalpies which differ from the observed ones.

Triethylaluminium ^b	2.04	12.5	ثلاثي ايثيل المنيوم ^(b)
Trimethylgallium	0.881	13.3	ثلاثي ميثيل جاليوم
Triethylgallium	0.593	12.6	ثلاثي ايثيل جاليوم
Trimethylindium	0.654	15.3	ثلاثي ايثيل انديوم
Trimethyltin chloride ^c	0.0296	5.76	كلوريد ثلاثي ميثيل قصدير ^(c)
Sulfur dioxide	0.808	0.920	ثنائي اوكسيد الكبريت
Bis(hexafluoroacetyl- acetato)-copper(II)	1.32	3.46	ثنائي (سداسي فلورو استيل اسيتون) - نحاس (II)
Antimony pentachloride ^c	5.13	7.38	خاسي كلوريد الانتيمون
Chloroform	0.159	3.02	كلوروفورم
1-Hydroperefluoroheptane	0.226	2.45	١ - هيدرو هبتان الكلبي الفلورة
Methylcobaloxime ^c	1.53	9.14	ميثيل كوبالت اوكسيم
Bis(hexamethyl disilylamino zinc(II) ^c)	1.07	5.16	ثنائي (سداسي ميثيل ثنائي سيليل أمينو - خارصين - (II) (c)
Bis(hexamethyl disilylamino cadmium(II))	0.79	4.74	ثنائي (سداسي ميثيل ثنائي سيليل أمينو كادميوم - (II) (c)
Bis(dicarbonylchloro- rhodium(I) ^c)	2.02	8.72	ثنائي (ثنائي كربونيل كلورو - روديوم (I) (c)
Bis(1,5-cyclooctadiene- chlororhodium(I) ^c)	1.25	4.93	ثنائي (١ ، ٥ - سايكلو اوكتادين) - كلورو روديوم (I) (c)
Zinc tetraphenylporphyrin	0.624	5.15	رباعي فينيل بورفيرين خارصين

الجدول (٧ - ٤ ب) المتغيرات Cb و Eb لبعض القواعد .

القاعدة	C _B	E _B	
Pyridine	6.40	1.17	بيريدين
Ammonia	3.46	1.36	أمونيا
Methylamine	5.88	1.30	ميثيل أمين
Dimethylamine	8.73	1.09	ثنائي ميثيل أمين
Trimethylamine	11.54	0.808	ثلاثي ميثيل أمين
Ethylamine ^a	6.02	1.37	إيثيل أمين
Diethylamine ^a	8.83	0.866	ثنائي إيثيل أمين
Triethylamine ^b	11.09	0.991	ثلاثي إيثيل أمين
Acetonitrile	1.34	0.886	استونيتريل
Chloroacetonitrile	0.530	0.940	كلورو استونيتريل
Dimethylcyanamide	1.81	1.10	ثنائي ميثيل سياناميد
Dimethylformamide	2.48	1.23	ثنائي ميثيل فورماميد
Dimethylacetamide	2.58	1.32	ثنائي ميثيل استاميد
Ethyl acetate	1.74	0.975	إستات إيثيل
Methyl acetate	1.61	0.903	إستات الميثيل
Acetone	2.33	0.987	استون
Diethyl ether	3.25	0.963	ثنائي إيثيل إيثر
Isopropyl ether ^{a,b}	3.19	1.11	إيسو بروبيل إيثر
n-Butyl ether ^b	3.30	1.06	بيوتيل إيثر
p-Dioxane	2.38	1.09	بارا - ديوكسان
Tetrahydrofuran	4.27	0.978	رباعي هيدروفيوران
Tetrahydropyran	3.91	0.949	رباعي هيدرو بايران
Dimethyl sulfoxide	2.85	1.34	ثنائي ميثيل سلفوكسيد
Tetramethylene sulfoxide	3.16	1.38	رباعي ميثيلين سلفوكسيد
Dimethyl sulfide	7.46	0.343	ثنائي ميثيل سلفايد
Diethyl sulfide	7.40	0.339	ثنائي إيثيل سلفايد
Trimethylene sulfide	6.84	0.352	ثلاثي ميثيلين سفايد
Tetramethylene sulfide	7.90	0.341	رباعي ميثيلين سلفايد

^a Tentative value calculated from data limited to acids with similar C/E ratios.

^b Steric effects often expected.

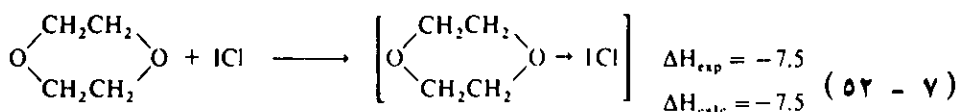
^c Estimated by comparison of limited data with an analogous system in the correlation.

Source: R. S. Drago, G. C. Vogel, and T. E. Needham, *J. Am. Chem. Soc.*, **93**, 6014 (1971); R. S. Drago, *Struct. Bond.*, **15**, 73 (1973); A. J. Pribula and R. S. Drago, *ibid.*, **98**, 2784 (1976); M. P. Li and R. S. Drago, *ibid.*, **98**, 5129 (1976); R. S. Drago, L. B. Parr, and C. S. Chamberlain, *ibid.*, **99**, 3203 (1977).

القاعدة	C _B	E _B	
Pentamethylene sulfide	7.40	0.375	خاسي ميثيلين سلفايد
Pyridine- <i>N</i> -oxide	4.52	1.34	N - اوكسيد بيريدين
4-Methylpyridine- <i>N</i> -oxide	4.99	1.36	٤ - ميثيل - N - اوكسيد بيريدين ^(b)
4-Methoxypyridine- <i>N</i> -oxide ^a	5.77	1.37	٤ - ميثوكسي - N - اوكسيد بيريدين
Tetramethylurea ^b	3.10	1.20	رباعي ميثيل يوريا ^(c)
Trimethylphosphine ^a	6.55	0.838	ثلاثي ميثيل فوسفين ^(b)
Benzene	1.4	0.11	بنزين
2,2,6,6-Tetramethylpyridine <i>N</i> -oxyl ^b	6.21	0.915	٢، ٢، ٦، ٦ - رباعي ميثيل - N - اوكسيد بيريدين ^(b)
1-Azabicyclo [2.2.1] octane	13.2	0.704	١- أزا ثنائي سايكلو [٢، ٢، ١] اوكتان
7-Oxabicyclo [2.2.1] heptane	4.11	0.887	٧- اوكسا ثنائي سايكلو [٢، ٢، ١] اوكتان
Dimethyl selenide	8.33	0.217	ثنائي ميثيل سيلينايد
1-Phospha-4-ethyl-1,5,7-trioxabicyclo [2.2.1] octane	6.41	0.548	١- فوسفا - ٤ - اثيل - ١، ٥، ٧ - ثلاثي - اوكسا ثنائي سايكلو [٢، ٢، ١] اوكتان
Hexamethyl phosphoramide ^a	3.55	1.52	سداسي ميثيل فسفور اميد
1-Methylimidazole (imine nitrogen)	8.96	0.934	١- ميثيل ايميدازول (نيتروجين الامين)
Trimethylphosphite ^{a,c}	5.99	1.03	ثلاثي ميثيل فوسفات
4-Picoline	6.47	1.26	٤ - بيكولين
Piperidine	9.29	1.01	بيريدين
Trimethylphosphine oxide ^a	5.99	1.03	اوكسيد ثلاثي ميثيل فوسفين
Di- <i>n</i> -octyl ether ^a	3.4	1.1	ثنائي اوكتيل اثير
Triethyl phosphate ^a	1.81	1.36	ثوسفات ثلاثي اثيل ^(a)

نشرات دراجو ووايلند^(٢٠) الاصلية أو الى نشرات احدث^(٢٢) للحصول على تفاصيل تعيين بعض هذه المتغيرات.

وتتمثل أهمية المتغيرات C_{H} في جانبين. الأول، أنها تمكنا من التنبؤ بقم اثناليات التفاعلات التي لم تدرس بعد. فمثلاً، جاءت المتغيرات في الجدول (٧ - ٤) نتيجة لدراسة حوالي ٢٥٠ تفاعلاً بين الحواض والقواعد، إلا أنه يمكن استخدامها للحصول على ما يقارب من ١٠٠٠ من اثناليات التفاعلات. فمثلاً، يمكن الحصول على قيمة دقيقة لاثناليات بعض التفاعلات مثل:



وبين الجدول (٧ - ٥) بعض القيم النموذجية المحسوبة والناجمة عن استخدام متغيرات الحامض والقاعدة، اضافة الى القيم العملية. وفي كثير من الحالات يظهر انه بإمكاننا التنبؤ بقم لبعض الأنظمة بدقة اكبر من القيم المقاسة عملياً (بسبب صعوبة الطرق العملية، ... الخ).

وأما الجانب الآخر الهام المتعلق بهذا النظام، فهو امكانية الحصول على فهم عميق لطبيعة الترابط في الأنظمة المختلفة. وهكذا، اذا قارنا المتغيرات C_{H} و E_{H} لليود والفينول، نجد أن الترابط الساهمي في اليود أفضل بمرتبتين^(٢٣) منه في الفينول، ولكن التجاذب الالكتروستاتيكي في الأخير أفضل بحوالي خمس مرات منه في اليود وهذا متوقع باعتبار ان الفينول، $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ ، احد المركبات ذات الترابط الهيدروجيني القوي جداً. وخلافاً لذلك، لا يحتوي اليود على عزم قطبي ولكن تفاعله مع قاعدة لويس يجب أن يتم بتوسيع الشافي واستقبال الكترونات لتتكون رابطة تساهمية.

R. S. Drago, G. C. Vogel, and T. E. Needham, *J. Am. Chem. Soc.*, **93**, 6014 (1971); R. S. Drago, (٢٢) *Struct. Bond.*, **15**, 73 (1973); R. S. Drago, L. B. Parr, and C. S. Chamberlain, *J. Am. Chem. Soc.*, **99**, 3203 (1977)

(٢٣) بحيث أن نكون حذرين في استخدام هذه الأعداد في المقارنات فمثلاً، المقارنة بين E_{H} و E_{H} صحيحة ولكننا لا نستطيع اجراء مقارنة مباشرة للمتغيرات C_{H} لمركب معين بسبب الافتراض الشكلي $\text{EI}_2 = \text{Cl}_2$

ويمكن ملاحظة نفس هذا التأثير في القواعد أيضاً فمثلاً نجد ان قيمة E_B للاستيونيتريل اكبر بكثير منها للبارازيلين، $(CH_3)_2C_6H_4$ ، وهذا يتفق مع العزم القطبي العالي للاستيونيتريل $\mu = 1.3$ كولوم. متر) مقارنة مع العزم القطبي للبارازيلين $(\mu = 0$ صفر كولوم. متر). وفي الجانب الآخر، ينعكس ترتيب قيم C_B وهذا يعكس مقدرة الحلقة الأروماتية العالية على اعطاء كثافة الكترونية من نوع باي لحامض ما.

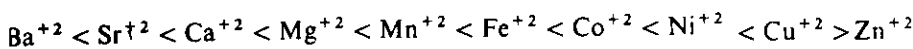
HARD AND SOFT

الحوامض والقواعد

ACIDS AND BASES

القاسية والليينة

كان الكيميائيون العاملون في مجال الكيمياء التناسقية، لبعض الوقت، على علم ببعض أنماط الثبات للمعقدات الفلزية. ومن أسبق هذه العلاقات، سلسلة ارفنج - وليامز (Irving - Williams) للثبات ^(٣٤). فإذا أخذنا متصله معينه، فإن ثبات المعقدات المحتوية على هذه المتصلة وعلى أيون موجب ثنائي الشحنة يكون حسب التتابع التالي:



ويعود سبب ذلك الى حد ما الى تناقص الحجم على طول السلسلة. واما السبب الآخر فهو نتيجة لتأثير مجاز المتصلات (الفصل ٩). واما الملاحظة الثانية، فهي ان بعض المتصلات تكون معقداتها الاكثر ثباتاً مع أيونات بعض الفلزات مثل Pt^{+2} و Hg^{+2} و Ag^{+} ولكن بعض المتصلات الأخرى تظهر انها تفضل أيونات أخرى مثل Al^{+3} ، Ti^{+4} و Co^{+3} ^(٣٥). وقد صنفت هذه المتصلات والأيونات الفلزية الى نوعين (٢) و (ب) ^(٣٧) حسب أفضلية ترابطها. وتشمل المجموعة (٢) أيونات الفلزات القلوية، وفلزات الاتربة القلوية والفلزات الانتقالية الخفيفة

(٣٤) H. Irving and R. J. P. Williams, *Nature*, 162, 746 (1948); *J. Chem. Soc.*, 3192 (1953).

(٣٥) ان وجود أيونات معزولة وذات شحنة عالية مثل Ti^{+4} في الانظمة الكيميائية غير مفضل من ناحية الطاقة. ولكن رغم ذلك، هناك معقدات تحتوي على هذه العناصر في حالات تأكسدها العالية.

(٣٦) S. Ahrland, J. Chatt, and N. R. Davies, *Quart. Rev. Chem. Soc.*, 12, 265 (1958). See also G. Schwarzenbach, *Experientia Suppl.*, 5, 162 (1956).

(٣٧) ان استعمال الرموز (b), (a) اختياري، ولا يجب الخلط بينها وبين المجموعات الفرعية B, A في جدول الترتيب الدوري.

الجدول (٧ - ٥) امثلة على استخدام متغيرات الحوامض والقواعد.

الانثالي المحسوبة	الانثالي العلمية	القاعدة	الحامض
- ٧.٦	- ٧.٨	بيريدين	يود
- ٤.٨	- ٤.٨	أمونيا	
- ٧.٢	- ٧.١	ميثيل أمين	
- ٩.٨	- ٩.٨	ثنائي ميثيل أمين	
- ١٢.٣	- ١٢.١	ثلاثي ميثيل أمين	
- ٧.٢	- ٧.١	ثلاثي ميثيلين سلفايد	
- ٨.٢	- ٨.٣	رباعي ميثيلين سلفايد	
- ٧.٨	- ٧.٨	خاسي ميثيلين سلفايد	
- ١.٥	- ١.٣	بنزين	
- ٧.٩	- ٨.٠	بيريدين	فينول
- ٧.٤	- ٧.٨	أمونيا	
- ٨.٢	- ٨.٦	ميثيل أمين	
- ٨.٦	- ٨.٦	ثنائي ميثيل أمين	
- ٨.٦	- ٨.٨	ثلاثي ميثيل أمين	
- ٤.٥	- ٤.٥	ثلاثي ميثيلين سلفايد	
- ٥.٠	- ٤.٩	رباعي ميثيلين سلفايد	
- ٤.٩	- ٤.٧	خاسي ميثيلين سلفايد	
١.١	أ	بنزين	

أ لم تقس هذه القيمة بدقة.

(٢) أيونات الفلزات القلوية، و فلزات الاتربة القلوية والفلزات الانتقالية الخفيفة ذات أعداد التأكسد العالية مثل: Ti^{4+} و Cr^{3+} و Fe^{3+} و Co^{3+} وأيون الهيدروجين H^+ . وتشمل المجموعة (ب) أيونات فلزات العناصر الانتقالية الثقيلة أو ذات أعداد التأكسد المنخفضة مثل: Cu^+ و Ag^+ و Hg^+ و Hg^{2+} و Pd^{2+} و Pt^{2+} (٣٨). وعليه يمكن تقسيم المتصلات الى نوعين (٢) و (ب) أيضاً حسب أفضلية ترابطها مع مجموعة أيونات الفلزات (٢) أو مجموعة أيونات الفلزات (ب) وبالتالي يمكن تلخيص ثبات هذه المعقدات كالتالي:

(٣٨) نجد هنا مجموعة محدودة من الأمثلة للنوعين (٢) و (ب) من أيونات الفلزات وذلك لغرض التفسير. ويحتوي الجدولان (٦ - ٧) و (٧ - ٧) على تعداد كامل للحوامض والقواعد اللينة والقاسية.

ميل الذرات المانحة لتكوين معقدات مع مجموعة (P) من أيونات الفلزات	ميل الذرات المانحة لتكوين معقدات مع مجموعة (B) من أيونات الفلزات

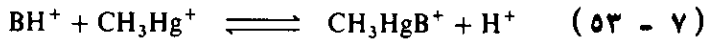


فمثلاً، نلاحظ أن للفوسفينات (R_3P) والثيواثيرات (R_2S) ميلاً كبيراً جداً للترابط مع Hg^{+2} و Pd^{+2} و Pt^{+2} ، في حين ان الأمونيا والأمينات والماء وأيون الفلوريد تفضل الترابط مع Be^{+2} و Tl^{+4} و CO^{+3} . وقد تبين أن هذا التقسيم مفيد جداً للتنبؤ بثبات المركبات التناسقية وتعليه.

وقد اقترح بيرسون المصطلحين «قاس» (Hard) و «لين» (Soft) لوصف أعضاء مجموعة (P) ومجموعة (B) على التوالي. وهكذا تكون أيونات الفلزات في المجموعة (P) حوامض قاسية، وبالتالي فإن القاعدة القاسية هي متصلة مثل الأمونيا أو أيون الفلوريد. وبالعكس، تصنف أيونات فلزات المجموعة (B) كحوامض لينة، أما القاعدة اللينة فهي متصلة مثل R_3P أو أيون اليوديد. وسوي نؤجل المناقشة الموسعة للعوامل التي تؤثر على الترابط قاس - لين مؤقتاً، ولكن تجدر الملاحظة ان الحوامض والقواعد القاسية تميل لأن تكون صغيرة الحجم قليلة الاستقطاب، واما الحوامض والقواعد اللينة فتكون كبيرة الحجم واكثر استقطاباً. وقد اقترح بيرسون قاعدة سهلة (تسمى أحياناً مبدأ بيرسون) للتنبؤ بثبات المعقدات المتكونة بين الحوامض والقواعد: تفضل الحوامض القاسية الارتباط مع القواعد القاسية وتفضل الحوامض اللينة الارتباط مع القواعد اللينة. ويجب ان نلاحظ ان هذه الجملة ليست تفسيراً أو نظرية وانما هي قاعدة بسيطة تمكن مستخدمها من التنبؤ كيفياً بالثبات النسبي لنواتج الاضافة بين الحوامض والقواعد.

(٣٩) R. G. Pearson, *J. Am. Chem. Soc.*, **85**, 3533 (1963). Recent summaries have been provided by Pearson [*J. Chem. Educ.*, **45**, 581, 643 (1968); *Surv. Progr. Chem.*, **1**, 1 (1969), A. Scott, Ed., Academic, New York]. For further reading on this topic, see *Struct. Bonding*, **1**, (1966), C. K. Jørgensen *et al.*, Eds., Springer, New York, which contains papers from a symposium on this subject. For the interesting application to organic chemistry, see R. G. Pearson and J. Songstad, *J. Am. Chem. Soc.*, **89**, 1827 (1967) and T-L. Ho, *Chem. Rev.*, **75**, 1 (1975).

بالإضافة إلى حوامض وقواعد المجموعتين (P) و (B) التي نوقشت أعلاه، والتي تعتبر نواة لمجموعات الحوامض والقواعد القاسية واللينة، فإن بالامكان تصنيف أي حامض أو قاعدة كقاس (أو قاسية) أو لين (أو لينة) بناءً على تفضيله الظاهر للارتباط مع المواد القاسية أو اللينة. فمثلاً، يمكن تصنيف قاعدة ما، B، كقاسية أو لينة بناءً على تصرفها في الاتزان التالي:^(٤٠)



ومن خلال هذا التنافس بين الحامض القاسي (H^+) والحامض اللين (CH_3Hg^+) فإن القاعدة القاسية سوف تدفع التفاعل إلى اليسار، والقاعدة اللينة سوف تدفع التفاعل إلى اليمين^(٤١). وقد تم اختيار أيون ميثيل الزئبق اللين هنا لأنه حامض لين نموذجي، ولأنه أحادي التكافؤ مثل البروتون، وأيضاً لأنه بسيط معالجة تفاعلات الاتزان. وبين الجدولان (٧ - ٦) و (٧٦ - ٧) قوائم كاملة للحوامض والقواعد القاسية واللينة.

واحدى النقاط الهامة التي يجب تذكرها لدى استخدام المعلومات في هذين الجدولين هو أن المصطلحين قاس ولين، مصطلحات نسبية ولا يوجد فاصل واضح بينهما. ولذلك نجد أن هناك نوعاً ثالثاً من الحوامض والقواعد تقع على «الخط الحدودي». ومن الملاحظ أيضاً أن افراد نفس المجموعة القاسية أو المرنة، لا تكون جميعها بنفس القساوة أو اللينة. فمع أن جميع أيونات الفلزات القلوية قاسية، نلاحظ أن أيون السيزيوم الكبير والأكثر استقطاباً، أكثر ليونة نوعاً ما من أيون الليثيوم. وبالمثل، نلاحظ أن النيتروجين، الذي يعتبر عادة قاسياً بسبب حجمه الصغير، تتأثر صفاته بوجود مجموعات بديلة مستقطبة. فمثلاً، نجد أن البريديدين أكثر ليونة من الأمونيا، إلى حد أنها تعتبر قاعدة على الخط الحدودي.

(٤٠) إذا درس هذا الاتزان في محلول مائي، كما يجري عادة تكون جميع الأيونات مائة، وخصوصاً الحوامض فإنها تكون كالتالي: $\text{CH}_3\text{Hg}(\text{H}_2\text{O})^+$ و H_3O^+ . ولمعلومات حول انزانات من هذا النوع انظر: G. Schwarzenbach and M. Shellenberg, *Helv. Chim. Acta*, 48, 28 (1965).

(٤١) من الأمور التاريخية الهامة التي تلقي ضوءاً على هذا النوع من الترابط بين لين ولين، ذلك المتعلق بمصدر الاسم «ميركبتان»: $\text{Hg}^{+2} + 2\text{RSH} = \text{Hg}(\text{SR})_2 + 2\text{H}^+$. "mercaptan," a mercury capturer.

الجدول (٧ - ٦) تصنيف الحوامض والقواعد القاسية والليئة.

الحوامض القاسية

H^+ , Li^+ , Na^+ , K^+ (Rb^+ , Cs^+)
 Be^{+2} , $Be(CH_3)_2$, Mg^{+2} , Ca^{+2} , Sr^{+2} (Ba^{+2})
 Sc^{+3} , La^{+3} , Ce^{+4} , Gd^{+3} , Lu^{+3} , Th^{+4} , U^{+4} , UO_2^{+2} , Pu^{+4}
 Ti^{+4} , Zr^{+4} , Hf^{+4} , VO^{+2} , Cr^{+3} , Cr^{+6} , MoO^{+3} , WO^{+4} , Mn^{+2} , Mn^{+7} , Fe^{+3} , Co^{+3}
 BF_3 , BCl_3 , $B(OR)_3$, Al^{+3} , $Al(CH_3)_3$, $AlCl_3$, AlH_3 , Ga^{+3} , In^{+3}
 CO_2 , RCO^+ , NC^+ , Si^{+4} , Sn^{+4} , CH_3Sn^{+3} , $(CH_3)_2Sn^{+2}$
 N^{+3} , RPO_2^+ , $ROPO_2^+$, As^{+3}
 SO_3 , RSO_2^+ , $ROSO_2^+$
 Cl^{+3} , Cl^{+7} , I^{+5} , I^{+7}
 HX (hydrogen-bonding molecules)

الحوامض الحدودية

Fe^{+2} , Co^{+2} , Ni^{+2} , Cu^{+2} , Zn^{+2}
 Rh^{+3} , Ir^{+3} , Ru^{+3} , Os^{+2}
 $B(CH_3)_3$, GaH_3
 R_3C^+ , $C_6H_5^+$, Sn^{+2} , Pb^{+2}
 NO^+ , Sb^{+3} , Bi^{+3}
 SO_2

الحوامض الليئة

$Co(CN)_3^{-3}$, Pd^{+2} , Pt^{+2} , Pt^{+4}
 Cu^+ , Ag^+ , Au^+ , Cd^{+2} , Hg^+ , Hg^{+2} , CH_3Hg^+
 BH_3 , $Ga(CH_3)_3$, $GaCl_3$, $GaBr_3$, GaI_3 , Tl^+ , $Tl(CH_3)_3$
 CH_2 , carbenes
 π -acceptors: trinitrobenzene, chloroanil, quinones, tetracyanoethylene, etc.
 HO^+ , RO^+ , RS^+ , RSe^+ , Te^{+4} , RTe^+
 Br_2 , Br^+ , I_2 , I^+ , ICN , etc.
 O , Cl , Br , I , N , $RO\cdot$, $RO_2\cdot$
 M^0 (metal atoms) and bulk metals

الجدول (٧ - ٧) تصنيف القواعد القاسية والليئة.

القواعد القاسية

NH_3 , RNH_2 , N_2H_4
 H_2O , OH^- , O^{2-} , ROH , RO^- , R_2O
 CH_3COO^- , CO_3^{2-} , NO_3^- , PO_4^{3-} , SO_4^{2-} , ClO_4^-
 F^- (Cl^-)

القواعد الحدودية

$C_6H_5NH_2$, C_5H_5N , N_3^- , N_2
 NO_2^- , SO_3^{2-}
 Br^-

القواعد الليئة

H^-
 R^- , C_2H_4 , C_6H_6 , CN^- , RNC , CO
 SCN^- , R_3P , $(RO)_3P$, R_3As
 R_2S , RSH , RS^- , $S_2O_3^{2-}$
 I^-

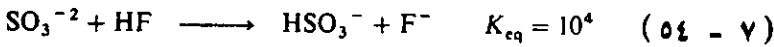
Acid - Base Strength

قوة الحوامض والقواعد

and Hardness and Softness

وعلاقتها بالقساوة والليونة

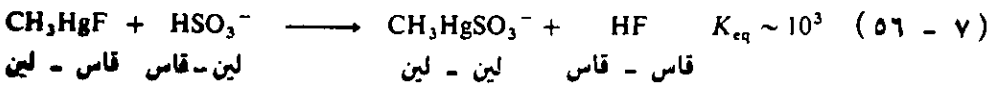
تشير القساوة والليونة لثبات خاص في الترابط بين قاس وقاس أو لين ولين، ويجب تمييزها بدقة عن القوة الذاتية للحامض أو القاعدة. فمثلاً، تعتبر كل من OH^- و F^- قواعد قاسية، ومع ذلك، نجد أن قاعدية أيون الهيدروكسيد تساوي حوالي $10^{14} \times$ قاعدية أيون الفلوريد. وبالمثل، يعتبر كل من SO_3^{2-} و Et_3P قواعد لينة، ومع ذلك، نجد أن الأخيرة أقوى من الأولى بحوالي 10^6 (تجاه CH_3Hg^+). ويمكن لحامض قوي طرد حامض أضعف منه، ويمكن أيضاً لقاعدة قوية طرد قاعدة أضعف منها، رغم أن ذلك يظهر وكأنه يخالف مبدأ الحوامض والقواعد القاسية والليونة. فمثلاً، نجد أن أيون السلفايت، القاعدة القوية والليونة، تستطيع احتلال مكان أيون الفلوريد، القاعدة الضعيفة والقاسية، في التفاعل مع الحامض القاسي، أيون H^+ :



وبالمثل، يستطيع أيون الهيدروكسيد، القاعدة القوية جداً والقاسية احتلال مكان أيون السلفايت، القاعدة الأضعف والليونة، في تفاعله مع الحامض اللين، الأيون الموجب لميثيل الزئبق:



وفي هذه الحالات، نجد أن قوة القواعد ($\text{F}^- < \text{SO}_3^{2-}$)، المعادلة 54 - v، $\text{OH}^- < \text{SO}_3^{2-}$ المعادلة 55-v) كافية لإجبار هذه التفاعلات للتجاه نحو اليمين، رغم اعتبارات القساوة والليونة. وبالرغم من ذلك، إذا كانت هناك منافسة بين القوة من جهة والقساوة والليونة من جهة أخرى، نجد أن قاعدة القساوة والليونة هي التي تسيطر على الموقف:



وعند بحث تفاعلات حامض - قاعده، نجد من الضروري اعتبار كل من القوة ومبدأ القساوة والليونة. وبين الجدول (57 - 8) قوة القواعد المختلفة تجاه البروتون (H^+) والأيون الموجب لميثيل الزئبق (CH_3Hg^+). ونلاحظ أن بعض القواعد مثل أيون الكبريتيد (S^{2-}) وثلاثي إيثيل الفسفور (Et_3P) قوية جداً تجاه كل من أيون ميثيل

الزئبق والبروتون، ولكنها أقوى بحوالي مليون مرة تجاه الأول، ولذلك فإنها تعتبر لينة. واما أيون الهيدروكسيد فهو قاعدة قوية تجاه الحامضين كليهما، ولكنه في هذه الحالة أقوى بحوالي مليون مرة تجاه البروتون، ولذلك يعتبر أيون OH^- قاعدة قاسية. ولا يعتبر أيون الفلوريد F^- قاعدة جيدة تجاه أي من الحامضين ولكنه أقوى بقليل تجاه البروتون كما هو متوقع من اتصافه بالقساوة.

وتظهر أهمية كل من الحامضية الذاتية وعامل القساوة والليونة بوضوح في سلسلة آرفينج ووليامز وبعض كلاييات الاوكسجين والنيتروجين والكبريت (الشكل ٧ - ٥). هذا، وان ازدياد الثبات في سلسلة آرفينج ووليامز من أيون Ba^{+2} الى أيون Cu^{+2} هو مقياس لزيادة الحامضية الذاتية للفلز (وهي زيادة ينتج معظمها عن تناقص الحجم). ويضاف الى ذلك عامل القساوة والليونة حيث أن الأيونات الأكثر ليونة والواقعة في مؤخرة السلسلة (ذات العدد الأكبر من الإلكترونات d ، ص ٤٢٩-٤٣٠) تفضل الارتباط مع المتصلات حسب الترتيب: $\text{O} < \text{N} < \text{S}$. واما أيونات فلزات الانترية القلوية وفلزات العناصر الانتقالية المتقدمة (ذات عدد قليل من الكترونات d أو بدونها) فإنها تفضل الارتباط حسب الترتيب: $\text{S} < \text{N} < \text{O}$.

Symbiosis

التكافل

كما لاحظنا سابقاً، فإن قساوة وليونة المراكز الحامضية أو القاعدية ليست خاصة ذاتية للذرة المعنية في ذلك المركز، وإنما يمكن التأثير عليها من قبل الذرات المتصلة معها. ولذلك، فإن اضافة مجموعات بديلة لينة قابلة للإستقطاب، يمكنها أن تجعل من المركز القاسي مركزاً ليناً، كما أن وجود مجموعات ساحبة للالكترونات يمكن أن ينقص من ليونة مركز ما. وتقع ذرة البورون الحامضية (B^{+3}) على الخط الحدودي بين القساوة واللين. ولكن إضافة ثلاث ذرات فلور سلبية قاسية تزيد من قساوة البورون وتجعل منها حامض لويس قاس. وبالعكس فإن إضافة ثلاث ذرات هيدروجين موجبة لينة تجعل ذرة البورون لينه، وتجعلها حامض لويس لين. ومن

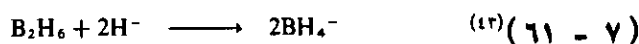
(٤٢) من الضروري هنا اجراء ضبط حسابي دقيق بطريقة مشابهة للطريقة العادية في موازنة معادلات التأكد والاختزال. ومع أن ذلك لا يبدو أن يكون أمراً شكلياً إلا أنه من الضروري التأكد من القيام بالمقارنة المناسبة. وفي هذا المثال، افترض أن BF_3 يتكون كالتالي: $\text{B}^{+3} + 3\text{F}^-$

وهكذا فإن أيونات F^- الثلاثة تجعل B^{+3} قياسياً، وبالمثل نجد $\text{B}^{+3} + 3\text{H}^- = \text{BH}_3$. وفي هذه الحالة تجعل أيونات الهيدريد الثلاثة B^{+3} ليناً. ويجب الانتباه الى الفرق بين البروتون (H^+) الصغير القاسي وأيون الهيدريد (H^-) الكبير اللين ($r = 2.08$ بيكومتر)

الأمثلة على الفرق في القساوة بين حامضي البورون هذين ما يلي:



وبطريقة مشابهة، يفضل جزي BF_3 القاسي الارتباط مع أيون فلووريد رابع، في حين ان الحامض BH_3 اللين يفضل الارتباط مع أيون الهيدريد الاكثر ليونة:



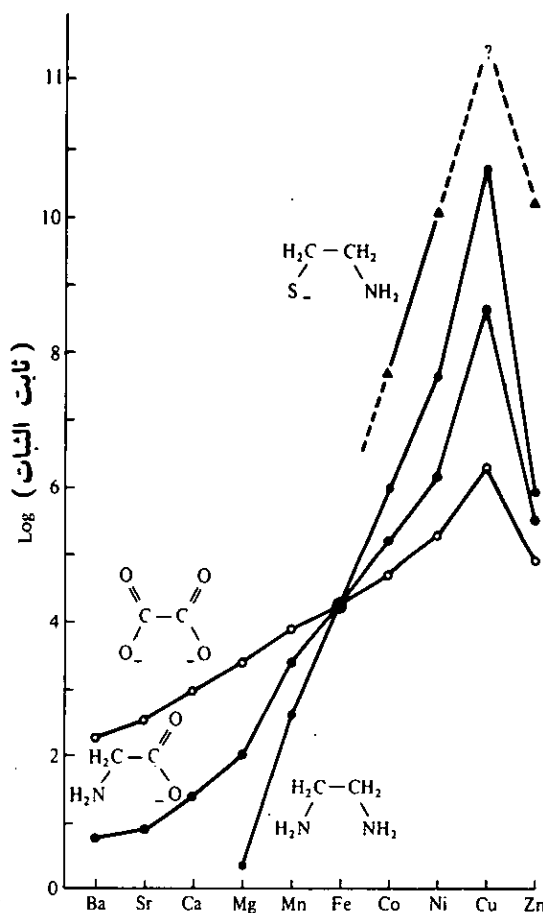
الجدول (٧ - ٨) القاعديه تجاه البروتون وأيون ميثيل الزئبق.

القاعدة	الذرة الرابطة	$pK_s,^a (CH_3Hg^+)$	$pK_a,^b (H^+)$
F^-	F	1.50	2.85
Cl^-	Cl	5.25	-7.0
Br^-	Br	6.62	-9.0
I^-	I	8.60	-9.5
OH^-	O	9.37	15.7
HPO_4^-	O	5.03	6.79
S^{2-}	S	21.2	14.2
$HOC_2H_4S^-$	S	16.12	9.52
SCN^-	S	6.05	~4
SO_3^{2-}	S	8.11	6.79
$S_2O_3^{2-}$	S	10.90	negative
NH_3	N	7.60	9.42
$NH_2C_6H_4SO_3^-(p)$	N	2.60	3.06
$\phi_2PC_6H_4SO_3^-$	P	9.15	~0
$Et_2PC_2H_4OH$	P	14.6	8.1
Et_3P	P	15.0	8.8
CN^-	C	14.1	9.14

^a $pK_s = \log[CH_3HgB]/[CH_3Hg^+][B]$.

^b $pK_a = \log[HB]/[H^+][B]$.

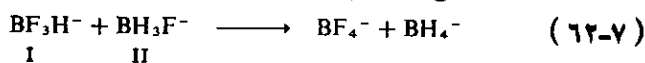
(٤٣) لا يوجد BH_3 كجزيء منفصل حر، فهو دائماً يتحد مع جزيء آخر ليكون B_2H_6 . انظر الفصل (١٤).



الشكل (٥ - ٧) تأثير
أرفنج ووليامز: نلاحظ
زيادة الثبات خلال السلسلة
ابتداءً بـ Ba^{+2} وانتهاءً بـ
 Cu^{+2} ، في حين أن ثبات
 Zn^{+2} أقل من Cu^{+2}

[H. Sigel and D. B. McCormick, *Acc. Chem. Res.*, 3, 201 (1970). Reproduced with permission.]

ولذلك فإنه في وضع تنافسي يتجه التفاعل التالي الى اليمين:



وتتصرف مشتقات الميثان المتساوية الكترونياً بطريقة مشابهة^(٤٤).



وقد أشار جورجسن^(٤٥) الى اتجاه الأيون (I) لتفضيل الارتباط مع أيون فلوريد

رابع (وكذلك لاتجاه أيون (II) للارتباط مع أيون هيدريد) على أنها عملية تكافل

(٤٤) لم يقصد بالمعادلة (٦٣ - ٧) أن مخلوطاً من ثلاثي فلورو الميثان وفلورو الميثان يتفاعل تلقائياً لتكوين رباعي فلورو الميثان والميثان، مع أن التفاعل قد يكون طارداً للحرارة فيما لو حدث. وفي هذه الحالة، وكما يحدث في حالات أخرى في الكيمياء، فإن الاعتبارات الحركية (عدم وجود ميكانيكية ملائمة) تغلب على الاتجاه الديناميكي الحراري المواتي.

C. K. Jørgensen, *Inorg. Chem.*, 3, 1201 (1964). (٤٥)

(Symbiosis). ومع أن هناك عوامل أخرى قد تعاكس هذا الاتجاه التكافلي، إلا أن له تأثيراً واسع الانتشار في الكيمياء غير العضوية ويساعد على تفسير اتجاه المركبات لأن تكون متائلة الترابط بدلاً من أن تحتوي على مجموعات مختلفة.

Theoretical Basis

of Hardness and softness

الاسس النظرية

للقساوة والليونة

مع أن قاعدة القساوة والليونة في أساسها قاعدة ذرائعية تستمد قوتها من فائدتها العملية، إلا أنها تمكنتنا من التنبؤ بالصفات الكيميائية، ولذلك فمن الأهمية بمكان أن نناقش أسسها النظرية. وفي هذا الجانب، لا يوجد هناك اتفاق في وجهات نظر الكيميائيين فيما يتعلق بالأهمية النسبية للعوامل المختلفة التي يمكن أن تؤثر على شدة ترابط قاس وقاس أو ترابط لين ولين. وفي الحقيقة، يمكن أن تختلف العوامل المتعددة في أهميتها من حالة لأخرى. لذلك، يجب اعتبار المناقشات التالية على أنها آراء أولية في موضوع حديث الظهور نسبياً. وقد تساعد الأبحاث الجديدة في توضيح هذه الصورة نوعاً ما.

من التفسيرات البسيطة للترابط بين قاس وقاس اعتباره ترابطاً الكترولستاتيكياً أو أيونياً، وهكذا فإن معظم الحوامض والقواعد القاسية النموذجية هي تلك التي يمكن أن تكون روابط أيونية، مثل Li^+ ، NH_4^+ ، K^+ ، F^- ، OH^- ، الخ. وبما أن الطاقة الالكترولستاتيكية أو طاقة مادلنج لزوج من الأيونات تتناسب عكسياً مع المسافة بين الأيونين، نجد أنه كلما صغر حجم الأيونات المترابطة، كلما ازداد التجاذب بين الحامض والقاعدة القاسيين. وحيث أن التفسير الالكترولستاتيكي لا يستطيع تحليل الثبات الظاهر للترابط بين لين ولين (طاقة مادلنج لزوج من الأيونات الكبيرة يجب أن تكون صغيرة نسبياً)، فقد اقترح بأن العامل المسيطر هنا هو عامل تساهمي. وينسجم ذلك جيداً مع الفلزات الانتقالية مثل Ag ، Hg ، الخ، لأنه عادة يفترض بأن الروابط مثل $Ag-Cl$ ذات صفة تساهمية أعلى بكثير من الروابط المائلة للعناصر القلوية. وفي هذه الحالة تصبح القدرة على إحداث الاستقطاب واستقطابية الكترونات d مهمة. وقد أشير إلى أن جميع الحوامض اللينة الحقيقية هي فلزات انتقالية تحتوي على ستة الكترونات d أو أكثر، وتمتاز من بينها العناصر ذات التركيب الالكتروني d^{10} (Hg^{+2} ، Au^+)^(١٦). وبناءً على وجهة النظر هذه، فإن تأثيرات الاستقطاب على الترابط

S. Ahrland, *Struct. Bonding*, 1, 207 (1966), C. K. Jorgensen et al., Eds., Springer, New York. (١٦)

بين لين ولين تشبه من بعض الوجوه آراء فاجنر (ص ١٣٥-١٣٦) رغم وجود فروق ملحوظة.

ان تفسير صفة الترابط بين قاس وقاس على انها الكترولستاتيكية وان الترابط بين لين ولين على انها تساهمية يوازي نظام دراجو ووايلند المحتوي على متغيرين (ص ١٣-٤٢٠) للترابط بين حوامض وقواعد لويس. وقد ادى مثل هذا التفسير الى تطوير نظام مشابه^(١٧) للمركبات التناسقية:

$$pK = -\log K = \alpha X + \beta Y + \gamma \quad (٦٤-٧)$$

حيث K ثابت الاتزان لتفكك المعقد (ثابت التفكك)، و X و Y متغيران لأيون الفلز، و α و β متغيران للمتصلة. واما المتغير α فهو يختص بالمتصلة ويستعمل لضبط قيم pK بحيث تقع جميعها على نفس المقياس. هذا وان المقدرة على ربط البيانات العملية بمعادلة مثل المعادلة (٦٤-٧) امر له دائماً قيمة ذرائعية، ولكن قد تكون هذه المعادلة ذات اهمية اكبر بسبب الفهم العميق التي تزودنا به حول طبيعة الترابط. ويعتبر المتغير Y مقياساً للبيئة، ويمكن ايجاد قيمته من المتغيرات الذرية، بما في ذلك نصف قطر الأيون. وتتفق قيمته جيداً من أرائنا الكيفية حول القساوة والليونة. وتكون قيم Y للأيونات القاسية أقل من ٢,٨، وتكون قيم Y للأيونات اللينة أكبر من ٣,٢، وأما الأيونات الحدودية فتأخذ قماً بين ٢,٨ وحتى ٣,٢ (الجدول ٧-٩). ويظهر متغير المتصلة، β ، الزيادة المتوقعة في قيمته لدى انتقالنا من الأيونات القاسية الى اللينة: $OH^- = ٠,٤٠$ ؛ $NH_3 = ١,٠٨$ ؛ $Cl^- = ٢,٤٩$ ؛ $Br^- = ٥,٥٨$ ؛ $I^- = ٧,١٧$ ؛ $S_2O_3^{2-} = ١٢,٤$.

وقد فُسر المتغيران α و X على أنها متغيران للقساوة، ولكن ذلك ليس صحيحاً تماماً، لأنها يحتويان على القوة الذاتية للحامض والقاعدة للمتصلة وأيون الفلز. وهكذا، فإن X قريبة الصلة من سالبة الأيون (وتحسب من طاقة التآين الضرورية لتكون M^{++}) وتقيس اتجاه أيون الفلز لقبول الكترولونات من المتصلة. هذا وان تتابع قيم X لأيونات العناصر الانتقالية ثنائية التكافؤ مشابه تماماً لتتابع الثبات في سلسلة ارفنج ووليامز.

ومع ان بيرسون ميّز بوضوح بين القوة الذاتية وعامل القساوة والليونة^(١٨) عند افتراض مبدأ قساوة ومرونة الحوامض والقواعد، فقد كان هناك اتجاه لتجاهل ان القوة الذاتية عامل لا يعتمد على القساوة والليونة. ويعود سبب ذلك الى ان بالامكان تفسير معادلة الاربعة متغيرات (عاملان للحامض وعاملان للقاعدة) بطريقتين: (١) يمكن اعتبارها مقياساً للقوة الذاتية (s) الخاضعة للتغير بتأثير عامل الليونة (σ) عليها^(١٨). وقد اقترح

M. Misono et al., *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 29, 2685 (1967); M. Misono and Y. Saito, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 43, 3680 (1970).

R. G. Pearson, *J. Am. Chem. Soc.*, 85, 3533 (1963). (٤٨)

بيرسون^(١٩) مثل هذه العلاقة، وتعتبر المعادلة (٧-٦) مثالاً عاماً على هذا النوع:
 $\sigma_B + \sigma_A + s_{AB} (٢)$ بالمقابل، نستطيع بناء علاقة بين القساوة والليونة مع القوة لكل من
العوامل كما فعل دراجو ومساعدوه. وفي هذه الحالة تقيس المتغيرات القوة لكيان قاس أو
القوة لكيان لين. وقد جرت العادة على تفسير قاعدة القساوة والليونة للحوامض
والقواعد عموماً بالطريقة الأولى، ولكن دراجو بين ان ذلك غالباً ما يؤدي الى الاهمال
التام لمبدأ قوة الحوامض والقواعد (انظر ايضاً ص ٤٣٥ - ٤٣٦).

الجدول (٧-٩) قيم γ لأيونات الفلزات.

النوع	مدى γ	أيونات الفلزات
حامض صلب (class a)	<2.8	Li ⁺ (0.36), Na ⁺ (0.93), K ⁺ (0.92), Mg ²⁺ (0.87), Ca ²⁺ (1.62), Mn ²⁺ (3.03), Al ³⁺ (0.70), In ³⁺ (2.24), Fe ³⁺ (2.37), Cu ²⁺ (2.56), Sr ²⁺ (2.08), Cr ³⁺ (2.70)
حوامض حدودية	2.8 ~ 3.2	Fe ²⁺ (3.09), Co ²⁺ (2.96), Ni ²⁺ (2.82), Zn ²⁺ (2.34), Pb ²⁺ (3.58), Sn ²⁺ (3.17), Cu ²⁺ (2.89)
حامض لين (class b)	>3.2	Cu ⁺ (3.45), Ag ⁺ (3.99), Au ⁺ (5.95), Tl ⁺ (3.78), Hg ²⁺ (4.25), Pt ²⁺ (4.82), Cd ²⁺ (3.04), Pd ²⁺ (4.27), Tl ³⁺ (3.23), Au ³⁺ (3.90), Cs ⁺ (2.73)

Source: M. Misono *et al.*, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **29**, 2685 (1967). Used with permission of Pergamon Press.

^(٥١) وقد أقترح احتمال مساهمة ترابط باي في الترابط بين اللين واللين. ويحدث ترابط
باي كثيراً في حالة أيونات الفلزات ذات اعداد التأكسد المنخفضة وذات الاعداد
المرتفعة من الكترونات *d* (انظر الفصل ٩). وتتفق مع هذا المعيار أيونات فلزات
المجموعة (ب) (احامض لويس اللينة). وعلاوة على ذلك، فان جميع المتصلات التي
يكون ترابط باي مهماً فيها، مثل اول اكسيد الكربون، الفوسفينات، الفوسفينات

R. G. Pearson, *J. Chem. Educ.*, **45**, 581 (1968). (١٩)

R. S. Drago, G. C. Vogel, and T. E. Needham, *J. Am. Chem. Soc.*, **93**, 6014 (1971). (٥٠)

J. Chatt, *Nature (London)*, **177**, 852 (1956); *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **8**, 515 (1958); R. S. Mulliken, (٥١)

والمالوجينات الثقيلة، هذه المتصلات قواعد لينه، فوجود أفلاك d على المتصلة في جميع الحالات ما عدا أول أكسيد الكربون^(٥٢) يشجع ترابط باي. وعليه، تستثنى عناصر الدورة الثانية N ، O ، F من الدخول في مثل هذا النوع من الترابط.

وأخيراً، تجب الإشارة إلى أن طاقة روابط لندن تزداد مع زيادة الحجم والاستقطابية (انظر ص ٢٤٠ - ٢٤١) وقد تزيد من ثبات الرابطة بين ذرتين كبيرتين مستقطبتين (ذرتين لينيتين)^(٥٣).

Electronegativity and Hardness and softness والليونة والقساوة والسالبية

من الناحية العامة، نجد أن الكيانات ذات السالبية العالية قاسية، أما الكيانات ذات السالبية المنخفضة فنجد أنها لينية. وهنا يجب أن نتذكر أننا نتعامل مع أيونات، وهكذا فإنه ومع أن ذرة Li ، مثلاً، منخفضة السالبية، فإن أيون Li^+ عالي السالبية نسبياً بسبب جهد التأين العالي جداً. وعلى العكس من ذلك، تكون طاقة التأين للفلزات الانتقالية في حالات تأكسدها المنخفضة (A^{+g} ، ... الخ) منخفضة وكذلك تكون ساليبتها منخفضة أيضاً^(٥٤). ويمكن تطبيق ذلك على القواعد اللينة والقاسية. وهذه العلاقة بين القساوة والسالبية تساعد في تفسير أن مجموعة ثلاثي فلوروميثيل تعتبر أقسى بكثير من مجموعة الميثيل، وأن ثلاثي فلوريد البورون أصعب من البوران.

وقد وجه بيرسون^(٥٥) الانتباه إلى اختلاف مهم بين القاعدة الخاصة بالخواص والقواعد القاسية واللينة وبين طريقة باولنج الأصلية لتحريف السالبية. وحسب طريقة باولنج، تتناسب طاقة الطنين الأيونية طردياً مع مربع الفرق في سالبية الذرات المكونة (ص

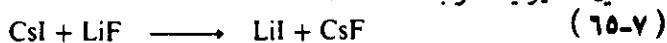
(٥٢) يمكن لأفلاك π^* الناتجة عن الرابطة الثلاثية في أول أكسيد الكربون أن تخدم نفس الغرض. انظر ص ٣٤٧.

(٥٣) K. S. Pitzer, *J. Chem. Phys.*, 23, 1735 (1955).

(٥٤) تتطلب أكسدة $Cu^0 \rightarrow Cu^+$ طاقة أقل من أكسدة $Li^+ \rightarrow Li^{2+}$ وإذا توخينا الدقة في القول فإنه يظهر أنه بدلاً من استخدام السالبية، يمكن تحديد القساوة والليونة باستخدام كمية أخرى لها علاقة بالسالبية، وهي طاقة الأفلاك الحدودية (Frontier Orbitals). والأفلاك الحدودية هي الأفلاك المملوءة الأعلى طاقة والأفلاك غير المملوءة الأقل طاقة في الذرات المتفاعلة. [G. Klopman, *J. Am. Chem. Soc.*, 90, 223 (1968)].

(٥٥) R. G. Pearson, *Chem. Commun.*, 65 (1968).

٢٤٠ - ٢٤٢). وإذا نقل المعنى حرفياً، فإنه يتضمن ان الثبات الاكبر يحدث عندما تتكون روابط بين عناصر بعيدة عن بعضها في السالبية، مثل السيزيوم والفلور. وهكذا يمكننا التنبؤ بأن التفاعل التالي سوف يحدث بناءً على الثبات المفترض الكبير الناتج عن طاقة الطنين الأيونية للرابطة Cs-F:



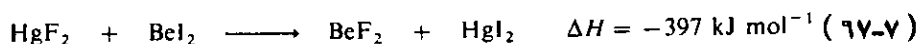
لكن وجد عملياً ان العكس هو الصحيح، وان التفاعل يسير كالتالي:



ولكن نلاحظ هنا ان قاعدة القساوة والليونة للحوامض والقواعد تنطبق. فالأيونان

القاسيان (F^+ ، Li^+) يفضلان الارتباط مع بعضها بعضاً كما ان الأيونين اللينين (Cs^+ و I^-) يفضلان الارتباط مع بعضها البعض أيضاً.

ويمكن تحليل هذا التناقض الظاهر بطريقتين: الطريقة البسيطة، التي تنظر الى حرارة التذرية للمركبات الاربعة في المعادلة (٦٥-٧): $\text{LiF} = +573$ ، $\text{CsF} = +502$ ، $\text{LiI} = 327$ ، $\text{CsI} = +335$ (ك ج/م). ومع ان الترابط بين قاس وقاس (LiF) يكون اقوى رابطة، تماماً كما هو متوقع، نجد ان الترابط بين لين ولين يؤدي الى أقل ثبات! وهكذا يظهر ان القوة الدافعة للمعادلة (٦٦-٧) هي الترابط بين قاس وقاس، وهذا يجعل التفاعل يتجه نحو اليمين رغم الترابط الضعيف بين اللين واللين، فلا يعيقه ذلك كما كان مفترضاً. وحتى لا يعترض على معادلة (٦٦-٧) بانها تمثل تفاعلاً أيونياً كاملاً حيث ينعدم وجود الترابط «التساهمي» بين لين ولين، نذكر انه يحصل على نفس النتائج في حالة التفاعلات التي تشمل أيونات لينه نموذجية:

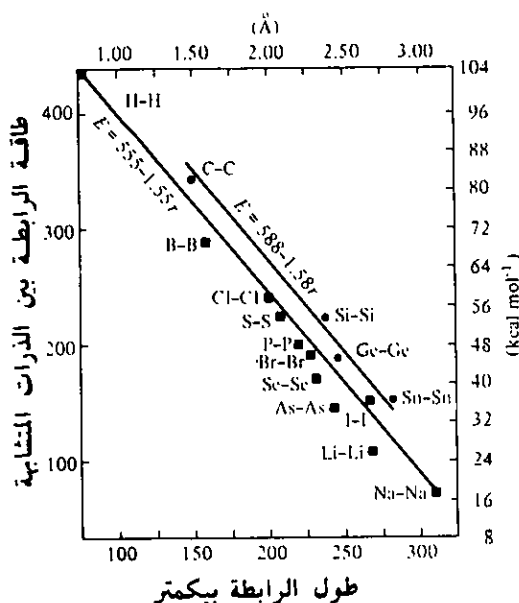


لين - لين قاس - قاس - لين - لين قاس

ففي هذه الحالة تكون حرارات التذرية للمركبات الداخلة في التفاعل كما يلي: $\text{BeF}_2 = +1264$ ؛ $\text{HgF}_2 = +536$ ؛ $\text{BeI}_2 = +577$ ؛ $\text{HgI}_2 = +293$ (ك ج/م). ومصدر القوة الدافعة للتفاعل المبين في المعادلة (٦٧-٧) يرجع بشكل كامل تقريباً الى طاقة الروابط العالية جداً في BeF_2 . وهذا يقودنا الى الاعتقاد، في هذه الامثلة على الاقل، الى أن الطاقة الالكتروستاتيكية المفترضة للترابط بين قاس وقاس هي القوة الدافعة الرئيسية.

ويتطلب التدقيق الاوسع في هذه الحالة محاولة تجزئة طاقة ترابط جزيء على أنواع

الطاقة المختلفة، مثل «التساهمية» و «الأيونية»... الخ. ومن الواضح، ان هذه الطريقة مصطنعة نوعاً ما، ولكن لأننا كيميائيين نعودنا التفكير في حدود هذه الطاقات، فإن مثل هذه المعالجة قد تساعد في شرح المشكلة التي تبرز من «تناقض بيرسون - باولنج». وكخطوة أولى، يمكننا اعتبار الروابط على أنها تساهمية كاملة (باعتبار ان كلا الذرتين لا توجد عليهما شحنات جزئية) وبين الشكل (٧ - ٦) رسماً بيانياً لطاقة بعض الروابط بين الذرات المتشابهة مقابل أطوال هذه الروابط. ومن أهم خصائص هذه البيانات الانسجام الكبير بين طاقة الرابطة وطولها.



الشكل (٦-٧) العلاقة بين طول الرابطة وقوتها لبعض الروابط بين الذرات المتشابهة. ويمثل الخط العلوي عناصر المجموعة (IVA) فقط، في حين ان الخط السفلي يمثل جميع العناصر.

[J. E. Huheey and R. S. Evans, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **32**, 383 (1970). Reproduced with permission.]

فعلى العموم، نجد ان الذرات الصغيرة تكون روابط تساهمية قوية، وان الذرات الكبيرة تكون روابط تساهمية أضعف. ومن الحالات التي تشذ عن هذا النمط بوضوح، روابط O-O و N-N و F-F الضعيفة. وفي هذه الحالات، فإن أزواج الإلكترونات غير الرابطة على الذرات الصغيرة المتجاورة تسبب تنافرات قوية، ولو كانت هذه التنافرات غير موجودة، فقد تصل طاقة هذه الروابط الى حوالي ٣٥٠ - ٤٠٠ ك ج/م^(٥٦). وكدليل على أن التنافرات بين أزواج الإلكترونات غير الرابطة وراء عدم الثبات النسبي

See L. Pauling, "The Nature of the Chemical Bond," 3rd ed., Cornell University Press, Ithaca, (٥٦) N.Y., 1960, pp. 142-144; K. S. Pitzer, *J. Am. Chem. Soc.*, **70**, 2140 (1947); P. Politzer, *ibid.*, **91**, 6235 (1969), *ibid.*, in press.

لهذه الروابط، وان السبب ليس ضعفاً ذاتياً في مقدرة هذه الذرات على الترابط، نذكر أن رابطة النيتروجين الثلاثية، $N=N$ ، أقوى (٩٤١ ك ج/م) وأقصر (١٠٩,٩٨ بيكومتر) من رابطة الكربون الثلاثية، $C\equiv C$ (٨٣٧ ك ج/م، ١٢٠ بيكومتر) وهذا يتفق تماماً مع ما هو متوقع. ومن الملاحظ أيضاً أن الروابط بين الذرات الكبيرة التي تحتوي على أزواج الكترونات غير رابطة مثل: Br ، S ، Cl ، ... الخ. اضعف نوعاً ما من الروابط بين الذرات المماثلة التي لا تحتوي على تنافرات من هذا النوع (Sn ، Ge ، Si) رغم أن المفترض أن التنافرات تضعف قليلاً مع زيادة المسافة بين الذرات المترابطة. وتشير البيانات في الشكل (٦-٧) إلى أن تفسير الترابط بين قاس وقاس (الروابط بين الذرات الصغيرة) على أنه ترابط الكتروستاتيكي نقي، وتفسير الترابط بين الذرات الكبيرة (ترابط لين ولين) على أنه ترابط تساهمي قوي، هذا التفسير غير دقيق فالترابط التساهمي يكون أقوى ما يمكن بين الذرات الصغيرة التي تستطيع التداخل بمقدرة عالية جداً (أقوى رابطة بين ذرتين متشابهتين هي $H-H$ ، ٤٣١ ك ج/م).

وفي تقدير المساهمات المختلفة في طاقة الرابطة في جزيء ما (أو زوج أيونات) مثل LiF ، يجب علينا اعتبار الاحتمال بأن هاتين الذرتين يمكنهما أن تكونا رابطة تساهمية قوية إضافة إلى احتمال تكوين تجاذب مادلنج القوي (في الزوج الأيوني Li^+F^-) ويجب أن لا نستنتج من المناقشات السابقة أن فلوريد الليثيوم يستطيع تكوين رابطة تساهمية إضافة إلى الرابطة الأيونية، ولكن يمكن أن توجد رابطة تحتوي على جزء من الصفة الأيونية وجزء من الصفة التساهمية، إذا كان ذلك مفضلاً من ناحية الطاقة، أو للحصول على أعلى طاقة للرابطة. هذا، وإن محاولات حساب الأهمية النسبية لطريقتي الترابط هاتين هي محاولات تقريبية، لكنها تشير إلى أن كل نوع من الترابط يساهم إلى حد كبير في LiF . ويكون نصيب الترابط التساهمي حوالي ربع الطاقة الكلية لرابطة LiF (٥٧٣ ك ج/م)، في حين يساهم تجاذب مادلنج (الالكتروستاتيكي) بين الشحنات الجزئية على ذرتي الليثيوم والفلور (ثلاثي الشحنة الالكترونية تقريباً)، بحوالي نصف طاقة الترابط، أما ربع طاقة الرابطة الآخر فيأتي نتيجة لانتقال شحنة جزئية من ذرة الليثيوم الأكثر موجبية إلى ذرة الليثيوم الأكثر سلبية (هذه المساهمة الأخيرة تقابل تقريباً طاقة الطنين الأيونية لباولنج^(٥٧)).

لقد اقترح كل من مبدأ الحوامض والقواعد القاسية والليونة، ونظام $E_A E_B - C_A C_B$ وطور في الستينات. وبما أن مبدأ الحوامض والقواعد القاسية والليونة يستخدم مبادئ الترابط الإلكترونياتيكي والتساهمي لتعليل القساوة والليونة، فإن من الطبيعي أن نحاول المقارنة بين المتغيرات E و C ^(٥٨). وقد جرت في اوائل السبعينات محاولات متكررة للتوفيق بين الفكرتين، أو لبرهنة أن أحدهما أفضل من الأخرى، أو لتحسين أسسها النظرية. فمثلاً، حاول دراجو ^(٥٩) وبيرسون ^(٦٠) إمكانية اعطاء مبدأ الحوامض والقواعد القاسية والليونة صفة كمية، على نفس أسس نظام $E-C$ ، ولكنها توصلا إلى نتائج متعكسة، مما دفع دراجو ومساعديه ^(٦١) لاقتراح أن نموذج الحوامض والقواعد القاسية والليونة لا يستحق التمسك به.

ويأتي جزء من المشاكل التي نواجهها عند مقارنة هذين الاتجاهين من طرق استخداماتها المختلفة. فمثلاً، يعالج نموذج $E-C$ التأثيرات المتبادلة بين مركبين فقط. فإلى الحد الذي تقوم به المذيبات غير القطبية المستخدمة في هذه الدراسات بتقليل تأثيرات التمذيب، فإن النتائج تقارب الألفات البروتونية للحالة الغازية. وبالعكس، يُستخدم مبدأ الحوامض والقواعد القاسية والليونة عادة لتفاعلات التبادل أو التنافس من النوع:



وقد رأينا سابقاً أن ثبات هاليدات الفلزات في الحالة الغازية يكون حسب الترتيب: $I^- < Br^- < Cl^- \leq F^-$ ، وهذا معاكس لأبسط تفسير لمبدأ الحوامض والقواعد القاسية والليونة. ولذلك ربما كان علينا إعادة صياغة هذا المبدأ كالتالي: تفضل الحوامض الليونة الارتباط مع القواعد الليونة عندما تكون هناك أفضلية لترابط الحوامض القاسية مع القواعد القاسية. ومع أن قاعدة الحوامض والقواعد الليونة والقاسية تنطبق في الحالة الغازية، إلا أن فائدتها العظمى تكمن في تفسير تكون المعقدات في المحاليل المائية. وتكون هذه الأيونات دائماً ماهرة، مع أنه لا يشار إلى ذلك عادة. وفي هذه الظروف، قد يكون من المستغرب أن يكون لقاعدة الحوامض والقواعد القاسية والليونة تطبيقات تصل إلى المدى الذي وصلت إليه. وقد أدت بعض التحاليل الحديثة لكل من مبدأ الحوامض

R. G. Pearson, *Science*, **151**, 172 (1966). (٥٨)

R. S. Drago and R. A. Kabler, *Inorg. Chem.*, **11**, 3144 (1972); R. S. Drago, *ibid.*, **12**, 2211 (1973). (٥٩)

R. G. Pearson, *Inorg. Chem.*, **11**, 3146 (1972). (٦٠)

R. S. Drago, G. C. Vogel, and T. E. Needham, *J. Am. Chem. Soc.*, **92**, 6014 (1971); R. S. Drago, *J. Chem. Educ.*, **51**, 300 (1974). (٦١)

والقواعد القاسية واللينة ومبدأ $E-C^{(١٧)}$ الى الاستنتاج بان مبدأ الحوامض والقواعد القاسية واللينة يعمل جيداً عند تطبيقه على تكون معقدات الأيونات الفلزية، ولكنه يتغير عندما يطبق على مجموعة حوامض وقواعد دراجو ووايلتند.

وحديثاً قدم ماك دانيال (Mc Daniel) ومساعدوه^(١٨) رسوماً بيانية لتصوير بعض المبادئ التي نوقشت في هذا الفصل. فمثلاً، في التفاعل التالي بين الحوامض والقواعد القاسية واللينة:

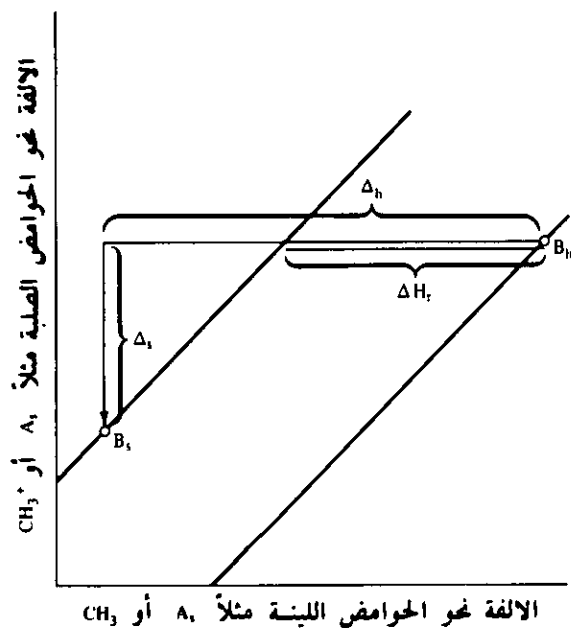


يمكن ربط انثالي التغير لهذا التفاعل، ΔH ، مع الفات القواعد للحامضين كما هو مبين في الشكل (٧-٧). واذا رسمت الالفات نحو الحامض القاسي (مثلاً، H^+) والحامض الاكثر ليناً (مثلاً، CH_3^+)، ثم رسمت خطوط يكون ميلها وحدة واحدة بينها، يصبح بالامكان قياس ΔH من المسافة بين الخطين، اما على طول الاحداثي x أو الاحداثي y . وعلاوة على ذلك، اذا وجدت قاعدتان على نفس الخط في الشكل (٧-٧) فإنهما تكونان متساويتين في اللين. واذا وقع خط قاعدة معينة فوق خط قاعدة ثانية، تكون القاعدة الاولى أكثر ليناً وتكون الثانية اكثر قساوة. واخيراً، وبما أن هناك علاقة بين القوة ومقدار الترابط بين الحامض والقاعدة، نجد انه كلما ابتعد مكان القاعدة عن نقطة الاصل، كلما كانت قوتها اكبر.

وقد تم اختيار بعض القواعد النموذجية، ورسمت قيم الفاتما للبروتون مقابل الفاتما لأيون الميثيل الموجب في الشكل (٧-٨). ونشجع القاريء بالبحث عن ازواج مشابهة، مثل I^- و F^- ، PH_3 و NH_3 ، و CO و H_2O ، ومن ثم تفسير اماكن هذه الازواج على الرسم البياني بناءً على القوة الذاتية والقساوة والليونة، ... الخ.

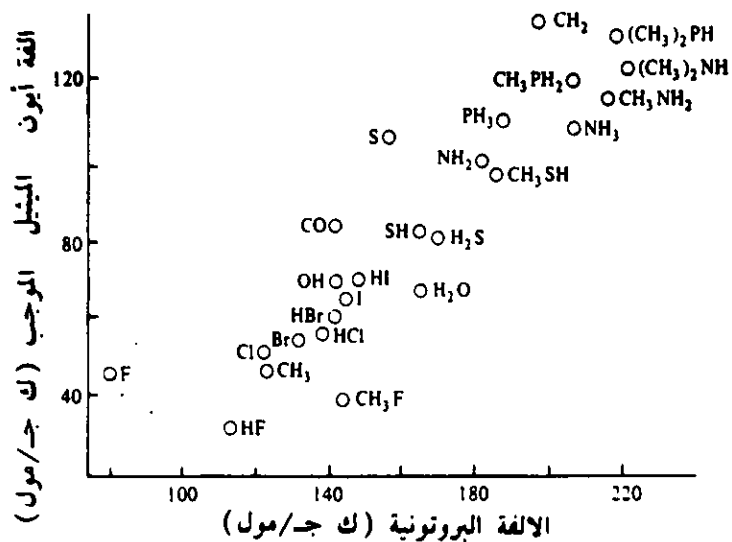
ونلخص ما سبق بالقول بأن كيمياء الحوامض والقواعد تتركز على مبادئ بسيطة، لكن تعدد العوامل المؤثرة يجعل معالجتها شاقة نوعاً ما. والى ان يتم تطوير مفاهيم موحدة، كما سيحدث دون شك، فإن من الضروري تطبيق المبادئ والقواعد والمتغيرات المتوفرة المناسبة لحل كل مشكلة تعترضنا.

D. H. McDaniel, personal communication. See also, S. V. Lucas, Doctoral Dissertation, (٦٢) University of Cincinnati, Cincinnati, 1975.



الشكل (٧-٧) رسم ماك
دانيال (Mc daniel) البياني
مبيناً متغيرات الحوامض
والقواعد القاسية واللينة.
يمثل المحور العمودي
الالفة نحو الحوامض
اللينة؛ ويمثل المحور الافقي
الالفة نحو الحوامض
القاسية. اما Δs^- فتمثل الفرق
في اللفة للقاعدتين، B_2 و
 B_1 نحو الحامض اللين،
 A_2 و A_1 . واما Δ_n فتمثل الفرق
في اللفة للقاعدتين B_2 و
 B_1 نحو الحامض القاسي،
 A_2 . ونحصل على انشائي
التفاعل الممثل في معادلة
٧ - ٦٩ من المسافة الافقية
(او المسافة الرأسية) بين
خطين ميل كل منهما وحدة
واحدة.

الشكل (٧-٧) رسم ماك
دانيال (Mc daniel) البياني
مبيناً متغيرات الحوامض
والقواعد القاسية واللينة.
يمثل المحور العمودي
الالفة نحو الحوامض
اللينة؛ ويمثل المحور الافقي
الالفة نحو الحوامض
القاسية. اما Δs^- فتمثل الفرق
في اللفة للقاعدتين، B_2 و
 B_1 نحو الحامض اللين،
 A_2 و A_1 . واما Δ_n فتمثل الفرق
في اللفة للقاعدتين B_2 و
 B_1 نحو الحامض القاسي،
 A_2 . ونحصل على انشائي
التفاعل الممثل في معادلة
٧ - ٦٩ من المسافة الافقية
(او المسافة الرأسية) بين
خطين ميل كل منهما وحدة
واحدة.



الشكل (٨٧) الفات أيون الميثيل الموجب بالمقارنة مع الفات البروتون نحو القواعد المتعادلة. ويعتبر أيون الميثيل الموجب أكثر ليونة من البروتون.

PROBLEMS

اسئلة)

(١-٧) أيهما افضل كحامض لويس، BCl_3 أو $\text{B}(\text{CH}_3)_3$ ؟ فسر ذلك.

(٢-٧) تزداد حامضية هاليدات البورون كالتالي:

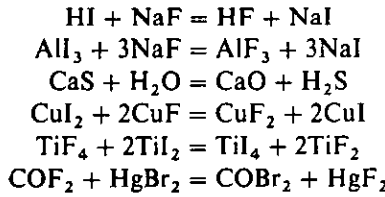


اقترح تفسيراً لهذا التتابع غير المتوقع.

(٣-٧) يؤدي الاجهاد الخلفي في الامينات الى خفض قاعديتها. فهل تتوقع ان يقلل

الاجهاد الخلفي أو يزيد من الصفات الحامضية للبورانات ؟

(٤-٧) حدد اتجاه التفاعلات التالية (نحو اليسار أو اليمين):

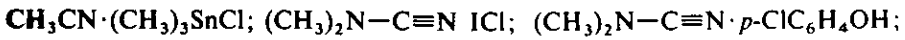


(٥-٧) احسب قيم الالفات نحو البروتون لأيونات الهاليدات المبينة في الجدول (٣-٧)

باستخدام دورة بورن - هابر الكيميائية الحرارية وقيم طاقة التأين والالفات الالكترونية وطاقات الروابط.

(٦-٧) عندما وضعت علاقة دراجو ووايلند لأول مرة، لم تدرس نواتج الاضافة التالية بطريقة كمية:

(٢)



(ب) نواتج اضافة HCCl_3 مع القواعد $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$ و $(\text{CH}_3)_2\text{NH}$ و $(\text{CH}_2)_4\text{O}$ و $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}$. جد انتالبي تكون نواتج الاضافة هذه

(٢) H. F. Henneike, Jr., and R. S. Drago, *Inorg.*

Chem., 7, 1908 (1968) (ب) L. J. Sachs, R. S. Drago, and D. P. Eyman, *Inorg.*
Chem., 7, 1484 (1968).]

(٧-٧) جد انتالبيات تكون نواتج الاضافة لأزواج الحوامض والقواعد التالية وقارنها

مع القيم العملية المبينة بين الاقواس. (٢) $\text{NH}_3 \cdot \text{B}(\text{CH}_3)_3$ (١٣,٧٥) ؛ (ب)

(ج) $(CH_3)_2NH \cdot B(CH_3)_3$ (١٧,٦٤) $CH_3NH_2 \cdot B(CH_3)_3$ (د) $(CH_3)_3N \cdot B(CH_3)_3$ (١٩,٢٦) ، (١٧,٦٢). فسر ما تلاحظه من فروق.

(٨-٧) يمكن على وجه العموم الحصول على أفضل بيانات لمقارنة ظاهرة الحوامض والقواعد من التجارب في الحالة الغازية، بدلاً من المحلول. ناقش المؤثرات الموجودة في المحلول، خصوصاً في المذيبات القطبية، والتي تحيط ببيانات المحلول بالشكوك.

(٩-٧) بالمقارنة مع التعميم الوارد في السؤال (٨-٧)، هناك سبب للاعتقاد بأن بيانات المحلول لـ $CH_3O(CH_2)_nNH_2$ قد تكون أكثر دلالة للقاعدية الذاتية من بيانات الحالة الغازية. هل تستطيع اقتراح سبب لذلك؟

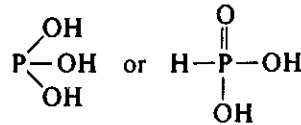
P. Love, R. B. Cohen, and R. W. Taft,

J. Am. Chem. Soc., **90**, 2455 (1968).]

(١٠-٧) (٢) عين القيم التقريبية لـ pK_a لحامض الفسفوريك وحامض الارسينيك.

(ب) حسن جوابك باتخاذ قرار حول أيهما أقوى H_3AsO_4 أو H_3PO_4

(١١-٧) يمكن لحامض الفسفوريك ان يوجد في صورتين نزيحييتين هما:



استخدم قيمة pK_a لحامض الفسفوريك، ١,٨، للحصول على بناء لشكل حامض الفسفوريك في المحلول المائي. لاحظ ان قيمة pK_a لحامض الهيوسفوريك، H_3PO_2 ، هي ٢,٠٠. ثم جد البناء المناسب (انظر فصل ١٧ الجزء الثاني).

(١٢-٧) من القواعد الخاصة بتأين الحوامض الاوكسجينية، ان ثوابت التأين المتتالية، K_1 و K_2 ، ... الخ تختلف عن بعضها البعض بالمقدار ١٠-٥. استخدم المعادلة

(٤٥-٧) لبيان مصدر هذا العامل. ما هو المصدر الفيزيائي لهذا العامل؟

(١٣-٧) بنيت مناقشات قاعدية الاميدات في الصفحات (٤٠٤، ٤٠٩-٤١٠) على اساس ان المركز القاعدي هو اوكسجين مجموعة الكربونيل. ولكن من الممكن ايضاً اعتبار ذرة نيتروجين مجموعة الاميد كقاعدة. اقترح تجربة عملية لتحديد الذرة ذات المركز القاعدي الاقوى.

(١٤-٧) اذا كنت قد عجزت عن الاجابة على السؤال (١٨-٤) في حينه، حاول الاجابة عليه الآن.

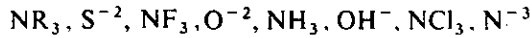
(١٥-٧) استخدم الشكل (٨-٧) لتفسير التالي: لماذا يعتبر H_2S اكثر ليونة من H_2O مع انه يرتبط بقوة اكبر مع الحامض القاسي H^+ .
(١٦-٧) زن المعادلات التالية مبيناً الحوامض والقواعد:

- (a) $SO_3 + K_2O$
- (b) $MgO + Al_2O_3$
- (c) $Al_2O_3 + Na_2O$
- (d) $CaO + P_4O_{10}$
- (e) $SiO_2 + K_2O + Al_2O_3 + MgO$.

(١٧-٧) اذا اعجزتك الاجابة على السؤال (٢١-٤) في حينه، حاول الاجابة عليه الآن.

(١٨-٧) يتفاعل فلز البوتاسيوم مع الجرافيت ويتكون مركب يحتوي على العنصرين وله الصيغة التقريبية: C_8K . هل تتوقع من هذه المادة ان تتصرف كحفّاز حامضي او قاعدي؟
[Chem. Commun., 913 (1976).]

(١٩-٧) جد ترتيب الالفات نحو البروتون للقواعد التالية:



اختر اي زوج من القواعد في هذه السلسلة وفسر لماذا اعتبرت ان احدهما أقوى من الأخرى.

(٢٠-٧) قيمة انثالبي التميّه لمول واحد من البروتونات ومول واحد من أيونات الهيدروكسيد هي 21×1002 ك ج/م. استخدم هذه القيمة والبيانات الكيميائية الحرارية المناسبة لحساب انثالبي تعادل الحوامض القوية والقواعد القوية في المحلول المائي.

كيمياء المحاليل المائية واللامائية

Chemistry in Aqueous and Nonaqueous Solutions

تجري معظم التفاعلات التي يقوم بها الكيميائي في المختبر عادة في المحلول. ومع أن الماء هو أفضل مذيب معروف، إلا أنه ليس المذيب الوحيد المهم من ناحية كيميائية. فأحياناً يستخدم الكيميائي المذيبات غير القطبية، مثل رباعي كلوريد الكربون، والبنزين، لإذابة المركبات غير القطبية. وهذه المذيبات أهمية للكيميائي غير العضوي أيضاً. وعلاوة على ذلك فقد دُرست بتوسع كبير المذيبات القطبية، مثل الأمونيا السائلة وحامض الكبريتيك وحامض الاسيتيك وثاني اوكسيد الكبريت وهاليدات اللافلزات المختلفة. وهناك علاقة وثيقة بين المحاليل ونظريات الحوامض والقواعد، وما فصلها الى فصلين إلاّ ضرب من التسهيل. فمثلاً، غالباً ما تفسّر المذيبات اللامائية بالاعتماد على مفهوم نظام المذيب، كما أن تكون متمذبات يشمل ترابطاً بين حامض وقاعدة، وحتى تفاعلات التأكسد والاختزال يمكن أن تُضمّن في تعريف اوزانوفتش للقواعد والحوامض. ولعدد من خواص المذيبات الفيزيائية أهمية في تحديد تصرفاتها. فمثلاً، تعتبر درجتنا الانصهار والغليان، من وجهة النظر العملية، من أهم هذه الخواص، فهما تحدّدان مدى السيولة، ومن ثم المدى الذي يستخدم فيه المذيب في العمليات الكيميائية. ويعتبر ثابت العزل أيضاً من هذه الصفات المهمة. فمن الضروري أن يكون ثابت العزل عالياً لتسهيل تكون المحاليل الأيونية، والتجاذب الكولومي بين الأيونات يتناسب عكسياً مع ثابت العزل للوسط:

$$E = \frac{q^+ q^-}{4\pi r \epsilon} \quad (٨ - ١)$$

حيث ϵ ثابت العزل. ففي الماء، لا يزيد التجاذب بين أيونين إلا قليلاً عن ١/ من التجاذب بين نفس الأيونين في غياب المذيب:

$$\epsilon_{H_2O} = 81.7 \epsilon_0 \quad (٨ - ٢)$$

حيث ϵ_0 ثابت عزل الفراغ. والمذيبات التي لها ثابت عزل عال تشبه الماء في مقدرتها على إذابة الأملاح.

Water

الماء

سنكتفي هنا بمناقشة مختصرة للماء، ولكن نبين في الجدول (٨ - ١) ملخصاً لصفات الماء الفيزيائية لمقارنتها مع المذيبات اللامائية التي سوف نناقشها فيما بعد. وأحد المميزات الملاحظة للماء ثابت عزله العالي جداً، والذي يجعل من الماء مذيباً جيداً

للمركبات الأيونية والقطبية. وقد نوقشت خواص الماء التذبذبية وبعض تأثيرات وذلك في الفصل (٦). وهناك مناقشة للتفاعلات الكيميائية الكهربائية للماء في الصفحات

٤٧٣ - ٤٩٦

الجدول (٨ - ١) الخواص الفيزيائية للماء

درجة الغليان	١٠٠°م
درجة الانصهار	٠°م
الكثافة	١,٠٠ غم / سم ^٣ (٤°م)
ثابت العزل	٨١,٧ ϵ_0 (١٨°م)
التوصيل النوعي	10^{-4} (١٨°م)
اللزوجة	١,٠١ cp (٢٠°م)

NONAQUEOUS SOLVENTS

المذيبات اللامائية

مع انه قد درس عدد كبير من أنظمة المذيبات اللامائية^(١)، فإن المناقشة الحالية، سوف تقتصر على عدد من المذيبات المختارة: الأمونيا^(٢)، كممثل للمذيبات القاعدية، وحامض الكبريتيك، كممثل للمذيبات الحامضية، وثلاثي فلوريد البروم، كممثل للمذيبات غير العضوية. وبالإضافة الى ذلك، يشتمل هذا الفصل على مناقشة قصيرة للكيمياء التي تحدث في محاليل الأملاح المنصهرة.

Ammonia

الأمونيا

لقد نالت الأمونيا دراسة أوسع من أي مذيب لامائي آخر. وهي تشبه في خواصها الفيزيائية الماء، ما عدا أن ثابت عزلها أقل بكثير من الماء (الجدول ٨ - ٢). ويترتب

(١) ينصح القاريء بالرجوع الى الكتب التالية لمعلومات حول المذيبات غير المائية:

L.F.Audrieth and J.Kleinberg, "Non-Aqueous Solvents," Wiley, New York, 1953; T.C.Waddington, Ed., "Non-Aqueous Solvent Systems," Academic, New York, 1965; J.J.Lagowski, Ed., "The Chemistry of Non-Aqueous Solvents," Academic, New York, 1967; R. A. Zingaro, "Nonaqueous Solvents," Heath, Lexington, Mass., 1968; T. C. Waddington, "Non-Aqueous Solvents," Appleton, New York, 1969. For a synopsis of over 5000 papers on reactions in non-aqueous solvents, including melts, see G.Charlot and B.Tremillon, "Chemical Reactions in Solvents and Melts," P.J.J.Harvey, transl., Pergamon, Elmsford, N.Y., 1969.

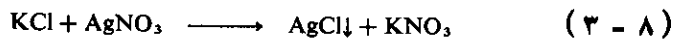
(٢) يشار عادة الى المواد الغازية على درجة حرارة الغرفة، والتي تستعمل كمذيبات بذكر وصف «سائل»، فمثلاً يقال: الامونيا السائلة. وثاني اكسيد الكبريت السائل وكلوريد الهيدروجين السائل... الخ. وقد يكون ذلك تكراراً لا حاجة له، لأن جميع المذيبات بما فيها الماء وحامض الكبريتيك تكون سائلة في الظروف المعتادة لدراسة المحاليل.

على ثابت عزلها المنخفض، انخفاض قدرتها على إذابة المركبات الأيونية، وخصوصاً تلك التي تحتوي على أيونات عالية الشحنة (ومن الأمثلة على ذلك، الكربونات والكبريتات والفوسفات التي تعتبر عملياً غير ذائبة). وفي بعض الأحيان تكون الذائبة أعلى مما هو متوقع من ثابت العزل وحده. وفي مثل هذه الحالات يكون هناك ترابط خاص بمجذبين المذاب والأمونيا. وأحد أنواع هذه الترابطات تكون معقدات أمونيا ثابتة ناتجة عن الترابط بين بعض أيونات الفلزات مثل Ni^{+2} و Cu^{+2} و Zn^{+2} وجزيئات الأمونيا التي تقوم بدور المتصلات. وهناك نوع آخر من الترابط يحدث بين جزيء الأمونيا المستقطب والمستقطب وبين جزيئات أو أيونات المذاب المستقطبة. ولذلك، يمكن اعتبار الأمونيا مذيباً أفضل من الماء للجزيئات غير القطبية، كما أن المركبات الأيونية التي تحتوي على أيونات كبيرة مستقطبة كاليوديد والثيوسيانات جيدة الذوبان في الأمونيا.

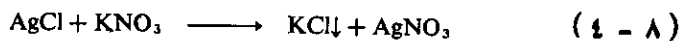
الجدول (٨ - ٢) الخواص الفيزيائية للأمونيا.

درجة الغليان	$33,6^{\circ}C$
درجة الانصهار	$-77,7^{\circ}C$
الكثافة	$0,68 \text{ غم/سم}^3$ ($-33^{\circ}C$)
ثابت العزل	$22,7$ ($-50^{\circ}C$)
التوصيل النوعي	10×10^{-11}
اللزوجة	$0,254 \text{ cp}$ ($-33^{\circ}C$)

وتحدث تفاعلات الترسب في الأمونيا تماماً كما تحدث في الماء. وبسبب الفرق في مقدرة المذيبين على الأذابة فإن النتائج قد تكون مختلفة تماماً. ومن الأمثلة على ذلك، ترسب كلوريد الفضة في المحاليل المائية:



الذي ينعكس اتجاهه في محاليل الأمونيا حيث نجد:



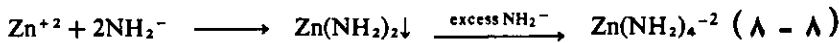
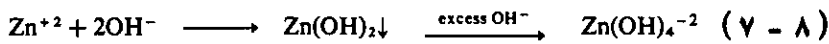
وتتأين الأمونيا ذاتياً لتعطي أيونات الامونيوم والاميد:



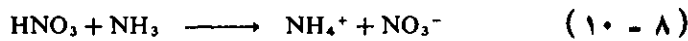
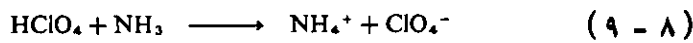
ويمكن لذلك أن تحدث تفاعلات تعادل موازية لتفاعلات التعادل في الماء :



وعلاوة على ذلك، فإن الخواص الامفوتيرية الناتجة عن نكسـون معقد في وجود فائض من الاميد توازي التفاعلات المشابهة في الماء .



وجميع الحوامض التي تعتبر حوامض قوية في الماء تتفاعل بشكل تام مع الامونيا (تسوى) لتكون أيونات الامونيوم:



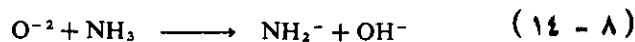
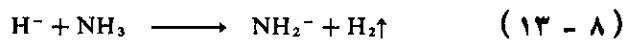
ولكن إضافة الى ذلك، فإن بعض الحوامض التي تعتبر حوامض ضعيفة في الماء (ذات pK_a يصل حوالي ١٢) تتفاعل بشكل تام مع الامونيا وتتصرف كحوامض قوية:



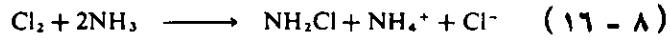
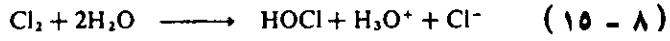
كما يمكن للجزيئات التي لا تظهر إطلاقاً أية صفة حامضية في الماء أن تتصرف كحوامض ضعيفة في الامونيا:



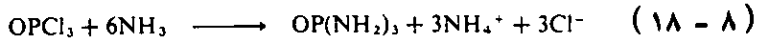
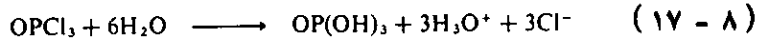
وتقوم الامونيا القاعدية بتسوية جميع المركبات التي لها ميول حامضية عالية، وتزيد من حامضية المركبات ذات الحامضية الضعيفة. ونلاحظ أن جميع المركبات التي تعتبر قواعد في الماء لا تذوب في الأمونيا أو تتصرف كقواعد ضعيفة. ولكن، القواعد القوية جداً تسوى الى أيون الاميد، وتتصرف كقواعد قوية:



وكما هو الحال في الماء، فإن تفاعلات التذوب معروفة أيضاً في الأمونيا. فمثلاً، يمكن تمثيل تذوب الهالوجينات كالتالي:

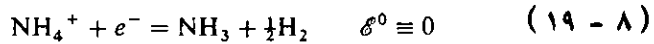


ويتذوب عدد من هاليدات اللافلزات وكأنها هاليدات حامضية.



وهذا التشابه بين التفاعلين، والتشابه في البناء بين حامض الفسفوريك OP(OH)_3 وأميد الفسفور $\text{OP(NH}_2)_3$ أديا إلى استعمال المصطلح «حامض الأمونو» (Ammono acid) لوصف المركب $\text{OP(NH}_2)_3$.

وبالمقارنة مع الماء، يمكن وضع مقياس حموضة (pH) للأمونيا: $\text{pH} = \text{صفر}$ (NH_4^+ ج)، $\text{pH} = ١٣,٥$ ، $[\text{NH}_2^-] = [\text{NH}_4^+]$ ، نقطة التعادل؛ $\text{pH} = ٢٧$ (NH_2^- ج). وبالمثل، يمكن الحصول على جهود التأكسد والاختزال، منسوبة إلى قطب الهيدروجين (انظر ص ٤٩٦ و ٤٩٩):



وباختصار، يمكن القول بأن كيمياء محاليل الأمونيا تشبه إلى حد بعيد كيمياء المحاليل المائية. وتكمن الفروق الرئيسية بينها في القاعدية الزائدة للأمونيا ونقصان ثابت عزلها. ولا يسبب الأخير نقصاناً في مقدرة الأمونيا على إذابة المواد الأيونية فحسب، وإنما يشجع تكون الأزواج الأيونية والمعقوديات الأيونية، وهكذا نلاحظ الميل الشديد إلى تجمع الجزيئات حتى في القواعد والحوامض «القوية» والأملاح.

محاليل الفلزات في الأمونيا Solutions of Metals in Ammonia

إذا وضعت قطعة صغيرة من فلز قلوي في ثيرموس يحتوي على أمونيا سائلة، فإن الأمونيا تتخذ من فورها لوناً أزرق غامقاً. وإذا اذيبت كميات أخرى من الفلز القلوي في الأمونيا، فإننا نصل إلى نقطة تنفصل فيها طبقة برونزية اللون تطفو على

سطح المحلول الأزرق^(٣). وتؤدي إضافة كميات أخرى من الفلز القلوي الى محلول الأزرق تدريجياً الى محلول برونزي، حيث يختفي بعدها اللون الأزرق تماماً. ولكن لدى تبخير الأمونيا من المحلول البرونزي، نحصل على الفلز القلوي دون أن يحدث عليه أي تغير^(٤). وقد ادهش هذا التصرف الغريب الكيميائيين منذ اكتشافه عام ١٨٦٤. ومع أنه ليس هناك اتفاق كامل حول التفسيرات النظرية لهذه الملاحظات العملية، إلا أن المناقشة المبسطة التالية تشير الى التفسيرات الأكثر شيوعاً^(٥).

يتميز المحلول الأزرق بالخواص التالية: (١) لونه الذي لا يعتمد على الفلز المذاب، (٢) كثافته التي تشبه الى حد بعيد كثافة الامونيا النقية، (٣) توصيله الذي يقع في مدى الالكتروليتات المذابة في الامونيا، (٤) بارامغناطيسية التي تشير الى وجود الكترولونات مفردة، وتقترب قيمة عامل g -factor (g) للطين المغناطيسي الالكتروني من قيمة عامل g - للالكترتون الحر. وقد فُسر ذلك على أن الفلزات القلوية تتأين في المحلول المخفف الى أيونات الفلز القلوي الموجبة والكترولونات متمذبة:



وهذا التأين يعمل مقدرة هذه المحاليل على التوصيل. وبما أن المحلول يحتوي على عدد كبير جداً من الالكترولونات المفردة، فإن كلاً من البارامغناطيسية وقيمة عامل g تشيران الى أن الترابط بين الامونيا والالكترولونات ضعيف نوعاً ما. وفي العادة يصور الالكترتون وكأنه في قفص مكون من جزيئات الامونيا، وانه ضعيف التمذيب مع الجزيئات المحيطة. ويظهر اللون الأزرق نتيجة للامتصاص الذي تكون ذروته عند حوالي ١٥٠٠ نانومتر. (١٥٠٠٠ أنجسترم). وينتج هذا الخط عن امتصاص الفوتونات من قبل الالكترولونات لدى انتقالها الى مستوى طاقة أعلى، ولكن لا يتفق جميع العاملين في هذا المجال حول طبيعة حالة التهيج.

وهكذا، فإن المحاليل المخففة جداً للفلزات القلوية في الامونيا تقترب كثيراً من

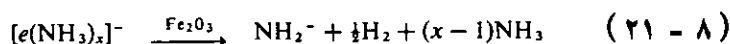
(٣) يظهر هنا ان السيزيوم شاذ. فمثلاً، مع ان المحلول يتغير من الأزرق الى البرونزي مع زيادة التركيز، فإنه لم يتم الحصول ابدأ على نظام من الطورين.

(٤) يجب ان نكون حريصين على ابعاد الماء والمواد الاخرى التي قد تتفاعل مع العنصر القلوي، ومن ثم تمنع التفاعل المنعكس.

(٥) ينصح القاري، بالرجوع الى: W. L. Jolly, *Progr. Inorg. Chem.*, 1, 235 (1959), F. A. Cotton,

Ed., Wiley (Interscience), New York. See also W. L. Jolly, "Metal-Ammonia Solutions," Dowden, Hutchinson, and Ross, Stroudsburg, Pa., 1972.

اعطاء الكيميائي مثلاً للقاعدة «المطلقة» الافتراضية، الإلكترون الحر (ص ٢-٤-٣). وكما هو متوقع، فإن مثل هذه المحاليل غير ثابتة، فعند اضافة حفّاز فإن الإلكترون «يسوى» إلى أيون الاميد:



أما المحاليل البرونزية فإنها تتميز بالصفات التالية: (١) لون برونزي ذو لمعان فلزي واضح، (٢) كثافتها منخفضة جداً، (٣) توصيلها الكهربائي في مدى الفلزات، (٤) القابليات المغناطيسية (Magnetic Susceptibility) مشابهة لقيم الفلزات النقية. وجميع هذه الصفات تتفق مع نموذج يصف المحلول وكأنه «فلز مخفف» أو «سبيكة» (Alloy) تنصرف الإلكترونات فيها وكأنها في الفلز، إلا أن ذرات الفلز هنا متباعدة قليلاً (بالمقارنة مع الفلز النقي) بسبب وجود جزيئات الامونيا المتداخلة بينها.

ومع أن محاليل الفلزات القلوية في الامونيا قد درست جيداً ونالت قسطاً كبيراً من الاهتمام، إلا أن فلزات أخرى ومذيبات أخرى تعطي نتائج مشابهة. فمثلاً، تكون فلزات الانترية القلوية (ما عدا البيريليوم) محاليل مشابهة بنفس السهولة والسرعة، ولكن عند تبخير الامونيا نحصل على «الامونيات» (ammoniate)، $M(\text{NH}_3)_x$ ، الصلبة. وكذلك تكون عناصر اللانثانات في حالة تأكسدها الثابتة (+٢) (يوروبيوم وتيربيوم) محاليل مشابهة. ويعطي الاختزال الكاثودي لمحاليل يوديد الألمنيوم أو كلوريد البيريليوم أو هاليدات رباعي الكيل الامونيوم محاليل زرقاء، يفترض انها تحتوي على: Al^{3+} ، $3e^-$ ، أو Be^{+2} ، $2e^-$ ، أو R_4N^+ ، e^- ، بالترتيب. ولقد تمت دراسة بعض المذيبات الاخرى مثل الامينات المختلفة والايثرات واميد سداسي ميثيل الفسفور، وتبين ان لها ميلاً طبيعياً لتكوين مثل هذا النوع من المحاليل. ومع ان المحاليل في هذه الحالة لا تتكون بنفس سهولة تكونها في الامونيا، الا ان تثبيت الأيون الموجب بتكون المعقدات (انظر ص ٧٤٠-٧٤٢) يؤدي الى محاليل زرقاء نموذجية في الايثرات^(٦). وقد عُرِفَ الإلكترون المتمذيب حتى في المحاليل المائية، ولكن عمره الزمني في هذه الحالة يكون قصيراً جداً ($n \sim 10^{-10}$ ثانية)^(٧).

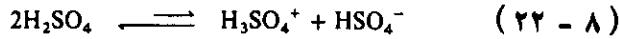
(٦) J. L. Dye, M. G. DeBacker, and V. A. Nicely, *J. Am. Chem. Soc.*, 92, 5226 (1970).

(٧) E. J. Hart, *Acc. Chem. Res.*, 2, 161 (1969); in "Survey of Progress in Chemistry," A. F. Scott, Ed., Academic, New York, 1969, Vol. 5, pp. 129-184.

يبين الجدول (٨ - ٣) الخواص الفيزيائية لحامض الكبريتيك. ونلاحظ أن ثابت العزل لحامض الكبريتيك أعلى حتى من ثابت عزل الماء، مما يجعل من حامض الكبريتيك مذيباً جيداً للمواد الأيونية، ويترتب على ذلك أيضاً تأين ذاتي عال. وبسبب لزوجته العالية، حوالي ٢٥ مرة أكبر من الماء، تنشأ صعوبات عملية. فمثلاً، تذوب المذابات فيه ببطء، وتتبلور ببطء، كما أن من الصعب إزالة المذيب الملتصق بالمواد المتبلورة.

الجدول (٨ - ٣) الخواص الفيزيائية لحامض الكبريتيك.

درجة الغليان	~ ٣٠٠ °م (مع التحطم)
درجة الانصهار	١٠,٣٧١ °م
الكثافة	١,٨٣ غم/سم ^٣ (٢٥ °م)
ثابت العزل	١١٠ + ε _٥ ١٠ (٢٠ °م)
التوصيل النوعي	١,٠٤ × ١٠ ^{-٢} (٢٥ °م)
اللزوجة	cp ٢٤,٥٤



وكما هو متوقع، فإن محلول كبريتات البوتاسيوم الهيدروجينية قاعدة قوية، من الممكن معايرته بحامض يعطي أيونات H_3SO_4^+ . ويمكن تتبع عملية المعايرة بسهولة، عن طريق التوصيل الكهربائي حيث تمثل النهاية الصغرى للتوصيل نقطة التعادل^(٨). ويمكن تحديد طبيعة نواتج المحلول وكمياتها بالمعايرة وذلك باستخدام حامض معياري أو قاعدة معيارية. وبهذه الطريقة، يمكن تحديد نوعية المحاليل الناتجة عن اذابة المذاب، وهل هي محاليل حامضية أو قاعدية، كما يعين عدد الاوزان المكافئة الناتجة عن كل مول.

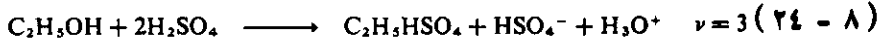
ومن الطرق الأخرى المفيدة جداً في الحصول على معلومات حول طبيعة المذابات في محلول حامض الكبريتيك، قياس انخفاض درجات الانصهار، حيث ان ثابت درجة الانصهار (k) لحامض الكبريتيك ٦,١٢ كيلو غرام °م. مول^{-١}، وفي المحاليل المثالية،

(٨) هذه الجملة ليست صحيحة تماماً. فتركيز الأيونات يصل فعلاً حده الأدنى عند نقطة التعادل، ولكن بما ان التوصيل الكهربائي يعتمد على اللزوجة ايضاً (والتي تتغير مع مكونات المحلول)، فإن نقطة التوصيل الكهربائي الدنيا المطلقة لا تحدث تماماً عندما يكون $[\text{H}_3\text{SO}_4^+] = [\text{HSO}_4^-]$. لكن هذا الفرق ليس مهماً من الناحية العملية.

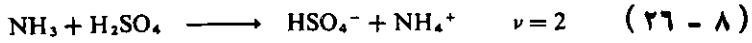
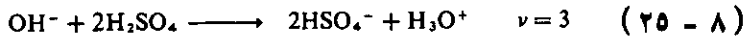
نحصل على الانخفاض في درجة الانصهار من المعادلة التالية:

$$\Delta T = kmv \quad (٢٣ - ٨)$$

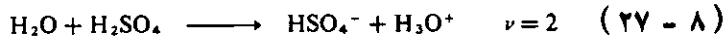
حيث m هي المولالية و v عدد الجسيمات المتكونة عندما يذوب جزيء أحد من المذاب في حامض الكبريتيك. فمثلاً، يتفاعل الايثانول مع حامض الكبريتيك كالتالي:



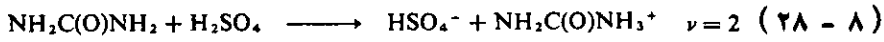
وقد وجد أن جميع المواد الحامضية في الماء هي أيضاً حامضية في حامض الكبريتيك.



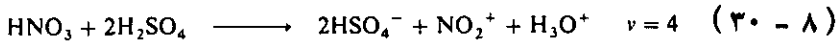
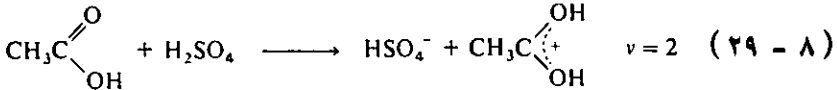
وكذلك يتصرف الماء كقاعدة في حامض الكبريتيك.



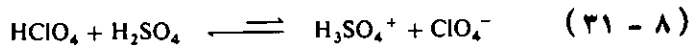
وتستقبل بعض الاميدات مثل اليوريا (ليست الكتروليتات في الماء وتتصرف كحوامض في الامونيا) بروتونات من حامض الكبريتيك:



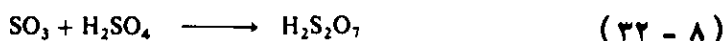
ويعتبر حامض الاستيك حامضاً ضعيفاً في الماء في حين يعتبر حامض النيتريك حامضاً قوياً في الماء، ولكن كليهما ينصرفان كقواعد في حامض الكبريتيك:



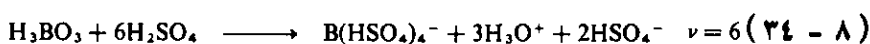
وبما أن حامض الكبريتيك وسط حامضي قوي، فإن المواد الكيميائية التي تتفاعل لدى ذوبانها تتفاعل كلها تقريباً بتكون أيونات الكبريتات الهيدروجينية، وبذلك فهي تعتبر قواعداً. وبسبب شدة ميل حامض الكبريتيك لاعطاء بروتونات، فإن جميع الجزيئات ذات الصفات القاعدية سوف تسوى الى HSO_4^- . ويعتبر حامض البيركلوريك واحداً من اقوى الحوامض المعروفة، ولكنه من حامض عملية غير الكتروليت في حامض الكبريتيك، ويتصرف كحامض ضعيف جداً.



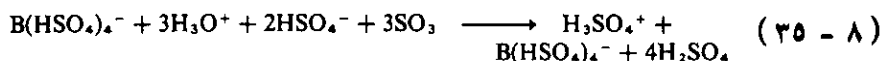
ومن المواد القليلة المعروفة، التي تنصرف كحامض في حامض الكبريتيك الحامض المعروف باسم ثنائي الكبريتيك (بايروكبريتيك)، وهو عبارة عن ثلاثي اوكسيد الكبريت وحامض الكبريتيك.



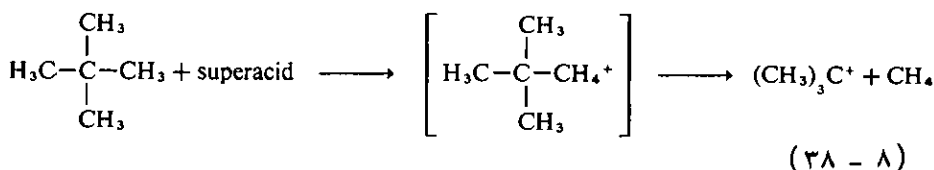
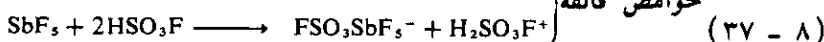
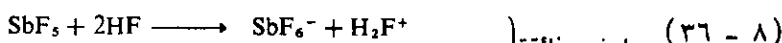
وأما الحامض الوحيد الذي يتصرف كحامض قوي في حامض الكبريتيك فهو رباعي (هيدروجينو سلفاتو) بورات الهيدروجين، $\text{HB}(\text{HSO}_4)_4^{(٩)}$. ومع أن هذا المركب لم يفصل ولم يحضّر بشكل نقي، إلا أنه يمكن تحضير محاليله في حامض الكبريتيك.



وتؤدي اضافة SO_3 إلى ازالة أيونات H_3O^+ و HSO_4^- :



وتعتبر محاليل الحوامض القوية في المذيبات الحامضية القوية عوامل فعّالة جداً لاعطاء البروتونات، واطلق عليها وصف «حوامض فائقة» (Super acids)^(١٠). ومن بين التفاعلات الهامة للحوامض الفائقة، المحضرة من حامض الفلوروسلفونيك في مذيب حامض فلوريد الهيدروجين، اضافة بروتونات الى الالكانات:



R. J. Gillespie and E. A

(٩) لمناقشة كيمياء نظام المذيب حامض الكبريتيك انظر:

Robinson, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.*, 1, 385 (1959), H. J. Emeléus and A. G. Sharpe, Eds., Academic, New York; R. J. Gillespie and E. A. Robinson, in "Non-Aqueous Solvent Systems," T. C. Waddington, Ed., Academic, New York, 1965; W. H. Lee, in "The Chemistry of Non-Aqueous Solvents," J. J. Lagowski, Ed., Academic, New York, 1967.

R. J. Gillespie, *Acc. Chem. Res.*, 1, 202 (1968); G. A. Olah and R. H. Schlosbert, *J. Am. Chem. Soc.*, 90, 2726 (1968); R. J. Gillespie and G. P. Pez, *Inorg. Chem.*, 8, 1233 (1969); J.-Y. Calves and R. J. Gillespie, *J. Am. Chem. Soc.*, 99, 1788 (1977), and references therein.

وبالرغم مما لهذه الانظمة من مقدرة عالية جداً على منح البروتونات، فإن هناك عدداً قليلاً من المركبات ذات قاعدية ضعيفة جداً بحيث لا تتفاعل مع هذه الحوامض مثل: CO_2 و He و Xe و H_2 و NF_3 و CO .

ملخص حول المذيبات البروتونية Summary of Protonic Solvents

بالرغم من بعض الفروق، فإن المذيبات البروتونية الثلاثة التي نوقشت أعلاه (الماء والأمونيا وحامض الكبريتيك) تشترك في صفات متشابهة في تصرفاتها كحوامض وقواعد. فمثلاً، تشترك جميعها في تأينها الذاتي الذي يحصل فيه انتقال بروتون من جزيء مذيب الى جزيء آخر، ويتكون البروتون المتمذيب (حامض برونستيد، حامض نظام المذيب) وأيون سالب فقد بروتوناً (قاعدة برونستيد أو لويس، قاعدة نظام المذيب). وتختلف القاعدية والحامضية الذاتية لهذه الأنظمة الثلاثة، وبالتالي، تختلف قدرتها على منح أو أخذ بروتونات من المذابات.

وبالامكان ترتيب المذيبات حسب حامضيتها أو قاعديتها الذاتية^(١١). فمثلاً، من الواضح أن الماء أقل حامضية من حامض الكبريتيك، ولكنه، أعلى حامضية من الأمونيا. ويقع حامض الاسيتيك بين الماء وحامض الكبريتيك في حامضيته. وبين الشكل (٨ - ١) رسماً بيانياً للحامضية والقاعدية النسبية لأربعة مذيبات، كما يبين أيضاً الأزواج القرينة من الحوامض والقواعد المختلفة. وقد رُتبت هذه المذيبات حسب قيم pK_a في الماء. ففي حالة المحلول المائي المثالي الذي يحتوي على تراكيز متكافئة من القرينين تكون $pK_a = pH$ ، ويمكن استخدام مقياسين حامضية مماثلة في حالة المذيبات الأخرى^(١٢). وهكذا فإن قيمة pK_a هي تقدير تقريبي للحامضية في مذيبات غير الماء. وفي الشكل (٨-١) يعتبر حامض ما أقوى من الحوامض المدرجة أعلى منه، وبالعكس، تعتبر قاعدة ما أقوى من القواعد المدرجة تحتها. وجميع الجزيئات أو الأيونات الواقعة بين الحدين الطرفين لمذيب معين تتصرف وكأنها الكتروليتات ضعيفة في ذلك المذيب، وتكون محاليل ضعيفة الحامضية أو ضعيفة القاعدية. وجميع الجزيئات أو الأيونات

(١٢) في المناقشات التالية، وبعد الأخذ بعين الاعتبار الشكل (٨-١) يجب ان نذكر ان تتابع الحوامض والقواعد عملية تقريبية. ونمنع التأثيرات الناتجة عن اختلاف التمدب والظواهر المماثلة الحصول على نتائج دقيق للمذابات، كما ان حامضية صنف ما مثل H_2O ستختلف اعتماداً على ما اذا كانت جزيئات الماء مذابة ومحاطة بجزيئات مذيب آخر، أو أنها موجودة في بناء الماء النقي المترابط بروابط هيدروجينية.

(١٣) اذا اخيف حامض نقي او قاعدة نقية، بدلاً من مخلوط يحتوي على كميات متكافئة من الحامض والقاعدة القرينين، فإن المحلول الناتج يكون نوعاً ما اكثر حامضية أو اكثر قاعدية، على التوالي.

الواقعة خارج هذا المدى تسوى من قبل المذيب.

ويمكن شرح المعلومات الموجودة في الشكل (٨ - ١) باستخدام حامض الاسيتيك كمثال. يتصرف حامض الاسيتيك في الماء كحامض، وبطريقة أكثر دقة، فإن قيمة $pH = 4.7$ لمخلوط يحتوي على تراكيز متساوية من حامض الاسيتيك وملح اسيتات. وإذا أضيف حامض الاسيتيك الى حامض الكبريتيك، فانه سوف يتصرف كقاعدة وسوف يسوى الى $CH_3C(OH)_2^+$ و HSO_4^- (ارجع الى المعادلة ٨ - ٢٩)، وهنا تجدر الملاحظة ان الاتزان يقع على حوالي (٩ -) على المقياس في الشكل (٨ - ١).

وإذا اذيب حامض الاسيتيك في الامونيا فانه يتصرف كحامض قوي، ويسوى الى NH_4^+ و CH_3COO^- (ارجع الى المعادلة ٨ - ١١)، ولاحظ ان الاتزان يقع على حوالي ٤,٧ (على المقياس). ويعتمد تصرف حامض الاسيتيك كحامض قوى (الامونيا) أو كحامض ضعيف (الماء) على قاعدية المذيب.

وتشير «مستطيلات» المذيبات (الشكل ٨ - ١) الى المدى الذي يحصل خلاله الاختلاف، وأما خارج هذه المستطيلات فان جميع المواد تسوى. فمثلاً، يستطيع الماء التمييز بين المواد (أي أنها حوامض أو قواعد ضعيفة) بقم pK_a من حوالي صفر وحتى ١٤ (كما هو الحال مع حامض الاستيك). وعلى الجانب الآخر، تقوم الامونيا بنفس الدور تجاه حامض الاستيك وحامض الكبريتيك لأن كليهما يقعان تحت حد التمييز المساوي تقريباً (١٢). ويحدد مدى هذه الحدود ثابت التأين الذاتي للمذيب (مثلاً ١٤ وحدة للماء). ويمكن ملاحظة اتفاق التصرف الحامضي - القاعدي لعدد من المواد المناقشة سابقاً مع المعلومات الواردة في الشكل (٨ - ١). ومع أن تقديم مناقشة كاملة للحامضية والقاعدية النسبية قد يكون أوسع من ان يغطى هنا، إلا أنه يمكن تلخيص تصرفات الحوامض والقواعد بالنقاط التالية: (١) الحامضية والقاعدية الذاتية للمذيب، (٢) الحامضية والقاعدية الذاتية للمذاب، (٣) التفاعل بين المذاب والمذيب للوصول الى حالة اتزان (الحالة الضعيفة، التمايز) أو التفاعل الكامل (الحالة القوية، التسوية). وأخيراً، يجب أن نتذكر ان المذيبات ذات ثوابت العزل العالية يمكنها أن تدعم المحاليل الالكتروليتيه. وتؤدي المذيبات ذات ثوابت العزل المنخفضة الى الكتروليتات «ضعيفه» دون اعتبار للحامضية أو القاعدية.

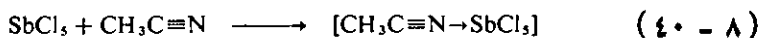
⇐ الأعلى الى الاسفل حسب تناقص قاعديتها وزيادة حامضيتها. ورتبت المذابات حسب تناقص قيم pK_a لها في الماء (بعض قيم pK_a مقدرة). وفي المحاليل المائية المثالية، تكون قيمة pH للمخلوط الذي يحتوي على تراكيز متكافئة من الحامض وقاعدته القرين مساوية لـ pK_a . ويظهر على اليمين مدى الحامضية أو القاعدية الذي يكون فيه مذيب معين قادراً على التمييز. لكن جميع الحوامض الواقعة تحت المستطيل المغلق وجميع القواعد الواقعة فوقه تسوى الى الأيون الموجب والأيون السالب المميزين للمذيب.

Aprotic Solvents

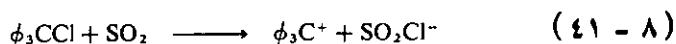
المذيبات غير البروتونية

تشترك المذيبات التي نوقشت سابقاً مع الماء في وجود هيدروجين قابل للانتقال. وتكوين أيونات أرينوم. وسوف نبحث في هذا البند المذيبات التي لا تتأين بهذه الطريقة. ومن المناسب تقسيم هذه المذيبات الى ثلاث مجموعات، تتألف الأولى منها من مذيبات غير قطبية، مثل رباعي كلوريد الكربون وسايكلوهكسان. وليس لهذه المذيبات قدرة على تمذيب المذابات كما انها لا تتأين ذاتياً. وتبرز أهمية هذه الصفات عندما نرغب في ان لا يكون للمذيب دور في كيمياء ما ندرس من تفاعل، كما هو الحال مثلاً في تحديد المتغيرات E ، C التي نوقشت في الفصل السابق.

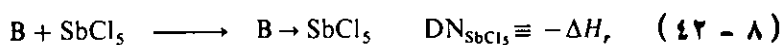
وتتألف المجموعة الثانية من مذيبات عالية القطبية (عادةً) إلا أنها لا تتأين الى درجة ملموسة. ومن الأمثلة على هذا النوع من المذيبات، اسيتونيتريل، $CH_3C\equiv N$ ، ثنائي ميثيل اسيتاميد (DMA) ، $CH_3C(O)N(CH_3)_2$ ، ثنائي ميثيل سلفوكسيد $(DMSO)$ ، $(CH_3)_2S=O$ ، وثاني اوكسيد الكبريت، SO_2 . ومع ان هذه المذيبات لا تتأين الى درجة كبيرة، إلا ان لها قدرة على الارتباط بسبب قطبيتها. ومن هذه المذيبات ما هو منخفض القطبية (SO_2) ومنها ما له قطبية عالية جداً $(DMSO)$. ومعظم هذه المذيبات قاعدية وتعمل للارتباط بقوة مع الأيونات الموجبة والمراكز الحامضية الأخرى.



كما أن بعضاً منها، مثل هاليدات اكاسيد اللافلزات، تستطيع القيام بدور المذيب المستقبل حيث يتفاعل مع الأيونات السالبة والمراكز القاعدية الأخرى.



وتتمتد مجموعة المذيبات هذه بين ما هو غير قطبي (المجموعة I) والمذيبات المتأينة ذاتياً (المجموعة III، انظر فيما بعد). وفيما بين هذه الحدين، نلاحظ تفاوتاً كبيراً في نشاط أفراد هذه المجموعة. وقد عرّف جوتمان (Gutmann)^(١٣) «عدد المانح» (DN, Donor Number) كمقياس للقاعدية أو كمقياس لمقدرة المذيب على المنح. ويستند تعريفه على تفاعل خماسي كلوريد الانتيمون $SbCl_5$ (حامض لويس) مع قاعدة، فقد عرف على أنه سالب انثالبي هذا التفاعل.



وتقدم لنا هذه الأعداد مقارنة شيقة لمقدرات المذيبات المختلفة النسبية على المنح (الجدول ٨ - ٤) فهي تتراوح بين المذيب الذي يعتبر عملياً غير قطبي، ١، ٢ - ثنائي كلورو ايثان والمذيب عالي القطبية، سداسي ميثيل فسفوراميد، $[(CH_3)_2N]_3PO$. وتجدر ملاحظة عدم وجود علاقة بين عدد المانح وثابت العزل. فمثلاً، قد نجد أن لبعض المذيبات ثوابت عزل عالية نسبياً، مثل نيتروميثان وكربونات ١، ٢ - بروبان ديول ($\frac{\epsilon}{\epsilon_0} = 35.9, 69.0$) إلا أنها مانحان ضعيفان ($DN = 2.7$ و 15.1). وبالعكس نجد أن أفضل المذيبات المانحة لا تكون لها دائماً ثوابت عزل عالية: بيريدين ($DN = 33.1, \frac{\epsilon}{\epsilon_0} = 12.3$) وثلاثي بيوتيل فوسفات ($DN = 23.7, \frac{\epsilon}{\epsilon_0} = 3$). وهذا يذكرنا بأن الذائبية ليست ترابطاً الكترولستاتيكياً فقط، بل ان عملية التمدب تشمل المقدرة على تكوين روابط تساهمية مع المانح. وتجدر الملاحظة هنا انه يمكن اعتبار بيريدين وثلاثي بيوتيل فوسفات قواعد لينة نسبياً (ص ٤١٩-٤٣١). وقد انتقد دراغو^(١٤) (Drago) مفهوم عدد المانح لأنه لا يتعمق بعيداً في تحليل الفروق في القساوة والليونة (والفروق الالكترولستاتيكية التساهمية). كما ان اقتصار تعيين قيم اعداد المانح على حامض واحد ($SbCl_5$)، يعني أن نظام عدد المانح يقدم فقط نصف المعلومات المتوفرة من معادلة المتغيرات الأربعة: $E_A E_B + C_A C_B$. وحديثاً، قام جوتمان بتوسيع هذا المفهوم ليشمل «عدد المستقبل» (AN) الذي يقيس الصفة الالكترولفيلية للمذيب (الجدول ٨-٤)^(١٤)

V. Gutmann and E. Wychara, *Inorg. Nucl. Chem. Letters*, **2**, 257 (1966); V. Gutmann, "Co-ordination Chemistry in Non-Aqueous Solutions," Springer, New York, 1968; U. Mayer and V. Gutmann, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.*, **17**, 189 (1975), H. J. Emcléus and A. G. Sharpe, Eds., Academic, New York.

R. S. Drago, G. C. Vogel, and T. E. Needham, *J. Am. Chem. Soc.*, **93**, 6014 (1971). (١٤)

V. Gutmann, *Electrochim. Acta*, **21**, 661 (1976); *Chimia*, **31**, 1 (1977). (١٤)

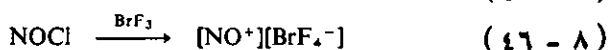
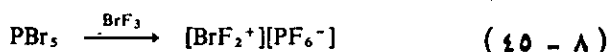
الجدول (٨ - ٤) اعداد المانح (DN) واعداد المستقبل (AN) والساحية النسبية (ثابت العزل، ϵ) للمذيبات مختارة. ϵ_0

المذيب	عدد المانح	عدد المستقبل	$\frac{\epsilon}{\epsilon_0}$
حامض اسيتيك	-	٥٢.٩	٦.٢
اسيتون (AC)	١٧.٠	١٢.٥	٢٠.٧
اسيتو نيتريل (An)	١٤.١	١٩.٣	٣٦
كلوريد اسيتيك	٠.٧	-	١٥.٨
بنزين	-	٨.٢	٢.٣
بنزونيتريل (BN)	١١.٩	١٥.٥	-
كلوريد بنزويل	٢.٣	-	٢٣
رباعي كلوريد كربون	-	٨.٦	٢.٢
كلوروفورم	-	٢٣.١	٤.٨
ثنائي ايثيل ايثر	١٩.٢	٣.٩	٤.٣
كربونات ثنائي كلورو ايثلين	٣.٢	١٦.٧	-
داي جلام	≈٢٤.٠	١٠.٢	-
ثنائي ميثيل اسيتاميد (DMA)	٢٧.٣	١٣.٦	٣٧.٨
ثنائي ميثيل فورماميد (DMF)	٢٤.٠	١٦.٠	٣٦.٧
ثنائي ميثيل سلفوكسيد (DMSO)	٢٩.٨	١٩.٣	٤٥
ديوكسان	١٤.٨	١٠.٨	٢.٢
ايتانول	١٩.٠	٣٧.١	٢٤.٣
سلفات ايثلين (ES)	١٥.٣	-	-
سداسي ميثيل ثلاثي اميدفسفور (HMPA)	٣٨.٨	١٠.٦	-
ميثانول	٢٠.٠	٤١.٣	٣٢.٦
نيترو بنزين	٤.٤	١٤.٨	٣٤.٨
نيترو ميثان	٢.٧	٢٠.٥	٣٨.٦
بروبانول	١٨.٠	٣٣.٥	٢٠.١
كربونات بروبيلين	١٥.١	١٨.٣	٦٥.١
بيريدين	٣٣.١	١٤.٢	١٢.٣
رباعي هيدروفيوران	٢٠.٠	٨.٠	٧.٣
ثلاثي بيوتيل فوسفات	٢٣.٧	-	-
الماء	٨١	٥٤.٨	٨١.٧

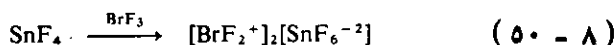
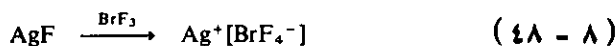
(a) النسبة $\frac{\epsilon}{\epsilon_0}$ اكثر سهولة للاستعمال من قيمة الساحية بالوحدات المطلقة .

المصدر : V. Gutmann, *Chimia*, 31, . (1977) .

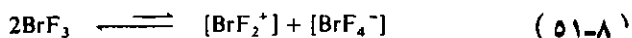
واما المجموعة الثالثة فتتألف من مذيئات عالية القطبية تتأين ذاتياً، وغالباً ما تكون هذه المذيئات نشطة جداً، ومن الصعب الحصول عليها نقية، لأنها تتفاعل مع الآثار البسيطة للرطوبة والشوائب الأخرى، حتى أن بعضها يتفاعل ببطء مع الاواني الزجاجية و/ أو يذيب أقطاب الذهب والبلاتين. وأنشط مذيب من أفراد هذه المجموعة، ثلاثي فلوريد البروم. ويمكن استخدام هذه المذيئات في فلورة الاملاح التي لا تحتوي على فلور كالأكاسيد والكربونات والنترات واليوديدات والهاليدات الأخرى:



اما املاح الفلوريد، فانها تذوب دون أن يحدث عليها أي تغير، سوى انتقال أيون الفلوريد، وتكون محاليل موصلة كهربائياً:



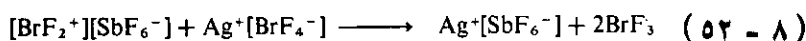
ويمكن اعتبار هذه المحاليل حوامض أو قواعد بالقياس مع التحلل الذاتي المفترض^(١٥) لـ BrF_3 :



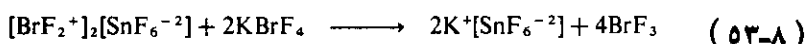
(١٥) ان معادلة التحلل الذاتي لـ BrF_3 مبنية على التوصيل الكهربائي لـ BrF_3 النقي وعلى اكتشاف وجود أيون BrF_4^- في بعض الاملاح مثل KBrF_4 . ولكن الدليل على وجود BrF_2^+ اضعف. ومن الادلة التي تدعم هذا التمثيل ما نجده في نظام ICl_3 حيث تبين أشعة اكس وجود أيونات ICl_2^+ و ICl_4^- انظر:

A. G. Sharpe, in "Non-Aqueous Solvent Systems," T. C. Waddington, Ed., Academic, New York, 1965, pp. 292-295.

فالمحاليل المتكونة في التفاعلات (٤٣-٨) وحتى (٤٥-٨) و (٥٠-٨) السالفة الذكر تحاليل حامضية (تتكون أيونات BrF_2^+). أما محاليل التفاعلات (٤٦-٨) وحتى (٤٨-٨) فهي محاليل قاعدية (تتكون أيونات BrF_4^-)، وعليه يمكن معايرة المحاليل الحامضية بالمحاليل القاعدية بسهولة:

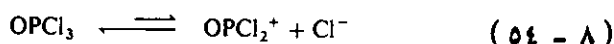


وبالامكان تتبع مثل هذه التفاعلات بسهولة عن طريق قياس التوصيل الكهربائي للمحاليل - تحدث النهاية الصغرى للتوصيل عند نقطة التعادل ١ : ١. وتتصرف محاليل SnF_4 كحامض ثنائي القاعدية:



والنهاية الصغرى للتوصيلات الكهربائية فيها تقابل نسبة المولات ١ : ٢.

ومن المذيبات غير البروتونية المشابهة، إلا أنها أقل نشاطاً، كلوريد الفسفور الاوكسجيني (كلوريد الفسفوريل). وقد أجرى جوتمان ومساعدوه أبحاثاً موسعة حول خواص هذا المذيب^(١٦)، وفسروا نتائجهم بافتراض التأين الذاتي التالي:



أو حسب الصور المتمذيبه وهي الأكثر شيوعاً:



ومن الصعب جداً قياس هذا التأين الذاتي لأن وجود كميات صغيرة جداً من الماء تؤدي الى محاليل موصلة كهربائياً، وصفها بالتقريب كالتالي:

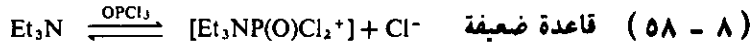


ولو حدث التأين الذاتي فعلاً، فإن حاصل ضرب الأيونات، $(c_{\text{OPCl}_2^+})(c_{\text{Cl}^-})$ يساوي 5×10^{-11} أو قيمة أقل. وبناء على ما سبق فإن الاملاح التي تذوب في كلوريد الفسفور الاوكسجيني وتعطي محاليل ذات تركيز أعلى

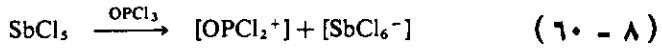
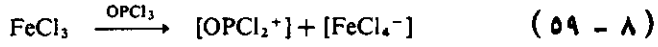
(١٦) للحصول على قائمة كاملة بالمراجع حول هذا الموضوع انظر.

V. Gutmann "Coordination Chemistry in Non-Aqueous Solvents," Springer, New York, 1968; V. Gutmann, "Halogen Chemistry," Academic, New York, 1967, Vol. II, pp. 399-488; and D. S. Payne, "Non-Aqueous Solvent Systems," T. C. Waddington, Ed., Academic, New York, 1965, pp. 301-352.

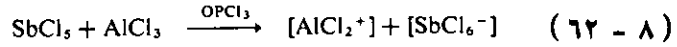
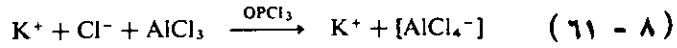
من أيون الكلوريد تعتبر قواعد:



لكن معظم الكلوريدات الجزيئية تتصرف كحوامض:



وكما هو متوقع، يمكن معايرة المحاليل القاعدية بالمحاليل الحامضية، ويمكن تتبع عملية المعايرة بقياس التوصيل الكهربائي أو الجهود القطبية (Potentiometric) وبالطرق الضوئية وطرق أخرى مشابهة. وتتصرف بعض الكلوريدات الفلزية واللافلزية كمواد أمفوتيرية (Amphoteric) في كلوريد الفسفور الاوكسجيني:



ويمكن تصميم جدول^(١٧) للمقدرات النسبية على منح أو استقبال أيون الكلوريد وذلك اعتماداً على الاتزان وتفاعلات الاستبدال (الجدول ٨-٥). وكما هو متوقع، نجد عموماً أن الممانعات الجيدة مستقبلات ضعيفة، والعكس بالعكس، مع وجود بعض الشواذ (مثلاً $HgCl_2$). وتوجد في المراجع بعض التناقضات حول التفسير الصحيح للتفاعلات في بعض المذيبات مثل كلوريد الفسفور الاوكسجيني. وقد اقترح دراجو ومساعدوه^(١٨) «نموذج التناسق» (Coordinabon model) كبديل لطريقة نظام المذيب. وفي هذا النموذج ركزوا على الاخطاء التي يقع فيها مفهوم نظام المذيب عند استخدامه في مالا تبرره الحقائق^(١٩) وقد أشاروا أيضاً الى أن كلوريد الحديد (III)

(١٧) ان النتائج في هذه القائمة ليس ثابتاً. فمثلاً، نجد ان بعض المركبات المدرجة لها قدرات متشابهة على منح او استقبال أيون الكلوريد، وتبادل اماكنها اعتماداً على طبيعة الأيونات الاخرى في المحلول. ونتوقع حصول ذلك في مذيب ذي ثابت عزل منخفض نسبياً. ($\epsilon/\epsilon_0 = 13.9$) حيث يصبح تكون ازواج الأيونات مهماً وتؤثر طبيعة الأيون الآخر على ثبات ناتج اضافة الكلوريد.

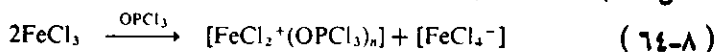
(١٨) D. W. Meek and R. S. Drago, *J. Am. Chem. Soc.*, 83, 4322 (1961); R. S. Drago and K. F. Purcell, *Progr. Inorg. Chem.*, 6, 271 (1964), F. A. Cotton, Ed., Wiley (Interscience), New York; R. S. Drago and K. F. Purcell, in "Non-Aqueous Solvent Systems," T. C. Waddington, Ed., Academic, New York, 1965, pp. 211-251

(١٩) قارن هذا مع مناقشة التآين الذاتي المقترح للمذيب ثنائي اكسيد الكبريت، ص ٣٩٥.

يذوب في فوسفات ثلاثي ايثيل ، ويكون أيونات رباعي كلوريد الحديد (III)، $FeCl_4^-$ ، تماماً كما هو الحال في كلوريد الفسفور الاوكسجيني. ولكن فوسفات ثلاثي ايثيل مذيب لا يستطيع أن يتصرف كمانح لأيون الكلوريد، ولذلك لا يمكن استخدام تفاعل كالمبين في المعادلة (٨-٥٩). وفي حالة فوسفات ثلاثي ايثيل يجب أن يحدث انتقال أيون الكلوريد من جزيء $FeCl_3$ إلى جزيء آخر، ويرافق ذلك ظهور كيان موجب به حديد (III):



وبناءً على التشابه في الصفات الفيزيائية والكيميائية بين كلوريد الفسفور الاوكسجيني، $OPCl_3$ وفوسفات ثلاثي ايثيل، $OP(OEt)_3$ ، يجادل دراجو ومساعدوه أيضاً بأن من المحتمل أن تكون $FeCl_4^-$ في كلوريد الفسفور الاوكسجيني يسير حسب تفاعل مشابه للمعادلة (٨-٦٣):



ومجادلون كذلك بأن تشابه هذه المذيبات الفوسفريلية ($\geq P=O$) في المقدرة على الترابط (وكذلك تشابهها إلى حد اقل في ثوابت عزلها) هذا التشابه أكثر أهمية من الفروق الكيميائية (التأين الذاتي المفترض وانتقال أيون الكلوريد في كلوريد الفسفور الاوكسجيني).

الجدول (٨-٥) المقدرات النسبية لمنح واستقبال أيون الكلوريد.

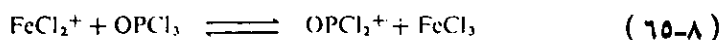
مستقبل أيون كلوريد مانح أيون كلوريد

	$[R_4N]Cl$	
	KCl	
	$AlCl_3$	$AlCl_3$
	$TiCl_4$	$ZnCl_2$
	PCl_5	PCl_5
	$ZnCl_2$	$TiCl_4$
		$HgCl_2$
	BCl_3	BCl_3
		BF_3
	$SnCl_4$	$InCl_3$
	$AlCl_2^+$	$SnCl_4$
	$HgCl_2$	
	$SbCl_3$	
		$SbCl_3$
		$FeCl_3$

وقد رد عليهم جوتمان^(٢٠) بأن أيون ثنائي كلورو الحديد (III)، $[FeCl_2^+]$ (مذيب) ،

V. Gutmann, "Coordination Chemistry in Non-Aqueous Solutions," Springer, (٢٠) New York, 1968, and references cited therein.

لا يوجد في محاليل كلوريد الفسفور الاوكسجيني المخففة، ولكنه يوجد فقط في المحاليل المركزة، أو في المحاليل المضاف إليها حامض قوي، مثل $SbCl_3$. وفي مثل هذه الحالات ترتفع مقدرة المذيب على منح أيون الكلوريد، وبذلك تم عملية استئصال أيونات الكلوريد من كلوريد الحديد (III). وقد نوقشت هذه النقطة سابقاً^(٢١) وذكر عندها أن جزءاً من هذا التناقض على الأقل ناجم عن التمسك بحرفية الكلام والتعبير. والصفة «المحيرة» الوحيدة لأيونات المذيب الموجبة والسالبة في التأين الذاتي لنظام المذيب هو أنها الحوامض والقواعد الاقوى التي يمكن أن توجد في ذلك المذيب المعين دون أن تسوى. فمثلاً نجد أن أيون ثنائي كلوريد الحديد (III) ثابت تماماً في فوسفات ثلاثي ايثيل (مذيب لا يحدث التسوية). أما في كلوريد الفسفور الاوكسجيني، فإن هناك ميكانيكية للتسوية كالتالي:



ويتجه هذا الاتزان الى اليمين اذا كان أيون ثنائي كلوريد الحديد (III) اقوى من أيون ثنائي كلوروفسفوريل، والى اليسار اذا كانت قوتا الحامضين عكس ذلك. والامر المهم هنا هو عجز كل من طريقة نظام المذيب ونموذج التناسق عن التنبؤ بطبيعة الاتزان في المعادلة (٦٥-٨). ولاجراء مثل هذا التنبؤ، يجب ان نعود الى التعريف العام للحوامض والقواعد المذكورة أعلاه، وان نقرنه ببعض المعرفة عن الكشافات الالكترونية النسبية على الذرات المركزية في $FeCl_2^+$ ، $OPCl_2^+$ (ولا تتوافر مثل هذه المعرفة في الوقت الحاضر). ويعود مصدر الحامضية في كلوريد الحديد (III) الى أيون الحديد ثلاثي التكافؤ الذي يتمتع بنصف قطر صغير وشحنة عالية تتعادل جزئياً بالتناسق مع ثلاث أيونات كلوريد، مما يدفعه للبحث عن مكان آخر للحصول على كثافة الكترونية تقلل من صفته الموجبة. فهو اذن حامض دون اعتبار للمذيب المختار، وسوف يستقبل القاعدة الاقوى المتوفرة له. فإذا كانت قاعدية مجموعة الفسفوريل كافية (كما يجب ان تكون في حالة فوسفات ثلاثي ايثيل أو في كلوريد الفسفور الاوكسجيني اذا كان تركيز أيون الكلوريد منخفضاً جداً) فإن كلوريد الحديد (III) اضعف حامضية مما لو كان باستطاعته نزع أيون كلوريد (محتمل فقط في كلوريد الفسفور الاوكسجيني).

J. E. Huheey, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **24**, 1011 (1962). (٢١)

الأملاح المنصهرة

MOLTEN SALTS

ظهرت أهمية الأملاح المنصهرة كمذيبات غير مائية في السنوات الأخيرة فقط، وسوف نقدم هنا عرضاً مختصراً لها. ولحسن الحظ، فإنه يتوافر عدد من المناقشات الجيدة لكيمياء المنصهرات على درجات الحرارة العالية^(٢٢). وأهم الفروق الواضحة بينها وبين كيمياء المحاليل المائية المشبعة، الترابط القوي والطبيعة الثابتة للمذيب، وما يصاحب ذلك من مقاومته للتخبط بالترافعات العنيفة، وكذلك تراكيز الأيونات المختلفة، خصوصاً الأيونات السالبة التناسقية، التي تفوق ما يمكن الحصول عليه في المحاليل المائية المشبعة.

خواص المذيب

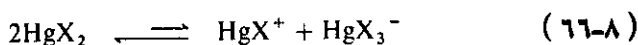
Solvent Properties

يمكن، اعتماداً على بناء السائل، تصنيف الأملاح المنصهرة الى مجموعتين، مع ملاحظة عدم وجود حدود واضحة بينهما وتشمل المجموعة الأولى مركبات مثل هاليدات القلويات المترابطة بشكل رئيسي بقوى أيونية، والتي لا تطرأ عليها إلا تغيرات بسيطة عند الانصهار. فينخفض عدد تناسق الأيونات في البلورات من ستة الى حوالي أربعة في المنصهر ويتحطم الترتيب التشابكي الموجود عادة في البلورة، مع بقاء انتظام محلي حول الأيونات، حيث يكون كل أيون موجب محاطاً بأيونات سالبة،... الخ. وتكون جميع هذه الأملاح المنصهرة الكتروليتات ممتازة نتيجة لوجود عدد كبير من الأيونات. ويعتمد تصرف هذه المذيبات على درجة تجملها مما يتيح لنا دراستها بسهولة. ويمكن تحديد عدد الأيونات، ν ، في هذه الانظمة تماماً كما هو الحال في نظام حامض الكبريتيك (انظر ص ٤٥٢-٢). فمثلاً، إذا كان كلوريد الصوديوم هو المذيب فإن $\nu_{KF} = 2$ ، $\nu_{BaF_2} = 3$ ،... الخ. ومن الجدير بالملاحظة ان الملح الذي يحتوي على أيون مشترك مع المذيب يشذ عن هذه القاعدة إذ أن الأيون المشترك لا يتصرف «كجسيم غريب»، ولذا تكون قيمة ν اقل. فمثلاً $\nu_{NaF} = 1$ في-كلوريد الصوديوم.

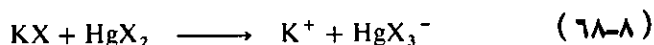
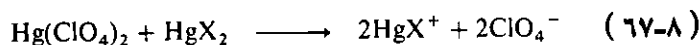
وأما المجموعة الثانية، فإنها تتألف من المركبات التي يكون فيها الترابط التساهمي

"Molten Salt Chemistry," M. Blander, Ed., Wiley (Interscience), New York, 1964; H. Bloom, (٢٢) "The Chemistry of Molten Salts," Benjamin, New York, 1967; H. Bloom and J. W. Hastie, in "Non-Aqueous Solvent Systems," T. C. Waddington, Ed., Academic, New York, 1965. Chap. IX; A. K. Holliday and A. G. Massey, "Inorganic Chemistry in Non-Aqueous Solvents," Pergamon, Elmsford, N.Y., 1965, Chap. VI; B. R. Sundheim, Ed., "Fused Salts," McGraw-Hill, New York, 1964.

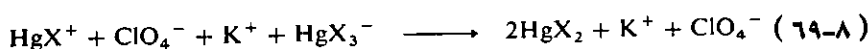
مهماً، وتنصهر هذه المركبات مكونةً جزئيات منفصلة مع احتمال حدوث تأين ذاتي. فمثلاً تتأين هاليدات الزئبق (II) كالآتي:



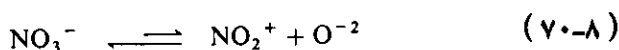
وهذا التصرف يشبه تصرف الهاليدات غير البروتونية التي نوقشت كمذيبات في البند السابق. ويمكن تحضير المحاليل الحامضية بزيادة تركيز HgX^+ ، كما يمكن تحضير المحاليل القاعدية بزيادة تركيز HgX_3^- .



وتتعادل هذه المحاليل لدى خلطها:



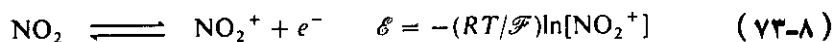
وقد افترض تحليل مماثل لأيون النترات على درجات الحرارة العالية^(٢٣):



ويمكن اعتبار أيون النيتريل (أو النيترونوم)، NO_2^+ ، من بعض الوجوه بمثابة لأيون الهيدرونوم في الماء، ويمكن تكوين المحاليل الحامضية عند إضافة مستقبلات الاوكسيد الى المنصهر:



وكما يستعمل قطب الهيدروجين لقياس نشاط (Activity) أيونات الهيدروجين في الماء، يمكن قياس تركيز NO_2^+ باستخدام قطب مكون من تمرير غاز ثاني اوكسيد النيتروجين فوق البلاتين:



ولسوء الحظ، تتعقد الحالة هنا بسبب تفاعل أيون النيتريل وأيون النترات، مع أن هذا التفاعل بطيء.

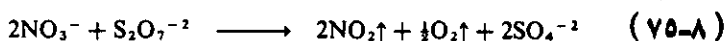


وتتحلل المحاليل الحامضية في النترات المصهورة ويتصاعد ثاني اوكسيد النيتروجين

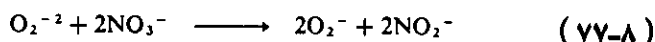
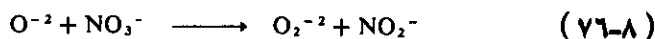
R. N. Kust and F. R. Duke, *J. Am. Chem. Soc.*, **85**, 3338 (1963). See also F. R. Duke, in (٢٣)

"Fused Salts," B. R. Sundheim, Ed., McGraw-Hill, New York, 1964, p. 409.

والاوكسجين. وكما هو الحال في معظم نماذج أنظمة المذيبات، يجب أن نتذكر دائماً أن التفاعلات المقترحة (المعادلات (٧٠-٨ و (٧١-٨ هي التي تنسجم وتصرفات النظام، لكن لا برهان على وجودها. وفي الحقيقة، فقد اقترح^(٢٤) أن الحوامض تتفاعل مباشرة مع أيون النترات ليتكون ثنائي اوكسيد النيتروجين والاوكسجين:



ويحدث هذا التفاعل دون الاعتماد على المركب الوسيط، أيون النيتريل. إلا ان بعض الادلة التي قدمت فيما بعد، تدعم تكون أيون النيتريل^(٢٥). ومن الابحاث المثيرة^(٢٦) تلك التي تشير الى امكانية وجود أيون الاوكسيد نفسه في منصهر النترات بتركيز منخفضة جداً. ويكون العامل المحدد هو اكسدة أيون الاوكسيد بالنترات ليتكون فوق الاوكسيد واوكسيد فائق:



وهكذا، فان عمليات التأين في منصهرات النترات اكثر تعقيداً مما توحى به المعادلة (٧٠-٨).

Solutions of Metals

محاليل الفلزات

من الجوانب الهامة جداً في كيمياء الاملاح المنصهرة، سهولة ذوبان الفلزات فيها. فمثلاً، تذيب هاليدات القلويات كميات كبيرة من الفلز القلوي المناظر، وهناك بعض الانظمة (مثلاً السيزيوم المذاب في هاليدات السيزيوم) تكون تامة الامتزاج (Completely miscible) عند جميع درجات الحرارة الاعلى من درجة الانصهار. وفي الجانب الآخر، تذيب هاليدات الخارصين والرصاص والقصدير كميات صغيرة جداً من الفلز المناظر بحيث يجب اللجوء الى طرق تحليل خاصة تمكن من تحديد التركيز بدقة.

وفي فترة من الزمن، اعتبرت محاليل الفلزات في أملاحها المنصهرة محاليل غروية، لكن تبين فيما بعد ان ذلك غير صحيح. ولا توجد نظرية مرضية تماماً لتعليل جميع صفات هذه المحاليل. ومن الافتراضات ما يشير الى اختزال الأيون الموجب للملح

L. E. Topol, R. A. Osteryoung, and J. H. Christie, *J. Phys. Chem.*, **70**, 2857 (1966). (٢٤)

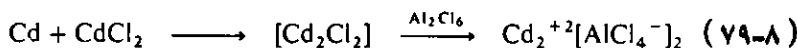
B. J. Brough, D. A. Habboush, and D. H. Kerridge, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **30**, 2870 (1968). (٢٥)

P. G. Zambonin and J. Jordan, *J. Am. Chem. Soc.*, **91**, 2225 (1969). (٢٦)

المنصهر الى حالة تأكسد أقل. فعملية اذابة الزئبق في محلول كلوريد الزئبق (II)، تشمل دون شك على الاختزال.



ويبقى كلوريد الزئبق (I) على حاله عند السماح للمنصهر بالتجمد. ولكن الدليل على تكون «الهاليدات الدنيا» (Subhalides) في حالة معظم الفلزات الانتقالية وما بعد الانتقالية اضعف بكثير. فيعتقد مثلاً بتكون أيون Cd^{+2} في محاليل الكادميوم في منصهر كلوريد الكادميوم، لكن لا يمكن فصله إلا باضافة كلوريد الألمنيوم:



وفي كثير من الحالات يكون وجود أيونات مختزلة محتملاً، لكن وجد ان من المستحيل فصلها. وهنا فإن المنصهر لدى تجمده ينفصل بحدوث تأكسد واختزال ذاتي (disproportionation) الى فلز صلب وملح كادميوم (II) صلب.

واختزال الأيون الموجب في محاليل الفلزات القلوية في هاليدات القلويات (بمعنى تكوين أيونات مزدوجة مثل M_2^+ على الأقل) امر يتعذر الاخذ به. ورغم عدم وجود نظرية تحظى بقبول عام، فإن من المحتمل ان يحدث تأين في هذه الاملاح عند تكون المحلول.



وهكذا فان وجود الكترولونات «حرة» يؤدي الى بعض التشابه مع محاليل هذه الفلزات في الامونيا السائلة. واذا تصورنا بأن الالكترونات محصورة في فراغات الأيونات السالبة في المنصهر، نستطيع ان نصور ذلك بما يشبه مراكز اللون (F-centers) (انظر ص ١٤٧-٨). وهذه الحالة بلا شك اكثر تعقيداً، خصوصاً اذا اخذ في الاعتبار احتمال انتشار الالكترون على مستويات الطاقة او «العصابات» المميزة لعدد من الذرات. إلا ان المناقشة الكاملة لهذه المشكلة تقع خارج نطاق هذا الكتاب^(٢٧).

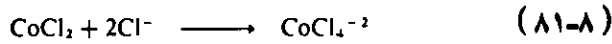
Complex Formation

تكوين المعقدات

توفر الاملاح المنصهرة وسطاً يكون فيه تركيز المتصلات الأيونية السالبة أعلى بكثير

J. D. Corbett, in "Fused Salts," B. R. Sundheim, Ed., McGraw-Hill, New York, (٢٧) 1964, p. 341.

مما هو ممكن في المحاليل المائية. فمثلاً، يكون تركيز أيون الكلوريد في حامض الهيدروكلوريك المائي المركز حوالي ١٢ جـ، ولكن، تركيز أيون الكلوريد في كلوريد الليثيوم المنصهر حوالي ٣٥ جـ. وعلاوة على ذلك، لا توجد متصلات منافسة أخرى (مثلاً H_2O). ونتيجة لذلك، فإن من الممكن تكون الأيونات المعقدة المعروفة جيداً في المحاليل المائية:



وبالإضافة الى هذه الأيونات، تتكون أيونات معقدة لا يمكنها ان تتكون في المحاليل المائية بسبب ميلها للتميؤ:

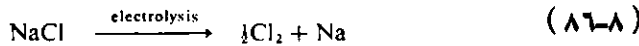
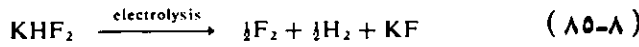


وهناك مناقشة أخرى لبعض هذه الأيونات المعقدة في الفصل (٩).

Unreactivity of Molten Salts

حول الاملاح المنصهرة

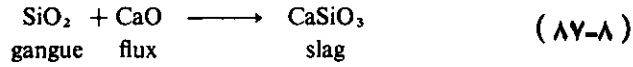
يمكن لكثير من التفاعلات، التي لا يمكنها أن تحدث في المحاليل المائية، بسبب نشاط الماء، أن تتم بسهولة في الاملاح المنصهرة. فمثلاً، يتفاعل كل من الكلور والفلور مع الماء (يتفاعل الاخير بعنف)، وهكذا فإن استعمال هذه العوامل المؤكسدة في المحاليل المائية ينتج هاليدات الهيدروجين،... الخ، اضافة الى نواتج الاكسدة المطلوبة. ولكن استخدام الهاليد المنصهر المناسب يتفادى هذه الصعوبة. واما الاستخدام الاكثر أهمية لهذه الهاليدات المنصهرة فهو في تحضير هذه الهالوجينات:



وتعتبر التفاعل الاخير مهماً ايضاً في انتاج الصوديوم صناعياً، اذ انه مثل الهالوجينات لا يمكنه ان يوجد مع الماء.

ويعتبر التفاعلات في المعادلتين (٨٥-٨) و (٨٦-٨) نموذجاً لعدد من العمليات الصناعية الهامة التي تشمل املاحاً منصهرة على درجة حرارة عالية. ومن الامثلة الاخرى، انتاج المغنيسيوم والالمنيوم وازالة شوائب السيلكا (في الفرن اللافيح مثلاً)

في تفاعل حامض - قاعدة على درجة الحرارة العالية:



ومع ان التفاعلات الصناعية على درجة الحرارة العالية كانت ذات أهمية كبيرة لسنين عديدة، فإن التدقيق في طبيعتها وفهمها بدقة لم يتأ إلا من عهد قريب^(٢٨).

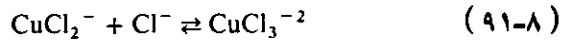
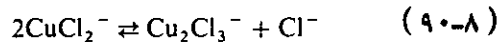
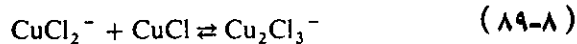
Low-Temperature
Molten Salts

الاملاح المنصهرة على
درجة الحرارة المنخفضة

مع أن المصطلح «الأملاح المنصهرة» يعطي انطباعاً حول أنظمة منصهرة على درجة حرارة عالية، إلا أن بعض الأملاح سائلة على درجة حرارة الغرفة. فمثلاً، اذا خلطنا المواد الصلبة المتبلورة، كلوريد ثلاثي ايثيل الامونيوم وكلوريد النحاس (I)، يحصل تفاعل ماص للحرارة ويتكون زيت اخضر فاتح^(٢٩). واكثر الاحتمالات لما يحدث هنا، ارتباط أيون كلوريد ثان مع أيون النحاس (I):



ويتكون أيون ثنائي كلوريد النحاس (I)، CuCl_2^- . وهناك دافع لافتراض أن لهذا الملح، المحتوي على أيون موجب وأيون سالب كبيرين، طاقة شبكة بلورية صغيرة جداً الى حد أنه لا يتبلور، حتى على درجة حرارة الغرفة. لكن رباعي فينيل بورات ثلاثي ايثيل الامونيوم وثنائي بروميد نحاسات (I) ثلاثي ايثيل الامونيوم مادتان صلبتان على درجة حرارة الغرفة، رغم احتوائهما على أيونات سالبة اكبر. وقد تكون الاتزانات التالية سبباً في درجة الانصهار المنخفضة:



وتقدم لنا أطراف رaman (Raman) الدليل على هذه الاتزانات، حيث تعطي خط امتصاص (او خطوطاً غير منفصلة)، يرجح أن يكون للأيون Cu_2Cl_3^- . وتؤدي اضافة CuCl الى زيادة شدة خط الامتصاص، في حين أن زيادة Cl^- تؤدي الى نقصان شدته تماماً كما هو متوقع من الاتزانات السابقة. وهكذا، فمن المحتمل ان يكون النظام

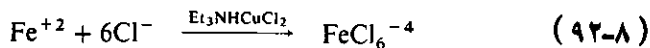
(٢٨) T. Førland, K. Gjotheim, K. Motzfeldt, and S. Urnes, لمناقشات اضافية حول هذا الموضوع انظر:

"Selected Topics in High Temperature Chemistry," Universitetsforlaget, Oslo, 1966.

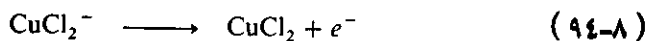
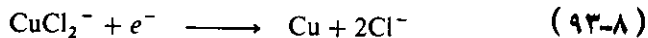
J. T. Yoke, *Inorg. Chem.*, 2, 1210 (1963). (٢٩)

محتويًا على أربعة أيونات سالبة على الأقل. ووجود هذه «الشوائب» يعطل انخفاض درجة الانصهار. وتمشيًا مع هذا التفسير نجد أن المادة زيتية، ولا تتحول أبدًا إلى مادة صلبة بلورية ذات درجة تجمد حقيقية، وإنما تتحول إلى مادة شبه زجاجية عند حوالي صفر°م.

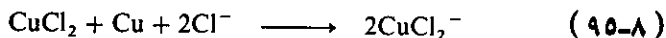
إن وجود نظام الملح المنصهر على درجة حرارة الغرفة مهم لأسباب متعددة. أولاً، إن بعض التفاعلات التي تحدث في منصهرات الكلوريد على درجة حرارة عالية أجريت على درجة حرارة الغرفة، من أجل مقارنة أوجه التشابه والاختلاف. وقد لوحظ أن معظم التفاعلات متشابهة، إلا أن هناك اختلافاً في بعض المعقدات المتكونة:



وأما الخاصية الهامة جداً، وذات العلاقة الكبيرة مع موضوعات هذا الفصل، فهي استعمال هذا النظام كمذيب ومادة متفاعلة في خلية فولتية (Voltaic Cell) (٣٠). فإذا تم غمر قطبي بلاتين شبكيين في CuCl_2 السائل، ووصلنا مع مصدر جهد كهربائي، فإن الخلية تبدأ بالشحن. وقبل اكتمال الشحن بأقل من ١/٢ ينشأ الجهد عند ٠,٨٥ فولت ويبقى كذلك حتى تشحن الخلية تماماً. ويمكن كتابة نصفي تفاعل الشحن كالتالي:



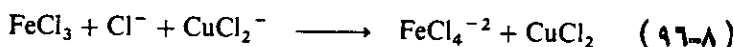
فإذا تركت التفاعلات لتسير تلقائياً (عكس المعادلات ٩٣-٨ و ٩٤-٨) ينشأ جهد مقداره ٠,٨٥ فولت ويمر تيار منخفض. والصعوبة الكبرى في هذه الخلية هي ذائبية CuCl_2 في المنصهر فهو ينتشر ويؤدي إلى تضائل الخلية نتيجة للتفاعل المباشر لمواد الأقطاب.



ومقدرة المذيب لأن يؤكسد ويختزل ميزة عامة للتفاعلات السابقة، ولكن نفس هذه المقدرة نقطة ضعف إذا استخدم النظام كمذيب فقط. فمثلاً، يجب التعامل مع مذيب كلورونحاسات هذا في مكان معزول عن الهواء لمنع تأكسده. ولا يمكن استخدام

W. W. Porterfield and J. T. Yoke, "Inorganic Compounds with Unusual Properties," *Advances in Chemistry Series No. 150*, R. B. King, Ed., American Chemical Society, Washington, D.C., 1976.

هذه المذيبات مع بعض المذابات. فمثلاً، يتأكسد المذيب بفعل بعض العوامل المؤكسدة المعتدلة، مثل FeCl_3 ،



ELECTRODE POTENTIALS

AND ELECTROMOTIVE FORCES

جهود الأقطاب والقوى

الدافعة الكهربائية

كما لاحظنا سابقاً، توجد علاقة وثيقة بين الحامضية والقاعدية وعملية الانتقال الالكتروني. ويشار عادة إلى العملية التي تشمل انتقال عدد صحيح من الالكترونات بتفاعل الأكسدة والاختزال. وعندما يحدث الانتقال الالكتروني في المحلول، فإن هذه التفاعلات تشكل موضوع الكيمياء الكهربائية. وليس هذا البند مكاناً لتقديم مناقشة موسعة للأسس الديناميكية الحرارية للكيمياء الكهربائية، فمثل هذه المناقشة متوافرة في أي كتاب جيد للكيمياء الفيزيائية. ولكننا سوف نناقش هنا تطبيقات القوة الدافعة الكهربائية (emf) ذات الأهمية للكميائي غير العضوي. وبالرغم من ذلك، فإننا سوف نقدم أيضاً مراجعة مختصرة تخص الجوانب الاصطلاحية والديناميكية الحرارية لجهود الأقطاب وانصاف التفاعلات:

(١) اختيار قطب الهيدروجين المعياري ($a_{\text{H}^+} = 1,00$ ؛ $f_{\text{H}_2} = 1,00$).
واتفق أن يكون جهده صفرأ (٠,٠٠ فولت).

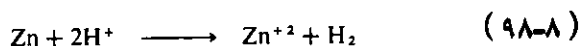
(٢) باستخدام خلية مكونة من قطب الهيدروجين، وقطب ثان (M/M^{+n}) لفلز M مغمور في محلول M^{+n} فاعليته ($activity$) تساوي الوحدة، يمكننا قياس الجهد بين قطبي الخلية. وبما أننا افترضنا جهد قطب الهيدروجين صفرأ، فإن جهد القطب، M/M^{+n} ، يساوي جهد الخلية المقاس. وإذا كانت شحنة القطب موجبة نسبة إلى قطب الهيدروجين (كما هو الحال مثلاً للنحاس، Cu/Cu^{+2}) يعطي جهد قطب الفلز إشارة موجبة ($V_{\text{Cu}/\text{Cu}^{+2}} = 0,337$ فولت). وإذا كانت قابلية الفلز لفقدان الالكترونات أكبر من الهيدروجين، وبذلك يصبح ذا شحنة سالبة (مثلاً Zn/Zn^{+2})، فإنه يعطي إشارة سالبة ($V_{\text{Zn}/\text{Zn}^{+2}} = -0,763$ فولت).
وغالباً ما يطلق على هذه الطريقة اسم «الاصطلاح الاوروي» بسبب شيوعها في اوربا. ونجد في الواقع، ان تفضيل الاصطلاح «الاوروي» أو «الاميركي» ذو علاقة بمجال التخصص. فمثلاً، غالباً ما يفضل العاملون في الكيمياء الكهربائية والتحليلية الاصطلاح

الاوروبي، لأنه أكثر سهولة ولأنه يمثل الجهد الالكتروستاتيكي الحقيقي الملاحظ عملياً، دون الاعتماد على التخمينات حول اتجاه التفاعل.

والاصطلاح الاوروبي سهل من حيث أنه يعطي لكل قطب قيمة واحدة، غير متغيرة للجهد، (فمثلاً، يكون قطب الخارصين دائماً سالباً دون اعتبار للتفاعل المدروس سواء أكان في خلية جلفانية أم خلية كتروليتية). ولكن، معظم الكيميائيين الفيزيائيين وغير العضويين يهتمون بالديناميكا الحرارية لانصاف التفاعلات أكثر من اهتمامهم بالجهد الالكتروستاتيكي الذي نحصل عليه باستخدام قطب الهيدروجين المعياري. والاصطلاح المرتبط بالديناميكا الحرارية، والذي نشره لاتمر^(٣١) (Latimer)، يعرف غالباً باسم «الاصطلاح الاميريكي». وقد يكون من الانسب تسميته بالاصطلاح الكيميائي الحراري. وبناءً على هذا الاصطلاح، تكون اشارة القوة الدافعة الكهربائية (E) كالتالي:

$$\Delta G = -nFE \quad (٩٧-٨)$$

حيث ΔG التغير في الطاقة الحرة، و n عدد الاوزان المكافئة المتفاعلة و F ثابت فارادي، ٩٦,٥٠٠ كولوم/ وزن مكافئ. ومن الضروري هنا بيان الاتجاه الذي يسير فيه التفاعل. ولذلك، اذا اعتبرنا التفاعل:

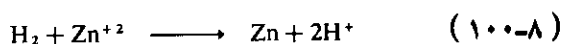


ووجدنا ان $\Delta G > 0$ صفر لهذا التفاعل بالاتجاه الذي كتب فيه، فإن:

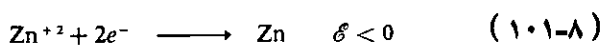


(H^+/H_2 = صفر كما افترض سابقاً)

وللتفاعل الذي لا يحدث ذاتياً:



تكون $\Delta G < 0$ صفر. وبالمثل نجد للتفاعل:



وبناءً على ذلك، تعتمد اشارة emf او اي من نصفي التفاعل («قطب») او

تفاعل التأكسد والاختزال بأكمله على الاتجاه الذي تكتب به معادلة التفاعل (كما هو

(٣١) W. Latimer, "The Oxidation Potentials of the Elements and Their Values in Aqueous Solution," Prentice-Hall, Englewood Cliffs, N.J., 1952. This convention was suggested by G. N. Lewis and M. Randall, "Thermodynamics," McGraw-Hill, New York, 1923.

صحيح لأية قيمة ميكانيكية حرارية مثل الانثالي أو الانتروبي أو الطاقة الحرة.)

وتكون اشارة القوة الدافعة الكهربائية الاختزالية دائماً مماثلة جبرياً للجهد الالكتروستاتيكي «الاوروبي» مع انها يختلفان في المفهوم^(٣٢). وبما ان اهتمامنا بالميكانيكا الحرارية اكبر من اهتمامنا بالجهود الالكتروستاتيكية، فإننا في هذا الكتاب سوف نستخدم القوى الدافعة الكهربائية (انظر الجدول ٨-٦).

(٣) يمكن استخدام معادلة نيرنست (Nernst) للقوى الدافعة الكهربائية، ولكل من نصفي التفاعلات وتفاعلات التأكسد والاختزال الكاملة:

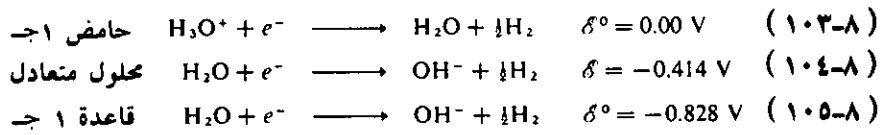
$$\mathcal{E} = \mathcal{E}^0 - \frac{RT}{n\mathcal{F}} \ln \frac{\prod \text{products}}{\prod \text{reactants}} \quad (١٠٢-٨)$$

حيث $\mathcal{E}^0$ تمثل القوة الدافعة الكهربائية عندما تكون جميع الأيونات أو الذرات ذات فعالية مقدارها وحدة واحدة، $\prod$ حاصل الضرب العادي للفاعليات كل منها مرفوع الى قوة تقابل العدد السابق للمواد في التفاعل الكامل (مثلاً هو الحال في K_{eq} و K_{eq}).

(٤) التفاعلات التي تؤدي الى نقصان في الطاقة الحرة ($\Delta G > 0$) تحدث تلقائياً. وهذا يتطلب لقانون الديناميكا الحرارية الثاني، وكنتيجة لذلك، تحدث تفاعلات الاكسدة والاختزال ذات $\mathcal{E} < 0$ صفر بصورة تلقائية.

(٥) هناك نصف تفاعل يحدثان في المحاليل المائية ولها أهمية خاصة:

(٦) اختزال الهيدروجين أو أيونات الهيدرونيوم في الماء:



(٣٣) F. C. Anson, *J. Chem. Educ.*, 36, 394 (1959) قدم أنسون توضيحاً شيقاً وجه خلاله الانتباه الى الفرق في المعنى بين الاشارتين زائد وناقص لدى استخدامها فيزيائياً (حسب استخدام بينجامين فرانكلن للاشارتين زائد وناقص للشحنات الكهربائية) ولدى استخدامها جبرياً (باعتبار تغير قيمة الطاقة الحرة). ولناقشات

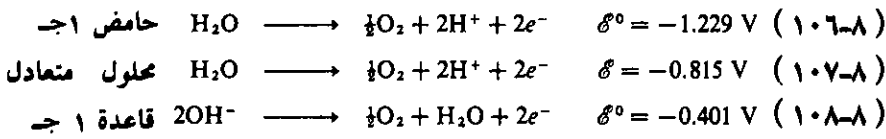
اضافة حول هذه النقطة انظر:

M. C. Day and J. Selbin,

"Theoretical Inorganic Chemistry," 2nd ed., Van Nostrand-Reinhold, New York, 1968, pp. 342-343, and T. S. Licht and A. J. de Bethune, *J. Chem. Educ.*, 34, 433 (1957).

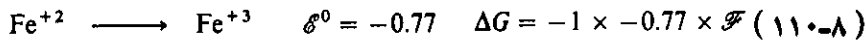
وفي محاولة لتعليل التشويش المصاحب لهذا الموضوع، ولتوضيح الفرق في المعنى بين الاصطلاحين، اتبع الاتحاد الدولي للكيمياء «اصطلاح استكهولم»: (٦) يشير جهد القطب الى الجهد الالكتروستاتيكي، V ، فقط؛ (ب) يطبق المصطلح emf على الكمية الحرارية الحركية، $\mathcal{E}$ ، حيث $\Delta G = -n\mathcal{F}\mathcal{E}$.

(ب) اكسدة الاوكسجين او أيونات الهيدروكسيد في الماء :



وهذه التفاعلات تحدد مدى الثبات^(٢٢) الديناميكي الحراري لهذه الكيانات في المحاليل المائية.

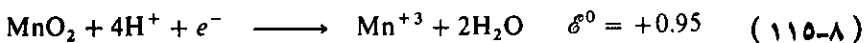
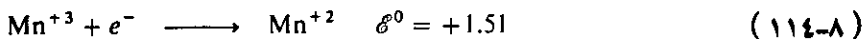
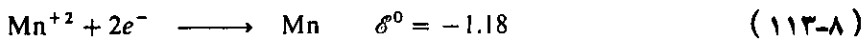
(٦) عند حساب القوة الدافعة الكهربائية لعملية اختزال غير معروفة، (*Skip-Step emf*) في حالة الأيونات ذات التكافؤ المتعدد، نجد من الضروري أن يؤخذ في الاعتبار التغير الكامل في الطاقة الحرة. فمثلاً، لنفترض اننا نعرف *emf* لتأكسد Fe الى Fe^{2+} و Fe^{2+} الى Fe^{3+} ، وترغب في حساب *emf* لتأكسد Fe الى Fe^{3+} .



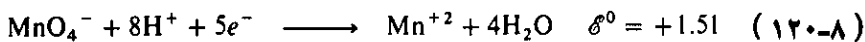
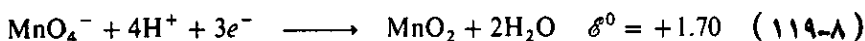
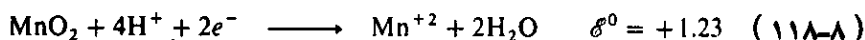
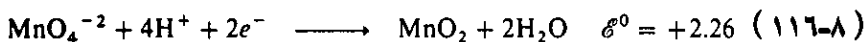
$$\mathcal{E}^0 = -\frac{\Delta G}{n\mathcal{F}} = 0.11/3 = 0.04 \text{ V} \quad (112-\text{A})$$

فمع ان قيم القوى الدافعة الكهربائية لا تضاف جبرياً، إلا ان اضافة قيم الطاقة الحرة، يتيح لنا ان نحري حساباً بسيطاً للقوة الدافعة الكهربائية الكلية للتغير الذي يشمل ثلاثة إلكترونات.

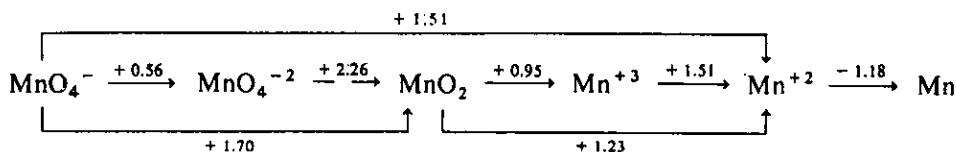
(٧) تلخص مخططات القوة الدافعة الكهربائية كثيراً من المعلومات الديناميكية الحرارية لحالات تأكسد عنصر ما بطريقة مفيدة وسهلة فمثلاً، يمكن الحصول على انصاف التفاعلات التالية من الجدول (٦-٨):



(٢٢) كما هو الحال دائماً في معاملة الثبات الحراري الحركي، يجب ان نتذكر دائماً أن من المحتمل أن توجد مركبات غير ثابتة من ناحية حرارية حركية، ولكنها ثابتة من حيث سرعة تفاعلها (kinetic)، حين لا تتوافر ميكانيكية تحلل ذات طاقة تنشيط منخفضة).



وبعد حذف بعض الأيونات والجزيئات مثل H^+ و OH^- ، يمكن تلخيص المعلومات السابقة في الرسم التخطيطي التالي:



وفي هذا المخطط، تُسَجَّل أعلى حالة تأكسد على اليسار، وتُسَجَّل القوى الدافعة الكهربائية الاختزالية فوق السهم الواصل بين أيون والحالة الاختزالية التالية، وتظهر أدنى حالة تأكسد في أقصى اليمين^(٣٤).

(٣٤) اقترح لاثمير هذا الاصطلاح، واتسع انتشاره في مراجع الكيمياء غير العضوية. ولسؤ الحظ، استخدم لاثمير القوى الدافعة الكهربائية للتأكسد ولذلك نجد ان رسمه البياني (صورة معكوسة للشكل المبين أعلاه) ولا يتفق مع التأكيد المعاصر على القوى الدافعة الكهربائية الاختزالية. وقد أدى ذلك الى ظهور عدد من مخططات لاثمير والمعدلة، وكانت في الغالب تفضل الإشارة الى ما اذا كانت القوى الدافعة الكهربائية المستخدمة هي للتأكسد أو للاختزال، ودون الإشارة كذلك الى اتجاه التفاعل. ولتفادي أي تشويش، اضيفت الاسهم للمخططات (هذه الاسهم لم تكن موجودة في مخططات لاثمير الاصلية).

الجدول (٦-٨) القيم المعيارية للقوة الدافعة الكهربائية الاختزالية في الماء على درجة حرارة ٢٥°م.

القطب	$\mathcal{E}^{\circ}$ (V)
المحاليل الحامضية	
$\frac{1}{2}\text{N}_2 + \text{H}^+ + e^- = \text{HN}_3(\text{g})$	-3.40
$\frac{1}{2}\text{N}_2 + \text{H}^+ + e^- = \text{HN}_3(\text{aq})$	-3.09
$\text{Li}^+ + e^- = \text{Li}$	-3.045
$\text{K}^+ + e^- = \text{K}$	-2.925
$\text{Rb}^+ + e^- = \text{Rb}$	-2.925
$\text{Cs}^+ + e^- = \text{Cs}$	-2.923
$\text{Ra}^{+2} + 2e^- = \text{Ra}$	-2.916
$\text{Ba}^{+2} + 2e^- = \text{Ba}$	-2.906
$\text{Sr}^{+2} + 2e^- = \text{Sr}$	-2.888
$\text{Ca}^{+2} + 2e^- = \text{Ca}$	-2.866
$\text{Na}^+ + e^- = \text{Na}$	-2.714
$\text{Ac}^{+3} + 3e^- = \text{Ac}$	-2.6
$\text{La}^{+3} + 3e^- = \text{La}$	-2.522
$\text{Ce}^{+3} + 3e^- = \text{Ce}$	-2.483
$\text{Pr}^{+3} + 3e^- = \text{Pr}$	-2.462
$\text{Nd}^{+3} + 3e^- = \text{Nd}$	-2.431
$\text{Pm}^{+3} + 3e^- = \text{Pm}$	-2.423
$\text{Sm}^{+3} + 3e^- = \text{Sm}$	-2.414
$\text{Eu}^{+3} + 3e^- = \text{Eu}$	-2.407
$\text{Gd}^{+3} + 3e^- = \text{Gd}$	-2.397
$\text{Tb}^{+3} + 3e^- = \text{Tb}$	-2.391
$\text{Y}^{+3} + 3e^- = \text{Y}$	-2.372
$\text{Mg}^{+2} + 2e^- = \text{Mg}$	-2.363
$\text{Dy}^{+3} + 3e^- = \text{Dy}$	-2.353
$\text{Am}^{+3} + 3e^- = \text{Am}$	-2.320
$\text{Ho}^{+3} + 3e^- = \text{Ho}$	-2.319
$\text{Er}^{+3} + 3e^- = \text{Er}$	-2.296
$\text{Tm}^{+3} + 3e^- = \text{Tm}$	-2.278
$\text{Yb}^{+3} + 3e^- = \text{Yb}$	-2.267
$\text{Lu}^{+3} + 3e^- = \text{Lu}$	-2.255
$\frac{1}{2}\text{H}_2 + e^- = \text{H}^-$	-2.25
$\text{H}^+ + e^- = \text{H}(\text{g})$	-2.1065
$\text{Sc}^{+3} + 3e^- = \text{Sc}$	-2.077
$\text{AlF}_6^{-3} + 3e^- = \text{Al} + 6\text{F}^-$	-2.069
$\text{Pu}^{+3} + 3e^- = \text{Pu}$	-2.031
$\text{Th}^{+4} + 4e^- = \text{Th}$	-1.899
$\text{Np}^{+3} + 3e^- = \text{Np}$	-1.856
$\text{Be}^{+2} + 2e^- = \text{Be}$	-1.847
$\text{U}^{+3} + 3e^- = \text{U}$	-1.789
$\text{Hf}^{+4} + 4e^- = \text{Hf}$	-1.70

الجدول (٦-٨) تكملة.

القطب	$\mathcal{E}^0$ (V)
المحاليل الحامضية	
$\text{Al}^{+3} + 3e^- = \text{Al}$	-1.662
$\text{Ti}^{+2} + 2e^- = \text{Ti}$	-1.628
$\text{Zr}^{+4} + 4e^- = \text{Zr}$	-1.529
$\text{SiF}_6^{-2} + 4e^- = \text{Si} + 6\text{F}^-$	-1.24
$\text{Yb}^{+3} + e^- = \text{Yb}^{+2}$	-1.21
$\text{TiF}_6^{-2} + 4e^- = \text{Ti} + 6\text{F}^-$	-1.191
$\text{V}^{+2} + 2e^- = \text{V}$	-1.186
$\text{Mn}^{+2} + 2e^- = \text{Mn}$	-1.180
$\text{Sm}^{+3} + e^- = \text{Sm}^{+2}$	-1.15
$\text{Nb}^{+3} + 3e^- = \text{Nb}$	-1.099
$\text{PaO}^{2+} + 4\text{H}^+ + 5e^- = \text{Pa} + 2\text{H}_2\text{O}$	-1.0
$\text{Po} + 2\text{H}^+ + 2e^- = \text{H}_2\text{Po}$	> -1.00
$\text{TiO}^{+2} + 2\text{H}^+ + 4e^- = \text{Ti} + \text{H}_2\text{O}$	-0.882
$\text{H}_3\text{BO}_3(\text{aq}) + 3\text{H}^+ + 4e^- = \text{B} + 3\text{H}_2\text{O}$	-0.8698
$\text{H}_3\text{BO}_3(\text{c}) + 3\text{H}^+ + 3e^- = \text{B} + 3\text{H}_2\text{O}$	-0.869
$\text{SiO}_2(\text{quartz}) + 4\text{H}^+ + 4e^- = \text{Si} + 2\text{H}_2\text{O}$	-0.857
$\text{Ta}_2\text{O}_3 + 10\text{H}^+ + 10e^- = 2\text{Ta} + 5\text{H}_2\text{O}$	-0.812
$\text{Zn}^{+2} + 2e^- = \text{Zn}$	-0.7628
$\text{Zn}^{+2} + \text{Hg} + 2e^- = \text{Zn}(\text{Hg})$	-0.7627
$\text{TlI} + 3e^- = \text{TI} + \text{I}^-$	-0.752
$\text{Cr}^{+3} + 3e^- = \text{Cr}$	-0.744
$\text{Te} + 2\text{H}^+ + 2e^- = \text{H}_2\text{Te}(\text{aq})$	-0.739
$\text{Te} + 2\text{H}^+ + 2e^- = \text{H}_2\text{Te}(\text{g})$	-0.718
$\text{TlBr} + e^- = \text{TI} + \text{Br}^-$	-0.658
$\text{Nb}_2\text{O}_3 + 10\text{H}^+ + 10e^- = 2\text{Nb} + 5\text{H}_2\text{O}$	-0.644
$\text{U}^{+4} + e^- = \text{U}^{+3}$	-0.607
$\text{As} + 3\text{H}^+ + 3e^- = \text{AsH}_3(\text{g})$	-0.607
$\text{TlCl} + e^- = \text{TI} + \text{Cl}^-$	-0.5568
$\text{Ga}^{+3} + 3e^- = \text{Ga}$	-0.529
$\text{Sb} + 3\text{H}^+ + 3e^- = \text{SbH}_3(\text{g})$	-0.510
$\text{H}_3\text{PO}_2 + \text{H}^+ + e^- = \text{P}(\text{white}) + 2\text{H}_2\text{O}$	-0.508
$\text{H}_3\text{PO}_3(\text{aq}) + 2\text{H}^+ + 2e^- = \text{H}_3\text{PO}_2(\text{aq}) + \text{H}_2$	-0.499
$\text{Fe}^{+2} + 2e^- = \text{Fe}$	-0.4402
$\text{Eu}^{+3} + e^- = \text{Eu}^{+2}$	-0.429
$\text{Cr}^{+3} + e^- = \text{Cr}^{+2}$	-0.408
$\text{Cd}^{+2} + 2e^- = \text{Cd}$	-0.4029
$\text{Se} + 2\text{H}^+ + 2e^- = \text{H}_2\text{Se}(\text{aq})$	-0.399
$\text{Ti}^{+3} + e^- = \text{Ti}^{+2}$	-0.369
$\text{PbI}_2 + 2e^- = \text{Pb} + 2\text{I}^-$	-0.365
$\text{PbSO}_4 + 2e^- = \text{Pb} + \text{SO}_4^{-2}$	-0.3588
$\text{Cd}^{+2} + \text{Hg} + 2e^- = \text{Cd}(\text{Hg})$	-0.3516
$\text{PbSO}_4 + \text{Hg} + 2e^- = \text{Pb}(\text{Hg})$	-0.3505

الجدول (٦٨) تكملة.

القطب	$\mathcal{E}^{\circ}$ (V)
المحاليل الحامضية	
$\text{In}^{+3} + 3e^{-} = \text{In}$	-0.343
$\text{Tl}^{+} + e^{-} = \text{Tl}$	-0.3363
$\text{HCNO} + \text{H}^{+} + e^{-} = \frac{1}{2}\text{C}_2\text{N}_2 + \text{H}_2\text{O}$	-0.330
$\text{PtS} + 2\text{H}^{+} + 2e^{-} = \text{Pt} + \text{H}_2\text{S}(\text{aq})$	-0.327
$\text{PtS} + 2\text{H}^{+} + 2e^{-} = \text{Pt} + \text{H}_2\text{S}(\text{g})$	-0.297
$\text{PbBr}_2 + 2e^{-} = \text{Pb} + 2\text{Br}^{-}$	-0.284
$\text{Co}^{+2} + 2e^{-} = \text{Co}$	-0.277
$\text{H}_3\text{PO}_4(\text{aq}) + 2\text{H}^{+} + 2e^{-} = \text{H}_3\text{PO}_3(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}$	-0.276
$\text{PbCl}_2 + 2e^{-} = \text{Pb} + 2\text{Cl}^{-}$	-0.268
$\text{V}^{+3} + e^{-} = \text{V}^{+2}$	-0.256
$\text{V}(\text{OH})_4^{+} + 4\text{H}^{+} + 5e^{-} = \text{V} + 4\text{H}_2\text{O}$	-0.254
$\text{SnF}_6^{-2} + 4e^{-} = \text{Sn} + 6\text{F}^{-}$	-0.25
$\text{Ni}^{+2} + 2e^{-} = \text{Ni}$	-0.250
$\text{N}_2 + 5\text{H}^{+} + 4e^{-} = \text{N}_2\text{H}_5^{+}$	-0.23
$2\text{SO}_4^{-2} + 4\text{H}^{+} + 2e^{-} = \text{S}_2\text{O}_6^{-2} + 2\text{H}_2\text{O}$	-0.22
$\text{Mo}^{+3} + 3e^{-} = \text{Mo}$	-0.20
$\text{CO}_2(\text{g}) + 2\text{H}^{+} + 2e^{-} = \text{HCOOH}(\text{aq})$	-0.199
$\text{CuI} + e^{-} = \text{Cu} + \text{I}^{-}$	-0.1852
$\text{AgI} + e^{-} = \text{Ag} + \text{I}^{-}$	-0.1518
$\text{GeO}_2 + 4\text{H}^{+} + 4e^{-} = \text{Ge} + 2\text{H}_2\text{O}$	-0.15
$\text{Sn}^{+2} + 2e^{-} = \text{Sn}(\text{white})$	-0.136
$\text{O}_2 + \text{H}^{+} + e^{-} = \text{HO}_2$	-0.13
$\text{Pb}^{+2} + 2e^{-} = \text{Pb}$	-0.126
$\text{WO}_3(\text{c}) + 6\text{H}^{+} + 6e^{-} = \text{W} + 3\text{H}_2\text{O}$	-0.090
$2\text{H}_2\text{SO}_3 + \text{H}^{+} + 2e^{-} = \text{HS}_2\text{O}_4^{-} + 2\text{H}_2\text{O}$	-0.082
$\text{P}(\text{white}) + 3\text{H}^{+} + 3e^{-} = \text{PH}_3(\text{g})$	-0.063
$\text{Hg}_2\text{I}_2 + 2e^{-} = 2\text{Hg} + 2\text{I}^{-}$	-0.0405
$\text{HgI}_4^{-2} + 2e^{-} = \text{Hg} + 4\text{I}^{-}$	-0.038
$2\text{D}^{+} + 2e^{-} = \text{D}_2$	-0.0034
$2\text{H}^{+} + 2e^{-}(\text{SHE}) = \text{H}_2$	± 0.0000
$2\text{H}^{+} + 2e^{-} = \text{H}_2(\text{sat'd, t.p. 1 atm})$	+0.0004
$\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{-3} + e^{-} = \text{Ag} + 2\text{S}_2\text{O}_3^{-2}$	+0.017
$\text{CuBr} + e^{-} = \text{Cu} + \text{Br}^{-}$	+0.033
$\text{UO}_2^{+2} + e^{-} = \text{UO}_2^{+}$	+0.05
$\text{HCOOH}(\text{aq}) + 2\text{H}^{+} + 2e^{-} = \text{HCHO}(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}$	+0.056
$\text{AgBr} + e^{-} = \text{Ag} + \text{Br}^{-}$	+0.0713
$\text{TiO}^{+2} + 2\text{H}^{+} + e^{-} = \text{Ti}^{+3} + \text{H}_2\text{O}$	+0.099
$\text{Si} + 4\text{H}^{+} + 4e^{-} = \text{SiH}_4(\text{g})$	+0.102
$\text{C}(\text{graphite}) + 4\text{H}^{+} + 4e^{-} = \text{CH}_4(\text{g})$	+0.1316
$\text{CuCl} + e^{-} = \text{Cu} + \text{Cl}^{-}$	+0.137
$\text{Hg}_2\text{Br}_2 + 2e^{-} = 2\text{Hg} + 2\text{Br}^{-}$	+0.1397

الجدول (٦٨) تكملة.

القطب	$\mathcal{E}^0$ (V)
المحاليل الحامضية	
$\text{S(rhombic)} + 2\text{H}^+ + 2e^- = \text{H}_2\text{S(aq)}$	+0.142
$\text{Np}^{+4} + e^- = \text{Np}^{+3}$	+0.147
$\text{Sn}^{+4} + 2e^- = \text{Sn}^{+2}$	+0.15
$\text{Sb}_2\text{O}_3 + 6\text{H}^+ + 6e^- = 2\text{Sb} + 3\text{H}_2\text{O}$	+0.152
$\text{Cu}^{+2} + e^- = \text{Cu}^+$	+0.153
$\text{BiOCl} + 2\text{H}^+ + 3e^- = \text{Bi} + \text{H}_2\text{O} + \text{Cl}^-$	+0.160
$\text{SO}_4^{-2} + 4\text{H}^+ + 2e^- = \text{H}_2\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O}$	+0.172
$\text{At}_2 + 2e^- = 2\text{At}^-$	+0.2
$\text{AgCl} + e^- = \text{Ag} + \text{Cl}^-$	+0.2222
$\text{HgBr}_4^{-2} + 2e^- = \text{Hg} + 4\text{Br}^-$	+0.223
$(\text{CH}_3)_2\text{SO}_2 + 2\text{H}^+ + 2e^- = (\text{CH}_3)_2\text{SO} + \text{H}_2\text{O}$	+0.23
$\text{HAsO}_2(\text{aq}) + 3\text{H}^+ + 3e^- = \text{As} + 2\text{H}_2\text{O}$	+0.2476
$\text{ReO}_2 + 4\text{H}^+ + 4e^- = \text{Re} + 2\text{H}_2\text{O}$	+0.2513
$\text{Hg}_2\text{Cl}_2 + 2e^- = 2\text{Hg} + 2\text{Cl}^-$	+0.2676
$\text{BiO}^+ + 2\text{H}^+ + 3e^- = \text{Bi} + \text{H}_2\text{O}$	+0.320
$\text{UO}_2^{+2} + 4\text{H}^+ + 2e^- = \text{U}^{+4} + 2\text{H}_2\text{O}$	+0.330
$\text{Cu}^{+2} + 2e^- = \text{Cu}$	+0.337
$\text{AgIO}_3 + e^- = \text{Ag} + \text{IO}_3^{-2}$	+0.354
$\text{SO}_4^{-2} + 8\text{H}^+ + 6e^- = \text{S} + 4\text{H}_2\text{O}$	+0.3572
$\text{VO}^{+2} + 2\text{H}^+ + e^- = \text{V}^{+3} + \text{H}_2\text{O}$	+0.359
$\text{Fe}(\text{CN})_6^{-3} + e^- = \text{Fe}(\text{CN})_6^{-4}$	+0.36
$\text{ReO}_4^- + 8\text{H}^+ + 7e^- = \text{Re} + 4\text{H}_2\text{O}$	+0.362
$\frac{1}{2}\text{C}_2\text{N}_2(\text{g}) + \text{H}^+ + e^- = \text{HCN}(\text{aq})$	+0.373
$\text{H}_2\text{N}_2\text{O}_2 + 6\text{H}^+ + 4e^- = 2\text{NH}_3\text{OH}^+$	+0.387
$\text{Tc}^{+2} + 2e^- = \text{Tc}$	+0.4
$2\text{H}_2\text{SO}_3 + 2\text{H}^+ + 4e^- = \text{S}_2\text{O}_3^{-2}$	+0.400
$\text{RhCl}_6^{-3} + 3e^- = \text{Rh} + 6\text{Cl}^-$	+0.431
$\text{H}_2\text{SO}_3 + 4\text{H}^+ + 4e^- = \text{S} + 3\text{H}_2\text{O}$	+0.450
$\text{Ag}_2\text{CrO}_4 + 2e^- = 2\text{Ag} + \text{CrO}_4^{-2}$	+0.464
$\text{Sb}_2\text{O}_3(\text{c}) + 2\text{H}^+ + 2e^- = \text{Sb}_2\text{O}_3(\text{c}) + \text{H}_2\text{O}$	+0.479
$\text{Ag}_2\text{MoO}_4 + 2e^- = 2\text{Ag} + \text{MoO}_4^{-2}$	+0.486
$\text{ReO}_4^- + 4\text{H}^+ + 3e^- = \text{ReO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	+0.510
$4\text{H}_2\text{SO}_3 + 4\text{H}^+ + 6e^- = \text{S}_4\text{O}_6^{-2} + 6\text{H}_2\text{O}$	+0.51
$\text{C}_2\text{H}_4(\text{g}) + 2\text{H}^+ + 2e^- = \text{C}_2\text{H}_6(\text{g})$	+0.52
$\text{Cu}^+ + e^- = \text{Cu}$	+0.521
$\text{TeO}_2(\text{c}) + 4\text{H}^+ + 4e^- = \text{Te} + 2\text{H}_2\text{O}$	+0.529
$\text{I}_2(\text{c}) + 2e^- = 2\text{I}^-$	+0.5355
$\text{I}_3^- + 2e^- = 3\text{I}^-$	+0.536
$\text{Cu}^{+2} + \text{Cl}^- + e^- = \text{CuCl}$	+0.538
$\text{AgBrO}_3 + e^-$	+0.546
$\text{TeOOH}^+ + 3\text{H}^+ + 4e^- = \text{Te} + 2\text{H}_2\text{O}$	+0.559
$\text{H}_3\text{AsO}_4(\text{aq}) + 2\text{H}^+ + 2e^- = \text{HAsO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	+0.560

الجدول (٦٨) تكملة.

القطب	$\mathcal{E}^\circ (V)$
المحاليل الحامضية	
$\text{AgNO}_3 + e^- = \text{Ag} + \text{NO}_3^-$	+0.564
$\text{MnO}_4^- + e^- = \text{MnO}_4^{2-}$	+0.564
$\text{S}_2\text{O}_8^{2-} + 4\text{H}^+ + 2e^- = 2\text{H}_2\text{SO}_4$	+0.57
$\text{PtBr}_4^{2-} + 2e^- = \text{Pt} + 4\text{Br}^-$	+0.581
$\text{Sb}_2\text{O}_3(c) + 6\text{H}^+ + 4e^- = 2\text{SbO}^+ + 3\text{H}_2\text{O}$	+0.581
$\text{CH}_3\text{OH}(aq) + 2\text{H}^+ + 2e^- = \text{CH}_4(g) + \text{H}_2\text{O}$	+0.588
$\text{TcO}_2 + 4\text{H}^+ + 2e^- = \text{Tc}^{+2} + 2\text{H}_2\text{O}$	+0.6
$\text{PdBr}_4^{2-} + 2e^- = \text{Pd} + 4\text{Br}^-$	+0.60
$\text{RuCl}_5^{2-} + 3e^- = \text{Ru} + 5\text{Cl}^-$	+0.601
$\text{Hg}_2\text{SO}_4 + 2e^- = 2\text{Hg} + \text{SO}_4^{2-}$	+0.6151
$\text{UO}_2^{+} + 4\text{H}^+ + e^- = \text{U}^{+4} + 2\text{H}_2\text{O}$	+0.62
$\text{PdCl}_4^{2-} + 2e^- = \text{Pd} + 4\text{Cl}^-$	+0.62
$\text{Cu}^{+2} + \text{Br}^- + e^- = \text{CuBr}$	+0.640
$\text{AgC}_2\text{H}_3\text{O}_2 + e^- = \text{Ag} + \text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2^-$	+0.643
$\text{Po}^{+2} + 2e^- = \text{Po}$	+0.65
$\text{Ag}_2\text{SO}_4 + 2e^- = 2\text{Ag} + \text{SO}_4^{2-}$	+0.654
$\text{Au}(\text{CNS})_4^- + 3e^- = \text{Au} + 4\text{CNS}^-$	+0.655
$\text{PtCl}_6^{2-} + 2e^- = \text{PtCl}_4^{2-} + 2\text{Cl}^-$	+0.68
$\text{O}_2(g) + 2\text{H}^+ + 2e^- = \text{H}_2\text{O}_2(aq)$	+0.6824
$\text{HN}_3(aq) + 11\text{H}^+ + 8e^- = 3\text{NH}_4^+$	+0.695
$\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2e^- = \text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2$	+0.6994
$2\text{HA}(\text{O}) + 2\text{H}^+ + 2e^- = \text{At}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	+0.7
$\text{TcO}_4^- + 4\text{H}^+ + 3e^- = \text{TcO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	+0.7
$\text{H}_2\text{O}_2(aq) + \text{H}^+ + e^- = \text{OH}_2^+ + \text{H}_2\text{O}$	+0.71
$2\text{NO} + 2\text{H}^+ + 2e^- = \text{H}_2\text{N}_2\text{O}_2$	+0.712
$\text{PtCl}_4^{2-} + 2e^- = \text{Pt} + 4\text{Cl}^-$	+0.73
$\text{C}_2\text{H}_2(g) + 2\text{H}^+ + 2e^- = \text{C}_2\text{H}_4(g)$	+0.731
$\text{H}_2\text{SeO}_3(aq) + 4\text{H}^+ + 4e^- = \text{Se}(\text{gray}) + 3\text{H}_2\text{O}$	+0.740
$\text{NpO}_2^{+} + 4\text{H}^+ + e^- = \text{Np}^{+4} + 2\text{H}_2\text{O}$	+0.75
$(\text{CNS})_2 + 2e^- = 2\text{CNS}^-$	+0.77
$\text{IrCl}_6^{3-} + 3e^- = \text{Ir} + 6\text{Cl}^-$	+0.77
$\text{Fe}^{+3} + e^- = \text{Fe}^{+2}$	+0.771
$\text{Hg}_2^{+2} + 2e^- = 2\text{Hg}$	+0.788
$\text{Ag}^+ + e^- = \text{Ag}$	+0.7991
$\text{PoO}_2 + 4\text{H}^+ + 2e^- = \text{Po}^{+2} + 2\text{H}_2\text{O}$	+0.80
$\text{Rh}^{+3} + 3e^- = \text{Rh}$	+0.80
$2\text{NO}_3^- + 4\text{H}^+ + 2e^- = \text{N}_2\text{O}_4(g) + 2\text{H}_2\text{O}$	+0.803
$\text{OsO}_4(c, \text{yellow}) + 8\text{H}^+ + 8e^- = \text{Os} + 4\text{H}_2\text{O}$	+0.85
$2\text{HNO}_2 + 4\text{H}^+ + 4e^- = \text{H}_2\text{N}_2\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	+0.86
$\text{Cu}^{+2} + \text{I}^- + e^- = \text{CuI}$	+0.86
$\text{Rh}_2\text{O}_3 + 6\text{H}^+ + 2e^- = 2\text{Rh} + 3\text{H}_2\text{O}$	+0.87
$\text{AuBr}_4^- + 3e^- = \text{Au} + 4\text{Br}^-$	+0.87(60°C)

الجدول (٦٨) تكمة.

القطب	$E^\circ (V)$
المحاليل الحامضية	
$2\text{Hg}^{+2} + 2e^- = \text{Hg}_2^{+2}$	+ 0.920
$\text{PuO}_2^{+2} + e^- = \text{PuO}_2^+$	+ 0.93
$\text{NO}_3^- + 3\text{H}^+ + 2e^- = \text{HNO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	+ 0.94
$\text{AuBr}_2^- + e^- = \text{Au} + 2\text{Br}^-$	+ 0.956
$\text{NO}_3^- + 4\text{H}^+ + 3e^- = \text{NO} + 2\text{H}_2\text{O}$	+ 0.96
$\text{Pu}^{+4} + e^- = \text{Pu}^{+3}$	+ 0.97
$\text{Pt}(\text{OH})_2 + 2\text{H}^+ + 2e^- = \text{Pt} + 2\text{H}_2\text{O}$	+ 0.98
$\text{Pd}^{+2} + 2e^- = \text{Pd}$	+ 0.987
$\text{IrBr}_6^{-3} + e^- = \text{IrBr}_6^{-4}$	+ 0.99
$\text{HNO}_2 + \text{H}^+ + e^- = \text{NO} + \text{H}_2\text{O}$	+ 1.00
$\text{AuCl}_4^- + 3e^- = \text{Au} + 4\text{Cl}^-$	+ 1.00
$\text{V}(\text{OH})_4^+ + 2\text{H}^+ + e^- = \text{VO}^{+2} + 3\text{H}_2\text{O}$	+ 1.00
$\text{IrCl}_6^{-2} + e^- = \text{IrCl}_6^{-3}$	+ 1.017
$\text{H}_6\text{TeO}_6(\text{c}) + 2\text{H}^+ + 2e^- = \text{TeO}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$	+ 1.02
$\text{N}_2\text{O}_4 + 4\text{H}^+ + 4e^- = 2\text{NO} + 2\text{H}_2\text{O}$	+ 1.03
$\text{PuO}_2^{+2} + 4\text{H}^+ + 2e^- = \text{Pu}^{+4} + 2\text{H}_2\text{O}$	+ 1.04
$\text{ICl}_2^- + e^- = 2\text{Cl}^- + \frac{1}{2}\text{I}_2$	+ 1.056
$\text{Br}_2(\text{l}) + 2e^- = 2\text{Br}^-$	+ 1.0652
$\text{N}_2\text{O}_4 + 2\text{H}^+ + 2e^- = 2\text{HNO}_2$	+ 1.07
$\text{Br}_2(\text{aq}) + 2e^- = 2\text{Br}^-$	+ 1.087
$\text{PtO}_2 + 2\text{H}^+ + 2e^- = \text{Pt}(\text{OH})_2$	ca. + 1.1
$\text{PuO}_2^+ + 4\text{H}^+ + e^- = \text{Pu}^{+4} + 2\text{H}_2\text{O}$	+ 1.15
$\text{SeO}_4^{-2} + 4\text{H}^+ + 2e^- = \text{H}_2\text{SeO}_3 + \text{H}_2\text{O}$	+ 1.15
$\text{NpO}_2^{+2} + e^- = \text{NpO}_2^+$	+ 1.15
$\text{CCl}_4 + 4\text{H}^+ + 4e^- = 4\text{Cl}^- + \text{C} + 4\text{H}^+$	+ 1.18
$\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4e^- = 2\text{H}_2\text{O}(\text{g})$	+ 1.185
$\text{IO}_3^- + 6\text{H}^+ + 5e^- = \frac{1}{2}\text{I}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$	+ 1.196
$\text{Pt}^{+2} + 2e^- = \text{Pt}$	ca. + 1.2
$\text{ClO}_3^- + 3\text{H}^+ + 2e^- = \text{HClO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	+ 1.21
$\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4e^- = 2\text{H}_2\text{O}(\text{l})$	+ 1.229
$\text{S}_2\text{Cl}_2 + 2e^- = 2\text{S} + 2\text{Cl}^-$	+ 1.23
$\text{MnO}_2 + 4\text{H}^+ + 2e^- = \text{Mn}^{+2} + 2\text{H}_2\text{O}$	+ 1.23
$\text{ClO}_4 + 2\text{H}^+ + 2e^- = \text{ClO}_3^- + \text{H}_2\text{O}$	+ 1.230
$\text{Tl}^{+3} + 2e^- = \text{Tl}^+$	+ 1.25
$\text{AmO}_2^+ + 4\text{H}^+ + e^- = \text{Am}^{+4} + 2\text{H}_2\text{O}$	+ 1.261
$\text{N}_2\text{H}_5^+ + 3\text{H}^+ + 2e^- = 2\text{NH}_4^+$	+ 1.275
$\text{ClO}_2 + \text{H}^+ + e^- = \text{HClO}_2$	+ 1.275
$\text{PdCl}_6^{-2} + 2e^- = \text{PdCl}_4^{-2} + 2\text{Cl}^-$	+ 1.288
$2\text{HNO}_2(\text{aq}) + 4\text{H}^+ + 4e^- = \text{N}_2\text{O}(\text{g}) + 3\text{H}_2\text{O}$	+ 1.29
$\text{Cr}_2\text{O}_7^{-2} + 14\text{H}^+ + 6e^- = 2\text{Cr}^{+3} + 7\text{H}_2\text{O}$	+ 1.33
$\text{NH}_3\text{OH}^+ + 2\text{H}^+ + 2e^- = \text{NH}_4^+ + \text{H}_2\text{O}$	+ 1.35

الجدول (٦٨) تكملة.

القطب	δ° (V)
المحاليل الحامضية	
$\text{Cl}_2 + 2e^- = 2\text{Cl}^-$	+1.3595
$\text{HAtO}_3 + 4\text{H}^+ + 4e^- = \text{HAtO} + 2\text{H}_2\text{O}$	+1.4
$2\text{NH}_3\text{OH}^+ + \text{H}^+ + 2e^- = \text{N}_2\text{H}_5^+ + 2\text{H}_2\text{O}$	+1.42
$\text{Au}(\text{OH})_3(\text{c}) + 3\text{H}^+ + 3e^- = \text{Au} + 3\text{H}_2\text{O}$	+1.45
$\text{HIO} + \text{H}^+ + e^- = \frac{1}{2}\text{I}_2 + \text{H}_2\text{O}$	+1.45
$\text{PbO}_2 + 4\text{H}^+ + 2e^- = \text{Pb}^{+2} + 2\text{H}_2\text{O}$	+1.455
$\text{HO}_2(\text{aq}) + \text{H}^+ + e^- = \text{H}_2\text{O}_2(\text{aq})$	+1.495
$\text{Au}^{+3} + 3e^- = \text{Au}$	+1.498
$\text{Mn}^{+3} + e^- = \text{Mn}^{+2}$	+1.51
$\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5e^- = \text{Mn}^{+2} + 4\text{H}_2\text{O}$	+1.51
$\text{BrO}_3^- + 6\text{H}^+ + 5e^- = \frac{1}{2}\text{Br}_2(\text{l}) + 3\text{H}_2\text{O}$	+1.52
$\text{PoO}_3 + 2\text{H}^+ + 2e^- = \text{PoO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	+1.52?
$\text{Bi}_2\text{O}_3 + 4\text{H}^+ + 2e^- = 2\text{BiO}^+ + 2\text{H}_2\text{O}$	+1.593
$\text{HBrO} + \text{H}^+ + e^- = \frac{1}{2}\text{Br}_2(\text{l}) + \text{H}_2\text{O}$	+1.595
$\text{Bk}^{+4} + e^- = \text{Bk}^{+3}$	ca. +1.6
$\text{Ce}^{+4} + e^- = \text{Ce}^{+3}$	+1.61
$\text{HClO} + \text{H}^+ + e^- = \frac{1}{2}\text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O}$	+1.63
$\text{AmO}_2^{+2} + e^- = \text{AmO}_2^+$	+1.639
$\text{H}_5\text{IO}_6 + \text{H}^+ + 2e^- = \text{IO}_3^- + 3\text{H}_2\text{O}$	+1.644
$\text{HClO}_2 + 2\text{H}^+ + 2e^- = \text{HClO} + \text{H}_2\text{O}$	+1.645
$\text{NiO}_2 + 4\text{H}^+ + 2e^- = \text{Ni} + 2\text{H}_2\text{O}$	+1.678
$\text{PbO}_2 + \text{SO}_4^{-2} + 4\text{H}^+ + 2e^- = \text{PbSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$	+1.682
$\text{Au}^+ + e^- = \text{Au}$	+1.691
$\text{AmO}_2^{+2} + 4\text{H}^+ + 3e^- = \text{Am}^{+3} + 2\text{H}_2\text{O}$	+1.694
$\text{MnO}_4^- + 4\text{H}^+ + 3e^- = \text{MnO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	+1.695
$\text{AmO}_2^+ + 4\text{H}^+ + 2e^- = \text{Am}^{+3} + 2\text{H}_2\text{O}$	+1.721
$\text{BrO}_4^- + 2\text{H}^+ + 2e^- = \text{BrO}_3^- + \text{H}_2\text{O}$	+1.763*
$\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2e^- = 2\text{H}_2\text{O}$	+1.776
$\text{XeO}_3 + 6\text{H}^+ + 6e^- = \text{Xe} + 3\text{H}_2\text{O}$	+1.8
$\text{Co}^{+3} + e^- = \text{Co}^{+2}$	+1.808
$\text{HN}_3 + 3\text{H}^+ + 2e^- = \text{NH}_4^+ + \text{N}_2$	+1.96
$\text{Ag}^{+2} + e^- = \text{Ag}^+$	+1.980
$\text{S}_2\text{O}_8^{-2} + 2e^- = 2\text{SO}_4^{-2}$	+2.01
$\text{O}_3 + 2\text{H}^+ + 2e^- = \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$	+2.07
$\text{F}_2\text{O} + 2\text{H}^+ + 4e^- = 2\text{F}^- + \text{H}_2\text{O}$	+2.15
$\text{Am}^{+4} + e^- = \text{Am}^{+3}$	+2.18
$\text{FeO}_4^{-2} + 8\text{H}^+ + 3e^- = \text{Fe}^{+3} + 4\text{H}_2\text{O}$	+2.20
$\text{H}_4\text{XeO}_6 + 2\text{H}^+ + 2e^- = \text{XeO}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$	+2.3*

* G. K. Johnson *et al.*, *Inorg. Chem.*, 9, 119 (1970).

J. H. Holloway, "Noble-Gas Chemistry," Methuen, London, 1968, p. 143.

القطب	δ° (V)
المحاليل الحامضية	
$O(g) + 2H^+ + 2e^- = H_2O$	+ 2.422
$H_2N_2O_2 + 2H^+ + 2e^- = N_2 + 2H_2O$	+ 2.65
$OH + H^+ + e^- = H_2O$	+ 2.85
$Pr^{+4} + e^- = Pr^{+3}$	+ 2.86
$F_2(g) + 2e^- = 2F^-$	+ 2.87
$H_4XeO_6 + 2H^+ + 2e^- = XeO_3 + 3H_2O$	+ 3.0
$F_2(g) + 2H^+ + 2e^- = 2HF(aq)$	+ 3.06
المحاليل القاعدية	
$Ca(OH)_2 + 2e^- = Ca + 2OH^-$	- 3.02
$Ba(OH)_2 + 8H_2O + 2e^- = Ba + 2OH^- + 8H_2O$	- 2.99
$H_2O + e^- = H(g) + OH^-$	- 2.9345
$La(OH)_3 + 3e^- = La + 3OH^-$	- 2.90
$Sr(OH)_2 + 2e^- = Sr + 2OH^-$	- 2.88
$Ce(OH)_3 + 3e^- = Ce + 3OH^-$	- 2.87
$Pr(OH)_3 + 3e^- = Pr + 3OH^-$	- 2.85
$Nd(OH)_3 + 3e^- = Nd + 3OH^-$	- 2.84
$Pm(OH)_3 + 3e^- = Pm + 3OH^-$	- 2.84
$Sm(OH)_3 + 3e^- = Sm + 3OH^-$	2.83
$Eu(OH)_3 + 3e^- = Eu + 3OH^-$	- 2.83
$Gd(OH)_3 + 3e^- = Gd + 3OH^-$	- 2.82
$Ba(OH)_2 + 2e^- = Ba + 2OH^-$	- 2.81
$Y(OH)_3 + 3e^- = Y + 3OH^-$	- 2.81
$Tb(OH)_3 + 3e^- = Tb + 3OH^-$	- 2.79
$Dy(OH)_3 + 3e^- = Dy + 3OH^-$	- 2.78
$Ho(OH)_3 + 3e^- = Ho + 3OH^-$	- 2.77
$Er(OH)_3 + 3e^- = Er + 3OH^-$	- 2.75
$Tm(OH)_3 + 3e^- = Tm + 3OH^-$	- 2.74
$Yb(OH)_3 + 3e^- = Yb + 3OH^-$	- 2.73
$Lu(OH)_3 + 3e^- = Lu + 3OH^-$	- 2.72
$Mg(OH)_2 + 2e^- = Mg + 2OH^-$	- 2.690
$Be_2O_3^{-2} + 3H_2O + 4e^- = 2Be + 6OH^-$	- 2.63
$BeO + H_2O + 2e^- = Be + 2OH^-$	- 2.613
$Sc(OH)_3 + 3e^- = Sc + 3OH^-$	- 2.61
$HfO(OH)_2 + H_2O + 4e^- = Hf + 4OH^-$	- 2.50
$Th(OH)_4 + 4e^- = Th + 4OH^-$	- 2.48
$Pu(OH)_3 + 3e^- = Pu + 3OH^-$	- 2.42
$UO_2 + 2H_2O + 4e^- = U + 4OH^-$	- 2.39
$H_2ZrO_3 + H_2O + 4e^- = Zr + 4OH^-$	- 2.36
$H_2AlO_3^- = H_2O + 3e^- = Al + 4OH^-$	- 2.33

القطب	δ^0 (V)
المحاليل القاعدية	
$\text{Al(OH)}_3 + 3e^- = \text{Al} + 3\text{OH}^-$	-2.30
$\text{U(OH)}_4 + e^- = \text{U(OH)}_3 + \text{OH}^-$	-2.20
$\text{U(OH)}_3 + 3e^- = \text{U} + 3\text{OH}^-$	-2.17
$\text{H}_2\text{PO}_2^- + e^- = \text{P} + 2\text{OH}^-$	-2.05
$\text{H}_2\text{BO}_3^- + \text{H}_2\text{O} + 3e^- = \text{B} + 4\text{OH}^-$	-1.79
$\text{SiO}_3^{2-} + 3\text{H}_2\text{O} + 4e^-$	-1.697
$\text{Na}_2\text{UO}_4 + 4\text{H}_2\text{O} + 2e^- = \text{U(OH)}_4 + 2\text{Na}^+ + 4\text{OH}^-$	-1.618
$\text{HPO}_3^{2-} + 2\text{H}_2\text{O} + 2e^- = \text{H}_2\text{PO}_2^- + 3\text{OH}^-$	-1.565
$\text{Mn(OH)}_2 + 2e^- = \text{Mn} + 2\text{OH}^-$	-1.55
$\text{MnCO}_3(\text{c}) + 2e^- = \text{Mn} + \text{CO}_3^{2-}$	-1.50
$\text{MnCO}_3(\text{ppt}) + 2e^- = \text{Mn} + \text{CO}_3^{2-}$	-1.48
$\text{Cr(OH)}_3(\text{c}) + 3e^- = \text{Cr} + 3\text{OH}^-$	-1.48
$\text{ZnS}(\text{wurtzite}) + 2e^- = \text{Zn} + \text{S}^{2-}$	-1.405
$\text{Cr(OH)}_3(\text{hydr}) + 3e^- = \text{Cr} + 3\text{OH}^-$	-1.34
$\text{CrO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 3e^- = \text{Cr} + 4\text{OH}^-$	-1.27
$\text{Zn(CN)}_4^{2-} + 2e^- = \text{Zn} + 4\text{CN}^-$	-1.26
$\text{Zn(OH)}_2 + 2e^- = \text{Zn} + 2\text{OH}^-$	-1.245
$\text{H}_2\text{GaO}_3^- + \text{H}_2\text{O} + 3e^- = \text{Ga} + 4\text{OH}^-$	-1.219
$\text{ZnO}_2^{2-} + 2\text{H}_2\text{O} + 2e^- = \text{Zn} + 4\text{OH}^-$	-1.215
$\text{CdS} + 2e^- = \text{Cd} + \text{S}^{2-}$	-1.175
$\text{HV}_6\text{O}_{17}^{3-} + 16\text{H}_2\text{O} + 30e^- = 6\text{V} + 33\text{OH}^-$	-1.154
$\text{Te} + 2e^- = \text{Te}^{2-}$	-1.143
$\text{PO}_4^{3-} + 2\text{H}_2\text{O} + 2e^- = \text{HPO}_3^{2-} + 3\text{OH}^-$	-1.12
$2\text{SO}_3^{2-} + 2\text{H}_2\text{O} + 2e^- = \text{S}_2\text{O}_4^{2-} + 4\text{OH}^-$	-1.12
$\text{ZnCO}_3 + 2e^- = \text{Zn} + \text{CO}_3^{2-}$	-1.06
$\text{WO}_4^{2-} + 4\text{H}_2\text{O} + 6e^- = \text{W} + 8\text{OH}^-$	-1.05
$\text{MoO}_4^{2-} + 4\text{H}_2\text{O} + 6e^- = \text{Mo} + 8\text{OH}^-$	-1.05
$\text{Zn(NH}_3)_4^{2+} + 2e^- = \text{Zn} + 4\text{NH}_3(\text{aq})$	-1.04
$\text{NiS}(\gamma) + 2e^- = \text{Ni} + \text{S}^{2-}$	-1.04
$\text{HGeO}_3^- + 2\text{H}_2\text{O} + 4e^- = \text{Ge} + 5\text{OH}^-$	-1.03
$\text{Cd(CN)}_4^{2-} + 2e^- = \text{Cd} + 4\text{CN}^-$	-1.028
$\text{In(OH)}_3 + 3e^- = \text{In} + 3\text{OH}^-$	-1.00
$\text{CNO}^- + \text{H}_2\text{O} + 2e^- = \text{CN}^- + 2\text{OH}^-$	-0.970
$\text{Pu(OH)}_4 + e^- = \text{Pu(OH)}_3 + \text{OH}^-$	-0.963
$\text{FeS}(\alpha) + 2e^- = \text{Fe} + \text{S}^{2-}$	-0.95
$\text{PbS} + 2e^- = \text{Pb} + \text{S}^{2-}$	-0.93
$\text{Sn(OH)}_6^- + 2e^- = \text{HSnO}_2^- + \text{H}_2\text{O} + 3\text{OH}^-$	-0.93
$\text{SO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O} + 2e^- = \text{SO}_3^{2-} + 2\text{OH}^-$	-0.93
$\text{Se} + 2e^- = \text{Se}^{2-}$	-0.92
$\text{HSnO}_2^- + \text{H}_2\text{O} + 2e^- = \text{Sn} + 3\text{OH}^-$	-0.909
$\text{Tl}_2\text{S} + 2e^- = 2\text{Tl} + \text{S}^{2-}$	-0.90

الجدول (٦٨) تكملة.

القطب	$\mathcal{E}^{\circ}$ (V)
المحاليل القاعدية	
$\text{Cu}_2\text{S} + 2e^- = 2\text{Cu} + \text{S}^{-2}$	-0.89
$\text{P(white)} + 3\text{H}_2\text{O} + 3e^- = \text{PH}_3 + 3\text{OH}^-$	-0.89
$\text{Fe(OH)}_2 + 2e^- = \text{Fe} + 2\text{OH}^-$	-0.877
$\text{SnS} + 2e^- = \text{Sn} + \text{S}^{-2}$	-0.87
$\text{NiS}(\alpha) + 2e^- = \text{Ni} + \text{S}^{-2}$	-0.830
$2\text{H}_2\text{O} + 2e^- = \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$	-0.82806
$\text{Cd(OH)}_2 + 2e^- = \text{Cd} + 2\text{OH}^-$	-0.809
$\text{FeCO}_3 + 2e^- = \text{Fe} + \text{CO}_3^{-2}$	-0.756
$\text{CdCO}_3 + 2e^- = \text{Cd} + \text{CO}_3^{-2}$	-0.74
$\text{Co(OH)}_2 + 2e^- = \text{Co} + 2\text{OH}^-$	-0.73
$\text{Ni(OH)}_2 + 2e^- = \text{Ni} + 2\text{OH}^-$	-0.72
$\text{Fe}_2\text{S}_3 + 2e^- = 2\text{FeS}(\alpha) + \text{S}^{-2}$	-0.715
$\text{HgS(black)} + 2e^- = \text{Hg} + \text{S}^{-2}$	-0.69
$\text{AsO}_4^{-3} + 2\text{H}_2\text{O} + 2e^- = \text{AsO}_2^- + 4\text{OH}^-$	-0.68
$\text{AsO}_3^- + 2\text{H}_2\text{O} + 3e^- = \text{As} + 4\text{OH}^-$	-0.675
$\text{Ag}_2\text{S}(\alpha) + 2e^- = 2\text{Ag} + \text{S}^{-2}$	-0.66
$\text{SbO}_2^- + 2\text{H}_2\text{O} + 3e^- = \text{Sb} + 4\text{OH}^-$	-0.66
$\text{CoCO}_3 + 2e^- = \text{Co} + \text{CO}_3^{-2}$	-0.64
$\text{Cd(NH}_3)_4^{+2} + 2e^- = \text{Cd} + 4\text{NH}_3(\text{aq})$	-0.613
$\text{ReO}_4^- + 2\text{H}_2\text{O} + 3e^- = \text{ReO}_2 + 4\text{OH}^-$	-0.594
$\text{ReO}_4^- + 4\text{H}_2\text{O} + 7e^- = \text{Re} + 8\text{OH}^-$	-0.584
$\text{PbO(r)} + \text{H}_2\text{O} + 2e^- = \text{Pb} + 2\text{OH}^-$	-0.580
$\text{ReO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4e^- = \text{Re} + 4\text{OH}^-$	-0.577
$2\text{SO}_3^{-2} + 3\text{H}_2\text{O} + 4e^- = \text{S}_2\text{O}_3^{-2} + 6\text{OH}^-$	-0.571
$\text{TeO}_3^{-2} + 3\text{H}_2\text{O} + 4e^- = \text{Te} + 6\text{OH}^-$	-0.57
$\text{Fe(OH)}_3 + e^- = \text{Fe(OH)}_2 + \text{OH}^-$	-0.56
$\text{O}_2 + e^- = \text{O}_2^-$	-0.563
$\text{HPbO}_2^- + \text{H}_2\text{O} + 2e^- = \text{Pb} + 3\text{OH}^-$	-0.540
$\text{PbCO}_3 + 2e^- = \text{Pb} + \text{CO}_3^{-2}$	-0.509
$\text{PoO}_3^{-2} + 3\text{H}_2\text{O} + 4e^- = \text{Po} + 6\text{OH}^-$	-0.49
$\text{Ni(NH}_3)_6^{+2} + 2e^- = \text{Ni} + 6\text{NH}_3(\text{aq})$	-0.476
$\text{Bi}_2\text{O}_3 + 3\text{H}_2\text{O} + 6e^- = 2\text{Bi} + 6\text{OH}^-$	-0.46
$\text{NiCO}_3 + 2e^- = \text{Ni} + \text{CO}_3^{-2}$	-0.45
$\text{S} + 2e^- = \text{S}^{-2}$	-0.447
$\text{Cu(CN)}_2^- + e^- = \text{Cu} + 2\text{CN}^-$	-0.429
$\text{Hg(CN)}_4^{-2} + 2e^- = \text{Hg} + 4\text{CN}^-$	-0.37
$\text{SeO}_3^{-2} + 3\text{H}_2\text{O} + 4e^- = \text{Se} + 6\text{OH}^-$	-0.366
$\text{Cu}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} + 2e^- = 2\text{Cu} + 2\text{OH}^-$	-0.358
$\text{Ti(OH)}_3 + e^- = \text{Ti} + \text{OH}^-$	-0.343
$\text{Ag(CN)}_2^- + e^- = \text{Ag} + 2\text{CN}^-$	-0.31
$\text{Cu(CNS)} + e^- = \text{Cu} + \text{CNS}^-$	-0.27

الجدول (٦٨) تكملة.

القطب	$E^\circ (V)$
المحاليل القاعدية	
$HO_2^- + H_2O + e^- = OH(g) + 2OH^-$	-0.262
$HO_2^- + H_2O + e^- = OH(aq) + 2OH^-$	-0.245
$CrO_4^{2-} + 4H_2O + 3e^- = Cr(OH)_3(hydr) + 5OH^-$	-0.13
$Cu(NH_3)_2^+ + e^- = Cu + 2NH_3$	-0.12
$2Cu(OH)_2 + 2e^- = Cu_2O + 2OH^- + H_2O$	-0.080
$O_2 + H_2O + 2e^- = HO_2^- + OH^-$	-0.076
$Tl(OH)_3 + 2e^- = TlOH + 2OH^-$	-0.05
$MnO_2 + 2H_2O + 2e^- = Mn(OH)_2 + 2OH^-$	-0.05
$AgCN + e^- = Ag + CN^-$	-0.017
$2AtO^- + 2H_2O + 2e^- = At_2 + 4OH^-$	0.0
$NO_3^- + H_2O + 2e^- = NO_2^- + 2OH^-$	+0.01
$HOsO_3^- + 4H_2O + 8e^- = Os + 9OH^-$	+0.015
$Rh_2O_3 + 3H_2O + 6e^- = 2Rh + 6OH^-$	+0.04
$SeO_4^{2-} + H_2O + 2e^- = SeO_3^{2-} + 2OH^-$	+0.05
$Pd(OH)_2 + 2e^- = Pd + 2OH^-$	+0.07
$S_4O_6^{2-} + 2e^- = 2S_2O_3^{2-}$	+0.08
$HgO(r) + H_2O + 2e^- = Hg + 2OH^-$	+0.098
$Ir_2O_3 + 3H_2O + 6e^- = 2Ir + 6OH^-$	+0.098
$Co(NH_3)_6^{3+} + e^- = Co(NH_3)_6^{2+}$	+0.108
$Pt(OH)_6^{2-} + 2e^- = Pt(OH)_2 + 4OH^-$	-0.1 to -0.4
$N_2H_4 + 4H_2O + 2e^- = 2NH_4OH + 2OH^-$	+0.11
$Mn(OH)_3 + e^- = Mn(OH)_2 + OH^-$	+0.15
$Pt(OH)_2 + 2e^- = Pt + 2OH^-$	+0.15
$Co(OH)_3 + e^- = Co(OH)_2 + OH^-$	+0.17
$PuO_2(OH)_2 + e^- = PuO_2OH + OH^-$	+0.234
$PbO_2 + H_2O + 2e^- = PbO(r) + 2OH^-$	+0.247
$IO_3^- + 3H_2O + 6e^- = I^- + 6OH^-$	+0.26
$Ag(SO_3)_2^{3-} + e^- = Ag + 2SO_3^{2-}$	+0.295
$ClO_3^- + H_2O + 2e^- = ClO_2^- + 2OH^-$	+0.33
$Ag_2O + H_2O + 2e^- = 2Ag + 2OH^-$	+0.345
$ClO_4^- + H_2O + 2e^- = ClO_3^- + 2OH^-$	+0.36
$Ag(NH_3)_2^+ + e^- = Ag + 2NH_3$	+0.373
$TeO_4^{2-} + H_2O + 2e^- = TeO_3^{2-} + 2OH^-$	ca. +0.4
$O_2 + 2H_2O + 4e^- = 4OH^-$	+0.401
$O_2^- + H_2O + e^- = OH^- + HO_2^-$	+0.413
$Ag_2CO_3 + 2e^- = 2Ag + CO_3^{2-}$	+0.47
$IO^- + H_2O + 2e^- = I^- + 2OH^-$	+0.485
$NiO_2 + 2H_2O + 2e^- = Ni(OH)_2 + 2OH^-$	+0.490
$AtO_3^- + 2H_2O + 4e^- = AtO^- + 4OH^-$	+0.5
$MnO_4^- + 2H_2O + 3e^- = MnO_2(pyrolusite) + 4OH^-$	+0.588
$MnO_4^{2-} + 2H_2O + 2e^- = MnO_2 + 4OH^-$	+0.60

القطب	$\delta^\circ (V)$
المحاليل القاعدية	
$RuO_4^- + e^- = RuO_4^{-2}$	+0.6
$2AgO + H_2O + 2e^- = Ag_2O + 2OH^-$	+0.607
$BrO_3^- + 3H_2O + 6e^- = Br^- + 6OH^-$	+0.61
$ClO_2^- + H_2O + 2e^- = ClO^- + 2OH^-$	+0.66
$H_3IO_6^{-2} + 2e^- = IO_3^- + 3OH^-$	+0.7
$FeO_4^{-2} + 4H_2O + 3e^- = Fe(OH)_3 + 5OH^-$	+0.72
$2NH_2OH + 2e^- = N_2H_4 + OH^-$	+0.73
$Ag_2O_3 + H_2O + 2e^- = 2AgO + 2OH^-$	+0.739
$BrO^- + H_2O + 2e^- = Br^- + 2OH^-$	+0.761
$HO_2^- + H_2O + 2e^- = 3OH^-$	+0.878
$ClO^- + H_2O + 2e^- = Cl^- + 2OH^-$	+0.89
$HXeO_4^- + 3H_2O + 6e^- = Xe + 7OH^-$	+0.9
$HXeO_6^{-3} + 2H_2O + 2e^- = HXeO_4^- + 4OH^-$	+0.9
$Cu^{+2} + 2CN^- + e^- = Cu(CN)_2^-$	+1.103
$ClO_2(g) + e^- = ClO_2^-$	+1.16
$O_3(g) + H_2 + 2e^- = O_2 + 2OH^-$	+1.24
$OH(g) + e^- = OH^-$	+2.02

Source: Unless otherwise noted, all values are from A. J. de Bethune and N. A. S. Loud, "Standard Aqueous Potentials and Temperature Coefficients at 25°," C. A. Hampel, Skokie, Ill., 1964. Used with permission.

كشاف ايجدي للعناصر مع القيم المعيارية للقوة الدافعة الكهربائية الاختزالية
في المحاليل المائية لهذه العناصر

سُجلت تحت كل عنصر قيم القوى الدافعة الكهربائية لتفاعلات الاكسدة والاختزال. وقد رُتبت هذه القيم ترتيباً تنازلياً (ابتداءً بالاعلى نشاطاً الى الاعلى ثباتاً).
القيم المشار اليها بـ B تكون موجودة في المحاليل القاعدية في الجدول (٦-٨).

-2.483	-0.46B	Acinium	الاكتينيوم
+1.61	+0.160		-2.6
Cesium السيزيوم	+0.320	Aluminum	الالمنيوم
-2.923	+1.593		-2.33B
Chlorine الكلور	Boron البورون		-2.30B
+0.33B	-1079B		-2.069
+0.36B	-0.8698		-1.662
+0.66B	-0.869	Americium	الاميريكيوم
+0.89B			-2.320
+1.16B	Bromine البروم		+1.261
+1.21	+0.61B		+1.639
+1.230	+0.761B		+1.694
+1.275	+1.0652		+1.721
+1.3595	+1.087		+2.18
+1.63	+1.52	Antimony	الانتيموني
+1.645	+1.595		-0.66B
Chromium الكروم	Cadmium الكادميوم		-0.510
-1.48B	+1.763		+0.152
-1.34B	-1.175B		+0.479
-1.27B	-1.028B		+0.581
-0.744	-0.809B	Arsenic	الارسين
-0.408	-0.74B		-0.68B
-0.13B	-0.613B		-0.675B
+1.33	-0.4029		-0.607
Cobalt الكوبالت	Calcium الكالسيوم		+0.2476
-0.73B	-0.3516		+0.560
-0.64B	3.02B	Astatine	الاستاتين
-0.277	-2.866		0.0B
+0.108B	Carbon الكربون		+0.2
+0.17B	-0.970B		+0.5B
+1.808	-0.330		+0.7
Copper النحاس	-0.199		+1.4
-0.89B	+0.056	Barium	الباريوم
-0.429B	+0.1316		-2.99B
-0.358B	+0.23		-2.906
-0.27B	+0.373		-2.81B
-0.1852	+0.52	Berklium	البركليوم
-0.12B	+0.588		+1.6
-0.080B	+0.6994	Beryllium	البريليوم
+0.033	+0.731		-2.63B
+0.137	+0.77		-2.613B
+0.153	+1.18		-1.847
+0.337	Cerium السيريوم	Bismuth	البيزموث
+0.521	-2.87B		

			+0.485B	+0.538
			+0.5355	+0.640
			+0.536	+0.86
			+0.7B	+1.103B
			+1.056	الديسبروسيوم Dysprosium
			+1.195	-2.78B
			+1.45	-2.353
			+1.644	الايبريوم Erblum
			الاييريديوم Iridium	-2.75B
			+0.098B	-2.296
			+0.77	الاوربيوم Europium
			+0.99	-2.83B
			+1.017	-2.407
Mercury	الزئبق		الحديد Iron	-0.429
			-0.95B	الفلور Fluorine
			-0.877B	+2.15
			-0.756B	+2.87
			-0.715B	+3.06
			-0.56B	الجادولينيوم Gadolinium
			-0.4402	-2.82B
			+0.36	-2.397
			+0.72B	الجالسيوم Gallium
			+0.771	-1.219B
			+2.20	-0.529
Molybdenum	الموليبدنوم	Lanthanum	اللانثانوم	الجيرومانيوم Germanium
			-2.90B	-1.03B
			-2.522	-0.15
Neodymium	النيوديم	Lead	الرصاص	الذهب Gold
			-0.93B	+0.655
			-0.580B	+0.87
			-0.540B	+0.956
Neptunium	النيبتيوم		-0.509B	+1.00
			-0.365	+1.45
			-0.3588	+1.498
			-0.3505	+1.691
			-0.284	الهافنيوم Hafnium
Nickel	النيكل		-0.268	-2.50B
			-0.126	-1.70
			+0.247B	الهولميوم Holmium
			+1.455	-2.77B
			+1.682	-2.319
			الليثيوم Lithium	الهيدروجين Hydrogen
			-3.045	-2.9345B
			اللوتيتيوم Lutetium	-2.25
			-2.72B	-2.1065
Niobium	النيوبيوم		-2.255	-0.82806B
			المغنيسيوم Magnesium	-0.0034
			-2.690B	0.0000
Nitrogen	النيتروجين		-2.363	+0.0004
			-1.55B	الانديوم Indium
			-1.50B	-1.00B
			-1.48B	-0.343
				اليود Iodine
				+0.26B

Rhodium	الروديوم	-1.12B	+0.01B
	-0.04B	-0.89B	+0.11B
	-0.431	-0.508	+0.373
	-0.80	-0.499	+0.387
	-0.87	-0.276	+0.695
Rubidium	الروبيديوم	-0.063	+0.712
	2.925	البلاتين	+0.73B
Ruthenium	الروثينيوم	-0.327	+0.77
	-0.6B	-0.297	+0.803
	-0.601	+0.1B	+0.86
Samarium	السامريوم	+0.15B	+0.94
	-2.83B	-0.581	+0.96
	-2.414	-0.68	+1.00
	1.15	-0.73	+1.03
Scandium	السكرانديوم	-0.98	+1.07
	-2.61B	+1.1	+1.275
	-2.077	+1.2	+1.29
Selenium	السيلينيوم	Plutonium	+1.35
	-0.92B	البلوتونيوم	+1.42
	-0.399	-2.42B	+1.96
	-0.366B	-2.031	+2.65
	+0.05B	-0.963B	Osmium
	+0.740	+0.234B	الأوزميوم
	+1.15	+0.93	+0.015B
Silicon	السيليكون	+0.97	+0.85
	-1.697B	+1.04	Oxygen
	-1.24	+1.15	الأكسجين
	-0.857	Polonium	-0.563B
	+0.102	البولونيوم	-0.262B
		-1.00	-0.245B
Silver	الفضة	-0.49B	-0.13
	-0.66B	-0.65	-0.076B
	-0.31B	-0.80	+0.401B
	-0.1518	-1.52	+0.413B
	-0.017B	Potassium	+0.6824
	+0.017	البوتاسيوم	+0.71
	+0.0713	Praseodymium	+0.878B
	+0.2222	البراسيديوم	+1.185
	+0.295B	-2.925	+1.229
	+0.345B	-2.85B	+1.24B
	+0.354	-2.462	+1.495
	+0.373B	-2.86	+1.776
	+0.464	Promethium	+2.02B
	+0.47B	البروميثيوم	+2.07
	+0.486	-2.48B	+2.422
	+0.546	-2.423	+2.85
	+0.564	Protactinium	Palladium
	+0.607B	البروتاكينيوم	البلاديوم
	+0.643	1.0	+0.07B
	+0.654	Radium	+0.60
	+0.739B	الراديوم	+0.62
	+0.7991	2.916	+0.987
	+1.980	Rhenium	+1.288
		الرينيوم	Phosphorus
		-0.594B	الفوسفور
		-0.584B	2.05B
		-0.577B	1.565B
		-0.2513	
		-0.362	
		-0.510	

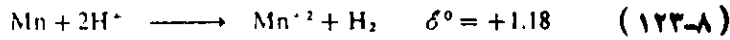
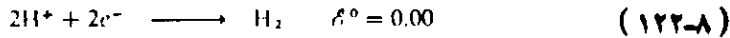
		Thullium	التوليم	Sodium	الصوديوم
	-1.06B		-2.74B		-2.714
	-1.04B		-2.278	Strontium	الاسترونشيوم
	0.7628				-2.888
Zirconium	الزركونيوم	Tin	القصدير		-2.88B
	-2.36B		-0.93B	Sulfur	الكبريت
	-1.529		-0.909B		-1.12B
			-0.87B		-0.93B
			-0.25		-0.571B
			-0.136		-0.447B
			+0.15		-0.22
		Titanium	التيتانيوم		-0.082
			-1.628		+0.08B
			-1.191		+0.142
			-0.882		+0.172
			-0.369		+0.23
			+0.099		+0.3572
		Tungsten	التجستون		+0.400
			-1.05B		+0.450
			-0.090		+0.51
		Uranium	اليورانيوم		+0.57
			-2.39B		+0.77
			-2.20B		+1.23
			-2.17B		+2.01
			-1.789	Tantalum	التانتالوم
			-1.618B		-0.812
			-0.607	Technetium	التكنيتيوم
			+0.05		+0.4
			+0.330		+0.6
			+0.62		+0.7
		Vanadium	الفناديوم	Tellurium	التيلوريوم
			-1.186		-1.143B
			-1.154B		-0.739
			-0.256		-0.718
			-0.254		-0.57B
			+0.359		+0.4B
			+1.00		+0.529
		Xenon	الزنون		+0.559
			+0.9B		+1.02
			+0.9B	Terbium	التربيوم
			+1.8		-2.79B
			+2.3		-2.391
			+3.0	Thallium	الثاليوم
		Ytterbium	اليريبيوم		-0.90B
			-2.73B		-0.752
			-2.267		-0.658
			1.21		-0.5568
		Yttrium	اليريبيوم		-0.343B
			-2.81B		-0.3363
			-2.372		-0.05B
		Zinc	الزنك		+1.25
			-1.405B	Thorium	الثوريوم
			-1.26B		-2.48B
			-1.245B		-1.899
			-1.215B		

ثبات حالات التأكسد

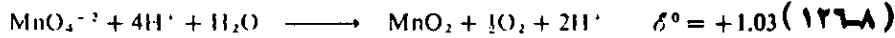
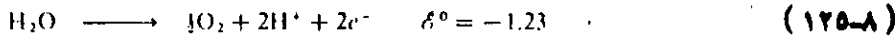
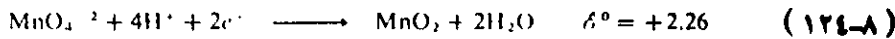
Stability of Oxidation States

هناك ثلاثة مصادر لعدم الثبات الديناميكي الحراري لحالة تأكسد معينة لعنصر ما في محلول مائي: (١) يمكن للعنصر اختزال هيدروجين الماء أو أيون الهيدرونيوم، (٢) يمكن للعنصر أكسدة أو أكسجين الماء أو أيونات الهيدروكسيد؛ (٣) يمكن للعنصر ان يعاني تأكسداً أو اختزالاً ذاتياً الى أيونات ذات حالة تأكسد أعلى وأقل.

وتبين المعادلات (١٠٣-٨) - (١٠٥-٨) القوى الدافعة الكهربائية لاختزال الهيدروجين. وهذه القيم هي أصغر قيم للقوة الدافعة الكهربائية الضرورية لأيون ما ليقوم باختزال الهيدروجين: محلول حامض ١ جـ $\delta^0 < 0.00$ ؛ محلول متعادل، $\delta^0 < 0.414$ ؛ محلول قاعدي ١ جـ، $\delta^0 < 0.828$. وبناءً على هذه البيانات، نجد في حالة المنغنيز أن حالة التأكسد الوحيدة غير الثابتة هي Mn^0 :



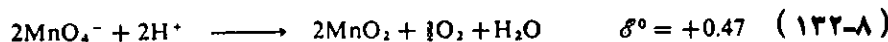
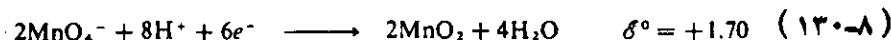
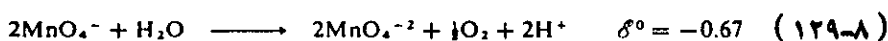
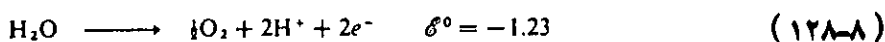
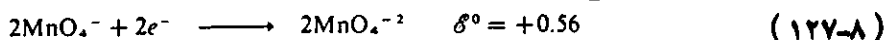
وتبين المعادلة (٨ - ١٠٦) الى (٨ - ١٠٨) القوى الدافعة الكهربائية لأكسدة الاوكسجين. وهذه هي القيم الصغرى للقوى الدافعة الكهربائية للاختزال الضرورية لأيون ما ليقوم بأكسدة الاوكسجين: محلول حامض ١ جـ، $\delta^0 < 1.229$ ؛ محلول متعادل، $\delta^0 < 0.815$ ؛ محلول قاعدي ١ جـ، $\delta^0 < 0.401$. وهناك عدد من حالات التأكسد للمنغنيز، تختزل بالماء، ولكن الأيون MnO_4^{2-} يعتبر نموذجياً في هذا.



ويمكن التعرف على الأيونات المختزلة أو المؤكسدة للماء بسرعة من مخططات القوى الدافعة الكهربائية، كذلك المعطاة أعلاه للمنغنيز. فمثلاً، في المحلول الحامضي، تسبب كل القوى الدافعة الكهربائية السالبة اختزال أيون H^+ لكل الاصناف الواقعة على يمين قيمة القوة الدافعة الكهربائية المعنية. وجميع القيم الأكبر من + ١.٢٢٩ تؤدي الى أكسدة الماء.

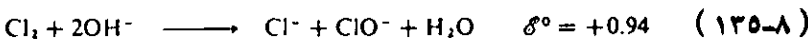
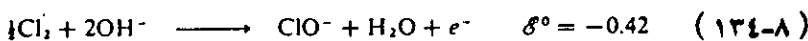
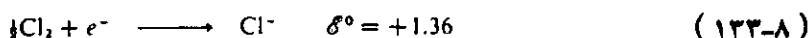
بالأيونات الواقعة الى يسار تلك القيمة. ولدى التدقيق في مخطط المنغيز في المحلول الحمضي يتبين ان الأيونات التالية غير ثابتة: Mn^0 (تتأكسد الى Mn^{+2})، Mn^{+3} (يختزل الى Mn^{+2})، MnO_4^{-2} (تختزل الى MnO_2). ويجب علينا أيضاً الانتباه الى القوى الدافعة الكهربائية لعمليات التأكسد والاختزال غير المدونة، لمعرفة ان كانت هناك تفاعلات محتملة تؤدي الى عدم الثبات. وهكذا، ومع ان الماء لا يختزل MnO_4^{-2} الى MnO_4^{-2} ، فان القوة الدافعة الكهربائية للخطوة المحذوفة: MnO_4^{-2} الى MnO_2 (+)

(١,٧٠) كبيرة الى حد يسمح بسر التفاعل:



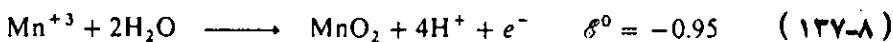
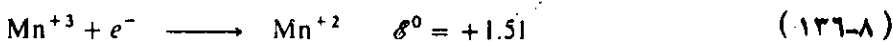
وفي هذا المثال، يمكن اعتبار أيون MnO_4^{-2} أيوناً ذا طاقة حرة عالية، ويعمل كحاجز دون اختزال MnO_4^{-2} . وبما ان الاختزال الذي يشمل ثلاثة إلكترونات يؤدي الى نقص اجمالي في الطاقة الحرة، لذلك يتم تخطي MnO_4^{-2} .

ويحدث الاختزال والتأكسد الذاتي (disproportionation) عندما تمتلك الأيونات صفات العوامل المختزلة الجيدة وصفات العوامل المؤكسدة الجيدة. فمثلاً، في المحلول القاعدي، يتحول Cl_2 الى أيونات Cl^- و ClO^- :



ويمكن تمييز الأيونات التي لديها قابلية للتأكسد والاختزال الذاتي بسهولة باستخدام مخطط للقوة الدافعة الكهربائية، كتلك المبينة للمنغيز. فالتصرف «الطبيعي» لعنصر ما (أي عندما لا تتعقد الحالة بالاختزال والتأكسد الذاتي) هو تناقص قيم القوة الدافعة الكهربائية بالتتابع من اليسار الى اليمين، حيث تكون العوامل المختزلة الجيدة على

اليمن والعوامل المؤكسدة الجيدة على اليسار، اما الكيانات الثابتة فتقع بالقرب من المنتصف. وعندما ينكسر هذا التغير التدريجي (من الاكثر موجبة الى الاقل سالبة) يحدث التأكسد والاختزال الذاتي. فمثلاً في حالة المنغنيز، يحصل مثل هذا الانكسار في المحلول الحامضي عند الأيونين: Mn^{+3} و MnO_4^{+2} . وبالفعل فإن، هذين الأيونين غير ثابتين ايضاً لأنها يختزلان من قبل الماء، ولكن حتى لو كانا ثابتين ولا يختزلان بالماء، فهما غير ثابتين بسبب التأكسد والاختزال الذاتي:



وتشمل الاستخدامات الأخرى للقوى الدافعة الكهربائية التنبؤ بتفاعلات الأكسدة والاختزال الممكنة من ناحية ديناميكية حرارية (مثلاً، هل يستطيع Sn^{IV} أكسدة Fe^{III} الى Fe^{II}) وثبات حالات التأكسد خلال تكون المعقدات. ويعتبر الاستخدام الاول تطبيقاً مباشراً للديناميكا الحرارية، وسوف لا نناقشه هنا. وأما الاستخدام الثاني، فهو هام جداً، وسوف نناقشه مرة أخرى في الفصل (٩).

Electrochemistry in Nonaqueous Solutions

الكيمياء الكهربائية في المحاليل غير المائية

مع أن مناقشة الكيمياء الكهربائية السابقة كانت بأكملها للمحاليل المائية، إلا أنه يمكن تطبيق المبادئ نفسها على المذيبات غير المائية. ونتيجة للفروق في طاقات التمدب، يمكن لقيم القوة الدافعة الكهربائية، أن تختلف بشكل كبير عن تلك المألوفة في المحلول المائي. وعلاوة على ذلك، فالقوة الدافعة الكهربائية للاختزال والتأكسد المميزة للمذيب (انظر ص ٤٧٥ للقيم في المحاليل المائية) تتغير مع سلوكه الكيميائي. ونتيجة لهذين التأثيرين، في الغالب، فإن بعض التفاعلات التي يستحيل حدوثها في الماء يمكن ان تجري في مذيب غير مائي. فمثلاً، الصوديوم والبيريليوم عنصران نشطان، الى حد أنه لا يمكن الطلاء بهما كهربائياً في المحاليل المائية، ولكن يمكن الطلاء

بالبريليوم في الأمونيا السائلة. وبالصوديوم في محاليل البريدن^(٢٥). ولسؤ الحظ، فإن البيانات الديناميكية الحرارية الضرورية لبناء الجداول الكاملة لقيم القوة الدافعة الكهربائية غير مكتملة لمعظم المذيبات غير المائية. وقد قام جولي (Jolly)^(٢٦) بأعداد جدول للأمونيا السائلة (الجدول ٧-٨). ويستخدم قطب الهيدروجين مرجعاً لبناء سلم للقيم، تماماً كما في حالة الماء.

الجدول (٧-٨) القوى الدافعة الكهربائية الاختزالية في الأمونيا السائلة عند درجة حرارة ٢٥°م.

نصف التفاعل	المحاليل الحامضية	°E
$\text{NH}_4^+ + e^-$	$\frac{1}{2}\text{H}_2 + \text{NH}_3$	0.00
$\text{Li}^+ + e^-$	Li	+2.34
$\text{Na}^+ + e^-$	Na	+1.89
$\text{K}^+ + e^-$	K	+2.04
$\text{Rb}^+ + e^-$	Rb	+2.06
$\text{Cs}^+ + e^-$	Cs	+2.08
$\text{Mg}^{+2} + 2e^-$	Mg	+1.74
$\text{Ca}^{+2} + 2e^-$	Ca	+2.17
$\text{Sr}^{+2} + 2e^-$	Sr	+2.3
$\text{Ba}^{+2} + 2e^-$	Ba	+2.2
$\text{Mn}^{+2} + 2e^-$	Mn	+0.56
$\text{Fe}^{+2} + 2e^-$	Fe	~0.0
$\text{Co}^{+2} + 2e^-$	Co	~0.0
$\text{Co}^{+3} + e^-$	Co^{+2}	~-0.6
$\text{Ni}^{+2} + 2e^-$	Ni	~+0.1
$\text{Cu}^+ + e^-$	Cu	-0.36
$\text{Cu}^{+2} + e^-$	Cu^+	-0.44
$\text{Ag}^+ + e^-$	Ag	-0.76
$\text{Zn}^{+2} + 2e^-$	Zn	+0.54
$\text{Cd}^{+2} + 2e^-$	Cd	~+0.2
$\text{Hg}_2^{+2} + 2e^-$	2Hg	~-1.5
$2\text{Hg}^{+2} + 2e^-$	Hg_2^{+2}	~+0.2
$\text{Hg}^{+2} + 2e^-$	Hg	-0.67
$\text{Hg}_2\text{I}_2 + 2e^-$	$2\text{Hg} + 2\text{I}^-$	-0.68
$2\text{Hg}^{+2} + 2\text{I}^- + 2e^-$	Hg_2I_2	-0.66
$\text{TI}^+ + e^-$	TI	-0.25
$\text{Pb}^{+2} + 2e^-$	Pb	-0.28
$\text{N}_2\text{H}_4 + 2\text{H}^+ + 2e^-$	2NH_3	~-0.9
$2\text{N}_3^- + 12\text{H}^+ + 10e^-$	$3\text{N}_2\text{H}_4$	~-0.1
$3\text{N}_2 + 2e^-$	2N_3^-	~+2.7
$\text{N}_2 + 6\text{H}^+ + 6e^-$	2NH_3	-0.04
$\text{N}_3^- + 9\text{H}^+ + 8e^-$	3NH_3	~-0.4

R. W. Parry and E. H. Lyons, Jr., in "The Chemistry of Coordination Compounds," J. C. (٢٥)

Bailar, Jr., Ed., Van Nostrand-Reinhold, New York, 1956, pp. 669-671.

W. L. Jolly, *J. Chem. Educ.*, 33, 512 (1956). (٢٦)

الجدول (٧-٨) (تكملة).

نصف التفاعل	المحاليل الحامضية	E°
$\text{NH}_4^+ + e^-$	$\longrightarrow \frac{1}{2}\text{H}_2 + \text{NH}_3$	0.00
$\text{N}_2 + 4\text{H}^+ + 4e^-$	$\longrightarrow \text{N}_2\text{H}_4$	~ -0.4
$\text{N}_2\text{O} + \text{H}^+ + 2e^-$	$\longrightarrow \text{N}_2 + \text{OH}^-$	1.82
$3\text{N}_2\text{O} + 6\text{H}^+ + 8e^-$	$\longrightarrow 2\text{N}_3^- + 3\text{H}_2\text{O}$	~ -0.7
$2\text{NO} + \text{H}^+ + 2e^-$	$\longrightarrow \text{N}_2\text{O} + \text{OH}^-$	1.64
$\text{NO}_2^- + \text{H}^+ + e^-$	$\longrightarrow \text{NO} + \text{OH}^-$	~ -0.6
$\text{NO}_2^- + 5\text{H}^+ + 6e^-$	$\longrightarrow \text{NH}_3 + 2\text{OH}^-$	~ -0.7
$2\text{NO}_2^{-2} + 2\text{H}^+ + 2e^-$	$\longrightarrow \text{N}_2\text{O}_2^{-2} + 2\text{OH}^-$	~ -1.1
$2\text{NO}_2^{-2} + 4\text{H}^+ + 4e^-$	$\longrightarrow \text{N}_2 + 4\text{OH}^-$	~ -1.8
$\text{NO}_2^- + e^-$	$\longrightarrow \text{NO}_2^{-2}$	~ -0.5
$\text{N}_2\text{O}_4 + 2e^-$	$\longrightarrow 2\text{NO}_2^-$	~ -1.6
$2\text{NO}_3^- + 2\text{H}^+ + 2e^-$	$\longrightarrow \text{N}_2\text{O}_4 + 2\text{OH}^-$	-0.2
$\text{NO}_3^- + \text{H}^+ + 2e^-$	$\longrightarrow \text{NO}_2^- + \text{OH}^-$	~ -0.9
$\text{NO}_3^- + \text{H}^+ + 3e^-$	$\longrightarrow \text{NO}_2^{-2} + \text{OH}^-$	~ -0.8
$2\text{NO}_3^- + 6\text{H}^+ + 10e^-$	$\longrightarrow \text{N}_2 + 6\text{OH}^-$	-1.17
$\text{F}_2 + 2e^-$	$\longrightarrow 2\text{F}^-$	-3.50
$\text{Cl}_2 + 2e^-$	$\longrightarrow 2\text{Cl}^-$	-1.91
$2\text{ClNH}_2 + 2\text{H}^+ + 2e^-$	$\longrightarrow \text{Cl}_2 + 2\text{NH}_3$	~ -0.9
$\text{ClNH}_2 + \text{H}^+ + 2e^-$	$\longrightarrow \text{Cl}^- + \text{NH}_3$	~ -1.4
$\text{ClO}_3^- + \text{NH}_3 + 2\text{H}^+ + 4e^-$	$\longrightarrow \text{NH}_2\text{Cl} + 3\text{OH}^-$	~ -1.5
$\frac{1}{2}\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2e^-$	$\longrightarrow \text{H}_2\text{O}$	-1.28
$\text{ClO}_3^- + 3\text{H}^+ + 6e^-$	$\longrightarrow \text{Cl}^- + 3\text{OH}^-$	-1.47
$\text{Br}_2 + 2e^-$	$\longrightarrow 2\text{Br}^-$	+1.73
$\text{I}_2 + 2e^-$	$\longrightarrow 2\text{I}^-$	+1.26
e^-	$\longrightarrow e^- \text{ (am)}$	-1.95

نصف التفاعل	المحاليل القاعدية	E°
$\text{NH}_3 + e^-$	$\longrightarrow \frac{1}{2}\text{H}_2 + \text{NH}_2^-$	-1.59
$\text{LiNH}_2 + e^-$	$\longrightarrow \text{Li} + \text{NH}_2^-$	-2.70
$\text{NaNH}_2 + e^-$	$\longrightarrow \text{Na} + \text{NH}_2^-$	-2.02
$\text{K}^+ + e^-$	$\longrightarrow \text{K}$	-2.04
$\text{Rb}^+ + e^-$	$\longrightarrow \text{Rb}$	-2.06
$\text{Cs}^+ + e^-$	$\longrightarrow \text{Cs}$	-2.08
$\text{Ca}(\text{NH}_2)_2 + 2e^-$	$\longrightarrow \text{Ca} + 2\text{NH}_2^-$	-2.83
$\text{Mn}(\text{NH}_2)_4^{-2} + 2e^-$	$\longrightarrow \text{Mn} + 4\text{NH}_2^-$	~ -1.7
$\text{Ni}(\text{NH}_2)_4^{-2} + 2e^-$	$\longrightarrow \text{Ni} + 4\text{NH}_2^-$	~ -1.3
$\text{Cu}(\text{NH}_2)_3^{-2} + e^-$	$\longrightarrow \text{Cu} + 3\text{NH}_2^-$	~ -1.4
$\text{Cu}(\text{NH}_2)_4^{-2} + e^-$	$\longrightarrow \text{Cu}(\text{NH}_2)_3^{-2} + \text{NH}_2^-$	~ -0.0
$\text{Ag}(\text{NH}_2)_2^- + e^-$	$\longrightarrow \text{Ag} + 2\text{NH}_2^-$	~ -1.0
$\text{Zn}(\text{NH}_2)_4^{-2} + 2e^-$	$\longrightarrow \text{Zn} + 4\text{NH}_2^-$	~ -1.8
$\text{Cd}(\text{NH}_2)_4^{-2} + 2e^-$	$\longrightarrow \text{Cd} + 4\text{NH}_2^-$	~ -1.4
$\text{Hg}_3\text{N}_2 + 4\text{NH}_3 + 6e^-$	$\longrightarrow 3\text{Hg} + 6\text{NH}_2^-$	~ -1.1
$\text{Ti}(\text{NH}_2)_2^- + e^-$	$\longrightarrow \text{Ti} + 2\text{NH}_2^-$	~ -1.3
$\text{Pb}(\text{NH}_2)_3^- + 2e^-$	$\longrightarrow \text{Pb} + 3\text{NH}_2^-$	~ -1.4
$\text{N}_2\text{H}_4 + 2e^-$	$\longrightarrow 2\text{NH}_2^-$	~ -0.7
$2\text{N}_3^- + 12\text{NH}_3 + 10e^-$	$\longrightarrow 3\text{N}_2\text{H}_4 + 12\text{NH}_2^-$	~ -1.8
$\text{N}_3^- + 6\text{NH}_3 + 8e^-$	$\longrightarrow 9\text{NH}_2^-$	~ -1.4

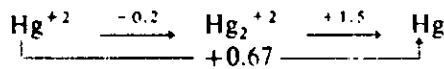
الجدول (٧-٨) (تكملة).

نصف التفاعل	المحاليل القاعدية	$\mathcal{E}^0$
$\text{NH}_4^+ + e^-$	$\frac{1}{2}\text{H}_2 + \text{NH}_3^-$	-1.59
$3\text{N}_2 + 2e^-$	2N_3^-	~ -2.7
$\text{N}_2 + 4\text{NH}_3 + 6e^-$	6NH_2^-	-1.55
$\text{N}_2 + 4\text{NH}_3 + 4e^-$	$\text{N}_2\text{H}_4 + 4\text{NH}_2^-$	~ -2.0
$\text{N}_2\text{O} + \text{NH}_3 + 2e^-$	$\text{N}_2 + \text{OH}^- + \text{NH}_2^-$	+0.95
$3\text{N}_2\text{O} + 3\text{NH}_3 + 8e^-$	$2\text{N}_3^- + 3\text{OH}^- + 3\text{NH}_2^-$	~ 0.0
$2\text{NO} + \text{NH}_3 + 2e^-$	$\text{N}_2\text{O} + \text{OH}^- + \text{NH}_2^-$	+0.55
$\text{NO}_2^- + \text{NH}_3 + e^-$	$\text{NO} + \text{OH}^- + \text{NH}_2^-$	~ -1.6
$2\text{NO}_2^{-2} + 2\text{NH}_3 + 2e^-$	$\text{N}_2\text{O}_2^{-2} + 2\text{OH}^- + 2\text{NH}_2^-$	~ -0.8
$2\text{NO}_2^{-2} + 4\text{NH}_3 + 4e^-$	$\text{N}_2 + 4\text{OH}^- + 4\text{NH}_2^-$	~ -0.8
$\text{NO}_3^- + e^-$	NO_2^{-2}	$\sim +0.5$
$\text{N}_2\text{O}_4 + 2e^-$	2NO_2^-	$\sim +1.6$
$2\text{NO}_3^- + 2\text{NH}_3 + 2e^-$	$\text{N}_2\text{O}_4 + 2\text{OH}^- + 2\text{NH}_2^-$	-2.0
$\text{NO}_3^- + \text{NH}_3 + 2e^-$	$\text{NO}_2^- + \text{OH}^- + \text{NH}_2^-$	~ -0.2
$\text{NO}_3^- + \text{NH}_3 + 3e^-$	$\text{NO}_2^{-2} + \text{OH}^- + \text{NH}_2^-$	~ 0.0
$2\text{NO}_3^- + 6\text{NH}_3 + 10e^-$	$\text{N}_2 + 6\text{OH}^- + 6\text{NH}_2^-$	-0.14
$\text{IO}_3^- + \text{NH}_3 + 2e^-$	$\text{OH}^- + \text{NH}_2^-$	-0.06
$\text{F}_2 + 2e^-$	2F^-	+3.50
$\text{Cl}_2 + 2e^-$	2Cl^-	+1.91
$2\text{NHCl}^- + 2\text{NH}_3 + 2e^-$	$\text{Cl}_2 + 4\text{NH}_2^-$	~ -2.1
$\text{NHCl}^- + \text{NH}_3 + 2e^-$	$\text{Cl}^- + 2\text{NH}_2^-$	~ -0.1
$\text{ClO}_3^- + 2\text{NH}_3 + 4e^-$	$\text{NHCl}^- + 3\text{OH}^- + \text{NH}_2^-$	$\sim +0.2$
$\text{ClO}_3^- + 3\text{NH}_3 + 6e^-$	$\text{Cl}^- + 3\text{OH}^- + 3\text{NH}_2^-$	+0.13
$\text{Br}_2 + 2e^-$	2Br^-	+1.73
$\text{I}_2 + 2e^-$	2I^-	+1.26
e^-	$e^- \text{ (am)}$	-1.95

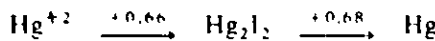
Source: All values from W. L. Jolly, *J. Chem. Educ.*, 33, 512 (1956). Used with permission.



وسوف نكتفي هنا بتقديم مثال واحد لتطبيق قيم القوى الدافعة الكهربائية للكيمياء في الامونيا. مخطط القوة الدافعة الكهربائية للزئبق في المحلول الحامضي هو



وليوديد الزئبق (1) غير الذائب، يكون مخطط emf هو التالي:



وهنا، يمكن ان نلاحظ بسهولة ان أيون الزئبق (1) (اما حر او في Hg_2I_2) غير ثابت من ناحية الديناميكا الحرارية فيتعرض للتأكسد والاختزال الذاتي في الامونيا، وهذا يخالف ثباته في الماء.

PROBLEMS

اسئلة

(١-٨) ما هي الافعال المتبادلة الكيميائية والفيزيائية الخاصة المسؤولة عن الاتجاه المعاكس للمعادلة (٣-٨) و (٤-٨) في محاليل الماء والامونيا.

(٢-٨) استخدم دورة من نوع دورة بورن - هابر واستخدم فيها الطاقات المختلفة المساهمة في تكوين $M^+, n(NH_3)_x^-$ في محاليل الامونيا، ومن ثم فسر لماذا تؤدي الفلزات النشطة فقط الى تكون مثل هذه المحاليل.

(٣-٨) ينتج عن ذوبان مول واحد من N_2O_5 في حامض الكبريتيك ثلاثة مولات من القاعدة. كما تشير بيانات التوصيل الكهربائي الى ان قيمة $N_2O_5 \rightleftharpoons \nu = 6$. اقترح معادلة تمثل تمذيب N_2O_5 في حامض الكبريتيك.

(٤-٨) ما أقوى حامض في الشكل (١-٨)؟ وما أقوى قاعدة؟

(٥-٨) جد من الشكل (١-٨) كيف تتفاعل المذابات التالية مع المذيبات، وكيف ستكون مواقع الاتزان؛ اي هل سوف يسوى المذاب كلياً أو انه سيبقى في حالة اتزان؟ اذكر ان كان المحلول المتكون في كل حالة أكثر حامضية أو أكثر قاعدية من المذيب النقي.

المذيب	المذاب
حامض اسيتيك	H_2SO_4
ماء	H_2SO_4
امونيا	H_2SO_4
امونيا	$CH_3C(O)CH_3$
ماء	$CH_3C(O)CH_3$
امونيا	ϕNH^-
ماء	ϕNH^-
حامض اسيتك	ϕNH^-
حامض كبريتيك	ϕNH^-

(٦-٨) كوّن مخططاً للقوة الدافعة الكهربائية (emf) للمغنيز في محلول قاعدي (من القيم الموجودة في الجدول ٦-٨) ثم حالات التأكسد الثابتة. فسر مصدر عدم الثبات لكل أيون غير ثابت.

(٧-٨) كَوْن مخططاً لليورانيوم في المحلول الحامضي وتنبتاً بحالات التأكسد الثابتة. فسر مصدر عدم الثبات للأيونات غير الثابتة.

(٨-٨) لدى التدقيق في القوى الدافعة الكهربائية للبلوتونيوم في المحلول الحامضي، نلاحظ أن Pu^{IV} ثابت تجاه التأكسد والاختزال الذاتي في حين أن Pu^{VI} غير ثابت، رغم أن الفروق بين قيم القوى الدافعة الكهربائية لهما ليست كبيرة. استخدم المعادلات الكيميائية الحرارية المناسبة لحساب تراكيز الاتزان. لـ Pu^{III} و Pu^{IV} و Pu^{VI} عندما يذاب $Pu(ClO_4)_4$ في الماء لتكوين تركيز صيفي مقداره ١٠^{-٤} ج. انظر

[D. A. Johnson, "Some Thermodynamic Aspects of Inorganic Chemistry," Cambridge University Press, London, 1968, p. 85.]

(٨-٩) استخدم المعادلات والعبارات لتفسير ماذا يحدث في الحالات التالية: (أ) عندما يذاب فلز البوتاسيوم في الامونيا لتكوين محلول مخفف. (ب) عندما تضاف كميات أخرى من البوتاسيوم لتكوين محاليل مركزة (جـ) عندما تبخر محاليل (أ) أو (ب) تحت تأثير الضغط المنخفض (الفراغ). (د) عند إضافة Fe_2O_3 الى محلول (أ). كيف يمكن اعتبار (د) تفاعل تسوية؟

(٨-١٠) ناقش كلاً من المذيبات التالية على حدة: (١) الامونيا (٢) حامض الاسيتيك (٣) حامض الكبريتيك: (أ) أعط معادلات للتأين الذاتي للمذيب النقي (ب) ناقش ماذا يحدث اذا اذيب CH_3COOH في كل من المذيبات السابقة، اي ما هي الأيونات المتكونة، ومن ثم اعط معادلات مناسبة. هل يكون المحلول حامضياً ام قاعدياً بالمقارنة مع المذيب النقي. هل يتصرف المذاب كحامض ضعيف او كحامض قوي (قاعدة)؟ (جـ) اعط مثلاً لقاعدة قوية ولحامض قوي، ولتفاعل يحدث فيه تعادل بين قاعدة وحامض.

الكيمياء التناسقية: الجانب النظري

Coordination
Chemistry: theory

لا تزال المركبات التناسقية تشكل تحدياً للكيميائي غير العضوي. ففي الأيام الأولى للكيمياء، كانت تبدو غير عادية، متحدة القواعد العادية للتكافؤ، ومن هنا جاء الاسم - الأيونات المعقدة، («Complex» ions). أما اليوم، فهي تشكل جزءاً كبيراً من البحث المعاصر في الكيمياء غير العضوية. ويظهر لنا مسح للمقالات في الأعداد الأخيرة من مجلة «الكيمياء غير العضوية» «Inorganic chemistry» ان حوالي ٧٠٪ منها تبحث في المركبات التناسقية (Coordination Compounds). ومع ان نظريات الربط العادية قد توسعت لتستوعب هذه المعقدات إلا أنها لا تزال تقدم المشاكل المثيرة التي تنتظر الحال. ففي مجال الاصطناع، لا تزال تشكل تحدياً في المختبر. ويرتكز الميدان المتطور للكيمياء الحيوية غير العضوية، على وجود مركبات تناسقية في الأنظمة الحية.

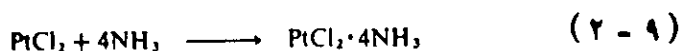
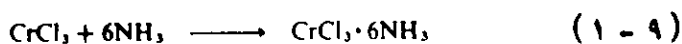
بدأت الدراسة الحديثة للمركبات التناسقية بشخصين، هما: الفريد فرنر (Alfred Werner) وسوفوس مادس يورغنسن (Sophus Mads Jorgensen). وقد كان كلاهما كيميائيين بارعين، ليس من الجوانب الاصطناعية، أو المخبرية فحسب، بل في ميدان التفسير والنظرية أيضاً. وقد تبين انها مختلفان اساساً في تفسيرهما للظواهر التي لاحظاها، ولذا كانا متنافسين يستحث كل منهما الآخر على عمل تجارب تعزز الدليل على وجهة نظره. ومن وجهة نظرنا، وبعد نصف قرن، نستطيع أن نستنتج أن فيرنر كان «محقاً»، وأن يورغنسن كان مخطئاً. وكان فيرنر اول كيميائي غير عضوي يمنح جائزة نوبل في الكيمياء (عام ١٩١٣)^(١). ومع ذلك لا يجوز ان يستهان بمساهمات يورغنسن - كصاحب تجارب لا يجاري، ولو لم يتضرر من بعض نظريات التكافؤ الدارجة في عهده فلربما أنجز نفس النتائج والشهرة التي أنجزها فيرنر.

ولما كان هذا الكتاب كتاباً منهجياً، وليس عن الكيمياء التاريخية أو عن فلسفة الاكتشافات العلمية، فان بحثاً مستفيضاً عن خلاف فيرنر ويورغنسن لا مكان له هنا^(٢)، الا أننا نوجز باختصار المسألة التي واجهها الكيميائيون في النصف الاخير من

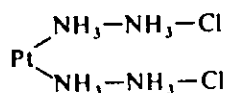
(١) كان الكيميائيان «غير العضويين» الآخرين اللذان نالا جائزة نوبل هما جيوفري ويلكنسون (Geoffrey Wilkinson) وفيشر (E.F. Fischer) عن بحثهما عن المركبات الفلزية العضوية مثل حديدوسين. كما نال ليكسكومب (W.N. Lipscomb) جائزة نوبل لمعالجته النظرية للبورانات.

(٢) لمناقشة كاملة عن الأعمال الأولى في الكيمياء التناسقية انظر: G. B. Kauffman, J. Chem. Educ., 36, 521 (1959); "Classics in Coordination Chemistry, Part 1: The Selected Papers of Alfred Werner; Part 2: Selected Papers (1798-1899)," Dover, New York, 1968, 1976.

القرن التاسع عشر. لوحظ ان لعناصر كثيرة تكافؤات^(٣) (valences) محددة مثل $O = -2$ ، $Na = + 1$ وبعضها كان يبدى تكافؤين أو أكثر كلها ثابتة، مثل $Cu = +1, +2$ ، $P = -3, +3, +5$. كما اظهرت بعض الفلزات قوى اتحاد كان من الصعب توفيقها مع هذه الصورة البسيطة. فكان التكافؤ المعياري للكروم $+3$ وللبلاتين $+2, +4$. ومع ذلك فان كلوريدات هذه الفلزات تتفاعل مع الامونيا (حيث تكافؤ النيتروجين والهيدروجين مشبع بطبيعة الحال):



وقد حاول يورغنسن أن يصوغ هذه المركبات قياساً على المركبات العضوية، مثل^(١):



اما فيرنر فعندما صاغ افكاره عن تركيب المركبات التناسقية كانت أمامه حقائق مثل التالية. كانت أربعة معقدات أمونيا لكلوريد الكوبالت الثلاثي مكتشفة وسماه طبقاً لالوانها:

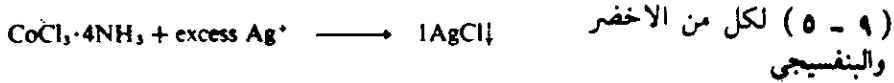
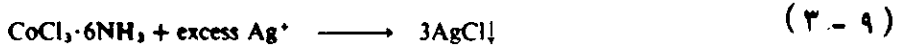
المعقد	اللون	الاسم السابق
$CoCl_2 \cdot 6NH_3$	اصفر	معقد Luteo
$CoCl_2 \cdot 5NH_3$	ارجواني	معقد Purpureo
$CoCl_2 \cdot 4NH_3$	اخضر	معقد Praseo
$CoCl_2 \cdot 4NH_3$	بنفسجي	معقد Violeo

ومن الحقائق الملفتة للانتباه في هذه السلسلة وجود مركبين بصيغتين أوليتين متشابهتين $CoCl_2 \cdot 4NH_3$ ، لهما خواص مختلفة، أكثرها وضوحاً اختلاف اللون. كما ذكر

(٣) التكافؤ، بالنسبة للكيميائيين السابقين أقرب ما يكون لحالة التأكد المستخدمة في الوقت الحاضر.

(٤) لا تسمح نظرية التكافؤ الحديثة بوجود نيتروجين خاسي التكافؤ ولذا تبدو هذه البناءات غريبة في الوقت الحاضر. وقد أدى الافتقار الى التمييز بين التكافؤ وحالة التأكد في أيام يورغنسن الى أن يقبل الكيميائيون هذه الصيغ.

فيرنر أن فاعلية أيونات الكلوريد في هذه المركبات الأربعة مختلفة كثيراً. فإضافة نيترات الفضة تنتج كميات مختلفة من كلوريد الفضة المترسب :-



وقد قادت العلاقة بين عدد جزيئات الأمونيا الموجودة، وعدد ما يعادها من كلوريد الفضة المترسب، فيرنر الى الاستنتاج التالي: ان المركبات $\text{Co}=\text{M}|\text{M}(\text{NH}_3)_6\text{X}$ ، Cr ، Br ، $\text{Cl}=\text{X}$ ، الخ [مشتقة من المركبات $\text{M}(\text{NH}_3)_6\text{X}$ بفقدان جزيء أمونيا واحد .

إلا أن هذا الفقدان لجزيء الأمونيا، يحدث تغيراً متزامناً في وظيفة جزء حامض $\text{X} = [\text{أيون كلوريد}] \dots$ ففي $\text{Co}(\text{NH}_3)_6\text{Cl}$ تسلك ذرات كلور كأيونات وتترسب بواسطة نيترات الفضة على درجة حرارة الغرفة، بينما تسلك الثالثة مثل الكلور في كلورواينين، أي أنها غير أيونية^(٥).

ومن هذا الاستنتاج، افترض فيرنر ما قد يكون أهم جزء في نظريته، وهو أن الكوبالت، في هذه السلسلة من المركبات، يبدي عدداً تناسقياً (Coordination number) ثابتاً، وهو ٦، وأنه عندما أزيحت جزيئات الأمونيا، حلت محلها أيونات الكلوريد، التي تنصرف الآن وكأنها مرتبطة تساهمياً مع الكوبالت، وليس كأيونات كلوريد حرة. ولذا فإنه عندفحسب، بل عدده التناسقي أيضاً^(٦)، وهكذا صاغ فيرنر هذه الاملاح الاربعة على النحو التالي:

وعندما تحقق فيرنر أن هذه الصيغ تعني ضمناً بياناً دقيقاً لعدد الايونات المتكونة في المحلول، كانت احدى دراساته التجريبية الاولى هي قياس درجة توصيل عدد كبير من المركبات التناسقية^(٧). وفي الجدول (٩-١) بعض نتائج هذا البحث مع قيم لمركبات أيونية بسيطة للمقارنة.

(٥) A. Werner, Z. Anorg. Chem., 3, 267 (1893). For translation, see footnote 2. All bracketed material and ellipses are mine.

(٦) اختلفت اصطلاحات فيرنر ورموزه قليلاً وبصوره غير مهمة نسبياً عن تلك المستخدمة في هذه الأيام. فمثلاً أشار فيرنر الى حالة التأكسد، بعبارة «التكافؤ الأولي» (Hauptvalenz) و«العدد التناسقي» بعبارة «التكافؤ الثانوي» (Nebenvalenz) وكان استخدامه للأقواس مثل: $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6\text{Cl}]_2\text{Cl}_2$ بدلاً من $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6\text{Cl}]_2$

(٧) A. Werner and A. Miolati, Z. Phys. Chem., 12, 35 (1893); 14, 506 (1894).

الجدول (١-٩) : درجات التوصيل في المركبات التناسقية

الصيغة الأولية	درجة التوصيل (أ)	صيغة فيرنسر
لا الكتروليتيات		
$PtCl_4 \cdot 2NH_3$	٣,٥٢ (ب)	مضاد $[Pt(NH_3)_2Cl_4]$
$PtCl_4 \cdot 2NH_3$	٦,٩٩ (ب)	مجاور $[Pt(NH_3)_2Cl_4]$
الكتروليتيات ١:١		
NaCl	١٢٣,٧	—
$PtCl_4 \cdot 3NH_3$	٩٦,٨	$[Pt(NH_3)_3Cl_3]Cl$
$PtCl_4 \cdot NH_3 \cdot KCl$	١٠٦,٨	$K[Pt(NH_3)Cl_3]$
الكتروليتيات ١:٢,٢:١		
$CaCl_2$	٢٦٠,٨	—
$CoCl_3 \cdot 5NH_3$	٢٦١,٣	$[Co(NH_3)_5Cl]Cl_2$
$CoBr_3 \cdot 5NH_3$	٢٥٧,٦	$[Co(NH_3)_5Br]Br_2$
$CrCl_3 \cdot 5NH_3$	٢٦٠,٢	$[Cr(NH_3)_5Cl]Cl_2$
$CrBr_3 \cdot 5NH_3$	٢٨٠,١	$[Cr(NH_3)_5Br]Br_2$
$PtCl_4 \cdot 4NH_3$	٢٢٨,٩	$[Pt(NH_3)_4Cl_2]Cl_2$
$PtCl_4 \cdot 2KCl$	٢٥٦,٨	$K_2[PtCl_6]$
الكتروليتيات ١:٣ , ٣:١		
$LaCl_3$	٣٩٣,٥	$[Co(NH_3)_6]Cl_3$
$CoCl_3 \cdot 6NH_3$	٤٣١,٦	$[Co(NH_3)_6]Br_3$
$CoBr_3 \cdot 6NH_3$	٤٢٦,٩	$[Cr(NH_3)_6]Cl_3$
$CrCl_3 \cdot 6NH_3$	٤٤١,٧	$[Pt(NH_3)_6]Cl_3$
$PtCl_4 \cdot 5NH_3$	٤٠٤	
الكتروليتيات ٤:١		
$PtCl_4 \cdot 6NH_3$	٥٢٢,٩	$[Pt(NH_3)_6]Cl_4$

(أ) هذه درجة التوصيل الجزيئية الغرامية مقاسة على تركيز ٠,٠٠١ مول/لتر. القيم من =

فيرنر ومبولاني الا بالنسبة لـ $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_3$ فهي من : L. A. Chugaev and N. Vladimirov, *Compt. Rend.*, 160, 840 (1915).

(ب) القيمة النظرية هي طبعاً صفر، الا أن الشوائب أو التفاعل مع المذيب (الماء)، قد ينتج تركيزاً صغيراً من الايونات.

والمساهمة الثانية لفيرنر في دراسة الكيمياء التناسقية، هي افتراضه بأن روابط المتصلات ثابتة حيزياً، ولذلك يمكن معالجتها بتطبيق المبادئ البنائية. واستطاع فيرنر بواسطة اعداد المتشكلات التي تم الحصول عليها وخواصها ان يحدد البناءات الهندسية الصحيحة للكثير من المركبات التناسقية، حتى قبل توافر اي طريقة تجريبية مباشرة لتحديد البناء بوقت طويل. كان اسلوب فيرنر هو ما سبق ان استخدمه الكيميائيون العضويون^(٨) لتوضيح بناءات مشتقات البنزين، أي عدد المتشكلات. وقد افترض فيرنر ان المتصلات الست في الايون مثل $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{+3}$ واقعة في وضع ثماني بحيث تقع كل مجموعة NH_3 على المسافة نفسها من ذرة الكوبالت المركزية. وتخطر بالبال ثلاثة بناءات كهذه: سداسي مسطح مشابه لحلقة البنزين، وشكلان متعددا السطوح صلبان، المنشور المثلي وثمان السطوح. والآخر ذو علاقة دقيقة بالمنشور فهو يتكون بدوران 60° لاحد الوجوه المثلية (في الحقيقة، يمكن اعتبار الشكل ثماني السطوح منشوراً مثلثياً يتصل به آخر مثله مقلوباً). وفي المعقد ثنائي الاستبدال MA_4B_2 يعطي الترتيب المسطح ثلاثة متشكلات وهي الترتيبات المألوفة اورثو (*Ortho*)، وميتا (*Meta*)، وبارا (*Para*) في الكيمياء العضوية. كما يعطي المنشور المثلي ثلاثة متشكلات ايضاً، الا ان هناك ترتيبين ثماني السطوح فقط في هذه الصيغة. والعدد الكلي للمتشكلات المتوقعة لكل ترتيب هندسي مع النتائج التجريبية للتكوينات المختلفة مدرج في الجدول (٩-٢).

كان عدد المتشكلات الموجودة في كل حالة درسها فيرنر مساوياً لما هو متوقع لمعقد ثماني السطوح. ففي $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]\text{Cl}$ مثلاً عرف فيرنر متشكلاً أخضر وآخر بنفسيًا. ومع ان الاتفاق تام، الا انه لابد من التذكر بان وجود متشكليين بدلا من ثلاثة لهذا المركب، والمركبات الاخرى، لا يعدو أن يكون دليلاً سلبياً حول بناء هذه المعقدات. فمع أن فيرنر كان يعمل بدقة، ويدرس عدة أنظمة، الا أن هناك

(٨) W. Körner, *Gazz. Chim. Ital.*, 4, 305 (1874).

الجدول (٢-٩)

الصيغة	مسطح	منشور مثلثي	ثماني السطوح	تجريبي
MA_3B	١	١	١	١
MA_4B_2	٣	٣	٢	٢
MA_5B_3	٣	٣	٢	٢

احتمالا، رغم انه احتمال صغير، بأن المتشكل الثالث قد أفلت من كشفه، فالفشل في اصطناع مركب، أو في ملاحظة خاصة معينة، أو في تحقيق تفاعل معين، لا يمكن أن يكون برهانا إيجابيا لعدم وجود هذا المركب أو الخاصية أو التفاعل. وهو أمر قد يشير الى قصور في التقنية المتاحة للكيميائي. ومن الأمثلة المشهورة على فشل الدليل السليبي، نبذ مبدأ الخمول الكيميائي للغازات الخاملة (انظر الفصل الخامس عشر).

كان فريزر محقا في استنتاجاته حول الشكل الهندسي ثماني السطوح، للعدد التناسقي ٦ في الكوبالت، والبلاتين الرباعي. كما كان محقا ايضا، وعلى اسس منطقية ارسخ، في تحديده أشكالاً هندسية مسطحة مربعة لمعقدات البلاديوم والبلاتين، من حقيقة أن متشكلين قد عزلا في مركبات من الصيغة MA_2B_2 . فالبناء البديل الأكثر احتمالا وهو الشكل رباعي السطوح، سينتج متشكلا واحدا فقط لهذا التكوين.

قاعدة العدد الذري THE EFFECTIVE ATOMIC NUMBER RULE AND THE CHEMISTRY OF ORGANOMETALLIC COMPOUNDS الفعال وكيمياء المركبات الفلزية العضوية

لم تكن نظرية التكافؤ قد تقدمت بصورة كافية في عهد فريزر، لتسمح له بأن يقول الكثير عن طبيعة الربط في المركبات التي درسها، ومع ذلك فإن تمييزه بين المجموعات القابلة للتأين، وغير القابلة للتأين (مثل Cl^-)، قد فتح الطريق امام تطور نظرية الربط، من حيث الربط الايوني مقابل التساهمي.

وأول محاولة لتفسير الربط في المعقدات هي التي قام بها سيدجويك (Sidgwick)^(٩) الذي وسع نظرية الثنائي للويس (G.N.Lewis) لتشمل المركبات التناسقية. فكانت المتصلات تعتبر قواعد لويس منحت الكترونات (عادة زوج من الالكترونات لكل متصلة) للأيون الفلزّي الذي يقوم بدور حامض لويس. وقد افترض ان الثبات ملازم لتوزيع الغاز الخامل. ان مجموع الالكترونات على الفلز والالكترونات الممنوحة من المتصلات تسمى العدد الذري الفعال (ENA, Effective atomic number). وحين كان هذا المجموع ٣٦ (Kr) أو ٥٤ (Xe) أو ٨٦ (Rn) قيل بأنه يتمشى مع قاعدة العدد الذري الفعال. وبأسلوب آخر يمكن القول بأنه عندما يكون التوزيع الإلكتروني $ns^2(n-1)d^{10}np^6$ فيكون هناك ثمانية عشر الكترونا في افلاك التكافؤ هذه لتوجد تركيباً مقفلاً. وإذا استخدم هذا الأسلوب فلا يجوز أن ننسى الالكترونات الاربعة عشر الزائدة التي نواجهها أحيانا في عملية الاحصاء (انظر الجدول ٣-٩).

الجدول (٣-٩) بعض المعقدات التي تتفق مع قاعدة العدد الذري الفعال

Co	= 27e ⁻	Ag	= 47e ⁻	Pt	= 78e ⁻
Co ³⁺	= 24e ⁻	Ag ⁺	= 46e ⁻	Pt ⁴⁺	= 74e ⁻
6NO ₂ ⁻	= 12e ⁻	4NH ₃	= 8e ⁻	6Cl ⁻	= 12e ⁻
[Co(NO ₂) ₆] ⁻³ = 36e ⁻		[Ag(NH ₃) ₄] ⁺ = 54e ⁻		[PtCl ₆] ⁻² = 86e ⁻	
- [EAN آخر] 18e ⁻		36e ⁻		54e ⁻	
18e ⁻		18e ⁻		32e ^{-*}	

* تتضمن 4f¹⁴

وفي الجدول (٣-٩) أمثلة عن معقدات ثابتة تتفق مع قاعدة العدد الذري الفعال. ولكن لسوء الحظ مع أن $[Ag(NH_3)_4]^+$ (المتفق مع القاعدة) معقد فضه ثابت، إلا انه اقل ثباتاً من المعقد الذي يحتوي فقط على جزيئين من الامونيا $[Ag(NH_3)_2]^+$. فمن الواضح ان الاخير لا يتفق مع قاعدة العدد الذري الفعال لان العدد الكلي للالكترونات هو ٥٠ فقط. وبالإضافة الى ذلك هناك بعض العناصر

(٩) N. V. Sidgwick, "The Electronic Theory of Valency," Cornell University Press, Ithaca, N.Y., 1927.

التي تكون معقدات لا تتفق مع القاعدة أكثر من تلك التي تتفق معها (الجدول ٤-٩). فقاعدة العدد الذري الفعال ذات أهمية قليلة من ناحية نظرية. فهي أولا لا تفسر شيئا، إذ انها لا تعدو ان تضيف ثباتا خاصا على تركيب الغاز الخامل. واكثر من ذلك، فإن لها استثناءات كثيرة لدرجة انها لا تعتبر نظرية قوية. إلا أنها كمقياس تقريبي مفيدة جدا في ميدان محدود من الكيمياء التناسقية. فتكرار اتفاق المركبات الفلزية العضوية معها عال خاصة الكربونيلات (carbonyls) والنيتروسيلات (Nitrosyls) الفلزية. وبهذه الصفة فانها مفيدة جدا كقاعدة تنبؤية فقط عند تطبيقها على احدى مجموعات المركبات الفلزية العضوية التي عرف انها تتفق معها. وسترد ادناه امثلة توضح كيف يمكن أن يرتبط ثبات مركبات فلزية عضوية معينة مع العدد الذري الفعال. أما أسباب الثبات الخاص للمركبات التي تتمشى مع قاعدة العدد الذري الفعال فستبحث تحت نظرية الفلك الجزيئي (ص ٥٩٠ - ٦٠٤).

الجدول (٤-٩)، بعض استثناءات قاعدة العدد الذري الفعال الثابتة

Cr	= 24e ⁻	Ni	= 28e ⁻	Co	= 27e ⁻
Cr ³⁺	= 21e ⁻	Ni ²⁺	= 26e ⁻	Co ²⁺	= 25e ⁻
6NH ₃	= 12e ⁻	6NH ₃	= 12e ⁻	4Cl ⁻	= 8e ⁻
[Cr(NH ₃) ₆] ³⁺	= 33e ⁻	[Ni(NH ₃) ₆] ²⁺	= 38e ⁻	[CoCl ₄] ²⁻	= 33e ⁻

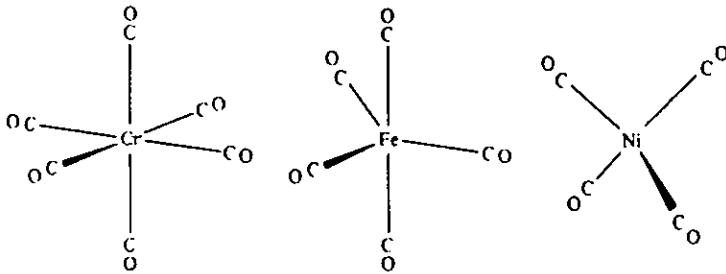
Carbonyls

الكربونيلات

تكون جميع الفلزات الانتقالية تقريبا مركبات يعمل فيها أول أو أكسيد الكربون كمتصلة. وهناك ثلاث نقاط مهمة بالنسبة لهذه المركبات: (١) لا يعتبر أول أو أكسيد الكربون عادة قاعدة لويس قوية، ومع ذلك فهو يكون روابط قوية مع الفلزات في هذه المعقدات، (٢) تكون الفلزات دائما في حالة تأكسد منخفضة، التي كثيرا ما تكون شكليا حالة تأكسد صفرية، لكنها تكون ايضا في حالات تأكسد موجبة منخفضة وسالبة، (٣) الاتفاق مع قاعدة العدد الذري الفعال متكرر جدا، وقد يصل الى ٩٩٪ من الحالات. ومن أمثلة تطبيق القاعدة على بعض الكربونيلات البسيطة ما يلي:

Cr	= 24e ⁻	Fe	= 26e ⁻	Ni	= 28e ⁻
6CO	= 12e ⁻	5CO	= 10e ⁻	4CO	= 8e ⁻
[Cr(CO) ₆]	= 36e ⁻	[Fe(CO) ₅]	= 36e ⁻	[Ni(CO) ₄]	= 36e ⁻

اما البنىات الجزيئية لهذا المركبات فمبينة في الشكل (١-٩)



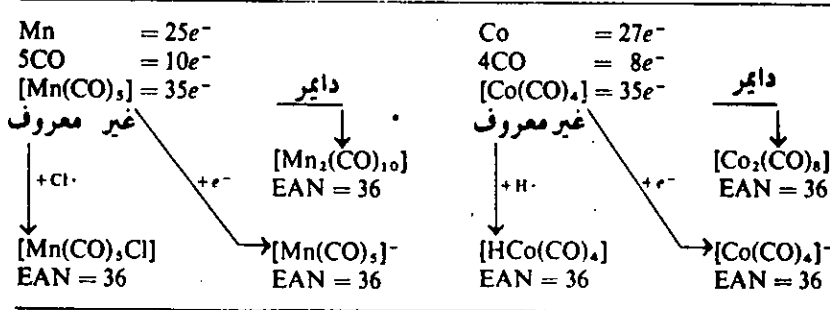
الشكل (١-٩). بنىات كربونيلات بسيطة للكروم والحديد والنيكل

ولا تستطيع الفلزات ذات الاعداد الذرية الفردية ان تنسجم مع قاعدة العدد الذري الفعال باضافة متصلات اول او اكسيد الكربون لانه سيكون للكيان الناتج عدد فردي من الالكترونات (وبالتالي لا يساوي ٣٦ أو ٥٤ أو ٨٦) منها اضيف من الكربونيلات.

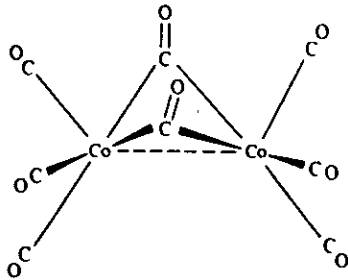
وهناك خيارات عديدة مفتوحة أمام هذه الفلزات تستطيع معها الاتفاق مع قاعدة العدد الذري الفعال. وأبسط هذه الخيارات هو إضافة الكترون بواسطة عامل اختزال ليتكون ايون سالب مثل $[M(CO)_n]^-$. وكبدل لذلك قد يرتبط الكيان ناقص الالكترون تساهميا مع ذرة او مجموعة لديها هي ايضا الكترون غير مزدوج مثل الهيدروجين او الكلور: $HM(CO)_n$ أو $M(CO)_nCl$. واخيراً اذا لم تكن هناك فصيلة يستطيع أن يتفاعل معها يمكن ان يتحد كيانان بكل منها الكترون مفرد مما يؤدي الى ازدواج الالكترونين الفرديين. والخيارات المختلفة لفلزات السلسلة الانتقالية الاولى ذات الاعداد الذرية الفردية مدرجة في الجدول (٥-٩). وهذا الجدول هو مجرد احصاء، اذ أنه لا يعني اي وجود حقيقي للوحدات الصغيرة (مونومرات Monomers) $[Mn(CO)_5]$ و $[Co(CO)_4]$. اما التفاعلات التحضيرية التي تؤدي الى هيدريدات وهاليدات الكربونيلات فستبحث في الفصل الثالث عشر.

ويعني تزاوج الالكترون الفردي على كل ذرة فلز في الدايمر (Dimer) (الدايمرات تكون ديا مغناطيسية diamagnetic) ضمنا ان رابطة فلز - فلز موجودة في $[Mn_2(CO)_{10}]$ و $[Co_2(CO)_8]$. ويعكس الشكل (٢-٩ أ) بوضوح وجود رابطة Mn-Mn، مع أن رابطة Co-Co قد نستنتج في الاخير ايضا (الشكل ٢-٩ ب).

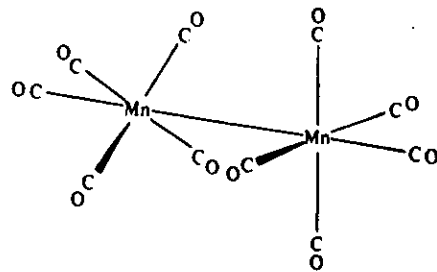
الجدول (٥-٩). قاعدة العدد الذري الفعال والفلزات بأعداد ذرية فردية.



ويعتبر ثنائي كربونيل ثنائي الكوبالت (Dicobalt octacarbonyl)، ممثلاً لعدد كبير من الكربونيلات متعددة النوى التي تحتوي على مجموعات كربونيل جسرية ($>C=O$) بالإضافة لمجموعات الكربونيل الطرفية ($-C\equiv O$) التي تظهر في جميع الكربونيلات الفلزية. وتمثل الأخيرة كيان أول أوكسيد الكربون، الذي لم يتغير نسبياً عن أول أوكسيد الكربون الحر، أي أن الرابطة بين الكربون والأكسجين تقارب رابطة ثلاثية. وينعكس ترتيب الرابطة في ترددات الامتصاص للكربون - الأكسجين، 2343 cm^{-1} أول أوكسيد الكربون و $2000 \pm 10\text{ cm}^{-1}$ لمجموعات الكربونيل الطرفية. ومن جهة أخرى، تكون مجموعات الكربونيل الجسرية أقرب إلكترونياً إلى



(ب)

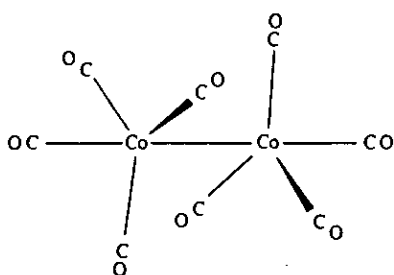


(أ)

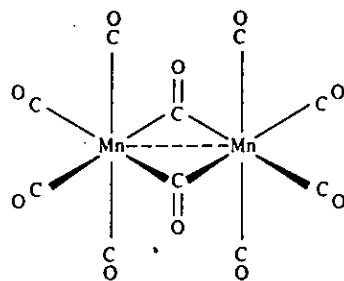
الشكل (٢-٩) تركيبات عشري كربونيل ثنائي المنغنيز وثنائي كربونيل ثنائي الكوبالت، كما حددتها دراسة البلورات بالأشعة السينية. الخطوط المنقطعة في الشكل (ب) تمثل رابطة Co-Co الفرضية المستنتجة من ديامغناطيسية المركب.

مجموعة الكربونيل في الكيمياء العضوية كما تظهر في الكيتونات الخ، مع رتبة ارتباط

كربون - اوكسجين مقدارها ٢. وهنا أيضا يمكن استنتاج رتبة الربط من تردد الامتصاص للكربون - الاوكسجين الذي يبلغ $1800 \pm 75 \text{ cm}^{-1}$ في مجموعات الكربونيل الجسرية بالمقارنة مع $1715 \pm 10 \text{ cm}^{-1}$ في الكيتونات المشبعة مثلا. ويوفر طيف الأشعة تحت الحمراء لذلك معلومات مهمة عن طبيعة مجموعات الكربونيل الموجودة، كما قد يمكن من التمييز بين بناء بكربونيلات طرفية فقط كما في الشكل (٩-١٢) والبناء المحتوي على مجموعة أو أكثر من الكربونيلات الجسرية، كما في الشكل (٩-٢٣). لاحظ أن بالإمكان رسم بناءات بديلة، بها مجموعات جسرية، في عشري كربونيل ثنائي المنغنيز، وأن ذلك غير ممكن في ثنائي كربونيل ثنائي الكوبالت (الشكل ٩-٣). ومع أن كربونيل المنغنيز الجسري غير معروف، إلا أن هناك دليلاً من الاطياف تحت الحمراء، على أن البناء (٩-٣٣) موجود في المحلول في اتزان مع البناء (٩-٢٣). ويغلب الشكل الجسري عند درجة الحرارة المنخفضة، وعند رفع درجة الحرارة يظهر الشكل الثاني. وإذا زادت درجة الحرارة فوق 100°C يغلب شكل ثالث من بناء غير معروف^(١٠).



(ب)



(٢)

الشكل (٩-٣). البناءات البديلة عشري كربونيل ثنائي المنغنيز وثنائي كربونيل ثنائي الكوبالت. بناء (أ) غير معروف، إلا أن هناك دليلاً من الاطياف تحت الحمراء على وجود (ب) في المحلول.

وبالإضافة للدايمرات المتوقعة من الفلزات ذات الاعداد الذرية الفردية، هناك دايمرات قد تعد «فقيرة بأول أو أكسيد الكربون». فمثلاً، بالإضافة الى خاسي كربونيل الحديد الموصوف أعلاه، هناك كربونيل حديد آخران: ما يسمى انيا كربونيل "enneacarbonyl" تسعي كربونيل ثنائي الحديد

G. Bor and K. Noack, *J. Organometal. Chem.*, 64, 367 (1974); G. Bor, U. K. Dietler, and K. Noack, *Chem. Commun.*, 914 (1976).

ثلاثي واثنا عشري كربونيل $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ (diiron nonacarbonyl)
الحديد triiron dodecacarbonyl, $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ كما أن هناك
كربونيل كوبالت بوليمري معروف مشابه نوعا ما وهو $\text{Co}_4(\text{CO})_{12}$. وتتفق هذه
المركبات مع قاعدة العدد الذري الفعال اذا ضمنت روابط فلز - فلز في الحساب:

2Fe	$= 52e^-$	3Fe	$= 78e^-$	4Co	$= 108e^-$
9CO	$= 18e^-$	12CO	$= 24e^-$	12CO	$= 24e^-$
$[\text{Fe}_2(\text{CO})_9] = 70e^-$		$[\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}] = 102e^-$		$[\text{Co}_4(\text{CO})_{12}] = 132e^-$	
EAN = $35e^-/\text{Fe}$		EAN = $34e^-/\text{Fe}$		EAN = $33e^-/\text{Co}$	

وتستدعي قاعدة العدد الذري الفعال، أن يكون تسعي كربونيل دائما به رابطة
فلز - فلز . ويتطلب العدد الذري الفعال ٣٤ رابطتي فلز - فلز على كل ذرة حديد
وبالتالي يتكون الترايز في اثنا عشري الكربونيل . واخيرا يتطلب العدد الذري ٣٣ ثلاث
روابط فلز - فلز على كل ذرة كوبالت وعليه يكون اثنا عشري الكربونيل في هذه
الحالة رباعي الجزئي (تترامر tetramer).

وبين الجدول (٩-٦) صيغ الكربونيلات لفلزات السلسلة الانتقالية الاولى . وتخرق
بعض الصياغات قاعدة العدد الذري الفعال، ولا يتوقع لها أن تكون ثابتة . والاستثناء
الوحيد هو كربونيل الثناديوم المتوقع أن يكون الدايمر $\text{V}_2(\text{CO})_{12}$ ، لكنه موجود
بدل ذلك كأحادي الجزئي البارامغناطيسي $\text{V}(\text{CO})_6$. وفي هذه الحالة ينسب خرق
القاعدة إلى إعاقة فراغية . ففي الدايمر يجب أن يكون لكل ذرة ثناديوم العدد التناسقي
٧ كما يمكن ان تكون الطاقة المكتسبة في انشاء رابطة $\text{V}-\text{V}$ الضعيفة^(١١) أقل من الطاقة
المفقودة من التنافرات بين رابطة وأخرى . ويبدى كربونيل الثناديوم ثباتا اقل من
ثبات الكربونيلات التي تتفق مع قاعدة العدد الذري الفعال، وينحل عند درجة

(١١) لسوء الحظ، هناك معلومات قليلة حول قوة هذه الروابط . وقدرت قوة الرابطة Mn-Mn في $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ ب ١٤٠ ± ٥٥ كيلوجول / مول وربما كانت أعلى قليلا .

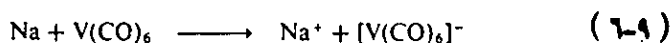
[F. A. Cotton and R. R. Monchamp, *J. Chem. Soc.*, 533 (1960)]

كما جاء في تقدير أحدث تقدير قوة الرابطة المزدوجة $\text{Re} = \text{Re}$ بحوالي ٣٥٠ - ٤٢٥ كيلوجول / مول
D. V. Korol'kov, Kh. Missner, and K. V. Ovchinnikov [*Zh. Strukt. Khim.*, 14, 717 (1972);
J. Struct. Chem. U.S.S.R., 14, 616 (1972)]

وهناك دليل على أن كربونيل الثناديوم ينجع عند درجات حرارة منخفضة

[K. A. Robinson, *J. Am. Chem. Soc.*, 98, 5188 (1976).]

٧٠%. كما أنه اذا اتاحت له الفرصة سيتقبل بسرعة الكترونا، ليكون ايونا سالبا، متفقا بذلك مع قاعدة العدد الذري الفعال.



الجدول (٦-٩) كربونيلات فلزات من السلسلة الانتقالية الاولى.

$\text{V}(\text{CO})_6^+$	$\text{Cr}(\text{CO})_6$	$\text{Fe}(\text{CO})_5$	$\text{Ni}(\text{CO})_4$	احادي (مونومر)
	$\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$	$\text{Fe}_2(\text{CO})_9$	$\text{Co}_2(\text{CO})_8$	ثنائي (دايمر)
		$\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$		ثلاثي (ترايمر)
			$\text{Co}_4(\text{CO})_{12}$	رباعي (تترايمر)

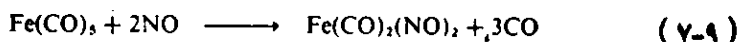
(٨) هذه الصيغ لا تسمح بها قاعدة العدد الذري الفعال.

واخيرا، فمع ان الحديث السابق قد عالج بصورة شاملة تقريبا، فلزات السلسلة الانتقالية الاولى، الا أن هناك مركبات مشابهة معروفة للفلزات الانتقالية الأثقل أيضا. وتتفق هذه المركبات مع قاعدة العدد الذري الفعال بصورة عامة، ولذا تميل الى مشابهة المركبات المبحوثة أعلاه: $\text{Mo}(\text{CO})_6$ ، $\text{W}(\text{CO})_6$ مقابل $\text{Cr}(\text{CO})_6$ ، $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$ ، $\text{Tc}_2(\text{CO})_{10}$ مقابل $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$.. الخ. ولا شك أن هناك بعض الاختلافات بين كربونيلات العناصر الأثقل والسلسلة الاولى من العناصر الانتقالية [لم ينتج أحد في اصطلاح نسعي كربونيل للروثينيوم (Ru) والأسميوم (Os) مثلا] الا ان التشابه أكبر بالنسبة للكربونيلات منه للاصناف الاخرى من المركبات التناسقية.

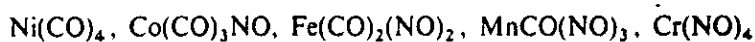
Nitrosyls

النيتروسيلا

يتأين جزئي. أو أكسيد النيتريك بسرعة ليكون ايون النيتروسيل الموجب NO^+ (المعادلة ٤ - ٢٧)، وهو متعادل الكترونيا مع أول أكسيد الكربون. وتعتبر مجموعة النيتروسيل NO متصلة مانحة لثلاثة الكترونات. وهناك معقدات قليلة مميزة تحتوي على متصلات نيتروسيل فقط، الا أن عددا كبيرا منها عبارة عن مزيج كربونيل نيتروسيل. وهذه تتكون بسرعة باحلال أكسيد النيتريك محل أول أكسيد الكربون:



وتتفق النيتروسيولات الفلزية من هذا النوع عموماً مع قاعدة العدد الذري الفعال كما هو موضح في السلسلة المتعادلة الكترونياً:



Metallocenes, metal alkyls.

الفلزوسينات، والالكيلات

and olefin complexes

الفلزية ومعقدات الاولييفينات

ستبحث كيمياء هذه المركبات الفلزية العضوية بالتفصيل في الفصل الثالث عشر، لكن تطبيق قاعدة العدد الذري الفعال سيبحث هنا بإيجاز. فبالإضافة للرابطة التساهمية التناسقية المكونة بين أول اوكسيد الكربون والفلزات، قد يتكون نوعان آخران من روابط الكربون - الفلز. فقد تشكل مجموعة الكيل رابطة سيجما (σ) لتزاوج الكتروني فرديا على ذرة الفلز، وفي هذا النوع من الرابطة تكون مجموعة الكيل متعادلة الكترونياً (فيما يخص قاعدة العدد الذري الفعال) مع ذرة الهيدروجين، وكالاخيرة، فإنها تمنح الكترونات واحداً الى العدد الذري الفعال للفلز. والهيدروكربونات غير المشبعة قادرة على الربط مع ذرة فلز، بمنح الكترونات π من الرابطة المتعددة Multiple bond الى الفلز. ففي معقدات π هذه^(١٢) تقوم كل رابطة مزدوجة في المتصلة (أو المتصلات) بمنح الكترونين الى ذرة الفلز من خلال تكوين رابطة تناسقية.

ومن أمثلة معقدات π المتفقة مع قاعدة العدد الذري الفعال ما يلي:

Mn	= 25	Fe	= 26	Cr	= 24
Mn ⁺	= 24	CH=CH ₂		2C ₆ H ₆	= 12
			= 4		
C ₂ H ₄	= 2	CH=CH ₂		[Cr(C ₆ H ₆) ₂]	= 36
5CO	= 10	3CO	= 6		
[Mn(CO) ₅ C ₂ H ₄] ⁺ = 36		[Fe(C ₄ H ₆)(CO) ₃] = 36			

وتنشأ حالة خاصة من معقدات π ، تشمل كيانات قد تعتبر شكلياً جذوراً حرة. وتذكرنا هذه من جوانب كثيرة بمعقدات النيتروسيل من حيث أن الارتباط يشمل عدداً فردياً من الالكترونات. وأشهر أمثلة لمتصلات من هذا النوع جذر أليل (allyl) . $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2$ مانح ثلاثة الكترونات، وجذر سايكلوبنتاديينيل

(١٢) في هذا الحديث المختصر ستستخدم عبارة «معقد π » لتعني جميع أنواع الروابط المتكونة بين أفلاك π للهيدروكربون المتصل مع ذرة الفلز. وستبحث هذه المعقدات في الفصل الثالث عشر بتفصيل أكثر.

(cyclopentadienyl) مانح خمسة الكترونيات.

ومن أمثلة تطبيق قاعدة العدد الذري الفعال ما يلي: C_5H_5

Mn	= 25	Fe	= 26	Ni	= 28
$CH_2=CHCH_2\cdot$	= 3	$2C_5H_5\cdot$	= 10	$C_5H_5\cdot$	= 5
4CO	= 8	$[Fe(C_5H_5)_2]$	= 36	NO	= 3
$[Mn(C_5H_5)(CO)_4]$	= 36			$[Ni(C_5H_5)NO]$	= 36

ولا تتفق هذه الانواع من المركبات الفلزية العضوية مع قاعدة العدد الذري الفعال، بنفس درجة اتفاق الكربونيلات والنيتروسيلاات ومشتقاتها. فمثلا، بالاضافة الى الحديدوسين $[Fe(C_5H_5)_2]$ أول فلزوسين يكتشف، هناك مركبات مشابهة $[M(C_5H_5)_2]$ ، لا معروفة لعدة عناصر اخرى من السلسلة الانتقالية الاولى $[M = Cr, Co, Ni]$ ، لا تنطبق مع قاعدة العدد الذري الفعال. الا أن الحديدوسين فقط يبدي ثباتا حراريا استثنائيا (ثابت حتى $500^\circ C$)، كما أنه غير حساس للهواء. والكوبالتوسين بعدد ذري فعال = 37، يتأكسد بسرعة الى $[Co(C_5H_5)_2]^+$ ، الذي يبدي ما يقارب الثبات الحراري للحديدوسين، أما كربونيلات السايكلوبنتادينيل المختلطة فمعروفة لجميع الفلزات من الفناديوم الى النيكل: $[(C_5H_5)V(CO)_4]$ ، $[(C_5H_5)Cr(CO)_3]_2$ ، $[(C_5H_5)Mn(CO)_3]$ ، $[(C_5H_5)Fe(CO)_2]_2$ ، $[(C_5H_5)Co(CO)_2]$ ، $[(C_5H_5)Ni(CO)]_2$. وبما يلفت النظر في هذه المعقدات التي تتفق مع قاعدة العدد الذري الفعال انها تتطلب أن تكون العناصر ذات العدد الذري الفردي (Co, Mn, V) مونومات، وأن العناصر ذات العدد الذري الزوجي (Ni, Fe, Cr) تكون دايمرات، على عكس الكربونيلات البسيطة (ص 513-517) ويستعرض الجدول (9-7) عدد الالكترونات الممنوحة من المتصلات المختلفة لكي تنطبق قاعدة العدد الذري الفعال. والاستخدام الحكيم لهذه القاعدة سيكون هونا كبيرا في التنبؤ بالصيغة الصحيحة لمركب فرضي، وكذلك ثبات مثل هذا المركب، وحتى بناءه المحتمل. فمثلا، من الممكن تحضير مركب صيغته الاولى $Fe(C_5H_5)_2(CO)_2$. واذا افترض أن أن هذا الجزيء مشابه للحديدوسين، فانه يخرق قاعدة العدد الذري الفعال. الا انه من الممكن رسم بناء يتفق مع القاعدة تماما (انظر المسألة 9-2). ولذا فان الاستخدام السليم لنص قاعدة العدد الذري الفعال قد يوحى بالبناءات الجزيئية المناسبة، وبالتجارب الضرورية لتوضيح بناء المركب وخواصه. الا أنه لا محل في الكيمياء لاستخدام القاعدة كمعتقد يغني عن التجربة.

الجدول (٧-٩) مساهمات المتصلات في قاعدة العدد الذري الفعال

١	الهيدروجين
١	مجموعات الكيل، اسيل
٢	مجموعة كربونيل
٣	مجموعة نيتروسل، الخطية
١	مجموعة نيتروسل، المنحنية
٢	قواعد لويس البسيطة PR_3 ، Cl^- الخ
٢/رابطه مزدوجة	اوليفينات
٣	الليل
٥	سايكلو بنتادينيل C_5H_5
٧	سايكلو هبتا ترينيل C_7H_7

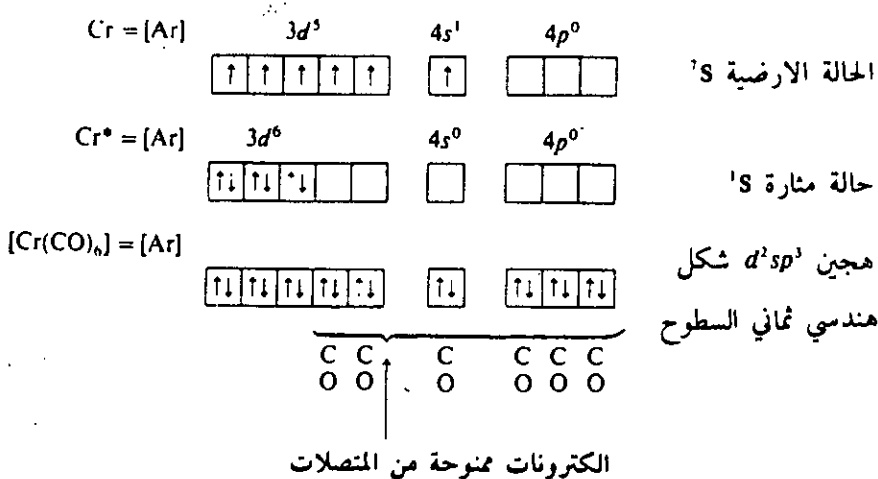
VALENCE BOND THEORY

نظرية رابطة التكافؤ

كان أول تطبيق ناجح لنظرية الربط على المركبات التناسقية من عمل لينوس بولنغ (Linus Pauling). ويشار إليها عادة باسم نظرية رابطة التكافؤ للمركبات التناسقية^(١٣) وهي ذات علاقة وثيقة بالتهجين (hybridization) والشكل الهندسي للمركبات غير المعقدة المبحوثة في الفصل الخامس. فمثلا يمكن تبرير بناء الكربونيلات البسيطة الاحادية ببساطة بافتراض أن تهجينات d^2sp^3 (ثماني السطوح) $[Cr(CO)_6]$ ، dsp^3 (الهرم الثلاثي المثلاثي)، $[Fe(CO)_5]$ ، sp^3 (رباعي السطوح) $[Ni(CO)_4]$ تحدث في هذه الجزيئات. ويجب ان ترقى الإلكترونات $4s$ الموجودة في الحالة الارضية لذرات الفلز الى أفلاك $3d$ ليسمح باستخدام فلك $4s$ من قبل المتصلة الداخلة. فترغم جميع الالكترونات غير المتزاوجة الموجودة في أفلاك $3d$ على أن تتزوج. ويعتبر تكون المعقد من وجهة نظر رابطة التكافؤ، تفاعلا بين قاعدة لويس (متصلة) وحامض لويس (فلز أو أيون فلز) مع تكون رابطة تساهمية تناسقية (تعاونية) بين المتصلة والفلز. وقد جرت العادة أن تمثل أفلاك الفلز بمربعات او دوائر لبيان توزيع الكترونات الفلز وتلك الممنوحة من المتصلة: -

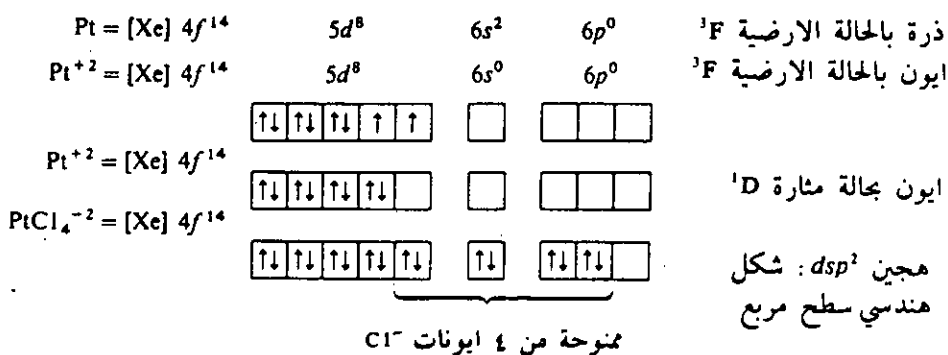
(١٣) ربما كان أفضل عرض لنظرية رابطة التكافؤ كتاب باولنغ نفسه: الحاشية (١٤)

"The Nature of the Chemical Bond,"



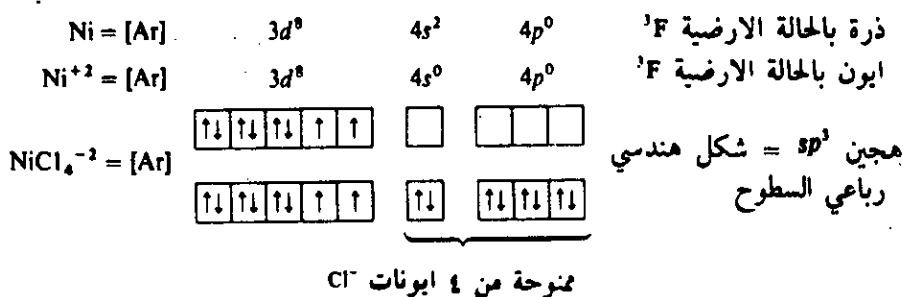
ويستطيع القاريء ان يجد بسهولة التركيب الالكتروني والتهجين في $Fe(CO)_5$ و $Ni(CO)_4$.

ومع أن أسلوب رابطة التكافؤ يطبق بنجاح على هذه الكربونيلات البسيطة، إلا أن تطبيقاته الأهم كانت على معقدات الفلزات في حالات تأكسد أعلى. فمثلا لا يونات Ni^{+2} Pt^{+2} تركيب d^8 . ومعقدات Pd^{II} و Pt^{II} عادة رباعية التناسق ومسطحة مربعة وديامغناطيسية، كما أن هذا البناء كذلك موجود كثيرا في معقدات Ni^{II} . ولما كانت الحالة الأرضية في هذه الأيونات بارامغناطيسية (^3F)، فإن على المتصلات في هذه المعقدات الديامغناطيسية أن تسبب تزاوج الالكترونين الفرديين. وقد ذكر بولنغ أن هذا يتم عن طريق استخدام أفلاك d من قبل المتصلات:



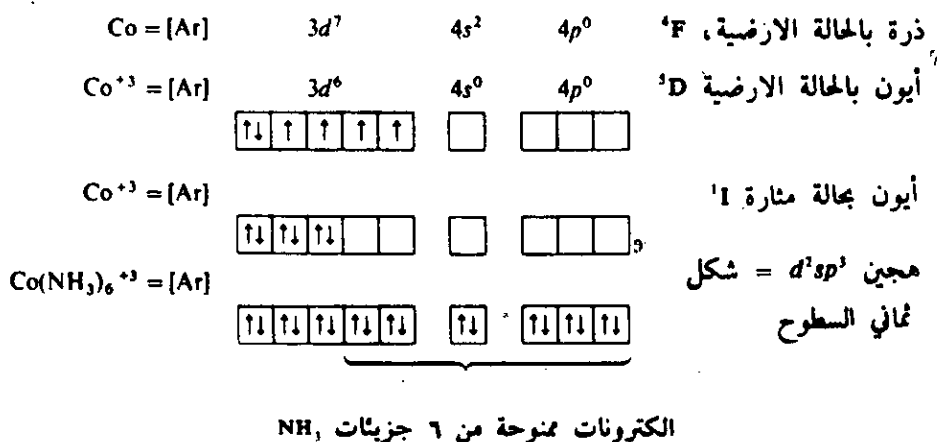
وفي جميع الحالات (المحصورة في Ni^{+2}) التي عرفت فيها معقدات رباعية التناسق بارامغناطيسية يجب ان تحتل الكروونات d^8 جميع افلاك d الخمسة للفلز مستبعدة

امكانية اشتراك فلك d المنخفض الطاقة ($3d$ في Ni) في روابط المتصلة - الفلز. وقد ذكر بولنغ ان هذه المعقدات تتضمن مهجنات sp^3 :-

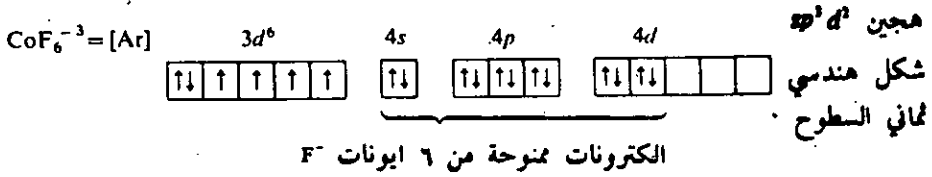


وطبقا لهذا التفسير، يجب أن يكون بالامكان التنبؤ بالشكل الهندسي لمعقد d^8 ، اذا عرفت قابلية المغنطة، أي: ديامغناطيسي = مسطح مربع، بارامغناطيسي = رباعي السطوح. وقد اثبتت هذه القاعدة والدليل المغناطيسي لنوع الرابطة، فائدتها الكبيرة لعدة سنوات. ولكننا نعلم أنها قد تكون مضللة. وهذا يشير الى إحدى نقاط الضعف في التفسير المبسط لنظرية رابطة التكافؤ للربط في المعقدات.

وبنفس الاسلوب افترضت امكانيتان لمعقدات سداسية، لايونات d^7 مثل Fe^{+2} و Co^{+3} الخ. تأمل معقدات Co^{III} مثلا، فهناك عدد كبير جدا من المعقدات اصطنعها فيرنر. وكانت جميع معقدات فيرنر لـ Co^{III} ، وكذلك جميع المعقدات الاخرى التي اصطنعت قبل صياغة بولنغ لمعالجة رابطة التكافؤ للتناقض، ديامغناطيسية. ولذا كانت مصاغة كالتالي:



إن وصف رابطة التكافؤ الناتج يفسر بصورة مناسبة خواص المعقد، أي أنه ليست هناك إلكترونات غير مزدوجة، كما أن البناء ثماني السطوح تام. بيد أن اكتشاف إمكانية تكون معقد بارا مغناطيسي لـ Co^{III} ، CoF_6^{-3} ، به أربعة إلكترونات غير مزدوجة، قد استدعى تعديلا لهذه النظرية. وكان أحد الاقتراحات أن ذرات الفلور تكون على هيئة أيونات فلوريد، وبالتالي لم تكن بحاجة إلى أفلاك $3d$ في الكوبالت. إلا أن اقتراح بولنغ الأكثر واقعية، ينص على إمكانية ربط أيون الفلوريد خلال أفلاك $4d$ الخارجية. ولمثل هذا الهجين $3sp^3 4d^2$ تماثل مشابه لهجينات $3d^2 sp^3$ الناتجة أعلاه. ولذا يمكن أن يصاغ أيون سداسي فلورو كوبالتات hexafluorocobaltate(III) على النحو التالي:

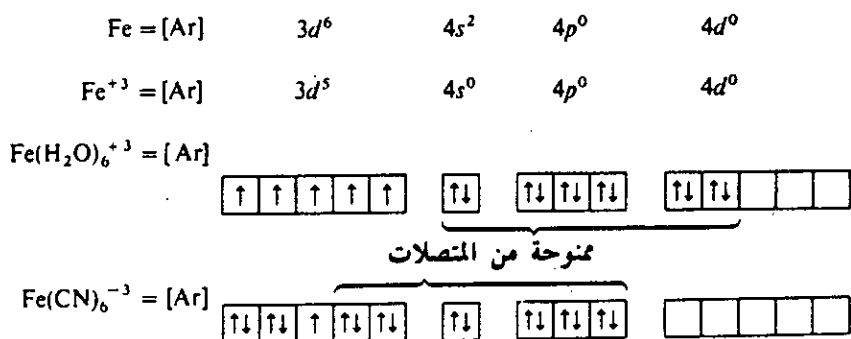


ونميل العبارات «فلك داخلي» مقابل «فلك خارجي»، و «أيوني» مقابل «تساهمي» إلى الافتراض المسبق لنموذج معين من الربط. وعندما نناقش نظرية المجال البلوري سنصادف أن عبارات «المجال الضعيف» و «المجال القوي» قد أضيفت إلى المصطلحات الخاصة. ولما كانت هذه العبارات مبنية على نموذج ربط معين فإنها تكون متحيزة إلى حد ما لهذا النموذج. وقد اقترح بولنغ^(١٤) عبارات ناقص الارتباط (hypoligated) وعالي الارتباط (hyperligated) لوصف تأثير المتصلة على حالة الغزل للفلز.

ويمكن نبذ هذه العبارات كلها إلا عند الرغبة في تأكيد وجهة نظر معينة للربط. وفي غياب الحاجة إلى التأكيد على نموذج ربط معين يفضل وصف معقد ما بعبارة قابلة للفحص التجريبي بدلا من حالة ربط مفترضة. فمثلا $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{+3}$ ديا-مغناطيسي و $[\text{CoF}_6]^{-3}$ بارا مغناطيسي، بغض النظر عن التحيز النظري للملاحظة. ومن الطبيعي أن التمييز الديامغناطيسي، والبارامغناطيسي، غير كاف في حالات أيونات فلزية لديها عدد فردي من الإلكترونات d مثل d^5 ، Fe^{+3} ، الذي سيكون

^(١٤) L. Pauling, "The Nature of the Chemical Bond," 3rd ed., Cornell University Press, Ithaca, N.Y., 1960, pp. 162-163.

باراً مغناطيسياً، بغض النظر عن أثر المتصلة في ذلك، أو عدمه، لانه يستحيل ازدواج عدة فردي من الالكترونات. الا أنه في مثل هذه الحالات، قد تكون المعلومات حول درجة البسارامغناطيسية مفيدة. (العلاقة بين العزم المغناطيسي والالكترونات غير المزدوجة مذكورة في المعادلة (١٤-٢). فمثلاً أيون $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{+3}$ باراً - مغناطيسي لديه خمسة الكترونات غير مزدوجة، لكن ايون $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{-3}$ باراً - مغناطيسي لديه الكترون واحد غير مزدوج. وتمثيل نظرية رابطة التكافؤ لهذه المعقدات هو: -



في مركبات مثل هذه يمكن ان نصف النتائج التجريبية بعبارات غزل عالٍ وغزل منخفض، ولكي يستطيع القارئ أن يربط بسهولة مصطلحات مختلف المؤلفين مع تلك المستخدمة في هذا الكتاب تضمن الجدول (٨-٩) عرضاً لمعادلة التبعوت التي توصف بها المعقدات ذات الغزل العالي والمنخفض.

Electroneutrality Principle

and Back Bonding

مبدأ التعادل الكهربائي

والربط الارجاعي

إن إحدى صعوبات ما تفترضه نظرية رابطة التكافؤ من منح الكترونات المتصلات (قواعد لويس) الى ايونات الفلز (حامض لويس) هي تجمع شحنة سالبة تقديرية على الفلز. فمثلاً تأمل معقد Co^{II} مثل $[\text{CoL}_6]^{+2}$ ، ففيه ست متصلات تشترك في اثني عشر الكترون مع ذرة الفلز. ولما كانت جميع هذه الالكترونات من المتصلات فإن هذه العملية ستؤدي الى تجمع شحنة تقديرية - ٦ على الفلز تعادل جزئياً فقط بالشحنة الايونية + ٢ على الايون الفلزي. فمن ناحية الشحنة التقديرية سيصبح الكوبالت سالباً. وقد بين بولنغ أن هناك سبعين يحولان دون وجود فلزات بمثل تلك الشحنة

الجدول (٨-٩). العبارات التي تصف القابلية المغناطيسية للمعقدات

النظام	الغزل الاقصى $Fe(H_2O)_6^{+2}$	الغزل الادنى $Fe(CN)_6^{-4}$	تعليقات
النتائج التجريبية	بارامغناطيسي	ديامغناطيسي	تنطبق فقط على الانظمة التي يمكن فيها ازدواج جميع الالكترونات.
	غزل جال	غزل منخفض	مصطلحات مفضلة للدلالة على
	غزل حر	مزدوج الغزل	حقائق تجريبية دون تحيز مفروض.
نظرية رابطة التكافؤ	ايوني	تساهمي	استخدامها نادر هذه الايام
	مدار خارجي	مدار داخلي	ربما يكون المصطلح الافضل عند تفسير تشكيل رابطة التكافؤ.
	ناقص الارتباط	عالي الارتباط	قليل الاستخدام باستثناء استخدام بولنغ له
نظرية المجال البلوري	مجال ضعيف	مجال قوي	مصطلح مفضل عند التفسير حسب المجال البلوري او مجال المتصلة.

السالبة غير المواتية. أولاً: بما أن الذرات المانحة في المتصلات عادة ذرات ذات سالبية عالية، مثل الهالوجينات، و N، و O، فإن الاشتراك في الالكترونات لا يكون متساوياً بين الغزل والمتصلات، ومعنى هذا أن تستحث على الغزل شحنات موجبة للمساعدة على التوازن مع الشحنة التقديرية غير المواتية. وقد ذكر بولنغ أن المعقدات ستكون أكثر ثباتاً عندما تكون سالبية المتصلة بقدر يستطيع معه الغزل أن يكون في حالة تعادل تام. وتعرف هذه القاعدة الأولية بمبدأ التعادل الكهربائي. وقد عمل بولنغ وزملاؤه^(١٥) حسابات شبه كمية لبيان العلاقة بين ثبات المعقدات والشحنات على ذرة الغزل المركزية. ولما كانت هذه الحسابات تشتمل على تقريبات كثيرة جداً، فإنها لا تتمتع بالدقة الفائقة، لذا لا يهمننا الاسلوب المستخدم في الحساب. إلا أن القيم تبين نوعياً، كيف يستطيع تجمع الشحنة السالبة الزائد على الغزل أن يلغي ثبات المعقد.

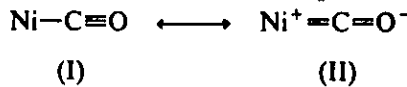
L. Pauling, "The Nature of the Chemical Bond," 3rd ed., Cornell University Press, Ithaca, (١٥ N.Y., 1960, pp. 172-174; E. S. Gould, "Inorganic Reactions and Structure," Holt, Rinehart & Winston, New York, 1956, pp. 140-141.

ومن بعض الشحنات النموذجية ما يلي: -

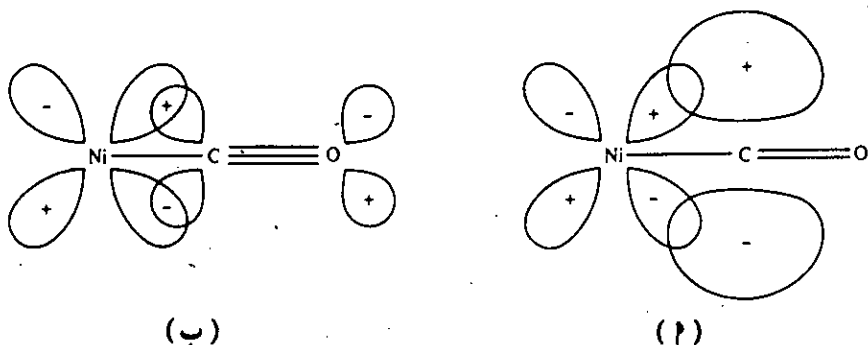
$[\text{Be}(\text{H}_2\text{O})_4]^{+2}$	$[\text{Be}(\text{H}_2\text{O})_6]^{+2}$	$[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{+3}$	$[\text{Al}(\text{NH}_3)_6]^{+3}$
Be = -0.08	Be = -1.12	Al = -0.12	Al = -1.08
4O = -0.24	6O = -0.36	6O = -0.36	6N = 1.20
8H = 2.32	12H = 3.48	12H = 3.48	18H = 2.88
+2.00	+2.00	+3.00	+3.00 المجموع

ومع أنه لا يجوز أن نأخذ القيم المذكورة أعلاه حرفياً، إلا أنها تشير إلى مبادئ نوعية في تكون المركبات التناسقية. أولاً، أربعة جزيئات ماء تعادل بفعالية الشحنة الأيونية + 2 للبريليوم، ولكن ستة جزيئات ماء تمنح كثافة الكترونية كثيرة. وفي المقابل يستطيع Al^{+3} أن يستوعب ستة جزيئات ماء، وبالتالي يكون $[\text{Be}(\text{H}_2\text{O})_4]^{+2}$ و $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{+3}$ ثابتين، لكن $[\text{Be}(\text{H}_2\text{O})_6]^{+2}$ غير ثابت. كما أن $[\text{Al}(\text{NH}_3)_6]^{+3}$ ليس ثابتاً لأنه ليست لذرة النيتروجين في الأمونيا سلبية كافية لتزيل التجمع الزائد في الكثافة الالكترونية. ويبدو أن مبدأ التعادل الكهربائي ينطبق بسهولة أكبر على المعقدات غير الثابتة نتيجة للتجمع الزائد للكثافة الالكترونية على الفلز. ومع أن طاقة التأين لذرة الفلز لا تشجع على تكون معقدات بشحنات موجبة كبيرة على الفلز، إلا أن مثل هذه الشحنات تؤدي إلى زيادة طاقة ربط مادولونج (Madelung) الأيونية، التي قد تعوض وتساعد على ثبات المعقد. ولذا فإن من الممكن أن نجد فلزات في حالات تأكسد عالية في معقدات الاوكسيد أو الفلوريد مثل: CoF_6^{-2} , MnF_6^{-2} , RuF_6^{-} , CrO_3F^{-} , MnO_4^{-}

يوجد الفلز عادة في الكربونيل والنيتروسل والمركبات القريبة منها في حالة تأكسد منخفضة ومربوطاً إلى عنصر ذي سلبية منخفضة نوعاً. ولذا فإن روابط سيجما المكونة من منح الالكترونيات من المتصلة إلى ذرة الفلز، تزيد الكثافة الالكترونية على ذرة الفلز كثيراً. ولا يمكن لهذه المعقدات أن تكون ثابتة إذا لم تكن لدى الفلز طريقة ثابتة لتقليص كثافته الالكترونية. وقد اقترح بولنغ أن ميكانيكية نشر الكثافة الالكترونية للفلز ناجمة عن الربط الأرجاعي «أو طنين الرابطة المزدوجة الجزيئي»: -



تتوزع الكثافة الالكترونية من ذرة النيكل الى ذرة الاوكسجين بمقدار مساهمة بناء الطين II في هجين الطين. وتدل دراسة أدق لهذه العملية على أن نشر الكثافة الالكترونية يحدث عن طريق تداخل افلاك d على الفلز مع افلاك متصلة الكربونيل. وتستدعي نظرية الرابطة التكافؤ استخدام احد افلاك d على ذرة الكربون (وبالتالي تجعله غير متاح لرابطة π للاوكسجين) بينما نتحدث نظرية الفلك الجزيئي عن تداخل فلك الفلز d مع فلك π^* (١٦) لأول أوكسيد الكربون (انظر الشكل ٩-٤). وتتوزع الكثافة الالكترونية في اكل من التمثيلين (الشكل ٩-٤) عن طريق رابطة π من ذرة الفلز الى مجموعة الكربونيل ومعنى ذلك خفض رتبة الربط لرابطة C-O. ويمنع الفلز الموجود في حالة تأكسد منخفضة من أن يصبح سالبا بصورة زائدة. وسيحدث تكون روابط π من هذا النوع باستفاضة أكبر، في جزء تالي من هذا الفصل.



الشكل (٩-٤). تأثير ربط π فلز - متصلة على زيادة رتبة الربط لرابطة Ni-C وتقليص رتبة الربط لرابطة C-O. (أ) وجهة نظر رابطة التكافؤ. (ب) وجهة نظر الفلك الجزيئي رابطة π بين فلك d على ذرة Ni والفلك اللارابط (π^*) على مجموعة الكربونيل.

Strengths and Weaknesses of the Valence Bond Approach

جوانب القوة والضعف في أسلوب رابطة التكافؤ

كانت نظرية رابطة التكافؤ الى ما قبل خمس وعشرين سنة، النظرية الوحيدة التي طبقها الكيميائيون على المركبات التناسقية. ولكن حدثت في العقد التالي، ثورة بجيت

(١٦) لا يجوز أن نسمح بقيام خلط بسبب الألفاظ المستخدمة هنا، أي تكون رابطة بواسطة فلك لا رابط. فعبارة «لا رابط» وسيلة مناسبة للقول بأنه في جزيء أول أوكسيد الكربون الحر يقع هذا الفلك عند مستوى طاقة أعلى من طاقة الأفلاك الذرية الأصلية في الكربون والأوكسجين. ومع ذلك فإنه قد يكون منخفض الطاقة بصورة كافية ليتحد مع فلك d على الفلز ويكون رابط.

لا نرى اليوم كيميائيين غير عضويين يستخدمون نظرية رابطة التكافؤ البسيطة في مناقشتهم عن هذه المعقدات.

ولا يعود ذلك أن كون نظرية رابطة التكافؤ غير صحيحة، إنها ليست كذلك. فقد أثبتت أنها أكثر صلاحية لتوضيح خواص هذه الجزيئات بعبارات مختلفة. ولذا فإن نظرية رابطة التكافؤ للمركبات المعقدة لا تزال قائمة، فكما سئى (فصل ١٤ الجزء الثاني) يحاول بولنغ حالياً أن يفسر بعض الخواص غير العادية للمركبات التناسقية بلغة رابطة التكافؤ. ولذا فإن على الطالب أن يكون واعياً للتقنية والمصطلحات، مع أن الكيميائي غير العضوي المعاصر بحاجة إلى وجهة نظر أوسع ليستطيع تفسير المعطيات التجريبية التي تقدمها الكيمياء التناسقية بصورة صحيحة.

Cystal Field Theory

نظرية المجال البلوري

طورت نظرية المجال البلوري (CFT)^(١٧) على يد بيثي (Bethe)^(١٨) وثان فليك (Van Vleck)^(١٩). وكان هذا التطوير متعاصراً مع فكرة رابطة التكافؤ لبولنغ. ورغم أنها كانت مستخدمة من قبل الفيزيائيين إلى حد ما، إلا أنها بقيت غير معروفة عند الكيميائيين حتى الخمسينات. وبقيت الكيمياء التناسقية لمدة عشرين سنة تفسر بلغة نظرية رابطة التكافؤ. وتعود الشعبية التي امتازت بها الأخيرة على نظرية المجال البلوري، إلى حد كبير، إلى حقيقة أن نظرية رابطة التكافؤ كانت تجيب على الاسئلة التي كان يسألها كيميائيو تلك الفترة، أي ما يخص الشكل الهندسي والقابلية المغناطيسية لأيونات المعقد المعزولة. وأنه لمن سوء الحظ ألا يستفيد الكيميائيون من الأعمال الرائدة لبيثي وثن فليك وآخرين وإلا يطوروا الكيمياء التناسقية من وجهتي النظر هاتين. وكما أشار ثان فليك في عام ١٩٣٤^(١٩) وكما سيناقش فيما بعد، فإن نظريتي رابطة التكافؤ والمجال البلوري تعتبران حالات خاصة للمعالجة الأعم للفلك الجزيئي.

ولكي نفهم الأفعال المتبادلة المسؤولة عن تأثيرات المجال البلوري بوضوح، تدعو الحاجة إلى تفهم جيد للعلاقات الهندسية بين أفلاك d . وليست هناك طريقة فريدة

(١٧) تشير نظرية المجال البلوري كما تستخدم هنا إلى تفاعل الكروستاتيكي صرف بين المتصلات وأيون الذرة المركزي، أي أنها تستبعد التكافؤ التساهمي. وكما سئى فيما بعد، فمن الممكن تعديل النظرية لتشمل بعض التكافؤ التساهمي (ويسمى هذا التعديل عادة نظرية مجال المتصلة).

(١٨) H. Bethe, *Ann. Physik*, [5], 3, 135 (1929).

(١٩) J. H. Van Vleck, *Phys. Rev.*, 41, 208 (1932); *J. Chem. Phys.*, 3, 803, 807 (1935).

لتمثيل أفلاك d الخمسة إلا أن التمثيل الأنسب مبين في الشكلين (٩-٥) و (٩-٦).

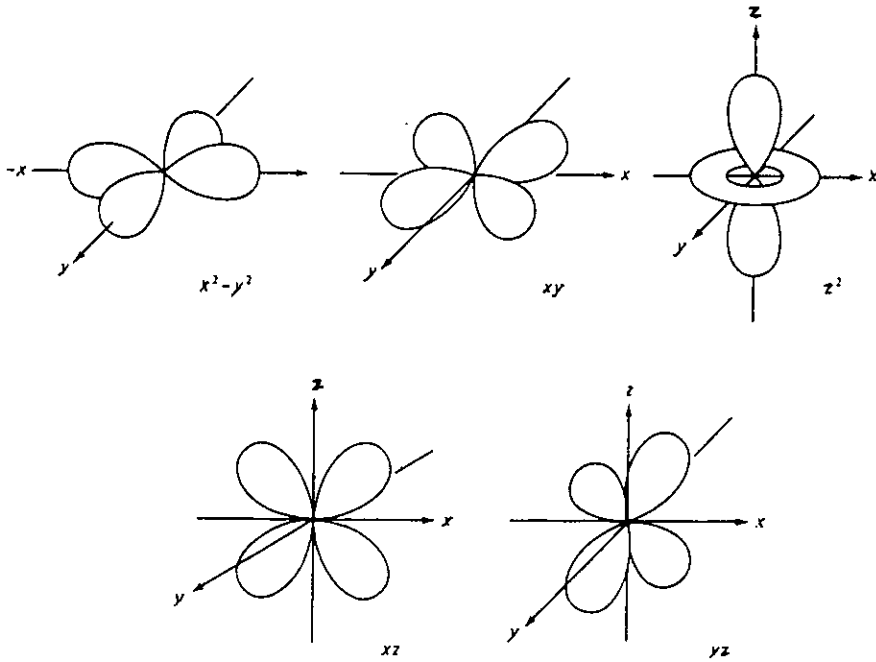
وهناك في الحقيقة ست دالات موجية يمكن أن تكتب للأفلاك ذات الشكل الخاص ذي الأربعة نتؤات (dxy مثلاً). ونظراً لأنه لا يمكن أن توجد سوى خمسة أفلاك d لها وجود فيزيائي، فإنه يجب أن يكون فلك d الخامس (dz^2) اتحاداً خطياً للفلكين الآخرين $dz^2 - y^2$ و $dz^2 - x^2$. لذا فليس للفلكين الآخرين وجود مستقل، ولكن من المناسب كثيراً أن نفكر بفلك dz^2 كاتحاد للثنتين، فيه خواصهما (الشكل ٩-٧). ولما كانت لكليهما كثافة الكترونية عالية على امتداد محور z ، فإن لفلك dz^2 حجماً كبيراً من الكثافة الالكترونية مركزة على طول المحور. ولما كانت إحدى مكونات دالات الوجه متزايدة الى الحد الأعلى على طول محور $x(x^2 - dz^2)$ والأخرى على طول محور $y(y^2 - dz^2)$ فإن لدى dz^2 الناتج نتؤاً مستديراً^(٢٠) من الكثافة الالكترونية في سطح xy .

وتفترض نظرية المجال البلوري أن التفاعل الوحيد بين الأيون الفلزّي والمتصلات هو من النوع الكهربي الساكن (أيوني)، وأن أفلاك d الخمسة في أيون فلزي غازي معزول متساوية الطاقة. فإذا وضع مجال متنازل كروياً من الشحنات السالبة حول الأيون الفلزّي، فإن جميع الأفلاك سترتفع طاقتها نتيجة للتناظر بين المجال السالب والالكترونات السالبة للأفلاك^(٢١) ومع ذلك تبقى أفلاك d الخمسة متساوية الطاقة. وإذا نتج الحقل (المجال) من أثر متصلات حقيقية (إما من المتصلات الايونية السالبة أو من طرف سالب لمتصلات قطبية مثل NH_3) فيجب أن يكون التنازل أدنى من الكروي بسبب العدد المحدود (عادة أربع أو ست) للمتصلات المعنية. دعونا نتأمل حالة ست متصلات مقتربة لتكون معقداً ثماني السطوح. وللسهولة، نستطيع أن نعتبر أن المتصلات تقترّب من أيون الفلز على طول محاور النظام التناسقي، أي، من اتجاهات $(y, y, -z, z, -x, x, -y, y)$ الشكل (٩-٨). وتحت هذه الظروف ستتفاعل المتصلات بقوة

(٢٠) كثيراً ما يشار اليه بوصف «كمكة» أو بأسلوب أقل أناقة «حزام البطن». وكثيراً ما يميل، خاصة في الاشكال التي يصعب فيها تصوير جميع النتؤات لأفلاك d الخمسة بصورة صحيحة في نفس الوقت. ومع ذلك، من المهم أن نتذكر أن لفلك dz^2 وجوداً جزئياً في سطح xy .

(٢١) حيث أن جميع الأفلاك تخضع للتناظر فقد اقترح أن يبين هذا على مخطط انفصال الأفلاك (مثل الشكل ٩ - ٩) بمخطوط توصيل تظهر طاقة الأفلاك المتزايدة عند اقتراب المتصلات. ومن جهة ثانية، ينتج عن التجاذب بين الأيون الفلزّي والأيونات أو المتصلات القطبية، تخفيض الطاقة (كما يجب أن يكون ليبقى المعقد ثابتاً)، وليس من الضروري تضمين كل هذه التأثيرات في المخطط البسيط لانفصال الأفلاك ما دنا واهين لوجودها.

مع أفلاك $eg^{(22)}$ الواقعة على طول محاور x, y, z ، وهي أفلاك dz^2 و dx^2-y^2 و dx^2+dy^2 و dxz ، والتي تسمى مجتمعة أفلاك T_{2g} فستصعد بدرجة أقل نظراً لكونها موجهة بين المتصلات المتقربة (لكل ٩-٨). ويعبر عن مدى انفصال أفلاك e_g ، t_{2g} بمقدار $10Dq$ أو Δ (الشكل ٩-٩). وكما سئى قد يكون هذا المقدار طاقة كبيرة أو طاقة صغيرة، إلا إنها تعرف بالمقدار $10Dq$. وسنعتبر أن اقتراب المتصلات عملية تتم في خطوتين. ففي الخطوة الأولى تقترب المتصلات وتنتج مجالا كروياً فرضياً يصد جميع الأفلاك بنفس الدرجة، وفي الخطوة الثانية يقسم المجال ثماني السطوح الأفلاك مزبلاً تساويها في الطاقة. ونرى أن مركز الكتلة، أو مركز الثقل للأفلاك، يبقى ثابتاً خلال

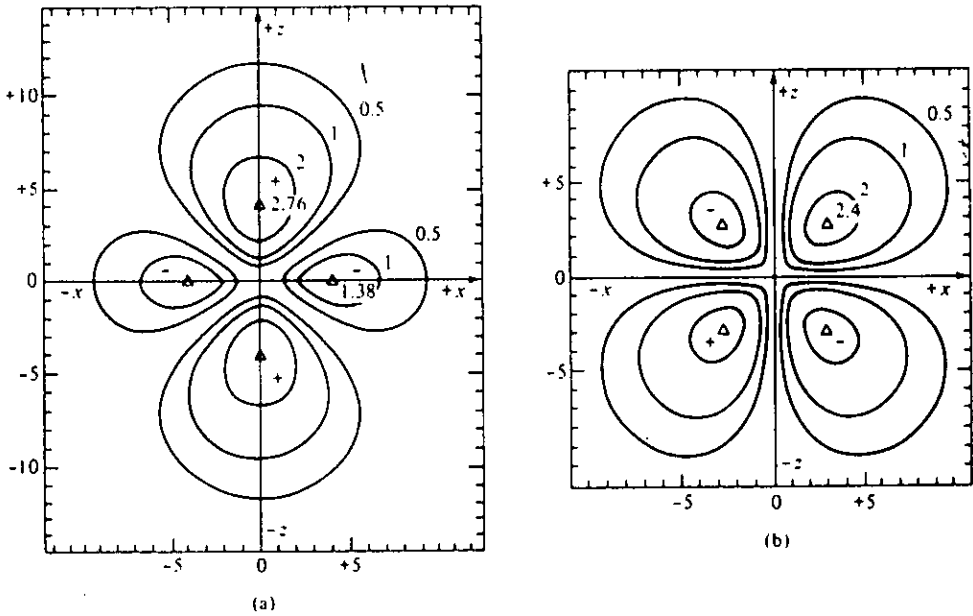


الشكل (٩-٥). الترتيب الفراغي لأفلاك d الخمسة

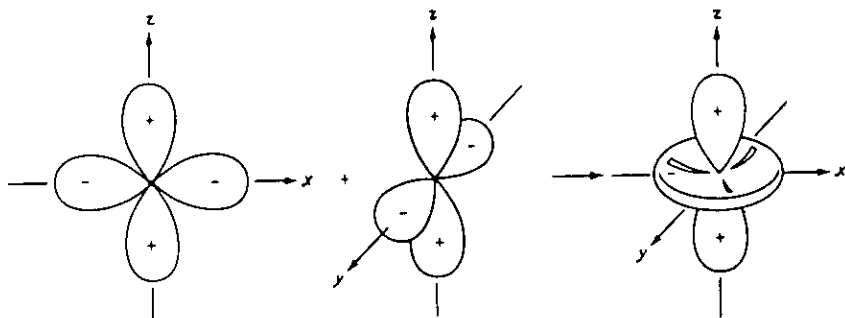
(٢٢) لأغراضنا الآتية يمكن اعتبار أن كلا من الرمز e_g و t_{2g} مجرد رقم مناسب للتمييز بين مجموعتين من الأفلاك. هذا الرقم أساس في نظرية المجموعات (انظر الملحق ب).

(٢٣) قد يبدو كأن فلك $d_{x^2-y^2}$ قد صد أكثر لأنه مجابه بأربع متصلات بالمقارنة مع المتصلتين (الظاهرتين) لفلك d_{z^2} . تذكر أن لدى فلك $d_{x^2-y^2}$ كثافته الكترونية في السطح xy (أو أنه اتحاد خطي للدالتين z^2-y^2 ، z^2-x^2).

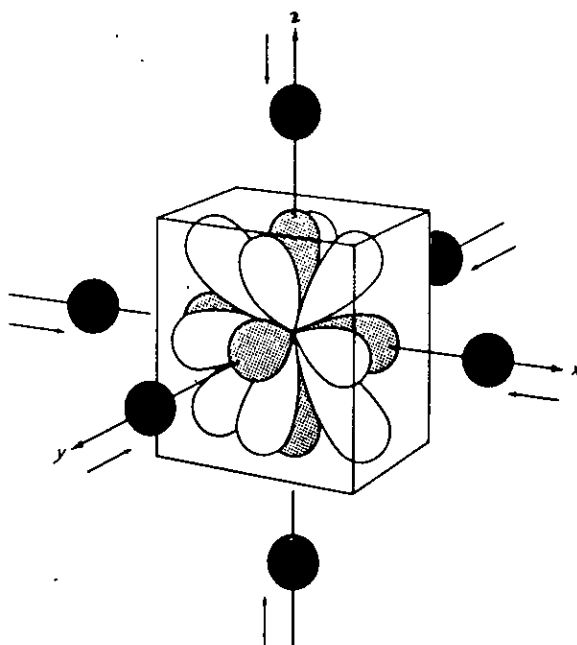
الخطوة الثانية. ويعني هذا أن طاقة جميع الأفلاك قد ترتفع بسبب التنافر مع المتصلات المتقدمة في الخطوة الأولى، لكن مجرد إعادة ترتيب المتصلات من مجال كروي فرضي، إلى مجال ثنائي السطوح (أو مكعبي أو رباعي السطوح)، لا يغير متوسط الطاقة لمجموعة أفلاك d . وعليه فإذا أردنا أن نحافظ على مركز الكتلة ثابتاً فمن الضروري لفلكي e أن يصدا بمقدار $6D_0$ ليوازننا ثبات أفلاك t_2 الثلاثة بمقدار AD_0 . ويمكن تشبيه ثبات مركز الكتلة لأفلاك d بحفظ طاقة هذه الأفلاك.



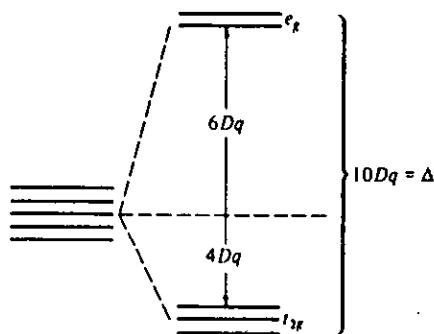
الشكل (٩-٦). الخطوط الكونتورية (Contour) للكثافة الإلكترونية لـ (أ) فلك d_{z^2} (ب) فلك $d_{x^2-y^2}$. تمثل المثلثات نقاط الكثافة الإلكترونية القصوى.
B. Perlmutter-Hayman, *J. Chem. Educ.*, **46**, 428 (1969). من:



الشكل (٩-٧). تمثيل فلك d_{z^2} كاتحاد خطي لأفلاك $d_{z^2-x^2}$ و $d_{z^2-y^2}$.



الشكل (٨٩). مجموعة كاملة من أفلاك d في مجال ثماني السطوح. أفلاك e_g مظلمة وأفلاك t_{2g} غير مظلمة. النتوء المستدير لفلك d_{z^2} محذوف لزيادة الوضوح.

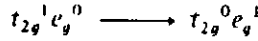


الشكل (٩٠). انفصال أفلاك d الخمسة المتساوية الطاقة بواسطة مجال متصلات ثماني السطوح.

قياس $10Dq$

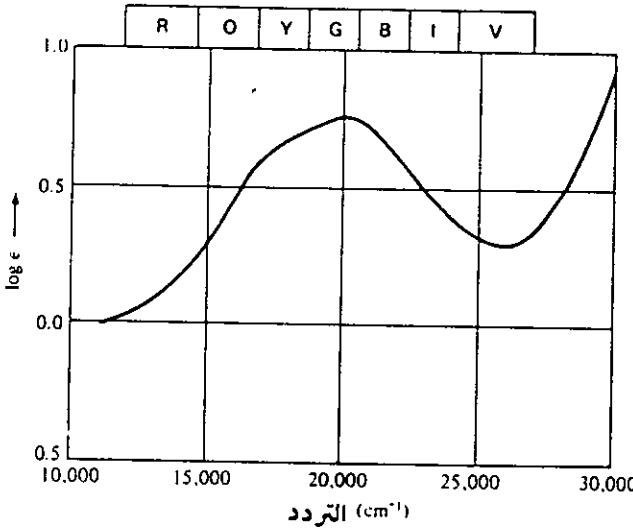
يبدو من المفيد قبل الحديث عن النتائج الأخرى لانفصال المجال البلوري ان نعلم فهمنا للمقدار $10Dq$ وكيفية قياسه. تأمل مثلاً أيون $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{+3}$ بترتيب الكتروني d^1 يحتل الالكتران فيه فلك d الأسفل المتاح له. ففي حالة معقد ثماني السطوح يكون هذا الفلك أحد أفلاك t_{2g} الثلاثة المتساوية في الطاقة وتكون محاليل

أيون Ti^{3+} بنفسجية اللون نتيجة لامتنصاص الفوتونات وترقية الإلكترونات :-



وقد وجد أن هذه الترقية^(٢١) تحدث عند $20,300 \text{ cm}^{-1}$ (انظر الشكل (٩-١٠)) ولذا فإن طاقة هذه الترقية هي^(٢٥) :-

$$20,300 \text{ cm}^{-1} \times \frac{1 \text{ kJ mol}^{-1}}{83.6 \text{ cm}^{-1}} = 243 \text{ kJ mol}^{-1} (58.0 \text{ kcal mol}^{-1}) \quad (٩-٩)$$



الشكل ٩-١٠. طيف مرئي لمحلول مائي ٠,١ مول/لتر من أيون $[Ti(H_2O)_6]^{3+}$. الأحرف في أعلى الشكل تبين ألوان أجزاء الطيف المرئي من: H. Hartman, H. L. Schläfer, and K. Hansen, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 284, 153 (1956).

وللمقارنة يبلغ الحد الأعلى للامتصاص في ReF_6 (وله أيضاً ترتيب الكتروني d^1) 32500 cm^{-1} وهو يعادل طاقة مقدارها ٣٨٨ كيلو جول/مول (٩٢,٩ كيلو كالوري/مول) لـ $10Dq$ (٢٦). وهذه قيم مميزة لـ $10Dq$ وهي من نفس رتبة المقدار المميز لرابطة كيميائية (ص ٣٥٧).

وكما سنرى، يمكن أن تكون المعقدات ثابتة بمقدار أكثر أو أقل من $10Dq$ ، إلا أننا نتوقع درجة من الثبات، تقابل تكون رابطة أو أكثر. وحالة d^1 هي أبسط الحالات الممكنة، من حيث أن الترقية الملاحظة تعكس مستويات الطاقة الفعلية لمستويات e_g و

٢١ H. Hartman and H. L. Schläfer, *Z. Physik. Chem. (Leipzig)*, 197, 116 (1951); H. Hartman, H. L. Schläfer, and K. H. Hansen, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 284, 153 (1956).

٢٥ يقترح أن يقوم الطالب بالتحقق من قيمة الثابت $83,6 \text{ cm}^{-1} = 1 \text{ كيلو جول / مول}$ باستخدام معاملات التحويل التي تشتمل على سرعة الضوء وثابت أفوجادرو والجول - الخ.

٢٦ W. Moffitt, G. L. Goodman, M. Fred, and B. Weinstock, *Mol. Phys.*, 2, 109 (1959).

t_{2g} . أما بالنسبة لحالات d^n الأعم، فيجب أن تؤخذ تفاعلات الالكترون - الالكترون، في الحسبان، ولكن العملية الحسابية تصبح أكثر تعقيداً. وقد بحثت الطرق المناسبة لذلك في (ص ٦٢٣) وما بعدها.

Crystal field stabilization energy
weak field case

طاقة تثبيت المجال البلوري،
حالة المجال الضعيف

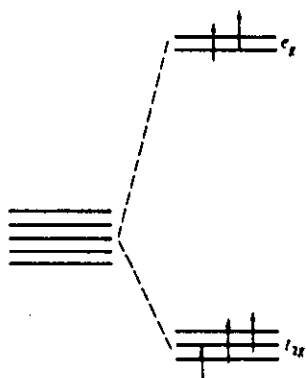
يحدد الاختلاف في الطاقة بين أفلاك t_{2g} ، e_g كما رأينا بمقدار $10Dq$. كما أن طاقة أفلاك t_{2g} بالنسبة لمركز الكتلة لأفلاك d غير المضطربة هو $4Dq^{(٢٧)}$. ففي الحالة d^1 المبحوثة أعلاه، فإن طاقة تثبيت المجال البلوري (CFSE) هي $4Dq$ - . أما في حالة d^2 فإن $CFSE = 8Dq$ - وبالنسبة لـ d^3 فهي تساوي $12Dq$ - ويتبع توزيع الالكترونات في هذه كلها قاعدة هوند (Hund)، أي أن الالكترونات تبقى غير مزدوجة وتدخل أفلاكاً مختلفة متساوية الطاقة. إلا أنه عند الوصول إلى التوزيع d^3 يصبح مستوى t_{2g} نصف ممتلئ، ولا تبقى أفلاك أخرى من نفس مستوى الطاقة لتقبل الالكترونات بدون ازدواج. وعند إضافة الالكترون آخر لتكوين حالة d^4 تبرز امكانيتان. ففي حالة المجال الضعيف يكون انفصال الأفلاك صغيراً بالنسبة للطاقة اللازمة لإحداث ازدواج الالكترونات في أحد الأفلاك (طاقة الازدواج P). ولما كانت $P > 10Dq$ فإن الالكترون الرابع يدخل أحد مستويات e_g بدلاً من أن يدفع ثمن الازدواج مع أحد الالكترونات في أفلاك t_{2g} ، فهو يفقد طاقة أقل نوعاً ما (على شكل طاقة تثبيت المجال البلوري) بدخوله مستوى e_g الأقل ثباتاً. ولذا تكون طاقة تثبيت المجال البلوري على النحو التالي: -

$$CFSE = (3 \times -4Dq) + (1 \times +6Dq) = -6Dq \quad (٩ - ١٠)$$

ويمكن كتابة الترتيب الالكتروني لـ d^4 على النحو التالي: $t_{2g}^3 e_g^1$ وتؤدي إضافة الالكترون خامس تؤدي إلى المستوى الفرعي d نصف الممتلئ، أي إلى الترتيب الالكتروني $t_{2g}^3 e_g^2$ وتكون طاقة تثبيت المجال البلوري صفراً. ونرى أن الوجود غير المواقي للالكترونين، في مستوى e_g ، يوازن تماماً الثبات الناتج عن الالكترونات

(٢٧) نظراً لأن طاقة ثبات المجال البلوري تؤدي دائماً إلى ثبات المعقد (إلا إذا كانت مساوية للصفر) فإنه يجب أن يعبر عنا بكمية سالبة: Dq^{+1} ، Dq^{+2} ، Dq^{+3} الخ. لكن من الناحية العملية فإن درج الاستخدامات يتميز بشيء من عدم الانضباط، فقد استخدمت قيم Dq^1 ، Dq^2 ، Dq^3 ، وإذا تذكرنا أن طاقة ثبات المجال البلوري أكبر من صفر فلا تحدث أي لبلة.

الثلاثة، في مستوى t_{2g} (أنظر الشكل ٩-١١). وبعبارة أخرى، يكون للمستوى الفرعي d^5 نصف الممتلئ، مماثل كروي، ولا يحدث أي تثبيت من خلال استعمال مجال متصلات خارجي، سواء أكان ثنائي السطوح أم غير ذلك وبالطريقة نفسها، يمكن الحصول على ترتيبات لـ d^5 وإلى d^{10} . وقد أدرجت هذه الترتيبات في الجدول (٩-٩)، مع طاقات تثبيت المجال البلوري الناتجة، وعدد الالكترانات غير المزدوجة المتوقعة لكل توزيع.



الشكل (٩-١١). التوزيع الالكتروني لأيون d^5 في المجال الثنائي السطوح الضعيف

الجدول (٩-٩). تأثيرات المجال البلوري للمجالات ثمانية السطوح القوية والضعيفة (أ)

مجال ضعيف				مجال قوي			
d^n	التوزيع	الالكترونات غير المزدوجة	CFSE	d^n	التوزيع	الالكترونات غير المزدوجة	CFSE
d^1	t_{2g}^1	1	$-4Dq$	d^1	t_{2g}^1	1	$-4Dq$
d^2	t_{2g}^2	2	$-8Dq$	d^2	t_{2g}^2	2	$-8Dq$
d^3	t_{2g}^3	3	$-12Dq$	d^3	t_{2g}^3	3	$-12Dq$
d^4	$t_{2g}^3 e_g^1$	4	$-6Dq$	d^4	t_{2g}^4	2	$-16Dq + P$
d^5	$t_{2g}^3 e_g^2$	5	$0Dq$	d^5	t_{2g}^5	1	$-20Dq + 2P$
d^6	$t_{2g}^4 e_g^2$	4	$-4Dq + P$	d^6	t_{2g}^6	0	$-24Dq + 3P$
d^7	$t_{2g}^5 e_g^2$	3	$-8Dq + 2P$	d^7	$t_{2g}^6 e_g^1$	1	$-18Dq + 3P$
d^8	$t_{2g}^6 e_g^2$	2	$-12Dq + 3P$	d^8	$t_{2g}^6 e_g^2$	2	$-12Dq + 3P$
d^9	$t_{2g}^6 e_g^3$	1	$-6Dq + 4P$	d^9	$t_{2g}^6 e_g^3$	1	$-6Dq + 4P$
d^{10}	$t_{2g}^6 e_g^4$	0	$0Dq + 5P$	d^{10}	$t_{2g}^6 e_g^4$	0	$0Dq + 5P$

(أ) هذا الجدول مبني على تبسيطه لكونه مبنيًا على مستويات الطاقة لالكترون واحد. وبمعنى آخر أغفلت الأفعال المتبادلة بين الكترون وآخر، وهي الناتجة عن التوزيع.

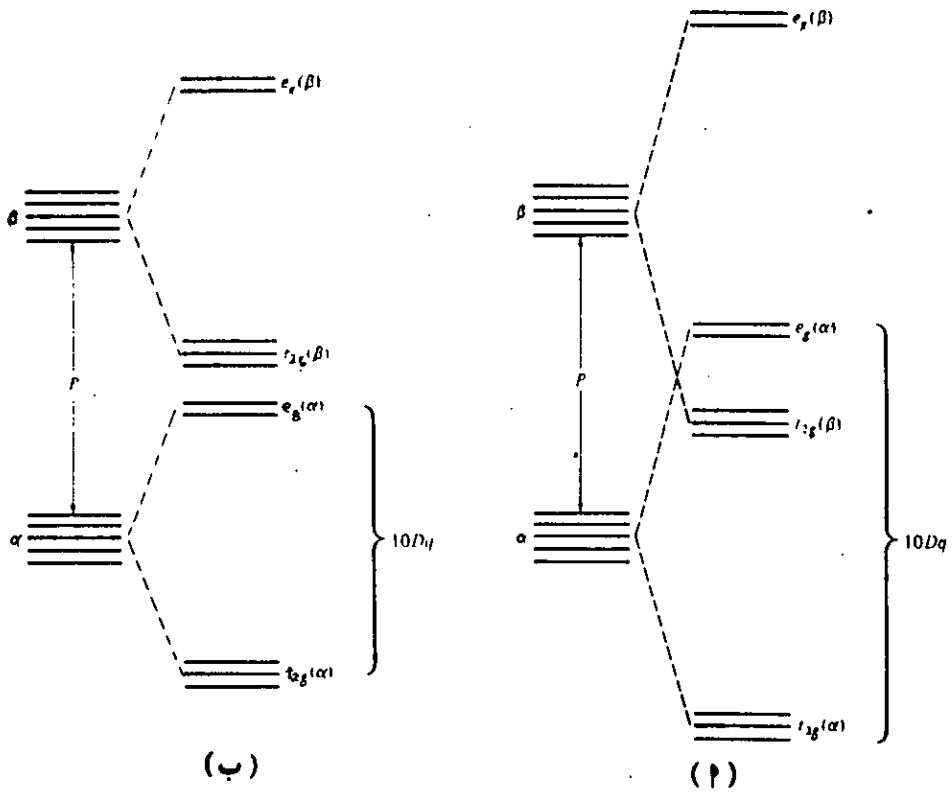
إذا كان انفصال أفلاك d كبيراً بالنسبة لطاقة الازدواج ($10Dq > p$)، فإن ازدواج الالكترونات في مستوى t_{2g} أكثر ملائمة من دخولها مستوى e_g غير المواقي. وتعرف هذه الحالة بحالة المجال القوي^(٢٨). وهناك مقارنة بين مستويات الطاقة لحالة المجال الضعيف، وحالة المجال القوي، في الشكل (٩-١٢). فإذا كانت طاقة الازدواج أكبر من $10Dq$ (بسبب P الكبيرة أو Dq الصغيرة) تبقى الالكترونات دون ازدواج، طالما كان باستطاعتها أن تبقى كذلك، ولا يحدث أي ازدواج للالكترونات حتى نصل إلى التوزيع d^6 (الشكل ٩-١٣). وفي حالة المجال القوي تبقى الالكترونات الثلاثة الأولى دون ازدواج في أفلاك t_{2g} المتساوية في الطاقة، لكن الالكترون الرابع يزدوج لكي يبقى في مستوى t_{2g} بدل أن يدخل مستوى e_g غير المواقي (الشكل ٩-١٣). ونتيجة لذلك فإنه في حالة المجال القوي والتوزيعات الخاصة بأكثر من ثلاثة الكترونات تكون طاقة تثبيت المجال البلوري عادة أكبر. ففي d^4 يكون الترتيب t_{2g}^4 وطاقة تثبيت المجال البلوري $P + 16Dq -$ ، d^5 تكون الطاقة $2P + 20Dq -$ وفي d^6 تكون الطاقة $3P + 24Dq -$ ^(٢٩). ويدخل الالكترون السابع مستوى e_g المنخفض الثبات وتنقص طاقة تثبيت المجال البلوري:

$$CFSE = (6 \times -4Dq) + (1 \times 6Dq) + 3P = -18Dq + 3P \quad (٩-١١)$$

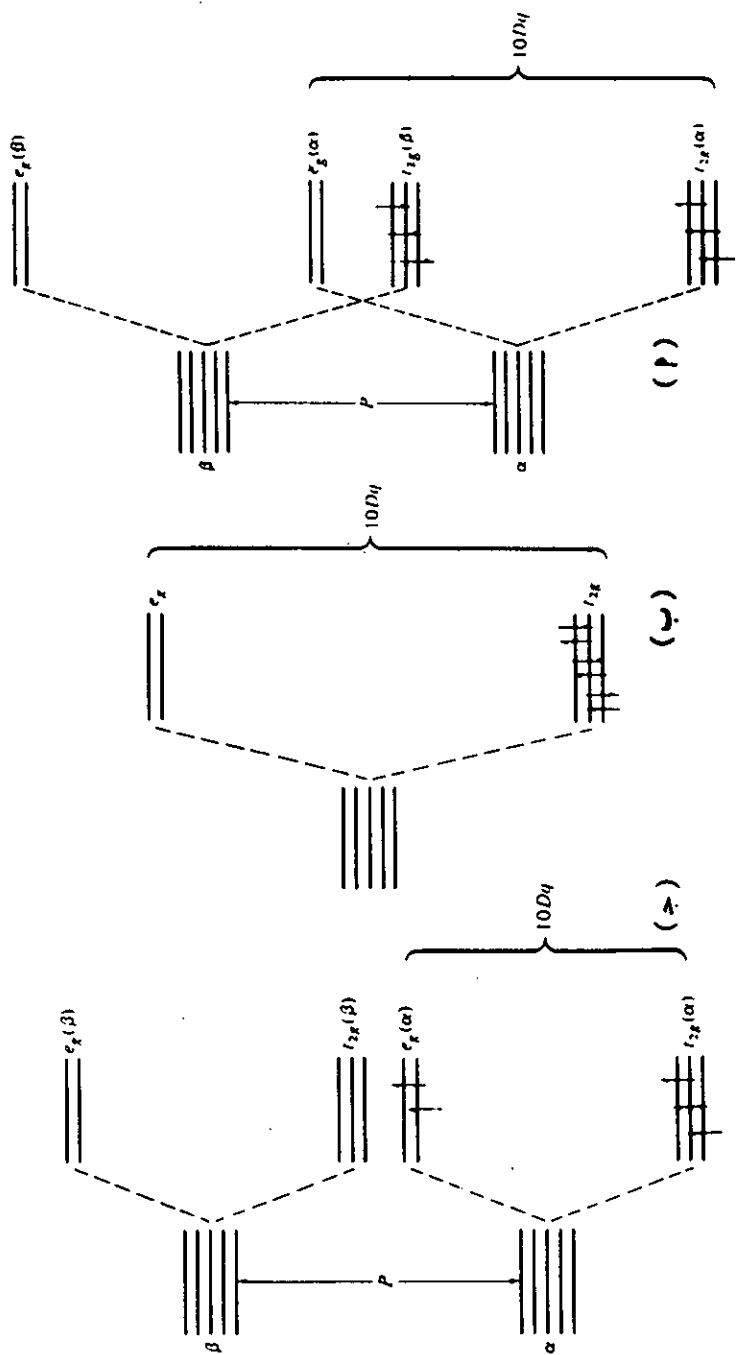
وفي الجدول (٩-٩) ملخص للتوزيعات وطاقات تثبيت المجال البلوري وعدد الالكترونات غير المزدوجة d^n ، حيث n تساوي ١-١٠.

(٢٨) المجال القوي والمجال الضعيف قابلان للتفسير ويشبهان الملاحظات التجريبية للغزل العالي والغزل المنخفض (انظر الجدول ٩ - ٨).

(٢٩) من الشائع أن يشار إلى طاقة تثبيت المجال البلوري في هذه الحالات بمجرد $-Dq$ و $-2Dq$ و $-3Dq$ على التوالي. ومن المفهوم أنه في جميع التوزيعات التي فيها n أكثر من ٣ تدخل طاقات الازدواج إذا كانت في مجال قوي أو ذات غزل منخفض.



الشكل (٩-١٢). مقارنة بين حالات المجال القوي (أ) والمجال الضعيف (ب) لانفصال المجال البلوري. لاحظ أن كل خط لا يمثل فلكاً بل دالة موجية كاملة للإلكترون الواحد بما في ذلك الغزل α أو β



الشكل (١٣-٩). ملء الاطلاق في المجالات القوية والضعيفة.
 (أ) ازواج الغزل لتوزيع m في مجال قوي لماني السطح. (ب) تمثيل
 لازواج الغزل لـ m ، طاقة الازواج غير مينة بوضوح. (ج) عدم

الازواج في توزيع m في مجال ضعيف لماني السطح. التمثيل الاكثر
 شيوعاً الذي لا يظهر طاقة الازواج بوضوح مبين في الشكل (١١-٩).

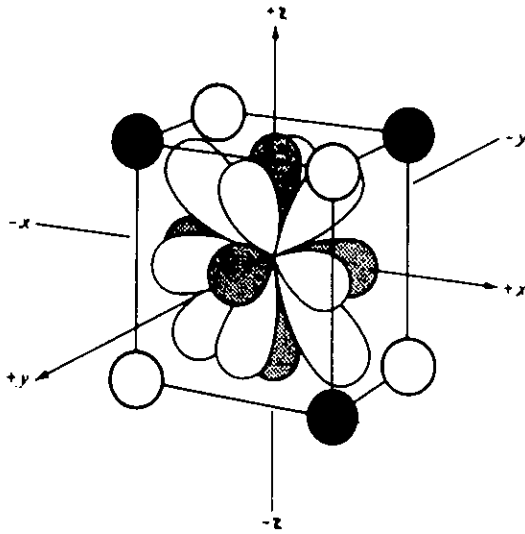
من أكثر الاشكال الهندسية شيوعاً للمعقدات ذات التناسق الرباعي ترتيبان هما المسطح المربع ورباعي السطوح. والترتيب المسطح المربع حالة خاصة من تماثل D_{4h} الأعم ويتضمن تشويها رباعياً للمعقدات ثمانية السطوح سيرد ذكره فيما بعد. أما التناسق رباعي السطوح فهو ذو علاقة وثيقة بالتناسق المكعب. تأمل ثماني متصلات تقترب نحو ذرة الفلز المركزية متخذة مواقع على زوايا المكعب المبين في الشكل (٩-١٤). في هذا الترتيب، لا تقترب المتصلات مباشرة نحو أي من أفلاك d للفلز لكنها تقترب من أفلاك e_g الموجهة نحو حواف المكعب أكثر مما تقترب نحو أفلاك t_{2g} الموجهة نحو مراكز الوجوه في المكعب. وبالتالي ترتفع الطاقة لمستويات t_{2g} وتثبت مستويات e_g . ولما كانت قاعدة «مركز الثقل» تصح هنا أيضاً، فإن مستويات t_{2g} ترتفع بمقدار $4Dq$ بينما تنخفض مستويات e_g بمقدار $6Dq$ ، عن مركز الكتلة (الشكل ٩-١٥). وهكذا، فإن مخطط مستوى الطاقة للتماثل المكعب معاكس تماماً للمخطط في التماثل ثماني السطوح.

فإذا أزيلت أربع متصلات من زوايا متبادلة للمكعب، في الشكل (٩-١٤)، تكون المتصلات المتبقية شكلاً رباعي السطوح حول الفلز. ومخطط مستوى الطاقة للتماثل رباعي السطوح، مشابه نوعها، لمخطط التماثل المكعب، إلا أن الانفصال $10Dq$ يبلغ النصف فقط. ولذا فإن حالة المجال الضعيف فقط، هي الجديرة بالبحث للمعقدات رباعية السطوح، وهذا بسيط كثيراً معالجة التوزيعات الالكترونية وطاقات تثبيت المجال البلوري^(٣٠). أما طاقة الازدواج فهي أكثر من $10Dq$ ولذا تدخل الالكترونات في الافلاك الخمسة دون ان تزدوج إلى ان يفرض الالكترون السادس الازدواج. فمثلاً تنتج حالة d^4 التوزيع $e^2 t_2^2$ مع طاقة تثبيت المجال البلوري التي تساوي $4Dq$.

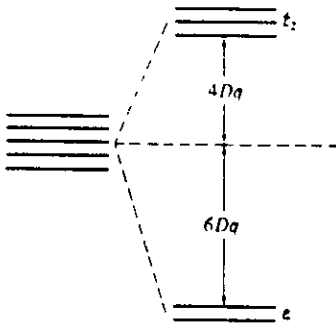
$$CFSE = (2 \times -6Dq) + (2 \times 4Dq) = -4Dq \quad (٩-١٢)$$

وقد أظهر عدد الالكترونات غير المزدوجة مع التوزيعات، وطاقات تثبيت المجال d^1, d^9 في الجدول (٩-١٠).

(٣٠) قد تتساءل عما اذا كان من غير الممكن تحت ظروف استثنائية (قوة مجال عالية من المتصلات طاقة ازدواج منخفضه للفلز... الخ)، أن يكون المعقد رباعي السطوح منخفض الغزل. ولكن لم يلاحظ أي منها تجريبياً، وسرى فيما بعد أنه، تحت ظروف تساعد على وجود مجالات قوية، تحبذ أشكال هندسية أخرى بدلاً من البناءات رباعية السطوح.



الشكل (٩-١٤) مجموعة كاملة من أفلاك d في مجال مكعب. تنتج جميع المتصلات الثمانية مجالا شدته $\frac{1}{9}$ من شدة المجال ثماني السطوح المقابل (أنظر الشكل ٩-٨). ان كلاً من مجموعتي المتصلات الأربع في المجال رباعي السطوح (● أو ○) تنتج مجالا شدته $\frac{4}{9}$ من شدة المجال ثماني السطوح.



الشكل (٩ - ١٥). انفصال أفلاك d في مجال رباعي السطوح.

ولما كان ازدواج الغزل لا يحدث في المعقدات رباعية السطوح فلا نشاهد هنا طاقات تثبيت المجال البلوري الكبيرة $-16D_q$ أو $-24D_q$ ، التي تلاحظ في المعقدات ثمانية السطوح، ذات الغزل المنخفض. كما أنه لما كانت القيمة المطلقة للمقدار $10D_q$ (بالكيلو جول/مول) أقل في المعقدات رباعية السطوح، منها في المعقدات ثمانية السطوح (بسبب التأثير غير المباشر للمتصلات وبسبب عددها الأقل)، فإن تثبيت المجال البلوري الكلي أقل أهمية. ولذلك نتوقع أن نجد أن تأثيرات المجال البلوري قليلة الشأن، بالمقارنة مع الأشكال الهندسية الأخرى.

الجدول (٩-١٠) . تأثيرات المجال البلوري للمجالات المكعبة ورباعية السطوح الضعيفة (أ)

طاقة تثبيت المجال البلوري (CFSE)	الالكترونات غير المزدوجة	التوزيع	d^n
$-6Dq$	١	e_g^1	d^1
$-12Dq$	٢	e_g^2	d^2
$-8Dq$	٣	$e_g^2 t_{2g}^1$	d^3
$-4Dq$	٤	$e_g^2 t_{2g}^2$	d^4
$0Dq$	٥	$e_g^3 t_{2g}^2$	d^5
$-6Dq + P$	٤	$e_g^3 t_{2g}^1$	d^6
$-12Dq + 2P$	٣	$e_g^4 t_{2g}^1$	d^7
$-8Dq + 3P$	٢	$e_g^4 t_{2g}^2$	d^8
$-4Dq + 4P$	١	$e_g^4 t_{2g}^3$	d^9
$0Dq + 5P$	صفر	$e_g^4 t_{2g}^4$	d^{10}

(أ) حيث أنه ليس للمجالات رباعية السطوح مركز تماثل فإن الرموز g غير مناسبة في هذا التماثل.

Pairing energies

طاقات الازدواج

يتكون الفرق في الطاقة بين التوزيع منخفض الغزل والتوزيع عالي الغزل (طاقة الازدواج) من حدين. الأول هو التنافر المتأصل الذي يجب أن يتم التغلب عليه عند ارغام الكترونين على احتلال الفلك نفسه. ويتوقع أن يكون هذا ثابتاً، من عنصر إلى آخر، ومستقلاً نوعاً ما عن العوامل الأخرى. إلا أن أفلاك d الأكبر، والأكثر انتشاراً في الفلزات الانتقالية الأثقل ($5d$)، تستوعب شحنتين سالبتين بسهولة أكبر مما تفعله أفلاك $3d$ الأصغر. وفيما عدا ذلك، لا يتوقع سوى قليل من التنوع. والعامل الثاني المهم هو فقدان طاقة التبادل (exchange energy) أساس قاعدة هوند Hund (ص ٤٩)، الذي يحدث عندما ترغم الالكترونات ذات غزل متوازي على أن يكون لها غزل غير موازي. وطاقة التبادل هذه، تتناسب مع عدد أزواج الالكترونات^(٣١)، المتشابهة في الغزل الذي يمكن ترتيبه من عدد n من الالكترونات المتوازية:

$$E_{ex} = \frac{n(n-1)}{2} K \quad (٩-١٣)$$

ويحدث أكبر فقدان لطاقة التبادل عندما يرغم توزيع d^5 على الازدواج، ومن هنا كان الثبات الواضح للمستوى الفرعي d نصف الممتلئ.

ويعبر عن الفعل المتبادل، الكترون - الكترون، عادةً بتغيرات رাকা

(٣١) استخدمت عبارة «زوج» لتعني ببساطة مجموعة من الكترونين وليس الكترونين غزلها مزدوج.

(Racah Parameters) (انظر ص ٦٢٨) والتي يمكن الحصول عليها من اطياف الأيونات الغازية الحرة. وقد أوردت بعض لقيم النموذجية في الجدول (٩-١١).

الجدول (٩-١١). طاقات الازدواج لبعض أيونات الفلزات $3d$ (أ).

الايون	P_{coul}	P_{ex}	P_{r}
Cr^{+2} d^4	٧١,٢ (٥٩٥٠)	١٧٣,١ (١٤٤٧٥)	٢٤٤,٣ (٢٠٤٢٥)
Mn^{+3}	٨٧,٩ (٧٣٥٠)	٢١٣,٧ (١٧٨٦٥)	٣٠١,٦ (٢٥٢١٥)
Cr^{+3} d^3	٦٧,٣ (٥٦٢٥)	١٤٤,٣ (١٢٠٦٢)	٢١١,٦ (١٧٦٨٧)
Mn^{+2}	٩١,٠ (٧٦١٠)	١٩٤,٠ (١٦٢١٥)	٢٨٥,٠ (٢٣٨٢٥)
Fe^{+3}	١٢٠,٢ (١٠٠٥٠)	٢٣٧,١ (١٩٨٢٥)	٣٥٧,٤ (٢٩٨٧٥)
Mn^{+4} d^6	٧٣,٥ (٦١٤٥)	١٠٠,٦ (٨٤١٨)	١٧٤,٣ (١٤٥٦٣)
Fe^{+2}	٨٩,٢ (٧٤٦٠)	١٣٩,٨ (١١٦٩٠)	٢٢٩,١ (١٩١٥٠)
Co^{+3}	١١٣,٠ (٩٤٥٠)	١٦٩,٦ (١٤١٧٥)	٢٨٢,٦ (٢٣٦٢٥)
Fe^{+4} d^7	٨٧,٩ (٧٣٥٠)	١٢٣,٦ (١٠٣٣٠)	٢١١,٥ (١٧٦٨٠)
Co^{+2}	١٠٠ (٨٤٠٠)	١٥٠ (١٢٤٠٠)	٢٥٠ (٢٠٨٠٠)

(أ) طاقات الازدواج بالكيلو جول/مول (cm^{-1}) محسوبة من صيغ ومعطيات ذكرها:

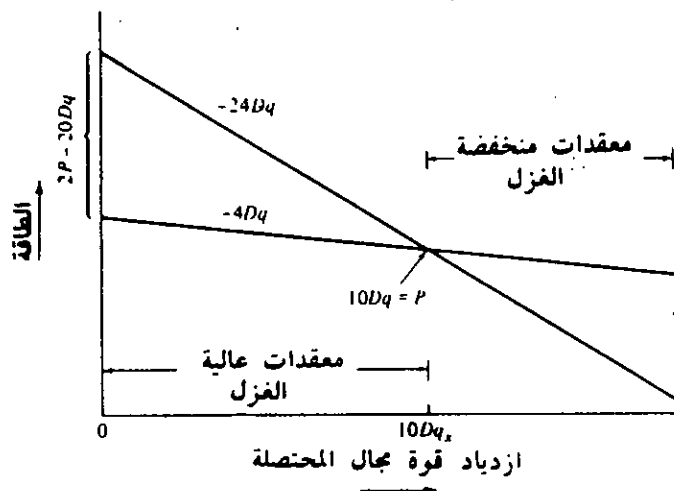
L. E. Orgel, *J. Chem. Phys.* 23, 1819 (1955) and J. S. Griffith, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 2, 1, 229 (1956).

تخص القيم الأيون الحر ويتوقع أن تكون أصغر بمقدار ١٥٪ إلى ٣٠٪ من القيم للأيون المعقد نتيجة للتأثير النفلوكسيتي (nephelauxetic effect) . وتشير

إلى طاقة كولوم، وطاقة التبادل، والطاقة الكلية المقاومة لازدواج الإلكترونات. P_{r} , P_{ex} , P_{coul}

ويمكن أن يصور الانتقال من حالات الغزل العالي إلى حالات الغزل المنخفض تخطيطياً، كما هو مبين في الشكل (٩-١٦). فزيادة شدة المجال تؤدي إلى زيادة تثبيت جميع التوزيعات d^1 إلى d^9 ، (باستثناء d^5 في المجال الضعيف). إلا أن ميل خطوط الطاقة لا يحدد إلا بطاقة تثبيت المجال البلوري، التي تكون دائماً أكبر في حالة المجال القوي منها في حالة المجال الضعيف (ارجع الى جدول ٩-٩). وعند قيم معينة لـ $10Dq_x$ تصبح طاقة الحالتين متساوية. وتكون حالة الغزل العالي بالنسبة للمجالات الأضعف والواقعة الى يسار نقطة التقاطع، أكثر ثباتاً، وإلى يمين النقطة نرى ان حالة الغزل المنخفض مفضلة. وتكون الحالتان متزنيتين مع بعضهما بعضاً عند $10Dq_x$. إلا أنه ينشأ توازن حراري على جانبي نقطة التقاطع مع فرق في الطاقة في حدود KT .

وهذا يعني أن كلتا الفصيلتين ستتوجدان بنسب يحددها توزيع بولتزمان (Boltzmann). ان الوصف الدقيق لهذه الحالات قد يكون معقداً^(٣٢)، لكن التبسيط التالي المبالغ فيه ليس مضللاً جداً: ان كلتا الفصيلتين موجودتان ولذا تكون القابلية المغناطيسية المقاسة متوسطاً للفصيلتين. وكان أول مثال يكتشف للحديد الثلاثي وهو^(٣٣): $N,N\text{-dialkyldithiocarbamates}, [\text{Fe}(\text{S}_2\text{CNR}'\text{R}')_3]$. فقد يكون ايون الحديد الثلاثي اما عالي الغزل ($S = \frac{5}{2}$) أو منخفض الغزل ($S = \frac{1}{2}$) اعتماداً على المتصلات. وعند تبريد مركب الحديد الثلاثي هذا قريباً من الصفر المطلق، تكون القابلية المغناطيسية لما هو متوقع من $S = \frac{5}{2}$. وعند التسخين ترتفع القابلية المغناطيسية ببطء حتى تقترب عند درجة حرارة أعلى من 350°K من القابلية المغناطيسية لمعدن عالي الغزل بصورة كاملة، وهذا يدل على تغير في الاتزان من غزل مزدوج بصورة غالبية الى غزل حر بصورة غالبية.



الشكل (٩-١٦). علاقة طاقة الأزواج ($2P$) لمعقدات d^4 مع طاقة تثبيت المجال البلوري. المعقدات القريبة من $10Dq_x$ قد توجد في اتزان حراري بين حالي الغزل العالي والغزل المنخفض.

(٣٢) لبحث ممتاز عم مسألة التقاطعات عالية الغزل ومنخفضة الغزل انظر: R. L. Martin and A. H. White, *Trans. Metal Chem.*, 4, 113 (1968), R. L. Carlin, Ed., Dekker, New York.

L. Cambi and A. Cagnasso, *Atti Accad. Naz. Lincei*, 13, 809 (1931); L. Cambi and L. Szegő, *Chem. Ber.*, 64, 2591 (1931); L. Cambi, L. Szegő, and A. Cagnasso, *Atti Accad. Naz. Lincei*, 15, 266, 329 (1932). See footnote 32.

انظر الحاشية رقم (٣٢).

العوامل المؤثرة في مقدار $10D_q$

هناك عدة عوامل تؤثر على مدى انفصال أفلاك d بواسطة المتصلات. وقد أدرجت في الجدول (٩-١٢) قيم عديدة لـ $10D_q$ لمعدّات مائية للأيونات الموجبة لعناصر السلسلة الانتقالية الأولى، ويظهر في هذا الجدول عاملان. فللشحنة الأيونية على أيون الفلز تأثير مباشر على مقدار $10D_q$. وهذا متوقع حسب نموذج المجال البلوري المبني على أساس الكهربائية الساكنة: فالشحنات المتزايدة على الفلز ستجعل المتصلات أكثر قرباً، وبالتالي سيصبح للآخرية تأثير أكبر في اضطراب أفلاك d الفلزية. ومن ناحية نظرية، يجب أن يؤدي تغير الشحنة الأيونية من $+2$ إلى $+3$ إلى زيادة في D_q بمقدار ٥٠٪، ونجد أن التوقعات صادقة في بعض الحالات (Mn^{+3} , Cr^{+2})، لكن الزيادة كانت أقل في حالات أخرى نتيجة للتنافرات المتزايدة.

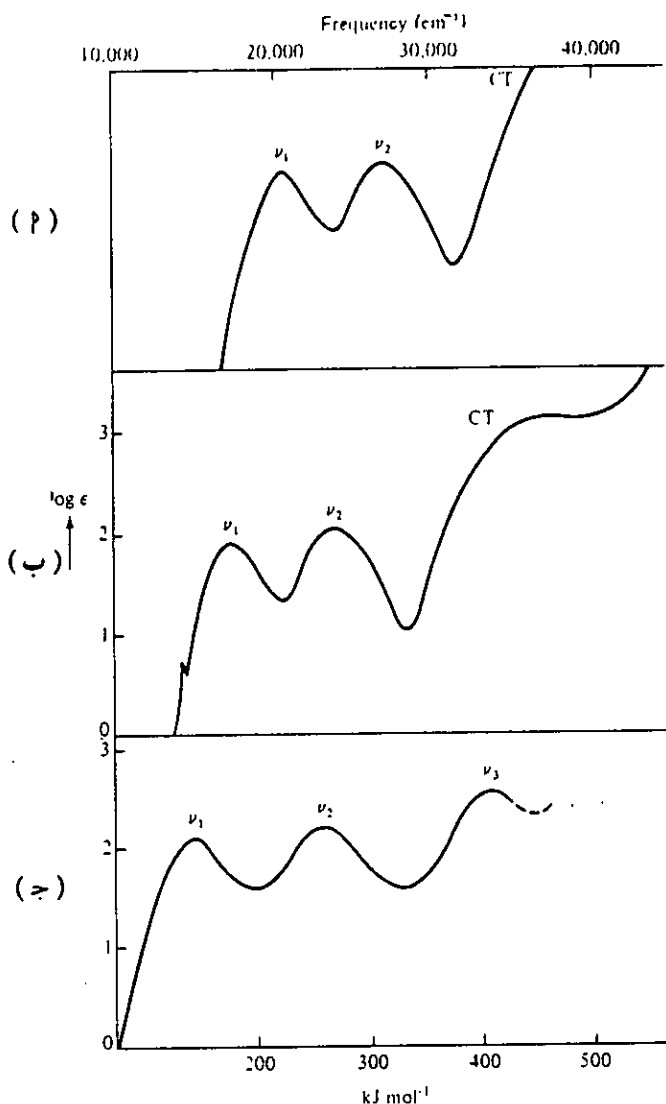
والإنفصال في المجال ثنائي السطوح أقوى بما يزيد على مرتين من الانفصال في المجال رباعي السطوح، لنفس الفلز، ولنفس المتصلات. وهناك عاملان معنيان هنا: يؤدي وجود أربع متصلات بدل ست إلى انخفاض في المجال مقدره ٣٣٪/وذلك في حالة تساوي العوامل الأخرى. كما أن المتصلات في المعقد رباعي السطوح موجهة بصورة أقل كفاءة منها في معقد ثنائي السطوح (O_h). ففي الأخير تمارس المتصلات تأثيراً أقصى على مستوى e_g ، وأقل ما يمكن على مستوى t_{2g} . أما في المعقد رباعي السطوح (T_d) فتكون المتصلات غير موجهة مباشرة إلى أي من الأفلاك، إلا أنها تمارس تأثيراً أكبر نوعاً ما على أفلاك t_{2g} منها على أفلاك e_g (ارجع إلى الشكل ٩-١٤). وإذا أخذنا في الاعتبار شحنة نقطية (Point-charge) $(^{24})$ يمكن أن نبين أن:

$$10Dq_{T_d} = \frac{4}{9}10Dq_{O_h} \quad (٩-١٤)$$

وفي الجزئيات الحقيقة لا يكون معامل التحويل $\frac{4}{9}$ بالضبط، لكن هذا تقريب جيد للتحويل من نوع إلى آخر.

وتؤثر طبيعة المتصلة أيضاً في درجة الانفصال. وهذا مبين في الشكل (٩-١٧) الذي يوضح أطراف الامتصاص لفصائل CoL_6 . ان هناك ذروتي امتصاص تمثلان

C. J. Ballhausen, "Introduction to Ligand Field Theory," McGraw-Hill, New York, (٣٤) 1962, pp. 108-110.



الشكل (٩-١٧). أطيف مقارنة لبعض معقدات الكروم الثلاثي: (أ) $[\text{Cr}(\text{en})_3]^{3+}$ (ب) $[\text{Cr}(\text{OX})_3]^{3-}$ (ج) $[\text{CrF}_6]^{3-}$ ، ψ تقابل $10Dq$ ، CT = عصابة الشحنة (band Charge transfer) (انظر ص ١٣٠)

الاطيف (أ)، (ب) من: H. L. Schläfer, *Z. Physik. Chem. (Frankfurt am Main)*, 11, 65 (1957).
الطيف (ج) مرسوم من بيانات ذكرها: C. K. Jørgensen, "Absorption Spectra and Chemical Bonding in Complexes," Pergamon, Elmsford, N.Y., (1962).]

K. Fajans, *Naturwissenschaften*, 11, 165 (1923); R. Tsuchida, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 13, 388, (٣٥) 436, 471 (1938); Y. Shimura and R. Tsuchida, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 29, 311 (1956); C. K. Jørgensen, "Absorption Spectra and Chemical Bonding in Complexes," Pergamon, Elmsford, N.Y., 1962.

الحدول (١٣-٩) . معطيات نظرية المجال البلوري لأيونات فلزية

من السلسلة الانتقالية الاولى في معقدات مائية (أ) .

عدد الالكترونات	الايون (ب)	الحالة الارضية للايون الحر	الحالة الارضية للمجال ثماني السطوح	الحالة الارضية للمجال رباعي السطوح	Dq (cm^{-1}) ثماني	Dq (cm^{-1}) رباعي	كيلو جول/ مول ثماني	النات رباعي	طاقة تفصيل الموقع الثماني كيلو جول/ مول
1	Ti^{+3}	${}^2D$	t_{2g}^1	e^1	2030	900	96.6	64.4	32.3
2	V^{+3}	${}^3F$	t_{2g}^2	e^2	1800	840	174.5	120.0	54.5
3	V^{+2}	${}^4F$	t_{2g}^3	$e^2 t_{2g}^1$	1180	520	168.0	36.4	131.6
	Cr^{+3}	${}^4F$	t_{2g}^3	$e^2 t_{2g}^1$	1760	780	250.8	55.6	195.2
4	Cr^{+2}	${}^3D$	$t_{2g}^3 e_g^1$	$e^2 t_{2g}^2$	1400	620	100.3	29.3	71.0
	Mn^{+3}	${}^3D$	$t_{2g}^3 e_g^1$	$e^2 t_{2g}^2$	2100	930	150.1	44.3	105.8
5	Mn^{+2}	${}^6S$	$t_{2g}^3 e_g^2$	$e^2 t_{2g}^3$	750	330	0	0	0
	Fe^{+3}	${}^6S$	$t_{2g}^3 e_g^2$	$e^2 t_{2g}^3$	1400	620	0	0	0
6	Fe^{+2}	${}^3D$	$t_{2g}^4 e_g^2$	$e^3 t_{2g}^3$	1000	440	47.6	31.4	16.3
	Co^{+3}	${}^3D$	t_{2g}^4	$e^3 t_{2g}^3$		780	188	107	81
7	Co^{+2}	${}^4F$	$t_{2g}^4 e_g^2$	$e^4 t_{2g}^3$	1000	440	71.5	62.7	8.8
8	Ni^{+2}	${}^3F$	$t_{2g}^4 e_g^2$	$e^4 t_{2g}^4$	860	380	122.4	27.2	95.2
9	Cu^{+2}	${}^1D$	$t_{2g}^4 e_g^3$	$e^4 t_{2g}^5$	1300	580	92.8	27.6	65.2
10	Zn^{+2}	${}^1S$	$t_{2g}^5 e_g^4$	$e^4 t_{2g}^6$	0	0	0	0	0

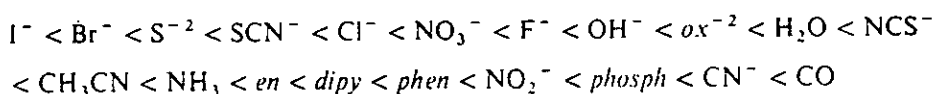
(أ) المعطيات المذكورة هي :-

- (١) عدد الالكترونات d . (٢) ايونات فلزية انتقالية
- (٣) حد راسل - سوندرز (RusselSaunders) ارضي لا يون حر (أهمل ازدواج فلك غزل في تعيين الحد) .
- (٤) توزيع الكتروني لحالة ارضية ثمانية السطوح .
- (٥) توزيع الكتروني لحالة ارضية رباعية السطوح
- (٦) قيم Dq في ماءات ثمانية السطوح للايونات .
- (٧) Dq محسوبة للتناسق رباعي السطوح .
- (٨، ٩) ثبات الديناميكي الحراري في المجالات ثمانية السطوح او رباعية السطوح .
- (١٠) افضلية الموقع ثماني السطوح ، او الفرق بين العمودين ٩،٨ .
- (ب) تثبيت الموقع ثماني السطوح لـ CO^{+3} مقدر من زيادة حرارة التمه بسبب المجال البلوري . وقد اعتبر ثبات الموقع رباعي السطوح Cr^{+3} .

المصدر :- «Some Aspects of Crystal field theory», T.M.Dunn ,D.S.McClure ,and R.G .pearson, Harper Row, New York, 1965 ,P.82.

حالي انتقال ممكنين لـ $10D_9 - 10D_8$. وينحصر الاختلاف بينها في مدى التناثر بين الكترون وآخر في الحالة المثارة (انظر ص ٦٢٣ - ٦٢٧) . لاحظ ان هناك تزايداً مستمراً في تردد ذروات الامتصاص، وانه مرتبط بتغير المتصلات، حيث ان التتابع $Cl \rightarrow S \rightarrow N \rightarrow C$ تقابله زيادة متوالية في قيمة $10D_9$ ، الشكل (٩-١٨). وفي الجدول (٩-١٣) قائمة أوفى للقيم النموذجية لـ $10D_9$ مع المتصلات المختلفة. وبصورة عامة فإن بالإمكان ادراج المتصلات مرتبة حسب الزيادة في شدة المجال في سلسلة كيميائية مطيافية^(٣٦) (Spectrochemical Series).

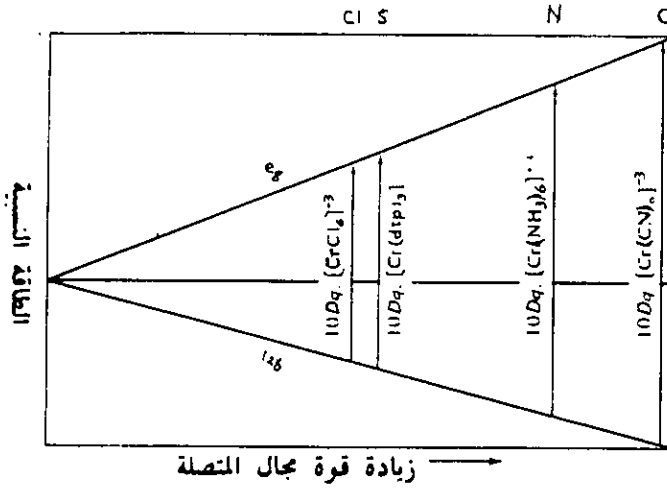
ومع أن من غير الممكن تكوين سلسلة كيميائية مطيافية كاملة لجميع المتصلات مع أيون فلزي واحد، إلا أن من الممكن بناء واحدة من التتابعات المتداخلة يوضح كل منها جزءاً من السلسلة^(٣٦):-



ومع أن السلسلة الكيميائية المطيافية تساعد على تفسير الاختلافات في الأطياف الى حد بعيد، وتسمح حتى ببعض التوقعات، إلا أن صعوبات جمة تبرز عند محاولة تفسيرها بنظرية المجال البلوري الصرفة (اي الايونية). فإذا كان انفصال أفلاك d ناتجاً، ببساطة، عن تأثير شحنات نقطية (سواء من الايونات او الجزيئات القطبية)، فإن من المتوقع أن يكون أثر المتصلات الايونية السالبة أكبر. إلا أنه على العكس من ذلك، نرى ان معظم المتصلات الأيونية السالبة تقع في الطرف الأسفل من السلسلة الكيميائية كما أن OH^- تقع أسفل جزيء H_2O المتعادل. وتنتج NH_3 مجالاً أكبر مما يفعل H_2O مع أن العزم القطبية هي العكس $\mu_{NH_3} = 1.0 \times 10^{-30}$ كولوم متر (Cm) $\mu_{H_2O} = 1.85 \times 10^{-30}$ كولوم متر، $D_{NH_3} = 1.85$ ، ومثل هذه النتائج تدعونا الى الشك في الافتراض الاساسي بأن الافعال المتبادلة بين المتصلات والأيونات الفلزية المركزية هي ذات طبيعة كهربائية ساكنة صرفة. وستنقضى هذه النقطة بتفصيل أكثر

(٣٦) المختصرات هي: اكسالات = ox ، ايلين ثنائي أمين = en ، ثنائي بيريدين = $dipy$ ، $phen = o\text{-phenanthroline}$ ، $phosph = 4\text{-methyl-2,6,7-trioxo-1-phosphabicyclo[2.2.2]octane}$.

فيما يلي :-



الشكل (٩ - ١٨). تأثير المتصلة على مقدار $10Dq$

لقد حاول بورغنسن^(٣٧) ان يجد علاقات كمية في السلسلة الكيميائية المطيافية معتبرا الماء متصلة قياسية بمعامل مجال (f) مقداره ١,٠٠. وتراوحت القيم بين ٠,٧ لأيونات البروميد ذات المجال الضعيف وحوالي ١,٧ لأيون السيانيد ذي المجال القوي جدا (الجدول ٩-١٤).

والعامل الرابع في تحديد مقدار انفصال المجال البلوري هو طبيعة الأيون الفلزي المعني. فالاختلافات ضمن سلسلة انتقالية واحدة ليست كبيرة، لكن تحدث تغيرات ملموسة بين أعضاء مجموعة معينة عند الانتقال كالتالي: $3d \leftarrow 4d \leftarrow 5d$ ويرى هذا بسهولة من القيم المدرجة في الجدول (٩-١٣). فبالانتقال من Cr الى Mo أو من Co الى Rh تزداد قيمة Dq بحوالي ٥٠٪، وكذلك تكون قيم معقدات Ir اكبر بحوالي ٢٥٪ من القيم الخاصة بمعقدات Rh. وهذا اتجاه عام لجميع العناصر الانتقالية، حيث أن أهم نتيجة هي أن جميع معقدات السلسلتين الانتقالتين الثانية والثالثة $3d, 4d$ تكاد تكون كلها منخفضة الغزل، بالمقارنة مع الاعداد الكبيرة من المعقدات من كلا النوعين، أي المنخفضة الغزل والعالية الغزل، للسلسلة الانتقالية الاولى^(٣٨).

C. K. Jorgensen, "Absorption Spectra and Chemical Bonding in Complexes," Pergamon, (٣٧ Elmsford, N.Y., 1962, and "Oxidation Numbers and Oxidation States," Springer, New York, 1969.

(٣٨) في أي نظام كهذا يحتوي على عدة متغيرات، من المنحيل ان تعزى المسؤولية المطلقة عن احدى الظواهر لعامل واحد. فالعوامل الأخرى التي لها بعض الأهمية في تكون معقدات منخفضة الغزل للعناصر الانتقالية $3d$ و $4d$. هذه العوامل هي طاقة ازدواج الغزل المنخفضة، الاعداد التناسقية الأعلى، وميل الأخير لانشاء حالات تأكيد أعلى.

وقد قدم بورغنسن^(٣٩) بذلك مقياساً لميل الايون الفلزي الى تكوين معقد منخفض الغزل. وعوامل 8 هذه (الجدول ٩-١٥) نمدنا بتقدير لقيمة $10Dq$ لمعقد ثنائي السطوح عند اخذها مع قيمة f للمتصلات المناسبة:

$$10Dq = \text{ايون}^8 \times \text{متصلة}^f \quad (١٥-١٩)$$

واذا ضمنا تقدير $10Dq$ من المعادلة (٩-١٥) مع طاقة الازدواج المذكورة في الجدول (٩-١١) نستطيع ان نبرر حالة الغزل العالي أو المنخفض لمختلف المعقدات الفلزية بالإضافة الى التنبؤ بالسلوك المغناطيسي للمعقدات الجديدة.

الأدلة على تثبيت المجال البلوري

إن القدرة على تفسير خواص المعقدات المغناطيسية والطيفية دليل قوي على انفصال افلاك d ذات الطاقة المتساوية في الأيونات الفلزية الانتقالية. كما أن الارتباط بين مقدار $10Dq$ الذي تم الحصول عليه من المعطيات الطيفية^(٣٨) وطاقة الازدواج وحالة الغزل للمعقد تقدم الدليل البين على فائدة نموذج المجال البلوري كما هو أو بصورة جرى عليها بعض التعديل. وفي هذا البند والبند الذي يليه ستقدم أدلة أخرى تم الحصول عليها من بناءات المعقدات ومقادير الطاقة المميزة لها.

وقد تم الحصول على أول دلالة على أن طاقة تثبيت المجال البلوري قد تكون مهمة في مركبات الفلزات الانتقالية من حساب طاقات الشبكة البلورية. فكما رأينا في الفصل الثالث، فمع أن تقديرات طاقات الشبكة البلورية ليست عالية الدقة، إلا أنه وجد أن بالامكان أن تعمل مثل هذه التقديرات لأيونات مثل Na^+ ، K^+ ، Ca^{2+} ، Mn^{2+} و Zn^{2+} بصورة أفضل بكثير مما يمكن لأيونات مثل Cr^{2+} ، Fe^{2+} ، Co^{2+} ، Ni^{2+} و Cu^{2+} . وأينما ظهر تناقض كبير فإنه ينسب الى طاقة تثبيت المجال البلوري للأيونات الفلزية. أما الأيونات التي لا تبدي مثل هذه التناقضات فهي تلك التي لها تركيب d^0 و d^5 (المجال الضعيف) و d^{10} ، وهي التي لا تنفصل بواسطة المجال البلوري. تأمل طاقات الشبكة للمهاليدات من CaX_2 الى ZnX_2 فنظراً لأننا نتوقع تناقضا تدرجياً في نصف القطر الأيوني من Ca^{2+} الى Zn^{2+} (ص ٦٠)، فإننا نتوقع تزايداً تدرجياً

(٣٩) جمعت العلاقة بين $10Dq$ وطيف $[Ti(H_2O)_6]^{3+}$ في ص ٥٣١ - (٥٣٢)، اما معالجة الأطياف لحالات d^0 الأعم فسيبحث في ص (٦٢٣)

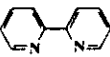
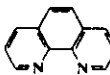
الجدول (١٣-٩). بعض قيم $10D_q$ بالكيلو جول/مول (cm^{-1}) لمعقدات الفلزات الانتقالية (أ).

Complex	$10D_q$	Complex	$10D_q$	Complex	$10D_q$
$[\text{CrCl}_6]^{-3}$	158	$[\text{MoCl}_6]^{-3}$	230	$[\text{WCl}_6]^{-3}$	ب
$[\text{Cr}(\text{dtp})_3]$	172	$[\text{Mo}(\text{dtp})_3]$	ب	$[\text{W}(\text{dtp})_3]$	ب
$[\text{CrF}_6]^{-3}$	182	$[\text{MoF}_6]^{-3}$	ب	$[\text{WF}_6]^{-3}$	ب
$[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{+3}$	208	$[\text{Mo}(\text{H}_2\text{O})_6]^{+3}$	ب	$[\text{W}(\text{H}_2\text{O})_6]^{+3}$	ب
$[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]^{+3}$	258	$[\text{Mo}(\text{NH}_3)_6]^{+3}$	ب	$[\text{W}(\text{NH}_3)_6]^{+3}$	ب
$[\text{Cr}(\text{en})_3]^{+3}$	262	$[\text{Mo}(\text{en})_3]^{+3}$	ب	$[\text{W}(\text{en})_3]^{+3}$	ب
$[\text{CoCl}_6]^{-3}$	ب	$[\text{RhCl}_6]^{-3}$	243	$[\text{IrCl}_6]^{-3}$	299
$[\text{Co}(\text{dtp})_3]$	170	$[\text{Rh}(\text{dtp})_3]$	263	$[\text{Ir}(\text{dtp})_3]$	318
$[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{+3}$	218	$[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_6]^{+3}$	323	$[\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})_6]^{+3}$	ب
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{+3}$	274	$[\text{Rh}(\text{NH}_3)_6]^{+3}$	408	$[\text{Ir}(\text{NH}_3)_6]^{+3}$	490
$[\text{Co}(\text{en})_3]^{+3}$	278	$[\text{Rh}(\text{en})_3]^{+3}$	414	$[\text{Ir}(\text{en})_3]^{+3}$	495
$[\text{Co}(\text{CN})_6]^{-3}$	401	$[\text{Rh}(\text{CN})_6]^{-3}$	544	$[\text{Ir}(\text{CN})_6]^{-3}$	ب

dtp = diethyldithiophosphate, en = ethylenediamine (أ) المختصرات

(ب) هذه المعقدات اما غير معروفة أو أن قيمة $10D_q$ لها غير متوافره.

الجدول (٩-١٤). قيم معاملات r للمتصلات المختلفة

Br^-	0.72	$p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2$	1.15
SCN^-	0.73	NC^-	1.15
Cl^-	0.78	CH_3NH_2	1.17
$\text{dsep}^- = (\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{PSe}_2^-$	0.8	$\text{gly}^- = \text{NH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2^-$	1.18
N_3^-	0.83	CH_3CN	1.22
$\text{dtp}^- = (\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{PS}_2^-$	0.83	$\text{Py} = \text{C}_5\text{H}_5\text{N}$	1.23
F^-	0.9	NH_3	1.25
$\text{dtc}^- = (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NCS}_2^-$	0.90	$\text{en} = \text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$	1.28
$\text{dmsO} = (\text{CH}_3)_2\text{SO}$	0.91	$\text{dien} = \text{NH}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2)_2$	1.29
$\text{urea} = (\text{NH}_2)_2\text{CO}$	0.92	NH_2OH	1.30
CH_3COOH	0.94		
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	0.97	$\text{dipy} = $ 	1.33
$\text{dmf} = (\text{CH}_3)_2\text{NCHO}$	0.98	$\text{phen} = $ 	1.34
$\text{ox}^{2-} = \text{C}_2\text{O}_4^{2-}$	0.99	CN^-	~ 1.7
H_2O	1.00		
NCS^-	1.02		

(أ) الذرات المتصلة مينة بجوروف غامقة.

المصدر: C. K. Jørgensen, "Oxidation Numbers and Oxidation States," Springer, New York, 1969, pp. 84-85.

الجدول (٩-١٥) قيم المعاملات s للأيونات الفلزية المختلفة (أ)

$3d^5$	Mn(II)	8.0	$4d^6$	Ru(II)	20
$3d^8$	Ni(II)	8.7	$3d^3$	Mn(IV)	23
$3d^7$	Co(II)	9	$4d^3$	Mo(III)	24.6
$3d^3$	V(II)	12.0	$4d^6$	Rh(III)	27.0
$3d^5$	Fe(III)	14.0	$4d^3$	Tc(IV)	30
$3d^3$	Cr(III)	17.4	$5d^6$	Ir(III)	32
$3d^6$	Co(III)	18.2	$5d^6$	Pt(IV)	36

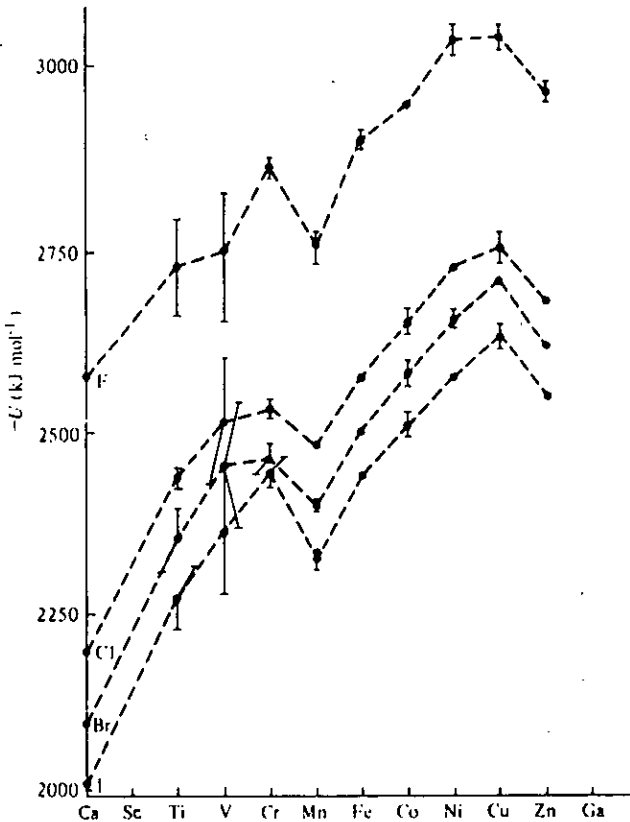
(أ) بوحدات kK (= 1000 cm^{-1}) المصدر:

C. K. Jørgensen, "Oxidation Numbers and Oxidation States," Springer, New York, 1969, pp. 84-85.

منظماً في طاقة الشبكة البلورية حسب معادلة بورن لاندي (Born - Lande)، (ص ٨٨)، إلا أنه كما يظهر في الشكل (٩-١٩) لم يلاحظ المنحنى المنتظم المتوقع إذ أن أيونات Ca^{2+} و Mn^{2+} و Zn^{2+} تقع على منحنى يكاد يكون خطاً مستقيماً، لكن وصلت الانحرافات عن هذا المنحنى إلى حددها الأعلى في مكانين: في منطقة V^{2+} ومنطقة Ni^{2+} . وبالرجوع إلى الجدول (٩-٩) تبين أنه في مجال ثنائي السطوح ضعيف تذكر أن أيونات الهاليد تقع في الطرف الضعيف من السلسلة الكيميائية المطيافية)

يكون لـ $V^{+2}(d^3)$ و $Ni^{+2}(d^8)$ أعلى طاقة تثبيت للمجال البلوري ($12Dq$) أما أيونات d^2 و d^4 و d^7 و d^9 فطاقة تثبيت المجال البلوري لها أقل نوعاً ما ($8Dq$, $6Dq$) بينما تكون طاقة تثبيت المجال البلوري لأيونات d^3 , d^8 , d^9 , وهذا يؤيد من الناحية الوصفية شكل المنحنى، في حدود الأخطاء التجريبية الكبيرة.

وتتوافر معطيات أفضل نوعاً ما عن المحتويات الحرارية (انثاليبي) لتمييه الأيونات الفلززية الانتقالية. ومع أن هذا المحتوى الحراري مقاس (أو بمعنى أصح مقدر استقرائياً) عند تخفيف غير محدود، إلا أن ستة جزيئات ماء فقط تدخل محيط التناسق لتكون معقداً مائياً ثماني السطوح. ولذا فإن المحتويات الحرارية للتمييه، ذات علاقة وثيقة بالمحتوى الحراري لتكون معقد مائي سداسي. وقد رسمت قيم ΔH_H بيانياً للأيونات ثنائية التكافؤ لعناصر السلسلة الانتقالية الأولى (باستثناء Sc^{+2} غير الثابت) في الشكل (٩-٢٠). وبما أن الأيونات المائية السداسية M^{+2} عالية الغزل، وبما أن قيم $10Dq$ معروفة بدقة نوعاً ما (الجدول ٩-١٢)، فإن من الممكن تصحيح قيم ΔH_H



الشكل (٩-١٩). طاقات الشبكة البلورية للهاليدات الفلززية ثنائية التكافؤ لعناصر السلسلة الانتقالية الأولى. تشير الأعمدة الرأسية إلى نسبة الخطأ في القيم التجريبية.

معدل من: P. George and D. S. McClure, *Progr. Inorg. Chem.*, 1 381 (1959), F. A. Cotton, Ed., Wiley (Interscience), New York.

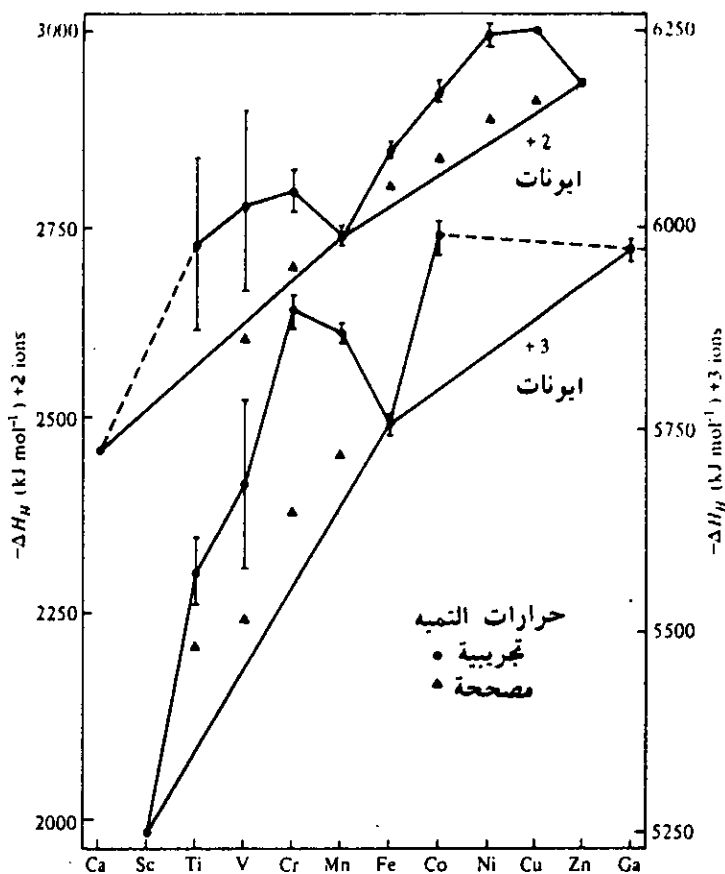
المقاسة تجريبيا بمقدار طاقة تثبيت المجال البلوري المحسوبة من الأطياف. وعند عمل ذلك تقع النقاط من Ca^{+2} الى Z^{+2} على خط مستقيم

وبمعنى آخر يمكن أن تنسب الطاقة المسؤولة عن المنحنى ذي الحدين الى التثبيت الناجم عن ملء مستويات d_{12} المثبتة. وعند رسم القيم لأيونات ثلاثية التكافؤ بيانيا مع «التصحيحات» الشكل (٩-٢٠)، نجد أن التوافق بين الملاحظة والنظرية جيد. وقد يكون هذا التوافق أفضل مما يبدو اذا اعتبر أن القيمة الخاصة بالسكانديوم مفرطة في الانخفاض، وربما كان الأمر كذلك فعلا.

وهناك دالات طاقة كثيرة، مثل انثاليات تكوين المعقدات مع متصلات مختلفة، تنتج مثل المنحنيات ذات الحدين التي ظهرت في الشكلين (٩-١٩) و (٩-٢٠). وبالإضافة الى ذلك، فإن بالإمكان أن تجري معالجة مشابهة لموضوع آخر وثيق الصلة بطاقات الشبكة البلورية وطاقات التمييه وهو ثبات الأيون المعقد (فيما يتعلق بالتفكك في الماء) (١٠).

وتبدي أنصاف الأقطار الأيونية لفلزات d ثنائية التكافؤ منحني يختلف اختلافا طفيفا عن المنحنى ذي الحدين وهو المرسوم بيانيا في الشكلين (٩-٢١) و (٩-٢٢) (من الجدول ٣-٦). فبالنسبة الى الأيونات ثنائية التكافؤ وثلاثية التكافؤ في المجال القوي هنالك تناقص مستمر في نصف القطر حتى نصل الى التوزيع d_{12}^0 ، عند هذه النقطة يدخل الالكترون التالي مستوى d_{12} ، في فلك موجه نحو المتصلات صاددا لها، ومسببا زيادة في نصف القطر الفعال للفلز. وفي حالة الأيونات عالية الغزل، تحدث الزيادة في نصف القطر عند الوصول الى التوزيع $d_{12}^3e_{12}^1$ لنفس الاسباب.

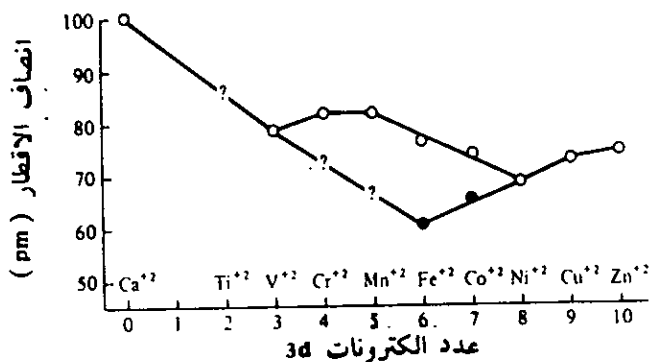
١٠. لمناقشة عامة عن نتائج انقسام أفلاك d انظر: P. George and D. S. McClure, *Progr. Inorg. Chem.*, 1, 381 (1959), F. A. Cotton, Ed., Wiley (Interscience), New York.



الشكل (٢٠-٩). المحتويات الحرارية (انثاليبي) لتمييه الايونات الفلزية الإنتقالية. وقد طرحت قيم CFSE المحسوبة من قيم D_q المطيافية من $-\Delta H_H$ لتكون المنحنى المصحح (•). الخطوط المستقيمة تربط الايونات التي لها CFSE = صفر.

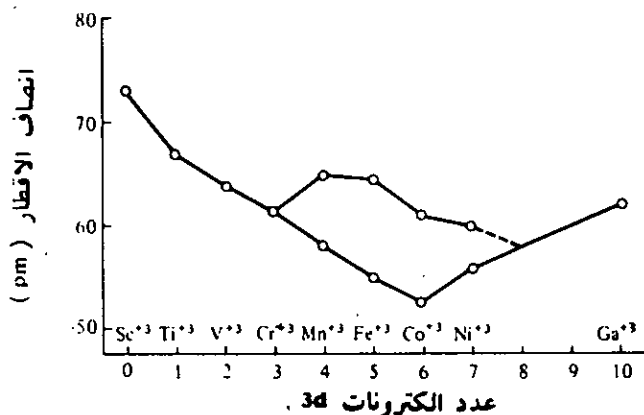
(Ca^{+2} , Mn^{+2} , Zn^{+2} , Sc^{+3} , Fe^{+3} , Ga^{+3})

معدل من: -
P. George and D. S. McClure,
Progr. Inorg. Chem., 1, 381 (1959), F. A. Cotton, Ed., Wiley
(Interscience), New York.



الشكل (٩ - ٢١). أنصاف أقطار الأيونات ثنائية التكافؤ بدلالة

عدد الكترونات d . من: R. D. Shannon and C. T. Prewitt, *Acta Crystallogr.*, B26, 1076 (1970).



الشكل (٩ - ٢٢). أنصاف أقطار الأيونات ثلاثية التكافؤ

الى Ga^{3+} بدلالة عدد الكترونات d من: R. D. Shannon and C. T. Prewitt, *Acta Crystallogr.*, B26, 1076 (1970).

ومع أن الشكلين (٩-٢١) و (٩-٢٢) مرسومان من معطيات جمعت من عدة مركبات إلا أن نفس التأثير يظهر من سلسلة واحدة من المعقدات المكونة مع المتصلة



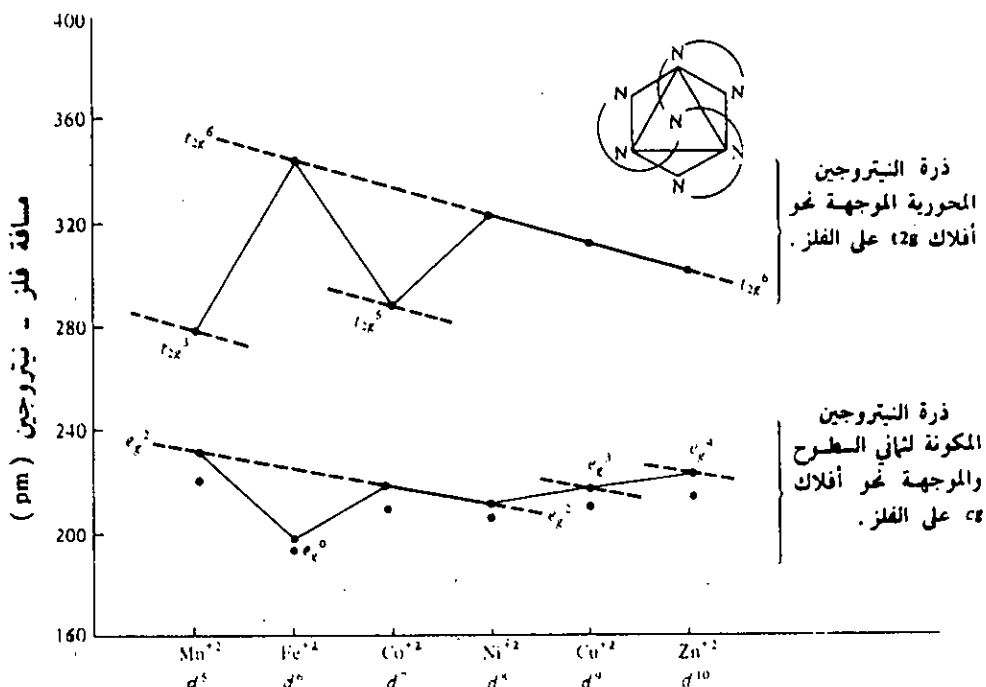
وقد بحثت الأشكال الهندسية للمعقدات المكونة مع هذه المتصلة بشيء من التفصيل، في الفصل العاشر، إلا أننا يمكن الآن أن نلاحظ أن ست ذرات نيتروجين، ترتبط مع الفلز، بترتيب ثماني السطوح، تقريبا، وبالتالي، فإنها تكون موجهة نحو أفلاك e_g . أما ذرة النيتروجين السابعة فتقع في مركز وجه من وجوه ثماني

السطوح (التناسق المحوري axial coordination) وبالتالي تتفاعل أكثر مع فللك I_2 . ويوضح الشكل (٩-٢٣) أطوال الروابط (فلز - نيتروجين)، في سلسلة معقدات من هذا النوع. وتمثل المسافات الأقصر أطوال الروابط مع ذرات النيتروجين الستة المكونة لثنائي السطوح. والروابط الست هذه ليست متشابهة في الطول (من هنا ظهرت قيمتان لكل مركب)، إلا أنه بالنسبة للمناقشة الحالية فالفرق ليس مهماً، ويمكن إهماله. وتمثل الرابطة المحورية الأطول في كل معقد، المسافة إلى ذرة النيتروجين السابعة.

وهناك عدة تأثيرات يمكن أن تشاهد في هذه السلسلة:

- (١) هناك تناقص عام في الحجم يمتد عبر السلسلة، كما هو متوقع في التناقص المعتاد في الحجم عبر أي سلسلة.
- (٢) بسبب التزايد في عدد الإلكترونات في الأفلاك الموجهة نحو ذرات النيتروجين زيادة في طول الرابطة، لكل من أفلاك e_g (مع ذرات النيتروجين المكونة لثنائي السطوح) I_2 (مع ذرة النيتروجين المحورية).
- (٣) بالنسبة لمعقد Fe^{2+} على وجه الخصوص والذي هو المعقد الوحيد ذو الغزل المنخفض في السلسلة، هناك تناقص كبير في أحد الأطوال مع تزايد مرافق في الطول الآخر. فالتوزيع I_2^6 يزيد الكثافة الإلكترونية إلى حدها الأقصى في اتجاه ذرة النيتروجين المحورية بينما ينقصها إلى حدها الأدنى في اتجاه ذرات النيتروجين المكونة لثنائي السطوح.

وهناك أدلة أخرى على أهمية طاقة تثبيت المجال البلوري مستقاه من ثبات حالات تأكسد معينة. ففي المحلول المائي يكون الكوبالت الثلاثي $Co(III)$ غير ثابت ويختزل من قبل الماء ليكون الكوبالت الثنائي $Co(II)$. ومع أن هذا مرتبط بعدة أنواع من الطاقة، إلا أن من الممكن اعتباره انعكاساً لطاقة التآين الثالثة العالية للكوبالت. إلا أنه إذا كانت في المحلول متصلات مختلفة بمجالات متوسطة إلى قوية، فإن أيون الكوبالت الثلاثي $Co(III)$ يكون ثابتاً تماماً. وفي الحقيقة فإنه يصعب أو يستحيل في بعض الحالات منع التحول التلقائي من الكوبالت الثنائي $Co(II)$ إلى الكوبالت الثلاثي $Co(III)$.

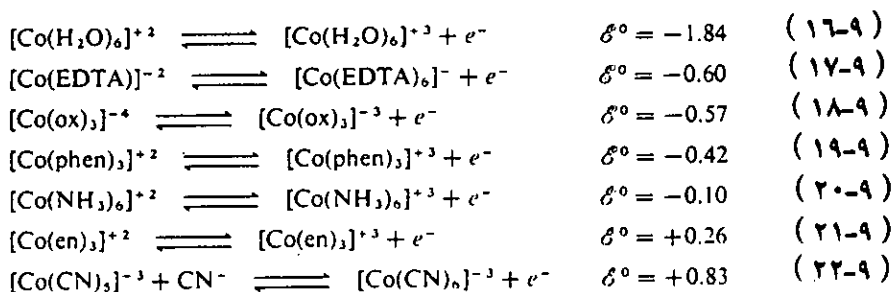


الشكل (٢٣-٩). تأثير ملء الافلاك على المسافة بين الفلز والمتصلة.

المجموعة العليا: المسافة بين الفلز وذرة النيتروجين القمية
(apical)

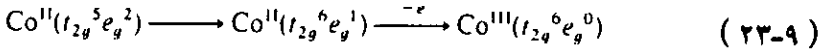
المجموعة السفلى: المسافة الى ذرات النيتروجين الست المتبقية (المكونة لثاني السطح).

فمثلا تكون القوى الدافعة الكهربائية (emf) للتأكسد، كما يلي: -



لاحظ أن ترتيب المتصلات في المعادلات (١٦-٩) الى (٢٢-٩) هو تقريبا نفس ترتيب السلسلة الكيميائية المطيافية، وبالتالي، فإن هذا الترتيب يبين تزايد طاقات

تثبيت المجال البلوري. وتؤدي أكسدة الكوبالت الثنائي Co(II) الى الكوبالت الثلاثي Co(III) الى تغير من الغزل العالي الى الغزل المنخفض. ونستطيع أن نتصور أن التأكسد يتم في خطوتين، الاولى إعادة ترتيب الالكترونات الى حالة الغزل المنخفض، والثانية ازالة الالكتران السابع لتكوين الكوبالت الثلاثي Co(III):



ولا يعني هذا أن التفاعل يتم فعلا بهذا الاسلوب لكننا نستطيع أن نعتبر أن النتيجة الديناميكية الحرارية هي حصيلة لهذا التتابع الفرضي. وتتضمن الخطوة الاولى ازدواج الالكترونات، ويعوض جزئيا عن طاقة الازدواج بطاقة تثبيت المجال البلوري الزائده في التوزيع ذي الغزل المنخفض $18D_q$ مقابل $8D_q$. وتساند المتصلات ذات المجال القوي هذه الخطوة. أما الخطوة الثانية فهي ازاحة الالكتران الذي يحتل مستوى e_g للارابط. وهذه الخطوة ماصة للحرارة بسبب طاقة التأين العالية (Co^{2+} الى Co^{3+}) ولكن طاقة تثبيت المجال البلوري ستساند التأين ($18D_q$ الى $24D_q$) وكلما كان المجال أقوى ارتفعت قيمة D_q . ولا بد من الاشارة هنا الى أن طاقة تثبيت المجال البلوري ليست سوى واحد من عدد من العوامل التي تؤثر على القوة الدافعة الكهربائية. فعلى وجه الخصوص، قد تكون تأثيرات الانتروبي المرافقة للحلقات الكلابية (Chelate rings) مهمة حيث أنها مسؤولة الى حد كبير عن كون تتابع المتصلات في المعادلات (9-16) الى (9-23) مختلفا عن تتابع السلسلة الكيميائية المطيافية^(٤١). وستعرض فيما بعد أدلة أخرى على فوائده اعتبار المركبات التناسقية حسب انفصال أفلاك d المتساوية الطاقة، لكن سيعرض الآن مثال بسيط آخر لانتهاء المناقشة. فمن الممكن دراسة الأطياف والخواص المغناطيسية للمركبات التناسقية تحت ضغوط تصل الى 1.5×10^5 باسكال (١٥٠ كيلو بار Kiloobar)^(٤٢)

ومع أن قوى التنافر القوية بين الذرات تمنع الانضغاط الكبير الا أن النتائج كانت تماما كما يتوقع نتيجة لدفع المتصلات قريبا الى الفلز وتفاعلها الاقوى مع أفلاك d

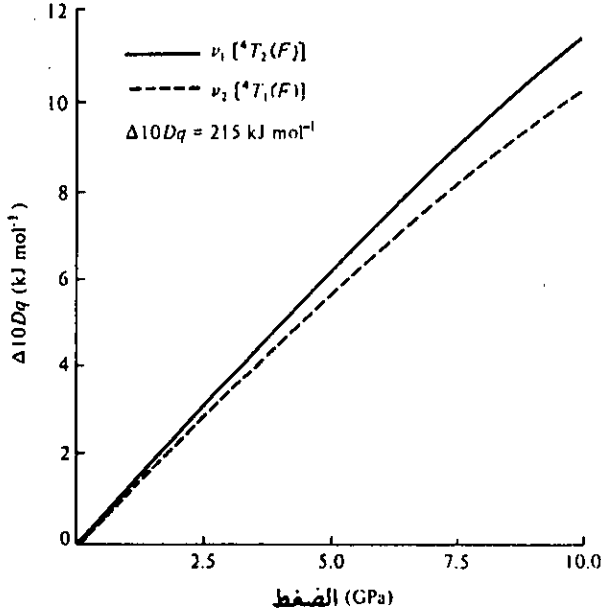
(٤١) P. A. Rock, *Inorg. Chem.*, 7, 837 (1968)

هذا المرجع يبين كيف يمكن تقدير كل من تأثيرات الانتروبي والتثبيت من مجال المتصل كما انه بين بوضوح علاقتها مع قيم القوى الدافعة الكهربائية لأنظمة Co (III) / Co (II) / Fe (III) / Fe (II). لاحظ مع ذلك إمكانية مواجهة صعوبات أحيانا.

[J. J. Kim and P. A. Rock, *Inorg. Chem.*, 8, 563 (1969)]

H. G. Drickamer, *Solid State Physics*, 17, 1 (1965), F. Seitz and D. Turnbull, Eds., (٤٢ Academic, New York.

فيه. ولذا تتغير الاطيف، الشكل (٩-٢٤)، مع ازاحة لذروات الامتصاص في اتجاه الطرف الازرق (طاقة أعلى) للاطيف^(١٢). ويزداد بنفس النسبة مقدار الفصل بين مستويات الطاقة $10Dq$ الشكل (٩-٢٥).



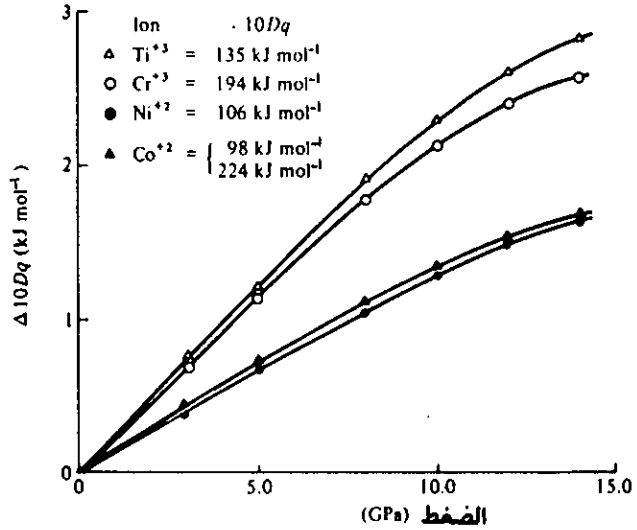
الشكل (٩-٢٤). تأثير الضغط على انتقال الالكترونات للكروم الثلاثي في Al_2O_3 (الباقوت). هذا الطيف يشبه طيف $[Cr(ox)_3]^{3-}$ المين في الشكل (٩-١٧)، حيث تشير ν_1 و ν_2 الى ذروتي الامتصاص في ذلك الطيف.

من :-

H. G. Drickamer, *Solid State Physics*, 17, 1 (1965), F. Seitz and D. Turnbull, Eds., Academic, New York.

الشكل (٩-٢٥). التغير في $10Dq$ مع الضغط لأربعة أيونات في بنية MgO. كل أيون فلزي انتقالي يحاط بستة أيونات O^{2-} من :-

H. G. Drickamer, *Solid State Physics*, 17, 1 (1965), F. Seitz and D. Turnbull, Eds., Academic, New York, 1965.



(١٣) كما سنرى لها بعد عند مناقشة تفسير الأطياف، تصبح معاملات راکاه مهمه في أطيف الأيونات التي لها أكثر من الكترون d واحد، ولذا هناك استثناءات لهذا التبسيط المفرط.

إن زيادة قيمة $10D_9$ ، ومعدل الزيادة مع المسافة (تناسبا مع r^{-3}) والزيادة في الشدة المتكاملة (تناسبا مع r^{-8}) جميعها في توافق جيد مع الاضطراب الذي يسببه المجال لأفلاك $d^{(23)}$.

التناسق ثنائي السطوح مقابل رباعي السطوح

لقد ناقشنا حتى الآن ثلاثة أنواع من المعقدات هي ثمانية السطوح عالية الغزل، وثمانية السطوح منخفضة الغزل، ورباعية السطوح عالية الغزل. وبالنسبة للسلسلة الانتقالية الاولى، هناك أعداد كبيرة معروفة من كل نوع من المعقدات، بالإضافة الى بعض المعقدات، بأشكال هندسية أخرى، ستبحث فيها بعد. وهناك عدة عوامل تؤثر على اتخاذ التناسق ثنائي السطوح أو رباعي السطوح، وقد يكون التوازن بين العوامل المتعارضة دقيقا جدا.

والتناسق ثنائي السطوح مفضل من وجهة النظر الكهربائية الساكنة الصرفة، على أساس ست متصلات مقابل اربع متصلات. ومع ذلك، فإن هذا الاستنتاج غير مرتبط بالنموذج الكهربائي الساكن، لأن نموذج التكافؤ التساهمي يتنبأ، بشكل عام، بأن ست متصلات ستكون أقوى من اربع.

وهناك ما يقاوم التناسق الثنائي السطوح، وهو تنافر المتصلة - المتصلة. فالمتطلبات المجسامة تساند تكون اربع روابط في رباعي السطوح، وليس ست روابط في ثنائي السطوح، اذا كانت المتصلات كبيرة الحجم. وتشبه هذه الحالة كثيرا اختيار العدد التناسقي في البلورات الايونية على اساس نسبة نصف القطر للأيون الموجب والأيون السالب (انظر ص ١١٧).

وتكون المعقدات رباعية السطوح عالية الغزل دائما. ونتيجة لذلك لا تصل الطاقة القصوى لتثبيت المجال البلوري الا الى $12D_9$ ، التي اذا حولت الى ما يعادلها في المجال ثنائي السطوح بمعامل التحويل $\frac{4}{9}$ لا تساوي سوى $9D_9$. ولذا تكاد تكون طاقة تثبيت المجال البلوري في المعقدات رباعية السطوح أقل أهمية منها في المعقدات ثمانية السطوح. وفي الحقيقة فعند مقارنة ايون معين في مجال رباعي السطوح مع نفس الأيون في فجوة ثمانية السطوح (وبها نفس المتصلة)، نرى أن الأيون يكون دائما بنفس درجة الثبات على الأقل - عادة أكثر - في الفجوة ثمانية السطوح. ويسمى الفرق في الطاقة التي

تجعل حالة ثماني السطوح أفضل، طاقة تثبيت الموقع ثماني السطوح (OSSE) octahedral site stabilization energy حيث أن الاصطلاح قد طبق اصلا على تفضيل الايون الموجب للفجوات ثمانية السطوح في الشبكات الايونية السالبة. وبالنسبة لبعض التوزيعات مثل d^1 ، d^2 ، d^3 ، d^6 ، d^7 تكون فائدة الترتيب ثماني السطوح عالي الغزل قليلة أو معدومة. أما التوزيعات الاخرى مثل d^8 ، d^9 فهي تفضل أن تكون في فجوة ثمانية السطوح (انظر الجدول ٩-١٦). ويمكن الحصول على بعض تقديرات طاقة تثبيت الموقع ثماني السطوح بالكيلو جول / مول من الجدول (٩-١٢).

وتميل الشحنات الايونية الموجبة العالية إلى زيادة مقدار Dq وبالتالي فهي تفضل التناسق ثماني السطوح^(١١). وبالإضافة إلى ذلك تميل الشحنات العالية إلى زيادة امكانية ازدواج الغزل في المعقد. وتنتج توزيعات معينة مزدوجة الغزل مثل d^3 و d^6 مقادير كبيرة من طاقة تثبيت المجال البلوري ولهذا فانها تفضل التناسق الثماني السطوح.

الجدول (٩-١٦) طاقة تثبيت المجال البلوري (CFSE) النسبية وطاقات تثبيت الموقع ثماني السطوح (OSSE) الناتجة لتوزيعات الكرونية مختلفة d^1 - d^9 .

التوزيع	CFSE, (٢) السطوح	معقد رباعي السطوح Dq_{tet} = الوحدة	CFSE, ثماني السطوح عالي الغزل (Dq_{oh})	OSSE, ثماني السطوح عالي الغزل	CFSE, ثماني السطوح منخفض الغزل (Dq_{oh})	OSSE, منخفض الغزل (Dq_{oh})
d^1	6	2.67	4	1.33	4	1.33
d^2	12	5.33	8	2.67	8	2.67
d^3	8	3.55	12	8.45	12	8.45
d^4	4	1.78	6	4.22	16 - P	14.22 - P
d^5	0	0	0	0	20 - 2P	20.00 - 2P
d^6	6 - P	2.67 - P	4 - P	1.33	24 - 3P	21.33 - 2P
d^7	12 - 2P	5.33 - 2P	8 - 2P	2.67	18 - 3P	12.67 - P
d^8	8 - 3P	3.55 - 3P	12 - 3P	8.45	12 - 3P	8.45
d^9	4 - 4P	1.78 - 4P	6 - 4P	4.22	6 - 4P	4.22

(١) حسب طاقات ثبات رباعي السطوح بوحدات Dq_{oh} بافتراض $Dq_{tet} = \frac{4}{9}Dq_{oh}$

١١) نجد الاستثناء لهذه القاعدة وللقاعدة التالية في معقدات تكون فيها حالة التأكد منخفضة جدا مع متصلات π مثل السيانيدات والكرونييلات. ففي هذه المعقدات يؤدي أسلوب المجال البلوري إلى تقريب ضعيف جدا، لذا فمن الأفضل بحثها وفق نظرية الأفلاك الجزيئية (انظر ص ٥٩٠)

إن بعض الامثلة الخاصة بتأثير هذه العوامل في تحديد طبيعة المركبات المعقدة قد تلقى بعض الضوء على الموضوع . تأمل Mn^{+2} و Fe^{+3} وهما ايونان فلزيان بتوزيع الكتروني d^5 فنتيجة لثبات التبادل الكبير في الفلك الفرعي d نصف الممتلي، تكون طاقات الازدواج كبيرة وبذلك تفضل هذه الايونات تكوين معقدات عالية الغزل. وبالنسبة لـ Mn^{+2} لا تساعد شحنة $+2$ على الايون على انتاج مجالات متصلات كبيرة، ولذلك فجميع معقدات Mn^{+2} المعروفة تقريبا عالية الغزل. وهناك معقدات قليلة لـ Mn^{+2} منخفضة الغزل، وتتكون مع متصلات مجالها قوي جداً مثل أيون السيانيد. أما مع المتصلات العادية كالماء فتتكون معقدات ثمانية السطوح عالية الغزل. وهذه لا توفر طاقة تثبيت المجال البلوري، ولذا فليس من المستغرب أن نرى أنه اذا كانت المتصلات كبيرة الحجم مثل ايون الكلوريد تتكون معقدات رباعية السطوح MnX_4^{-2} .

ويشبه الحديد الثلاثي المنغنيز الثنائي في ميله لمقاومة ازدواج الغزل، ولكن الشحنة الايونية المتزايدة تفضل التناقص ثماني السطوح وزيادة المجال الفعال للمتصلات. ولذا فليس غريبا أن نجد فقط بعض المعقدات رباعية السطوح مثل $FeCl_4$ ، وأن العدد الاكبر من معقدات Fe^{+3} تكون ثمانية السطوح، وجزءا اكبر من الاخيرة منخفض الغزل.

ويؤدي تغيير التوزيع الالكتروني بالكترون واحد الى Co^{+3} (d^6) الى تغير مفاجي، في الخواص. فبالمقارنة مع الحديد الثلاثي تكون جميع معقدات الكوبالت الثلاثي ثمانية السطوح بوجميعها تقريبا منخفضة الغزل. وأسباب ذلك هي طاقة ازدواج الغزل المواتية. وكذلك $CFSE$ مواتية في المجال ثماني السطوح وخاصة المجال القوي. ولذا فان معقدات ديا مغناطيسية مثل $[Co(NH_3)_6]^{+3}$ هي نموذج لكيمياء التناقص للكوبالت الثلاثي. اما المعقدات القليلة ثمانية السطوح وذات الغزل العالي مثل $[CoF_6]^{-3}$ و $[Co(H_2O)_6F_3]$ فانها تحتوي على متصلات من السلسلة الكيميائية المطيافية، من طرفها ذي المجال الضعيف جدا.

وتؤدي إضافة الكترون واحد $Co^{+2} + e^- \rightarrow Co^{+3}$ الى معقدات مختلفة تماما. فطاقات ثبات الموقع ثماني السطوح تنخفض الى النصف تقريبا (انظر الجدول ٩-١٦). فالشحنة المنخفضة على Co^{+2} لا تساعد على ظهور مجالات قوية ولا تساعد على ازدواج الغزل.

ولذلك نجد أن الكوبالت الثنائي يكون معقدات ثمانية السطوح عالية الغزل^(١٥)، مع متصلات مثل NH_3 و H_2O ، وأن هذه المعقدات تميل إلى أن تكون غير ثابتة، بالنسبة للتأكسد، إذا كانت المتصلات قوية المجال^(١٦). فالمعقدات ثمانية السطوح عالية الغزل ليس لها طاقة تثبيت مجال بلوري عالية، بالمقارنة مع التناسق رباعي السطوح، وعليه فليس من المستغرب أن نرى الهاليدات واشباه الهاليدات تكون معقدات مثل $[\text{CoCl}_4]^{-2}$ ، $[\text{CoBr}_4]^{-2}$ و $[\text{Co}(\text{NCS})_4]^{-2}$.

اختيار الموقع في السباينلات (Spinals) والأنظمة الأخرى

هنالك دليل آخر حول الثبات النسبي للتناسق ثنائي السطوح مقابل رباعي السطوح يكمن في التفضيل الموقعي في بعض البلورات مثل السباينلات. والسباينلات هي مركبات صيغتها $A''B_2'''O_4$ حيث A'' فلز من مجموعة IIA أو فلز انتقالي في حالة التأكد +2 و B''' فلز من مجموعة IIIA أو فلز انتقالي في حالة التأكد +3. وتكون أيونات الأوكسيد شبكة مكعبة ذات تراص متقارب (Close-Packed) فيها ثنائي فجوات رباعية السطوح، وأربع فجوات ثمانية السطوح، لكل جزيء من AB_2O_4 (انظر ص ١٠٦). وفي ما يدعى بالسباينل العادي مثل MgAl_2O_4 تحتل أيونات Mg^{+2} ثمن الفجوات رباعية السطوح بينما تحتل أيونات Al^{+3} نصف الفجوات ثمانية السطوح. وهذا الترتيب هو الأكثر ثباتاً لأنه ينتج عدداً تناسقياً هو ٤ للأيون ثنائي التكافؤ و ٦ للأيون ثلاثي التكافؤ (لاحظ تناسقيا هو $\text{Be}(\text{H}_2\text{O})_4^{+2}$ و $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{+3}$ ص ٥٢٤ - ٥٢٦). ولذلك فإن من أهم ما يجلب الانتباه، تلك السباينلات التي لها بناء معكوس (Inverse Spinals) حيث تتبادل فيها أيونات A'' ونصف أيونات B''' أماكنها، وهذا يعني أن تحتل أيونات A'' ونصف أيونات B''' الفجوات ثمانية السطوح، بينما يحتل النصف الثاني لأيونات B''' الفجوات رباعية السطوح. ومن أمثلة السباينلات المعكوسة NiFe_2O_4 ، التي توفر فيها أيونات الأوكسيد مجالاً بلورياً ضعيفاً نسبياً، ولذا يبقى

(١٥) يتوقع أن يكون معقد سداسي السبايند مزدوج الغزل. وتدلل جميع البراهين على أن الفصل الموجود في المحلول هي معقد خاسي السبايند $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$ أو $[\text{Co}(\text{CN})_5(\text{H}_2\text{O})]^{3-}$ ولم يعرف شيء عن فصيلة سداسية التناسق منخفضة الغزل. ويتوقع أن يكون الكوبالت الثنائي معقدات رباعية أو ثمانية السطوح مشوهة نتيجة للتأثير جان - تبلر (انظر ص ٥٦٧)

(١٦) انظر ص ٥٥٧

كل من Ni^{2+} ، (d^8) و Fe^{3+} ، (d^5) عالي الغزل. وتكون طاقة تثبيت المجال البلوري بالنسبة لايون Fe^{3+} (d^5) مساوية للصفر لكل من الموقعين ثنائي السطوح ورباعي السطوح. ولكن طاقة تفضيل الموقع ثنائي السطوح (OSSE) لأيون Ni^{2+} (d^8) تساوي $8.45D_p$ (انظر الجدول ٩-١٦) أي حوالي ٩٦ كيلو جول / مول وهذا على أساس افتراض أن O^{2-} و H_2O يوفران مجالات متشابهة (انظر الجدول ٩-١٢، العمود الأول الى اليمين). وطاقة تثبيت المجال البلوري لايون Ni^{2+} في الفجوات ثمانية السطوح كافية لعكس البناء.

والمثال الثاني لسباينل معكوس هو الماغنتايت Fe_3O_4 (Magnetite)، فمع أن كلا من أيونات B, A في هذه الحالة حديد، إلا أن بعضها حديدك (Ferric)، والبعض الآخر حديدوز (Ferrous) $Fe^{II}Fe_2^{III}O_4$. وهنا أيضاً، لا توجد طاقة تثبيت مجال بلوري لايون Fe^{III} (d^5) في أي من المجالات رباعية السطوح، أو المجالات ثمانية السطوح الضعيفة. إلا أن ايون Fe^{II} (d^6) يثبت بمقدار $4Dq_0$ مقابل $6Dq_T$. وهذا يوفر طاقة جديدة لثبات الموقع ثنائي السطوح مقدارها $1.33Dq_0$. وهذه الطاقة عبارة عن بضع كيلو جول/مول إلا أنها تبدو كافية لتثبيت البناء المعكوس. وليست جميع سباينلات الفلزات الانتقالية ذات بناء معكوس. فجميع سباينلات الكروم $Cr_2^{III}O_4$ لها بناء عادي نتيجة لتفضيل Cr^{III} للموقع ثنائي السطوح (حوالي ١٨٨ كيلو جول / مول، انظر الجدول ٩ - ١٢) كما ان هناك أوكسيدات فلزيين آخرين، Mn_3O_4 ، Co_3O_4 لها بناء عادي. ففي الأول يوفر أيون Mn^{III} طاقة ثبات الموقع ثنائي السطوح ومقدارها $4.22D_p$ (١٧). أما في Co_3O_4 فيكون Co^{III} منخفض الغزل مما يؤدي الى ثبات زائد لـ d^6 في مجال قوي. لذلك نجد أن طاقة تثبيت المجال البلوري تفضل ان يكون Co^{III} في الفجوات ثمانية السطوح. أما بالنسبة لـ Co^{II} فلن يكون هنالك فرق مهم في الطاقة عندما يكون أيون Co^{II} في الفجوات رباعية السطوح أو الفجوات ثمانية السطوح، مما يجعل البناء العادي مفضلاً.

وهناك أمثلة أخرى على تركيبات السباينلات في الجدول (٩-١٧)، حيث يلاحظ توافق جيد بين النتائج التجريبية وتوقعات نظرية المجال البلوري خاصة اذا تذكرنا أن

(٤٧) على القارىء في هذا المثال والأمتلة السابقة أن يتحقق من النتائج ليصل الى الاقتناع.

طاقة تثبيت المجال البلوري لا تساهم إلا بحوالي ٥-١٠٪ من طاقة الربط الكلية للنظام، وهذه نقطة من السهل نسبياً. وهناك عوامل أخرى كثيرة عدا انفصال أفلاك d تؤثر على الطاقة الكلية والبناء المفضل لمركب الفلز الانتقالي، ولكن إذا كانت هذه العوامل ثابتة إلى حد معقول، فإن استخدام طاقة تثبيت المجال البلوري وحدها يكون صحيحاً. إلا أن الأمر ليس كذلك دائماً، ففي السبائنات التي تخالف توقعات انفصال أفلاك d ، نجد أن إزالة هذا التناقض الظاهري تم بدراسة أوثق لجميع الطاقات^(١٨).

الجدول (٩-١٧). التوزيعات النظرية والتجريبية للأيونات الموجبة في السبائنات $A''B_2'''O_4$ (أ)

A	B													
	Al^{+3}		Ga^{+3}		Fe^{+3}		Cr^{+3}		Mn^{+3}		V^{+3}		Co^{+3}	
	تج	نظ	تج	نظ	تج	نظ	تج	نظ	تج	نظ	تج	نظ	تج	نظ
Mg^{+2}	0.881	O	I	O	I	O	N	N	N	N	N	N		N
Zn^{+2}	N	O	N	O	N	O	N	N	N, T	N	N	N		N
Cd^{+2}	N	O	N	O	N	O	N	N	N	N	N	N		N
Mn^{+2}	N	O		O	I	O	N	N	N	N	N	N		N
Fe^{+2}	N	I		I	I	I	N	N		N	N	I + N		N
Co^{+2}	N	I		I	I	I	N	N		N		I + N	N	N
Ni^{+2}	I + 1/2 N	I	I	I	I	I	N	N		I + N		I		I
Cu^{+2}	I	I		I	0.861, T	I	N	N		N		I		N

الاختصارات: N = عادي، I = معكوس، O = لا توقعات من طاقة ثبات الموقع ثنائي

السطوح، T = تشوية رباعي من تأثير جان - تيللر (Jahn-Teller). المصدر:

T. M. Dunn, D. S. McClure, and R. G. Pearson, "Some Aspects of Crystal Field Theory," Harper & Row, New York, 1965, p. 86, and A. F. Wells, "Structural Inorganic Chemistry," 3rd ed., Oxford University Press, Oxford, 1962, p. 489.

(١٨) انظر: A. Navrotsky and O. J. Kleppa, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 29, 2701 (1967), 30, 479 (1968); T. M. Dunn, D. S. McClure, and R. G. Pearson, "Some Aspects of Crystal Field Theory," Harper & Row, New York, 1965, p. 85.

والمراجع المذكورة هناك. وللمراجع الكلاسيكية عن السبائنات انظر:

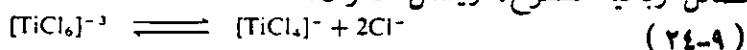
D. S. McClure, *J. Phys. Chem. Solids*, 3, 311 (1957) and J. D. Dunitz and L. E. Orgel, *J. Phys. Chem. Solids*, 3, 318 (1957).

J. D. Dunitz and L. E. Orgel, *Adv. Chem. Inorg. Radiochem.*, 3, 1 (1960), انظر أيضاً:

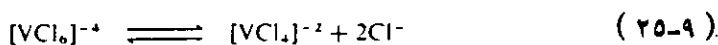
H. J. Emeléus and A. G. Sharpe, Eds., Academic, New York.

والمثال الأخير عن أهمية انفصال أفلاك d لاختيار التناسق رباعي السطوح مقابل ثنائي السطوح موجود في دراسة محاليل الايونات الفلزية في الأملاح المنصهرة. ويمكن اعتبار هذه المحاليل شبكات بلورية مضطربة أزيل منها الترتيب الأوسع مع بقاء الترتيب المحلي. لذلك تستطيع الفلزات الانتقالية احتلال (أو خلق) فجوات رباعية السطوح أو فجوات ثمانية السطوح. ويمكن اعتبار هذه المحاليل كالمحاليل المائية مع تركيز أكبر بكثير للمنتصلات الايونية السالبة.

وقد قام جروين (Gruen) وزملاؤه^(١٩) بدراسات موسعة حول اطياف الامتصاص للايونات الفلزية الانتقالية في الاملاح المنصهرة. وكانت نتائج أبحاثهم سهلة التفسير على أساس الثبات الناتج من انفصال أفلاك d الفلزية في مجالات المتصلات. ويوفر أيون الكلوريد مجالا ضعيفاً نوعاً ما، لذا تكون جميع الأيونات الفلزية عالية الغزل. وتبدى بعض الايونات الفلزية تفضيلاً للتناسق السداسي، والأخرى تفضيلاً للتناسق الرباعي، بينما يوجد البعض الآخر في اتزان بين معقدات سداسية التناسق، وأخرى رباعية. وحيث أن تركيز أيونات الكلوريد ثابت، وفي ظل عدم احتمال وجود أهمية لتأثيرات الحجم (لا تختلف الايونات الفلزية كثيراً في الحجم)، فإن العامل الرئيسي الذي يحكم اختيار العدد التناسقي، ٤ أو ٦، يكمن في مقدار طاقة تثبيت الموقع ثنائي السطوح. فالكروم الثلاثي يوجد فقط كأيون سداسي التناسق ثنائي السطوح $[CrCl_6]^{-3}$ كما يتوقع من طاقة تثبيت الموقع ثنائي السطوح الكبيرة جداً (انظر الجدول ٩-١٦) والشحنة الايونية $+3$. وهناك أيونان آخران، ثلاثياً الموجبة Ti^{+3} و V^{+3} ، يكونان فضائل ثمانية السطوح، ولكن نظراً لكون طاقة تثبيت الموقع ثنائي السطوح أصغر، فإنه توجد أيضاً فضائل رباعية السطوح، ويحصل الاتزان.



أما الفلزات ثنائية التكافؤ فتفضل التناسق رباعي السطوح كما هو متوقع. إلا أن V^{+2} فقط، الذي تكون طاقة تثبيت الموقع ثنائي السطوح له أكبر، قادر على تكوين معقد ثنائي السطوح ولكن فقط في حالة اتزان مع المعقد رباعي السطوح: -



وبالنسبة لجميع الأيونات ثنائية التكافؤ من السلسلة الانتقالية الأولى فإنها تكون فقط

(١٩) انظر: D. M. Gruen, *Pure Appl. Chem.*, 6, 23 (1963) or D. M. Gruen in "Fused Salts," B. R. Sundheim, Ed., McGraw-Hill, New York, 1964, pp. 301-339.

رباعية التناسق مثل $[\text{CoCl}_4]^{-2}$ و $[\text{MnCl}_4]^{-2}$

وفي حالة السباينلات ومعقدات الكلوريد المنصهرة، يتوافر دعم آخر قوي لنظرية المجال البلوري من التشويشات التي تزيل التآثل التام في ثنائي أو رباعي السطوح حول الايون الفلزّي. وسيبحث العامل المسؤول عن هذه التشويشات في البند التالي.

Tetragonal distortions from
octahedral symmetry

التشويشات الرباعية على
التآثل ثنائي السطوح

إذا حركت متصلتان في وضع مضاد في معقد ثنائي السطوح (مثلاً على طول محور z) في اتجاه الايون الفلزّي أو بعيداً عنه، ينتج ما يسمى بالمعقد المشوه رباعياً. وفي العادة، لا تكون هذه التشويشات مفضلة، لأنها تؤدي إلى نقصان في طاقة الربط. إلا أنه في حالات معينة، يفضل حدود مثل هذا التشويه، بسبب تأثيرات جان - تيللر (Jahn-Teller effects).

تنص نظرية جان - تيللر^(٥٠) على: أنه بالنسبة لجزيء غير خطي في حالة الكترونية متساوية الطاقة degenerate، يجب أن يحدث تشوه يخفض درجة التآثل، ويزيل تساوي الطاقة ويخفضها.

تأمل الشكل (٩-٢٦) حيث أبعدت المتصلات على محور z . فنتيجة لهذا الابتعاد، تتفاعل هذه المتصلات بدرجة أقل، مع الأفلاك التي لها مكون z أي d_{yz} ، d_{xz} ، d_{z^2} . وبذلك تكسب هذه الأفلاك ثباتاً (الشكل ٩-٢٧). ولحفظ «مركز الثقل» ترتفع طاقة الأفلاك التي لا تحوي مكون z ، أي d_{xy} ، $d_{x^2-y^2}$ ، بنفس المقدار الذي انخفضت فيه طاقة d_{yz} ، d_{xz} ، d_{z^2} . ولا يمكن التنبؤ المسبق بمدى هذا الانفصال، كما أنه ليس بالإمكان التنبؤ بمقدار التشوه الذي سيحدث. إلا أننا نستطيع أن نقول أن الانفصال في أفلاك e_g العليا (δ_1)، سيكون أكبر نوعاً ما من الانفصال في أفلاك t_{2g} السفلي (δ_2)، وأن كليهما صغيران بالنسبة لـ $10Dq$ ويستمر هذا التشوه إلى مدى محدود فقط، قبل أن يوازن بعوامل طاقة أخرى. فإذا

H. A. Jahn and E. Teller, *Proc. Roy. Soc.*, A161, 220 (1937);

(٥٠)

H. A. Jahn, *Proc. Roy. Soc.*, A164, 117 (1938).

وكذلك :

L. E. Orgel, "An Introduction to Transition-Metal Chemistry," 2nd ed., Wiley, New York, 1966, pp. 57-61. C. J. Ballhausen, "Introduction to Ligand Field Theory," McGraw-Hill, New York, 1962, p. 193.

الشكل (٩-٢٧). يوضح الشكل طاقة الأفلاك في مجال رباعي الاضلاع. (أ) المتصلات على محور z إلى الخارج (ب) المتصلات على محور z إلى الداخل.

(b)

ولا تتنبأ نظرية جان - تيللر بنوع التشويه الذي سيحدث ولكنها تتوقع فقط بقاء مركز التائل. وقد تتحرك المتصلات على محور z الى الخارج كما في المثال المبحوث اعلاه أو الى الداخل. وفي الحالة الأخيرة يكون الانفصال مشابهاً، ولكن ينعكس الانفصال الثانوي ضمن أفلاك e_g و t_{2g} (انظر الشكل ٩-٢٧).

ومن الممكن النظر إلى تأثير جان - تيللر بدلالة صورة فيزيائية، يمكن أن تلقى قبولاً أكثر مما لو كانت نظرية مجردة^(٥١). فمثلاً، لاحظ أن التوزيع الإلكتروني القابل لتشويه جان - تيللر^(٥٢)، مثل d^1 ليس متماثلاً كروياً. فإذا اعتبرنا ان هذا الإلكترون المفرد موجود في فلك d_{z^2} ، فإنه عند اقتراب ست متصلات لتكون معقداً شبه ثماني السطوح، ستصد المتصلات المقتربة على طول محور z بسبب وجود الإلكترون الفردي. ونستطيع أن ننظر اليها بصورة مختلفة، فالسالية أو اجتذاب الايونات الفلزية لالكترونات المتصلات ستكون أقل، في اتجاه z منها في اتجاه z و y وستؤدي هذه السالية المتباينة إلى روابط أقوى مع المتصلات المقتربة على محاور x و y وروابط أضعف مع المتصلات المقتربة على طول محور z ولذلك يتوقع للاولى أن تكون أقصر والاخيرة أطول نوعاً ما (خروجاً باتجاه z). وعلى العكس، فإذا وضع الإلكترون المفرد في فلك $d_{x^2-y^2}$ ، فإن السالية المتباينة ستؤدي إلى روابط أقصر مع المتصلات المقتربة على طول محور z . ومع أن لهذه الصورة فوائد تنبع من أنها أسهل تصوراً نوعاً ما، إلا أنها لا تستطيع أن تقدم النتائج الكمية المبينة في الشكل (٩-٢٧).

تأمل أيوناً خاضعاً لتشويه جان - تيللر، $[Ti(H_2O)_6]^{+3}$ ، فأيون التيتانيوم الثلاثي له توزيع الكتروني d^1 وترتيب t_{2g}^1 في المجال ثماني السطوح. ولكن المستوى t_{2g} بأفلاكه الثلاثة المتساوية الطاقة لا تسمح له نظرية جان - تيللر بأن يحتل من قبل الكترون مفرد دون أن يتشوه. (لاحظ أن أيون الكروم الثلاثي، d^1 ، سيكون مقبولا حيث لا يحدث تساوي الطاقة^(٥٣)). وإذا حدث التشوه، يستطيع الإلكترون

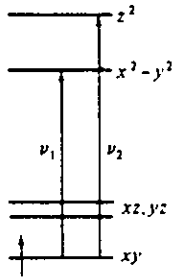
(٥١) لمناقشة أوفى على نفس هذا النمط انظر: J. D. Dunitz and L. E. Orgel, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.*, 2, 1 (1960), H. J. Emeléus and A. G. Sharpe, Eds., Academic, New York.
(٥٢) سرد قائمة كاملة لمثل هذه التوزيعات فيها بعد.

(٥٣) من الضروري أن نميز هنا بين استخدامين لكلمة متساوي الطاقة يختلفان بشكل طفيف. ففي كلتا الحالتين يكون مستوى t_{2g} غير المنقسم متساوي الطاقة ثلاثياً. لكن في حالة أيون Ti^{3+} هناك ثلاثة أماكن مختلفة

للكترون المنفرد: (أ) $xy^0 xz^0 yz^0$ (ب) $xy^0 xz^1 yz^0$

(ج) $xy^0 xz^0 yz^1$. أما Cr^{+3} فله توزيع واحد $xy^1 xz^1 yz^1$

المفرد احتلال مستوى الطاقة المنخفض. ومع ذلك لا تستطيع نظرية جان - تيلر ان تتوقع الطريقة التي سيحدث فيها التشوه. ولكن في هذه الحالة من السهل ان نرى ان ثبات الالكترتون المفرد في التشوه (من نوع z الى الداخل) ضعف ثباته في التشوه من نوع z الى الخارج)^(٥١)، ولذلك نتوقع ان يكون شكل ايون $[Ti(H_2O)_6]^{+3}$ ثماني السطوح مشوهاً ومنضغطاً على طول محور z. وتكون طاقة تثبيت المجال البلوري اكبر بمقدار $\frac{3}{5} \delta_2$ مما ستكون في شكل ثماني السطوح منتظم. ومع أن مستويات e_g العليا منفصلة أيضاً، إلا أنه لا يوجد لهذا الانفصال أثر على الطاقة، حيث أن مستويات e_g لا تحوي الكترونات في الحالة الارضية، أما الحالة المثارة $12g^0 e_g^1$ ، فستكون خاضعة أيضاً لتشوه من نفس النوع. وبين طيف الأيون في الشكل (٩-١٠) نتيجة هذا الانفصال. فبدلاً من منحنى غاوسي (Gaussian Curve) واحد أظهرت ذروة الامتصاص كثفاً ناتجاً عن تراكب ذروتي امتصاص: الأولى من الحالة الارضية لمستوى e_g المنخفض الطاقة^(٥٥) والثانية من الحالة الأرضية لمستوى e_g المرتفع الطاقة، الشكل (٩-٢٨). وفي بعض المعقدات مثل $[CoF_6]^{-3}$ يكون انفصال مستويات e_g كافياً لتمييز ذروتي امتصاص كما في الشكل (٩-٢٩).

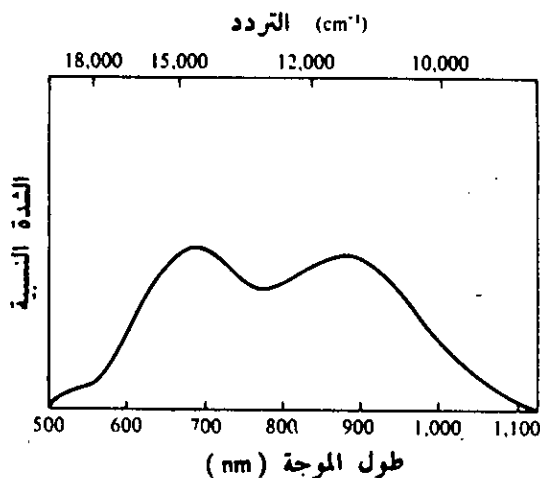


الشكل (٩-٢٨) مستويات الطاقة في $[Ti(H_2O)_6]^{+3}$ والانتقالات للحالات المثارة

وقد جاء أفضل دليل على وجود تأثيرات جان - تيلر في مركبات الفلزات الانتقالية من دراسة بناءات المواد الصلبة المحتوية على Cu (II). فالأخير له الترتيب الالكتروني d^9 ، وفي المجال ثماني السطوح يكون للالكترتون التاسع الخيار في دخول

(٥٤) لاحظ بالنسبة أن الاطالة أو تشويه z - الى الخارج، لا تزيل تساوي الطاقة بالكامل حيث أن المستوى الأسفل متساوي الطاقة ثنائياً (الشكل ٩ - ٢٧) الجهة اليمنى، لذا فهناك ضرورة لتشويه من نوع آخر ليتم التوافق مع نظرية جان - تيلر.

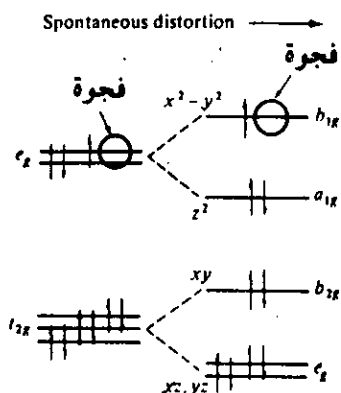
(٥٥) ليس من الصحيح ان نصف مستويات الطاقة في معقد رباعي الأضلاع بأنها $12g$ أو e_g حيث أن هذه تشير الى المستويين الأسفل والأعلى المشتقين من مستويات $12g$ و e_g في الشكل ثماني السطوح غير المشوه.



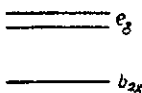
الشكل (٢٩-٩) طيف الامتصاص لـ K_3CoF_6 يبين الانتقالات من الحالة الأرضية للحالة المثارة المنفصلة بتأثيرات جان - تيلر. من:

F. A. Cotton and M. D. Meyers, *J. Am. Chem. Soc.*, 82, 5023 (1960).

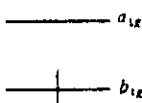
فلك d_{z^2} ، أو $d_{x^2-y^2}$ ، ولذا لا يتوقع أن يوجد معقد ثنائي السطوح ، بهذا الترتيب الإلكتروني ، بشكل غير مشوه. ويمكن أن ينظر الى هذا المعقد بطريقة أخرى وهي طريقة الترتيب ذي الفجوة (hole formalism) ، التي تصف $Cu(II)$ كنظام d^{10} ، متماثل كروياً ، مع فجوة أو إلكترون ناقص. ومن وجهة النظر هذه ، تتصرف الفجوة بنفس طريقة الإلكترون ، باستثناء أنها بدل أن تجد لنفسها الفلك الأكثر انخفاضاً في الطاقة ، تميل الى أن تشغل الافلاك الأعلى في الطاقة ، أي انها تميل الى ان «تطفو» الى أعلى. وتأثيرات جان - تيلر فإن هذه الفجوة تطفو الى مستوى طاقة أعلى مما سيتاح لها في معقد غير مشوه (الشكل ٣٠-٩). وبطريقة مشابهة فإن أي نظام d^n يمكن التعامل معه كنظام d^{10-n} مقلوب كما في الشكل (٣١-٩). وستبحث هذه العلاقات بين d^n و d^{10-n} في المناقشات اللاحقة.



الشكل (٣٠-٩). رسم يبين مستويات الطاقة للترتيب d^n في مجال ثنائي السطوح وآخر رباعي الاضلاع. ويرى ميل «الفجوة» لأن «تطفو».



الشكل (٩-٣١). الترتيب d^4 ممثلا كترتيب d^1 مقلوب.



وفي حالة Cu(II) يؤدي التشويه عن طريق الاطالة او الانضغاط الى تثبيت بمقدار $\frac{1}{4} \delta_1$. ولا تقدم لنا نظرية جان - تيللر، هنا أيضا، أي دليل حول الطريقة التي سيحدث فيها التشوه، بل تعلمنا أنه سيحدث وحسب. ومع أنه جرت مناقشات كثيرة^(٥٦) حول التوقع النظري، فيما اذا كان معقد معين سيكون منضغطا، أو متطاولا، على امتداد محور z ، الا انه لا يوجد اتفاق عام حول هذا الموضوع. اما من الجانب التجريبي فنجد أنه في سلسلة مركبات Cu (II) يكون التشوه عادة اطالة على طول محور z . وبين الجدول (٩-١٨) بعض المسافات التي وجدت في بلورات يكون فيها أيون Cu^{+2} محاطا بستة أيونات سالبة في شكل ثنائي السطوح تقريبا. ومع أن تشوها معينا قد يكون ناتجا من عوامل أخرى كتأثيرات الرص البلوري.... الخ، الا أنه من غير المحتمل ان يكون هذا صحيحا لكامل هذه السلسلة، مما يقدم تعزيزا قويا لتوقعات جان - تيللر. ومن المهم أن نلاحظ أن الروابط «القصيرة» تمثل نصف قطر ثابت تقريبا لأيون Cu^{+2} ، بينما لا تظهر الروابط «الطويلة» مثل هذا الثبات. وقد يكون هذا متوقعا اذ أن التشويه أو اطالة الروابط الطويلة قد يأخذ درجات متفاوتة.

ولا يحدث تساوي طاقة الافلاك الا عندما يكون مستوى e_g أو t_{2g} ممثلنا جزئيا^(٥٧). ولما كان الانفصال في مستوى e_g أكبر نوعا ما من الانفصال في مستوى t_{2g} ، لذلك نتوقع أن نجد أكبر التأثيرات في المجالات الضعيفة لـ d^7 و d^9 والمجالات القوية لـ d^4 و d^9 .

٥٦ U. Öpik and M. H. L. Pryce, *Proc. Roy. Soc.*, A238, 425 (1957); A. D. Liehr and C. J. Ballhausen, *Ann. Phys.*, New York, 3, 304 (1958); J. D. Dunitz and L. E. Orgel, Footnote 51; C. J. Ballhausen, "Introduction to Ligand Field Theory," McGraw-Hill, New York, 1962, p. 269.

٥٧ لاحظ أن توزيع t_{2g}^4 متساوي الطاقة بنفس الطريقة مثل توزيع t_{2g}^1 إذ أن هناك ثلاث طرق لكتابة التوزيع الدقيق: xy^2 xz^2 yz^2 الخ.

وأيون Cu (II) مثال ممتاز لفصيلة d^9 الخاصة لتأثيرات جان - تيللر. أما بالنسبة لـ d^4 عالي الغزل، و d^7 منخفض الغزل، فليس لدينا سوى بيانات قليلة تدعم تشوهات جان - تيللر. فقد وجد أن التشوه يحدث في بعض مركبات Cr (II) و Mn(III)، ذات التوزيع الإلكتروني d^4 (انظر الجدول ٩-١٩)، لذا فإن تأثيرات جان - تيللر هي مصدر الاختلاف بين CrF_2 و MnF_2 (ص ٦-٧). كما أن دراسات موسعة لاطياف مركبات Mn(III) قد فسرت بسهولة على أساس الاطالة على طول محور $z^{(٥٨)}$. أما في حالة التوزيع d^7 في Co^{+2} ، فإن أيون السيانيد هو الوحيد القادر على إحداث مجال قوي يؤدي إلى ازدواج الغزل. ولكن معقد السيانيد المتوقع $[Co(CN)_6]^{-4}$ غير معروف فبدلاً منه ينتج في المحلول معقد يحوي خمس مجموعات سيانيد متصلة بأيون الكوبالت $[Co(CN)_5H_2O]^{-3}$ ^(٥٩). وقد يفترض (مع أن هذا الافتراض مبالغ فيه) أن الحد الأقصى لتشوهات جان - تيللر هو في التفكك الكامل لأيون سيانيد واحد (من أيون $[Co(CN)_6]^{-4}$ الفرضي).

كما أن تساوي الطاقة الناشئة من وجود إلكترونات مفردة في مستوى t_{2g} يجب أن يحدث تشويه جان - تيللر، ولكن هذه التأثيرات أصغر نوعاً ما لأن أفلاك t_{2g} أقل تأثراً بالمتصلات. ويمكن ملاحظة أن التوزيعات الإلكترونية التي تؤدي إلى تشوهات جان - تيللر هي d^6 ، d^2 ، d^1 ، d^7 عالية الغزل و d^4 و d^5 منخفضة الغزل. إلا أن الدليل على تشوهات جان - تيللر في هذه التوزيعات أضعف منه في حالة التوزيعات الإلكترونية التي تتضمن انفصال أفلاك e_g .

(٥٨) T. S. Davis, J. P. Fackler, and M. J. Weeks, *Inorg. Chem.*, 7, 1994 (1968).

(٥٩) أن الطبيعة الدقيقة لفصيلة خماسي السيانيد في المحلول غير واضحة بالكامل. فالحاليل صعبة الدراسة إذا أنها

تتأكسد بسرعة إلى كوبالت ثلاثي. وقد اقترحت صيغته $[Co(CN)_5H_2O]^{-3}$

من قبل J. M. Pratt and R. J. P. Williams, *J. Chem. Soc.*, A, 1291 (1967).

الجدول (١٨٩) المسافات بين الفلز - والمتصلة في مركبات Cu (II) (٢٠١ب)

المركب	المسافات القصيرة	نصف (ج) قطر Cu	المسافات الطويلة	نصف قطر Cu
CuF ₂	4F at 193	122	2F at 227	156
K ₂ CuF ₄	2F at 195	124	4F at 208	147
KCuF ₃	2F at 196	125	4F at 207	146
CuF ₂ ·2H ₂ O	2F at 189	118	2F at 247	176
	2H ₂ O at 193			
CuCl ₂	4Cl at 230	131	2Cl at 295	196
CsCuCl ₃	4Cl at 230	131	2Cl at 265	166
CuCl ₂ ·2H ₂ O	2Cl at 228	129	2Cl at 295	196
	2H ₂ O at 193			
CuCl ₂ ·2C ₃ H ₃ N	2N at 202	127	2Cl at 305	206
	2Cl at 228	128		
CuBr ₂	4Br at 240	126	2Br at 318	204
α-Cu(NH ₃) ₂ Br ₂	2NH ₃ at 193	118	2Br at 308	194
	2Br at 254	140		
β-Cu(NH ₃) ₂ Br ₂	2NH ₃ at 203	128	4Br at 288	174
Cu(HCOO) ₂ ·4H ₂ O	4HCOO at 200	127	2H ₂ O at 236	163
Cu(proline)·2H ₂ O	2N at 199	124	2H ₂ O at 252	179
	2O at 203	130		
Cu(DMG) ₂	4N at 194	119	2O at 243	170
Cu(NH ₃) ₂ Cl ₂	2NH ₃ at 195	120	4Cl at 276	177
Cu(NH ₃) ₄ SO ₄ ·H ₂ O	4NH ₃ at 205	130	1H ₂ O at 259	186
			1H ₂ O at 337	264
³ Cu(NH ₃) ₆ ⁺ ²	4NH ₃ at 207	132	2NH ₃ at 262	187

أ - باستثناء ما يشار إليه بغير ذلك فإن البيانات مستمدة من:

A. F. Wells, "Structural Inorganic Chemistry," 3rd ed., Oxford University Press, London, 1962, and J. D. Dunitz and L. E. Orgel, Footnote 51.

ب - جميع المسافات بالبيكومتر.

ج - تم الحصول على نصف قطر Cu بطرح نصف التكافؤ التساهمي للذرة المتصلة من مسافة Cu-X

د - T. Tistler and P. A. Vaughan, *Inorg. Chem.*, 6, 126 (1967).

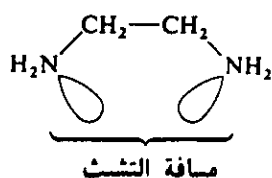
الجدول (٩-١٩) المسافات بين الفلز - والمتصلة في مركبات Cr (II) و Mn (III) (٢٠٠ ب)

المركب	المسافة القصيرة	نصف قطر الفلز (ج)	المسافة الطويلة	نصف قطر الفلز
CrF ₃	4F at 200	129	2F at 243	172
KCrF ₃	2F at 200	129	4F at 214	143
MnF ₃	2F at 179	108	2F at 191	120
			2F at 209	138
γ-MnO(OH)	4O at 188	115	2O at 230	157

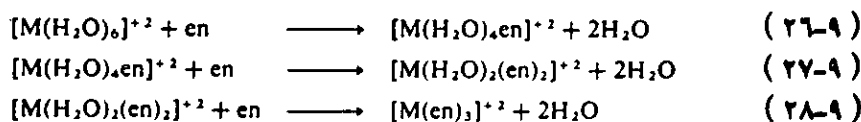
أ- البيانات من "Structural Inorganic Chemistry," 3rd ed., A. F. Wells, Oxford University Press, London, 1962.

ب - جميع المسافات بالبيكومتر.
ج - تم الحصول على نصف قطر الفلزين بطرح نصف قطر التكافؤ التساهمي للذرة المتصلة (الجدول ١-٦) من مسافة N-X.

ولا تكتمل أي مناقشة عن تأثير جان - تيللر في المركبات التناسقية دون مناقشة مشاكل المركبات الكلاوية (Chelate compounds) (انظر الفصل العاشر لمناقشة أوفى عن الكلاويات). فطبيعة الحلقة الكلاوية تميل الى الحد من تشوه المعقد عن شكل ثنائي السطوح منتظم^(٦٠) حيث أن للكلاوية مسافة تثبيت مفضلة وهي المسافة بين الذرات المتصلة:



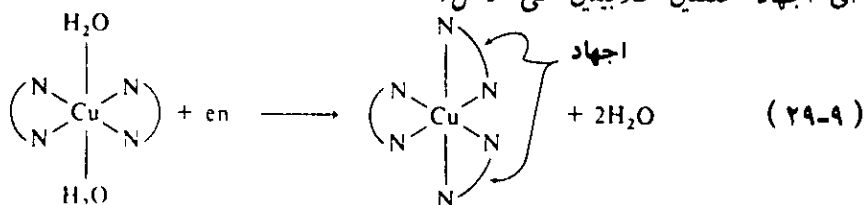
وكمثل على التعارض بين التثبيت الناتج من تأثير جان - تيللر، والمتطلبات الهندسية للكلاوية، ما نجد في معقدات ايثلين ثنائي امين (ethylenediamine) لأيون النحاس الثنائي. فمعظم الايونات الفلزية الانتقالية، ثنائية التكافؤ، تكون معقدات مع ايثلين ثنائي أمين (en)، بالاحلال التدريجي بدل الماء :-



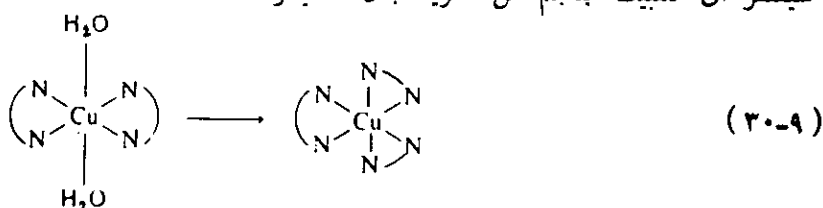
(٦٠) في بعض الحالات تساند الحلقات الكلاوية تشويه معقد ثنائي السطوح نحو بناءات منشورية مثلثية (انظر الرسم مع جدول ٩ - ٢) الا انها تمنع التشويه رباعي الأضلاع إذ ان هناك مدى محدوداً لامتداد الكلاب فوق موقعي تناسق.

وتقيس ثوابت الاستقرار لكل خطوة من خطوات الاحلال k_1 ، k_2 ، k_3 ، ميل ايثلين ثنائي أمين، الى ازالة جزيئين، أو أربعة جزيئات أو ستة جزيئات من الماء، وتكوين معقدات تحوي جزيئا واحدا، أو جزيئين، أو ثلاثة جزيئات من en. وتظهر قيم هذه الثوابت للأيونات من Mn^{2+} الى Zn^{2+} نمطا منتظما تقريبا يمثل الثبات المتزايد بصورة طفيفة لجميع معقدات ايثلين ثنائي أمين باتجاه نهاية السلسلة (تتابع ارفينغ - وليامز Irving-Williams). ويشكل النحاس الثنائي استثناءا بارزا، فمعقد ايثلين ثنائي أمين للنحاس الثنائي غير ثابت، حتى أن وجوده في وقت من الاوقات كان موضع تساؤل^(٦١). ومع أنه حضر فيما بعد^(٦٢)، إلا أن قيمة k_3 (هي مقياس الميل لاضافة متصلة ايثلين ثنائي أمين ثالثة) هي الأدنى في الأيونات التي بحثت، مع ان قيم k_1 و k_2 له هي الأعلى، الشكل (٩ - ٣٢). ويعود هذا الافتقار الى الثبات الى التشويه الملزم في أيون Cu^{2+} ذي الترتيب الالكتروني d^9 . فمعقد ثنائي ايثلين أمين $[Cu(en)_2(H_2O)_2]^{+2}$ ينشوه بسرعة بابتعاد جزيئي الماء الموجودين في وضع مضاد عن أيون النحاس، ولا يرافق هذا الابتعاد أي تغير مهم في حلقتي ايثلين ثنائي أمين.

وفي المقابل فإن حدوث تشوه رباعي الاضلاع لمعقد ثلاثي ايثلين ثنائي أمين سيؤدي الى اجهاد حلقتين كلايتين على الأقل:

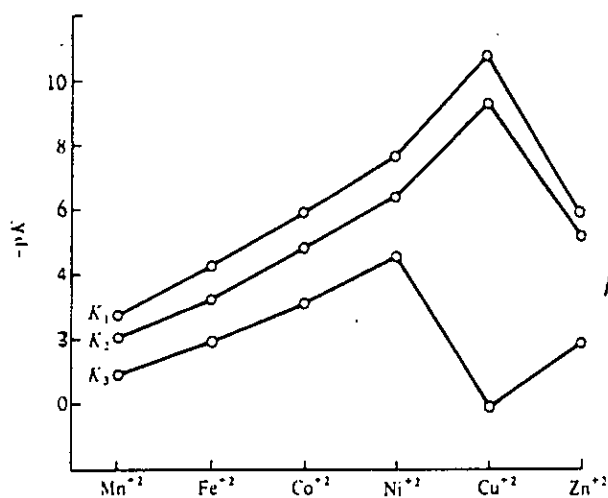


وبدلا من ذلك، فإن وجود الحلقات الكلالية قد يمنع حدوث التشوه رباعي الاضلاع (انظر المعادلة ٩-٣٠)، ويكون المعقد الناتج ثنائي السطوح غير مشوه ولكنه سيفتقر الى الثبيت الناتج عن تشويه جان - تيلر:



(٦١) J. Bjerrum and E. J. Nielson, *Acta Chem. Scand.*, **2**, 297 (1948).

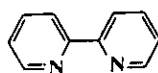
(٦٢) G. Gordon and R. K. Birdwhistell, *J. Am. Chem. Soc.*, **81**, 3567 (1959).



الشكل (٩-٣٣). ثوابت الاستقرار للاحلال التدريجي k_1 ، k_2 ، k_3 في معقدات ايثلين ثنائي أمين في محلول مائي عند ٢٥°م. من: C. S. G. Phillips and R. J. P. Williams, "Inorganic Chemistry," Oxford University Press, Oxford, 1965.

وكلا المعقدين الكلايين معروفيان. فمثلا في $[Cu(dipy)(hfacac)_2]$ يحدث تشوه رباعي الاضلاع^(٦٤). فكل من ثنائي بيريدين (dipyridine) وسداسي فلورو أستيل استون (hexafluoroacetylacetone) متصلتان كلايتان متصلان خلال ذرات النيتروجين والاكسجين على التوالي. والشكل (٩-٢٣) بين تركيب هذا الجزيء. فالمسافة بين كل من ذرتي النيتروجين في ثنائي بيريدين وأيون النحاس هي ٢.٠٠ بيكتر، وهذا يتفق مع الروابط القصيرة بين الايون الفلزي ومتصلات النيتروجين الاخرى (الجدول ٩-١٨). وترتبط ذرة أوكسجين واحدة من كل متصلة سداسي فلورو أستيل استون على مسافة ١.٩٧ بيكتر، وهي ايضا متفقة مع روابط Cu-O القصيرة، اما ذرتا الاوكسجين المتبقيتين فتكونان روابط Cu-O أطول بحوالي ٣.٣ بيكتر، وهذا دليل على حدوث تشويه جان - تيلر بدرجة كبيرة رغم ما يفترض من الحد من ذلك بتأثير الحلقات الكلابية. ولسوء الحظ لا تقدم لنا جميع الكلابيات الخاضعة لتأثيرات جان - تيلر مثل

(٦٣) dipy: ثنائي بيريدين



hfacac: هكسا فلورو أستيل أنون $CF_3C(O)CH_2C(O)CF_3$

(= 1,1,1,5,5,5-hexafluoropentanedione-2,4).

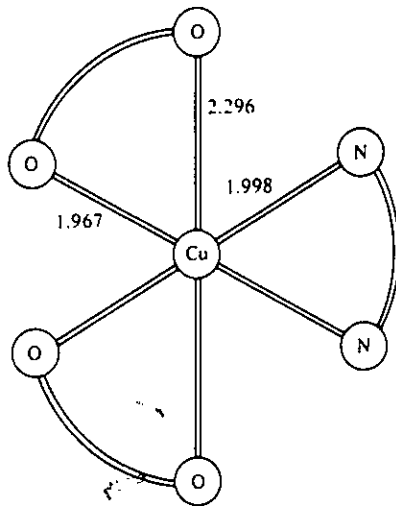
M. V. Veidis, G. H. Schreiber, T. E. Gough, and G. J. Palenik, *J. Am. Chem. Soc.*, (٦٤) 91, 1859 (1969).

الصورة المبسطة التي يقدمها $[Cu(dipy)(hfacac)_2]$. فهناك بعض

الكلايات التي لا تظهر أي تشوه ملحوظ. ومن الامثلة على ذلك $tris(ethylenediamine)copper(II)$, $[Cu(en)_3]^{+2}$, $tris(octamethylpyrophosphoramide) copper(II)$, $[Cu(OMPA)_3]^{+2}$.

وكلاهما d^9 ، و $tris(2,4-pentanedionato) manganese(III)$, $[Mn(acac)_3]$.

وهو d^4 (٦٥). وفي كل من هذه المركبات يقع الفلز في مركز ثماني السطوح منتظم مكون من ذرات الاوكسجين أو النيتروجين (ضمن الخطأ التجريبي). وبين الشكل (٩-٣٤) مثلاً لهذه المجموعة وهو أيون $[Cu(OMPA)_3]^{+2}$ بست روابط Cu-O طول كل منها ٢٠٦,٥ بيكومتر.



الشكل (٩-٣٣).

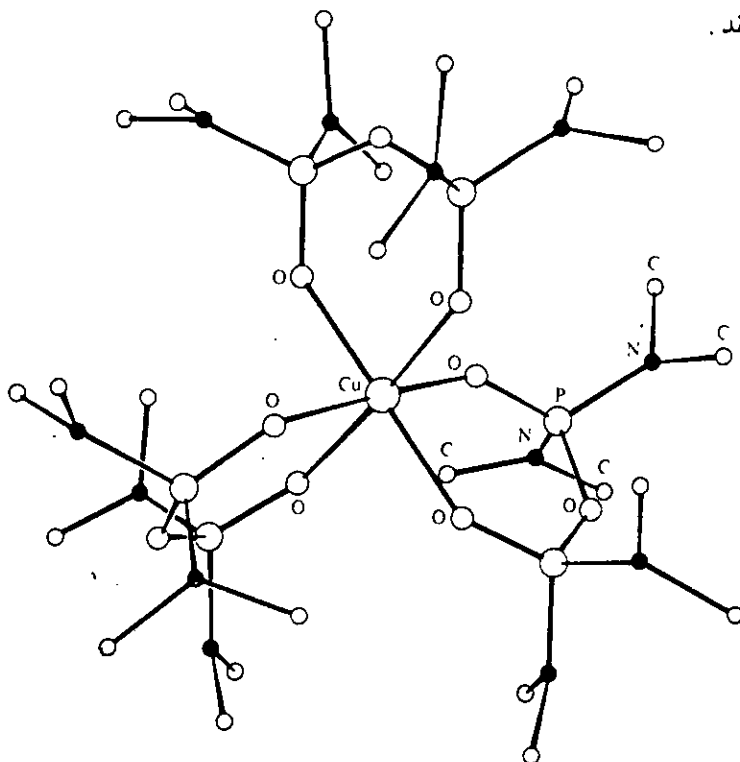
بناءً $[Cu(dipy)(hfacac)_2]$ مع أطوال الروابط Cu-O، من:

M. V. Veidis et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **91**, 1859 (1969).

ولا يوجد جواب بسيط للسؤال: لماذا لا تشوه هذه المعقدات، كما أنه ليس من الممكن في الوقت الحاضر التنبؤ بأي من المعقدات ستشوه، وأياها سوف لا تشوه. ولكن من المؤكد أنه يوجد في المعقدات الكلاية ميل لمنع حدوث التشوه، مع أن التشوه يحدث في بعضها. وقد يقال ان التشوه صغير (لا تتطلب نظرية جان - تبلر تشوها كبيرا، بل مجرد بعض التشويه) وأصغر من الخطأ التجريبي، الا ان هذا الأمر لا يلغي الحاجة للسؤال. ويكمن الجواب في حقيقة أن هذه الانظمة متحركة وليست

M. Cola, G. Guiseppeti, and F. Mazzi, *Atti Accad. Sci. Torino*, **96**, 381 (1962); D. L. Cullen (٦٥ and E. C. Lingafelter, *Inorg. Chem.*, **9**, 1858 (1970); M. D. Joesten, M. S. Hussain, and P. G. Lenhart, *ibid.*, **9**, 151 (1970) (OMPA = $[(CH_3)_2N]_2P(O)OP(O)[N(CH_3)_2]_2$); B. Morosin and J. R. Brathovde, *Acta Crystallogr.*, **17**, 705 (1964); T. S. Davis, J. P. Fackler, and M. J. Weeks, *Inorg. Chem.*, **7**, 1994 (1968).

ساكنة، ولا بد من اعتبار تأثير جان - تيللر المتحرك - الساكن^(٦٦). فاذا لجأنا الى ذلك نجد أنه يقدم تفسيراً بسيطاً للتأثر العالي للمعقدات، كما في الشكل (٩-٣٤)، على أنه نتيجة لتذبذب المعقد بين ثلاثة بناءات رباعية الاضلاع، فيكون المعقد في أي لحظة مشوها، ولكن متوسطة مع الزمن يجعله يبدو غير مشوه. وقد يبدو ان هذا التوضيح تهرب من السؤال لا اجابة عليه، ولكن لحسن الحظ هناك دليل تجريبي يدعمه. فاذا برد المعقد $[Cu(OMPA)_3]^{+2}$ الى ١٧٥ كلفن تتحول الشبكة البلورية من تمائل عال يحدوا الى تمائل أقل بكثير مما يدل على انه ربما حصل تغير في شكل المعقد.



الشكل (٩-٣٤). بناء $[Cu(OMPA)_3]^{+2}$. جميع أطوال روابط Cu-O ٢,٠٦٥ أنجستروم. وقد حذفت ذرات الهيدروجين للوضوح. من: M. D. Joesten et al., *J. Am. Chem. Soc.*, 90, 5623 (1968).

كما أن قياسات طنين غزل الالكترون (Electron spin resonance) عند درجة ٩٠ كلفن مميزة لمعقدات النحاس الثنائي الخاضعة لتشوه رباعي الاضلاع^(٦٧) ومع أنه لا

٦٦ A. Abragam and M. H. L. Pryce, *Proc. Roy. Soc.*, A206, 164 (1951).
٦٧ R. C. Koch, M. D. Joesten, and H. H. Venable, Jr., *J. Chem. Phys.*, 59, 6312 (1973).

يمكن تحليل البناء البلوري لهذا المعقد، بسبب صعوبة العمل تحت درجات حرارة منخفضة، إلا أنه، ولحسن الحظ، تتوافر سلسلة من المركبات المحتوية على أيون سداسي نيتروخاسات (II) (II) hexanitrocuprate(II) $[\text{Cu}(\text{NO}_2)_6]^{-4}$.

فبعض هذه مثل $\text{Rb}_2\text{PbCu}(\text{NO}_2)_6$ ، $\text{K}_2\text{CaCu}(\text{NO}_2)_6$ ، $\text{K}_2\text{BaCu}(\text{NO}_2)_6$ و $\text{K}_2\text{SrCu}(\text{NO}_2)_6$ مشوهه على درجة حرارة الغرفة (٢٩٥ كلفن)، ولكن البعض الآخر مثل $\text{K}_2\text{PbCu}(\text{NO}_2)_6$ وتكون في طور متحرك أي أنها تظهر غير مشوهة. ومع ذلك إذا بردت هذه المعقدات الأخيرة لبضع درجات فإن تأثير جان - تيلر الحركي «يتجمد». فمثلاً يُظهر $\text{K}_2\text{PbCu}(\text{NO}_2)_6$ عند درجة حرارة ٢٧٦ كلفن تشوها واضحا (مسافات Cu-N ٢٠٥,٨ و ٢١٥,٣ و ٢١٦,٦ بيكومتر). ومع أننا لا نفهم تأثير جان - تيلر بصورة كافية بعد لنقوم بتنبؤات دقيقة حول هذه التأثيرات الحركية - الساكنة، إلا أن معرفتنا بهذه الانظمة تتحسن باستمرار، بحيث أنها لا تبدو محيرة كالسابق^(٦٨).

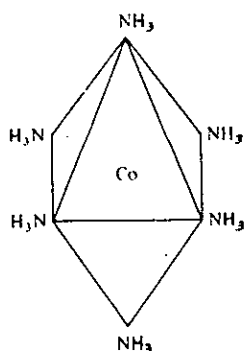
ومع انه لا يمكننا دائما ان نتنبأ بصورة مسبقة بطبيعة التشوهات الرباعية الاضلاع، إلا أن دراسة مثل هذه الانظمة ذات أهمية كبيرة. وكما تبين أعلاه فإنه يمكن خلق مجالات رباعية الاضلاع عن طريق وجود متصلات على طول محور z تختلف عن المتصلات الموجودة على طول محوري x ، y . فإذا كان وضع متصلات z يأتي بعد متصلات x, y في السلسلة الكيميائية المطيافية فإن تأثير مجالها على فلك d_{z^2} سيكون أقل، حيث سيكون التأثير هو نفسه كما لو كانت متصلات z مزاحة الى الخارج. تأمل مثلاً الايون $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]^+$ *trans*-tetraamminedichlorocobalt(III)

(المعقد الاخضر في ص ٥٠٦ - ٥٠٩). فمع أنه لا يوجد تشويه في هذا الجزيء (ليس متساوي الطاقة حسب نظرية جان تيلر) وأطوال الروابط فيه هي ما قد يتوقع على أساس اضافة أنصاف الاقطار، إلا أنه مع ذلك، فإن المجال الذي يحسه ايون الكوبالت الثلاثي مجال رباعي الاضلاع. ويعود هذا الى أن أيون الكلوريد يقع تحت الأمونيا في السلسلة الكيميائية المطيافية، ويحس

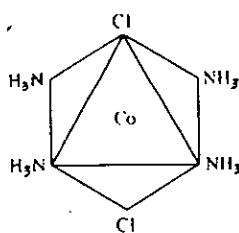
(٦٨) انظر:

S. Takagi, M. D. Joesten, and P. G. Lenhert, *Acta Crystallogr.*, B31, 596 (1975); B32, 326 (1976); M. D. Joesten, S. Takagi, and P. G. Lenhert, *Inorg. Chem.*, 11, 2680 (1977).
For reviews, see F. S. Ham in "Electron Paramagnetic Resonance," S. Geschwind, Ed., (٦٩ Plenum, New York, 1972, Chapter I; R. Englman, "The Jahn-Teller Effect in Molecules and Crystals," Wiley (Interscience), London, 1972; J. B. Bersuker, *Coord. Chem. Rev.*, 14, 357 (1975).

تأثيراً أقل على طول محور z . ويوضح الشكل (٩ - ٣٥) هذه الفكرة، بمقارنة معقد ض - ثنائي الكلوريد (trans-dichloro)، مع معقد سداسي الكوبالت الثلاثي (hexaammine cobalt(III)) المفترض، الذي حركنا فيه (في عملية تخيلية فقط) متصلتي امونيا خارجاً على طول محور z لتنتج نفس المجال رباعي الاضلاع.



(ب)

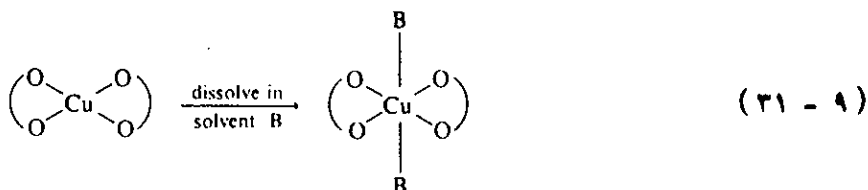


(i)

الشكل (٩-٣٥): مثالان للمجالات رباعية الاضلاع تكون فيها المجالات على طول محور z أضعف منها في سطح xy . (أ) ايون ثنائي كلوروتترامين كوبالت الثنائي الذي توجد فيه أيونات الكلوريد ضعيفة المجال على طول محور z . (ب) أيون هكسامين كوبالت الثلاثي الفرضي الذي حركت فيه متصلات الامونيا على طول محور z بعيداً عن الفلز.

وقد قدم بلفورد (Belford) وزملاؤه (٧٠) مثالا مهماً عن تأثير الدرجات المتفاوتة للتشوه رباعي الاضلاع. فقد درسوا أطياف $[Cu(acac)_2]$ في مذيبات متنوعة. وهذا المعقد له تناسق سطح مربع (Square planar) (٧١) وهو يعتبر الحد الأقصى للتشوه رباعي الاضلاع.

وفي المذيبات القاعدية مثل الايثرو الكحول، والامينات يتناسق جزيئاً مذيب على طول محور z :



R. L. Belford, M. Calvin, and G. Belford, *J. Chem. Phys.*, **26**, 1165 (1957). (٧٠)

H. Koyama, Y. Saito, and H. Kuroya, *J. Inst. Polytech. Osaka City Univ.*, **4**, 43 (1953). (٧١)

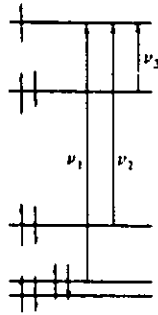
وجزيئات المذيب هذه تخلق مجالا على طول محور z تتناسب شدته مع موضعها في السلسلة الكيميائية المطيافية. أما المذيبات الأخرى، مثل الكلوروفورم، فإن تأثيرها قليل جدا أو معدوم، لأن قاعدتها منخفضة جدا. أما المذيبات الأكثر قاعدية مثل الأمينات فتتناسق بقوة أكثر. وهناك الكترونان في فلك dz^2 يصدان تقدم جزئيات المذيب نحو الأيون الفلزي، ولذا فإن المذيبات الأكثر قاعدية وحدها هي التي تشق طريقها لتكون روابط قوية. وفي المعقد رباعي الأضلاع تكون هناك ثلاثة انتقالات ممكنة للألكترونات: - الشكل (٩ - ٣٦).

$$d_{xz}(d_{yz}) \rightarrow d_{x^2-y^2}(v_1); d_{xy} \rightarrow d_{x^2-y^2}(v_2); d_{z^2} \rightarrow d_{x^2-y^2}(v_3) \quad (٧٢)$$

ويعتمد تردد أي من هذه الانتقالات كثيرا على المجال المؤثر على أفلاك d المختلفة. وكثيرا ما تكون v_2 ثابتة عند $10Dq_{oh}$ حيث لا يكون لفلك d_{xy} أو فلك $d_{x^2-y^2}$ مكون z . ولذا يجب أن يظلا غير متأثرين بأي تغييرات تحدث على المتصلات الموجودة على طول محور z . ويمثل $10Dq_{oh}$ الانفصال في مجال معقد ثنائي السطوح فرضي فيه ست متصلات متشابهة. وكلما اقترب المجال رباعي الأضلاع من مجال ثنائي السطوح (عندما تقترب شدة المجال على محور z من شدته على محوري y, x) تتناقص v_1 وتقترب من v_2 (انظر الشكل ٩ - ٣٧).

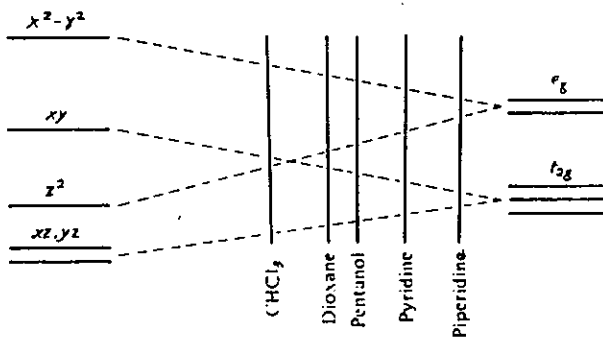
أما الانتقال الثالث v_3 فيجب أن يتناقص مع تزايد قاعدية المتصلات على محور z حتى يختفي عندما نصل الى المجال ثنائي السطوح حيث تصبح أفلاك dx^2-y^2, dz^2 متساوية في الطاقة مكونة المستوى e_g . ويبين الشكل (٩ - ٣٨) أطراف معقدات أستييل أسيتون النحاس في مذيبات مختلفة. ويلاحظ في هذا الشكل أن المنحنيات تتغير من منحنى بذروتين $HCCl$ الى منحنى بذروه واحد مميزه لها كتف في الجانب ذي الطاقة المنخفضة. وقد حلل بلفورد وزملاؤه الأطياف التجريبية الى عصابات الامتصاص المكونة لها. فقد لوحظ أن القمة الثانية لم تتغير وبقيت عند التردد (١٤٨٠٠ - ١٥٢٠٠ cm^{-1}) ولهذا فقد عزوا هذه القمة للانتقال v_3 . أما القمة الاولى فتتناقص في التردد (من ١٨٨٠٠ الى ١٥١٠٠ cm^{-1}) وتقترب من v_2 ولهذا فقد عزوها الى v_1 . أما القمة الثالثة فيتناقص ترددها باستمرار وخصصت

(٧٢) رمز بلفورد وآخرون (حاشية ٧٠٠) لأفلاك xy و x^2-y^2 بمفهوم مختلف عما هو مذكور هنا. وهذا مهم اذا اعتمد على ورقته تلك حول المناقشة الحالية، وهذا المفهوم عبارة من دوران النظام التناسقي بمقدار 45° حول محور z .



الشكل (٩ - ٣٦): الانتقالات في أيون Cu^{II} ، d^9 في مجال رباعي الأضلاع.

للانتقال ν_3 . وتتفق جميع القيم التجريبية مع التوقعات المبنية على انفصال أفلاك d في مجال رباعي الأضلاع. ففي حالة الكلوروفورم، ذي القاعديه المنخفضة جداً، يصل التشوه رباعي الأضلاع الى حده الأقصى مقرباً من سطح مربع فيه اختلاف كبير بين متصلات xy ومتصلات z . وعلى النقيض من ذلك يوفر بيريدين ($piperidine, C_3H_{10}NH$) مجالاً ثماني السطوح تقريباً. وقد كانت سهولة تفسير مثل هذه التأثيرات السبب الرئيسي في الاستغناء عن نظرية رابطة التكافؤ واستخدام نظرية المجال البلوري وما تبعها، من نظريات.



الشكل (٩ - ٣٧) الانتقال التدريجي من تماثل سطح مربع (الى اليسار) الى تماثل ثماني السطوح (الى اليمين) مع تزايد قوة المجال على طول محور z . الموقع الحقيقي لفلك d_{x^2} غير مؤكد.

من سوء الحظ أن الطبيعة لا تتصرف دائماً بأسلوب بسيط يرضي تفسيراً بيداغوجياً (Pedagogical). ففي هذه الحالة التي يشكل الحديث أعلاه وصفاً مبسطاً لها، قد يحدث التناقض مع متصلة واحدة أو متصلين على طول محور z . وهذا لا يخلق مشاكل صعبة حيث أن التشوه رباعي الأضلاع الناتج من متصلة واحدة هو بالضبط نصف التشوه الناتج من متصلين (انظر الجدول ٩ - ٢٠ الخاص بالتأثيرات الهرمية المربعة). ول سوء الحظ فإن هناك دليلاً على أنه في حالة المعقد الناتج من إضافة متصلة واحدة، يوجد تشويه في مجموعة استيل أسيتون، بعيداً عن القاعدة الداخلة، وهذا يؤثر على مستويات الطاقة

بصورة مختلفة. ومع ذلك، فالتحليل المذكور أعلاه صحيح في تصوير تأثيرات الاتصال المحوري على أطيف النحاس الثنائي CuII. لمعلومات أحدث وأكثر تفصيلا أنظر حاشية ٧٣.

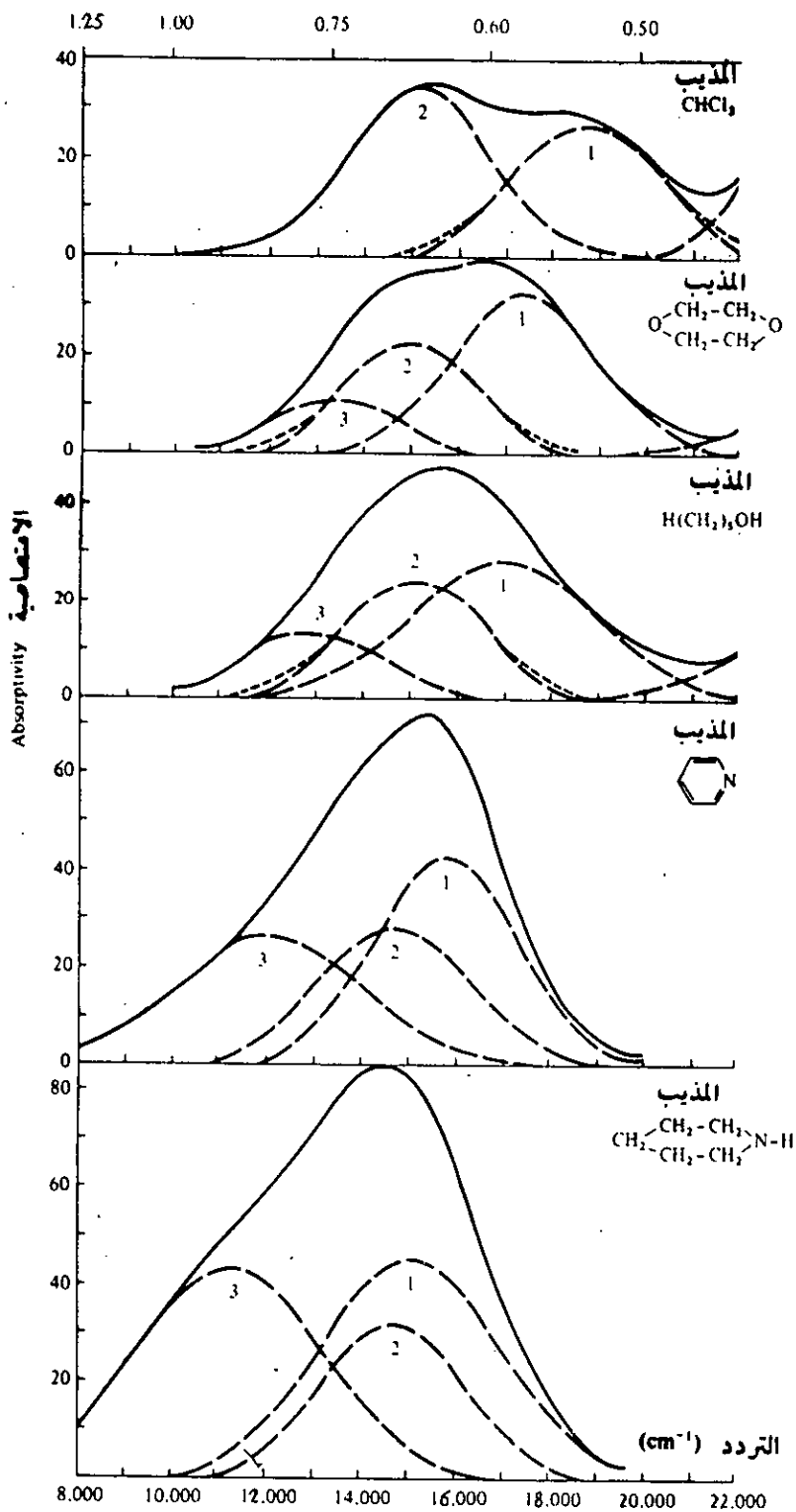
الجدول (٩-٢٠): مستويات الطاقة لأفلاك d في مجالات بلورية مختلفة التناظر. (a).

C.N.	البناء	d_{z^2}	$d_{x^2-y^2}$	d_{xy}	d_{xz}	d_{yz}
1	خطي	5.14	-3.14	-3.14	0.57	0.57
2	خطي	10.28	-6.28	-6.28	1.14	1.14
3	مثلثي	-3.21	5.46	5.46	-3.86	-3.86
4	رباعي السطوح	-2.67	-2.67	1.78	1.78	1.78
4	مربع مسطح	-4.28	12.28	2.28	-5.14	-5.14
5	هرم ثنائي مثلثي	7.07	-0.82	-0.82	-2.72	-2.72
5	هرم مربع	0.86	9.14	-0.86	-4.57	-4.57
6	ثماني السطوح	6.00	6.00	-4.00	-4.00	-4.00
6	منشور مثلثي	0.96	-5.84	-5.84	5.36	5.36
7	هرم ثنائي خماسي	4.93	2.82	2.82	-5.28	-5.28
8	مكعبة	-5.34	-5.34	3.56	3.56	3.56
8	هرم مقلوب مربع	-5.34	-0.89	-0.89	3.56	3.56
9	بناء ReH_9	-2.25	-0.38	-0.38	1.51	1.51
	انظر الشكل (١٠-٤٦)					
12	عشريني السطوح	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00

- (a) جميع الطاقات بوحدات D_q
 (b) تقع المتصلات على طول محور z
 (c) تقع المتصلات في السطح xy
 (d) قاعدة الهرم في السطح xy
 المصدر:

J. J. Zuckerman, *J. Chem. Educ.*, 42, 315 (1965) and R. Krishnamurthy and W. B. Schaap, *ibid.*, 46, 799 (1969).

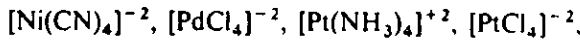
R. L. Belford and J. W. Carmichael, Jr., *J. Chem. Phys.*, 46, 4515 (1967); L. L. Funck and T. R. (٧٣) Ortolano, *Inorg. Chem.*, 7, 567 (1968); B. B. Wayland and A. F. Garito, *Inorg. Chem.*, 8, 182 (1969); B. L. Libutti, B. B. Wayland, and A. F. Garito, *Inorg. Chem.*, 8, 1510 (1969); A. B. P. Lever and E. Mantovani, *Inorg. Chem.*, 10, 817 (1971).



الشكل (٩ - ٣٨): أطياف معقدات أسيتون النحاس مذابة في قواعد مختلفة. انظر النص للشرح الخاص بها من:

R. L. Belford et al., *J. Chem. Phys.*, 26, 1165 (1957).

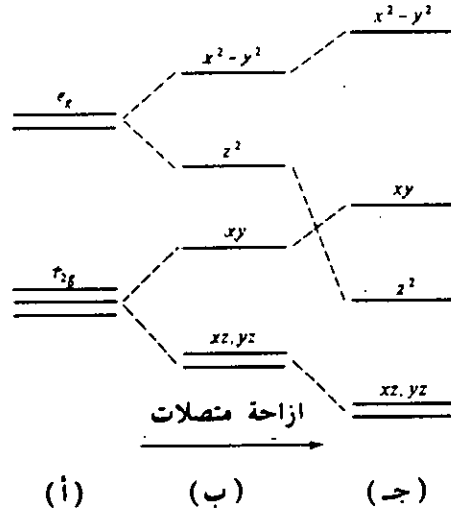
إذا استمر التشوه رباعي الاضلاع (في حالة z الى الخارج) بحيث تزدح المتصلات على طول محور z الى مالا نهاية، يتم الحصول على معقد مسطح مربع. وكما ذكر أعلاه فان نظرية المجال البلوري لا تعتبر المعقدات المسطحة المربعة نوعا جديدا من التناسق بل مجرد حالة خاصة من التشوه رباعي الاضلاع الشديد. ويوضح الشكل (٩-٣٩) هذه العلاقة، فأيونات الفلزات ذات الترتيب الالكتروني d^8 تتحد مع المتصلات التي تقع في أعلى السلسلة الكيميائية المطيافية، لتكوين المعقدات المسطحة المربعة. ويؤدي هذا الاتحاد، الى معقدات منخفضة الغزل، تحتل فيها الكترونات d^8 أفلاك xy ، xz ، y ، z^2 بينما يبقى الفلك x^2-y^2 العالي الطاقة غير محتل. وكلما قوي المجال المؤثر على فلك x^2-y^2 كلما ارتفعت طاقته. ولما كان هذا الفلك غير محتل (في حالة الغزل المنخفض)، فلا تسبب هذه الزيادة في الطاقة أي اذى، ولما كانت طاقة الافلاك الاربعة المثلثة تنخفض بمقدار مماثل كنتيجة لقاعدة حفظ مركز الطاقة، فان المعقد سيزداد ثباتا. ويلاحظ هنا أن الانتقال ذا الطاقة الدنيا $x^2-y^2 \rightarrow x^2$ يمثل $0.0Dq_0$ ومن المعقدات المسطحة المربعة ذات الغزل المنخفض والنموذجية:



وجميعها لها الترتيب الالكتروني d^8 . وفي السلسلة الانتقالية الاولى تستطيع المتصلات ذوات المجال القوي جدا فقط مثل أيون السيانيد أن تؤدي الى انخفاض الغزل اللازم لتثبيت الترتيب المسطح المربع. أما العناصر الانتقالية الثقيلة فلها ميل أكبر لتكوين معقدات منخفضة الغزل، ولذلك نجدها تكون معقدات مسطحة مربعة حتى مع متصلات الهاليدات.

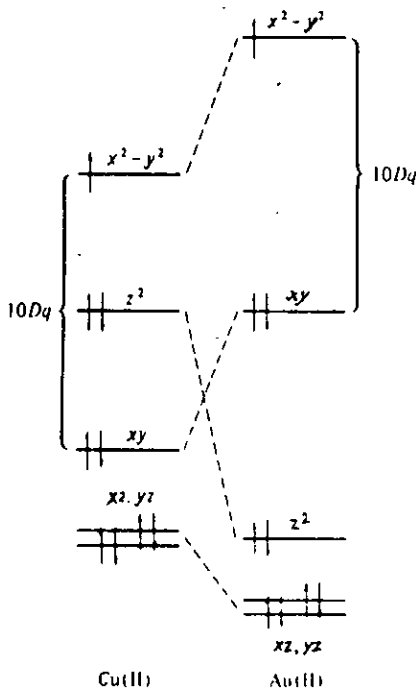
والعلاقة بين المجالات رباعية الاضلاع والمجالات المسطحة المربعة، فيما يختص بتأثير الفعالية المتزايدة لمجالات المتصلات، ذات أهمية في تفسير كيمياء الفلزات التي تستخدم في صنع العملة، مجموعة IB. فبالنسبة للنحاس يكون $CuII$ هو الاكثر ثباتا ويوجد غالبا، كما رأينا في المعقدات رباعية الاضلاع. وفي المقابل يعرف الذهب في أغلب الحالات كـ $Au(I)$ و $Au(III)$. وبما أن الذهب عنصر d فان أفلاك d له تنفصل بمقدار ٨٠٪ أكثر من انفصال أفلاك d للنحاس. لكن معقد $Au(II)$ بالترتيب الالكتروني d^9 ، لذلك يعاني الى درجة كبيرة تشوها رباعي الاضلاع ويحتل الالكترون التاسع الفلك x^2-y^2 غير المواتي والذي سترتفع طاقته كما في الشكل (٩-٤٠) لذلك

فان تأينه أسهل من تأين الالكترن المفرد في Cu(II). ونتيجة لذلك فان Au(II) يتأكسد ويختزل ذاتيا (disproportionate) الى Au (I) و Au (III).

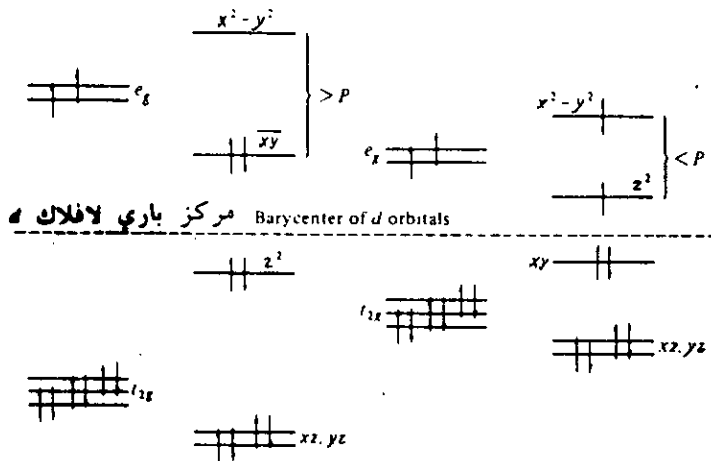


الشكل (٩-٣٩). تشوه المعقد ثنائي السطوح (أ) من خلال التآثر رباعي الاضلاع (ب) حتى يصل الى سطح مربع (ج) قد يكون فلك z^2 أقل طاقة من فلكي xz و yz في المعقد السطح المربع.

وبالنسبة للمعقدات المسطحة المربعة ذات الغزل المنخفض تتفق نظريتا رابطة التكافؤ والمجال البلوري في تخصيص الكترونات d^8 غير الرابطة على الفلز لأفلاك d_{xz} ، d_{yz} ، d_{xz} و d_{yz} واستخدام أفلاك $d_{x^2-y^2}$ بأسلوب مختلف (كجزء من تهجين dsp^2 حسب نظرية رابطة التكافؤ، ولكن غير محتلة موجهة نحو المتصلات حسب نظرية المجال البلوري). ومع ذلك نلاحظ أن نظرية رابطة التكافؤ تسمح بمعقدات مسطحة مربعة منخفضة الغزل فقط، اذ أن فلك $d_{x^2-y^2}$ يجب أن يستعمل في هجين dsp^2 ولذلك فهو غير متاح للكترونات الفلز. وفي المقابل تنص نظرية المجال البلوري على أن هذا الفلك غير موات بدرجة كبيرة، ولكن اذا كانت طاقة الازدواج اكبر من طاقة انفصال المجال البلوري فان المعقدات عالية الغزل غير ممنوعة، بل قد توجد. ولكن لم يلاحظ بعد تجريبيا أي معقد مسطح مربع عالي الغزل. وفي حالة عدم وجود انفصال قوي للأفلاك، لا توجد قوة دافعة لتحويل معقد ثنائي السطوح الى معقد مسطح مربع (انظر الشكل ٩-٤١).



الشكل (٤٠-٩) مقارنة Cu(II) و Au(II) في مجالات رباعية الاضلاع ومسطحة مربعة لتوضيح عدم ثبات Au(II) بالنسبة لازاحة (تأكسد) الالكترن المفرد.



الشكل (٤١-٩) مقارنة ثبات التنازل ثماني السطوح مقابل رباعي الاضلاع لتصلات قوية المجال (الى اليسار) وضعيفة المجال (الى اليمين) لاحظ أنه لا يوجد تثبيت في المجال الضعيف بالمقارنة مع حالة المجال القوي.

مع انه لا تعرف معقدات مسطحة مربعة عالية الغزل في الحالة الارضية، الا ان وجودها غير ممنوع، حسب نظرية المجال البلوري البسيطة. وكان يعتقد لبعض الوقت أن للمعقد

(tetrabutylammonium bis(toluene - 3,4-di thiolato) cobaltate (I)

حالة ارضية عالية الغزل لأنه بارا مغناطيسي على درجة حرارة الغرفة. ولكن الدراسة الدقيقة تحت درجات حرارة منخفضة^(٧١) أظهرت ان الحالة الارضية بالفعل حالة واحدة Singlet (مزدوجة الغزل) ولكن هناك حالة ثلاثية (triplet) منخفضة الطاقة تقع أعلى الحالة المنفردة بمقدار ٠,١٠ كيلو جول / مول فقط. ويوجد المركب بسبب توزيع بولتزمان Boltzmann كمزيج من فصائل عالية ومنخفضة الغزل على درجة حرارة الغرفة. ومع أن هذه النتيجة تسمح لنا أن نستمر في القول بأنه لا تعرف معقدات مسطحة مربعة عالية الغزل (في الحالة الارضية)، فمن الواضح في هذه الحالة أنه من الناحية العملية لا فرق في الطاقة بين ترتيبات الغزل المنخفض والغزل العالي.

Orbital splittings in fields
of other symmetries

الانفصالات الفلكية في
مجالات التماثلات الاخرى

مع أن معظم المعقدات يمكن أن تنضوي تحت نظرية المعقدات رباعية السطوح أو نظرية المعقدات ثمانية السطوح (بما في ذلك التشوه الى مسطح مربع) الا أن هناك معقدات ثابتة لها تماثلات أخرى، كما أن بعض هذه التماثلات غير العادية ذات اهمية في أنها بسيطة في تفاعلات المركبات التناسقية. ولن تبحث هذه التماثلات بالتفصيل ولكن القيم الخاصة بمستويات الطاقة المختلفة لها، ولتلك التماثلات الاكثر شيوعا مبينة في الجدول (٩-٢٠). ومن هذه القيم يمكن بناء مخططات لمستويات طاقة الأفلاك تشبه تلك التي سبق عرضها للبناءات ثمانية السطوح والمسطحة المربعة.

مقارنة نظريتي رابطة التكافؤ والمجال البلوري

سيمرض تحليل واف للعلاقة بين نظرية رابطة التكافؤ ونظرية المجال البلوري ونظرية الفلك الجزيئي بعد عرض النظرية الاخيرة. لكن ربما كان من المناسب ان نقدم مقارنة موجزة بين النظريتين اللتين جرى بحثهما حتى الآن، خصوصا وأن المفاهيم الخاصة

C. R. Ollis, D. Y. Jeter, and W. E. Hatfield, *J. Am. Chem. Soc.*, 93, 547 (1971). (٧٤)

بكل منها لا تزال حديثة في الذاكرة. فمع أن الفرضيات الاساسية في نظريتي رابطة التكافؤ والمجال البلوري تبدو مختلفة كثيرا، الا أنه تبين أن الاختلاف الرئيسي يكمن في وصفها للأفلاك غير المحتلة في حالات الغزل المنخفض. فنظرية رابطة التكافؤ تمنع استخدامها لأنها مستعملة في تكوين روابط مهجنة، اما نظرية المجال البلوري فهي لا تشجع استعمالها لأنها تتنافر مع المتصلات. ومع ذلك فإن عدم الثبات الذي تتصف به هذه الافلاك (٥٤) في المعقدات ثمانية السطوح، (الخ) متدرج، ولذا يكون الانتقال من حالة الغزل المنخفض الى حالة الغزل العالي انتقالا تدريجيا كلما تناقصت قوة المجال (٥٥)، كما ان نظرية المجال البلوري تقدم تفسيراً سهلاً لظواهر التشويبات رباعية الاضلاع وهو امر لا تستطيع نظرية رابطة التكافؤ أن تقوم به.

Molecular orbital theory

نظرية الفلك الجزيئي

مع أن نظرية المجال البلوري تستطيع أن تفسر جانبا كبيرا مدهشا من البيانات والحقائق إلا أن لها بعض العيوب. فقد تأكد بسرعة أن افتراض الشحنة النقطية هو تبسيط كبير مبالغ فيه (٥٦). وهناك عدة مناقشات بعضها تجريبي، وبعضها شبه نظري، تقف ضد الفرضية التي تقول بأن انفصال الافلاك ناتج فقط عن تأثيرات كهربائية ساكنة، وأن الروابط «أيونية» خالية من الصفة التساهمية. وقد رأينا أن تفسير السلسلة الكيميائية المطيافية على أساس الشحنة النقطية ضعيف، فالمتصلة التي لها أقوى مجال، وبالتالي تتبوأ رأس السلسلة الكيميائية المطيافية، هي مجموعة الكربونيل CO التي ليس لها شحنة أيونية، كما أن عزمها القطبي صغير جدا $\mu = 0.374 \times 10^{-30}$ كولوم متر، (D ٥,١١٢).

فعلى أساس نظري فقط، نتوقع أن تكون نظرية المجال البلوري قاصرة. فإذا تفحصنا الدوال الموجية نصف القطرية لذرات الفلز والمتصلة، نلاحظ أنه يجب أن يكون هناك تداخل وبالتالي بعض الترابط التساهمي، هذا على الرغم من أن عدم وجود

(٥٥) لا يقصد هنا أن عملية الازدواج تدريجية، أي يحدث ازدواج الكترون واحد أولا ثم يتلوه بعد قليل ازدواج الكترون ثان وهكذا. ولكنه يشير الى الشكل (٩ - ١٦) الذي تزايد قوة المجال فيه تدريجيا ويكون التعبير من غزل عال الى منخفض مجرد فرق من بضع فئات في العدد الموجي (cm^{-1}).

(٥٦) أشار فان فليك في احدى أول أوراقه الى أنه يمكن اعتبار كلا نظريتي رابطة التكافؤ والمجال البلوري أساليب مبسطة للمعالجة الأعم للأفلاك الجزيئية.

دوال موجية دقيقة للعناصر الثقيلة يدفعنا الى الشك في مدى هذا التداخل.

وبأني الدليل غير المباشر على اشتراك المتصلات والأيون الفلزي المركزي في الالكترونات من التأثير النفلوكسيقي (Nephelauxetic effect). فقد وجد أن تنافر الالكترون والالكترون في المعقدات أقل نوعا ما من التنافر في الأيون الحر. ويمكن اعداد سلسلة نفلوكسيقية لأيونات الفلزات المختلفة، والمتصلات المختلفة، تبين نتائج التأثير النفلوكسيقي المتزايد (الجدول ٩ - ٢١). وقد نمزو تناقص التنافر بين الالكترونات الى تزايد المسافات بينها، وبالتالي الى التزايد الفعال في حجم الافلاك (نفلوكسيقي تفيد معنى «تمدد السحابة»). وهذا التزايد ينتج على ما يبدو من اتحاد أفلاك الفلز والمتصلة مكونة أفلاكاً جزيئية أكبر تستطيع الالكترونات أن تتحرك خلالها. والمتصلات التي تستطيع أن تزيح الكترونات الفلز عن موضعها الى حيز واسع (تلك التي تحتوي على ذرات أكبر لها أفلاك d لتكوين روابط π) هي الأكثر فعالية في هذا المجال.

وربما كان أفضل دليل تجزيي مباشر على مشاركة الالكترونات بين الفلز والمتصلة من طنين غزل الالكترون، حيث تنصرف الالكترونات غير المزدوجة كمغناطيس نتيجة لغزها^(٧٧). وتصطف هذه الالكترونات في نفس اتجاه المغناطيس المستخدم، أو في اتجاه معاكس له. ويختلف هذان التوجهان اختلافا طفيفا في الطاقة، ويمكن ادراك الانتقال من واحد الى آخر باستخدام الطاقة اللازمة للانتقال في صورة اشعاع راديوي. وتظهر للالكترون الموجود على ايون فلزي معزول ذورة امتصاص واحدة نتيجة لهذا الانتقال. الا أنه في حالة المعقدات تلاحظ أطيايف أكثر تعقيدا (الشكل ٩ - ٤٢). وتنتج هذه الانفصالات المتناهية الدقة من تأثير الالكترون المفرد بالعزوم المغناطيسية لانونية المتصلات. وهذا يشير الى أن الالكترون المفرد يحتل، ولو لفترة بسيطة، فلكا من أفلاك المتصلة، أو بصورة أدق، يحتل الالكترون فلكا جزيئيا تكون من اتحاد الافلاك الذرية على الفلك والمتصلة^(٧٨).

(٧٧) لجميع الالكترونات غزل. لكن يلغى بفعالية غزل تلك الالكترونات المزدوجة مع الكترونات أخرى.

(٧٨) هذا الوصف لأطيايف طنين غزل الالكترون مبسط جدا ليشير الى العلاقة بين الروابط التساهمية وانشطار الإشارة التفصيلي الدقيق. لمعالجة أوفى انظر: -

الجدول (٩ - ٢١) السلسلة
النفلوكسيتية للمتصلات والايونات
الفلزية (٢)

المتصلة	h	الفلز	k
F ⁻	0.8	Mn(II)	0.07
H ₂ O	1.0	V(II)	0.1
dmf	1.2	Ni(II)	0.12
urea	1.2	Mo(III)	0.15
NH ₃	1.4	Cr(III)	0.20
en	1.5	Fe(III)	0.24
ox ⁻²	1.5	Rh(III)	0.28
Cl ⁻	2.0	Ir(III)	0.28
CN ⁻	2.1	Tc(IV)	0.3
Br ⁻	2.3	Co(III)	0.33
N ₃ ⁻	2.4	Mn(IV)	0.5
I ⁻	2.7	Pt(IV)	0.6
dtp ⁻	2.8	Pd(IV)	0.7
dsep ⁻	3.0	Ni(IV)	0.8

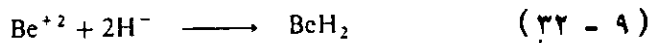
(أ) التأثير النفلوكسيتي الكلي في
معقد MX_n يتناسب مع حاصل ضرب
 $h_X \cdot k_M$

المصدر: C. K. Jørgensen, "Oxidation Numbers and Oxidation States," Springer, New York, 1969, p. 106.

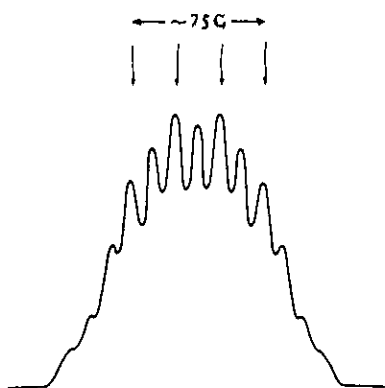
Beryllium hydride as a
coordination compound

هيدريد البريليوم
كمركب تناسقي

تأمل مركبا معقدا مكونا على النحو التالي: -



وقد لا يكون هذا التفاعل مثلا نموذجيا لتكون مركب تناسقي ولكن فائدته في كونه أحد أبسط التفاعلات. يقوم Be (II) بدور المستقبل بينما تتصرف أيونات الهيدريد كمتصلات. ونستطيع الآن أن نبني الأفلاك الجزيئية لهذا المعقد من دالتي موجتي $2s$ و $2p$ لذرة البريليوم والدوال الموجية $1s$ لأيوني الهيدريد. ونتيجة لذلك نحصل على فلكين رابطتين، وفلكين لا رابطتين وتحتل الالكترونات الأربعة للهيدريد الفلكين الرابطتين.



الشكل (٩ - ٤٢). طيف طنين غزل
الالكترون لـ K_2IrCl_6 في K_2PtCl_6
من: -

J. Owen, *Disc. Faraday Soc.*, 19, 132 (1955).

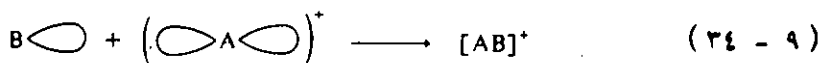
وكما هو متوقع فالنتيجة مشابهة لتلك الناتجة عن التفاعل:



(سبق بحثه (الشكل ٤ - ٣٠) ص ٢٢٠). ولم تضاف دراسة هيدريد
البريليوم هذه الا قليلا لفهم BeH_2 ، الا أنها تركز الانتباه على أن جميع الجزيئات
المتعادلة ABn قد تعتبر مركبات تناسقية مكونة من A^{+n} و nB^{-} ، وعلى
العكس، قد تفسر المركبات التناسقية بنفس الأساليب المتبعة لتفسير الجزيئات المتعادلة.
أما بالنسبة للمعقدات الايونية فتستخدم نفس الأساليب، ولكن عدد الالكترونات
المعنية يكون أكثر أو أقل.

مقارنة مبسطة لاسلوبى نظريتي المجال البلوري والفلك الجزيئي في الربط

قبل الخوض في مسألة المعالجة الكاملة لمركب تناسقي له عدة أفلاك بينها أفعال
متبادلة وعدة الكترونات لتملأ هذه الافلاك، قد تكون مقارنة نتائج نظرية المجال
البلوري ونظرية الفلك الجزيئي مفيدة. ولنتأمل أحد أبسط الانظمة الممكنة: قاعدة
لويس، B ، فيها فلك واحد يحتوي على زوج من الالكترونات قابل للمنع، وحامض
لويس (ايون فلزي) A^{+} بفلكي sp قابلين للربط و بالكترون واحد:

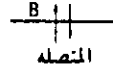
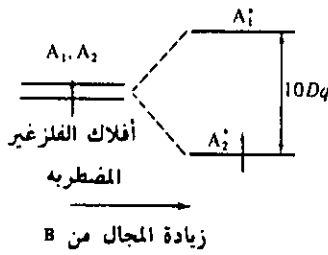


بالنسبة للأيون المعزول A^+ ، يكون هجيننا sp ، A_1 ، A_2 في البداية متساويين في الطاقة، ولكن مع اقتراب الكتروني المتصلة ينفصل الفلكان إلى فلك بطاقة أعلى (A_1^+) وفلك بطاقة أدنى A_2^+ (تدل $\uparrow$ على اختلاف وضع الطاقة باقتراب B). وتفسير نظرية المجال البلوري لذلك بسيط جدا: يحتل الإلكترون المفرد على A^+ فلك A_2^+ لأن تنافره مع المتصلة أقل. وتمثل $10Dq$ الانتقال $A_2^+ \rightarrow A_1^+$ (الشكل ٩ - ٤٣).

أما نظرية الفلك الجزيئي فتبدو للوهلة الأولى مختلفة كثيرا، ولكن النتيجة متشابهة إذا استعملت الاثنان بنفس الدقة. فعند اقتراب B نفترض أن فلك A المواجه لـ B (الفلك A_1) سيتداخل ويمتزج مع B وبذلك يتكون فلكان أحدهما رابط والآخر لا رابط:

$$\Psi_b = A_1 + B \quad (٩ - ٣٥)$$

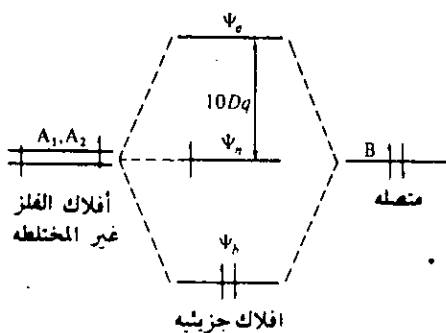
$$\Psi_o = A_1 - B \quad (٩ - ٣٦)$$



الشكل (٩ - ٤٣): نموذج لمجال بلوري صرف. انظر النص للتوضيح.

أما الفلك الثاني على A وهو A_2 والموجه بعيدا عن B فلا يتداخل^(٧٩) وبالتالي لا يتغير في الطاقة ويبقى كفلك غير رابط. وتكون الطاقة أقل ما يمكن إذا وزعت الإلكترونات الثلاثة (اثنان من B وواحد من A) كما يلي: $\Psi_o^2 \Psi_n^1 \Psi_o^0$. ولذا يكون الانتقال ذو الطاقة الدنيا هو $\Psi_n \rightarrow \Psi_o$ والذي يلزمه مقدار $10Dq$. الشكل (٩ - ٤٤).

(٧٩) هذا القول الصحيح إذا أغفلنا المنطقة الصغيرة للكثافة الإلكترونية على الجانب الخلفي من فلك هجين. وحيث أن هذا التنوع أصغر بكثير من التنوع الرئيسي فاننا سنغفله لأغراض التبسيط.



الشكل (٩ - ٤٤): نموذج لنظرية الفلك الجزيئي الصرفة. تشارك تساهمي كامل. انظر النص للتوضيح.

ولذا فان نتيجتي المعالجتين متشابهتان من الناحية النوعية:

- (١) يحتل الالكترون المفرد فلكا على A موجها بعيدا عن B
 - (٢) اضافة طاقة $10Dq$ سترفع الالكترون الى فلك موجه نحو B.
 - (٣) وجود الالكترون المفرد في هذا الفلك سيقلل من ثبات الجزيء.
 - (٤) الطاقة اللازمة للانتقال $10Dq$ ، تتناسب مع مدى التفاعل بين A و B. أما الاختلافات التي تنشأ بسبب الطاقات النسبية لـ A_1 و A_2 و B والافلاك الاخرى، فهي نتيجة لفرضياتنا الاصلية.
- لا يوجد حسب نظرية المجال البلوري أي ربط تساهمي لذا تكون طاقة الالكترون على B ادنى بكثير منها على A، أما بالنسبة لنظرية الفلك الجزيئي (كتقريب أولي) فان طاقات الافلاك متشابهة. وكلما ازدادات سالبة B انخفضت طاقتها وفي النهاية نصل الى مخطط نظرية المجال البلوري الشكل (٩-٤٣) عندما تصبح الرابطة ايونية بالكامل الشكل (٩-٤٥) (٨٠).

USE OF ORBITAL SYMMETRY

استخدام تماثل الافلاك

يختلف بناء الافلاك الجزيئية لمعقد ثنائي السطوح مثل $[Co(NH_3)_6]^{+3}$ عن الحالة السابقة البسيطة لـ BeH_2 فقط في حقيقة ان هناك عدد كبيرا من الافلاك المتداخلة 3d، 4s، 4p، على Co^{+3} وستة أفلاك مهجنة sp^3 تقريبا (زوج غير رابط) على متصلات الامونيا. ومتصلات π يجب اعتبار افلاك اخرى. وبلاضافة الى ذلك

(٨٠) في هذا الشأن قد يرغب القارئ أن يستعرض العلاقة بين السالبة وتكون الفلك الجزيئي، ص ٢٠٦-٢٠٧.

يكون عدد الالكترونات اكبر: ستة من Cu^{+3} واثنا عشر من المتصلات. ومع انه يبدو لاول وهله ان ايجاد الاتحاد المناسب بين تسعة افلاك فلزية وستة أفلاك على المتصلات عملية ميؤوس منها، الا أن استخدام خواص التائل للافلاك يبسط المسألة كثيرا. فقد رأينا (الشكلان ٤-٥ و ٤-٨) ان أفلاك ذرية معينة تستطيع ان تتداخل بطرق معينة لتعطي تداخلا كاملا موجبا وتكون افلاكاً جزيئية رابطة. وقد يؤدي تغيير اتجاه الافلاك أو تغيير نوع التائل الى تداخل صفري أو سالب.

ولذلك فان بالامكان تبسيط المشكلة باعتبار امكانيات التداخل، وذلك باستعمال نظرية المجموعات^(٨١). ولكننا سنتبع هنا الاسلوب الاسهل تصورا، مع أنه أقل دقة، وهو أسلوب التمثيل التصويري.

وقبل الاستمرار في بحث معقدات الفلزات الانتقالية التي تحوي أفلاك d ، تأمل ثانية جزيء BeH_2 البسيط كمعقد مكون من $Be^{+2} + 2H^-$. فيمكن الحصول على الافلاك الجزيئية في BeH_2 ، بالتفحص دون الحاجة الى استخدام افلاك مجموعة المتصلات (Ligand group orbitals) أو خواص التائل، ولكن هذا السبب بالذات هو الذي يجعلها مفيدتين في اجراء المقارنات.

هناك فلكان على البريليوم متاحان للربط: فلك $2s$ (الذي له تماثل A_{1g}) وفلك $2p_z$ (الذي له تماثل A_{2u}). وحيث أن الافلاك الجزيئية الناتجة ستكون اتحادات خطية من الافلاك الذرية للفلز والمتصلة والتي لها نفس التائل، فإن من المناسب بناء اتحادات خطية من أفلاك المتصلات يكون لها تماثل مطابق لافلاك الفلز. ويمكن بناء فلك مجموعة متصلات (LGO) باضافة الدوال الموجية $1s$ لذرات الهيدروجين:

$$\Psi_{A_{1g}} = \Psi_H + \Psi_{H'} \quad (٣٧-٩)$$

وفلك مجموعة المتصلات هذا له التائل المطلوب، حيث أن الدالة الموجية موجبة في كل مكان^(٨٢) كما في فلك البريليوم $2s$. ويبني فلك مجموعة المتصلات الثاني باضافة

(٨١) H. Bethe, *Ann. Physik*, 3, 133 (1929).

F. A. Cotton,

لناقشات بمصطلحات حديثة انظر:

"Chemical Applications of Group Theory," 2nd ed., Wiley (Interscience), New York, 1970, Chap. 8;
B. N. Figgis, "Introduction to Ligand Fields," Wiley (Interscience), New York, 1966, Chap. 8;
S. F. A. Kettle, *J. Chem. Educ.*, 43, 21, 652 (1966).

(٨٢) هذا بغفل المنطقة تحت العقدة لفلك $2s$ وهي ذات اشارة سالبة. انظر ص ١٦ (في الأصل)

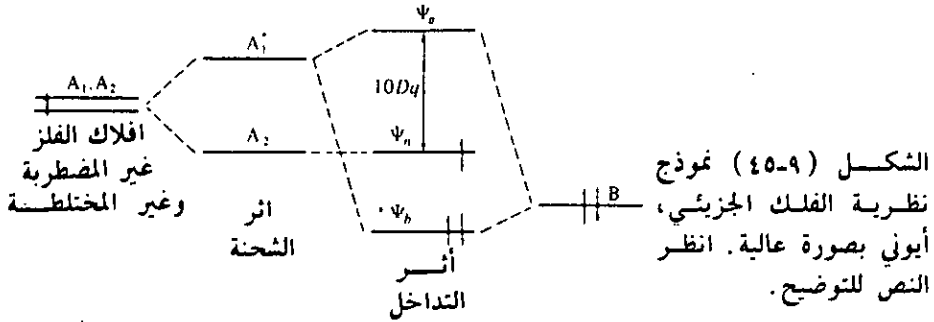
الدوال الموجية التي لها تماثل غير جبرادي (ungerade) ، A_{2u}

$$\Psi_{a_{2u}} = \Psi_{11} - \Psi_{11} \quad (38-9)$$

ويمكن الآن كتابة الافلاك الجزيئية المناسبة:

$$\sigma_g = \Psi_{2z} + \Psi_{a_{1g}} \quad (39-9)$$

$$\sigma_u = \Psi_{2p_z} + \Psi_{a_{2u}} \quad (40-9)$$



ويلاحظ أن هذه طريقة مبنية نوعا ما على قواعد، وتؤدي الى الحصول على نفس الافلاك الجزيئية، التي حصلنا عليها سابقا، بالتفحص (ص ٢١٩ - ٢٢١).

ولاسلوب مجموعة المتصلات هذا إذا فائدة في تنظيم عملية تكوين الأفلاك الجزيئية.

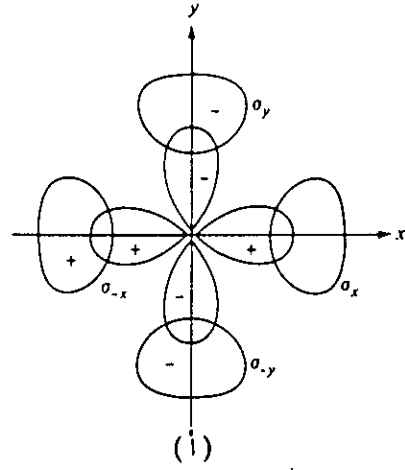
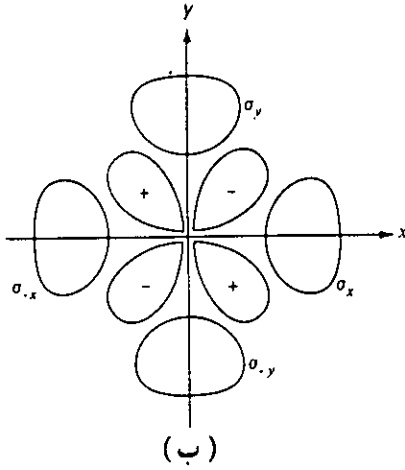
تأمل افلاك d الخمسة مثلا. تجد ان اثنين منها ($d_{x^2-y^2}$ ، d_{z^2}) موجهان نحو المتصلات محققين تداخلا موجبا. أما الثلاثة المتبقية (d_{xy} ، d_{xz} ، d_{yz}) فموجهة بين المتصلات حيث التداخل الصافي صفر (أنظر الشكل ٤٦-٩). لاحظ ان هاتين المجموعتين من أفلاك d هي نفس الافلاك التي رأيناها سابقا في نظرية المجال البلوري. أي e_g, t_{2g} . ويمكن الآن بناء فلك مجموعة المتصلات على أساس الشكل (٤٦-٩):

$$\Psi_{LGO, x^2-y^2} = \frac{1}{2}(\Psi_{\sigma_x} + \Psi_{\sigma_{-x}} - \Psi_{\sigma_y} - \Psi_{\sigma_{-y}}) \quad (41-9)$$

أو يمكن أن يعبر عنها برموز أبسط نوعا ما:-

$$\Sigma_{x^2-y^2} = \frac{1}{2}(\sigma_x + \sigma_{-x} - \sigma_y - \sigma_{-y}) \quad (42-9)$$

حيث Σ و σ تمثلان الدوال الموجية لفلك مجموعة المتصلات والافلاك الذرية



الشكل (٩-٤٦) تداخل المتصلات في سطح xy مع أفلاك $d_{z^2-y^2}$ (أ) d_{xy} (ب). لاحظ أن الاختيار المناسب لشارة أفلاك المتصلات يؤمن تداخلا موجبا مع فلك $d_{z^2-y^2}$. ومع ذلك لا تعطي أية اشارة للدالة الموجية للمتصلة أي تداخل موجب مع فلك d_{xy} .

المساهمة على التوالي. فلك e_g الثاني^(٨٣) على الفلز هو فلك d_{z^2} ، ويمكن كتابة فلك مجموعة المتصلات $L G O$ المناسب^(٨٤) :-

$$\sum_{z^2} = \frac{1}{2\sqrt{3}}(2\sigma_z + 2\sigma_{-z} - \sigma_x - \sigma_{-x} - \sigma_y - \sigma_{-y}) \quad (٩-٤٣)$$

وبين الشكل (٩-٤٧) التمثيل التصويري لأفلاك e_g .

أما أفلاك t_{2g} الفلزية فلا تستطيع تكوين روابط سيجما (لاحظ الشكل ٩-٤٦) وسيؤجل الحديث عنها الى حين بحث رابطة π . ويمكن اعتبارها الآن أفلاكاً غير رابطة.

(٨٣) لا يوجد اتفاق عالمي حول استخدام e_g مقابل E_g و t_{2g} مقابل T_{2g} الخ، فكلاهما تشير الى خواص التماثل للأفلاك. وعموماً، عند الحديث عن أفلاك أيون فلزي منفصل (أو يفترض انه منفصل كما في نظرية المجال البلوري العرفه) جرت العادة على استخدام الحروف الصغيرة e_g و t_{2g} الخ. ولكن عند الحديث عن تماثل الأفلاك الذرية أو أفلاك مجموعة المتصلات أو الأفلاك الجزيئية الناتجة تستخدم الحروف الكبيرة E_g ، T_{2g} الخ. ولكن حيث أن الحروف الكبيرة تستخدم أيضاً للإشارة الى الحالات المطيافية للمعقدات (انظر الجزء التالي)، ولكي تمنع اللبس، يحصر استخدام الحروف الكبيرة في الحالات المطيافية ورموز التماثل. فمثلاً d^1 في معقد ثنائي السطوح له تماثل T_{2g} وتوزيع الكتروني t_{2g}^1 . أما الحالة المطيافية فهي T_{2g} .

(٨٤) المعاملات $\frac{1}{\sqrt{3}}$ و $\frac{1}{\sqrt{3}}$ قبل جميع الدوال الموجية لأفلاك مجموعة المتصلات ومعاملات الأفلاك الذرية المنفردة (مثل $2\sigma_{xx}$) ناتجة عن تسوية الدوال الموجية. لاحظ أن ننز z في فلك d_{z^2} ضعف حجم x شريط x ، لذلك الفلك (ص ٥٣١ الشكل ٩ - ٧).

وفي حالة فلك $4s$ ذي التائل الكروي A_{1g} ، يمكن بناء فلك مجموعة المتصلات الذي له أيضا تماثل A_{1g} بسهولة (الشكل ٩-٤٧ أ). وبنفس الطريقة يمكن كتابة أفلاك مجموعة المتصلات للأفلاك $4p$ (تماثل T_{1u} ، الشكل ٩-٤٧ ج).

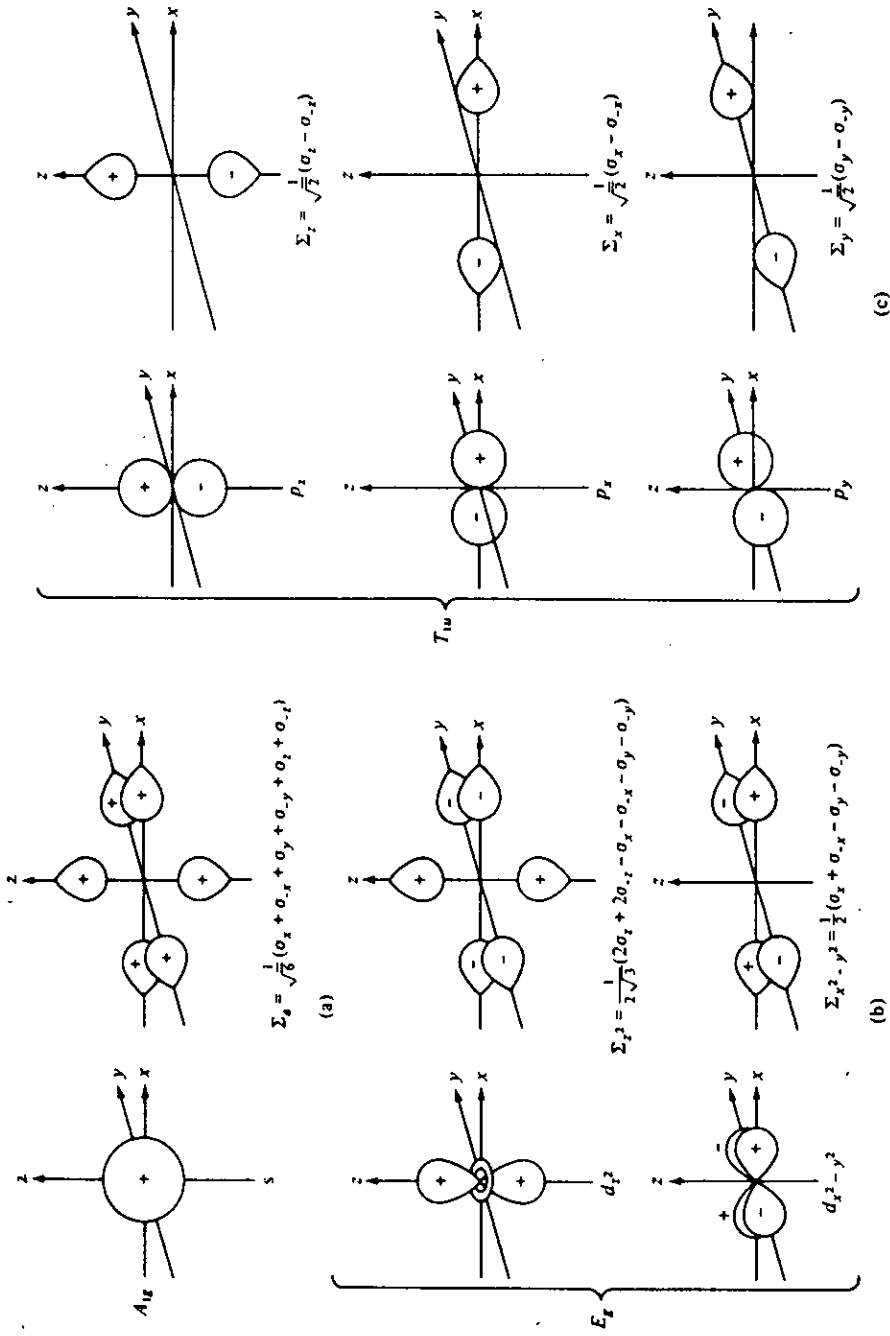
وبالامكان اعداد مخطط يبين مستويات الطاقة لمعقد ثنائي السطوح مثل $[Co(NH_3)_6]^{+3}$. ويلاحظ أن هذا يتضمن تقريبات كثيرة، ولذا فإن الرسم البياني صحيح من الناحية النوعية فقط. فحتى ترتيب مستويات الطاقة، قد يكون موضع شك، لسوء الحظ. إلا أنه يظل من المؤكد أن تداخل أفلاك $4s$ ، $4p$ مع المتصلات، أفضل بكثير من تداخل أفلاك $3d$ $(^{80})$ ، ولذلك تكون الأفلاك الجزيئية a_{1g} و e_{1g} هي الأقل طاقة، والأفلاك اللارابطة المناظرة a_{1g}^* و e_{1g}^* ، هي الأعلى طاقة. أما أفلاك e_g و e_g^* الناتجة عن أفلاك $3d$ فتزاح بصورة أقل عن مركز طاقتها بسبب التداخل الأقل. أما أفلاك e_g غير الرابطة (في نظام سيجما فقط) فلا تزاح. ويظهر المخطط الناتج لمستويات الطاقة في الشكل (٩-٤٨).

تضاف الإلكترونات الآن إلى أفلاك الجزيئية للمعقد حسب تزايد طاقتها. ففي معقد $[Co(NH_3)_6]^{+3}$ ستكون هناك ما مجموعه من ثمانية عشر الكترونا، اثنا عشر من أزواج غير رابطة على ذرات النيتروجين وستة من الترتيب الإلكتروني $3d^5$ لا يـون الكوبالت Co^{+3} ، ولذا سيكون الترتيب الإلكتروني $(^{86})$: $a_{1g}^2 e_g^4 t_{2g}^6$ ، (الشكل ٩-٤٩). لاحظ أن المعقد ديامغناطيسي بسبب ازدواج الإلكترونات في مستوى e_g بدل دخولها مستوى e_g^* الأعلى طاقة $(^{87})$. وإذا كان هذا الفرق في الطاقة صغيرا كما في $[CoF_6]^{-3}$ توزع الإلكترونات كما يلي: $t_{2g}^4 e_g^2$. وهكذا تستطيع كل من نظرتي الأفلاك الجزيئية والمجال البلوري أن تفسر الخواص المغناطيسية والمطيافية لأيونات المعقد ثنائي السطوح بافتراض وجود مجموعتين من الأفلاك مفصولتين بطاقة مقدارها $10D_q$. وإذا كانت هذه الطاقة أكبر من طاقة الازدواج تتكون معقدات منخفضة الغزل، أما إذا كانت الطاقة

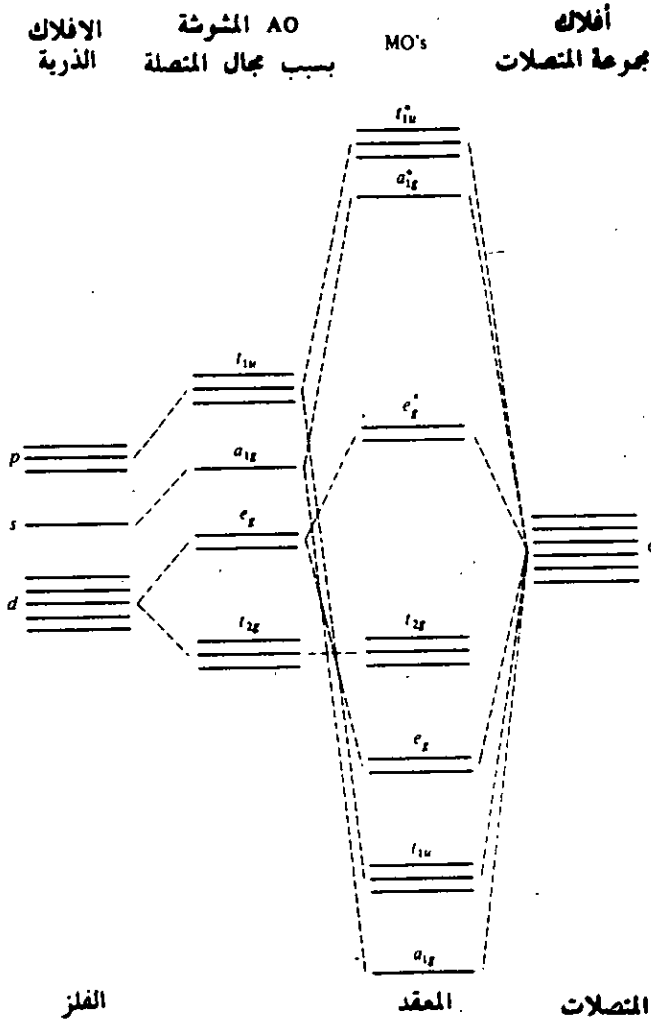
(٨٥) يميل أفلاك d عموما لأن تكون كبيرة ومنتشرة ونتيجة لذلك يكون تداخل أفلاك d ضعيفا من الناحية الكمية حتى عندما تكون الظروف مساندة له نوعيا. وسنبحث هذه المشكلة في الفصل ١٧.

(٨٦) ليس من الشائع أن نكتب توزيع الأفلاك الجزيئية الكامل بهذه الطريقة ولكن نختصره، إلى t_{2g}^6 كما في نظرية المجال البلوري.

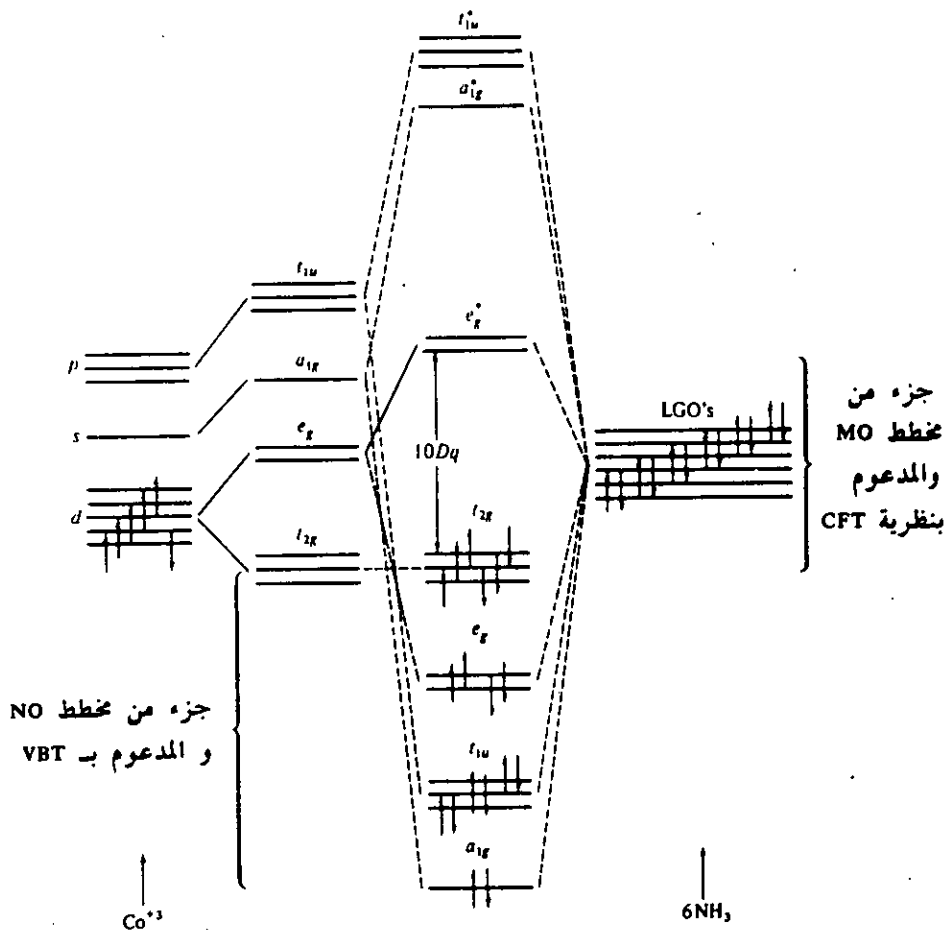
(٨٧) لاحظ أن الرمز المعادل في نظرية المجال البلوري هو $t_{2g}^4 e_g^2$ لأن النظرية الأخيرة تغفل التمييز بين الأفلاك الرابطة واللارابطة وغير الرابطة.



الشكل ٩-٤٧- الفلاك بمجموعة التصللات (LGO's) والافلاك الذرية المطابقة (AO's) التي لها نفس التناظر.



الشكل (٤٨٩): مخطط للافلاك الجزيئية لمعقد ثماني السطوح، لا
 يهوي رابطة. ليس من الضروري حسب نظرية الفلك الجزيئي اعتبار
 تأثير مجال المتصلة على الافلاك الذرية (حسب نظرية المجال
 البلوري). ولكنه اضيف هنا لتوضيح الفرق بين أفلاك t_{2g} و e_g



الشكل (٩-٤٩): مخطط لمستويات طاقة الافلاك الجزيئية في $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ بين التوزيع الالكتروني والعلاقة بين MOT ، CFT ، VBT

الضرورية لازدواج الالكترونات أكبر من $10Dq$ فنتج معقدات عالية الغزل^(٨٨). وبنفس الطريقة، تنسب الاطيفاء المرئية للمعقدات الى الانتقالات الالكترونية مثل $e_g \rightarrow t_{2g}$. والنتائج النوعية لنظرية المجال البلوري ونظرية الافلاك الجزيئية متشابهة جدا، مع أن الفرضيات الاساسية، أي الاضطرابات الكهربائية الساكنة الصرفة مقابل امتزاج الافلاك، تبدو مختلفة جدا. وقد يقول قائل أن نظرية المجال البلوري تعطي

(٨٨) لاحظ ان الشكل (٩ - ٤٨) وتلك التي تتبعه تقابل الشكل (٩ - ٩) بالنسبة لنظرية المجال البلوري. ولنتوخى الدقة، يجب ان تبين طاقات مجموعتي الغزل كما في الشكلين (٩ - ١٢) و (٩ - ١٣). ومن الصعوبة بمكان متابعة مثل هذه المخططات بسبب عدد المستويات المشغولة، ولذلك يتبع عادة نوع التمثيل المبين في الشكل (٩ - ٤٨). ومن المستحسن تذكر التمثيل في الشكل (٩ - ١٢) عند الحديث عن الالكترونات التي تشغل مستويات e_g و t_{2g} .

جوابا «صحيحا» لاسباب «خاطئة». وقد طبق كوتون (Cotton)^(٨٩) فطنة جورج برناردشو (G.B.Shaw) وحكمته في التمييز بين النظريتين. فنظرية المجال البلوري «جيدة جدا الى حد يدفع للشك في صحتها» أي أنها سهلة الفهم والتطبيق ولكن حقيقة وجودها الفيزيائي ضعيفة - فنموذج الشحنة النقطية لا يمثل معقدا. ومن جهة ثانية فإن نظرية الفلك الجزيئي «دقيقة جدا بما يدفع لاعتبارها غير جيدة»، أي أنها مطابقة بصورة وثيقة للحقيقة بحيث فقدت بساطة نظرية المجال البلوري الى حد كبير. وهذا يشير الى جوهر الصعوبة في نظرية الفلك الجزيئي: المشاكل الحسابية. فتقدير تكاملات التداخل المناسبة مع عدم وجود دوال موجية دقيقة يشتمل على صعوبات كثيرة. لذلك كثيرا ما يستخدم تعديل لنظرية المجال البلوري يأخذ بعين الاعتبار تأثيرات التكافؤ التساهمي من خلال تعديل العوامل المختلفة.

وهذا الأسلوب الذي يدعي نظرية مجال المتصلة^(٩٠) (Ligand field theory) أو نظرية المجال البلوري المعدلة (adjusted crystal field theory) ACFT هو حاليا أفضل أسلوب للتفسير الكمي للاطيايف والخواص الأخرى، وسيجري بحثه في جزء لاحق من هذا الفصل. أما أسلوب الفلك الجزيئي النوعي كما وصف أعلاه، فمناسب لأغراض كثيرة ونستطيع استخدامه دون اهتمام كبير بالمشاكل الحسابية^(٩١).

وإذا عدنا الى مقارنة نظرية الفلك الجزيئي مع النظريات المبحوثة سابقا فلا بد من التذكر أنه رغم الاختلافات في الفرضيات الأساسية فإن كلا من نظريتي المجال البلوري والفلك الجزيئي تصفان المعقدات بدلالة الأفعال المتبادلة بين الأفلاك الفلزية والمتصلات، اذ كلما كبرت هذه الأفعال المتبادلة، كبرت قيمة $10D_q$. وحيث ان المتصلات، الستة تمنح اثني عشر الكترونا للملء أفلاك a_{1g} ، t_{1g} ، e_g فإن الكترولونات d ستحتل مستويات t_{2g} ، e_g^* بطريقة تتوقف على مقدار $10D_q$. وهكذا يكون توزيع الالكترولونات مشابها لذلك المتوقع من نظرية المجال البلوري البسيطة (لاحظ الشكل ٩-٤٩).

(٨٩) F. A. Cotton, *J. Chem. Educ.*, 41, 466 (1964).

(٩٠) لا بد من التذكر بان بعض المؤلفين يستخدمون تعبير «نظرية مجال المتصلة» دون تمييز ليعني الأسلوب الالكتروستاتيكي الصرف (نظرية المجال البلوري) أو الأسلوب الذي تستخدم فيه عوامل قابله للتعديل.

(٩١) لمرجع حديث عن مكانة نظرية الأفلاك الجزيئية في الكيمياء غير العضوية والفلزية العضوية انظر:

R. F. Fenske, *Progr. Inorg. Chem.*, 21, 179 (1976), S. J. Lippard, Ed., Wiley

(Interscience), New York.

ومقدار $10D_0$ هنا ناتج عن قوة الرابطة بين المتصلة والفلز وليس من التأثيرات الكهربائية الساكنة. وفي حالة المتصلات التي تكون روابط قوية تنخفض مستويات a_{1g} , e_g , t_{1u} وبالتالي ترتفع مستويات الأفلاك اللارابطة a_{1g}^* , t_{1u}^* , بنفس المقدار الذي تنخفض فيه مستويات a_{1g} , t_{1u} , e_g . وعند ابعاد المتصلات عن الفلز يتناقص تداخل الأفلاك وتضعف الروابط وتقرب الأفلاك من مركز حفظ طاقتها. وفي الحالة القصوى للابتعاد، أي عند ازاحة المتصلات نهائيا بعيدا عن الفلز، نحصل على أفلاك d متساوية الطاقة كما في نظرية المجال البلوري.

أما نظرية رابطة التكافؤ فتركز عادة على تكون الهجين d^3sp^3 من الأفلاك الفلزية. لاحظ أن الأفلاك الجزيئية a_{1g} , t_{1u} , e_g تتكون من فلك $4s$ واحد وثلاثة أفلاك $4p$ وفلكين من أفلاك $3d$ الخمسة على الفلز (لاحظ الشكل ٩-٤٩). وكما هي الحال عادة في نظرية رابطة التكافؤ البسيطة فقد أغفلت الحالات المثارة.

وبذلك فإن نظرية الفلك الجزيئي تتضمن أحسن جوانب نظرية رابطة التكافؤ والمجال البلوري. وكما بين فان فليك (Van Vleck) قبل خمس وأربعين سنة^(٩٢) فهاتان النظريتان ما هما الا حالتان خاصتان من نظرية الفلك الجزيئي العامة.

PI (π) bonding and the molecular orbital theory of metal Complexes

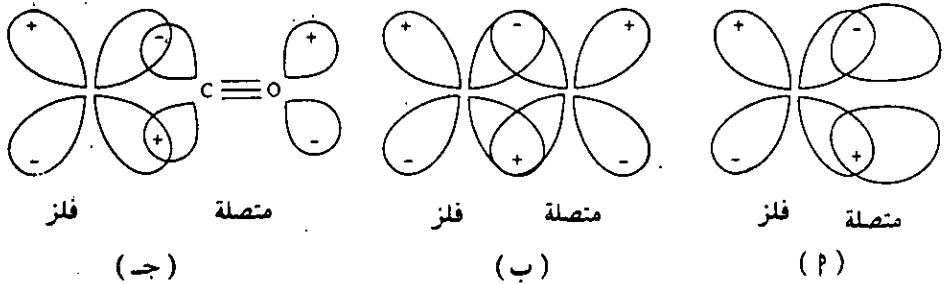
رابطة π ونظرية الفلك الجزيئي للمعقدات الفلزية

رأينا سابقا (ص ٥٢٤-٥٢٦) أن رابطة π مفيدة في توضيح ثبات معقدات معينة حسب نظرية رابطة التكافؤ. وهناك ثلاثة أنواع من أفلاك المتصلات متاحة لرابطة π مع فلك d الفلزي:

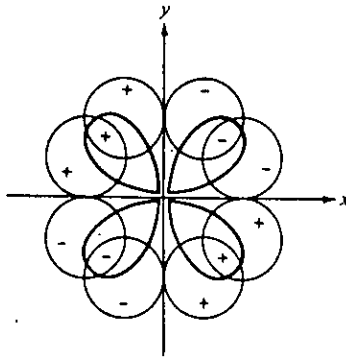
- (١) فلك p العمودي على محور رابطة سيجما
- (٢) فلك d الواقع في السطح الذي يحتوي على ذرة الفلز
- (٣) فلك π^* الواقع في سطح يحتوي على ذرة الفلز (الشكل ٩-٥٠). وتستطيع ذرة الفلز استخدام أفلاكها t_{1u} ($4p$) , e_g ($3d$). أما الأولى فموجهة نحو المتصلات وتستخدم لإنشاء روابط سيجما قوية. أما أفلاك e_g الفلزية فموجهة بين المتصلات وتكون غير رابطة في نظام سيجما فقط (الشكل ٩-٤٦)، ولكنها تستطيع أن تكون روابط π

J. H. Van Vleck, *J. Chem. Phys.*, 3, 803, 807 (1935); J. H. Van Vleck and A. Sherman, (٩٢) *Rev. Modern Phys.*, 7, 167 (1935).

مع أفلاك مجموعة المتصلات (LGO) التي تمتلك التماثل المناسب، أي تماثل T_{2g} (الشكل ٩-٥١). ففي حالة تكوين أفلاك مجموعة المتصلات t_{2g} من الأفلاك الذرية المناسبة الاثني عشر (p_x, p_y ، على كل ذرة متصلة مثلاً) يتم الحصول على مجموعات أخرى من أفلاك مجموعة المتصلات: t_{1u}, t_{2u}, t_{1g} (١٣). ولأفلاك مجموعة المتصلات t_{1u} التماثل المناسب لتتداخل مع أفلاك t_{1u} الفلزية، ولكن كما ذكر سابقاً، تميل روابط π التي تستخدم هذه الأفلاك إلى أضعاف نظام سيجما. أما أفلاك t_{1g}, t_{2u} فيجب أن تبقى غير رابطة بسبب بسيط وهو عدم وجود أفلاك t_{2u}, t_{1g} على الفلز، لأن الأفلاك التي لها نفس التماس تستطيع أن تتحد، أو تتفاعل أو تمتزج. ولهذا فإن رابطة π محصورة فقط في الأفلاك التي لها تماثل T_{2g} .



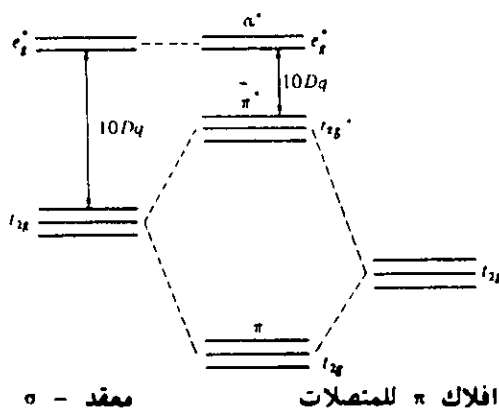
الشكل (٩-٥٠): روابط π بين فلك d الفلزي والمتصلة (أ) أفلاك p ، (ب) أفلاك d (ج) أفلاك π^* اللرابطة.



الشكل (٩-٥١): تداخل فلك t_{2g} الفلزي (d_{xy}) مع أفلاك مجموعة المتصلات t_{2g} (أ). هناك مجموعتان أخريان متعامدتان.

٩٣) لن يذكر اشتقاق هذه المجموعات هنا. انظر الحاشية ١٨. لا بد مع ذلك أن لفلك مجموعة المتصلات t_{2g} في الشكل (٩ - ٥١) تماثلاً بالنسبة للدوران والانعكاس الخ، هو بالفعل نفس ما لفلك t_{2g} الفلزي. لاحظ أيضاً أنه يجب أن تكون هناك أربع مجموعات من أفلاك مجموعة المتصلات T متساوية الطاقة ثلاثياً لتفسر وجود اثني عشر فلك فلزي.

سندرس أولاً أبسط حالة ممكنة لرابطة π في المعقدات ثمانية السطوح مع أنها غير مهمة نسبياً. تأمل المعقد $[\text{CoF}_6]^{3-}$. فنظام سيجما له سيكون مشابهاً للشكل (٩-٤٨). ونستطيع أفلاك t_{2g} الفلزية أن تتفاعل مع أفلاك مجموعة المتصلات e_g المكونة من أفلاك $2p$ على الفلور. وحيث أن الفلور أكثر سالبية من الكوبالت^(٩٤)، فإن أفلاك الفلور $2p$ تكون أقل طاقة من أفلاك $3d$ المناظرة. وتحت هذه الظروف يشابه فلك π الرابط فلك الفلور أكثر من تشابهه مع الفلك الفلزّي، وعلى العكس يشابه فلك π^* الفلك الفلزّي أكثر من مشابهته لفلك الفلور (انظر ص ٢٠٠-٢٠٣) وبين الشكل (٩-٥٢) مخطط مستويات للطاقة لنظام π في $[\text{CoF}_6]^{3-}$. ولما كانت أفلاك $2p$ على الفلور مملوءة فإن هذه الإلكترونات ستملأ أفلاك π الجزيئية الناتجة وبذلك تكون الإلكترونات من أفلاك $(t_{2g}) 3d$ للكوبالت في أفلاك π^* وذات طاقة أعلى، مما ستكون عليه لو لم يتم تكوين رابطة π . وحيث أن مستوى أفلاك e_g^* لم يتأثر بتكوين رابطة π ، فإن قيمة $10Dq$ ($e_g^* - t_{2g}$ أو $t_{2g} - e_g^*$) ستقل نتيجة لذلك. ويظن أن هذا هو سبب وضع الفلوريد (والهاليدات الأخرى) في الطرف الضعيف من السلسلة الكيميائية المطيافية (أضعف من معظم المتصلات التي تكون روابط سيجما فقط). ونلاحظ أيضاً أن الكسب في طاقة الرابطة طفيف - أفلاك t_{2g} الممتلئة منخفضة نوعاً ما في الطاقة ولكن أفلاك t_{2g}^* التي تكاد تكون ممتلئة



الشكل (٩-٥٢). مخطط مستويات الطاقة لنظام π في $[\text{CoF}_6]^{3-}$. إلى اليسار: الفلك الجزيئي غير المتأثر لمعقد ثنائي السطوح ويحتوي فقط على روابط سيجما. إلى اليمين: أفلاك مجموعة المتصلات t_{2g} مكونة من أفلاك $2p$ على الفلور وهو عمودي على روابط سيجما. في الوسط: الأفلاك الجزيئية بعد تكون روابط π . لاحظ أن $10Dq$ تنقص بتكون روابط π وأنه ليس هناك سوى مكسب قليل (أولاً مكسب على الإطلاق) في طاقة الربط.

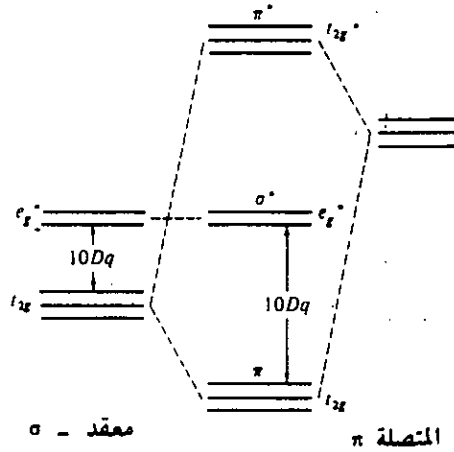
(٩٤) أن وجود شحنة موجبة على الكوبالت وشحنة سالبة على الفلور يجعل فرق السالبية أقل مما في الذرات المتعادلة، ولكن لا يمكن أن يصل الأمر إلى حد أن تنعكس علاقات السالبية النوعية.

مرتفعة الطاقة بنفس المقدار الذي تنخفض فيه طاقة أفلاك f_2 . ولذلك فإن طاقة التثبيت مستمدة من الاختلاف الطفيف في احتلال الالكترونات لمجموعتي الأفلاك .

أما مع متصلات مثل R_3P و R_3S فإن رابطة π تكون أهم . ففي هذه الجزيئات تستطيع الذرة المتصلة أن ترتبط برابطة سيجما مع الفلز ، باستعمال الفلك المهجين sp^3 ، بأسلوب مماثل لـ NH_3 . إلا أن لكل من الفوسفور والكبريت أفلاك $3d$ فارغة نستطيع أن نتقبل كثافة الكترونية من الفلز . وهذه الأفلاك سالبة منخفضة بعض الشيء (بالمقارنة مع فلز مشحون بشحنة موجبة) ، ولذا ستكون أفلاك مجموعة المتصلات f_2 أعلى طاقة من الأفلاك الفلزية المناظرة . ومخطط مستويات الطاقة الناتجة مبين في الشكل (٩-٥٣) . ومع أن طاقة f_2 قد انخفضت ، وطاقة f_2^* قد ارتفعت بأسلوب مشابه تقريبا لما في الحالة السابقة ، إلا أن حقيقة كون أفلاك المتصلة f_2 فارغة تسمح لأفلاك f_2^* أن ترتفع دون أن تتكلف أية طاقة ، بينما تثبت الأفلاك الرابطة f_2 . ولذا فإن هذا النوع من رابطة π (المشابه للربط الارجاعي في نظرية رابطة التكافؤ) يؤدي إلى ثبات المعقد بزيادة طاقة الرابطة . وبالإضافة إلى ذلك ، فإن فلك باي f_2 الناتج منتشر فوق كل من الفلز والمتصلة (بالمقارنة مع أفلاك f_2 الفلزية المتمركزة ، والتي تكون فيها الكترونات غير المرتبطة برابطة π) مما يؤدي إلى ازاحة الكثافة الالكترونية عن الفلز . وهذا ليس سهل الحدوث في معقد يكون فيه الفلز في حالة تأكسد عالية لأنه سيحمل بطبيعة الحال شحنة جزئية موجبة . ومن ناحية أخرى ، فإنه في حالات التأكسد المنخفضة ، فإن الكثافة الالكترونية التي تتجمع على الفلز نتيجة لتكون روابط سيجما تتوزع عند تكون روابط π . وهذا التأثير الحفزى التعاوني (Synergistic effect) يتسبب في مساعدة النظامين (سيجا و π) لبعضهما البعض . فكلما زادت الكثافة الالكترونية التي يستطيع نظام π نقلها من الفلز إلى المتصلة ، ازداد تقبل الفلز للكثافة الالكترونية الناتجة عن نظام سيجما . وكذلك ، كلما زادت الكثافة الالكترونية التي يستطيع نظام سيجما نقلها من المتصلة إلى الفلز ، ازداد تقبل المتصلة للكثافة الالكترونية الناتجة عن نظام π . وبذلك يزيد النظامان من امكانيات الربط لبعضهما البعض إلى حد معين .

وتقدم رابطة π مع متصلات مثل تلك المحتوية على فوسفور وكبريت توضيحا بسيطا لسبب وجود مجالات قوية لمثل هذه المتصلات ، وهو ما كان مثارا للحريرة عند تفسير الروابط على أساس الكتروستاتيكي صرف حسب نظرية المجال البلوري (ص

(٥٧٤، ٥٩٠). وإذا فحصنا طرف السلسلة الكيميائية المطيافية (ص ٥٤٩)، الذي يحوي متصلات ذات مجال قوي نجد متصلات مثل ايون النيتريت، وايون السيانيد، وأول اكسيد الكربون، ومتصلة تحمل ذرة فوسفور. ويعزى موضع الأخيرة في السلسلة الى قدرتها على انشاء رابطة π ، كما ذكر أعلاه، وزيادتها بذلك لمقدار $10Dq$ بالنسبة لما سيكون عليه في نظام سيجما فقط (لاحظ الشكل ٩-٥٣). أما المتصلات الثلاث الأخرى فتكون روابطة π بأسلوب مشابه جدا باستثناء ان الفلك المستقبل يكون فلك π^* (انظر الشكل ٩-٥٠-٥١).^(١٥) والنتيجة في كل حالة مشابهة لتلك الموجودة في نظام الفوسفور: يهبط مستوى t_{2g} الرابط مسيما بذلك زيادة مقدار $10Dq$. وزيادة $10Dq$ كبيرة لدرجة أن المعقدات الناتجة تكون في كثير من الحالات (الكربونيلات الفلزية مثلا) غير ملونة نتيجة لازاحة كاملة لذروة الامتصاص من المنطقة المرئية (Visible region) الى فوق البنفسجية (Ultraviolet) أي باتجاه الازرق (blue shift) وتتصل بأيونات الهاليدات مثل Cl^- ، Br^- ، I^- بعض الصعوبات. فأفلاك d لها، كما في أيون الفلوريد، ممتلئة ولكن على عكس أيون الفلوريد فلها أفلاك d فارغة. ولا توجد في الوقت الحاضر طريقة لتحديد أي من افلاك مجموع المتصلات t_{2g} (أفلاك d الممتلئة أو أفلاك d الفارغة) ستفاعل بقوة



الشكل (٩-٥٣): مخطط مستويات الطاقة لنظام π مع متصلة مستقبلية مثل P أو S أو CO . توفر هذه المتصلة فلك π فارغا بطاقة أعلى (سالبة أقل) من الافلاك الفلزية. لاحظ أن رابطة π في هذه الحالة تزيد $10Dq$ كما تزيد ايضا طاقة الرابطة الكلية للنظام.

(٩٥) انظر الحاشية (١٦) حول تجنب البلبلة اللفظية حول الربط، بواسطة الأفلاك، اللارابطة.

أكثر مع أفلاك d_{z^2} الفلزية، مع أن هذا سيصبح ممكنا يوما ما مع زيادة الدقة في الدوال الموجية. ومن ناحية مبدئية نلاحظ أن جميع أيونات الهاليدات تقع في طرف المجال الضعيف للسلسلة للكميائية المطيافية مما يدل على أن تفاعل فلك p أهم من تفاعل فلك d . ومن جهة أخرى فإن أيون الكلوريد له أثر موجه مضاد (trans-director) ضعيف جدا (انظر ص ٧٦١ - ٢)، مما يدل على أن هناك على الأقل القليل من رابطة باي $d-d$ في معقدات مثل $[PtCl_4]^{2-}$.

واخيرا، هناك امكانية وجود أفلاك d فارغة على الفلز، وأفلاك ممتلئة على المتصلات، قادرة على منح الكترونات لتكوين روابط π . ولكن هذه الحالة غير ذات أهمية، ففي معظم المعقدات تكون الكثافة الالكترونية على الفلز أكبر مما هو متوقع نتيجة لتكوين روابط سيجما. ولذلك لا نتوقع هذا النوع من الروابط الا في حالة وجود الفلز في حالة تأكسد عالية جدا كمعقدات الفلوريد مثلا (MnF_6^- , TaF_6^- الخ) التي نتوقع ان نجد فيها بعض روابط π من هذا النوع مع انه لا يوجد دليل على انها مهمة. ومن جهة أخرى فإن الايونات السالبة الاوكسجينية (oxyanions) للفلزات الانتقالية في حالات تأكسد عالية مثلا CrO_4^{2-} , MnO_4^- , FeO_4^{2-} قد تحتوي على جزء من رابطة π .

ومن حيث المبدأ يمكن تفسير روابط π هذه كما ذكر أعلاه، ولكن بما ان هذه المعقدات رباعية السطوح فان مسألة رابطة π اكثر تعقيدا وسوف لا تبحث هنا^(٩٦).

قياس تأثيرات ربط π Measurement of Pi - bonding effects

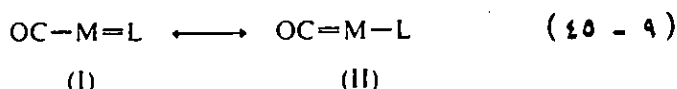
إن مدى وأهمية ربط π يؤديان، في الوقت الحاضر، الى مناقشات وتجارب كثيرة. فقد رأينا ان ربط π يوفر أساسا منطقيا ومعقولا للسلسلة الكميائية المطيافية. وسنرى في الفصل الحادي عشر كيف أن ربط π مهم في تحديد أنماط تفاعلات استبدال المتصلات. وسنقارن في هذا البند الأساليب التجريبية المختلفة لتقييم ربط π .

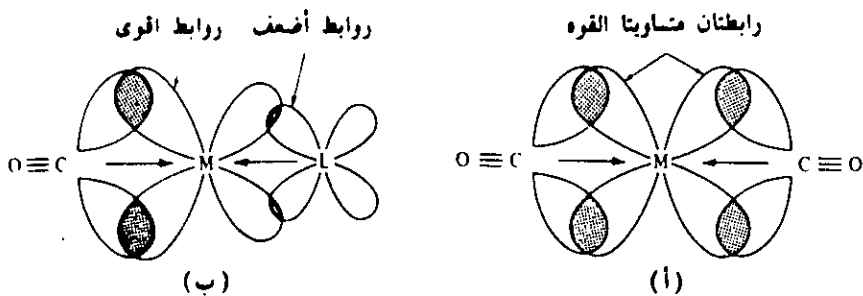
(٩٦) انظر: B. N. Figgis, "Introduction to Ligand Fields," Wiley (Interscience), New York, 1966, pp. 196-201.

الجدول (٩ - ٢٢) : امتصاصات الاشعة تحت الحمراء لبعض الكربونيلات الفلزية .

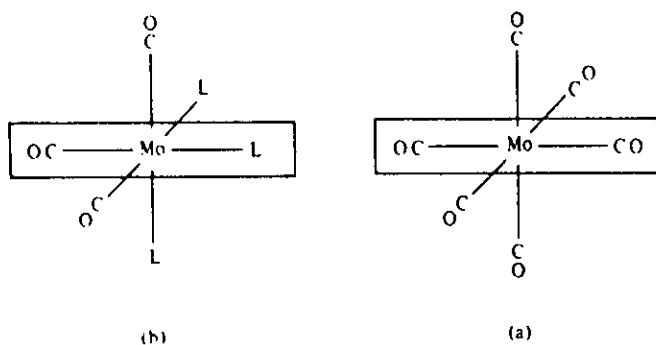
التردد cm^{-1}	المركب
٢٠٩٠	$[\text{Mn}(\text{CO})_6]^+$
٢٠٠٠	$[\text{Cr}(\text{CO})_6]$
١٨٦٠	$[\text{V}(\text{CO})_6]^-$
٢٠٦٠	$[\text{Ni}(\text{CO})_4]$
١٨٩٠	$[\text{Co}(\text{CO})_4]^-$
١٧٩٠	$[\text{Fe}(\text{CO})_5]^{-2}$

يميل البناء الطيني I الى تركيز كثافة الكترونية على الفلز (نتيجة لرابطة سيجما التعاونية) ولذلك فهو موات في معقدات مثل $[\text{Mn}(\text{CO})_6]^+$. وبذلك تكون رابطة C-O أقوى. أما البناء الطيني II فهو مفضل في حالة الفصائل المشحونة شحنة سالبة لأنها تمنع التراكم الزائد للشحنة السالبة بتوزيعها ثانية على المتصلات بواسطة نظام π . وقد تلاحظ المنافسة على الكترونات π بأسلوب مشابه. تأمل الجزئين الفرضيين المبينين في الشكل (٩ - ٥٤). فمع أن هذين الجزئين فرضيين، الا أنها يعتبران ممثلين للصفوف الثلاثة المتعادلة $\text{OC}-\text{Mo}-\text{CO}$ أو $\text{OC}-\text{Mo}-\text{L}$ في الجزئيات ثمانية السطوح $[\text{Mo}(\text{CO})_6]$ و $[\text{Mo}(\text{CO})_3\text{L}_3]$ (الشكل ٩ - ٥٥). ففي نظام $\text{OC}-\text{Mo}-\text{CO}$ تتنافس مجموعتا الكربونيل على الكثافة الالكترونية للفلز بالتساوي، مكونة روابط π متعادلة. وفي المقابل، إذا كانت L متصلة برابطة π ضعيفة (أو على أقصى حد متصلة سيجما فقط)، فلن تستطيع منافسة المتصلة CO المرتبطة برابطة π قوية جدا. ولذلك تميل الكثافة الالكترونية الى أن تبتعد عن الفلز، باتجاه أول أوكسيد الكربون، مكونة معه رابطة π قوية جدا ومع L رابطة π ضعيفة جدا (أو لا شيء على الاطلاق). وهنا أيضا يمكن توضيح ذلك على صورة طنين:





للشكل (٩ - ٥٤): التنافس على أفلاك d المكونه لرابطة π لذرة فلز مركزية. (أ)
روابط π متساوية ناتجه عن منافسة متساوية (ب) رابطة $M-CO\pi$ أقوى ناتجه عن منافسة أقل من متصله π الضعيفه L.



الشكل (٩ - ٥٥): مقارنة بين ربط π في الجزيئات $[Mo(CO)_4L_2]$ ، $[Mo(CO)_6]$. لاحظ أن الجزء المحصور في المستطيل هو نفسه الموضح في الشكل (٩ - ٥٤).

وفي حالة $L = CO$ يساهم الشكلان الطينيان II, I بنفس المقدار في الدالة الموجية المهجنة، حيث نستطيع القول بأن هناك نصف رابطة π مع كل متصله. أما اذا كانت L متصله π أضعف من CO، فإن الشكل الطيني I يساهم أكثر في الهجين وتصبح رابطة π بين الفلز والكربون أقوى. وهذه هي الحالة الأكثر شيوعا حيث أن أول اوكسيد الكربون قد يكون أفضل متصله من نوع π ، مع ان هناك احتمالا بأن تكون مجموعة النيتروسل أو ثلاثي فلوريد الفسفور متصلات مستقبله أفضل في بعض الأحيان. وفي هذه الحالة التي تكون فيها L متصله π أقوى من CO يساهم الشكل الطيني I في الهجين أكثر من الشكل الطيني II.

وبين الجدول (٩ - ٢٣) بعض الامتصاصات للأشعة تحت الحمراء لكاربونيلاات الموليبدنوم (Molybdenum) المستبدله بصور مختلفة. وتناقص ترددات الاشعة تحت الحمراء باتجاه أسفل الجدول يقابل تناقصا في رابطة π -C-O وتزايدا في رابطة π -C-Mo. وهذا يدل على أنه أن أول أوكسيد الكربون يصبح منافسا أفضل للمتمصلة المقابلة كلما تقدمنا من ثلاثي كلوريد الفوسفور باتجاه ثنائي ايثلين ثلاثي أمين (dien) (diethylene triamine)

بالنسبة لمتصلات الفوسفور فان هذا يناظر استبدال مجموعات الفينيل الأقل سالبة بالكلور مما يجعل الفوسفور أقل تقبلا للشحنة السالبة. أما بالنسبة للبريديين (Pyridine) فانه سيكون رابطة π ضعيفة جدا إن أمكنه ذلك على الإطلاق^(٩٨). وأخيرا فان متمصلة ثنائي ايثلين ثنائي أمين، كالأمونيا، يجب أن تكون متمصلة سيجيا فقط.

الجدول (٩ - ٢٣)

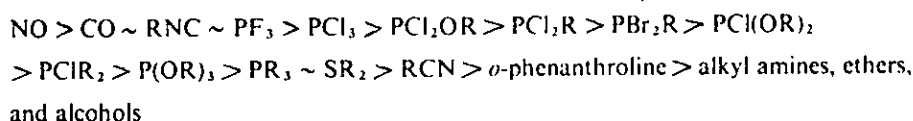
التردد (cm^{-1})	المركب (١)
1989, 2041	$(\text{PCl}_2)_3, \text{Mo}(\text{CO})_3, \text{L}=\text{PCl}_2$
1943, 2016	$(\phi\text{PCl}_2)_3, \text{Mo}(\text{CO})_3, \text{L}=\phi\text{PCl}_2$
1885, 1977	$(\phi_2\text{PCl})_3, \text{Mo}(\text{CO})_3, \text{L}=\phi_2\text{PCl}$
1835, 1949	$\phi_3\text{P}, \text{Mo}(\text{CO})_3, \text{L}=\phi_3\text{P}$
1746, 1888	$\text{Py}_3, \text{Mo}(\text{CO})_3, \text{L}=\text{Py}$
1723, 1883	$\text{dienMo}(\text{CO})_3, \text{L}=\text{dien}/3$

(٢)
 $\phi = \text{C}_6\text{H}_5$; $\text{Py} = \text{C}_5\text{H}_5\text{N}$;
 $\text{dien} = \text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$.
 المصدر: E. W. Abel, M. A. Bennett, and G. Wilkinson, *J. Chem. Soc.*, 2325 (1959).

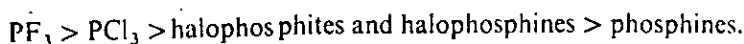
ومع أن ترددات الأشعة تحت الحمراء تزودنا بصورة نوعية مهمة عن رابطة π ، إلا أنه لكي نحصل على بيانات كمية فلا بد من تقدير ثوابت القوة. ويتم هذا عادة باستعمال طريقة قوة المجال لكوتون وكريهانزل (Cotton - Kraihanzel). وتعمل هذه الطريقة على تبسيط بعض الفرضيات المتمصلة بطبيعة ثوابت القوة لكي تؤمن حلا

(٩٨) سبحث أدناه امكانية قيام بيريدين والحلقيات غير المتجانسة المشابهة بدور مستقبليات باي.

عملياً لمشكلة يكون حلها بدقه صعباً جداً^(١٠٩). وتوفر نتائج هذا النوع من الحسابات وسيلة لبناء سلسلة مستقبلات π ^(١٠٠):



وتظهر هذه السلسلة كثيراً من الاتجاهات المتوقعة على أساس السالبية وخاصة متصلات الفسفور: -



ان التشابه بين الفوسفينات والفوسفينات (Phosphites and phosphines) اكبر مما هو متوقع على أساس السالبية. وهذا يدل على احتمال وجود رابطة $\pi\text{P-O}$ ملموسة في الفوسفينات وكذلك منافسة على فلك d للفسفور. أما الكيلات الأمين، والايثرات والكحولات فليس لها أفلاك فارغة منخفضة الطاقة وبالتالي فهي تكون الطرف الضعيف نظام مستقبلات π .

وقد وسع جراهام (Graham)^(١٠١) هذا النوع من الحسابات وخصص أرقاماً للمتصلات المختلفة في محاولة للقياس الكمي لمقدرتها على أن تكون مانحة سيجما أو π (+) أو مستقبلة سيجما أو π (-).

ونظراً للفرضيات التي تتضمنها طريقة كوتون - كريها نزل، وفرضيات جراهام الأخرى، بتخصيصه التأثيرات الملاحظة الى روابط σ و/ أو π ، فمن الأفضل مراعاة الحذر في تطبيق نتائجه.

(٩٩) ان تقنية كوتون - كريهانزل خارج نطاق هذا الكتاب. ونحيل القارئ المهتم الى المراجع المدرجة في الحاشية F. A. Cotton and G. W. Wilkinson, (٩٧)، أو لمناقشة نوعيه الى:

"Advanced Inorganic Chemistry," 3rd ed., Wiley (Interscience), New York, 1972, pp. 700-701.

لنقد هذا الاسلوب انظر: E. H. Jones, *Inorg. Chem.*, 7, 1681 (1968).

وجواب كوتون عليه: F. A. Cotton, *Inorg. Chem.*, 7, 1683 (1968).

(١٠٠) لا يوجد اتفاق عالمي حول ترتيب هذه السلسلة حيث أن لكثير من المتصلات ميولا لاستقبال باي لا يسهل تمييزها. ونقع مركبات الزرنيخ والأنثيمون في السلسلة جنباً الى جنب مع مركب الفسفور. ومع أن هناك بعض الشك حول ما اذا كانت هذه المركبات كمستقبلات أقوى أو أضعف بصورة طفيفة من مشابهنات الفسفوريه، الا أن قدرة الاستقبال ربما تكون حسب الترتيب $\text{P} < \text{As} < \text{Sb}$ ، وفي السلسلة أعلاه قد تمثل R أما مجموعات الكيل أو فينيل حيث تكون لمجموعات الفينيل المستبدلة قدرة استقبال أفضل.

(١٠١) W. A. G. Graham, *Inorg. Chem.*, 7, 315 (1968).

المائع	σ	π	
Phosphorus trifluoride	ثلاثي فلوريد الفوسفور	-0.09	+0.79
Carbon monoxide	أول أوكسيد الكربون	-0.06	+0.74
Phosphorus trichloride	ثلاثي كلوريد الفوسفور	-0.09	+0.71
Trimethyl phosphite	فوسفات ثلاثي ميثيل	-0.36	+0.38
Tri- <i>n</i> -butylphosphine	ثلاثي <i>n</i> -بيوتيل فوسفين	-0.48	+0.48
Cyclohexylamine	سايكلوهكسيل أمين	0.00	0.00

ويأتي دليل آخر على رابطة π ، من خلال استخدام الطنين النووي المغناطيسي (nuclear magnetic resonance, nmr) لدراسة الروابط. فقد رأينا في الفصل الثاني أن الغزل الإلكتروني مكتمل $\frac{1}{2} = m_s$. وكذلك فالجسيمات المكونة للنواة لها غزل مكتمل، ولذا قد يكون للنواة عزم مغناطيسي. وثابت ازدواج (Coupling Constant) J_{AB} عبارة عن مقياس لتفاعل العزوم المغناطيسية للنواتين A و B. ويحدث اقتران الغزل النووي بصورة غير مباشرة عن طريق الإلكترونات الرابطة. وقد تصور العلاقة بين مقدار ثابت ازدواج ورابطة A-B على النحو التالي ^(١٠٢): إذا كان الإلكترون في مجال النواة A، يحصل تفاعل بين غزله وغزل هذه النواة، وكذلك إذا حصل تفاعل بين هذا الإلكترون ونواة B في الطرف الآخر من رابطة A-B فإنه يسبب ازدواجا للنواتين B, A. ومقدار هذا الازدواج يتناسب مع «الزمن» الذي يقضيه الإلكترون قرب كل نواة، أي مع الكثافة الإلكترونية عند كل نواة. وباختصار هناك ثلاثة عوامل معنية:

- (١) التجهين، لأن للإلكترونات s فقط كثافة إلكترونية محددة عند النواة (الاشكال ٢ - ٤ ، ٢ - ٧ ، ٢ - ١٢). لاحظ أن لجميع الأفلاك عقده عند النواة باستثناء فلك s.

(١٠٢) لا يسمح الحيز بمناقشة موسعة لمبادئ الطنين المغناطيسي النووي، بل مجرد تطبيقه في الكيمياء غير العضوية لمناقشة وافية انظر: A. Carrington and A. D. McLachlan, "Introduction to Magnetic Resonance," Harper & Row, New York, 1967.

لأبحاث أحدث تناقش العلاقة بين ثوابت الازدواج والتجهين والعوامل الأخرى انظر:

A. C. Blizard and D. P. Santry, *Chem. Commun.*, 87 (1970), والمراجع فيها

(٢) الشحنات على الذرات A و/أو B، لأن الشحنات الموجبة تميل الى جذب الالكترونات وزيادة الازدواج بينما تميل الشحنات السالبة على انقاصه.

(٣) قوة رابطة التكافؤ التساهمي بين A و B، فمثلا اذا كانت الرابطة أيونية بالكامل لا يجري تبادل الكترونات وبالتالي لا تنقل «معلومات» من نواه الى أخرى. ومن الواضح ان تفسير بيانات NMR صعب حيث أنه يحوي متغيرات كثيرة. فاذا كان العاملان ٢، ٣ ثابتين نسبيا فيمكن أن توفر ثوابت الازدواج معلومات عن التهجين أو عن صفة π للأفلاك المستخدمة في الرابطة^(١٠٣). ومن جهة ثانية، اذا افترضنا ان التهجين ثابت، فيمكن الحصول على تقديرات للشحنات الجزئية على الذرات (١٠٤).

قاس غريم (Grim) ومشاركوه ثوابت الازدواج بين P^{3+} في المتصلات. وفلزات معقدة مختلفة مثل البلاتين الثنائي $Pt(II)$ ^(١٠٥) والتنتستن الصفري $W(0)$ ^(١٠٦) والروديوم الأحادي والثلاثي $Rh(I,III)$ ^(١٠٧). وقد وجدوا أن ثابت الازدواج بين الفوسفور وذرة الفلز المركزيه أكبر دائما في المعقدات التي يتوقع أن تكون رابطة π فيها أقوى، ودائما أصغر في المعقدات التي يعتقد أن تكون رابطة π فيها أقل أهمية (انظر الجدول ٩ - ٢٤). ونظرا لأنه لا يتوقع لتهجين هذه المعقدات أن ينحرف بصورة ملموسة عن التهجين «المثالي»، $dsp^2 [Pt(II), Rh(I)]$ و $d^2sp^3 [W(0), Rh(III)]$ فقد استنتج أن الاختلافات في الازدواج ناتجة عن الرابطة الأقوى^(١٠٨) عندما يكون الفوسفور في وضع الضد (*trans*) لرابط π ضعيف. ويلاحظ انه بالنسبة لفلز معين، يكون الازدواج أكبر عندما يكون الفوسفور مضادا لأيون الكلوريد الذي يكون رابطة

C. Juan and H. S. Gutowsky, *J. Chem. Phys.*, 37, 2198 (1962); N. Muller and D. E. Pritchard, *J. Chem. Phys.*, 31, 768, 1471 (1959).

D. M. Grant and W. M. Litchman, *J. Am. Chem. Soc.*, 87, 3994 (1965); J. E. Huheey, *J. Chem. Phys.*, 45, 405 (1966).

S. O. Grim, R. L. Keiter, and W. McFarlane, *Inorg. Chem.*, 6, 1133 (1967). (١٠٥)
انظر أيضا: A. Pidcock, R. W. Richards, and L. M. Venanzi, *Proc. Chem. Soc.*, 184 (1962).

S. O. Grim and D. A. Wheatland, *Inorg. Chem.*, 8, 1716 (1969). (١٠٦)

S. O. Grim and R. A. Ference, *Inorg. Nucl. Chem. Letters*, 2, 205 (1966). (١٠٧)

L. M. Venanzi, *Chem. Brit.*, 162 (1968). (١٠٨)

(١٠٩) لاحظ انه لا يمكن أن تكون رابطة باي مسؤولة مباشرة عن الازدواج حيث أن لها عقده عند النواة. ومع ذلك فان تأثير رابطة باي التعاوني قد يقوي رابطة سيجما.

π ضعيفه وأقل عندما يكون مضادا لرابط π متوسط كالفوسفور، والأقل عندما يكون الفوسفور مضادا لمجموعة الكربونيل.

الجدول (٩ - ٢٤): رابطة π وثوابت الازدواج المغناطيسي (nmr) (Hz) (P)

الفلز	الفوسفين	$R_3P - M - Cl$	$R_3P - M - PR_3$	$R_3P - M - CO$
تنجستن	ثلاثي بيوتيل فوسفين		265	225
بلاتين	ثلاثي ايثيل فوسفين	3520	2400	
روديوم	ثلاثي بيوتيل فوسفين	114	84	

(أ) لمزيد من البيانات عن مركبات من هذا النوع انظر الحواشي ١٠٥ - ١٠٧.

وقد برز مؤخرا تشكك متزايد في الصورة البسيطة لرابطة π وتأثيراتها، سواء على شكل جدال يحبذ تأثيرات σ و π ، أو انكار كامل لأهمية رابطة π في التأثير على الخواص المدروسة. فمثلا بين انجليسي (Angelici)^(١١٠) أن ترددات الأشعة تحت الحمراء التي بحثت أعلاه قد تعزى الى قاعديه (ومن هنا القدرة على انشاء رابطة) المتصلة. فالأمينات مثلا قواعد أقوى من الفوسفينات، وهذا يماثله تزايد في تردد الامتطاط للكربونيل الذي يفترض أنه ناتج عن اضعاف رابطة سيجما بين الفلز ومجموعة الكربونيل وبالتالي تقوية رابطة الكربونيل الثلاثية. واذا رسمت قاعدية المتصلات مقابل تردد الامتطاط، فسنجد علاقة خطية. وقد فسر انجليسي هذا كدلالة على أن تأثيرات سيجما مهمة، وأن تأثيرات باي غير مهمة. كما جادل مؤلفون آخرون بأنه على أساس التحليل النظري لترددات الأشعة تحت الحمراء^(١١١) وثوابت القوة المحسوبة من ترددات الأشعة تحت الحمراء بتغيير الكثافة الالكترونية على الفلز^(١١٢) يجب أن يؤخذ في الاعتبار كل من تأثيرات سيجما وباي وأن هنالك تأكيدا مبالغا فيه على نظام باي.

ولا يتوافر في الوقت الحاضر تفسير صحيح تام للوضوح، فمن المؤكد تقريبا أن نموذج رابطة π قد وسع الى أبعد من حدود فائدته. فمثلا، اقترح أن البيريدين والحقلات غير المتجانسة المشابهة تستطيع أن تتصرف كمستقبلات π ، باستعمال أفلاك

R. J. Angelici, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 28, 2627 (1966); R. J. Angelici and M. D. Malone, *Inorg. Chem.*, 6, 1731 (1967); R. J. Angelici and C. M. Ingemanson, *Inorg. Chem.*, 8, 83 (1969).

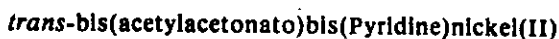
T. L. Brown and D. J. Darensbourg, *Inorg. Chem.*, 7, 959 (1968). (١١١)

R. E. Dessy and L. Wiczorek, *J. Am. Chem. Soc.*, 91, 4963 (1969). (١١٢)

* π الاربطة في النظام الاروماتي (aromatic). وكمثال على التأثيرات الممكنة لمثل رابطة π هذه تأمل معقدات مضاد - ثنائي (اسيتيل اسيتون) ثنائي (بيريدين) $trans-bis(acetyl\ acetanato)\ bis(Pyridine)$ المبنية في الشكل (٩ - ٥٦). فقد تكون حلقات البيريدين منكسفة (eclipsed) (أي تقع في نفس السطح) أو متبادلة (staggared) (أي تقع في سطوح متعامدة). ففي الحالة الأولى يجب أن تتنافس على استخدام نفس فلك d الفلزّي (الفلك المتعامد مع السطح الحاوي لحلقات البيريدين). أما في الحالة الثانية فتستطيع كل حلقة بيريدين أن تتصل برابطة π مع فلك d خاص بها. وعندما عرف أن الترتيب في مضاد - ثنائي (اسيتيل اسيتوناتو) ثنائي (بيريدين) كوباتل الثنائي: -



هو الترتيب المتبادل، اعتبر هذا دلالة على تأثيرات رابطة π في تثبيت هذا الترتيب للجزيء^(١١٣). ومع ذلك، سرعان ما عرف أن مضاد - ثنائي (اسيتيل - اسيتوناتو) ثنائي (بيريدين) النيكل الثنائي.



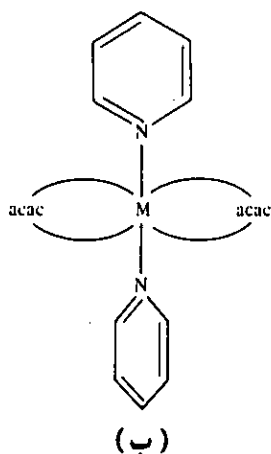
له ترتيب مُنكسف^(١١٤). ولذلك استنتج ان الثبات الناتج عن رابطة π ، أن وجد، غير مهم، وأن تأثيرات الرص (Packing) في البلورة هي المسؤولة عن تفضيل الترتيب المنكسف على المتبادل.

وفي هذا المجدل حول ربط π استمدت الأدلة الأكثر اقناعاً، مؤيدة أو معارضة من تحديد أطوال الروابط في البلورات. فارتباط π قوي يجب أن يؤدي الى تقصير مسافة الرابطة بين N-C وإطالة مسافة الرابطة بين C-O (ارجع الى المعادلة ٩ - ٤٤).

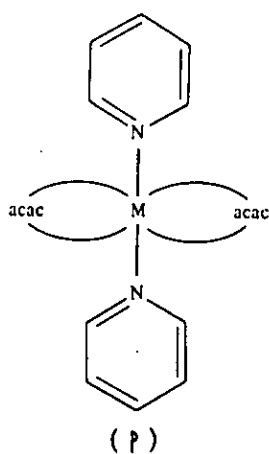
وتكتنف التفسير المباشر لأطوال رابطة الكربونيل مشكلتان، الاولى أن طول الرابطة في أول أكسيد الكربون غير حساس نسبياً لرتبة الربط. فالاختلاف في الطول بين رابطة ثلاثية (١١٣ بيكمترا، ١,١٣ انجستروم) ورابطة مزدوجة (١٢٠ بيكمترا، ١,٢٠ انجستروم) صغير. ولذلك فإن من الصعب أن نبرهن على أن الاختلافات الملاحظة في أطوال الروابط ذات معنى حيث أن القيمة في معظم الكربونيلات الفلزية هي ١١٤-١١٥ بيكمترا (١,١٤-١,١٥ Å). وما لم تكن الدقة عالية جداً، لا يكون فرق ١ - ٢

(١١٣) R. C. Elder, *Inorg. Chem.*, 7, 1117 (1968).

(١١٤) R. C. Elder, *Inorg. Chem.*, 7, 2316 (1968).



(ب) الترتيب المتبادل
الذي يسمح بالربط
الارجاعي باستعمال فلكين
من أفلاك d للفلز بدل فلك
 d واحد كما في الترتيب
المنكسف.



الشكل (٩ - ٥٦):
الترتيبات الممكنة في
[$M(acac)_2(Py)_2$]
حلقات استينيل استينواتو
(acac) مبسطة للتوضيح.
(أ) الترتيب المنكسف غير
المواتي لربط π .

بيكمترا منها من ناحية إحصائية. أما بالنسبة للاختلافات في أطوال الروابط بين الفلز - والكربون فهي أكبر، ولكن يصعب تعيين نصف قطر التكافؤ التساهمي المناسب للفلز في الرابطة في غياب ربط π ^(١١٥).

ومع ذلك، فقد فسر كوتون ووينغ (Cotton and Wing) ^(١١٦) معظم العصبوبات المتأصلة في هذا النوع من الحسابات، وبيننا أن من المعقول أن ننسب أطوال الروابط في مركبات الكربونيل الى ربط π .

ويأتي أفضل دليل على ربط π والتنافس المضاد على أفلاك d الفلزية من تحديد أطوال الروابط في معقدات الفوسفين والفوسفات (Phosphine and phosphite) للكروم ^(١١٧) (الشكل ٩-٥٧). وقد أدرجت في الجدول (٩-٢٥) أطوال الروابط في

^(١١٥) لاحظ انه لا توجد مركبات بسيطة بروابط M-M منفردة (راجع الفصل السادس) وأن انصاف الأقطار الفلزية تمثل الفلز في بيئة مختلفة كليا.

^(١١٦) F. A. Cotton and R. M. Wing, *Inorg. Chem.*, 4, 314 (1965).

^(١١٧) H. J. Plastas, J. M. Stewart, and S. O. Grim, *J. Am. Chem. Soc.*, 91, 4324 (1969). H. S. Preston *et al.*, *Inorg. Chem.*, 11, 161 (1972).

خاسي الكربونيل ثلاثي فينيل فوسفين الكروم.

Pontacarbonyl triphenylphosphinechromium

وخاسي الكربونيل ثلاثي فينيل فوسفات الكروم.

Pontacarbonyl triphenylphosphitechromium

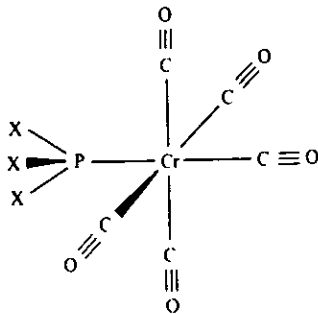
و ض - رباعي الكربونيل ثلاثي فينيل فوسفات الكروم

pentacarbonyl triphenylphosphitechromium

و ض - رباعي الكربونيل ثنائي (ثلاثي فينيل فوسفات) لكروم

trans - tetracarbonyl bis triphenylphosphitechromium

وعلى أساس الاشعة تحت الحمراء وأدلة أخرى، يتوقع ان يكون ثلاثي فينيل الفوسفات مستقبل π أفضل من ثلاثي فينيل الفوسفين: وتدعم جميع أطوال الروابط في الجدول (٩-٢٥) هذا الرأي. فرابطة Cr-P في معقد الفوسفات أقصر كما هو متوقع، اذا كان الفوسفات أقدر على منافسة مجموعة الكربونيل على الكثافة الالكترونية في رابطة π كما أن رابطة Cr-C المضادة (P ل) أطول ورابطة C-O المضادة أقصر في الفوسفات مما يدعم ثانية الفرضية بأن الفوسفات أقدر على منافسة مجموعة الكربونيل. كما أن مقارنة أطوال الروابط في مجموعات الكربونيل المضادة لبعضها بعضاً (وبالتالي المجاورة لمتصلة الفسفور)، مقابل مجموعات الكربونيل المضادة لمتصلة الفسفور، تؤكد الصورة المبنية على ربط π . فمجموعات أول أكسيد الكربون، التي تنافس بعضها بعضاً، تكون قادرة على أن تتصل برابطة π ، بصورة أقل كفاءة، مما لو تنافست مع متصلة فوسفور، أقل منها مقدرة على تكوين رابطة π . ولذا فليس من المستغرب، أن نرى أن روابط C-O أطول وروابط Cr-C أقصر في مجموعات الكربونيل المضادة للفسفور منها عندما تكون مضادة لجزيء أول أكسيد كربون آخر.



الشكل (٩-٥٧): بناء معقدات الفوسفين
(X = فينيل) والفوسفات (X = فينوكسي)
للكروم.

الجدول (٢٥-٩) أطوال الروابط (بيكومتر) في معقدات كربونيل الكروم مع متصلات فوسفور.

Bond	$[\text{Cr}(\text{P}(\phi)_3)(\text{CO})_5]$	$[\text{Cr}(\text{P}(\text{O}\phi)_3)(\text{CO})_5]$	$\text{trans-}[\text{Cr}(\text{P}(\text{O}\phi)_3)_2(\text{CO})_4]$
Cr-P	242.2	230.9	225.2
Cr-C (<i>trans</i> to P)	184.4	186.1	—
Cr-C (<i>trans</i> to CO)	188.0	189.6	187.8
C-O (<i>trans</i> to P)	115.4	113.6	—
C-O (<i>trans</i> to CO)	114.7	113.1	114.0

وتوضح أطوال الروابط في معقد ض - ثنائي (ثلاثي فينيل فوسفات)
trans-bis (triphenylphosphite)

الاتجاه المتوقع أيضاً. وهنا نتجج متصلنا الفوسفات في أن تنافس احداها الاخرى على رابطة π اكثر مما تنجح في المنافسة مع مجموعة كربونيل في معقد احادي الفوسفات، ونتيجة لذلك تقصر روابط Cr-P.

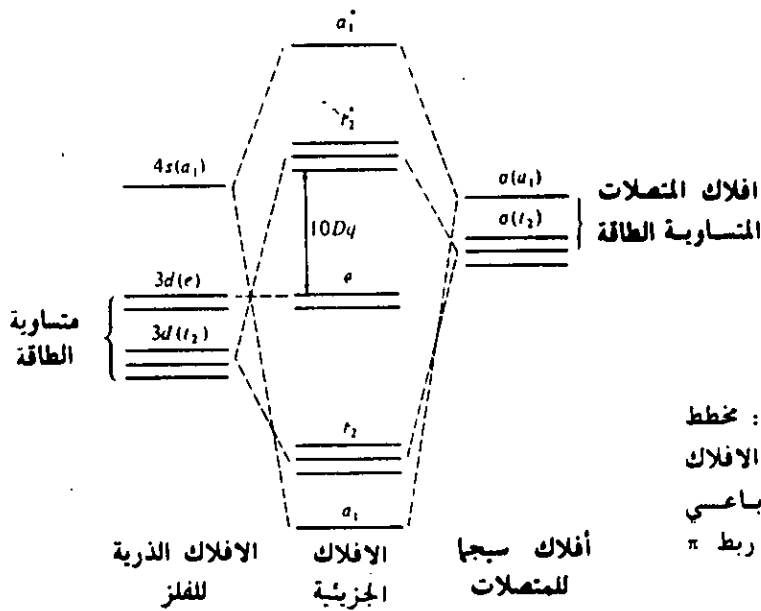
وفي ضوء تناقض الأدلة والآراء المتعارضة، ما هو الاستنتاج الذي نستطيع أن نصل اليه حول أهمية ربط π في المعقدات الفلزية؟ وشأننا في ذلك شأننا حبال أي موضوع تراكم فيه المعلومات بسرعة لا نستطيع أن نصل الى استنتاج محدد. غير أن بالامكان الآن، حسب رأي المؤلف، رفض وجهة النظر التي تقصر الأمر على وجود رابطة سيجما فقط، فهي لا تنسجم مع الأدلة المتوافرة حالياً. الا أن مدى ربط π لا يزال يشكل سؤالاً مفتوحاً. فعندما نبالغ في تقدير ربط π ، فإن النموذج الناتج يكون مشوهاً، كما هي الحال عند أي وصف للجزيئات باعتبار متغير واحد فقط. وربما نرى في المستقبل نظرية معدلة تتوازن فيها تأثيرات سيجما وباي في معقدات من هذا النوع.

المعقدات غير ثمانية السطوح

قد يستخدم أسلوب أفلاك مجموعة المتصلات للحصول على مخططات لمستويات الطاقة المناسبة لمعقدات لها تماثلات غير التماثل ثنائي السطوح^(١١٨). وعليه يمكن الحصول على مخططات لمستويات الطاقة لمعقدات رباعية السطوح (الشكل ٩-٥٨)، ومسطحة مربعة (الشكل ٩-٥٩). وسوف لا يناقش هذا الموضوع هنا أكثر من الإشارة الى أن

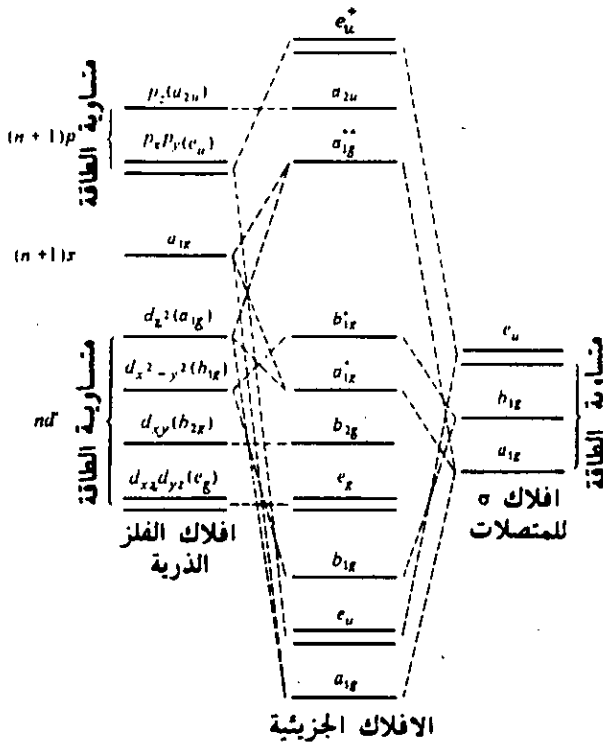
(١١٨) انظر: H. B. Gray, *J. Chem. Educ.*, 41, 2 (1964); B. N. Figgis, "Introduction to Ligand Fields," Wiley (Interscience), New York, 1966, Chaps. 8, 12.

الترتيب الوصفي للافلاك الجزيئية التي تناظر أفلاك d على الفلز مشابه لما تم الحصول عليه سابقا من نظرية المجال البلوري. وقد يكون ربط π مهماً جداً في الترتيب المسطح المربع خاصة المعقدات المنخفضة الغزل مثل $[Ni(CN)_4]^{2-}$



خلاصة نظرية الافلاك الجزيئية

نعرض لنا نظرية الافلاك الجزيئية، بدون شك، أفضل تفسير حديث لخواص المركبات التناسقية. فكما رأينا، فان نظرية رابطة التكافؤ في شكلها العادي ونظرية المجال البلوري ليستا اكثر من صيغ مبسطة لنظرية الافلاك الجزيئية، أغفلت فيها جوانب معينة بقصد التبسيط. وكثيرا ما نحتاج الى مثل هذا الحذف لكي تغدو المشكلة قابلة للتتبع. فمن الجائز استخدام نظرية رابطة التكافؤ أو نظرية المجال البلوري لتوقع الخواص الوصفية للمعقدات طالما كنا واعين للمحددات المتأصلة. لكن مع تزايد دقة الدوال الموجية والاستخدام المتزايد للحاسبات الالكترونية ذات السرعة العالية لاداء العمليات الحاسوبية المضنية، فمن المحتمل أن تنبؤاً نظرية الافلاك الجزيئية مكانا مرموقا في التفسير النظري للمعقدات الفلزية.



الشكل (٩-٥٩): مخطط
لمستويات طاقة الافلاك
الجزيئية لمعقدات مسطحة
مربعة. ربط π لم يؤخذ
في الاعتبار.

نظرة أعمق الى الاطياف

مع أنه أشير سابقا الى أنه يجب أخذ تفاعلات الالكترون - الالكترون بعين الاعتبار اذا كنا نريد الحصول على طاقات دقيقة لانفصالات المجال البلوري، إلا أن جميع مخططات الطاقة التي استخدمت حتى الآن هي ما يدعى وحالة الالكترون الواحد، حتى ولو كان الامر يشمل عدة الاكترونات d . ولا يسبب هذا الاغفال لتفاعل الالكترون - الالكترون مشاكل صعبة ما دامت المناقشة وصفية، ولكن التفسير الكمي للاطياف يتطلب أسلوبا أكثر دقة.

دعنا أولا نعود الى حالة d^1 التي سبقت مناقشتها. فكما رأينا في الفصل الثاني وفي حالة غياب قوى خارجية تكون مجموعة أفلاك d الخمسة متساوية الطاقة، والحالة الارضية لفصيلة d^1 هي ${}^2D$. وللالكترون احتمال متساو في أن يكون في أي من أفلاك d الخمسة^(١١٩). وتحت تأثير مجال ثنائي السطوح، اما المجال الالكتروستاتيكي

(١١٩) في الحقيقة انه في حالة عدم وجود مرجع خارجي تبقى أفلاك d الخمسة غير معروفة.

لنظرية المجال البلوري صرفه أو التفاعل الأكثر تعقيدا مع أفلاك مجموعة المتصلات ثمانية السطوح، فان الافلاك متساوية الطاقة تنفصل الى أفلاك t_{2g} و e_g (أو e_g^*). وكذلك تنفصل حالة ^3D الى حالة $^2T_{2g}$ (ممثلة توزيع $t_{2g}^1 e_g^0$) وحالة ^2E_g (ممثلة توزيع $t_{2g}^0 e_g^1$) ذات الطاقة الاعلى. وقبل أن نستمر في دراسة حالات d^n دعونا أولا ننظر الى تفاعل المجال ثماني السطوح مع الترتيبات d^1, d^2, d^3 .

ان فلك s متماثل تماما وكذلك غير قابل للانفصال في الطاقة، ولذا فانه لا يتأثر من قبل أي مجال بما في ذلك المجال ثماني السطوح. ولا تنفصل أفلاك d في المجال ثماني السطوح حيث أنها تتفاعل معه بالتساوي. ولكن المجالات الاقل تماثلا من ثماني السطوح^(١٢٠) قد تسبب انفصالا في أفلاك d . ومن جهة أخرى تنفصل مجموعة أفلاك f ^(١٢١) في المجال ثماني السطوح الى ثلاثة مستويات : ثلاثي متساوي الطاقة ، طاقته $6D_q$ تحت مركز الطاقة (t_1) ، ثلاثي متساوي الطاقة طاقته $2D_q$ أعلى من مركز الطاقة (t_2) ومستوى منفرد أعلى من مركز الطاقة بمقدار $12D_q$ (a_2).

ولذا نستطيع القول ان هذه الافلاك وحالاتها تتحول في المجال ثماني السطوح على النحو التالي : -

حالات	تتحول في المجال ثماني السطوح الى	الحالة
$^2S(A_{1g})$	→	^2S
$^2P(^2T_{1g})$	→	^2P
$^2T_{2g}, ^2E_g$	→	^2D
$^2T_{1g}, ^2T_{2g}, ^2A_{2g}$	→	^2F

وقد ورد في الجدول (٩-٢٦) بيان لمجموعة كاملة من تحولات حالات P, S, D .
 J, H, G, F, D

(١٢٠) مثلا، تأمل تأثير مجال رباعي الأضلاع (أما z الى الداخل أو z الى الخارج) على تساوي الطاقة في أفلاك d .

(١٢١) نعد نمثلا لأفلاك f في الفصل السادس عشر

الجدول (٢٦٩) انفصال حالات m في مجال ثنائي السطوح.

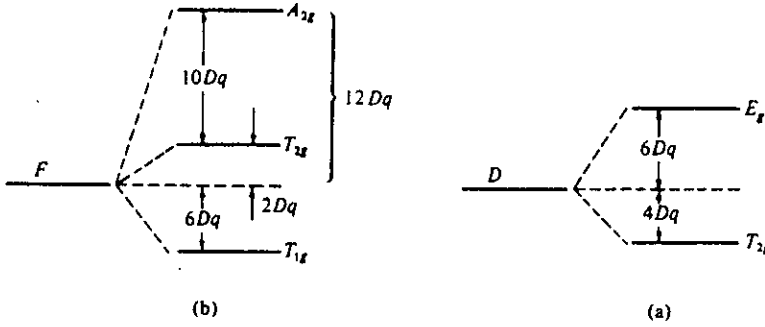
الحالة	(المكونات في مجال ثنائي السطوح)
$S \longrightarrow$	A_{1g}
$P \longrightarrow$	T_{1g}
$D \longrightarrow$	$E_g + T_{2g}$
$F \longrightarrow$	$A_{2g} + T_{1g} + T_{2g}$
$G \longrightarrow$	$A_{1g} + E_g + T_{1g} + T_{2g}$
$H \longrightarrow$	$E_g + T_{1g} + T_{1g} + T_{2g}$
$I \longrightarrow$	$A_{1g} + A_{2g} + E_g + T_{1g} + T_{2g} + T_{2g}$

ونعود الان الى مشكلة توزيعات m وبصورة خاصة d^2 . ففي حالة عدم وجود مجال خارجي ينتج هذا حالتين: F^2 ذات الطاقة الادنى، و P^3 ذات الطاقة الاعلى^(١٢٢). وقد رأينا أن الحالة الارضية تتكون من الكترونين في أفلاك مختلفة. وفي المجال ثنائي السطوح يجب أن يكون الفلكان من أفلاك t_{2g} . والآن اذا أثرنا أحد هذين الالكترونين الى أفلاك الطاقة الأعلى e_g نجد أن هناك امكائيتين. فاذا كان الالكترون المثار قادما من أفلاك xy أو yz فانه يلزم مقدار من الطاقة ليرتفع الى فلك d_{xy} أقل مما يلزم ليرتفع الى فلك $d_{xz} - yz$ ، والسبب في ذلك هو أن تنافر الالكترون - الكترون يؤدي الى أن تصبح التوزيعات الناتجة $(xy)^1(x^2 - y^2)^1$ و $(xy)^1(z^2)^1$ بطاقات مختلفة. ومصدر هذا الاختلاف في الطاقة هو ببساطة ان توزيع $(xy)^1(x^2 - y^2)^1$ قد حصر كلا الالكترونين قرب السطح xy ، وهذا يعني أنه لا يوجد في أي من الفلكين مكون z . أما التوزيع البديل فيسمح للالكترونين أن ينفصلا بعض الشيء، وأن ينتشرا على طول المحاور التناسقية الثلاثة. وأخيرا، اذا أثر الكترونان (التوزيع e_g^2) نحصل على حالة رابعة عالية الطاقة.

وبالعودة الى موضوع تحول الافلاك في مجال ثنائي السطوح، نذكر أن أفلاك p تبقى غير متغيرة، ولكن أفلاك f منفصلة الى ثلاثة مستويات: T_{1g} ، T_{2g} ، A_{2g} . والآن تذكر أن حالتين ثلاثيتين تنشأ من توزيع d^2 وهما F^3 و P^3 . وتنصرف هاتان الحالتان في مجال ثنائي السطوح تماما كما تنصرف حالتا F^3 و P^3 الناشئتان من توزيعي f^3 و p^3 المبحوثين أعلاه. وهذا يعني أن حالة F^3 تنفصل الى الحالات

(١٢٢) هذا بغفل الحالات الواحدة ذات الطاقة الأعلى التي لا تخضع لقواعد هوند: S^1 و D^1 و F^1 .

${}^3T_{1g}(F)$, ${}^3T_{2g}$, ${}^3A_{2g}$ وأن ${}^3P$ غير منفصلة، وتصبح حالة ${}^3T_{1g}(P)$ (١٢٢).
ويبين الشكل (٩-٦٠) انفصال التوزيعات $d^1({}^2D)$, $d^2({}^3F, {}^3P)$. لاحظ من
جدول B.1، ملحق ب أن حالات الطاقة المنخفضة لجميع توزيعات d^n هي
حالات S أو P أو D أو F أو d^1 و d^2 : ${}^3D$, ${}^3F$ و ${}^3P$, d^3 و d^4 : ${}^3F$ و
 ${}^3P$, d^4 و d^6 : ${}^3D$, ${}^3S$: d^5 . كما أن حالات S و P غير منفصلة في المجال ثنائي
السطوح بينما تنفصل حالات D و F كما هو مبين في الشكل (٩ - ٦٠).



الشكل (٩-٦٠): انفصال الحالات الناشئة من (أ) التوزيع
الالكتروني d^1 (ب) التوزيع الالكتروني d^2 .

ويمكن تفسير جميع الانفصالات حسب ما جاء في الشكل (٩-٦٠) بواسطة
اصطلاح الفجوة (hole formalism). فقد ذكر سابقاً أنه يمكن معالجة
توزيع d^9 لـ Cu^{2+} كتوزيع d^1 معكوس، أي أن الفجوة المفردة التي تميل الى أن
تطفو الى أعلى في توزيع ${}^3e_g^6 t_{2g}^3$ معادلة لالكترون في التوزيع المعكوس
 ${}^3e_g^1 t_{2g}^6$. وهكذا يمكن معالجة الحالة d^2 لـ Cu^{2+} بواسطة الشكل (٩-٦٠ أ)
معكوساً، أي أن الحالة الارضية في مجال ثنائي السطوح هي ${}^2E_g$ وطاقتها تقل بمقدار
 $10Dq$ عن طاقة الحالة المشارة الاولى ${}^2T_{2g}$. كما يمكن معالجة توزيع d^8 لـ
 ${}^3F$ Ni^{2+} بنفس الاسلوب على اساس d^2 المعكوس. أما اعتبار انفصال حالات F
و P في الشكل (٩-٦٠) فيظهر لنا ${}^3F$ منفصلة الى ${}^3A_{2g}$ التي تقع أسفل ${}^3T_{2g}$
بمقدار $10Dq$ والتي تقع بدورها أسفل ${}^3T_{1g}$ بمقدار $8Dq$. لاحظ أن الانعكاس ينطبق
على حالات F فقط وأن حالة F دائماً (سواء من d^8 أو d^9) أقل طاقة من حالة
 ${}^3P$

(١٢٣) F و P بين أقواس تشير الى حالات ${}^3F$ و ${}^3P$ الأصليه وفيها عدا ذلك فان الحالات هي نفسها أي أن لما
نفس التنازل.

وبنفس الاسلوب يمكن ايجاد توزيعات d^3 باعتباره نظام d^4 متنازلاً كروياً مع فجوتين و d^4 باعتباره d^3 بفجوة واحدة. وكذلك يمكن ايجاد علاقة بين توزيعات d^6 و d^7 وتوزيع d^8 . وسوف لا تناقش هذه هنا، اذ أن بإمكان القاري، أن يتوصل إليها بنفسه. وقد ظهرت النتائج في الجدول (٩-٢٧).

ويمكن تطبيق هذه الطريقة على أطيف المعقدات المبحوثة سابقاً. فقد بحثت أطيف عدة معقدات للكروم الثلاثي، وأظهر كل طيف قمتي امتصاص (على الأقل) محددي العالم في المنطقة المرئية.

وقد يكون بالإمكان تمييز قمة امتصاص ثالثة ذات طاقة أعلى مع أنها كثيراً ما تكون مخفية في «قمة امتصاص انتقال الشحنة» (charge transfer band). وهذه الأخيرة تقابل انتقال الكترون من فلك جزيئي صفته الغالبة صفة المتصلة (فلك متصلة في تقريبات المجال البلوري) الى فلك تغلب فيه صفة الفلز (فلك فلزي حسب تقريبات المجال البلوري). ولذا فإن هذا الانتقال يقابل بصورة أساسية تأين المتصلة وذلك باستعمال طاقة كبيرة لاجبار الالكترون على الانتقال من فلك متصلة مستقر، الى فلك فلزي «لا رابط»، ذي طاقة أعلى. وعليه فهذه عبارة عن عملية اختزال وتأكد تحدث بسهولة كبيرة (أي بترددات دنيا) عندما يكون الفلز في حالة تأكسد عالية والمتصلة سهلة التأكد نسبياً^(١٢٤).

أما قماتا الامتصاص الأخران فيمكن تحديدها على أساس الجدول (٩-٢٧). فنلاحظ أن Cr^{3+} هو أيون d^3 له الحالة الأرضية ^4F . وبتأثير من مجال ثنائي السطوح تنفصل الأخيرة الى الحالة الأرضية $^4A_{2g}$ وحالي الاثارة $^4T_{2g}$ و $^4T_{1g}$. وبذلك يكون الانتقال هكذا: $^4A_{2g} \rightarrow ^4T_{2g} (\nu_1)$ و $^4A_{2g} \rightarrow ^4T_{1g} (\nu_2)$

وحسب الشكل (٩-٦٠) فالانتقال الاول له مقدار $10D_q$ بينما كان يمكن للانتقال الثاني أن يكون بمقدار $18D_q$ لولا تفاعل حالي $^4T_{1g}(F)$ و $^4T_{1g}(P)$. وحيث أن للدالتين الموجبتين لاهتين الحالتين تماثلاً متشابهاً ولذا فهما تمتازان، مع تناسب حجم الامتزاج عكسياً مع الفرق في الطاقة بين مستويي ^4F و ^4P . ويشبه هذا التمازج تكون الفلك الجزيئي الذي يمتزج فيه فلكان متقاربا التماثل (يكونان تجمعا خطياً) لينتجا

(١٢٤) انظر: C. K. Jorgensen, *Progr. Inorg. Chem.*, 12, 101 (1970), S. J. Lippard, Ed., Wiley (Interscience), New York.

فلكين جديدين أحدهما له طاقة أعلى والاخر له طاقة أدنى من الفلكين المساهمين. ونتيجة للمزج تكون ${}^4T_{1g}(F)$ أدنى طاقة نوعا ما و ${}^4T_{1g}(P)$ أعلى طاقة نوعا ما مما ستكون لو لم يحدث المزج (الشكل ٩-٦١).

الجدول (٩-٢٧) انفصال الحالات لتوزيعات d^n في مجالات ضعيفة.

مخطط مستويات الطاقة (الشكل ٩-٦٠)	التوزيع لايون معقد	الحالة الارضية للايون الحر	توزيع الايون الحر
A	t_{2g}	${}^2D$	d^1
B	t_{2g}^2	${}^3F$	d^2
B معكوس	t_{2g}^3	${}^4F$	d^3
A معكوس	$t_{2g}^3e_g$	${}^5D$	d^4
لا انفصال	$t_{2g}^3e_g^2$	${}^6S$	d^5
A	$t_{2g}^4e_g^2$	${}^5D$	d^6
B	$t_{2g}^5e_g^2$	${}^4F$	d^7
B معكوس	$t_{2g}^6e_g^2$	${}^3F$	d^8
A معكوس	$t_{2g}^6e_g^3$	${}^2D$	d^9
γ انفصال	$t_{2g}^6e_g^4$	${}^1S$	d^{10}

ويعبر عن التنافر الالكتروني المسؤول عن الاختلافات في الطاقة بين ${}^4F$ و ${}^4P$ ، وحالات أخرى بواسطة عوامل رাকা (Racah) B و C (١٢٥). وهذه تجمعات خطية لتكاملات كولوم، وتكاملات تبادل معنية. ومع انه يمكن الحصول عليها بالتعيين الدقيق لقيم هذه التكاملات، الا أن هذا ليس ممكنا بصورة عامة، ولذلك تعامل بدلا من ذلك كمعامل تجريبية يتم الحصول عليها من أطيف الايونات الحرة. ويكون العامل B عادة كافيا لتعيين الاختلاف في الطاقة بين حالات لها نفس تعدد الغزل (مثلا الفرق بين حالات ${}^4F$ و ${}^4P$ في الايون الحر هو $15B$ بينما يكون كلا العاملين ضروريين لحالات بتعدد غزل مختلف (الفرق بين الحالة الارضية ${}^4F$ والثاني السفلي ${}^2G$ هو $3C + 4B$). وسوف لا نعرض هنا اشتقاق الاختلافات بين الحالات المختلفة كدالات لعوامل رাকা (١٢٦) بل سنعرض ببساطة النتائج للكروم الثلاثي. فيقدر B لمعظم أيونات

(١٢٥) تستخدم معاملات سليتر - كوندون - شورتل (Slater-Condon-Shortley)

F_2 و F_4 بدلا منها. وعلاقتها مع معاملات رাকা هي $B = F_2 - 5F_4$ و $C = F_4$.

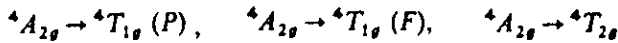
(١٢٦) يمكن الرجوع اليها في: -

C. J. Ballhausen, "Introduction to Ligand Field Theory," McGraw- Hill, New York, 1962,

حسب معاملات سليتر - كوندون - شورتل.

الفلزات الانتقالية بجوالي 1000 cm^{-1} ، كما أن $C \sim 4B$ للأيون الحر (القيم الصحيحة بالنسبة لـ Cr^{3+} هي ٩١٨، ١٣٣، cm^{-1} على التوالي).

ونستطيع مقارنة النتائج التجريبية من الأطياف (مثل الشكل ٩-١٧) مع تلك المتوقعة من النظرية. وعلى وجه العموم تكون الانتقالات الملاحظة هي:



أما الانتقالات الناشئة عن حالة ${}^2G$ فهي إما غير ملاحظة أو ضعيفة جدا حيث أنها ممنوعة غزليا^(١٧). وعندما نقارن النتائج التجريبية لـ $[\text{CrF}_6]^{-3}$ و $[\text{Cr(en)}_3]^{+3}$ مع التوقعات النظرية نحصل على بعض

النتائج الملفتة للانتباه. فالانتقال ${}^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{2g}$ (القيمة الأولى، الذي يساوي $10D_q$) يزداد بالاتجاه من $L=F^-$ الى $L=en$ كما هو متوقع على أساس السلسلة الكيميائية المطيافية. ويتوقع من الشكل (٩-٦٠) أن يكون الانتقال ${}^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{1g}(F)$ مساويا لـ $18D_q$ أي أكبر بمقدار 80% من الانتقال ${}^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{2g}$. أما الانتقال ${}^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{1g}(P)$ بأعتبار الأيون الحر، فيتوقع أن يساوي $15B$ أو $15 \times 918 \text{ cm}^{-1}$

$13,770 \text{ cm}^{-1}$. ويمكن أن نرى أن هذه التوقعات (التقريب I في الجدول ٩-٢٨) لا تتفق تماما مع النتائج التجريبية. ولذا لابد من اجراء تصحيحين يحسنان التفسير

والعلاقات مع الاطياف: الاول، إن مدى امتزاج حالي F و P (T_{1g} في الشكل ٩-٦١) لم يؤخذ في الاعتبار في التقريب I. وسيبحث هذا الان، ولكن لابد ان نتذكر

أولا أنه حتى لو كان هذا معروفا بدقة، الا أنه لا نتوصل الى قيم النتائج التجريبية باستخدام قيمة B للأيون الحر، حتى ولو كانت هذه أيضا معروفة بدقة. فقيمة B

الظاهرة في المعقدات تكون دائما أصغر منها في الأيون الحر. وتعرف هذه الظاهرة بالتأثير النفلوكسيتي (ص ٥٩٠)، وتنسب الى ازاحة الكترونات الفلز

عن مواضعها الى الافلاك الجزيئية التي لا تحيط بالفلز فحسب، بل بالمتصلات أيضا. ونتيجة لهذه الازاحة أو انتشار السحابة، ينقص معدل التناثر بين الالكترونات

ويكون B (الذي يمثل B في المعقد) أصغر. وتبين النسبة النفلوكسيتية B على النحو التالي:

$$\beta = \frac{B'}{B} \quad (٩-٤٦)$$

(١٢٧) إحدى قواعد الاختيار للانتقالات المسموح بها هي $\Delta s = 0$ أي أن نعدد الغزل لا يجوز أن يتغير اذا كان الانتقال مسموحا به.

وتكون هذه النسبة دائماً أقل من واحد، وتتناقص مع تزايد الازاحة. ويمكن الحصول على تقديرات^(١٢٨) لـ β من العوامل النفلوكسينية h_x للمتصلة و k_M للفلز:

$$(1 - \beta) = h_x \cdot k_M \quad (٤٧-٩)$$

وإذا كانت جميع الانتقالات الثلاثة ملاحظة يسهل تحديد قيمة b حيث تصبح المعادلة التالية

$$15B' = \nu_3 + \nu_2 - 3\nu_1 \quad (٤٨-٩)$$

حيث ν_1 الامتصاص الحاصل عند أدنى تردد. فمثلاً تكون قيمة B' في معقد الفلوريد:

$$B' = \frac{34,400 + 22,700 - 3(14,900)}{15} = 827 \text{ cm}^{-1} \quad (٤٩-٩)$$

الجدول (٢٨-٩) العلاقات المطيافية لمعقدات الكروم الثلاثي ثمانية السطوح (٢)

مخطط مستوى الطاقة	متوقع (الشكل ٦١-٩)	[CrF ₆] ⁻³			[Cr(ox) ₃] ⁻³			[Cr(en) ₃] ⁺³		
		I	II	تجريبي	I	II	تجريبي	I	II	Exp.
	$12Dq + 15B + x$	$30.7 + x$	34.8	34.4	$34.8 + x$	38.1	ب	$40.0 + x$	46.5	ب
	$18Dq - x$	$26.8 - x$	22.4	22.7	$31.5 - x$	24.0	23.9	$39.3 - x$	28.7	28.5
	$10Dq$	14.9	14.9	14.9	17.5	17.5	17.5	21.85	21.85	21.85
	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
		$Dq = 1.49$			$Dq = 1.75$			$Dq = 2.185$		
		$B' = 0.827^c$			$B' = 0.64^d$			$B' = 0.64^d$		

(٢) جميع الطاقات معطاه ب kK (= 1000 cm^{-1}).

(ب) هذا الانتقال غير ملاحظ تجريبياً لأنه محجوب بطيف انتقال الشحنة.

(ج) تم الحصول عليها من الانتقالات الثلاثة الملاحظة والمعادلة (٩ - ٤٨).

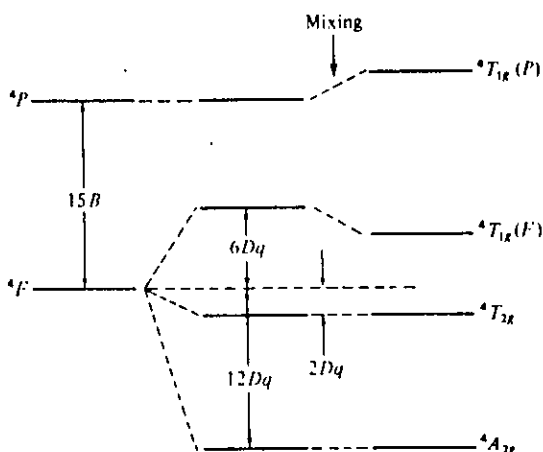
(د) تم الحصول عليها من القيمة الخاصة بالايون الحر، وقيم h و k من الجدول (٩-٢١) والمعادلتين (٩-٤٦) و (٩-٤٧).

وإذا لوحظ انتقالان فقط (مثلاً، قد تختفي ν_3 تحت قمة امتصاص انتقال الشحنة،

ص ٦٢٦) يظل من الممكن أيضاً حساب B' ، ولكن الطريقة خارج نطاق هذا الكتاب^(١٢٩)، إلا أن تحليل عدد كاف من الاطياف الخاصة بالمتصلات،

^(١٢٨) قيم h_x و k_M من بورغنسن المذكورة في الجدول (٩ - ٢١). ونفشل المعادلة (٩ - ٤٧) لقيم $h_x \cdot k_M$ الكبيرة، لأن انتشار الالكترونات يصبح كبيراً الى درجة ان ينصف الربط بنواص فلزية نوعاً ما.

^(١٢٩) A. B. P. Lever, J. Chem. Educ., 45, 711 (1968).



الشكل (٩ - ٦١): انفصال حالات 'P' و 'F' لايون d^3 في مجالات ثمانية السطوح ويظهر عكس الشكل (٩ - ٦٠ ب) وامتزاج حالات T_{1g} الى اليمين).

والايونات الفلزية الاكثر شيوعاً، قد يُمكن من تقدير قيمة β من المعادلة (٩-٤٧)، والجدول (٩-٢١)، والتي تستخدم بدورها لتقدير قيمة B' من قيمة B للايون الحر (الجدول ٩ - ٢٩). فاذا أمكن قياس $10Dq$ مباشرة كما في حالة أطياف الكروم الثلاثية ($v_1 = 10Dq$) وجرى تحديد قيمة B' من المعادلات (٩-٤٨) و (٩-٤٦) و (٩-٤٧) يسهل تقدير جميع الانتقالات. وتكون المعادلات المناسبة لفصائل d^8 و d^9 ثمانية السطوح عالية الغزل و d^7 و d^2 رباعية السطوح كما يلي:

$$v_1 = A_{2g} \rightarrow T_{2g} = 10Dq \quad (٩-٥٠)$$

$$v_2 = A_{2g} \rightarrow T_{1g}(F) = 7.5B' + 15Dq - \frac{1}{2}(225B'^2 + 100Dq^2 - 180B'Dq)^{1/2} \quad (٩-٥١)$$

$$v_3 = A_{2g} \rightarrow T_{1g}(P) = 7.5B' + 15Dq + \frac{1}{2}(225B'^2 + 100Dq^2 - 180B'Dq)^{1/2} \quad (٩-٥٢)$$

وباستخدام هذه المعادلات يمكن إعداد تقديرات أدق (الجدول ٩-٢٨، العمود

II) للانتقالات وتفسر الاطياف بطريقة مناسبة^(١٣٠).

ان استخدام العوامل B و C المعدلة هي أساس نظرية مجال المتصلة (Ligand field theory LFT) أو نظرية المجال البلوري المعدلة (adjusted crystal field theory ACFT) حيث تعامل B' و C' كمعامل تجريبية قابلة للتعديل تتكيف مع البيانات المطيافية التي يتم الحصول عليها تجريبياً.

(١٣٠) لمزيد من الأمثلة عن معالجة أطياف أيونات d^8 ومناقشة دقة الاساليب انظر:

E. König, *Inorg. Chem.*, **10**, 2632 (1971).

الجدول (٢٩-٩) قيم B لايونات الفلزات الانتقالية (cm^{-1})

الفلز	M^{+2}	M^{+3}
Ti	695	—
V	755	861
Cr	810	918
Mn	860	965
Fe	917	1,015
Co	971	1,065
Ni	1,030	1,115

المصدر: D. Sutton, "Electronic Spectra of Transition Metal Complexes," McGraw-Hill, New York, 1968.

والأمثلة أعلاه تعطي أمثلة على أساليب معالجة البيانات المطيافية،^(١٢١) فقد درست أطيف المركبات الفلزية الانتقالية بتوسع بواسطة هذه الأساليب، حيث تعتبر البيانات الناتجة مصدرا لما ورد سابقا من تعميمات عن قوة المجال والتأثير الفلوكسيني، الخ. ونلاحظ في حالات كثيرة تمنا امتصاص فقط ولذا يكون عدد العوامل المتغيرة (اثنان: D_q و B') كعدد القيم التجريبية التي يراد إيجاد العلاقات معها. وحيث ان بالامكان دائما التوفيق بين ملاحظات عددها n ومتغيرات عددها n فان من المهم ان نصل الى قرار حول مدى نفع هذه المحاولات^(١٢٢). ففي المثال أعلاه، كان بإمكاننا التوصل الى ثلاثة بيانات تجريبية باستخدام عاملين، وفي أطيف أكثر تعقيدا نستطيع ان نحلل عددا أكبر من ذروات الامتصاص، مما يعزز ثقتنا بأننا حقاً نوضح شيئا ولسنا نتلاعب بالأرقام فقط.

Orgel

مخططات أورغل

من الممكن استخدام الشكل (٩-٦٠) مع التجمعات المناسبة لـ B و C للحصول على قيم مثل تلك التي في الجدول (٩-٢٨)، وإذا استخدمت قيم B' و C' المعدلة تكون مخططات مستويات الطاقة الناتجة دقيقة بصورة مقبولة. غير أن تطبيق ذلك بصورة روتينية أمر صعب، لذا يتحول الكيميائي الى التمثيل التصويري لهذه المعلومات بما في ذلك تأثير قوة المجال المتغيرة. وتعرف هذه التمثيلات بمخططات أورغل^(١٢٣).

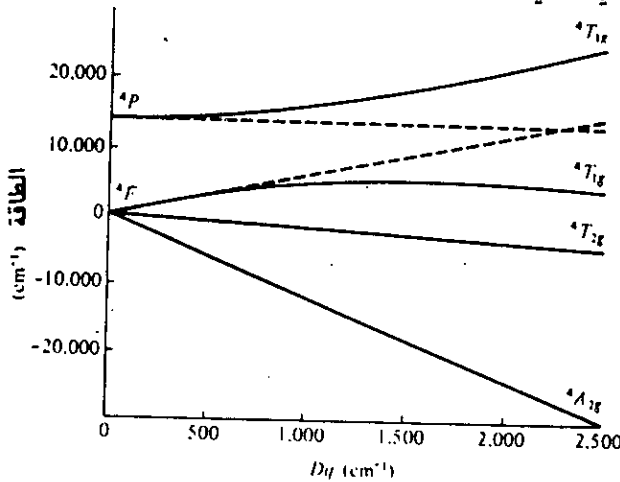
(١٢١) انظر: J. Ferguson, *Progr. Inorg. Chem.*, 12, 159 (1970), S. J. Lippard, Ed., Wiley (Interscience), New York.

(١٢٢) لمناقشة هذا الموضوع انظر: T. M. Dunn, *Pure Appl. Chem.*, 6, 1 (1963).

(١٢٣) L. E. Orgel, *J. Chem. Phys.*, 23, 1004 (1955).

وقد سبق أن رأينا أبسطها، وهو d' (الشكل ٩-١٨) ^(١٣٤). وأما مخططات أورغل الأكثر تعقيدا (والأكثر اعلاما) فترى أمثلة منها في الشكلين (٩-٦٢) و (٩-٦٣). ويوضح الاول انفصال الحالات الرباعية الناشئة من التوزيع d' لايون Cr^{2+} . وإذا حذف امتزاج ${}^4T_{1g}(F)$ و ${}^4T_{1g}(P)$ (الخطوط المتقطعة) ينتج الشكل (٩-٦٠ ب) معكوسا. والحالات التي لها نفس التماثل (في هذه الحالة T_{1g}) لا تستطيع أن تتقاطع لأنها كلما اقتربت من بعضها البعض يحدث مزيد من الامتزاج يرفع الاعلى ويخفض الادنى.

ويوضح الشكل (٩-٦٣) مخطط أورغل لتوزيع d' لـ Co^{2+} ، وإذا أغفلنا امتزاج حالات T_{1g} للخط، نلاحظ أن الانفصال رباعي السطوح (الى اليسار) هو بالضبط معكوس انفصال حالة ثنائي السطوح (الى اليمين)، مما يذكرنا بالعلاقة المستخدمة سابقا (ص ٥٣٩) التي تقول: إن المجال رباعي السطوح يمكن اعتباره مجالا ثنائي السطوح سالبا، أي أن الانفصال ثنائي السطوح هو الانفصال العادي في الشكل (٩-٦٠ ب). ولكن الانفصال رباعي السطوح هو الانفصال المعكوس. وبالإضافة الى ذلك نلاحظ أن الامتزاج يتم لمستويات T_{1g} ^(١٣٥) ويزيد هذا الامتزاج في حالة رباعي السطوح عما في حالة ثنائي السطوح حيث انه بزيادة المجال تقترب حالات F و P من بعضها البعض في الاول بينما تتباعد في الثاني.

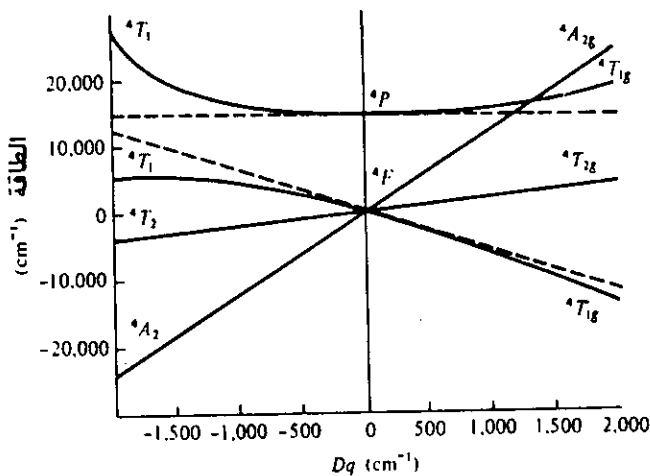


الشكل (٩-٦٢): مخطط أورغل لايون Cr^{3+} (d^3) في مجال ثنائي السطوح. تمثل الخطوط المتقطعة طاقات ${}^4T_{1g}$ قبل الامتزاج.

من: L. E. Orgel, J. Chem. Phys., 23, 1004 (1955).

(١٣٤) الشكل (٩ - ١٨) مرقوم بالتوزيعات الفلكية ${}^4E_g$ و ${}^4A_{1g}$ والتي تعادل بالنسبة لـ d^1 ${}^2E_g$ و ${}^2T_{2g}$ على التوالي لانقسام ${}^2D$.

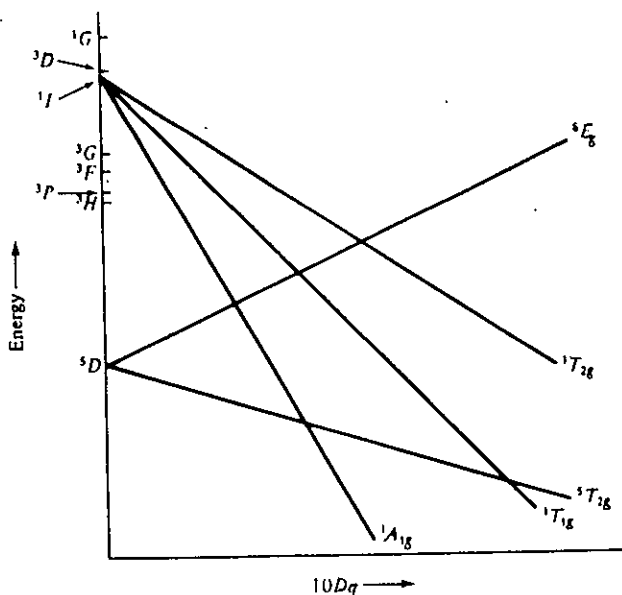
(١٣٥) حيث أنه ليس للشكل الرباعي السطوح مركز تماثل، فإن اصطلاحات جيرادي وغير جيرادي غير مناسبة للمعقدات رباعية السطوح.



الشكل (٩-٦٣): مخطط أورغل لأيون Co^{2+} في مجال رباعي السطوح (اليسار) ومجال ثماني السطوح (الييمين). تمثل الخطوط المنقطعة حالات ${}^4T_1$ قبل الامتزاج.

من: L. E. Orgel, J. Chem. Phys., 23, 1004 (1955).

ومخططات أورغل تعالج المجال الضعيف أو حالة الغزل العالي فقط، وهذا لا يتضمن حالة ${}^3G$. ولا تبحث حالات الغزل المنخفضة بصفتها هذه، ولكن من الممكن إضافة حالات الغزل المنخفض إلى مخططات أورغل، وأن نبين بوضوح، أنه بزيادة شدة المجال تستطيع التوزيعات الناشئة عن d^4 و d^3 و d^6 و d^7 ، أن تتغير من غزل عال إلى غزل منخفض، كما سبق أن رأينا بشكل وصفي. ولذا فإن الشكل (٩ - ٦٤) يمثل مخطط أورغل لحالة ${}^3D$ لـ Co^{3+} الذي أضيفت إليه خطوط للحالات الواحدية (Singlet) التي تكون مواتية في حالات المجالات القوية، ولذا لا يستغرب أن تصبح الحالة الأرضية



الشكل (٩ - ٦٤): مخطط أورغل المعدل لتوضيح ثبات حالات الغزل المنخفض مع تزايد شدة المجال $\text{Co}^{3+}(d^6)$.

من: F. A. Cotton and G. Wilkinson, "Advanced Inorganic Chemistry," 2nd ed., Wiley (Interscience), New York, 1966.

في النهاية $^1A_{1g}$ بدلا من $^5T_{2g}$ (١٣٦).

Tanabe - Sugano

مخططات تاناب سوغانو

لكي نتوصل الى معالجة كاملة لمسألة تفسير الأطياف بما في ذلك المجالات الضعيفة والقوية جرت العادة على استخدام مخططات أعدها تاناب وسوغانو (١٣٧). وهذه المخططات علاقة بمخططات أورغل باستثناء أن: (١) حالات الغزل المنخفضة مشمولة، (٢) تعتبر الحالة الأرضية دائما على المحور السيني حيث ترسم طاقة جميع الحالات الأخرى بالنسبة لها: (٣) مع أن المخطط هو أساسا رسم للطاقة كدالة لـ Dq ، إلا أن الوحدات هي E/B و $10Dq/B$ على التوالي. وبالإضافة الى ذلك هناك ضرورة لبعض الفرضيات حول القيمة النسبية لـ C/B حتى يمكن تمثيل مستويات الطاقة بدقة.

يمثل الشكل (٩ - ٦٥) (١٣٨) صيفه مبسطة لمخطط تاناب - سوغانو لـ Co^{2+} حيث ظهرت الحالات الفردية والخماسية فقط. وكان هو متوقع من مخطط أورغل، تنفصل الحالة الأرضية للأيون الحر ^5D بواسطة المجال ثنائي السطوح المتزايد الى الحالة الأرضية $^5T_{2g}$ والحالة المثارة ^5E_g . وتنفصل الحالة الواحدية ^1I ، التي لها طاقة عالية جدا في الأيون الحر، بواسطة مجال المتصلة الى عدة حالات واحدة منها فقط ذات أهمية. وهذه الحالة، $^1A_{1g}$ ، تثبت كثيرا بواسطة مجال المتصلة وتنفض طاقتها بسرعة لتصبح الحاله الأرضية عند $10Dq/B = 20$. وعند هذه النقطة يحصل ازدواج الغزل وبالتالي يوجد في المخطط انقطاع مبين بالخط العمودي. وبعد هذه النقطة تكون حالة $^1A_{1g}$ هي الحالة الأرضية. وتستمر ^5E_g و $^5T_{2g}$ في التباعد مع تزايد شدة المجال كما يفترض في مخطط أورغل، ولكن ترتفع الطاقة بسرعة بالنسبة لحالة $^1A_{1g}$ وسرعان ما تصبح غير مهمة.

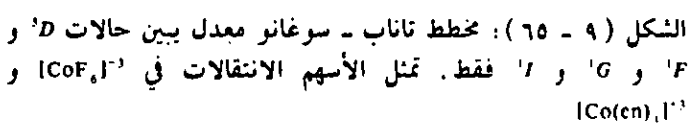
(١٣٦) لاشتقاق حالات المجال القوي انظر: B. N. Figgis, "Introduction to

Ligand Fields," Wiley (Interscience), New York, 1966, Chap. 7.

وهذا المرجع من المصادر القليلة لمناقشات سهلة القراءة عن أصل انقسام الحالات في المجالات الضعيفة والقوية.

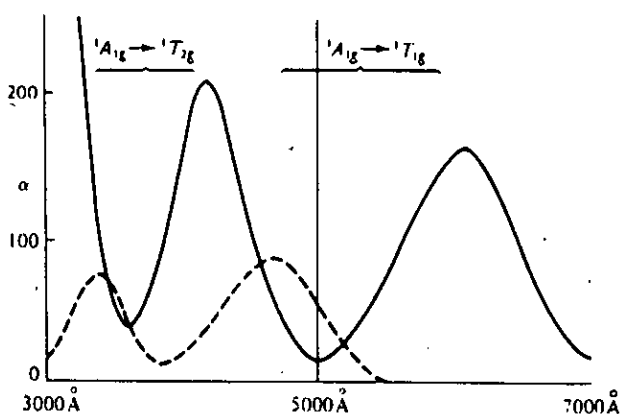
Y. Tanabe and S. Sugano, *J. Phys. Soc. Japan*, 753, 766 (1954). (١٣٧)

(١٣٨) هناك مجموعة كاملة من رسوم تاناب سوغانو البيانية أوردت في الملحق (د).



747

نتوقع أن نلاحظ الانتقال ${}^5E_g \rightarrow {}^5T_{2g}$. واللون الأزرق لهذا المعقد ناتج حقا من ذورة واحدة (^{129}) عند $13,000 \text{ cm}^{-1}$. أما في معقدات الكوبالت الثلاثي منخفضة الغزل فتتوقع الانتقالات ${}^1A_{1g} \rightarrow {}^1T_{1g}$ و ${}^1A_{1g} \rightarrow {}^1T_{2g}$. ومع أنه يجب أن نتوقع من كلا الانتقالين أن يزداد في الطاقة مع تزايد المجال، إلا أننا قد نتوقع من الأخير أن يتزايد أسرع بقليل من الأول (قارن ميل T_{1g} وميل T_{2g}). ولذلك يتوقع أن تظهر أطيف الكوبالت الثلاثي ذروتي امتصاص، وأن تظهر هاتان الذروتان متباعدتين عندما تكون قيم Dq كبيرة. وتؤكد أطيف المعقد الأصفر $[\text{Co(en)}_3]^{3+}$ والمعقد الأخضر $[\text{Co(ox)}_3]^{3-}$ المبينه في الشكل (٩ - ٦٦) هذه التوقعات. (انظر أيضاً الجدول ٩ - ٣٠).



الشكل (٩ - ٦٦): أطيف

$[\text{Co(en)}_3]^{3+}$ (-----)

$[\text{Co(ox)}_3]^{3-}$ (—)

من:

A. Mead, *Trans. Faraday Soc.*, 30, 1052 (1934).

الجدول (٩ - ٣٠): ذروات الامتصاص لمعقدات الكوبالت.

المعقد	ν_1 (cm^{-1})	ν_2 (cm^{-1})	$\nu_1 - \nu_2$ (cm^{-1})
$\text{K}_3[\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$	16,500	23,800	7,300
$[\text{Co(en)}_3]\text{Cl}_3$	21,400	29,500	8,100

(١٣٩) في الواقع تنقسم حالة E_g بواسطة تأثير جان تيللر مؤدية الى ذروتين: انظر الشكل (٩ - ٢٩).

F. A. Cotton and M. D. Meyers, *J. Am. Chem. Soc.*, 82, 5023 (1960).

(٩ - ١) ضع صيغ معقدات متعادله للكروم تحتوي على (أ) متصلات سايكلوبنتا دينيل ونيتروسيل، (ب) متصلات سايكلوبنتادينيل وكربونيل ونيتروسيل.

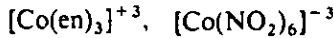
[P. L. Pauson, "Organometallic Chemistry," St. Martin's Press, New York, 1967.]

(٩ - ٢) اقترح بناءً لـ $(cp)_2Fe(CO)_2$ [انظر فصل ١٣ الجزء الثاني].

(٩ - ٣) المعقد $[Ni(CN)_4]^{-2}$ ديا مغناطيسي، ولكن $[NiCl_4]^{-2}$ بارا مغناطيسي مع الكترونين غير مزدوجين، وكذلك $[Fe(CN)_6]^{-3}$ يحتوي على الكترون واحد غير مزدوج ولكن $[Fe(H_2O)_6]^{+3}$ يحتوي على خمسة الكترونات غير مزدوجه.

(أ) فسر هذه الملاحظات التجريبية باستخدام نظرية رابطة التكافؤ (ب) فسر هذه الملاحظات التجريبية باستخدام نظرية المجال البلوري المبسطة.

(٩ - ٤) معقدات الكوبالت الثلاثي الديامغناطيسييه مثل $[Co(NH_3)_6]^{+3}$.



صفراء - برتقاليه. وفي المقابل فان معقدات $[CoF_6]^{-3}$ البارامغناطيسييه زرقاء. وضع هذا الاختلاف في اللون بشكل وصفي.

(٩ - ٥) ذكر غروين (D.N.Gruen)^(١٩) قاعدة عامة لأطياف الأيونات الفلزية 3d مذابة في أصهري LiCl-KCl (eutectic): (الاصهري هو محلول صلب له أدنى درجة انصهار).

ν_{max} في LiCl-KCl = ٧٥ (ν_{max} في الماء). وضع.

(٩ - ٦) لمعقدات الكوبالت الثلاثي التي تحوي أكثر من نوع واحد من المتصلات مثل $[Co(NH_3)_4Cl_2]^+$ الخ، تنوع واسع في الالوان: أحمر، أخضر، أرجواني، الخ (انظر ص ٥٠٦ - ٥٠٧ مثلاً)، وهذا يختلف عن الأصفر البسيط مقابل الأزرق في المسألة (٩ - ٤).

اقترح مصدرا لهذا التنوع.

(٩ - ٧) استخدم المعادلة (٩ - ١٥) لتقدير قيم $10Dq$ للمعقدات المدرجة في الجدول (٩ - ١٣). وقارن تقديراتك مع القيم التجريبية.

(٩ - ٨) بين أنه في التقريب الالكتروستاتيكي الصرف نكون $\delta_1 = 0.75\delta_2$ للانفصالات رباعية الأضلاع الصغيرة.

(٩ - ٩) لـ $[\text{ReF}_6]^{-2}$ بناء منشوري مقلوب مربع (Square antiprismatic). لماذا يكون هذا أكثر ثباتا من التناسق المكعب للرينيوم السداسي؟

(٩ - ١٠) بين وصفا أن اقتراب المتصلات في وضعت ثنائي السطوح من أفلاك $4f$ في الشكل (١٦ - ٥) يؤدي الى ثلاثة مستويات للطاقة مكونة من ثلاثة أفلاك، وثلاثة أفلاك، وفلك واحد على التوالي.

(٩ - ١١) تأمل البيانات التالية لمعقدات النيكل الثنائي:

من: R. S. Drago, "Physical Methods in Inorganic Chemistry," Van Nostrand-Reinhold, New York, 1965]

المعقد	ν_1	ν_2	ν_3
$[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{+2}$	٨٥٠٠	١٥٤٠٠	٢٦٠٠٠
$[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{+2}$	١٠٧٥٠	١٧٥٠٠	٢٨٢٠٠
$[\text{Ni}(\text{OS}(\text{CH}_3)_2)_6]^{+2}$	٧٧٢٨	١٢٩٧٠	٢٤٠٣٨
$[\text{Ni}(\text{dma})_6]^{+2}$	٧٥٧٦	١٢٧٣٨	٢٣٨٠٩

احسب القيم المناسبة لـ B' ، Dq في هذه المعقدات.

(٩ - ١٢) وجدت ذروات الامتصاص في طيف $[\text{Cr}(\text{CN})_6]^{-3}$ على: ٢٦٤ نانومترا، و ٣١٠ نانومترا، و ٣٧٨ نانومترا. احسب القيم المناسبة لـ B' و Dq (تنبيه: المسألة ليست مباشرة كما يبدو لأول وهله).

(٩ - ١٣) أيون Ag^+ في محيط مسطح مربع اكبر منه في محيط رباعي السطوح (الجدول ٣ - ٦). اما بالنسبة لـ Ni^{+2} فالعكس هو الصحيح. وضح.

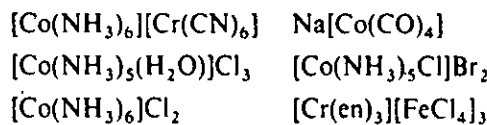
(٩ - ١٤) وضح لماذا نتوقع في سلسلة أيونات معينة، M^{+2} أن تتناقص أنصاف الأقطار بتتابع $d^5 > d^4 > d^3 > d^2$. لكن في أحيان كثيرة نلاحظ في الواقع تنابعا مختلفا تماما. وضح.

(٩ - ١٥) ينتمي كل من النيكل والبلاتين الى نفس عائلة الجدول الدوري، لكن المعقدين $[PtCl_4]^{2-}$ و $[NiCl_4]^{2-}$ مختلفان كثيرا في الشكل الهندسي واللون والصفات المغناطيسية. باستخدام أية نظرية تختارها، ناقش الخواص المغناطيسية والهندسية والطيفية لهذه المعقدات.

(٩ - ١٦) لا يكون النحاس كربونيلات ثابتة في درجة حرارة الغرفة. ومع ذلك، يمكن عزل جزيئات تحتوي على كل من ذرات النحاس ومجموعات الكربونيل، في أول أوكسيد الكربون المجمد عند ١٠ - ١٥ K وهي طريقة توصف بعزل الاصطفاف (matrix isolation). ماذا يجب أن تكون صيغة كربونيل النحاس الأكثر ثباتا.

[H. Huber et al., J. Am. Chem. Soc., 97, 2097 (1975).]

(٩ - ١٧) ارجع الى الملحق ح القسم السابع وسم المركبات التناسقية التالية:



(٩ - ١٨) ارسم بناءات للمركبات التناسقية التالية: (أ) رباعي سيانو نيكلات (II)

صوديوم sodium tetracyanonickelate(II).

(ب) رباعي كلورونيكلات (II) بوتاسيوم potassium tetrachloronickelate(II)،

(ج) رباعي كلورو مانغانات (II) سداسي أمين كروم (III)،

hexamminechromium(III) tetrachloromanganate(II)

(د) كلوريد سداسي أكوا تيتانيوم (III)، hexaquoctitanium(III) chloride،

(هـ) رباعي فينيل بورات (III) رباعي (بيريدين) بلاتين (II)

tetrakis(pyridine)platinum(II) tetraphenylborate(III)

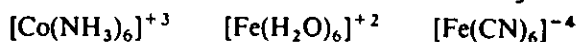
(و) ثنائي - μ - كربونيل ثنائي (ثلاثي كربونيل كوبالت)

di- μ -carbonylbis (tricarbonylcobalt)

(٩ - ١٩) (أ) من حدسك، الكيميائي، توقع حالة الغزل لأيون الفلز في المعقدات التالية.

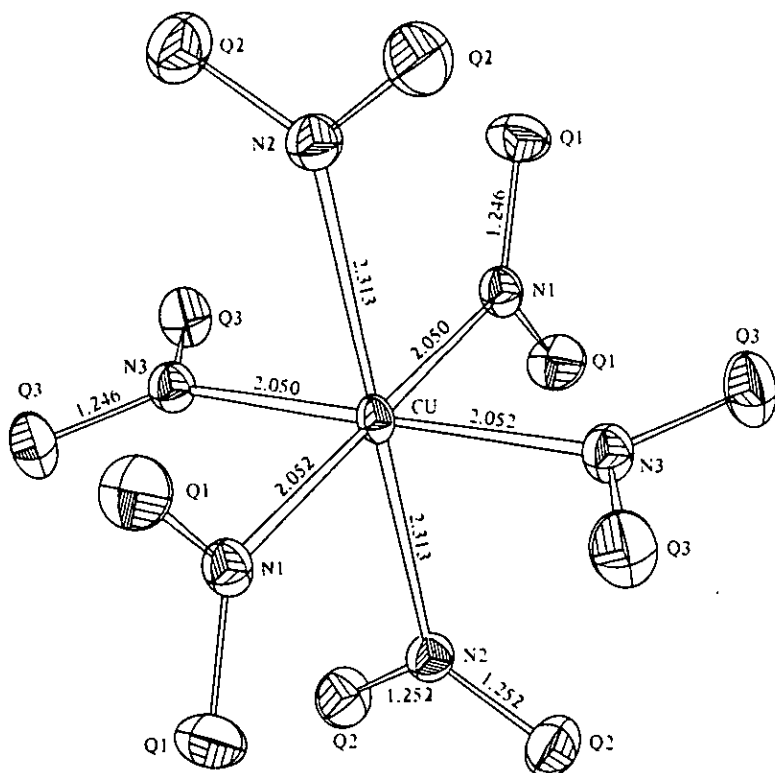
(ب) استخدم بيانات من الجداول (٩ - ١١) و (٩ - ١٤) و (٩ - ١٥)

لتحدد كمية هذه التوقعات:



(٩ - ٢٠) كم رابطة مبينة في الشكل (٩ - ٤٩) ؟

(٩ - ٢١) ناقش أطوال الروابط في الأيون السالب سداسي نيترو نحاسات (II) hexanitrocuprate(II) (الشكل ٩ - ٦٧).



الشكل (٩ - ٦٧): بناء الأيون السالب سداسي نيترو نحاسات (II). المسافات بالانجستروم.

من: S. Takagi, P. G. Lenhert, and M. D. Joesten, *J. Am. Chem. Soc.*, 96, 6606 (1974).

(٩ - ٢٢) بعد قراءة الملحق (ب)، جد عناصر التماثل وحدد مجموعة التماثل المناسبة للأيون السالب سداسي نيترو نحاسات (II) (الشكل ٩ - ٦٧).

الكيمياء التناسقية:
البناء

Coordination Chemistry
:Structure

رغم أنه قد اورد القليل من المعلومات البنائية الخاصة بالمركبات التناسقية وأن هذا القليل قصد به توضيح عمل ألفريد فيرنر (Alfred Werner) والتمهيد لمناقشة تشويبات جان - تيللر (Jahn - Teller)، فإن الفصل السابق قد اقتصر في معظمه على بحث أسس تكون المركبات التناسقية كما تعبر عنه نظرية الربط. وفي هذا الفصل سيبحث البناء بتفصيل أكبر، مع الإشارة بشكل خاص الى وجود أعداد تناسقية وتركيبات جزيئية متنوعة في معقدات الايونات الفلزية المختلفة والى أثر هذه الجوانب البنائية على الخواص الفيزيائية والكيميائية لهذه المعقدات.

تتراوح الاعداد التناسقية في الأيونات الفلزية بين ١، كما في الأزواج الايونية مثل Na^+Cl^- في الحالة البخارية، و ١٢ في الأكاسيد المختلطة للفلزات. والحد الأدنى، ١، لا يدرج تحت موضوع الكيمياء التناسقية، حيث لا يعتبر الزوج الإلكتروني Na^+Cl^- عادة مركبا تناسقيا رغم أن الأمر لا يعدو أن يكون مسألة اتفاق وليس راجعا الى اختلاف مميز في الربط. والايون الأقرب لهذه الحالة هو أيون الفاناديل (Vanadyl) VO^{+2} ، حيث أن العدد التناسقي للفناديوم الرباعي هو ١. إلا أن وجود الايون الحر VO^{+2} عابر حيث انه يتناسق بسرعة مع أربع أو خمس ذرات أخرى رابطة ليكون فصائل مثل $[\text{VO}(\text{H}_2\text{O})_5]^{+2}$ و $[\text{VO}(\text{acac})_3]$. أما الحد الأعلى ١٢ فهو أيضا غير مهم حيث أن تعريف الشبكات البلورية الصلبة مثل البروفسكايت (Perovskite) و BaTiO_3 السداسي على أنها مركبات تناسقية^(١) ليس مجزيا. والعددان التناسقيان الأدنى والأعلى اللذان يظهران في المركبات التناسقية «النموجية» هما ٢ و ٩ على التوالي، بينما نجد أن العدد المتوسط ٦ هو أكثر أهمية.

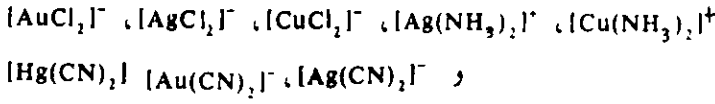
لاحظنا في الفصل الثالث أن العدد التناسقي للأيونات في الشبكات البلورية له علاقة بنسبة أنصاف الاقطار للأيونات. وتنطبق هذه الأسس العامة نفسها على المركبات التناسقية، خاصة عندما يكون للعدد التناسقي الواحد، مثل ٤، شكلان هندسيان مألوفان، رباعي السطوح ومسطح مربع. وهناك قائمة مطولة لنسب انصاف الاقطار مبينة في الجدول (١٠ - ١).

انظر -

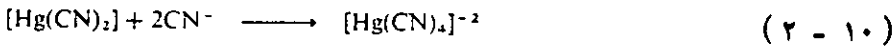
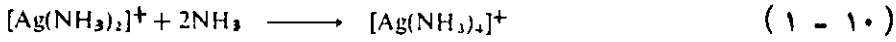
A. F. Wells, "Structural Inorganic Chemistry," 4th ed., Oxford University Press, London, 1975, pp. 483-487.

العدد التناسقي ٢

هناك أيونات معقدة قليلة لها العدد التناسقي ٢. وهذه محصورة عادة في الايونات + ١ لفلزات المجموعة (IB) وأيون $Hg(II)$ الذي يشبهها الى حد كبير. ومن الأمثلة على ذلك :-



وحتى هذه قد تتفاعل مع متصلات اضافية لتكون معقدات أعلى تناسقياً مثل :-



الجدول (١٠ - ١): نسب نصف القطر

العدد التناسقي	النسبة الدنيا لنصف القطر	الشكل التناسقي متعدد السطوح
٤	٠,٢٢٥	رباعي السطوح
٦	٠,٤١٤	ثماني السطوح
	٠,٥٢٨	منشور مثلثي
٧	٠,٥٩٢	ثماني السطوح مغلف
٨	٠,٦٤٥	منشور مقلوب مربع
	٠,٦٦٨	ذو اثني عشر سطحا
	٠,٧٣٢	مكعب
٩	٠,٧٣٢	منشور ثلاثي مغلف من ثلاثة جوانب
١٢	٠,٩٠٢	عشروني السطوح
	١,٠٠٠	ثماني السطوح مكعب

ان الثبات المنخفض للمعقدات ثنائية التناسق بالنسبة للبناءات الاخرى الممكنة موضح بجلاء في معقدات السيانيد. فمع أن الفضة الاحادية والذهب الاحادي تكون

معقدات ثنائية السيانيد، إلا أن $KCu(CN)_2$ الصلب له بناء سلسلي يكون فيه العدد التناسقي للنحاس الاحادي ٣.

أما الشكل الهندسي المتوقع للعدد التناسقي ٢ فهو خطي، سواء من وجهة النظر الالكتروستاتيكية أم من وجهة نظر استخدام الفلز لهجين (sp)، (لاحظ أن جميع الايونات المذكورة هي أيونات d^{10}). وقد رأى أورغل (Orgel)^(٢) انه نتيجة لكون أفلاك $d(n-1)$ لهذه الفلزات متساوية في الطاقة تقريبا مع أفلاك ns و np، فإن فلك d_{z^2} قادر على الدخول في هذا التهجين، ليزيل الكثافة الالكترونية من منطقة المتصلات، جاعلا بذلك المعقد ثابتاً الى حد ما. وتكون المرحلة الاولى تهجين فلكي s و d_{z^2} ليكونا الفلك المهجين ψ_1 بكثافة الكترونية عظمى على طول z (الشكل ١٠ - ١). ويمكن لزوج الالكترونات من فلك d_{z^2} أن يشغل المهجين ψ_1 :

$$\psi_{d_{z^2}} \pm \psi_s \rightarrow \psi_1 + \psi_2 \quad \text{التهجين: -}$$

$$((n-1)d_{z^2})^2 (ns)^0 \rightarrow \psi_1^2 + \psi_2^0 \quad (١٠ - ٣) \text{ توزع الالكترونات:}$$

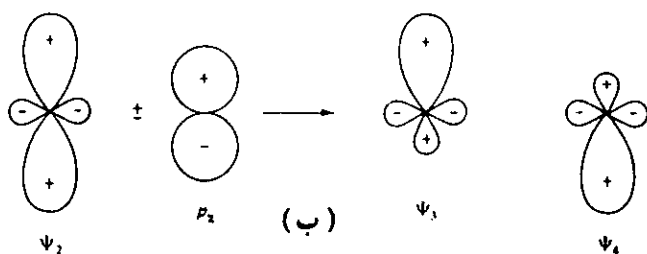
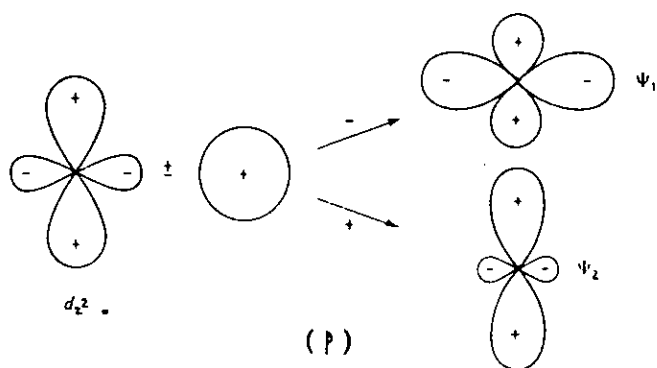
وفي الخطوة التالية يستطيع المهجين ψ_1 أن يتهجن مع فلك p ليكونا الفلكين المهجين ψ_3 و ψ_4 اللذان يحصران بينهما زاوية مقدارها ١٨٠° (كما هو الحال في هجينات sp البسيطة) وتقع في المنطقة التي أزيحت منها الكثافة الالكترونية في خطوة التهجين الاولى:

$$\psi_2 \pm \psi_{p_x} \rightarrow \psi_3 + \psi_4 \quad (١٠ - ٤) \text{ التهجين}$$

وبذا يكون الفلكان المهجين ψ_3 و ψ_4 على استعداد لاستقبال الكثافة الالكترونية من المتصلات المتقدمة على طول محور z. والعملية المرحلية التي وضعت أعلاه مصطنعة بطبيعة الحال، حيث أن التكون الفعلي للمعقد يتضمن مزج أفلاك الفلز np_x , ns, $(n-1)d_{z^2}$ مع أفلاك المتصلات σ_{-z} و σ_{+z} لانشاء خمسة أفلاك جزيئية: اثنان رابطين (غير محتلين)، وواحد غير رابط (محتل)، واثنان لا رابطين (غير محتلين).

L. E. Orgel, J. Chem. Soc., 4186 (1958). (٢)

وقد وسع فيشر ودراغو^(٢) فكرة أورغل ليشرحا سبب ميل Hg^{+2} لانشاء معقدات، عدده التناسقي فيها ٢، بالمقارنة مع قربانه Zn^{+2} و Cd^{+2} ، التي تكون معقدات ثابتة رباعية السطوح. فالتقارب في الطاقة بين أفلاك $5d$ و $6s$ جعل تهجين $d-s$ معها بالاضافة الى أن الاخير يجعل أيون Hg^{+2} ليناً (Soft) (له معامل C عال) ويفضل انشاء روابط مع متصلات لينه قوية على طول محور z ، مثل الميركتان (Mercaptans) (تذكر ان بالامكان استخدام CH_3Hg^+ كمقياس لليونة الحوامض، ص ٤٢٢). وفي المقابل يكون الفرق في الطاقة بين أفلاك d و $(n-1)s$ لأفراد نفس المجموعة الأخف اكبر مما يجعل مساهمة الفلك d في التهجين ضعيفة. وتميل هذه الأيونات الى أن تكون أصلب وتتكون معقدات تكون الرابطة الكترولستاتيكية فيها أقوى مثل $[ZnCl_4]^{-2}$ و $[Zn(H_2O)_4]^{+2}$ مع اقتصار التهجين على sp^3 .



الشكل (١٠ - ١): تهجين أفلاك $(n-1)d_{x^2-y^2}$ و ns و np_z : تكون الفلكين المهجينين ψ_1 و ψ_2 ونقل الكثافة الالكترونية (الى ψ_1) بعيدا عن محور z ، (ب) تكون الافلاك المهجينة الرابطة الخطية من أفلاك ψ_1 و p_z .

٢ K. J. Fisher and R. S. Drago, *Inorg. Chem.*, 14, 2804 (1975).

العدد التناسقي ٣

هذا العدد التناسقي نادر جدا. فكثير من المركبات، التي تبدو وكأنها ثلاثية التناسق، استنادا الى قياس نسب الاتحاد (Stoichiometry)، يثبت بالاختبار أن لها أعدادا تناسقية أعلى. ومن الأمثلة على ذلك ما يلي: CsCuCl_3 (سلاسل لا متناهية، $-\text{Cl}-\text{CuCl}_2-\text{Cl}-$ ، والعدد التناسقي = ٤ على مسافات ٢٣٠ بيكمترا، ومجموعتا Cl^- آخرين من قطع مجاورة على مسافات ٢٦٥ بيكمترا) و KCuCl_3 (سلاسل مزدوجة لا متناهية، $\text{Cl}_4-(\text{Cu}_2\text{Cl}_2)-\text{Cl}_4$ ، والعدد التناسقي ٦، ثماني السطوح مشوه) و NH_4CdCl_3 (سلاسل لا متناهية، والعدد التناسقي = ٦). والسلسلة $\text{KCu}(\text{CN})_2$ المذكورة أعلاه $(-\text{CN}-\text{Cu}(\text{CN})-\text{CN}-\text{Cu}(\text{CN})-\text{CN}-)$ مثل حقيقي للتناسق بالعدد ٣. وهناك أربعة أمثلة أخرى للتناسق بالعدد ٣ تم التحقق منها في دراسات بالاشعة السينية وهي:

الأيون السالب - $[\text{HgI}_3]^-$ triiodomercurate(II) anion ^(٤).

و $\text{cyclo-tris}(\text{chloro-}\mu\text{-(trimethylphosphine sulfide)copper(I)})$ (الشكل ٢-١٠) ^(٥).

و $[(\phi_3\text{P})_3\text{Pt}]^0 \text{tris(triphenyl phosphine)platinum(0)}$ ^(٦) و $[\text{Cu}(\text{SPMe}_3)_3]^+ [\text{ClO}_4]^- \text{tris(trimethylphosphine sulfide)copper(I) perchlorate}$ و ^(٧).

(الشكل ٣-١٠)

وفي جميع الامثلة الاربعة يقارب الشكل الهندسي مثلثا متساوي الاضلاع تكون فيه ذرة الفلز في المركز كما هو متوقع من تهجين sp^2 .

وقد نتوقع بعض المساهمة من فلك d كما هو الحال بالنسبة للتهجينات الخطية حيث أن التهجين sd^2 ثلاثي الاضلاع ممكن أيضا.

ومؤخرا ازداد الاهتمام بصورة مفاجئة بالعدد التناسقي ٣، والأمثلة أعلاه توضح بعض نتائج أبحاث حديثة. وبقي أن نرى ما إذا كانت المعقدات ثلاثية التناسق أكثر شيوعا مما كان يعتقد سابقا أو أنها قد اجتذبت بسبب حداستها اهتماما لا مبرر له (٢٧) (٨).

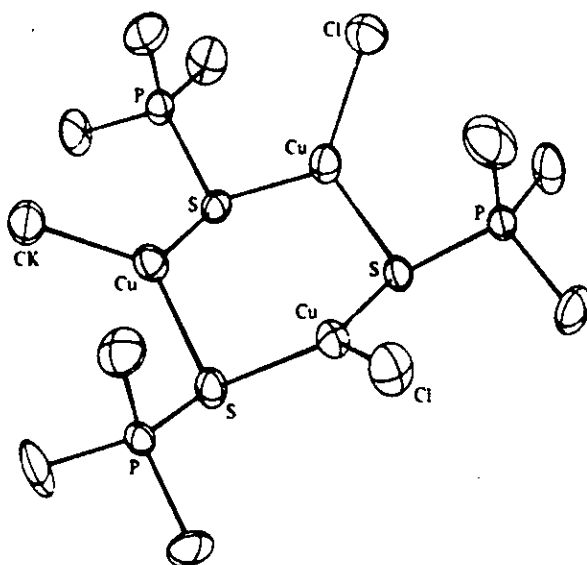
R. H. Fenn, J. W. H. Oldham, and D. C. Phillips, *Nature*, **198**, 381 (1963). (٤)

J. A. Tiethof, J. K. Stalick, and D. W. Meek, *Inorg. Chem.*, **12**, 1170 (1973). (٥)

V. Albano, P. L. Bellon, and V. Scatturin, *Chem. Commun.*, 507 (1966). (٦)

J. A. Tiethof, A. T. Hetey, and D. W. Meek, *Inorg. Chem.*, **13**, 2505 (1974). (٧)

P. G. Eller, D. C. Bradley, M. B. Hursthouse, and D. W. Meeks, *J. Coordin. Chem.*, in press. (٨)



الشكل (١٠ - ٢) : نحاس أحادي له العدد التناسقي ٣ في $[\text{Cu}(\text{CH}_3)_2\text{PSCl}]_3$ لاحظ ذرات الكبريت التي تشكل جسرا.

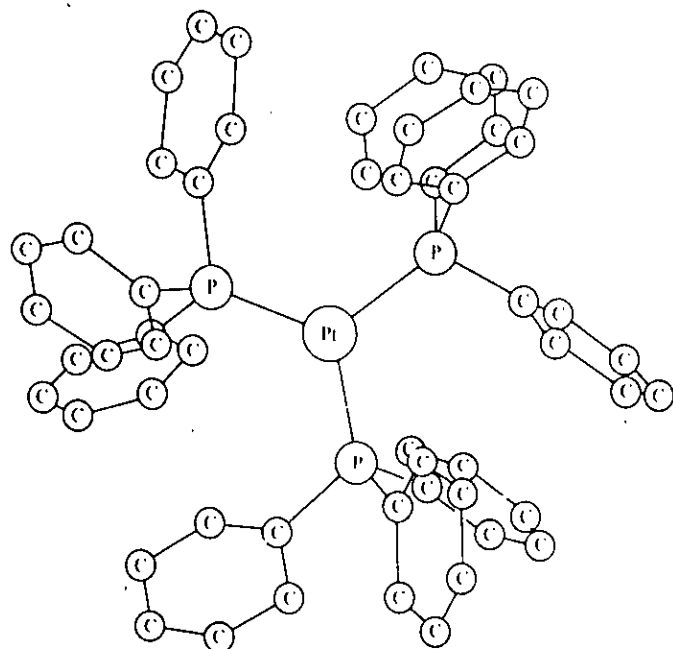
(من: [J. A. Tiethof, J. K. Stalick, and D. W. Meek, *Inorg. Chem.*, 12, 1170 (1973)]

العدد التناسقي ٤

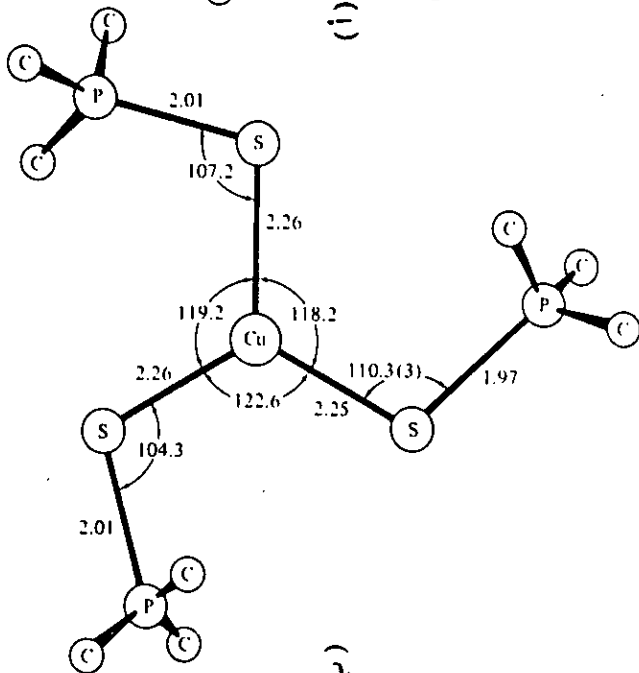
هذا العدد هو أول عدد تناسقي يبحث له مكانة مهمة في الكيمياء التناسقية. وهو أيضا الأول الذي يتوقع له الشكل (Isomerism). ونقسم البناءات التي تكون العدد التناسقي ٤ الى بناءات رباعية السطوح، ومسطحات مربعة، مع أن من المعروف وجود بناءات وسطية ومشوهة.

المعقدات رباعية السطوح

تساند المعقدات رباعية السطوح متطلبات فراغية، اما تنافرات الكترولستاتيكية بسيطة بين المتصلات المشحونة أو تنافرات فان ديرفال كبيرة. وتنسب وجهة نظر رابطة التكافؤ (VB) البناءات رباعية السطوح الى تهجين sp^3 . أما بالنسبة لوجهة نظر نظريتي المجال البلوري والافلاك الجزيئية، فقد لاحظنا بصورة عامة أن البناءات رباعية السطوح لا تثبت بطاقة تثبيت مجال بلوري (CFSE) عالية. ولذا فان المعقدات رباعية



(i)



(j)

الشكل (١٠ - ٣) : البناء الجزيئي لمعقدين لهما العدد التناسقي ٣ :

(أ) tris (triphenyl Phosphine) Platinum (I)

(ب) tris (trimethyl phosphine sulfide) copper (I)

V. Albano *et al.*, *Chem. Commun.*, 405 (1968)

البناء (أ) من : P. G. Eller and P. W. R. Corfield, *Chem. Commun.*, 105 (1971).

والبناء (ب) من :

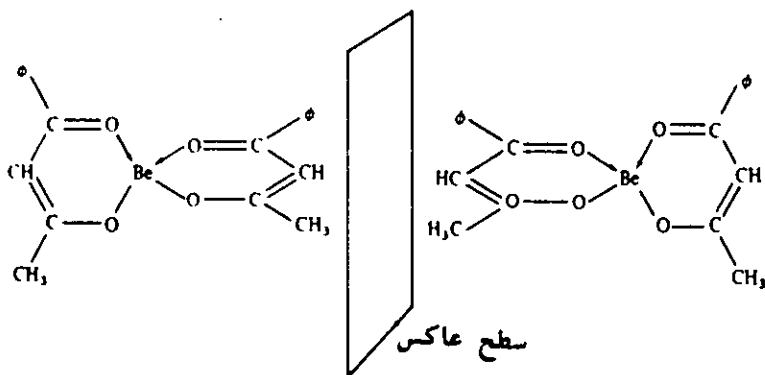
السطوح تتكون بين متصلات كبيرة مثل Cl^- و Br^- و I^- مع ايونات فلزية صغيرة من أنواع ثلاثة: (١) تلك التي لها توزيع العناصر الخاملة (noble gases) ns^2p^6 ، مثل Be^{+2} ، (٢) تلك التي لها توزيع شبيه بتوزيع العناصر الخاملة، ns^2np^6 ، $(n-1)d^{10}$ ، مثل Zn^{+2} و Ga^{+2} ، (٣) ايونات الفلزات الانتقالية التي لا تفضل بقوة تكون بناءات أخرى بما لها من طاقة تثبيت المجال البلوري، مثل d^7 ، Co^{+2} .

ولا تبدي المعقدات رباعية السطوح تشكلا هندسياً (geometrical isomerism)، ومع ذلك، فهي قادرة على أن تكون نشطة ضوئياً (optically active)، كما هو الحال في الكربون الرباعي السطوح. ولا تلاحظ الصورة البسيطة للتشكل الضوئي المألوفة في معظم المركبات العضوية النشطة ضوئياً، وهي وجود أربعة مجموعات مستبدلة مختلفة، لأن المجموعات المستبدلة في المعقدات رباعية السطوح غير ثابتة^(٨) عادة، لنتمكن من تحليل المعقد، أي أنها تترسمز (racemize) بسرعة. أما النوع الثاني للتشكل الضوئي المشابه لذلك الذي تبديه المركبات العضوية الحلزونية (Spiranes)، فقد سبق عرضه. فكل جزيء سيكون نشطاً ضوئياً إذا لم يحتو على سطح تماثل عاكس (mirror plane of symmetry)، أو مركز انقلاب (center of inversion).

ويظهر في الشكل (١٠-٤) المتشكلان الضوئيان لـ [bis (benzoylacetonato) beryllium]

ولكي تكون المنشكلات قابلة للفصل، فلا بد أن يكون المركب الكلالي Chelate غير متماثل (بالنسبة لطرفي الجزيء الكلالي - ليس بالضرورة أن يكون غير متماثل asymmetric)، أي أن يكون له بذاته نشاط ضوئي، و $[Be(acac)_2]$ غير نشط ضوئياً.

(٨) لا يشير وصف نشيط (Labile) هنا إلى الثبات الديناميكي الحراري، بل إلى سهولة الاستبدال بمتصلة أخرى. وبالإضافة إلى قوة الرابطة يساهم توافر ميكانيكية مناسبة في ثبات أو نشاط المعقد (انظر ص ٧٠٢). وكلمة labile هي إحدى الكلمات التي يختلف الكيميائيون الأمريكيون بشأنها ولا يستطيعون الوصول إلى اتفاق حولها. فبعضهم يتبع المعجم ويلفظها مثل stable. وبعضهم يوازئها مع كلمة (Mobile)، وبمجموعة ثالثة تميل إلى الجهة الإنجليزية أو الأسترالية (hay - tile)



الشكل (١٠ - ٤):

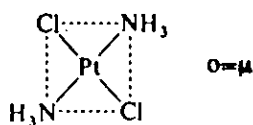
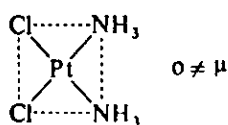
الندان (اينانتيومران enantiomers) في [bis (benzoylacetono) beryllium]

المعقدات المسطحة المربعة

المعقدات المسطحة المربعة أقل تحبيذا من الناحية الفراغية. من المعقدات رباعية السطوح (انظر الجدول ١٠ - ١)، ولذا فإنها مزدوجة بصورة تمنع تكونها في حالة المتصلات الكبيرة. ومن جهة أخرى، إذا كانت المتصلات صغيرة بدرجة كافية لتكوين معقد مسطح مربع، يتكون معقد ثنائي السطوح برابطتي سيجما اضافيتين بقليل (أو بلا شيء) من التنافر الفراغي. وعليه فإن أيونات فلزية قليلة فقط تكون معقدات مسطحة مربعة، وأشهرها فصائل d^8 مثل Ni^{2+} و Pd^{2+} و Pt^{2+} و Au^{+1} (صفحة ٥٨٦-٥٨٩). وهناك معقدات قليلة مسطحة مربعة لـ $Co^{2+} (d^7)$ مع متصلات ذات سني اتصال (bidentate)، وفيما عدا ذلك فإن مثل هذه المعقدات نادرة جدا. والكلوروفيل والمعقدات الحيوية الأخرى استثناءات مهمة لهذه القاعدة، إلا أنه في هذه الحالات يكون الشكل الهندسي مفروضا من تركيب البورفيرين (porphyrin) المحدد (انظر الفصل الثامن عشر). ولذا فإن شرط ثبات المعقدات المسطحة المربعة هو وجود متصلات مجالها شديد، وغير كبيرة الحجم، قادرة على انشاء رابطة π قوية، لدرجة كافية، للتعويض عن الطاقة المفقودة، بوجود العدد التناسقي ٤، وليس ٦. ففي Ni^{2+} مثلا، يكون أيون السيانيد معقدا مسطحا مربعيا، بينما تكون الامونيا والماء معقدات ثمانية السطوح، لها العدد التناسقي ٦، أما الكلوريد، والبروميد،

والايدويد، فتكون معقدات رباعية السطوح. واما بالنسبة للفلزات الاثقل، فان المتطلبات الفراغية أقل حدة، بينما تزداد شدة المجال الفعالة لجميع المتصلات. وتحت هذه الظروف، يسود الترتيب المسطح المربع، حتى في الأيونات السالبة، رباعي كلوروبلادات (II)، [tetrachloropalladate (II)]، ورباعي كلوروبلاتينات (II)، [tetrachloroplatinate (II)]، ورباعي كلوروأورات (III)، [tetrachloroaurate (III)]، (III).

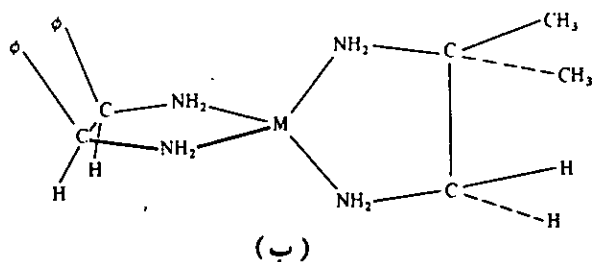
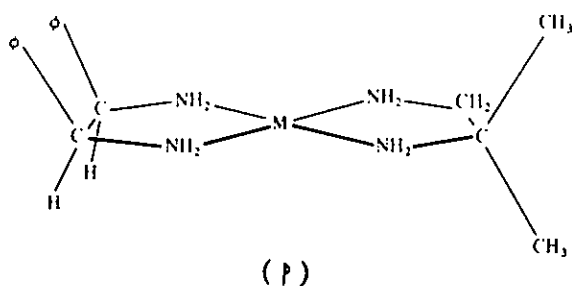
وتبدي المعقدات المسطحة المربعة التي لها الصيغة MA_2B_2 تشكل مجاوره وتضاد (cis-trans isomerism):



ض - ثنائي أمين ثنائي كلوروبلاتين (II) م - ثنائي أمين ثنائي كلوروبلاتين (II)

واذا كانت مثل هذه المعقدات جزيئات متعادلة كما في المثال أعلاه، فان بالامكان تمييزها (وفصلها بسهولة) اعتمادا على وجود عزم قطبي (μ , dipole moment) فسي المتشكل المجاور وغيابه في المتشكل المضاد. وعزم القطب يكون صفرا في المتشكل المجاور في الحالات النادرة التي تكون فيها عزوم الروابط M-A و M-B متشابهة. (انظر الملحق ب لتفصيل اكثر عن الشكل والعزوم القطبية). وقلما تبدي المعقدات المسطحة المربعة تشكلا ضوئيا. فالسطح المكون من اربع ذرات متصلة مع الايون الفلزي يكون عادة سطحا عاكسا يمنع امكانية عدم التماثل الضوئي. وقد استغل الاستثناء غير العادي لهذه القاعدة العامة في التجربة البارعة لاثبات أن معقدات البلاتين الثنائي والبلاديوم الثنائي ليست رباعية السطوح^(١). فبعض المعقدات (الشكل ١٠ - ١٥) التي لها تركيب مسطح مربع ليس لها سطح عاكس، وبالتالي فهي نشطة ضوئيا. واذا كانت هذه المعقدات مسطحة مربعة (الشكل ١٠ - ٥ ب) فسيكون هناك سطح عاكس (محدد بالفلز وذرتي نيتروجين من ايسوبيوتيلين ثنائي أمين) يعكس مجموعات الفينيل والميثيل الخ. ونظرا لأن وجود النشاط الضوئي قد ثبت بالتجربة، فلا بد أن تكون هذه المعقدات مسطحة مربعة.

W. H. Mills and T. H. H. Quibell, *J. Chem. Soc.*, 839 (1935); A. G. Lidstone and W. H. Mills, (١) *J. Chem. Soc.*, 1754 (1939).



الشكل (١٠ - ٥) : البناءات الممكنة لمعقدات

(*meso*-stilbenediamine) (*iso*- butylenediamine)palladium(II) and platinum(II)

(أ) بناء مسطح مربع، نشط ضوئياً، (ب) بناء رباعي السطوح، غير نشط ضوئياً.

العدد التناسقي ٥

كان العدد التناسقي ٥ يعتبر في الماضي نادراً كالعدد التناسقي ٣. وهنا أيضاً نرى أن لكثير من المركبات التي تبدو خاصة التناسق، اعتماداً على قياس نسب الكميات المتحدة، أعداداً تناسقية أخرى يشبها الاختبار الدقيق. ولذا فإن Cs_3CoCl_3 و $(\text{NH}_4)_3\text{ZnCl}_3$ تحتوي على أيونات سالبة منفصلة رباعية السطوح من MCl_4^{-2} وأيونات كلوريد حرة. ويتكون خاسي فلورو الومينات الثاليوم (Thallium pentafluoroluminate) من سلاسل لا منتهية، $-\text{F}-\text{AlF}_4-\text{F}-$ ، يكون فيها العدد التناسقي للألومنيوم ٦. كما أن معقد كلوريد الكوبالت (II) مع ثنائي إيثيلين ثلاثي أمين ($\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ ، (diethylene triamine)، ليس جزيئاً خاسي التناسق، بل ملحاً مكوناً من $[\text{Co}(\text{dien})_2]^{+2}[\text{CoCl}_4]^{-2}$ يحتوي على أيونات موجبة ثمانية السطوح وأيونات سالبة رباعية السطوح^(١٠).

M. Ciampolini and G. P. Speroni, *Inorg. Chem.*, 5, 45 (1966). (١٠)

وقد بين نيهولم وتوب (Nyholm and Tobe)^(١١) أنه إذا كانت القوى الالكتروستاتيكية هي الوحيدة العاملة في تكون الرابطة فان المركبات خماسية التناسق سوف تتأكسد وتحتزل ذاتيا ودائما الى فصائل بالعدد التناسقي ٤ والعدد التناسقي ٦ :



ولما كانت الرابطة التساهمية ذات أهمية كبيرة في المركبات التناسقية، فلا يجوز أن نتوقع أن تكون حسابات نيهولم وتوب صحيحة تماما، مع أن هناك فعلا توازنا دقيقا للقوى في المعقدات خماسية التناسق، كما أن ثبات هذه المعقدات بالنسبة للبناءات الممكنة الأخرى ليس كبيرا. فمثلا نرى أن المركب $[Ni(PNP)X_2]$ (حيث $\phi_2PCH_2CH_2NRCH_2CH_2P\phi_2 = PNP$) هو فعلا فصيلة ذات عدد تناسقي يساوي ٥، غير أنه يتحول بتسخينه قليلا الى $[Ni(PNP)X]_2[NiX_4]$ الذي يحتوي على فصائل مسطحة مربعة ورباعية السطوح^(١٢). والمثال الآخر هو زوج من المركبات لها الصيغة الأولية $MX_2(Et_4dien)$. فمعقد الكوبالت خاسي التناسق. أما معقد النيكل المقابل فرباعي التناسق، $[NiX(Et_4dien)]^+X^-$ ^(١٣).

ومع أن المركبات خماسية التناسق أقل شيوعا من المركبات رباعية التناسق وسداسية التناسق، إلا أنه برز مؤخرا اهتمام أكبر بهذا الموضوع وزاد عدد المركبات المعروفة بسرعة. وهناك الآن عدد كبير كاف من هذه المركبات يمكن من التوصل الى شيء من التصنيف، إلا أن كيمياء هذه المركبات ما زالت غير مفهومة بالكامل^(١٤).

وقد اقترح فورلاني (Furlani)^(١٥) التصنيف التالي للترتيبات الكيميائية الفراغية للعدد التناسقي ٥ :

R. S. Nyholm and L. M. Tobe, in "Essays in Coordination Chemistry," W. Schneider, G. (١١)
Anderegg, and R. Gut, Eds., Birkhäuser Verlag, Basel, 1964, p. 112.

L. Sacconi, *Pure Appl. Chem.*, 17, 95 (1968). (١٢)

Z. Dori and H. B. Gray, *J. Am. Chem. Soc.*, 88, 1394 (1966). (١٣)

P. L. Orieli, *Coordin. Chem. Rev.*, 6, 285 (١٤) مراجع اخرى عدا ١١ و ١٢ و ١٥ انظر -

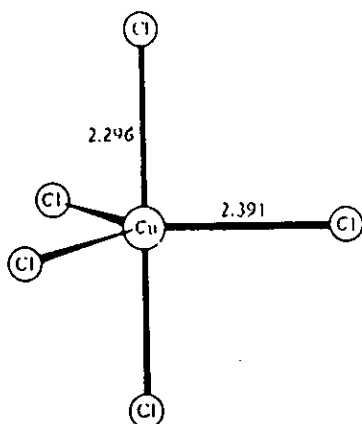
(1971); J. S. Wood, *Progr. Inorg. Chem.*, 16, 227 (1972); R. Morassi, I. Bertini, and L.

Sacconi, *Coord. Chem. Rev.*, 11, 343 (1973).

C. Furlani, *Coordin. Chem. Rev.*, 3, 141 (1968). (١٥)

١ - الهرم الثنائي المثلي المنتظم Regular Trigonal bipyramid , TBP

في هذه الحالة، يجب أن تكون جميع المتصلات متشابهة دون وجود تشويه، والمثال على مركب غير تناسقي بهذا التركيب هو PF_5 . وانيون خماسي كلورونحاسات $[CuCl_5]^{2-}$ pentachlorocuprate (II) هو مثال جيد لأيون معقد له هذا الشكل الهندسي (الشكل ١٠ - ٦) ^(١٧). وبالمقارنة بأطوال الروابط في PF_5 (انظر الصفحات ٢١٦، ٢٩٦، ٢٩٧) فإن الرابطة الاستوائية (equatorial) في معقد النحاس أطول من الرابطة المحورية (axial). وقد كشف عن هذا بملاحظة أن فلك d_{z^2} الموجه باتجاه المتصلات المحورية يحتوي على إلكترون واحد فقط (الإلكترون الفردي في تركيب d^9 ، انظر الشكل ١٠ - ١٠. أو الجدول ٩ - ٢٠)، بالمقارنة مع الكترونيين في الأفلاك الأخرى ^(١٧). وبموجب هذا النموذج فإنه في المعقد الهرمي الثنائي المثلي من فصيلة d^{10} ، يؤدي وجود تماثل في المستوى الفرعي d لازالة هذا التأثير وتصبح الروابط بطول الروابط الاستوائية تقريبا. ولسوء الحظ أدت المحاولات لفصل $[ZnCl_5]^{2-}$ الى تكوين أملاح مزدوجة من نوع ^(١٨) $[Co(NH_3)_6][CdCl_5]$ ولكن أمكن تحضير $[Co(NH_3)_6][ZnCl_4]Cl$ ، ووجد أن له أطوال روابط محورية واستوائية مختلفة فقط بنسبة ١٪ عن بعضها البعض ^(١٩).



الشكل (١٠ - ٦): البناء الهرمي الثنائي المثلي (النوع الاول) للانيون pentachlorocuprate(II) في المركب $[Cr(NH_3)_6][CuCl_5]$. لاحظ الاختلاف في اطوال الروابط.

من: K. N. Raymond et al., *Inorg. Chem.*, 7, 1111 (1968).

K. N. Raymond, D. W. Meek, and J. A. Ibers, *Inorg. Chem.*, 7, 1111 (1968). See also S. A. Goldfield and K. N. Raymond, *ibid.*, 10, 2604 (1971).

R. J. Gillespie, *J. Chem. Soc.*, 4672 (1963). (١٧)

D. W. Meek and J. A. Ibers, *Inorg. Chem.*, 9, 465 (1970). (١٨)

T. V. Long II, A. H. Herlinger, E. F. Epstein, and I. Bernal, *Inorg. Chem.*, 9, 459 (1970). (١٩)

٢ - الهرم الثنائي المثلي المشوه قليلا

كثيرا ما يوجد هذا الترتيب مع المتصلات رباعية الاسنان (tetradentate ligands) والتي تأخذ أحد المواضع المحورية، وثلاثة اوضاع استوائية محافظة بذلك على وضع تماثل الدوران الثلاثي كما في الشكل (١٠ - ٧) (٢٠).

Cyanotris (3-dimethylarsinopropyl) phosphine nickel (II) perchlorate

وقد تكون ذرة الفلز، أو لا تكون، في السطح المثلي، ولكن لمعظم الاغراض يمكننا اعتبار المعقدات من هذا النوع ذات تركيبات هرمية ثنائية مثلية..

٣ - التركيبات المشوهة جدا

قد ينظر الى هذه، على أساس أنها تركيبات هرمية ثنائية مثلية مشوهة جدا، أو هرمية مربعة مشوهة جدا. وفي الحقيقة فقد لوحظ، تقريبا، كل تشويه ممكن بين الهرمي الثنائي المثلي والهرمي المربع. ومن الأمثلة:

ثنائي سيانو (فينيل ايثوكسي فوسفين) نيكل (II) $[\text{Ni}(\text{CN})_2(\phi\text{P}(\text{OEt})_2)_3]$ (الشكل ١٠ - ٨) (٢١).

«Regular» square pyramid

٤ - الهرم المربع المنتظم

يمكن اعتبار هذا البناء صورة معدلة من البناء التالي تكون فيه ذرة الفلز في نفس سطح المتصلات التي تحتل زوايا المربع. وهو بناء غير مهم.

٥ - الهرم المربع المشوه (SP)

هذا الشكل الهندسي «مشوه» بمعنى أن ذرة الفلز تقع فوق سطح المتصلات التي تحتل زوايا المربع. وبمفهوم آخر فهو «منتظم» لأنه اذا كانت جميع المتصلات الاربع متشابهة، كما هو الحال في انيون خاسي سيانو نيكيلات (II)

$[\text{Ni}(\text{CN})_5]^{3-}$ pentacyanonickelate(II) (الشكل ١٠ - ٩) (٢٢، ٢٣)

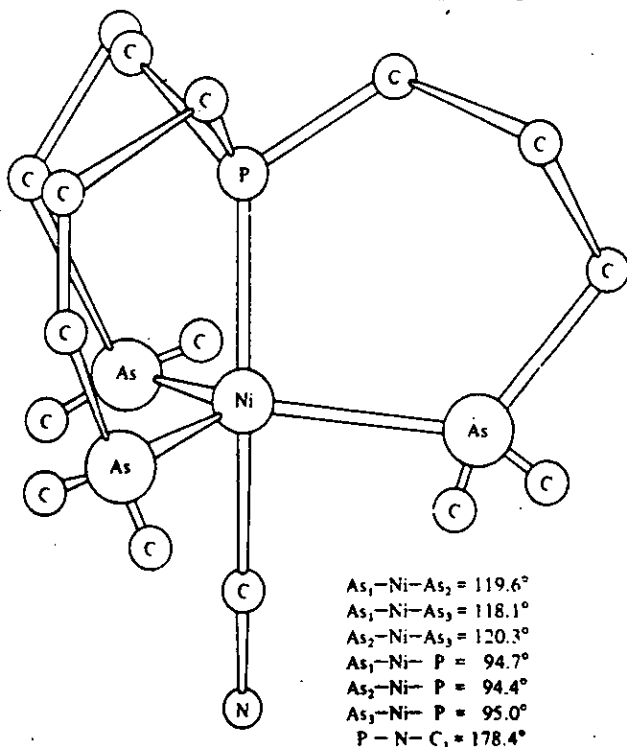
D. L. Stevenson and L. F. Dahl, *J. Am. Chem. Soc.*, 89, 3424 (1967). (٢٠)

J. K. Stalick and J. A. Ibers, *Inorg. Chem.*, 8, 1084 (1969). (٢١)

A. Terzis, K. N. Raymond, and T. G. Spiro, *Inorg. Chem.*, 9, 2415 (1970). (٢٢)

K. N. Raymond, P. W. R. Corfield, and J. A. Ibers, *Inorg. Chem.*, 7, 1362 (1968). (٢٣)

فان الحجاج المبنية على طريقة التهجين أو على تقليص التنافات الفراغية تساند الهرم المربع الذي تقع فيه ذرة الفلز فوق القاعدة المربعة. وضمن هذا المفهوم يكون الهرم المربع المشوه « منتظما » كالبناء الهرمي الثنائي المثلي المناظر.

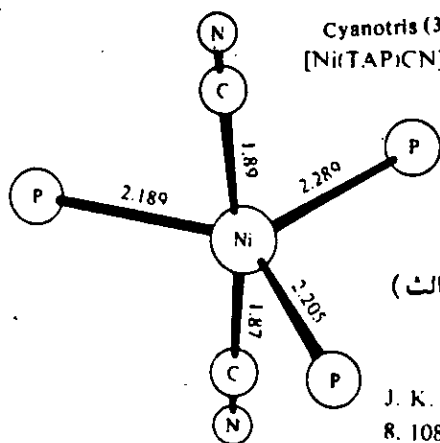


الشكل (١٠ - ٧) : البناء الهرمي الثنائي المثلي المشوه (النوع الثاني) للكاتبون.

Cyanotris (3-dimethylarsino propyl) phosphine nickel (II)
 $[Ni(TAP)CN][ClO_4]$.

من : D. L. Stevenson and L. F. Dahl, *J. Am. Chem. Soc.*,
 89, 3424 (1967).

$(NiCCN)_2 (P\phi(OEt)_2)_2$



الشكل (١٠ - ٨) : البناء الوسطي (النوع الثالث) لـ $[Ni(CN)_2(P\phi(OEt)_2)_2]$. الذرات المتصلة فقط مبينة.

من : J. K. Stalnick and J. A. Ibers, *Inorg. Chem.*,
 8, 1084 (1969)

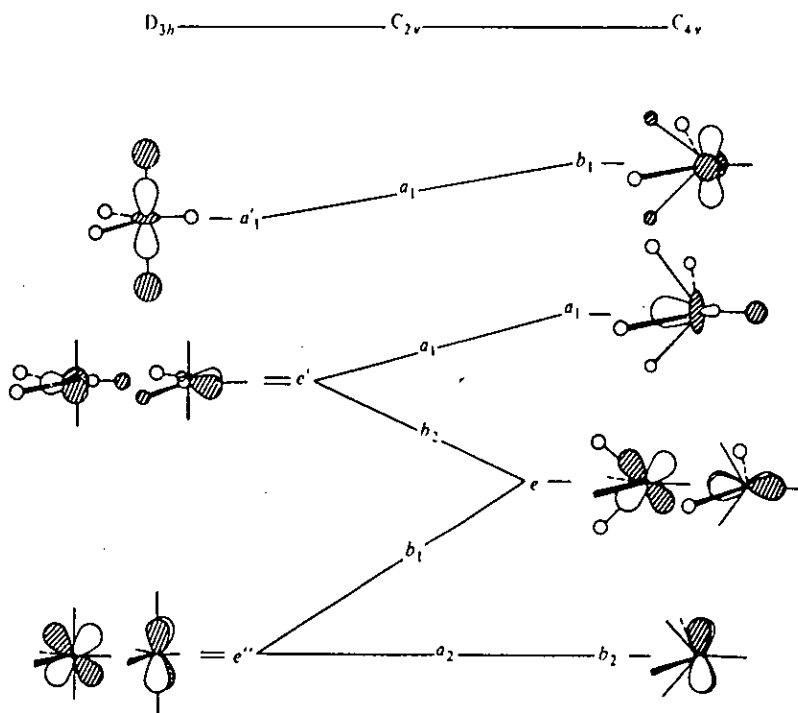
نفسها، ويستمر كذلك في d^8 و d^{10} . ولسوء الحظ، لا تتوافر سوى معلومات قليلة لاختبار هذه التوقعات، إلا أن هناك عددا من معقدات d^8 بالعدد التناسقي 5 (مثل $(Fe(CO)_5)$ معظمها هرمية ثنائية مثلثية. ويتبلور المعقد $Co(dpe)_2Cl^+$ وهو d^7 منخفض الغزل في شكلين - صلب أحمر يحتوي على أيونات SP وشكل أخضر يحتوي على أيونات TBP (الشكل ١٠ - ١١)^(٢٦). ومن الواضح أن طاقة تثبيت مجال المتصلات الطفيفة والتي تفضل SP توازن التفوق المتأصل لبناء TBP، وتسمح بفصل التشكيلين. وفي المحلول، يتحول التشكيلان أحدهما للآخر بسرعة، أما بدوران بري - (Berry pseudorotation) أو بالتفكك والعودة للاتحاد (انظر ص ٣٣٢).

لقد رأينا (ص ٢١٥) أنه في الذرات المركزية اللافلززية d^8 ، تفضل العناصر ذات السالبية العالية الأوضاع المحورية في بناء TBP. ويدل التحليل المبني على أساس الافلاك الجزيئية للمعقدات الفلززية^(٢٧) أن معظم أشكال d^8 تتبع هذا النمط. والاستثناء الملحوظ هو d^8 ، الذي تفضل فيه المجموعات الموجبة المواقع المحورية والمجموعات السالبة المواقع الاستوائية. ويحدث تغير مماثل في قوة الرابطة، حيث أن الرابطة المحورية التي تكون عادة أضعف، تصبح هي الأقوى في توزيع d^8 . ولذا نرى مجموعة الميثيل في الوضع المحوري في معقد $d^8 Ir(I)$ المبين في الشكل (١٠ - ١٢) بعكس وضعها العام في المواقع الاستوائية في الفوسفارانات (Phosphoranes) (ص ٣٣٢ وكذلك بالمقارنة مع الفوسفورانات، وتكون الروابط المحورية في $Fe(CO)_5$ أقصر من الروابط الاستوائية الشكل (١٠ - ١٢ ب)، إلا أنه لا بد من التأكيد على أن هناك استثناءات لهذا السلوك (الجدول ١٠ - ٢).

وبالإضافة إلى ذلك، هناك تعقيدات في المعقدات التي تبدو واضحة المعالم. فمثلا، لوحظ أعلاه أن أطوال الروابط متساوية تقريبا في $CdCl_3^{2-}$. ولكن لما كانت هذه d^{10} فعلينا أن نتوقع أن تكون الروابط المحورية أطول نوعا ما من الروابط الاستوائية، إلا أن الملاحظ هو العكس رغم أن الاختلاف ليس كبيرا.

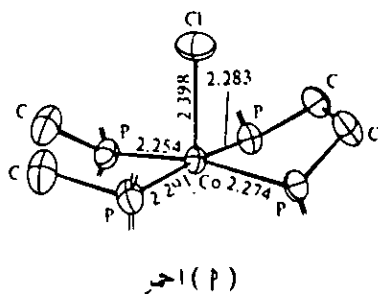
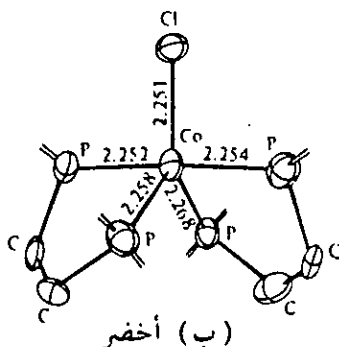
J. K. Stalick, P. W. R. Corfield, and D. W. Meek, *Inorg. Chem.*, 12, 1668 (1973). (٢٦)

A. R. Rossi and R. Hoffman, *Inorg. Chem.*, 14, 365 (1975). (٢٧)



الشكل (١٠ - ١٠): تغير دالة الموجة والطاقة على طول محور دوران بيرى (Berry Pseudorotation). (لاحظ الطاقات النسبية لمستويات D_{3h} و C_{4v}).

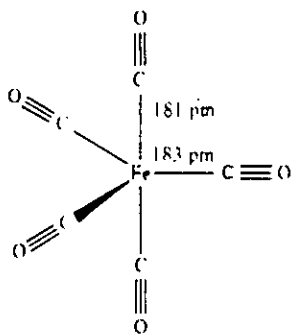
من: A. R. Rossi and R. Hoffman, *Inorg. Chem.*, 14, 365 (1975).



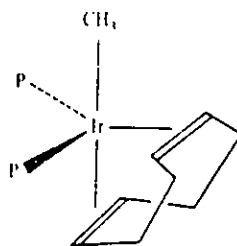
الشكل (١٠ - ١١): بناءات الشكل الأحمر الهرمي المربع (أ) والشكل الأخضر ذي الهرم الثنائي المثلي (ب) للكاتبون chlorobis[1,2-bis-(diphenylphosphino)ethane]cobalt(II) cation.

وقد أزيلت مجموعات الفينيل والمجموعات الأخرى للتوضيح.

من: J. K. Stalick, P. W. R. Corfield, and D. W. Meek, *Inorg. Chem.*, 12, 1668 (1973).



(ب)



(أ)

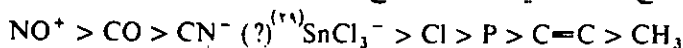
الشكل (١٠ - ١٢): معقدات تبدي «استثناءات» واضحة لقواعد الربط في الهرم الثنائي المثلي. (أ) متصلة الميثيل تسعى الى الوضع المحوري وتسمح لمتصلات باي القوة بشغل الاوضاع الاستوائية. حذفت المجموعات على متصلات الفوسفين للوضوح.

من:

A.R.Rossi and R.Hoffman, *Inorg.Chem.*, 14, 365 (1975)

(ب) الروابط الاستوائية في $\text{Fe}(\text{CO})_5$ أطول قليلا من الروابط المحورية.

وباستخدام هذه الطريقة نفسها في التحليل^(٢٨)، نتوقع أن تفضل متصلات باي الجيدة في معقدات d^8 الوضع الاستوائي. وتسمح لنا سلسلة المركبات المبينة في الشكل (١٠ - ١٣) باختبار ذلك. لاحظ أن معظم المتصلات تقع في كلا الوضعين المحوري والاستوائي، اعتمادا على المتصلات الاخرى الموجودة. فاذا افترضنا أن متصلات باي ستفضل دائما الوضع الاستوائي فاننا نستطيع ترتيبها على النحو التالي:



(٢٨) لا يسمح الحيز هنا بإيراد جميع المشتقات، لكن يلاحظ أن الأسلوب لا يختلف عن الأسلوب المذكور

سابقا للمعقدات ثمانية السطوح (ص ٥٩٥). للأسلوب بكامله انظر المرجع رقم ٢٧.

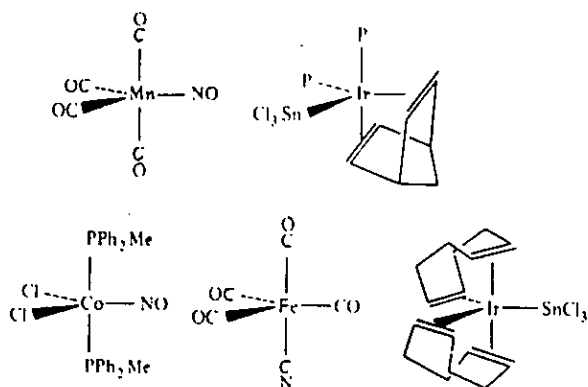
(٢٩) حيث أن CN^- و SnCl_3^- لا توجدان في نفس المقد في هذه السلسلة، فإن عدم التساوي هنا غير مؤكد.

ويمكن مقارنة هذه السلسلة مع السلسلة الواردة في (ص ٦١٤) وهي مشتقة من فرضية مختلفة تماماً، ونستمد الثقة بصحتها من التوافق العام بينهما.

الجدول (١٠ - ٢): أطوال الروابط في بعض معقدات d^8 الهرمية الثنائية المثلية.

الجزء	الفلز - المتصلة محوري	M-L (pm) (بيكومتر) استوائي
$Ni(phosph)_3^{+2}$	٢١٤	٢١٩
$Fe(CO)_5$	١٨١	١٨٣
$Co(CNCH_3)_5^+$	١٨٤	١٨٨
$Pt(SnCl_3)_3^{-3}$	٢٤٠	٢٤٣
$Mn(CO)_5^-$	١٨٢	١٨٠

المصدر: A. R. Rossi and R. Hoffmann, *Inorg. Chem.*, 14, 365 (1975).



الشكل (١٠ - ١٣): سلسلة من المعقدات الهرمية الثنائية المثلية التي تسمح بوضع تنابع لسلسلة مستقبلات باي من ملاحظة تفضيل الموقع الاستوائي على المحوري.

من:

A. R. Rossi and R. Hoffmann, *Inorg. Chem.*, 14, 365 (1975).

اما الشكل الهندسي الهرمي المربع فهو معقد، بسبب امكانية وجود الذرة المركزية في السطح، الذي تكونه المتصلات (منتظم) أو فوق هذا السطح بدرجات متفاوتة (مشوه) وتعتمد توقعات الافلاك الجزيئية على مدة التشويه. وتفترض المناقشة التالية أن ذرة الفلز موجودة فوق السطح كما تكون في العادة. وتحت هذه الظروف، يكون الوضع الطبيعي، $d^{10} d^0 d^0$ ، أن تكون الرابطة القممية (apical) أقوى والروابط الواقعة في القاعدة أضعف. وكما في حالة TBP ينعكس الوضع في بناء d^8 حيث تصبح روابط القاعدة أقوى من الرابطة القممية. وكذلك تسمى المجموعات المانحة عادة (d^0 و d^8) إلى شغل الوضع القممي، ولكن في معقدات d^8 تفضل المتصلات ذات

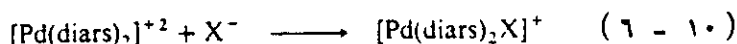
السلبية العالية الوضع القممي. وندعم أطوال الروابط الواردة في الجدول (٣-١٠) هذه الاستنتاجات رغم أنه، وكما ظهر لنا سابقاً، توجد استثناءات محيرة.

الجدول (١٠ - ٣): أطوال الروابط في بعض المعقدات الهرمية المربعة المشوهة

الجزء	الفلز - المتصلة (بيكومتر) قممي	M-L (pm) قاعدى	d ⁿ
Nb(NMe ₂) ₃	١٩٨	٢٠٤	d ⁰
MnCl ₄ ⁻²	٢٥٨	٢٣٠	d ⁴
Ni(CN) ₄ ⁻²	٢١٧	١٨٦	d ⁸
InCl ₃ ⁻²	٢٤٢	٢٤٦	d ¹⁰
Sbφ ₃	٢١٢	٢٢٢	d ¹⁰

المصدر: A. R. Rossi and R. Hoffmann, *Inorg. Chem.*, 14, 365 (1975).

وإذا كان المعقد ذو التناسق الخماسي ناتجاً من إضافة متصلة خامسة ضعيفة الى معقد مسطح مربع يحوي روابط باي قوية:

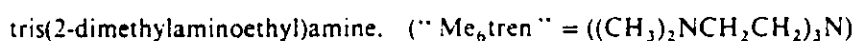


فان متطلبات ربط باي للمتصلات السابقة



تستدعي بقاءها في نفس سطح ذرة الفلز، أو قريباً من ذلك، وبذلك يكون الترتيب الهرمي المربع مفضلاً بقوة.

وأخيراً يمكن للمتصلات متعددة الاسنان (Polydentate) أن تؤثر، لمجرد متطلباتها الفراغية، على الشكل الهندسي للمعقد. فمثلاً، نجد أن بعض المتصلات رباعية الاسنان مثل:



تكوّن معقدات بالعدد التناسقي ٥ فقط (الشكل ١٠ - ١٤)، لأن الظاهر أن المتصلة متعددة الاسنان لا تستطيع أن تمتد الى المواقع الخاصة بمفقد رباعي التناسق - هرمياً أو مسطحاً، كما أنها لا تستطيع ان تتطابق (تنطوي) لتناسب جزءاً من مجال

التناسق ثنائي السطوح^(٢٠). وقد عزز هذا الرأي بدراسة من بعض المعقدات ثمانية السطوح تتكون مع متصلات رباعية الاسنان قريبة الشبه

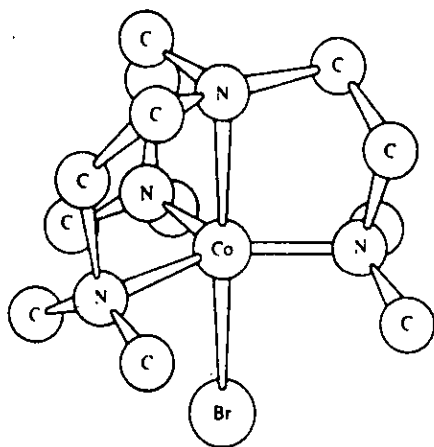
tris(o-diphenylarsinophenyl)arsine ("QAS")

وبين الشكل (١٠ - ١٥) بناء: ثنائي بروموثلاثي (أورثو فينيل أرسينو فينيل) أرسين روثينيوم^(٢١) dibromotris(o-phenylarsinophenyl)arsineruthenium(II).

وتستدعي تقييدات الحلقات الكلاية للمتصلات ان يكون ثنائي السطوح الناتج مشوها. وتفضل بعض المتصلات متعددة الاسنان الترتيب الهندسي في TBP، بينما يفضل البعض الآخر ترتيب SP^(٢٢) فمثلا يشكل الزنك الثنائي معقدات TBP (فورلاني، النوع الثاني ص ٦٥٧ مع ثلاثي (٢ - أمينو إيثيل أمين) حيث تشغل هذه المتصلة

tris(2-aminoethyl)amine (tren)

أحد الوضعين المحوريين والأوضاع الاستوائية الثلاثة، بينما تشغل الوضع المحوري الثاني متصلة ايسوثيوسيانات^(٢٣) (Isothiocyanate) أو كلوريد^(٢٤).



الشكل (١٠ - ١٤): البناء الجزيئي
لكاتيون: برومو ثلاثي (٢ - ثنائي ميثيل
أمينو إيثيل) أمين كوبالت(II) من:

bromotris-(2-dimethylaminoethyl)aminocobalt
(II) [CoBr(Me₂tren)]Br.

P. L. Orioli, *Inorg. Chem.*, 6, 955 (1967).

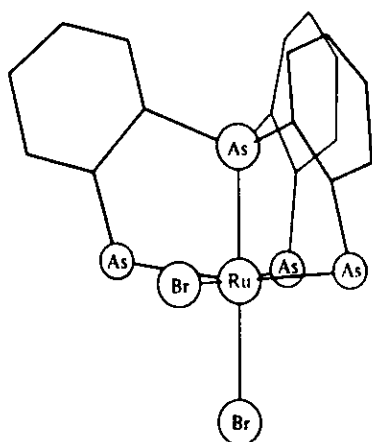
M. Ciampolini and N. Nardi, *Inorg. Chem.*, 5, 41, 1150 (1966); M. Di Vaira and P. L. Orioli, *Inorg. Chem.*, 6, 955 (1967).

R. H. B. Mais, H. M. Powell, and L. M. Venanzi, *Chem. Ind. (London)*, 1204 (1963). (٣١)

L. M. Venanzi, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 3, 453 (٣٢) لمزيد من البحث عن هذه النقطة انظر: (1964); L. Sacconi, *Pure Appl. Chem.*, 17, 95 (1968); C. Furlani, *Coordin. Chem. Rev.*, 3, 141 (1968).

G. D. Andretti, P. C. Jain, and E. C. Lingafelter, *J. Am. Chem. Soc.*, 91, 4112 (1969). (٣٣)

R. J. Sime, R. P. Dodge, A. Zalkin, and D. H. Templeton, *Inorg. Chem.*, 10, 537 (1971). (٣٤)



الشكل (١٠ - ١٥): البناء الجزيئي
لثنائي برومو ثلاثي (أورثو ثنائي فينيل
أرسينو فينيل) أرسين روثيوم (II)
لاحظ التشويه على التآكل الثاني السطوح
من:

P. B. H. Mais et al., *Chem. Ind. (London)*,
1204 (1963).

والمعقدات الهرمية المربعة معروفة أيضا، ومثال ذلك:

ض - ثنائي (هيدرازين كربوكسيلاتو- O,N') زنك (II) ^(٢٥)

trans-bis(hydrazinecarboxyl-ato- N',O)zinc(II)

وض - أكوو ثنائي (٨ - هيدروكسي كينولين) زنك (II) ^(٢٦)

trans-aquobis(8-hydroxyquinoline)zinc(II).

وتأخذ الشكل الهندسي الهرمي المربع المشوه في هذه المعقدات لا يمكن أن يعزى الى تأثيرات طاقة تثبيت مجال المتصلات لأن $Zn(II)$ له تركيب d^{10} . إلا أن من المحتمل أن الشكل الهندسي للمتصلات (مخرب الكلاب) ^(٢٦) والتأثيرات الالكترونية المذكورة أعلاه ^(٢٧) توفر الثبات لهذه المعقدات. وتكون المعقدات خماسية التناسق مع d^8 و d^9 و d^7 و d^8 عالية أو منخفضة الغزل. والقابلية المغناطيسية للمعقدات منخفضة الغزل هي ما نتوقعه اذا كان أحد افلاك d غير متوافر لتحتله إلكترونات d الفلزية. ولذا فإن $S=0$ صفرًا (d^8) و $1/2$ (d^7) و 1 (d^6) و 2 (d^5) و 3 (d^4).

F. Bigoli, A. Braibanti, A. Tiripicchio, and M. T. Camellini, *Chem. Commun.*, 120 (1970). ^(٢٥)

C. S. Kerr, J. M. Stewart, H. S. Preston, H. L. Ammon, and J. E. Huheey, in preparation. ^(٢٦)

^(٢٧) هذه أبسط تهجينات يمكن تصورها. ويمكن وضع مزيد من طبيعة d بدل p للوصول الى نفس التآكل. فمثلا تكون d^8sp أيضا الشكل الهرمي الثلاثي، بينما تكون d^9 و d^8 و d^7 أيضا الشكل الهرمي المربع المشوه. وتعتمد النسبة المثوية الفعلية (d^8 ، 96% ، d^9 ، 94%) على عوامل مثل طاقة التهيج ونوعية التداخل في الهجينات الناتجة.

وعليه فان القابلية المغناطيسية للمعقدات خاسية التناقص المنخفضة الغزل تختلف عن المعقدات المناظرة ثمانية السطوح منخفضة الغزل. ويمكن ان يبرر عدم توافر فلك d الخامس باستخدامه للربط الفكلي الداخلي dsp^3 . وينتج البناء الهرمي الثنائي المثني من التهجين d, sp^3 والبناء الهرمي المربع المشوه من التهجين $d_{x^2-y^2}, sp^3$ ^(٣٧). وبهذا المفهوم تكون نظرية رابطة التكافؤ متفقة كياً مع نظرية المجال البلوري البسيطة أو نظرية الافلاك الجزيئية الاكثر تفصيلاً. وتفسر النظريتان الاخيرتان أيضاً مستويات طاقة أفلاك d الاخرى، كما أنها تعزوان الاختلاف بين المعقدات ذات الغزل العالي والمنخفض الى الطاقات النسبية لأفلاك $d_{x^2-y^2}$ و d_{z^2} (انظر الشكل ١٠ - ١٠). وهناك معقد واحد معروف يكون فيه توازن بين حالي الغزل العالي والغزل المنخفض (ارجع الى الشكل ٩ - ١٦) ^(٣٨). وفي تفسيرها للفصائل ذات الغزل العالي تلجأ نظرية رابطة التكافؤ الى معقدات بأفلاك «داخلية» أو «خارجية»، الا أن النتائج لا تتمتع بدقة مقبولة بنفس الدرجة. وتشبه هذه الحالة كثيراً حالة التشوه رباعي الاضلاع التي وردت في الفصل التاسع من حيث ان هناك مستويات متعددة يجب أن يشملها الاعتبار (على عكس t_2 و e في المعقدات ثمانية السطوح ورباعية السطوح)، وعليه فان مواقع مستويات الطاقة هذه يمكن أن تفسر بصورة مقبولة بواسطة القياسات المطيافية. ويمكن اجمال التناقضات الالكترونية البينية كتقريب أولي في بعض المعقدات ذات الغزل المنخفض وتفسير الطيف بالاعتماد فقط على اساس مخططات مستويات الطاقة البسيطة للالكترتون الواحد (الشكل ١٠-١٦). اما في الحالات الأعم فمن الواجب معاملة تأثيرات الالكترتون - الالكترتون بأسلوب مشابه للأسلوب المذكور في الفصل التاسع للمعقدات ثمانية السطوح ^(٣٩).

ومع ان المشكلات الهندسية والضوئية العديدة الممكنة في حالة العدد التناسقي ٥ معروفة منذ زمن بعيد، الا أن الأمثلة قليلة ومعظمها حديث الاكتشاف. وقد رأينا أمثلة على تشكل TBP-SP في معقد (Ni II) (ص ٤٣٧ في الاصل) ومعقد (Co II) (ص ٤٣٥ في الاصل).

ومثال آخر هو $(\phi_3P)_3[(CF_3)_2C_2S_2]Ru(CO)$ الذي يوجد كمتشكلين

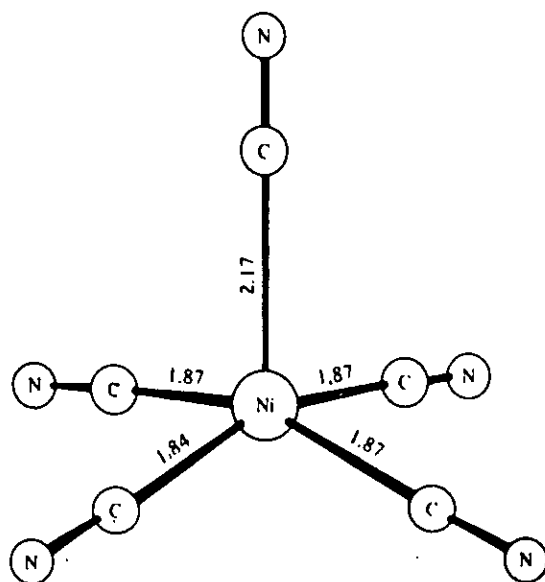
S. M. Nelson and W. S. Kelly, *Chem. Commun.*, 436 (1968).

(٣٨)

(٣٩) سوف لا يبحث الامر بالكامل هنا. وللقاريء المهتم ان يرجع الى:

C. Furlani, *Coordin. Chem. Rev.*, 3, 141 (1968); M. Ciampolini, *Struct. Bonding*, 6, 52 (1969).

ولا يتوقع لحسن الحظ حدوث اختلاط في الأمر، لأنه قد لا توجد مركبات تقع فيها ذرة الفلز تماماً في السطح الذي يشكل القاعدة. والأصناف الخمسة المذكورة توفر أسلوباً مناسباً لبحث هندسة العدد التناسقي ٥، ولكن ليست المركبات جميعها منسجمة بدقة مع هذا التصنيف. وكثيراً ما تكون الاختلافات بين البناءات المتنوعة طفيفة، وحواجز الطاقة التي تمنع التحول فيما بينها صغيرة أيضاً. ولذا، فإن البناءات تتراوح بين هرم ثنائي مثلثي تام وهرم مربع تام مع درجات متفاوتة من الحالات الوسيطة (انظر ص ٢٩١-٢). وميكانيكيات التحول بين البنائين المحددين مهمة حيث أنها تلقي بعض الضوء على امكانيات التفاعل. فلا نحتاج إلا إلى حركة بسيطة للمتصلات لنسب التحول من بناء إلى آخر. (٢١).



الشكل (٩-١٠): البناء الهرمي المربع (النوع الخامس) للأنيون [Pentacyanonickelate (II)] في $[Cr(en)_3][Ni(CN)_5] \cdot 1.5 H_2O$. لاحظ الاختلاف في أطوال الروابط. انظر النص لمناقشة كاملة عن هذا المركب.

من: K. N. Raymond and P. W. R. Corfield, *Inorg. Chem.*, 7, 1362 (1968).

وهناك ملحان لها أهمية خاصة فيما يتعلق بالتوازن الدقيق بين القوى التي تفضل بناء TBP على بناء SP، وهما ملحان لخماسي سيانو نيكييلات (II)

Pentacyanonickelate (II) فيها كاتيونان مختلفان لكن بينهما شبة كبيراً.

R. R. Holmes, R. M. Dieters, and J. A. Golen, *Inorg. Chem.*, 8, 2612 (1969)

(٢٤)

حيث حلل ميكانيكيات التحول هذه بواسطة الاهتزازات النشطة لاطياف تحت الأحمر ورامان في الجزيء.

Tris(1,3-propanediamine)chromium(III)pentacyanonickelate.
[Cr(en)₃][Ni(CN)₅],

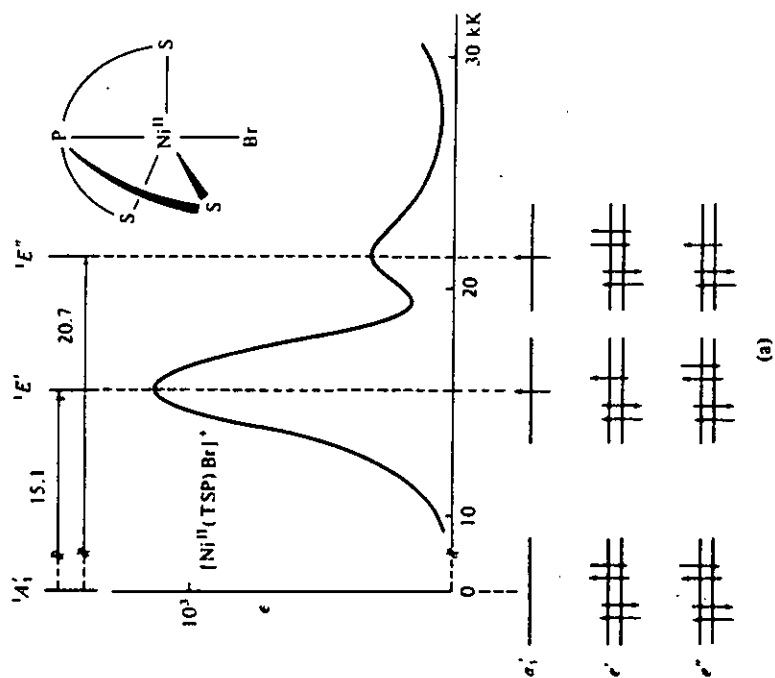
ان

يحتوي على انيون يشبه ما في الشكل (١٠ - ٩)^(٢٢). وفي المقابل يحتوي:
tris (ethylenediamine)chromium(III) pentacyanonickelate(II) sesquihydrate,

البلوري [Cr(en)₃][Ni(CN)₅] · 1.5H₂O على الانيون الهرمي المربع
(الشكل ١٠ - ٩) والانيون الهرمي الثنائي المثلي المشوه قليلا^(٢٣). وقد أظهرت
أطياف الاشعة تحت الحمراء (IR) وأطياف رامان (Raman) لهذا الصلب مجموعتين من
الامتصاصات، الأولى منها (مجموعة الهرم الثنائي المثلي) تختفي عندما ينزع ١,٥ جزىء
ماء من هذا المركب^(٢٤). وهذا يظهر أن بناء (SP) أكثر ثباتا بصورة طفيفة تستطيع
معهما القوى الناشئة في البلورة الماهة ان تثبت بناء (TBP). والظاهر أيضا أن البناء في
المحاليل المائية هو أيضا هرمي مربع^(٢٥).

والقوى التي تجذب كلا من البناءين المحددين ليست مفهومة بالكامل، ولكن
بإمكان ذكر التعميمات التالية. فعلى أساس التنافرات بين المتصلات فقط، سواءاً
اعتبرت تبسيطاً الكتروستاتيكية صرفة أو كتشافرات باولي (Pauli) أي أزواج
الالكترونات المكونة للروابط (انظر ص ٢٩٦-٧)، هذه التنافرات تجذب بناء
TBP^(١٧). ولهذا السبب يكاد يكون لكل^(٢٥) مركب بالعدد التناسقي ٥ مع عنصر
مركزي لا فلزي (مثل PF₅) تركيب هرمي ثنائي مثلي، حيث لا توجد التأثيرات
الناجمة عن الملء غير الكامل لأفلاك d. وكذلك فإننا نتوقع أن تفضل البناءات d^٥ و
d^{١٥} الترتيب الهرمي الثنائي المثلي. وبمقارنة الطاقات النسبية للأفلاك في الهرم
الثنائي المثلي (D_{3h}) مقابل الهرم المربع المشوه (C_{4v}) الشكل (١٠ - ١٠)
يظهر أن بناءات d^١ و d^٢ تفضل أيضا الشكل الهندسي TBP، وللأسباب نفسها.
وكذلك يجب أن تفضل الترتيبات d^٣ و d^٤ بناء TBP على بناء SP، وبشكل أكثر
بروزاً لأن أفلاك e⁻ في (D_{3h}) أكثر ثباتاً من أفلاك e في SP. وفي المقابل، فإن d^٥
منخفضة الغزل يجب أن تفضل بناء SP، لأن أفلاك e في الأخير أقل طاقة من أفلاك
e في المعقد الهرمي الثنائي المثلي. وبالنسبة لـ d^٥ يتحول أيضاً تتابع الثبات للأسباب

(٢٥) بحث الاستثناءات في ص ١٩٤ - ١٩٥ في الاصل.



(a)

bromotris(methylmercapto-o-phenyl)phosphinenickel(II) (II) (ب) برومو ثلاثي ميثيل ميركابتو -o- فينيل) أرسين نيكل (II) (ا) برومو ثلاثي ميثيل ميركابتو -o- فينيل) فوسفين نيكل (II) من : (1968), 3, 141 *Coord. Chem. Rev.*, C. Furlani, *Coord. Chem. Rev.*, 3, 141 (1968).

الشكل (١٦-١٠): اطيف الكاتيونات:

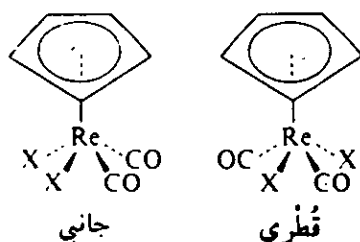
(ا) برومو ثلاثي ميثيل ميركابتو -o- فينيل) فوسفين نيكل (II)

(ب) برومو ثلاثي ميثيل ميركابتو -o- فينيل) أرسين نيكل (II)

من : (1968), 3, 141 *Coord. Chem. Rev.*, C. Furlani, *Coord. Chem. Rev.*, 3, 141 (1968).

(b)

الأول يرتقالي والثاني بنفسجي. وهذان التشكلات يتواجدان معا في المحلول ويمكن بلورتها كمواد نقية. وكلا التشكلين لها شكل هرمي مربع مشوه، إلا أنه في التشكل البرتقالي تكون متصلة أول أوكسيد الكربون في الوضع القمعي، وفي التشكل البنفسجي تكون متصلة أول أوكسيد الكربون في القاعدة مع وجود إحدى ذرات الفسفور عند قمة الهرم (الشكل ١٠-١٧)^(١٠). ويوجد نوع آخر من التشكل الهندسي المشابه في المعقد الفلزّي العضوي: ثنائي برومو ثنائي كربونيل سايكلوبنتادينيل رينيوم (III) $\text{dibromodicarbonylcyclopentadienylrhodium(III)}$. ففي كل من التشكلين توجد حلقة سايكلوبنتا دينيل (Cyclopentadienyl) عند قمة الهرم المربع بينما تكون متصلات القاعدة إما في ترتيب جانبي (latetal) أو قطري (diagonal)^(١١):

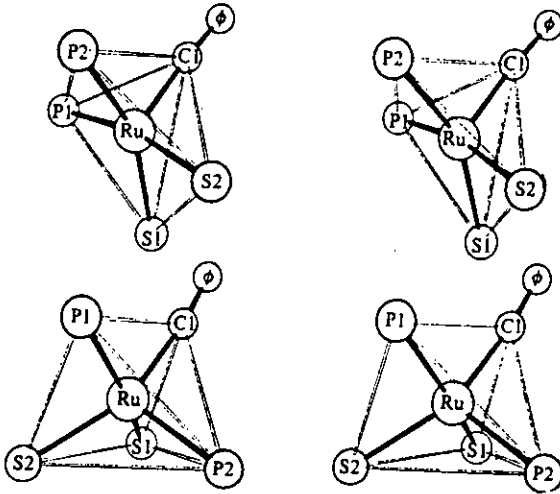


وقد يقال ان حلقة سايكلوبنتا دينيل هي في الحقيقة متصلة خاسية الاسنان (انظر الفصل الثالث عشر لبحث مركبات بنتاهبتو (pentahapto) الفلزّية العضوية). وعلى أي حال فإن المركب ذو أهمية كبيرة لأن التشكل في المعقدات ذات العدد التناسقي ٩ اشد افتقاراً إلى امثلة معروفة بالمقارنة مع المعقدات ذات العدد التناسقي ٥. واخيراً، فالتشكل الضوئي أقل ندرة. وأول مثال^(١٢) لتعيين الترتيب المطلق (absolute configuration) لمعقد من هذا النوع مبين في الشكل (١٠-١٨). لاحظ أنه لو كانت المتصلة ثنائية الاسنان هي أيون أوكسالات، فسوف يكون هناك سطح عاكس، ويختفي النشاط الضوئي.

- I. Bernal, A. Clearfield, E. F. Epstein, J. S. Ricci, Jr., A. Balch, and J. S. Miller, *Chem. Commun.*, 39 (1973); I. Bernal, A. Clearfield, and J. S. Ricci, Jr., *J. Cryst. Mol. Struct.*, 4, 43 (1974); A. Clearfield, E. F. Epstein, and I. Bernal, *J. Coordin. Chem.*, 6, 227 (1977).
 R. B. King and R. H. Reimann, *Inorg. Chem.*, 15, 179 (1976) (١١)
 S. J. La Placa, I. Bernal, H. Brunner, and W. A. Herrman, *Angew. Chem. (Int.)*, 14, 353, (1975); (١٢)
 M. G. Reisner, I. Bernal, H. Brunner, and M. J. Am. Chem. Soc. (تحت الطبع):
 Muschiol, *Angew. Chem. (Int.)*, 15, 776 (1976); M. G. Reisner, I. Bernal, H. Brunner, and J. Wachter,

العدد التناسقي ٦

هذا العدد هو أكثر الأعداد التناسقية شيوعاً. فمع أيونات معينة تتكون معقدات بالعدد التناسقي ٦ بشكل يكاد يكون تاماً. وعلى سبيل المثال، تكون Cr(III) و Co(III) على الغالب ثمانية السطوح في معقداتها^(١٢). وقد كانت السلسلة الكبيرة من معقدات Cr(III) و Co(III) الثمانية السطوح هي التي قادت فيرنر الى وضع نظريات عن الكيمياء التناسقية وشكلت تقريباً الأساس لجميع الاعمال الكلاسيكية عن المركبات المعقدة. وقبل مناقشة مختلف امكانات التشكل للمعقدات ثمانية السطوح يجدر بنا ان نذكر الاشكال الهندسية القليلة غير ثمانية السطوح.



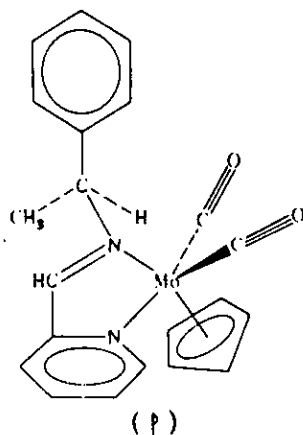
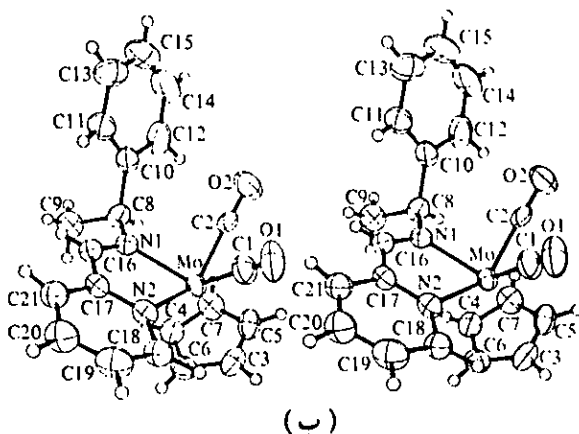
الشكل (١٠-١٧): منظر مجسم
لمجال التناسق الداخلي حول ذرة
الروثينيوم المركزية في التشكيلين
البرتنالي في الأعلى والبنفسجي (في
الاسفل) لـ: $[(\phi_3\text{P})_2(\text{CF}_3)_2\text{C}_2\text{S}_2]$

من: I. Bernal, A. Clearfield,
and J. S. Ricci, Jr., *J. Cryst. Mol.*
Struct., 4, 43 (1974).

(٤٣) لقد ذكر المصدر التالي سلسلة من المعقدات الهرمية الثمانية المثلية للصيغة العامة $[\text{CoX}_3(\text{PR}_3)_2]$.
K. A. Jensen, B. Nygaard, and C. T. Pedersen, *Acta Chem. Scand.*, 17, 1126 (1963).

ويبدو ان المعقد الوحيد غير ثماني السطوح للكروم الثلاثي هو

$[\text{CrCl}_3(\text{NMe}_3)_2]$, G. W. A. Fowles and P. T. Greene, *Chem. Commun.*, 784 (1966).



الشكل (١٠-١٨): معقد قاعدة شيف (Schiff base) للكاتبون
dicarbonylpentadienylmolybdenum(II)
(أ) رسم تقليدي (ب) منظر مجسم.

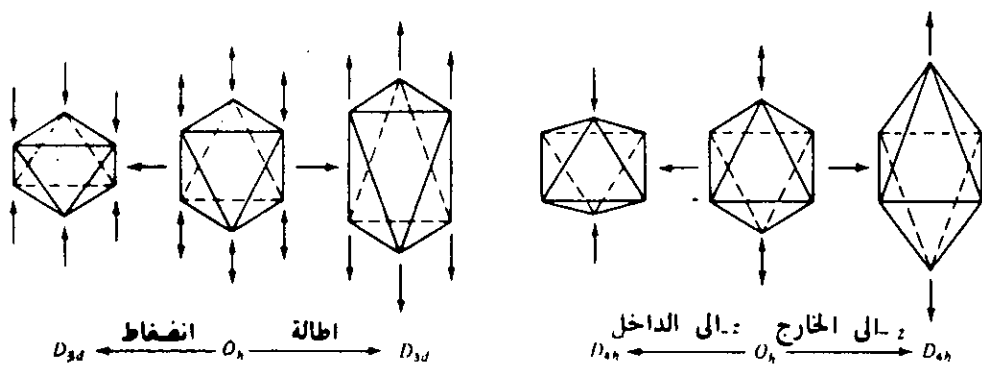
من: I. Bernal, S. J. La Placa, J. D. Korp, H. Brunner, and
W. A. Herrmann, *Inorg. Chem.*, 17 (1978)

تشويحات على التائل الثاني السطوح التام

هناك شكلان مهمان نوعا ما لتشويه المعقدات ثمانية السطوح. الاول هو التشويه رباعي الاضلاع وذلك بالاطالة أو الانضغاط على طول المحاور الرباعية الدوران للتائي السطوح (الشكل ١٠-١٩ أ). وقد سبق الحديث عن هذا النوع من التشويه عند مناقشة تأثيرات جان - نيللر. والامكانية الاخرى هي الاطالة أو الانضغاط على طول أحد محاور الدوران الثلاثية الاربعة للشكل ثنائي السطوح والتي تمر في مراكز الوجوه (الشكل ١٠-١٩ ب)، مما يؤدي الى منشور مثلثي مقلوب (trigonal antiprism). وقد وجد التناسق المنشوري المثلثي المقلوب^(١١) لنصف ذرات الثوريوم في ThI_2 . والتناسق المنشوري المثلثي (trigonal prismatic) للنصف الآخر (الشكل ١٠-٢٠) غير ان كلا هذين التناسقين لا أهمية لها في المعقدات الجزيئية المنفصلة^(١٢).

(١١) L. J. Guggenberger and R. A. Jacobson, *Inorg. Chem.*, 7, 2257 (1968).

(١٢) قد تكون المجالات الثلثية المركبة على المجالات ثمانية السطوح مهمة في تفسير الاجسام الصلبة الايونية بصورة غالبية مثل الباقيوت (انظر: C. J. Ballhausen, "An Introduction to Ligand Field Theory," McGraw-Hill, New York, 1962).



الشكل (١٩-١٠): التشويه المثلثي والرباعي الاضلاع في معقد ثنائي السطوح، وقد يحدث أي منها عن طريق الاطالة او الانضغاط.

ويمكن أن نذكر هنا شكلاً ثانياً وهو ليس في الحقيقة تشويهاً، ولكنه يتضمن انخفاضاً في التناظر. ويتكون هذا باستبدال حلقات كلابية مثل ايثلين ثنائي أمين بست متصلات احادية الاسنان في معقد مثل $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ ليتحول الى $[Co(en)_3]^{3+}$. وليس للمعقد الاخير سطح تماثل، وقد أنقص تماثله من O_h الى D_3 . وانقاص التناظر هذا ذو أثر ضئيل من معظم الوجوه (طيف معقد ايثلين ثنائي أمين تماماً لطيف معقد سداسي أمين) فيما عدا أنه يجعل بالامكان فصل التشكلات النشطة ضوئياً (انظر ص ٦٨١).

Trigonal Prism

المشور المثلثي

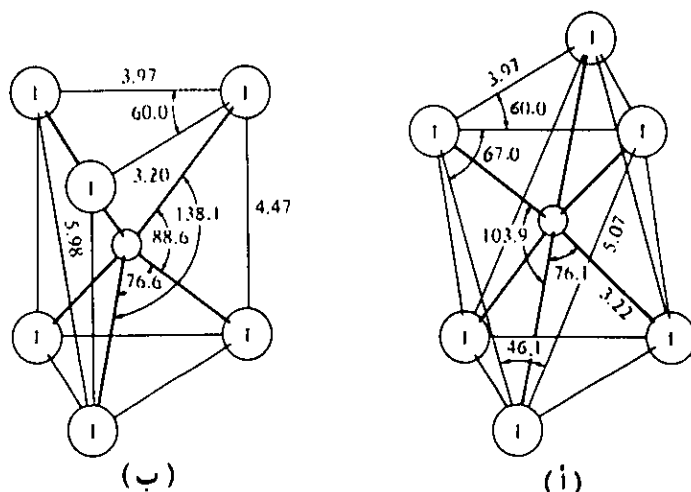
مع أن معظم المعقدات سداسية التناظر قد تشتق من الشكل الهندسي ثنائي السطوح، إلا أن هناك معقدات قليلة مهمة لها الشكل الهندسي المشوري المثلثي (الشكل ١٠-٢٠ ب) والشكل (١٠-٢١). وإلى ما قبل عدة سنوات كانت الامثلة الوحيدة للتناظر المشوري المثلثي هي الشبكات البلورية مثل كبريتيدات الفلزات الثقيلة مثل MoS_2 و WS_2 (١٦). وكان أول مثال لهذا الشكل الهندسي في معقد جزيئي منفصل هو: $tris(cis-1,2-diphenylethene-1,2-dithiolato)rhenium$. (الشكل ١٠-٢١) (١٧).

ومنذ اكتشافه أمكن تمييز سلسلة لا بأس بها من المعقدات المشورية المثلثية بها

A. F. Wells, "Structural Inorganic Chemistry," 4th ed., Oxford University Press, London, (١٦) 1975, p. 612.

R. Eisenberg and J. A. Ibers, *J. Am. Chem. Soc.*, 87, 3776 (1965); *Inorg. Chem.*, 5, 411 (1966). (١٧)

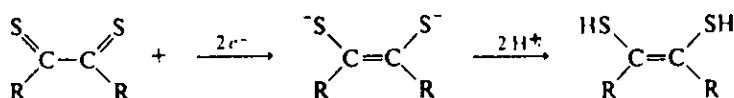
متصلات من نوع $R_2C_2S_2$ مع الرينيوم والمولبدنيوم والتنتستن والفناديوم والزركونيوم. وبالإضافة الى ذلك فقد اقترح هذا البناء لفلزات أخرى^(١٨).



الشكل (٢٠-١٠) بناء بلوري جزئي لـ ThI_3 يبين (أ) تناسق منشور مثلثي مقلوب لنصف ذرات الثوريوم و (ب) تناسق منشور مثلثي للنصف الآخر.

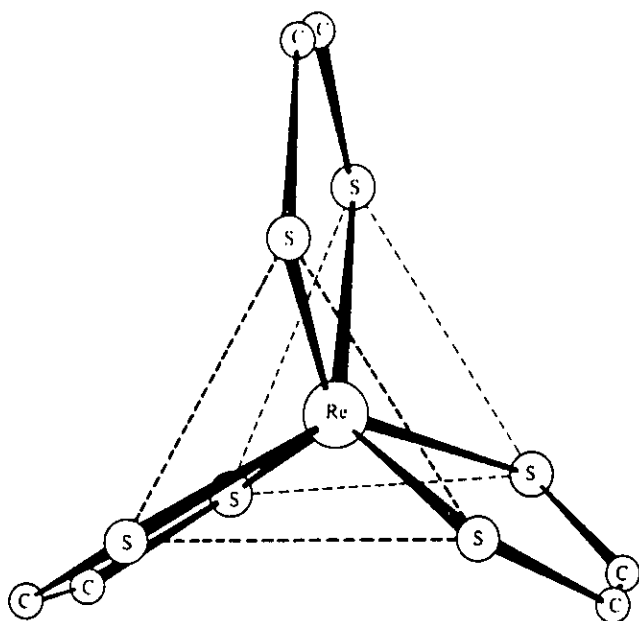
من: L. J. Guggenberger and R. A. Jacobson, *Inorg. Chem.*, 7, 2257 (1968).

وهناك غموض كبير حول الشحنة على مثل هذه المتصلات. وقد يكون ذلك بسبب امكانية صياغتها على صورة ثنائي ثيو كيتون (dithio ketone) متعادل ($n=0$)، او كأيون ثنائي ثنائي ثيول (dithiol) غير مشبع ($n=2$). ولفرق الالكترونين يمكن اظهاره على النحو التالي:



ولما كانت الالكترونات المعنية قد أزيلت من مواقعها الى أفلاك جزيئية لا تخص المتصلات وحدها بل للفلز أيضاً، فإن محاولة تخصيص شحنة شكلية للمتصلة او للفلز امر مستحيل بل ولا معنى له.

A. E. Smith, G. N. Schrauzer, V. P. Mayweg, and W. Heinrich, *J. Am. Chem. Soc.*, 87, 5798 (1965); R. Eisenberg, E. I. Stiefel, R. C. Rosenberg, and H. B. Gray, *ibid.*, 88, 2874 (1966); R. Eisenberg and H. B. Gray, *Inorg. Chem.*, 6, 1849 (1967); E. I. Stiefel, Z. Dori, and H. B. Gray, *J. Am. Chem. Soc.*, 89, 3353 (1967); M. J. Bennett, M. Gowie, J. L. Martin, and J. Takats, *ibid.*, 95, 7504 (1973).



الشكل (٢١-١٠): بناء $[Re(S_2C_2R_2)_3]$. حلقات الفينيل محذوفة للوضوح.
R. Eisenberg and J. A. Ibers, *Inorg. Chem.*, 5, 411 (1966). من:

وبالإضافة الى المعقدات المتعادلة، يمكن اضافة الكترون أو الكترونين أو ثلاثة الكترونات لتتكون الفصائل المختزلة من النوع $[M(S_2C_2R_2)_2]^{-p}$. وتشير الدلائل المتوافرة حالياً الى ان الفصائل المختزلة تميل الى الاحتفاظ بالتناسق المنشوري المثلي، مع بعض التشوه، باتجاه الشكل ثماني السطوح المنتظم، وهو تشوه يزداد بزيادة الالكترونات المضافة.

وقد أعدت مخططات طاقة للأفلاك الجزيئية لتوضيح الخصائص الطيفية والاستقطابية (polarographic) لهذه المعقدات^(١٩) . ومن المظاهر الأكثر أهمية لمعقدات 1,2-ethenedithiolate أو 1,2-dithiolene قصر المسافة بين ذرتي الكبريت للحلقة الكلاية. والمسافة ثابتة بصورة ملموسة عند حوالي ٣.٥ بيكتر اي تقل بمقدار ٦٠ بيكتر عن مجموع أنصاف أقطار فان دير قال (الجدول ٦-١). ويدل ذلك على امكانية عالية لبعض الترابط بين S-S الذي قد يجعل البناء المثلي اكثر ثباتاً^(٢٠) . ومن الطرق لتحقيق ذلك سحب ذرات الكبريت نحو بعضها البعض لتقليص زاوية العضة

E. I. Stiefel, R. Eisenberg, R. C. Rosenberg, and H. B. Gray, *J. Am. Chem. Soc.*, 88, 2956 (1966); G. N. Schrauzer and V. P. Mayweg, *ibid.*, 88, 3235 (1966).

= J. A. McCleverty, *Progr. Inorg. Chem.*.

(وهي حوالي ٨١° في المعقد المبين في الشكل ١٠-٢١)، بينما يتطلب التناسق ثماني السطوح المنتظم ٩٠°. والطريقة الأخرى للنظر إليها هي التخيل بأن الشكل (١٠-٢١) قد عانى التفافا مقداره ٦٠° لأحد مثلثات S_3 ليكون شكلا ثماني السطوح. وإذا بقيت الأبعاد الأخرى كما هي، فإن ذرات الكبريت ستبتعد عن بعضها البعض.

وهناك معقد معروف بتناسق منشوري مثلثي من ذرات الأوكسجين. فالكاتيون $bis[tris(amidoethoxido)cobalt(III)]cobalt(II)$ به أيونان من $Co(III)$ بتناسق ثماني السطوح وإيون $Co(II)$ بتناسق منشوري مثلثي (الشكل ١٠-٢٢). ويعتقد أنه في هذا المعقد يفضل المنشور المثلثي على ثماني سطوح ثالث بسبب التنافرات بين المتصلات في الأخير.

وهناك طريقة أخرى للحصول على التناسق المنشوري المثلثي وذلك بأعداد متصلة ذات قوام ثابت يساند هذا الشكل الهندسي. ولنأخذ مثلا المتصلة المبينة في الشكل (١٠-٢٣). فإذا احتلت مجموعات بيريدين الديمينو (Pyridineal dimino) الثلاثة أوضاعاً محورية على حلقة سايكلووهكسان (وهذا ما يجب أن يكون إذا كانت ذرات النيتروجين الست متناسقة مع الفلز نفسه) فإن الحلقات الكلالية $N-N$ ستكون رأسية (متوازية). فإذا تناسق Zn^{+2} مع هذه المتصلة، فسيكون للمعقد الناتج شكل هندسي منشوري مثلثي منتظم^(٥٧). وعلى العموم، فإن الشكل الهندسي المنشوري المثلثي يوفر طاقة تثبيت مجال متصلات أقل مما يوفر ثماني السطوح، ولا يتفوق عليه في ذلك أبداً (الشكل ١٠-٢٤)^(٥٨). وقد وجد أن مركبات $Zn^{+2}(d^{10})$ و $Mn^{+2}(d^5)$ و $Co^{+2}(d^7)$ توجد على غط مساحيق غير مميزة، تدل على أن تشويه الشكل الهندسي المنشوري المثلثي قليل بحيث يمكن إهماله. وبالمقارنة، تختلف معقدات Fe^{+2} و Ni^{+2} عن المعقدات الثلاثة الأولى كما تختلف فيما بينها، موحية بأن لها أشكالاً هندسية مختلفة^(٥٩). وتم الحصول على

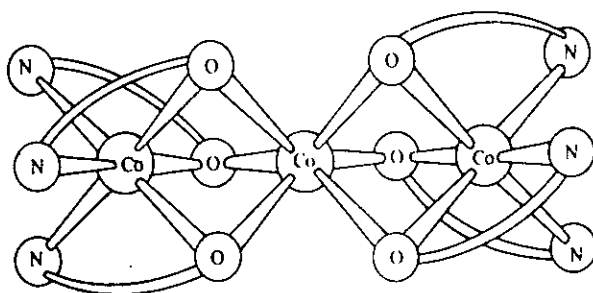
10, 49 (1968), F. A. Cotton, Ed., Wiley (Interscience), New York; G. N. Schrauzer, *Trans. Metal Chem.*, 4, 299 (1968), R. L. Carlin, Ed., Dekker, New York; R. Eisenberg, *Progr. Inorg. Chem.*, 12, 295 (1970), S. J. Lippard, Ed., Wiley (Interscience), New York.

J. A. Bertrand, J. A. Kelley, and E. G. Vassian, *J. Am. Chem. Soc.*, 91, 2394 (1969). (٥١)
W. O. Gillum, J. C. Huffman, W. E. Streib, and R. A. D. Wentworth, *Chem. Commun.*, 843 (٥٢
(1969).

(٥٣) لمناقشة هذا التأثير وكذلك العوامل الأخرى التي تؤثر على التناسق المنشوري المثلثي انظر:

R. A. D. Wentworth, *Coord. Chem. Rev.*, 9, 171 (1972/73).

W. O. Gillum, R. A. D. Wentworth, and R. F. Childers, *Inorg. Chem.*, 9, 1825 (1970). (٥٤)

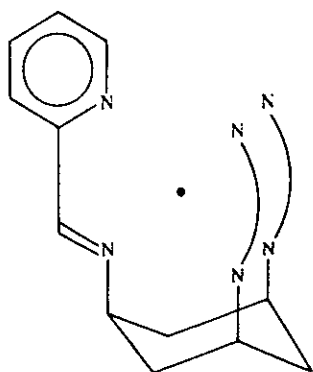


الشكل (٢٢-١٠): رسم تخطيطي
لـ $[Co(Co(OCH_2CH_2NH_2)_3)_2]^{+2}$
ذرة الكوبالت المركزية لها تناسق
منشوري مثلثي.

من: J. A. Bertrand et al
J. Am. Chem. Soc., 91, 2394
(1969)

البناء الكامل لمعقد Ni^{+2} باستخدام الاشعة السينية^(٥٥)، ووجد أنه يكاد يكون وسطاً
بين الشكل المنشوري المثلثي والشكل ثماني السطوح. وعلى أساس الشكل (٢٤-١٠)
نتوقع أن تكون LFSE الاضافية للمعقدات ثمانية السطوح حسب الترتيب التالي:
 $Mn^{+2}=Zn^{+2}$ (عالي الغزل) $Co^{+2}>Ni^{+2}$ (عالي الغزل) Fe^{+2} (منخفض الغزل)
 Co^{+3} (منخفض الغزل)

وهذا يفسر الشكل الهندسي المنشوري المثلثي لمعقدات $Co(II)$ و $Mn(II)$ و
 $Zn(II)$ والتشويه الحاصل في معقد $Ni(II)$ ، كما يتوقع ان يكون معقد $Fe(II)$ اكثر
تشويهاً نحو الشكل الهندسي الثماني السطوح.



الشكل (٢٣-١٠)

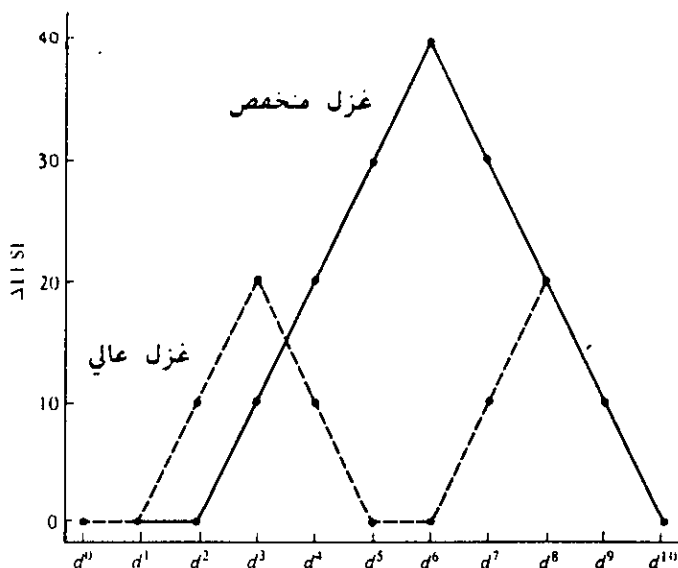
بناء Cis-1,1,5-tris (pyridine-2-Admine) cyclohexane

مع المجموعات البديلة المتصلة في أوضاع محورية. وتشير
النقطة الى مكان وجود الفلز في الكلاب الثلاثي.

٥٥ E. B. Fleischer, A. E. Gebala, D. R. Swift, P. A. Tasker, *Inorg. Chem.*, 11, 2775 (1972).

لناقشة احدث عن هذه التأثيرات وعن الاشكال الهندسية الاخرى للعدد التناسقي ٦، انظر:

R. Hoffmann, J. M. Howell, and A. R. Rossi, *J. Am. Chem. Soc.*, 98, 2484 (1976).



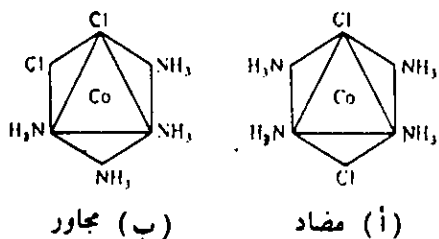
الشكل (٢٤-١٠): الثبات النسبي (LFSE) للتناسق ثماني السطوح مقابل التناسق المشعري المثلي كدالة لاشتغال أفلاك d . لاحظ الحد الأقصى لـ d^4 منخفض الغزل والحدود الدنيا لـ d^9 عالية الغزل و d^{10} .

من: W. O. Gillum, R. A. D. Wentworth and R. F. Childers, *Inorg. Chem.*, 9, 1825 (1970).

التشكل الهندسي في المعقدات ثمانية السطوح

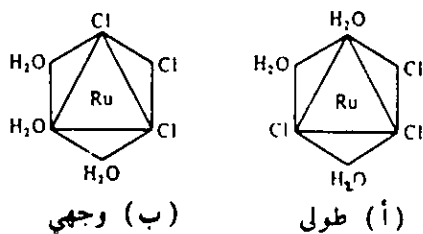
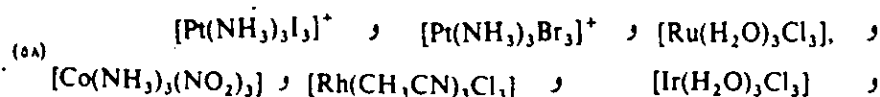
هناك نوعان بسيطان ممكنان لتشكل المجاورة والتضاد في المعقدات ثمانية السطوح. الأول للمعقدات من نوع MA_2B_6 حيث تكون متصلات A مجاورة لبعضها بعضاً (الشكل ٢٥-١٠ أ)، أو على قمم متقابلة من الشكل ثماني السطوح (الشكل ٢٥-١٠ ب). وقد درس فيرنر معقدات من هذا النوع حيث بين أن المعقدات الخضراء والبنفسجية للكوبالت الثلاثي هي من هذا النوع (انظر ص ٥٠٦ - ٥٠٧). وقد عرف عدد كبير جداً من هذه المعقدات، وقد كانت ميداناً خصباً لدراسة التأثيرات البنائية^(٥٦). وقد تجدد الاهتمام بها مؤخراً لدراسة تأثيرات انخفاض التماثل على أطيف انتقال الإلكترونات.

F. Basolo, in "The Chemistry of the Coordination Compounds," J. C. Bailar, Jr., Ed., (٥٦) Van Nostrand-Reinhold, New York, 1956, pp. 277-308.



الشكل (١٠-٢٥): أمثلة على مشكلات المجاورة والتضاد.

وهناك أيضا مشكلان ممكنان للمعقدات من نوع MA_3B_3 : تكون المتصلات من نوع واحد مثلثا متساوي الأضلاع على أحد الوجوه (المشكل الوجهي Facial isomer الشكل ١٠-٢٦ أ) أو (٢) قد تشغل ثلاثة أماكن بحيث يكون اثنان منها متقابلان أو متضادان (المشكل الطولي Meridional isomer الشكل ١٠-٢٦ ب) (٥٧). وبالمقارنة مع مشكلات المجاورة والتضاد لـ MA_3B_3 التي تعد بالآلاف، لم يميز أكثر من حوالي نصف دزينة من المشكلات الوجهية - الطولية: $[Ru(H_2O)_3Cl_3]$



الشكل (١٠-٢٦): أمثلة على المشكلات الوجهية - الطولية.

وإذا زاد عدد أنواع المتصلات، أو إذا كانت المتصلات متعددة الأسنان، فستحدث حالات تشكل أكثر، ولكن يمكن ربطها بمشكلات المجاورة والتضاد المذكورة أعلاه (٥٩). وقد يستخدم بدل العبارات مجاور - مضاد أو وجهي - طولي نظام

(٥٧) تدعي هذه أحيانا مشكلات المجاورة والتضاد. ولكن يفضل استخدام العبارات وجهي - طولي.

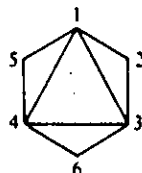
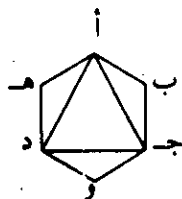
(٥٨) انظر المرجع التالي والمراجع المذكورة فيه

R. B. Hagel and L. F. Druding, *Inorg. Chem.*, 9, 1496 (1970).

(٥٩) لبحث قصير عن أنواع التشكل الأخرى انظر: J. V. Quagliano and L. M. Vallerino.

"Coordination Chemistry," Heath, Lexington, Mass., 1969, Chap. V.

رقمي أو حرفي (الشكل ١٠-٢٧). فيكون المنشكل الوجهي هو أ، ب، ج، أو ١، ٢، ٣ والمنشكل الطولي أ، ب، ج أو ١، ٢، ٣.



الشكل (١٠-٢٧): طريقة تحديد الاماكن في معقد ثماني السطوح.

وقد ظهر عدد من الآراء حول أفضل أساليب تصنيف المنشكلات في الحالات الأكثر تعقيداً مثل $[Pt(py)(NH_3)(NO_2)(Cl)(Br)(I)]$ (خسة عشر منشكلاً هندسياً يتألف كل منها من زوج D و IL). على القارئ المهتم أن يرجع إلى الآراء الأولى لبيلر (Ballar)^(١٠) وإلى ما جرى عليها من تعديل من أجل استخدام الحاسب الإلكتروني^(١١). وقد وضع دوغلاس و ماك دانيال^(١٢) (Douglas and Mc Daniel) طريقة لرسم المنشكلات بالاستفادة من مبادئ التمثيل كوسيلة لمنع التكرار. وأخيراً، أعدت أوراق تبين الاستفادة من نظرية بوليا (Polya) ونظرية المجموعة^(١٣) (group theory).

التشكل الضوئي في المعقدات ثمانية السطوح

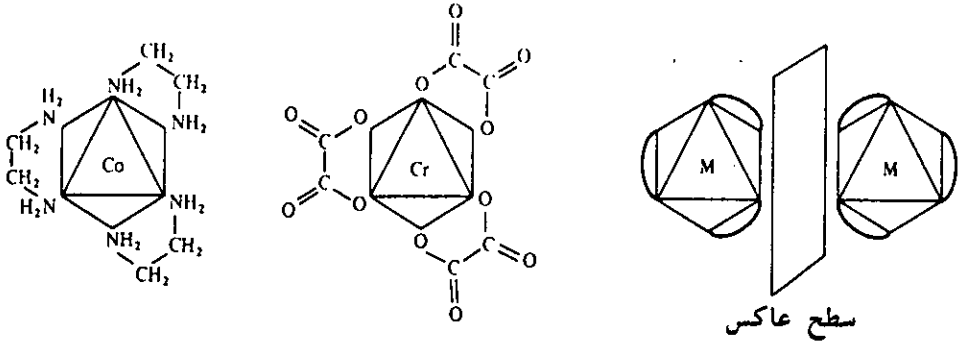
ذكر أعلاه أن المعقدات التي تحوي ثلاث متصلات كلابية من النوع $[Co(en)_3]^{3+}$ تفتقر إلى سطح تماثل. ونتيجة لذلك فإن مثل هذه المعقدات، يمكن أن يوجد بأحدى الصورتين النشطتين ضوئياً (أو مخلوط راسيمي منها racemic mixture). ويوضح الشكل (١٠-٢٨) الأيونات المعقدة $[Co(en)_3]^{3+}$ و $Cr(ox)_3]^{3-}$ التي يبدى كل منها تشكلاً ضوئياً. وهناك وسيلة للتحقق من الافتقار إلى سطح تماثل (وبالتالي وجود التشكل الضوئي) وهي إثبات عدم قابلية تطابق المنشكلين (nonsuperimposability). ومع أنه يمكن بالتمرين المستمر أن يتحقق ذلك بتفحص الرسوم التخطيطية على الورق، فإن القارئ مدعو لأن يستخدم نماذج ذات أبعاد ثلاثة ليرفع قدرته على إدراك العمق والتوجيه اللازمين لتحليل الرسوم بسهولة (يقدم الملحق ز إرشادات حول بناء نماذج ورقية بسيطة لهذه الغاية).

J. C. Bailar, Jr., *J. Chem. Educ.*, **34**, 334, 626 (1957); S. A. Mayper, *J. Chem. Educ.*, **34**, 623 (1957).

W. E. Bennett, *Inorg. Chem.*, **8**, 1325 (1969). (١١)

B. E. Douglas and D. H. McDaniel, "Concepts and Models of Inorganic Chemistry," Blaisdell, (١٢ Waltham, Mass., 1965, pp. 365-368.

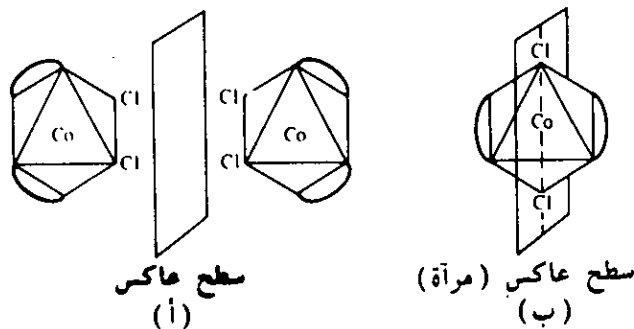
B. A. Kennedy, D. A. McQuarrie, and C. H. Brubaker, Jr., *Inorg. Chem.*, **3**, 265 (1964); I. V. Krivoshei, *Zh. Strukt. Khim.*, **6**, 322 (1965) [*J. Struct. Chem. (Engl. transl.)*, **6**, 304 (1965)]. (١٣)



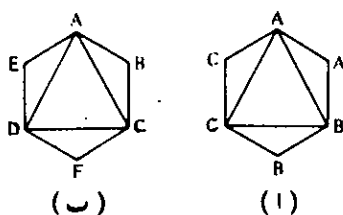
الشكل (٢٨-١٠): بناءات المعقدات النشطة ضوئياً $[Co(en)_3]^{3+}$ و $[Cr(ox)_3]^{3-}$ (متشكل واحد من كل منهما) ورسم يوضح النمط المستخدم لتمثيل التشكيلين الضوئيين لمعقد يحوي ثلاث متصلات كلايةية.

وليس من الضروري ان تكون هناك ثلاث حلقات كلايةية. ففي الشكل (٢٩-١٠) مثال لمعقد قابل للفصل يشبه الكاتيون المذكور قبل قليل tetraammine dichlorocobalt (III). وهناك متشكلان هندسيان، مجاور ومضاد. وللآخر ثلاثة سطوح تماثل داخلية وبالتالي فهو غير نشط ضوئياً، أما الأول فنشط ضوئياً. فنتيجة لاحتلال أيوني كلوريد محل ذرتي نيتروجين من حلقة ايثلين ثنائي أمين دون اخلال بالشكل الهندسي المتبقي، فإنه يحتفظ بنشاطه الضوئي^(٦٤). ولأغراض عدم التماثل الضوئي (Optical dissymmetry) لا يعتبر تغيير ذرتي نيتروجين بأيوني كلوريد مهما. فمن حيث المبدأ يمكن اخلال متصلات أحادية الاسنان مكان حلقات ايثلين ثنائي أمين كلها طالما امكن الاحتفاظ بالترتيب «اللولبي» (Screw) للمتصلات (الشكل ١٠-٣٠ أ). وأخيراً اذا كانت جميع المتصلات الست المتصلة بذرة الفلز المركزية مختلفة (الشكل ١٠-٣٠ ب) فان المعقد سيكون بطبيعة الحال نشطاً ضوئياً. وهناك امكانات عديدة أخرى للتشكل الضوئي بأعداد متباينة من مجموعات مختلفة، مع أو بدون حلقات كلايةية. ومن الناحية العملية، ينحصر فصل المتشكلات الضوئية في المعقدات الحاوية للحلقات الكلايةية لسببين: (١) وجود الحلقات الكلايةية يعطي المعقد مزيداً من الثبات (انظر التأثير «الكلاي» chelate effect ص ٧٢٦) (٢) المعقدات التي لا تحوي حلقات كلايةية صعبة التحصير، كما أن من الصعب فصل العدد الكبير من المتشكلات الهندسية.

(٦٤) ان «اخلال» ايونات الكلوريد محل ايثلين ثنائي أمين المذكور هنا هو «تفاعل بالقلم على الورق» ويشير الى التغير الشكل. ولا يفهم منه ان باستطاعة ايوني الكلوريد في المحلول مهاجمة الايون الموجب $[Co(en)_3]^{3+}$. نعم الاحتفاظ بالترتيب.



الشكل (١٠-٢٩): (أ) التشكلان الضوئيان لـ
 ملح بنفسجي (III) *cis*-dichlorobis(ethylenediamine)cobalt
 (ب) الملح الأخضر (III) *trans*-dichlorobis(ethylenediamine)cobalt
 حيث يظهر سطح تماثل داخلي (هناك اثنان آخران متعامدان مع
 السطح المين).



الشكل (١٠-٣٠): أمثلة على ترتيبات
 للمتصلات مصحوبة بنشاط ضوئي رغم
 عدم وجود حلقات كلاية.

وقد حضر فيرنر مشكلات ضوئية وفصلها كبرهان معزز لنظريته عن التناقص ثنائي السطوح. ومع أنه لم يشرح الموضوع في ورقته الاولى، الا أنه يبدو أن الفكرة راودته بعد أربع أو خمس سنوات^(٦٥)، حيث استطاع ان يفصل الكاتيون *amminechlorobis(ethylenediamine)cobalt(III)* (الشكل ١٠-٢٩ مع استبدال مجموعة امونيا بمجموعة كلوريد) حوالي عشر سنوات من بداية اهتمامه بهذا الموضوع^(٦٦). وقد أدرك فيرنر ان وجود التشكلات الضوئية في المركبات المجاورة دون المضادة يتعارض مع الصيغ البديلة لهذه المركبات. وقد نجح في فصل سلسلة كبيرة من المعقدات التي تحوي ايونات $Co(III)$ و $Cr(III)$ و $Fe(II)$ و

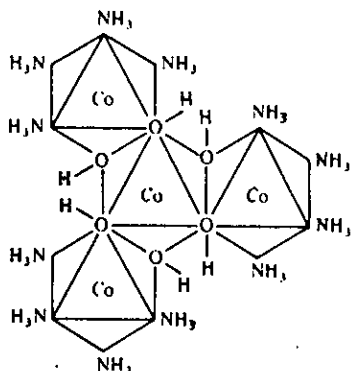
(٦٥) لقد ذكر فيرنر الامكانية في رسالة الى زميله ارنست ميوستي Arturo Miolati عام ١٨٩٧. انظر،

"Classics in Coordination Chemistry," G. B. Kauffman, Ed., Dover, New York, 1968, pp. 155-158.

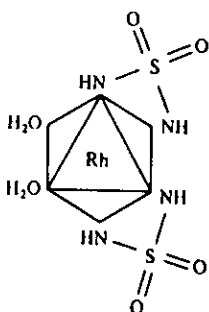
(٦٦) A. Werner and V. L. King, *Chem. Ber.*, **44**, 1887 (1911).

Rh(III) والمتصلات ethylenediamine ، oxalate و dipyridyl كحلقات كلاية. إلا أن بعض نقاده أشاروا إلى أن جميع هذه المتصلات تحتوي على كربون ولذا قللوا من أهمية نتائجه لأنهم قرنوا النشاط الضوئي بالمركبات العضوية وليس بالمركبات غير العضوية مع إهمال جميع قضايا التآكل. ولاسكات هذه المناقشات التي كانت تبدو في ظاهرها معقولة، حضر فيرنر وفصل معقدا متعدد الأنوية (polynuclear) لا

يحتوي على ذرات كربون (الشكل ١٠-٣١)^(٦٧). وبهذا العمل، أجهز على التمييز بين الكربون والعناصر الأخرى، الذي كان يجب أن يدفن بتجارب فوهلر (Wöhler) عام ١٨٢٨. ومن المثير حقاً، أن نعرف أنه في جميع ما تلا أعمال فيرنر، لم يتم سوى فصل معقد واحد آخر خال من الكربون هو sodium *cis*-diaquobis(sulfamido)rhodate (III) (الشكل ١٠-٣٢)^(٦٨)، وذلك لما في تحضير كلابيات خالية من الكربون من صعوبة.



الشكل (١٠-٣١): متشكل ضوئي واحد للكاتبون
tris(tetraammine-μ-dihydroxocobalt(III))cobalt(III)



الشكل (١٠-٣٢): متشكل ضوئي واحد للأنيون.
cis-diaquobis(sulfamido)rhodate(III)

٦٧) وهناك ترجمة لهذا المقال في: A. Werner, *Chem. Ber.*, 47, 3087 (1914). A translation may be found in "Classics in Coordination Chemistry," pp. 177-184.

٦٨) F. G. Mann, *J. Chem. Soc.*, 412 (1933).

فصل المعقدات النشطة ضوئياً

قليلون هم الكيميائيون غير العضويين، الذين حالفهم الحظ كباستور (Pasteur). يتبلور مركباتهم النشطة ضوئياً كبلورات ندية (enantiomers)، يمكن فصلها بالتفحص البصري. ولكن تم تطوير طرق كيميائية متنوعة لفصل المركبات التناسقية^(٦٩). وقد تضمنت جميعها تفاعل الفصائل النشطة ضوئياً، مع بعض الفصائل الأخرى النشطة ضوئياً. فالنسبة للكاثيونات النشطة ضوئياً، يؤدي التفاعل مع التترات (tartarate) أو مع α -bromocamphor π -sulfonate النشطة ضوئياً أو مع انيونات معقد فلزي إلى دياستيريومرات (diastereomers) تختلف في ذاتيتها مما يؤدي إلى إزاحة التوازن في المحلول أو إلى تغييرات أخرى متنوعة في الخواص الفيزيائية مما يجعل الفصل ممكناً. ولتحليل الانيونات، قد تستخدم قواعد نشطة ضوئياً مثل ستركنين (Strychnine) أو بروسين (brucine) (تتحول بالبرنة إلى كاثيونات). أما الفصائل المتعادلة فيصعب فصلها لأنها لا تكون أملاحاً. ويمكن استخدام الاختلاف في السلوك الفيزيائي حيال مواد غير متألدة كاستخلاص التفاضلي في مذيب لا تماثلي، أو الامتزاز التفاضلي من المحلول على الكوارتز (quartz) أو السكر، أو الامتزاز التفاضلي للحالة الغازية باستخدام كروماتوغرافيا الطور البخاري على أنبوب معبأ بمواد معينة^(٧٠).

الترتيب المطلق للمعقدات Absolute configuration of Complexes

إن تحديد العلاقة الفراغية المطلقة (الكيرالية Chirality or handedness) للذرات في مركب تناسقي غير متأل مسألة أثارت اهتمام الكيميائيين غير العضويين منذ أيام فيرنر، الذي لم تتوافر لديه أي من الأساليب المتوافرة الآن لهذا التحديد. لاحظ أنه لا يمكن تحديد الترتيب المطلق اعتماداً على اتجاه دوران مستوى الضوء المستقطب^(٧١).

(٦٩) للإطلاع على استعراض في التفريق والاساليب التجريبية الأخرى انظر: F. Basolo, in "Coordination Chemistry," J. C. Bailar, Jr., Ed., Van Nostrand-Reinhold, New York, 1956, Chap. 8, and S. Kirchner, in "Preparative Inorganic Reactions," W. M. Jolly, Ed., Wiley (Interscience), New York, 1964, Vol. I, Chap. 2.

R. E. Sievers, R. W. Moshier, and M. L. Morris, *Inorg. Chem.*, 1, 966 (1962); R. E. Sievers, in "Coordination Chemistry," S. Kirchner, Ed., Plenum Press, New York, 1969, pp. 270-288.

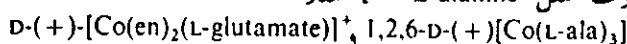
(٧١) مثلاً، من المعروف أن انداد $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$ و $[\text{Rh}(\text{en})_3]^{3+}$ التي تدبر ضوء الصوديوم D في نفس الاتجاه لها ترتيب مطلق متعاكس. أي أنها صور مرآة (مع إهمال الفرق بين Co و Rh).

(Plane polarized Light) مع أننا سنرى أن تحليل الخواص الدورانية للأنداد يعطي أدلة قوية حول الترتيب. وقد اقترح فيرنر قاعدة للذائبية تربط الترتيبات بعضها ببعض: «إذا أعطينا مركبين نشطين ضوئياً لها أربعة أنداد A' و B ، A' و B و B' »^(٧١) تكون ديستيريومرات مع عامل فصل نشط ضوئياً C ، فانه تتكون أربعة مركبات $BC, A'C, AC, B'C$ فالديستيريومران الأقل ذائبية يمتلكان ترتيبين متماثلين. أي انه إذا كان $A'C$ و BC' هما الأقل ذائبية، فهذا يدل على تشابه ترتيب B' وترتيب A' ، وعلى أن النقص في الذائبية دليل على الرص الأكثر فعالية لهذه الايونات بوجود الايون C النشط ضوئياً^(٧٢). ومع أن فيرنر كان قادراً على تطبيق هذه القاعدة لايجاد علاقة بين معقد وآخر، إلا أنه لم يستطيع ايجاد طريقة لتحديد الترتيب المطلق لأي معقد^(٧٣).

وقد تم تحديد الترتيبات المطلقة للمركبات التناسقية بطريقتين: -

(١) التحديد المباشر باستخدام الاشعة السينية لتركيب معقد يحتوي على متصلة أو

أكثر لها ترتيب معروف مثل L-alanine^(٧٤)، مثلاً



(٢) تحديد الترتيب بواسطة التشتيت غير السوي للاشعة السينية

، (anomalous dispersion of X-rays)، والمسمى تحليل بيغوت^(٧٥) (Bijvoet analysis).

مثلاً $D-(+)-[Co(en)_3]^+ \text{ و } L-(-)-[Co(pn)_3]^+$ ^(٧٦).

(٧٢) تشير A و A' الى ندي للمركب رقم ١، و B و B' الى ندي المركب رقم ٢.

(٧٣) كما ذكر في الفصلين ٣ و ٦، هناك عوامل كثيرة تؤثر على طاقة الشبكة البلورية وعلى الذائبية وعليه فان أي قاعدة كهذه تكون صحيحة بصورة تقريبية فقط. وقد اعيدت صياغتها لاعطائها مزيداً من القوة هكذا، اذا كانت الديستيريومرات الاقل قابلية للذوبان الناتجة من بعض أنداد أيونين مع أيون مضاد يستخدم للتفريق، اذا كانت هذه متشابهة بلورياً، فان لهذه الانداد ترتيبات متشابهة.

[K. Garbett and R. D. Gillard, *J. Chem. Soc., A.*, 802 (1966).]

(٧٤) لاحظ المشكلة المشابهة في الكيمياء العضوية وعمل اميل فيشر (Emil Fischer)

(٧٥) لاحظ ان هذا الاسلوب ليس «مطلقاً»، حيث انه يعتمد على معرفة الترتيب المطلق للمنتصلة العضوية الذي يرتبط في النهاية بتحليل بيغوت لـ $Sodium rubidium \text{ tartate } (+)$

(٧٦) J. M. Bijvoet, *Endeavour*, 14, 71 (1955).

(٧٧) اقترحت أنظمة متعددة لوصف ترتيبات المعقدات. ويستخدم البحث الحالي اصطلاحين.

(١) تنسب الأنداد D الى $D^{+3}[Co(en)_3]$ (الشكل (١٠-٣٨))، والأنداد L هي صور مرآة،

(٢) صنف كانداد Δ أو انداد A على أساس اللوالب اليمنى واليسرى عندما ينظر اليها باتجاه المحور

الثلاثي [T. S. Piper, *J. Am. Chem. Soc.*, 83, 3908 (1961)]. وقد اقترحت أنظمة أخرى.

وقد استخدم مؤخراً، وبصورة واسعة، أسلوبان متقاربان للتحليل الضوئي، وهما التشبث الدوراني الضوئي (Optical rotatory dispersion, ORD) والامتصاص الدائري المزدوج (Circular dichroism, CD) لتحديد الترتيبات المطلقة. ولكي نبحت هذين الأسلوبين، لا بد من كلمة قصيرة عن التفاعل بين الأشعاع الكهرومغناطيسي والمادة (٧٨) فانكسار الضوء (كما يقاس بمعامل الانكسار n) ينتج عن استحثاث قطبية في الوسط (من التفاعل بين المكون الكهربائي للضوء والكترونات المادة). وإذا كانت جميع الجزيئات متائلة ولا تمتص الضوء فإن التأثير الوحيد سيكون إبطاء سرعة الضوء (بالنسبة للفراغ) عندما يمر في الوسط.

ففي ذلك الجزء من الطيف الذي لا يمتص فيه معقد معين، يكون معامل الانكسار ثابتاً نسبياً. أما بجوار قمم الامتصاص فتحدث تغيرات كبيرة (الشكل ١٠-٢٣). فقمم الامتصاص ناتجة عن إثارة الالكترونات من مستويات طاقة منخفضة إلى مستويات طاقة أعلى، وتحت هذه الظروف، يكون التفاعل بين الأشعاع الكهرومغناطيسي والالكترونات في حده الأقصى. وإذا مرر ضوء مستقطب في مستوى خلال محلول يحتوي على جزيئات نشطة ضوئياً مكونة من أحد الانداد، فإن مستواه يدور، إما إلى اليمين (+ أو باتجاه عقارب الساعة) أو إلى اليسار (- أو عكس اتجاه عقارب الساعة) كما يراه الملاحظ ويعرف الدوران النوعي على طول الموجة λ كالتالي:

$$[\alpha]_{\lambda} = \frac{\alpha}{lc} \quad (٧-١٠)$$

حيث α عبارة عن الدوران مقاساً بالدرجات، l طول مسار الضوء (بالديسمترات) خلال الوسط النشط ضوئياً، و c التركيز بالغرامات لكل مليلتر من المحلول. ويعرف الدوران الجزيئي $[\phi]$ (molecular rotation) كالتالي:

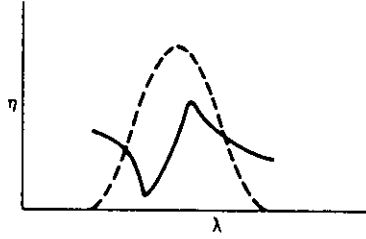
$$[\phi] = \frac{M[\alpha]}{100} \quad (٨-١٠)$$

حيث M عبارة عن الوزن الجزيئي للمركب النشط ضوئياً.

(٧٨) لتفصيل أكثر وواف تقريباً عن هذه الموضوعات انظر: R. D. Gillard, *Progr. Inorg. Chem.*, 7, 215 (1966), F. A. Cotton, Ed., Wiley (Interscience), New York, and R. D. Gillard, in "Physical Methods of Advanced Inorganic Chemistry," H. A. O. Hill and P. Day, Eds., Wiley (Interscience), New York, 1968, p. 167; S. Kirschner and N. Ahmad, in "Coordination Chemistry," S. Kirschner, Ed., Plenum Press, New York, 1969, pp. 42-63. Short accounts of current theory are provided by J. A. Schellman, *Acc. Chem. Res.*, 1, 144 (1968) and B. Bosnich, *ibid.*, 2, 266 (1969).

وهناك وصف قصير عن النظرية الحديثة في:

J. A. Schellman, *Acc. Chem. Res.*, 1, 144 (1968) and B. Bosnich, *ibid.*, 2, 266 (1969).



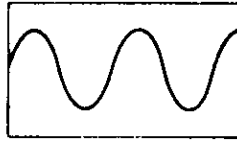
الشكل (١٠-٢٣): التغير في معامل الانكسار لمركب في منطقة الامتصاص: (الخط الأسود) معامل الامتصاص، (الخط المتقطع) قمة الامتصاص.

من: R. D. Gillard *Progr. Inorg. Chem.*, 7, 215 (1966), F. A. Cotton, Ed., Wiley (Interscience), New York.

وينتج دوران الضوء من الانكسار غير المتساوي للجانبين الايمن واليسر للضوء المستقطب دائريا. ويمكن اعتبار الضوء المستقطب في مستوى ضوءاً يتذبذب فيه المكون الكهربائي في مستوى واحد فقط (الشكل ١٠-٣٤ أ، ب)، ويمكن أن يحلل الى مكونين دائريين الاستقطاب، متساويين في الشدة، ويدوران باتجاهين متعاكسين، حيث يمر المكون الكهربائي بدورة واحدة، لكل طول موجة (الشكل ١٠-٣٤ ج، د). وينشأ دوران الضوء المستقطب في مستوى من حقيقة أن للجزيئات غير المتماثلة معاملات انكسار مختلفة. η_1 و η_2 تجاه المكونين الايمن واليسر للضوء المستقطب دائريا. فيتفاعل المكونان بصورة مختلفة مع الوسط، مما يخرجها عن نفس الطور (out of phase)، فإذا عاذا للاتحاد، يكون مستوى الاستقطاب قد دار (الشكل ١٠-٣٥).

وإذا قيس الدوران في منطقة بعيدة عن قمم الامتصاص، فالاختلاف في معامل الانكسار هو العامل الوحيد المعني. ومع ذلك فإن الدوران النوعي يعتمد على طول موجة الضوء المستخدم والذي يجب أن يذكر دائماً. فإذا استخدم خط الصوديوم D (طول الموجة $\lambda = 589$ نانومتر) كالعادة، يكون الدوران $[\alpha]_D$ أو $[\alpha]_{589}^{(v)}$. ويزداد الاختلاف في الدوران النوعي كلما اقتربنا من قمة الامتصاص. والسبب في ذلك أن معاملات الانكسار η_1 و η_2 تتغير بسرعة مع طول الموجة كما هو الحال بالنسبة للضوء غير المستقطب (الشكل ١٠-٣٣). وكنتيجة لذلك ينخفض الدوران النوعي الى حده الأدنى ويمر بالصفر عند الحد الأقصى للامتصاص، ثم يرتفع

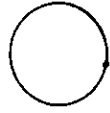
(٧٩) حيث ان الخط D هو المستعمل كثيرا، فان الحرف D كثيرا ما يحذف، لكنه يجب ان يبين الطول اذا استخدمت موجات أخرى.



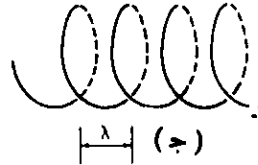
(ب)



(أ)

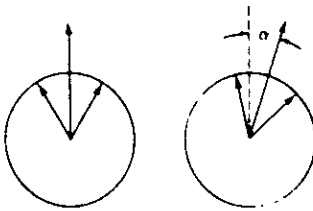


(هـ)



(د)

الشكل (١٠-٣٤): (أ) ضوء مستقطب في مستوى افقي، (ب) ضوء مستقطب في مستوى رأسي، (جـ) ضوء دائري الاستقطاب أيسر، (د) ضوء دائري الاستقطاب أيمن (هـ) ضوء دائري الاستقطاب أيسر (أعلى) وأيمن (أسفل) كما يراها الملاحظ.

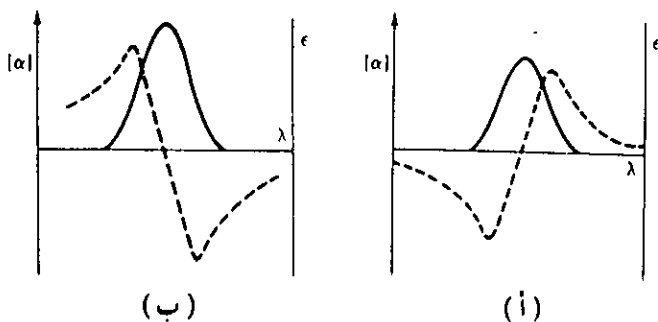


الشكل (١٠-٣٥): دوران يميني لضوء مستقطب في مستوى ناتج عن الدوران غير المتساوي لضوء دائري الاستقطاب أيسر وأيمن: (الى اليسار) الضوء يدخل العينة، (الى اليمين) الضوء يخرج من العينة.

بسرعة الى حده الأقصى. ويسمى قياس تغير الدوران مع طول الموجة بالتنشيت الدوراني الضوئي (ORD)، بينما يسمى الانعكاس المفاجيء للدوران بجوار قمة الامتصاص بتأثير كوتون (Cotton effect) (١٠-٣٦). فإذا كان المعقد يدير الضوء في البداية باتجاه عقارب الساعة، ينعكس التأثير ويرتفع منحنى تنشيت الدوران الضوئي الى الحد الأقصى، ثم يهبط فجأة الى الحد الأدنى ومن ثم يرتفع ببطء.

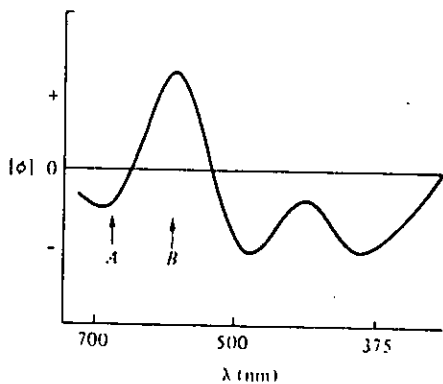
٨٠) سمي باسم الفيزيائي الفرنسي ايمي كوتون Alme Cotton

(الشكل ١٠-٣٦ ب). وكننتيجة لتغير اشارة الدوران بتغير طول الموجة حدث خلط فيما نشر عن هذا الموضوع عندما لم يكن طول الموجة محددا (الشكل ١٠-٣٧). وتفيد منحنيات تشتيت الدوران الضوئي كالتالي في الشكل (١٠-٣٦) في تحديد الترتيبات المطلقة. فقد عينت الترتيبات المطلقة لانداد: tris (alaninato) cobalt (III) و tris (ethylenediamine) cobalt (III) و his(ethylenediamine)glutamato cobalt (III) من دراسات الاشعة السينية. وقد وجد أن لانداد D لهذه المعقدات الثلاثة أطياف ORD متشابهة (الشكل ١٠-٣٨).



(الشكل ١٠ - ٣٦): تأثير كوتون: (أ) تأثير كوتون الموجب، (ب) تأثير كوتون السالب الاسود) قمة امتصاص، (الخط المنقطع) منحنى تشتيت الدوران الضوئي.

R. D. Gillard, *Progr. Inorg. Chem.*, 7, 215 (1966), F. A. Cotton, Ed., Wiley (Interscience), New York.

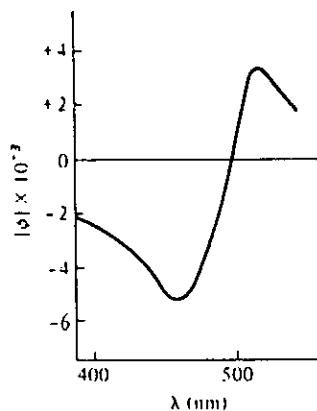
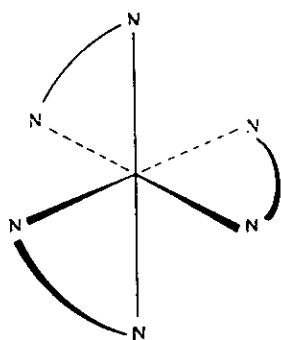


الشكل (١٠-٣٧): طيف تشتيت الدوران الضوئي لـ $D-[CoCl_2(en)_2]^+$ طول الموجة (٦٤٤ نانومترا) هو خط Cd الاحمر الذي استخدمه فبرنر ويعطي دوران (-)، B (٥٨٩ نانومترا) استخدمها باحثون لاحقون حيث حصلوا على دوران (+). من:

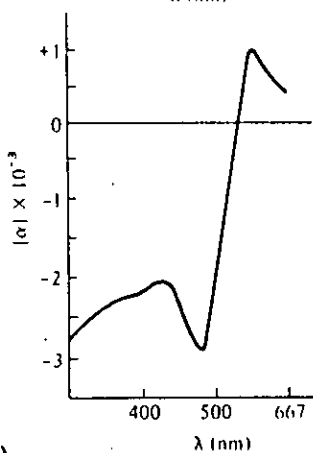
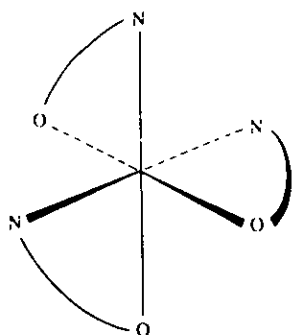
R. D. Gillard, *Progr. Inorg. Chem.*, 7, 215 (1966), F. A. Cotton, Ed., Wiley (Interscience), New York.

ومن الممكن وضع قاعدة عامة هي: إذا كانت الانتقالات الالكترونية المتناظرة في المركبات المتشابهة تؤدي الى تأثيرات كوتون بنفس الاشارة، فإن للمركبات نفس الترتيب الضوئي (الفراغي) ^(١١). وعلى هذا الاساس يمكن تخصيص ترتيب - (D) مثلا لأي منها على

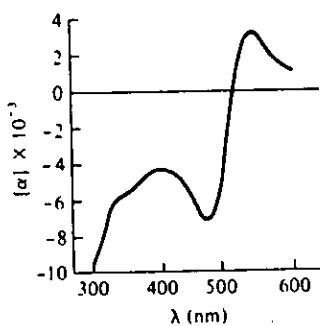
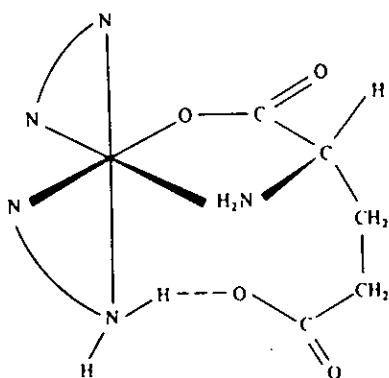
R. D. Gillard, *Progr. Inorg. Chem.*, 7, 215 (1966), F. A. Cotton, Ed., Wiley (Interscience), New York. (٨١)



(i)



(ب)



(ج)

الشكل (١٠-٣٨): الترتيبات المطلقة واطياف التثبيت الدوراني الضوئي لـ:

(أ) $D-[Co(en)_3]^{+3}$

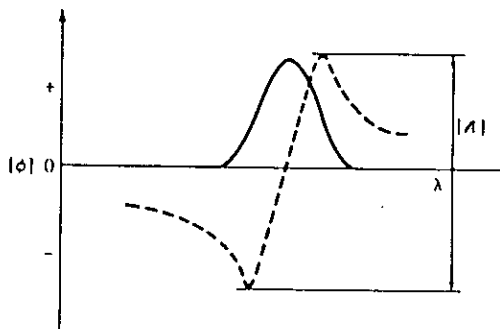
(ب) $D-[Co(L-ala)_3]$ حيث (L-ala = L-alanine)

(ج) $D-[Co(en)_2(glu)]^{+}$ حيث (glu = the dianion of L-glutamic acid).

جميع هذه المعقدات ذات ترتيب Λ

أساس التشابه في أطيف التثيت الدوراني الضوئي مع أي مركب له ترتيب معروف، وذلك إذا لم يكن التوصل الى الترتيب باستخدام X متاحا. والصعوبة الرئيسية هي الاشتراط بوجود اعتبار انتقالات الكترونية متناظرة. وكثيرا ما يكون من الصعب أو من المستحيل تحليل أطيف بتأثيرات كوتون متداخله (ارجع الى الشكل ٣٧-١٠ كمثال على تعقيد بعض أطيف تشتت الدوران الضوئي).

وبالإضافة الى التغير السريع في معاملات الانكسار بجوار قمم الامتصاص، يكون هناك امتصاص تفاضلي للمكونين ذوي الاستقطاب الدائري. ويسمى الفرق بين معامل الامتصاص (extinction coefficients) للضوء الأيمن واليسر $(\epsilon_l - \epsilon_d)$ بالامتصاص الدائري المزدوج (Circular dichroism, CD) (أنظر الشكل ٣٩-١٠). وهذا له علاقة وثيقة بالتثيت الدوراني الضوئي وطيف الامتصاص للمعقد. وقد كان التثيت الدوراني الضوئي في الماضي ذا قيمة أكبر من الامتصاص الدائري المزدوج، والسبب الوحيد في ذلك هو توافر الاجهزة، اذ أن CD يمكن أن يوفر على الأقل نفس حجم المعلومات التي يوفرها ORD. وحيث ان الامتصاص الدائري المزدوج لا يحدث الا خلال قمة الامتصاص فانه أسهل تفسيراً من التثيت الدوراني الضوئي الذي قد يكون معقدا بسبب تداخل التأثيرات من عدة قمم امتصاص بعضها مزاح عن منطقة الطيف التي تخضع للدراسة. وتتوافر مراجعات ومقارنات وافية لهذين الاسلوبين^(٧٨).



الشكل (٣٩-١٠): التثيت الدوراني الضوئي (الخط المنقطع) والامتصاص الدائري (الخط الاسود) لكرموفور (Chromophore) معزول غير متائل.

والعلاقات هي $[A] = 4028 (\epsilon_l - \epsilon_d)$ و $\Delta\nu = 0.925 (\nu_{max} - \nu_{min})$

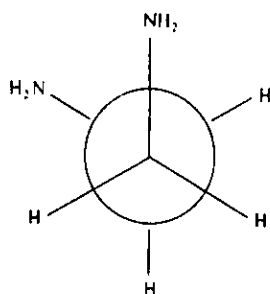
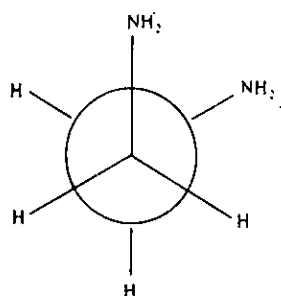
حيث $\Delta\nu$ عرض قمة الامتصاص CD عند نصف الارتفاع و ν_{max} و ν_{min} هما ترددا الحدين الأقصى والأدنى لطيف التثيت الدوراني الضوئي.

من: R. D. Gillard, *Progr. Inorg. Chem.*, 7, 215 (1966), F. A. Cotton Ed., Wiley (Interscience), New York.

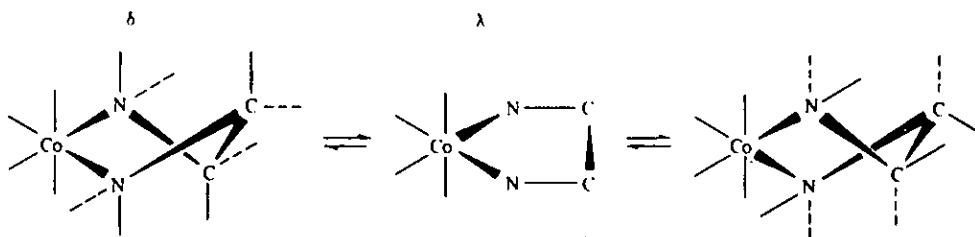
Stereoselectivity and the
conformation of Chelate rings

الانتقائية الجسامية
وهيئات الحلقات الكلاية

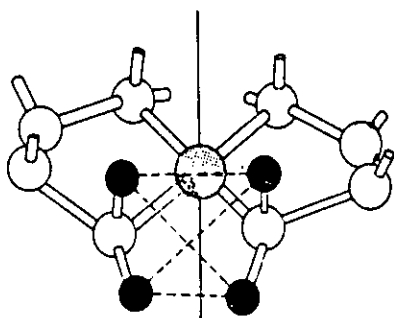
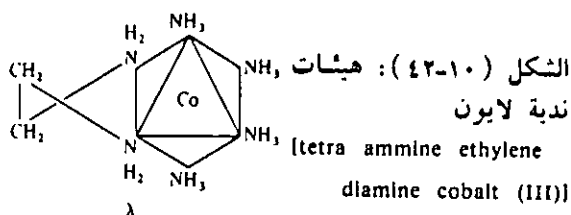
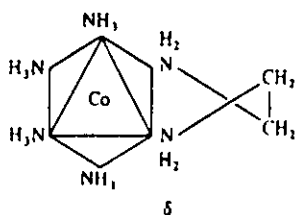
بالإضافة الى عدم التماثل الذي ينتج عن وجود معقدات تحتوي على ثلاث حلقات كلاية. فإن هناك امكانية لا تماثل في نفس المتصلة. فالهيئة المائلة (gauche configuration) التي يتخذها ايثلين ثنائي أمين عندما يتصل مع فلز هي هيئة متائلة (الشكل ١٠-٤٠) ويمكن من حيث المبدأ فصلها، الا انه لا يوجد حاجز طاقة كاف ليمنع الرسمزة. فاتصال الكلاب بالفلز يبغي على اللاتماثل في الهيئة المائلة، ولكن الندين يتحولان احدهما للآخر عبر هيئة مستوية وبطاقة قليلة جداً تماثل ما في تحولات أنظمة الحلقات العضوية (الشكل ١٠-٤١). ولذا فرغم انه يمكن من حيث المبدأ وصف منشكلين ضوئيين لمعقد مثل $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{en})]$ (الشكل ١٠-٤٢)، الا أنه قد ثبت عملياً استحالة فصلها^(٨٢).



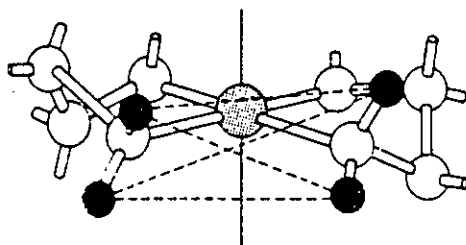
الشكل (١٠-٤٠): هيئات
الانداد لايتلين ثنائي
أمين غير مشوه،
(1,2-diaminoethane)
لاحظ أن δ تمثل δ لولبا
أمين، و λ تمثل δ لولبا
أيسر.



الشكل (١٠-٤١): هيئات ندية للمعقد الكلاي ذي الحلقات الخاسية ايثلين ثنائي أمين - فلز، والهيئة المستوية المسؤولة عن التحول.



(ب)



(پ)

الشكل (١٠-٤٣): الافعال المتبادلة في هيئات المعقدات المسطحة المربعة ثنائية الكلاية (أ) شكل λ λ، (ب) شكل δ λ. جميع ذرات الهيدروجين باستثناء اربع قد حذفت للوضوح. الخطوط المنقطة تمثل التنافرات بين H-H في الحلقات.

معدله عن: E. J. Corey and J. C. Bailar, Jr., *J. Am. Chem. Soc.*, 81, 2620 (1959).

وإذا كانت هناك حلقتان أو أكثر في معقد واحد، قد تنشأ بينها أفعال متبادلة مما يؤدي الى ثبات بعض الهيئات نتيجة لنقصان التنافر بين الذرات على الحلقات المختلفة. وكمثال تصور معقدا مسطحا مربعا يحتوي على حلقتين كلابيتين من ايثلين ثنائي أمين. فمن وجهة نظر احصائية صرفه نتوقع ان تصاغ ثلاثة بناءات، $M\lambda\lambda$ و $M\delta\delta$ و $M\lambda\delta$ (التي تشبه $M\lambda\delta$). والجزيئان الأولان يفتقران الى سطح تماثل أما الثالث فهو ميزو (meso). وكان كوري وبيلر^(٨٣) (Corey and Bailar) أول من بينا ان صورتين $M\lambda\lambda$ و $M\delta\delta$ تتغلبان على صورة الميزو لأن في الاخير افعالا متبادلة غير

(٨٣) E. J. Corey and J. C. Bailar, Jr., *J. Am. Chem. Soc.*, 81, 2620 (1959).

هذه هي الورقة الكلاسيكية في هذا الميدان والتي بنيت عليها جميع الاعمال اللاحقة. لتحليل احدث واعقد

لتأثيرات الهيئة انظر: J. R. Gologgly, C. J. Hawkins, and J. K. Beattie, *Inorg. Chem.*, 10,

317 (1971); J. K. Beattie, *Acc. Chem. Res.*, 4, 253 (1971),

والمراجع المذكورة هناك.

مواتية بين الحلقتين، وهي H-H محوري - محوري أو استوائي - استوائي (الشكل ١٠-٤٣). ويتوقع للندبن $M\delta\delta$ و $D\lambda\lambda$ أن يكونا أكثر ثباتا بمقدار ٤ كيلو جول / مول، وذلك مع تساوي العوامل الأخرى^(٨٤).

وهناك نتائج أكثر أهمية في المعقدات ثمانية السطوح التي تحوي على ثلاث حلقات كلاية. فمن الناحية الاحصائية الصرفة أيضا، نتوقع أن نرى الصور $M\eta\eta\eta$ و $M\delta\delta\lambda$ و $M\delta\lambda\lambda$ وبالإضافة الى ذلك تكون هذه نشطة ضوئيا نتيجة لوجود ثلاث حلقات كلاية في المقعد وبذلك يتوقع تكون ثنائي متشكلات مميزة. الا أنه لا يتكون الآ عدد أقل بكثير، عادة اثنان فقط. ويمكن متابعة الانتقائية المجاسية بسهولة فائقة باستخدام متصلة نشطة ضوئيا مثل بروبلين ثنائي أمين $CH_3CH(NH_2)CH_2NH_2$ propylenediamine. فسؤدي الحلقة الخماسية الى وجود نوعين من مواقع المجموعات، أحدها محوري بصورة أساسية والآخر استوائي^(٨٥). فالمجموعات الأكبر من الهيدروجين ستدفع الحلقة الى أن تتخذ الهيئة التي تكون فيها المجموعة في الوضع الاستوائي (الشكل ١٠-٤٤). وكنسبة لهذا فان propylenediamine (-) سيرتبط ككلا ب λ بينما يرتبط (propylenediamine) - (+) ككلا ب δ وهذا

ينقص عدد المتشكلات المتوقعة الى أربعة
 $\Lambda-M\delta\delta\delta (= D-M\delta\delta\delta)$ و $\Delta-M\lambda\lambda\lambda (= L-M\lambda\lambda\lambda)$ و $\Lambda-M\lambda\lambda\lambda (= D-M\lambda\lambda\lambda)$, $\Delta-M\delta\delta\delta (= L-M\delta\delta\delta)$,

حيث تشير Λ و Δ و D و L الى الترتيب المطلق حول الغلر وذلك بالنسبة ل $[Co(en)_3]^{3+}$ (+) Λ (= ند - D)، (الشكل ١٠-٣٨). وفي تفاعل نموذجي بتأكسد كلوريد الكوبالت الثنائي بوجود بروبلين ثنائي أمين (propylenediamine) راسيمي، ويفصل متشكلا فقط^(٨٦).

٨٤) لا يون $trans$ -dichlorobis(ethylenediamine)cobalt(III) $[Co(en)_2Cl_2]^+$.

ترتيب: سطح مربع من حلقات إيثيلين ثنائي أمين كما يظهر في الشكل (١٠-٤٣) ولي بلورات $[Co(en)_2Cl_2]Cl \cdot 2H_2O$ ظهر التشكل ميزو (meso)

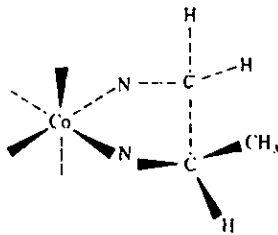
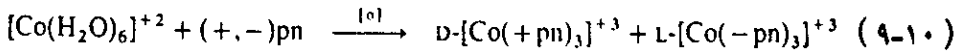
[A. Nakahura, Y. Saito, and H. Kuroya, *Bull. Chem. Soc. (Japan)*, **25**, 331 (1952)].

ويعزى هذا^(٨٧) الى التأثيرات البلورية التي تنقلب على ثبات الهيئة الطفيف لتشكلات $\delta\delta$ و $\lambda\lambda$ وبالفعل فان المركب المشابه (-) بروبلين ثنائي أمين يسيطر فيه المتطلبات المجاسية الاكبر لمجموعة ميثيل وهذا يؤكد تنبؤات كوري وبيلر.

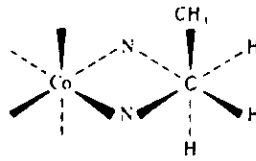
[A. Nakahura, Y. Saito, and H. Kuroya, *Bull. Chem. Soc. (Japan)*, **25**, 331 (1952)].

٨٥) الفرق بين الاوضاع المحورية، والاستوائية، في الحلقة الخماسية أقل مما هو في هيئة الكبرسي لسايكلو هكسان، الا ان الفروق في الطاقة واضحة المعالم.

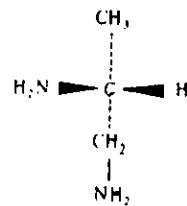
٨٦) A. P. Smirnov, *Helv. Chim. Acta*, **3**, 177 (1920).



(ج)



(ب)

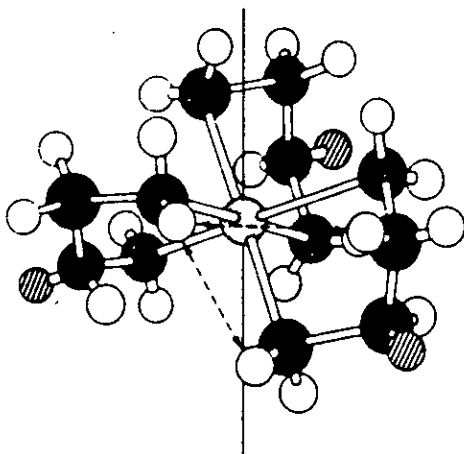


(أ)

الشكل (١٠-١٤): (أ) الترتيب ل propylenediamine (-) R
(ب) حلقة بروبلين ثنائي أمين كلابية هيئة ٥ ومجموعة ميثيل محورية (يشبه هذا نموذج نيومان (Newman projection)، وهناك ذرة كربون ثانية خلف الذرة الظاهرة)، (ج) هيئة ٨ ومجموعة الميثيل فيها استوائية.

ان الفرق في الثبات بين التشكلات المختلفة مرتبط بكيفية تراص الحلقات الكلابية حول ذرة الفلز المركزية. وهكذا فان أكفاً اسلوب لوضع (+)-propylenediamine (الذي يكون الحلقة الكلابية ٥) حول الفلز هو في صورة لولب يساري (أي بعكس عقارب الساعة^(٨٧)). وهذا الترتيب يقلل التنافرات المتنوعة. وقد سمي هذا التشكل الموازي (hel) لأن روابط C-C موازية للمحور الثلاثي للمعقد (الاشكال ١٠-٤٥، ١٠-٤٧ أ). أما التشكل الآخر الذي تكون فيه المتصلات لولبا يمينيا (باتجاه عقارب الساعة) حول الفلز فيعرف باسم المتصل المائل (ob) لأن الروابط C-C مائلة بالنسبة للمحور الثلاثي (الشكل ١٠-٤٦، ١٠-٤٧ ب). وتسبب الافعال المتبادلة بين ذرات الهيدروجين في مختلف الحلقات ثبات التشكل الموازي بكيلو جولت قليلة لكل مول.

(٨٧) لتقليل البلبلة حول الاصطلاحات دون الدخول في تفصيلات شائكة تغطي كل الاحتمالات يمكن ذكر التعادلات التالية للمعقدات الواردة في هذا الجزء: الند D اشارة الى ان ثلاثي (ايبيلين ثنائي أمين) كويات (III) ذو دوران تصادف انه باتجاه عقارب الساعة عند ٥٨٩ نانومترا) A (اشارة الى لولب يساري. عند النظر على امتداد محور الدوران الثلاثي، كما يظهر في الشكل (١٠-٤٥). وبالنسبة لبروبلين ثنائي أمين (+)-pn (اشارة الى انه يميني التدوير عند ٥٨٩ نانومترا)، d-pn = (لنفس السبب) B (لانه يكون هيئة غير مستوية في الكلاب). لاحظ أن A و B نشيران الى التوزيع المطلق وأن D و d أو + ليست سوى ملصقات تجارب يمكن ان تتغير عند الانتقال الى نظام آخر.

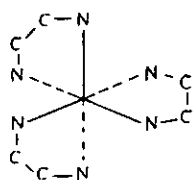
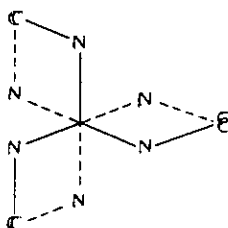
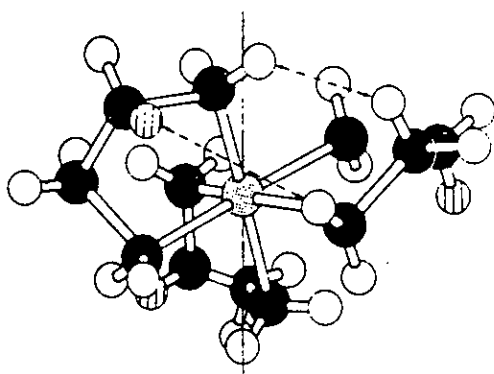


الشكل (١٠-٤٥): الهيئة الموازية
لمشكل D أو Λ لمعقدات فلز مع ثلاثي
(ثنائي أمين) tris (diamine) وتمثل
الدوائر المظلمة أوضاع مجموعة الميثيل في
معقد propylenediamine وبالنسبة
للبروبيلين ثنائي أمين يمثل هذا المتشكل
D $\delta\delta\delta$ أو $\Lambda\delta\delta\delta$.

معدلة عن: E. J. Corey and J. C. Bailar, *J. Am. Chem. Soc.*, 81, 2620

الشكل (١٠-٤٦): الهيئة المائلة للمتشكل
L أو D من معقدات فلز مع
tris (diamine) وتمثل الدوائر المظلمة
أوضاع مجموعة الميثيل في معقد بروبلين
ثنائي أمين. وبالنسبة لبروبيلين ثنائي أمين
يمثل هذا متشكل L $\delta\delta\delta$ أو D $\delta\delta\delta$.

معدله عن: E. J. Corey and J. C. Bailar, *J. Am. Chem. Soc.*, 81, (1959).
2620 (1959).



الشكل (١٠-٤٧): رسم تخطيطي للهيئات
الموازية (الى اليسار) والمائلة (الى
اليمن) لمشكل D أو Λ من معقد
tris (diamine) مثل D $\delta\delta\delta$ و $\Lambda\delta\delta\delta$
(الى اليسار) و D $\lambda\lambda\lambda$ أو $\Lambda\lambda\lambda\lambda$ (الى
اليمن).

وقد درس دواير^(٨٨) (Dwyer) وزملاؤه هذه الانظمة بصورة موسعة، وكحصيلة
لعمل ثابت دقيق تمكنوا من إظهار وجود مشكلات مائلة غير ثابتة بالإضافة الى
المتشكلات الموازية. وثابت الاتزان للتفاعل:

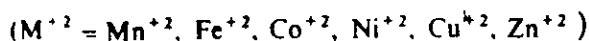


F. P. Dwyer, A. M. Sargeson, and L. B. James, *J. Am. Chem. Soc.*, 86, 590 (1964). (٨٨)

هو ١٤,٦ ، الذي يقابل ΔG بمقدار - ٦,٧ كيلو جول/مول^(٨٩).

العدد التناسقي ٧

لا يمكن اعتبار العدد التناسقي ٧ شائعا. ويعزى عدم الثبات النسبي لهذه الفصائل الى حقيقة ان طاقة الربط الاضافية للرابطة السابعة تتعادل مع: (١) التنافر الزائد بين متصلة وأخرى (٢) الروابط الأضعف (٣) نقص في طاقة تثبيت المجال البلوري نتيجة للشكل الهندسي غير ثماني السطوح. وهناك ثلاثة أشكال هندسية معروفة: (١) الهرم الثنائي خماسي الاضلاع Pentagonal bipyramid (الشكل ١٠-٤٨) الموجود أيضا في المركب غير التناسقي IF_7 (الشكل ٥-١٥) (٢) الشكل ثماني السطوح المغلف (Capped octahedron) الذي أضيفت فيه متصلة سابعة الى وجه مثلثي (الشكل ١٠-٤٩)، (٣) منشور مثلثي مغلف (capped trigonal prism) الذي أضيفت فيه متصلة سابعة الى وجه مستطيل (الشكل ١٠-٥٠). وفي كثير من هذه المعقدات تساند متطلبات متعددة الاسنان تكون معقدات سباعية التناسق. وبالفعل ففي أحد انواع المعقدات سباعية التناسق يبدو وكأن التناسق السابع الذي فرض بالشكل الهندسي للذرات الست التناسقية الاخرى، يمكن اعتباره «لا رابطة أكثر منه رابطة». وهناك مثال موضح في الشكل (١٠-٥١). وقد سبق بحث سلسلة المعقدات $[M(trenpy)]^{+2}$

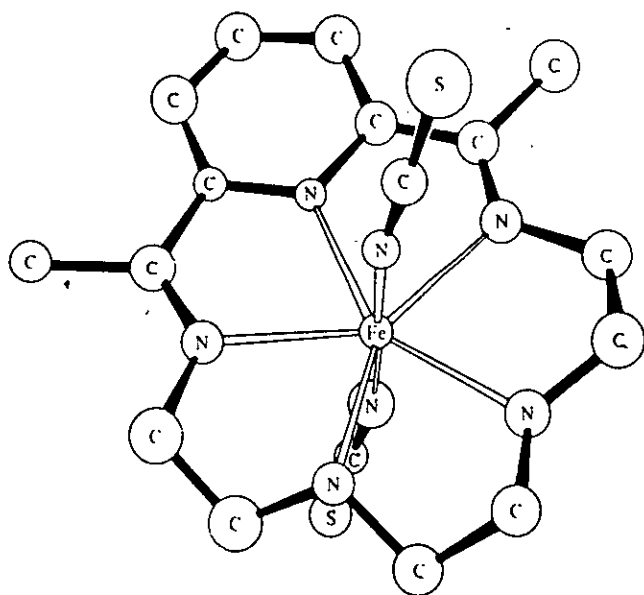


(ص ٥٥٧ ، شكل ٩-٢٣) كمثل لتأثيرات مجال المتصلات. وتكون ذرة نيتروجين الامين (N_1) التي تغلف الشكل ثماني السطوح موجهة نحو أفلاك eg التي تحتوي على ثلاثة الى ستة الكترونيات من الفلز. ويحصل تنافر بين هذه الالكترونات والزوج غير الرابط على ذرة النيتروجين مما يؤدي الى اطالة المسافة M-N (٢٨٠-٣٤٠ بيكمترا) اي أكثر من تلك التي بين الفلز وذرات النيتروجين الستة الاخرى (١٩٠-٢٣٠ بيكمترا). وفي نفس الوقت تتفاوت زوايا الرابطة في هذا الوضع من 112° ($sp^1 \sim$) كما هو متوقع من متصلة أمين) في معقد المغنيز (حيث التنافر في أدنى حدوده) الى

(٨٩) ليث واف تقريبا عن الانتقالية الحساسة وتأثيرات الحقبة انظر:

J. H. Dunlop and R. D. Gillard, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.*, 9, 185 (1966), H. J. Emeléus and A. G. Sharpe, Eds., Academic, New York, and A. M. Sargeson, *Transition Metal Chem.*, 3, 303 (1966), R. L. Carlin, Ed., Dekker, New York.

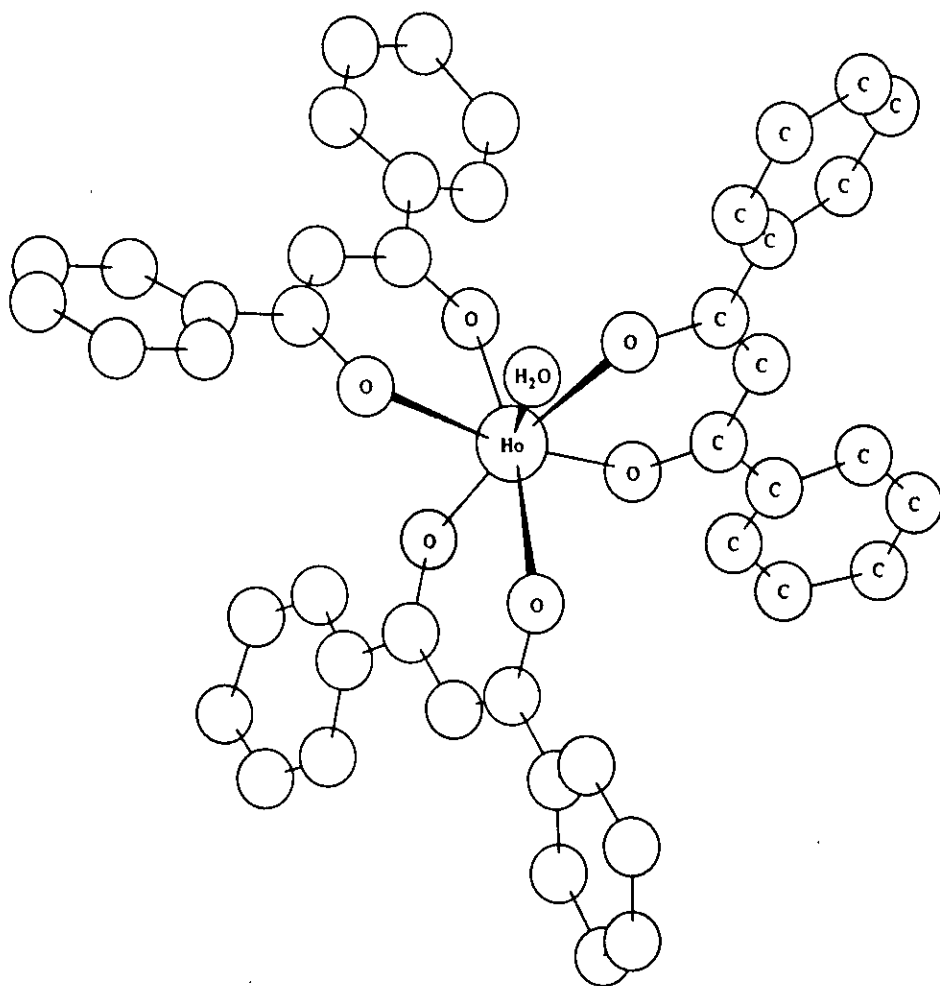
القيمة القصوى 120° في معقد الحديد 129° حيث التنافر في حده الأقصى^(٩٠). وتشبه ذرة نيتروجين الأمين مظلة ثلاثية الاضلاع قلبها الريح (والمقبض يمثل زوج الالكترونات الموجه نحو الفلز). وعندما يمتليء مستوى 120° ، تزداد التنافرات وتزداد المسافة بين الفلز والنيتروجين وتبدأ المظلة بالانبساط (الشكل ١٠-٥١ د) .



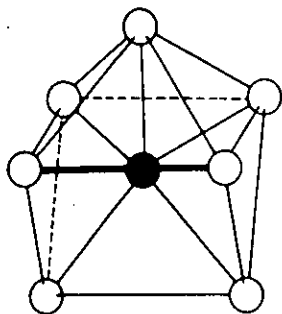
الشكل (١٠-٤٨): التركيب الجزيئي لمعقد سباعي التناسق
 2,13-dimethyl-3,6,9,12,18-pentaaazabicyclo[12.3.1]-
 octadeca-1(18),2,12,14,16-pentacene
 ومتصلتين محوريتين (SCN⁻). وقد حذفت ذرات الهيدروجين . من:
 E. Fleischer and S. Hawkinson, *J. Am. Chem. Soc.*, **89**,
 720 (1967).

ومع أن التشكل في المعقدات سباعية التناسق ممكن من حيث المبدأ، إلا أنه لا تعرف أية أمثلة. لاحظ، مثلاً، بأن معقدات (trenpy) يجب أن تكون نشطة ضوئياً (انظر الشكل ١٠-٥١)، شريطة الثبات الحركي تجاه الرسمزة طبعاً.

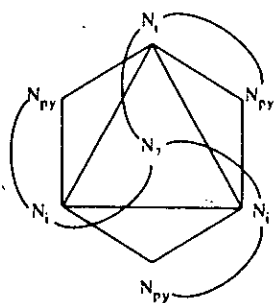
C. Mealli and E. C. Lingafelter, *Chem. Commun.*, 885 (1970); E. C. Lingafelter; (٩٠ اتصال شخصي).



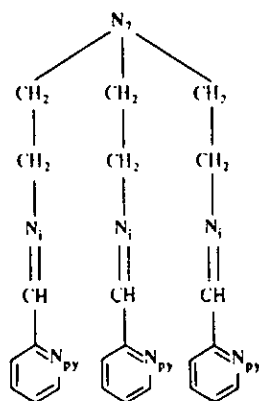
الشكل (١٠-٤٩): وحدة جزيئية من tris(diphenylpropanedionato)aquoholmium
 مسقطة اسفل المحور الثلاثي. جزيء الماء فوق Ho مباشرة ولكنه أزيح قليلا في هذا
 الرسم لابرأز البناء بصورة افضل من:
 A. Zalkin, D. H. Templeton, and D. G. Karraker, *Inorg. Chem.*, 8, 2680 (1969).



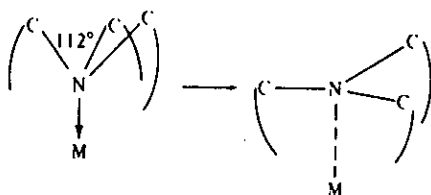
الشكل (١٠-٥٠): بناء الايون السالب سباعي
 فلورونيوبات heptafluoronibate من: J. L.
 Hoard, *J. Am. Chem. Soc.*, 61, 1252 (1939).



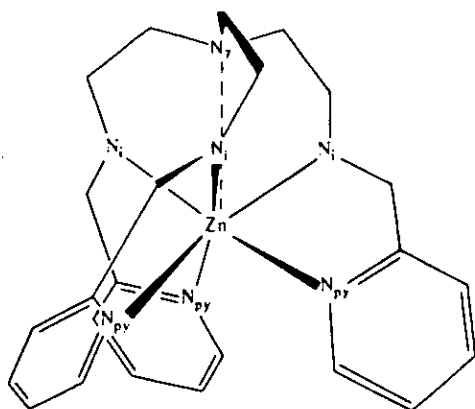
(ب)



(ا)



(د)



(ج)

الشكل (١٠-٥١): معقدات $[M(trenpy)]^{+2}$ (ا) متصلة trenby، $N(CH_2CH_2N=CHC_5H_5N)_3$ اشير لذرات النيتروجين ب N_{py} ، نيتروجين البيريدين ، N_1 ، نيتروجين الاميد و N_7 ذرة النيتروجين السابعة الفريدة، (ب) تمثيل لمعقد $[M(trenpy)]^{+2}$ ، ينظر اليه على طول المحور الثلاثي، (ج) التركيب الجزيئي لمعقد الخارصين الثاني ينظر اليه عموديا على المحور الثلاثي، والرابطة $Zn-N$ الطويلة ممثلة بخط مقطع، (د) التغير في زوايا الروابط عند ذرة N_7 عندما تمتلي، مستويات r_{2e} بالالكترونات.

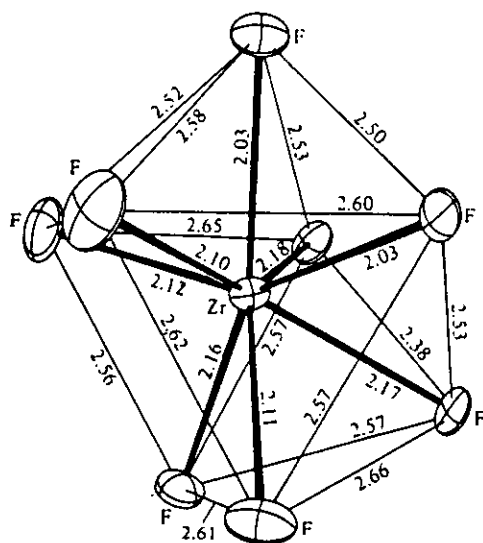
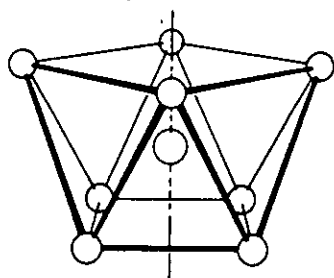
العدد التناسقي ٨

لا نستطيع اعتبار العدد التناسقي ٨ شائعاً طبعاً، ومع ذلك فقد ازداد عدد المركبات المعروفة بسرعة في السنوات الأخيرة حيث لا يفوقها سوى معقدات العددين التناسقيين ٤ و ٦. والعامل المهم في ازدياد المعرفة بالتناسق الثماني يعود بصورة كبيرة الى تحسن تقنيات الاشعة السينية المجسمة والاهتمام المتزايد بالكيمياء التناسقية لعناصر اللانثانات والاكثينات (انظر الفصل السادس عشر).

وهناك عاملان مهمان يساندان التناسق بالعدد ٨. الأول هو حجم الايون الموجب الفلزّي - اذ يجب ان يكون كبيراً الى الحد الذي يستطيع معه استيعاب ثماني متصلات دون أن يسبب ذلك ازدحاماً. فالمعقدات المتناسقة بالعدد ٨ المعروفة للسلسلة الانتقالية الاولى قليلة نسبياً. والعدد الاكبر من هذا النوع من المعقدات يخص اللانثانات والاكثينات، وهو شائع نوعاً ما للزركونيوم والهافنيوم والنيوبيوم والتنتالوم والمولبدنوم والتنجستن. وكضرورة طبيعية يجب أن تكون المتصلات صغيرة الحجم نسبياً. واكثر الذرات الرابطة شيوعاً هي الكربون والنيتروجين والاكسجين والفلور. والمتطلب الثاني هو أن يكون الفلز في حالة تأكسد عالية. ويبرر هذا المتطلب من مبدأ التعادل الكهربائي، فتكون ثمان روابط σ مع الفلز الموجود في حالة تأكسد منخفضة سيؤدي الى كثافة الكترونية متزايدة على الفلز. وحالات التأكسد الشائعة ستكون لذلك $+3$ أو أكثر مؤدية الى توزيعات الكترونية ذات عدد قليل من الالكترونات مثل d^0 ، d^1 ، d^2 (١١).

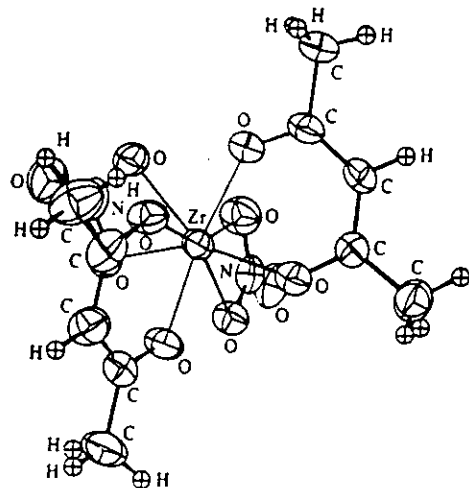
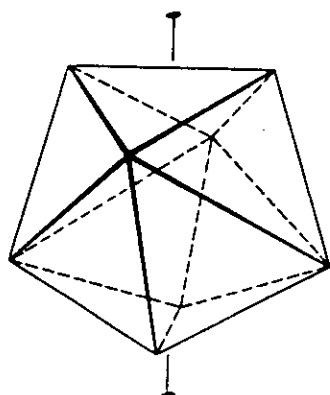
وهناك تناسقات متعددة السطوح عديدة للعدد التناسقي ٨. واكثرها انتظاماً، المكعب، الذي لا يوجد في المعقدات بل يوجد فقط في الشبكات البلورية مثل CsCl . والبناءان الشائعان هما المنشور المقلوب المربع (square antiprism) (الشكل ١٠-٥٢) والشكل الاثنا عشري السطوح (dodecahedron) (الشكل ١٠-٥٣). ويمكن اعتبار كليهما تشويهاً للمكعب البسيط نتيجة تقليل التناورات بين المتصلات (الشكل ١٠-٥٤). وقد عرفت أشكال هندسية أخرى، الا أن أهمها الاثنان المذكوران.

(٩١) ان تصوير تكون $[\text{Mo}(\text{CN})_6]^{4-}$ مثلاً كاتحاد بين $\text{Mo}^{+4}(d^2) + 8\text{CN}^-$ يخلو من اي معنى فيزيائي، وما هو الا مجرد اداة لحفظ القيد، لكنه لا يزيد في ذلك عن $\text{Co}^{+3} + 6\text{NH}_3$ الذي سبق بجهته بالتفصيل.



الشكل (١٠-٥٢): تناسق منشوري مقلوب مربع لمتصلات فلوريد حول ذرة زركونيوم رباعي مركزية في Na_2ZrF_8 . المسافات بالانجسترومات.

من: J. H. Burns, R. D. Ellison, and H. A. Levy, *Acta Crystallogr.*, B24, 230 (1968).

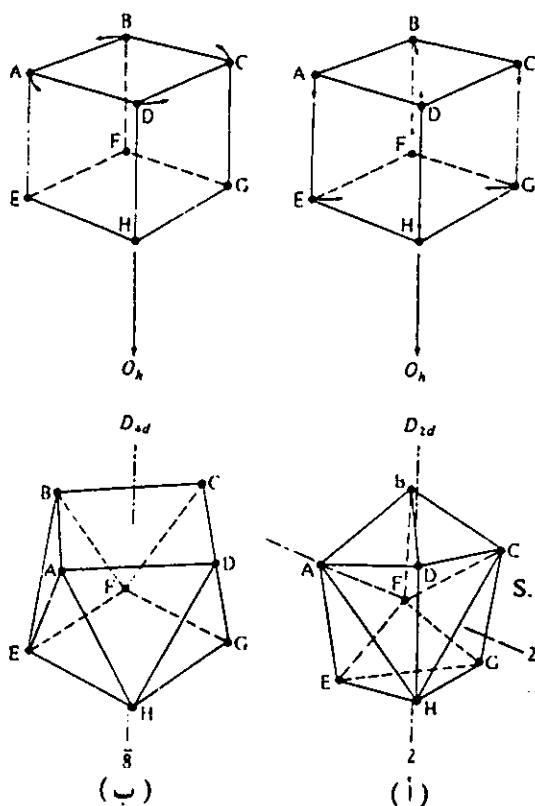


الشكل (١٠-٥٣) تناسق اثنا عشري السطوح في رباعي (استيل اسيتونانو) زركونيوم

tetrakis(acetylacetonato)zirconium.

من: V. W. Day and R. C. Fay, *J. Am. Chem. Soc.*, 97, 5136 (1975)

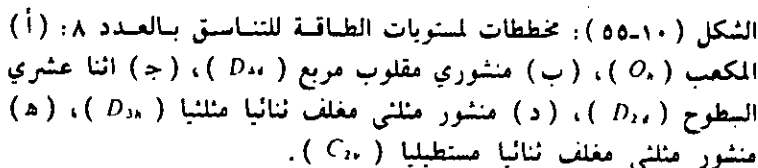
ومن وجهة نظر رابطة التكافؤ، ينتج تكون الشكل الاثنا عشري السطوح من تهجين sp^3d^2 . أما المنشور المقلوب المربع فقد يتكون من sp^3d^2 أو d^2 . وحسب نموذج رابطة التكافؤ فإن ضرورة استخدام اربعة أو خمسة افلاك d في التهجين لربط المتصلات يبرر وجود التوزيعات الالكترونية d^0 و d^1 و d^2 . وتوفر نظرية المجال البلوري ونظرية الافلاك الجزيئية صورة مشابهة من حيث ان كلا من المنشور المقلوب المربع والشكل الاثنا عشري السطوح يعطيان مستويين غير متساوي الطاقة، أحدهما منخفض الطاقة (لتقبل واحد أو اثنين من الكترونات d) والثاني عالي الطاقة ومكون من افلاك d الاربعة المتبقية (أو الافلاك الجزيئية المشتقة أساسا من أفلاك d الفلزية) (الشكل ١٠-٥٥). وتكون طاقة تثبيت مجال المتصلة (LFSE) متساوية لكلا البناءين، والاختيار بين الاثنين هو توازن دقيق للقوى كما هي الحالة في التناسق بالعدد ٥. ولا توجد معالجة مرضية لمسألة الاختيار الصحيح للشكل الهندسي للتناسق بالعدد ٨.



الشكل (١٠-٥٤): تشويبات المكعب ليكون: (أ) شكلا اثنا عشري السطوح (ب) منشورا مقلوبا مربعا. لاحظ تشابه الشكل الاثنا عشر السطوح بالنظر باتجاه الوجه غير المستوي DHG (محور ثنائي) والمنشور المقلوب المربع بالنظر باتجاه الوجه ABCD (محور ثنائي). من:

S. J. Lippard, *Progr. Inorg. Chem.*, 8, 109 (1968), F. A. Cotton, Ed., Wiley (Interscience), New York.

العلاقة بالشكل (١٠-٥٣) تتحقق بدوران ٩٠° حول المحور الرأسي الثنائي.

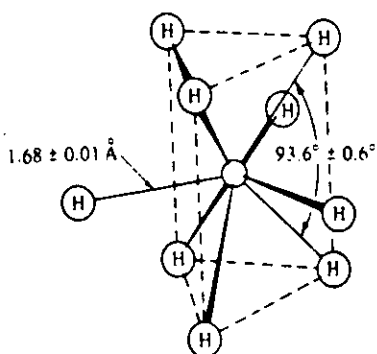


وهناك امكانيات واسعة لتكون مشكلات هندسية و/ أو ضوئية في المعقدات ثمانية التناسق، لكن لم يكن بالامكان تمييز اي منها بعد. وليس هذا راجعا لانخفاض الثبات، وانما هو بالدرجة الاولى نتيجة لأن التحليل الكامل بالاشعة السينية هو الاداء الوحيد المتوافر لدراستها. ولذا فان تحضير وفصل وتمييز مثل هذه المشكلات يظل تحديا لم يجد بعد جوابا^(١٢)

هناك بنايات قليلة معروفة بأعداد تناسق أكبر من ٨. وقد سبق ذكر وجود العدد

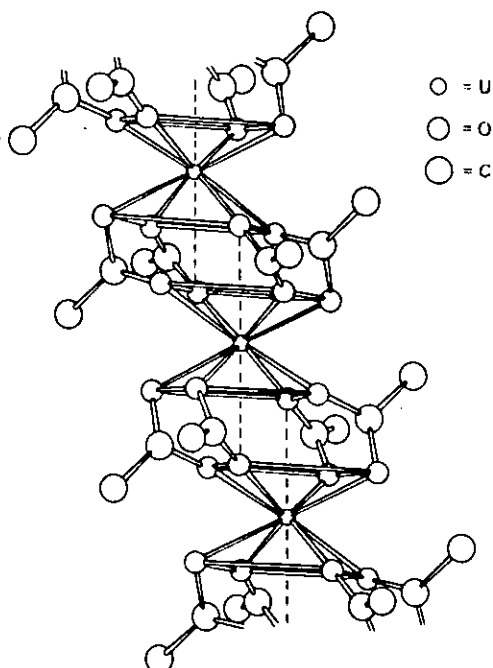
٩٢ أ) ملاحظة اصبحت أثناء الطباعة: انظر: B. E. Robertson, *Inorg. Chem.*, **16**, 2735 (1977).
لناقشة التناسق بالعديد ٩ و ١٠.

التناسقي ١٢ في بعض الشبكات البلورية. والتركيبات تساعية التناسق معروفة في معقدات مثل $[Ln(H_2O)_9]^{+3}$ (حيث Ln عنصر يقع في بداية سلسلة الانثانات) وفي معقدات الهيدريد MH_9^{-2} حيث $Tc = M$ أو Re . وتتكون هذه البنى باضافة متصلة الى كل من الوجوه المستطيلة في المنشور المثلثي (الشكل ١٠-٥٦). كذلك هناك بنى قليلة بالعدد التناسقي ١٠، الا أن البنى المكونة من منشورات مقلوبة مربعة مغلقة ثنائيا (الشكل ١٠-٥٧) والهرميات الثنائية المثلثية والمزدوجة، (الشكل ١٠-٥٨) معروفة. وقد اقترحت فصائل تناسقية بالعدد ٩ و ١٠ كمركبات وسيطة في تفاعلات الفصائل ثمانية التناسق. كما أن اعداد تناسقية تصل الى ١٢ معروفة ايضا (الشكل ١٠-٥٩).

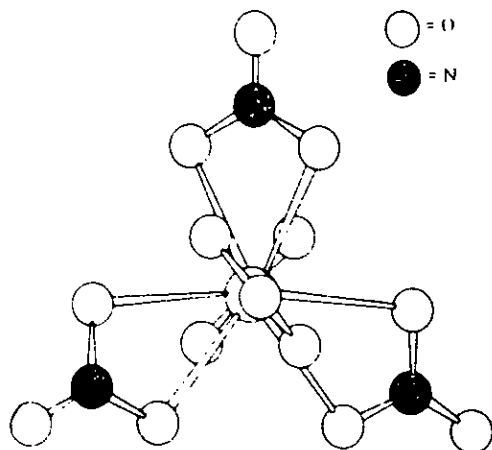


الشكل (١٠-٥٦): البناء الجزيئي
للأيون السالب $[ReH_9]^{-2}$

من: S. C. Abrahams et al., *Inorg. Chem.*, 3, 558 (1964).

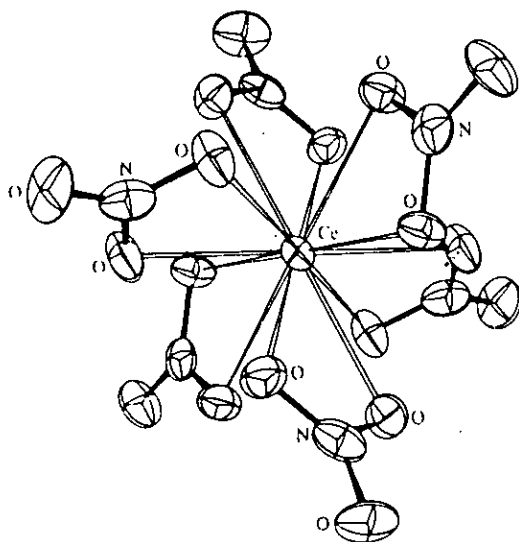


الشكل (١٠-٥٧): بناء ملبمر استينات اليورانيوم الرباعي (uranium(IV)acetate) بين تناسقاً فعالياً بالعدد ١٠ لليورانيوم. والروابط الطويلة (التاسعة والعاشر) مبينة بالخطوط المتقطعة. من: I. Jelenic et al., *Acta Crystallogr.*, 17, 758 (1964).



الشكل (٥٨-١٠): بناء الايون السالب
pentanitratocerate (III) ويمكن تصور
أن كل ايون نيترات يحتل قمة من الهرم
الثلاثي المثلي. والعدد التناسقي الناتج هو
١٠ حيث أن ايون النيترات ثنائي
الاسنان. والمنظر أسفل المحور الاساسي
للهرم الثلاثي المثلي، وذرات النيتروجين
المركزية وذرة السيريوم المركزية محجوبة
جزئيا من: A. R. Al-Karaghoul
and J. S. Wood, *Chem. Commun.*, 135
(1970).

الشكل (٥٩-١٠): بناء الايون السالب
hexanitratocerate (III). كل متصلة
نيترات ثنائية الاسنان لتعطي تناسقا
بالعدد ١٢. من: T. A. Beineke and J.
Delgaudio, *Inorg. Chem.*, 1, 715 (1968).



العدد التناسقي صفر

مما يلفت الانتباه أن القضية الأكثر ارتباطا بالتناسق الأقصى في المواد الصلبة تلك الخاصة بالايونات غير المتناسقة حتى عندما تكون موجودة في مصفوفة صلبة من أيونات أخرى. ولا بد بالطبع من الوصول الى اجماع حول المسافة التي يجب أن تفصل بين أيونين قبل ان يتفق على انها غير متناسقين، ومع ذلك فعندما نجد أيونات K^+ و Rb^+ تبعد عن أقرب الايونات المجاورة بما يزيد عن مجموع انصاف الاقطار الايونية

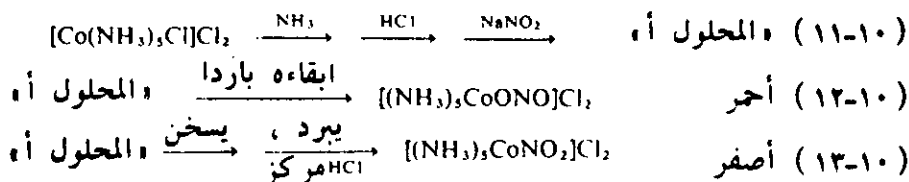
بمقدار ١٥٠ بيكتر، فإن التمييز يبدو معقولا^(١٣). وتوجد مثل هذه الايونات في بعض اصناف الزيوليت (Zeolites) وهي نوع من الومينوسيليكاات (alumino silicate) ذات بناء مفتوح شبيه بالقفص^(١٤).

ومن خصائص هذه الانظمة، أن الايونات الموجبة المشحونة بشحنة منخفضة يمكن استبدالها بسهولة، وتستخدم كمبادلات للايونات (Ion exchangers) وميسرات للماء (Water softners). وفي الفصائل ذات العدد التناسقي صفر، وهي المقصودة بالبحث هنا، مع أن لمعظم الايونات الموجبة احادية التكافؤ مجالات تناسق محددة بصورة جيدة، الا أن الايون الموجب الثاني عشر في كل وحدة خلية «طاف» لا جيران له يمكن ان يقال أن له بأحدها اتصالا (الشكل ١٠-٦٠). وكما هو متوقع من أيون موجب، متحرر نسبيا من قيود الايونات السالبة، فإن لهذا الايون الموجب «الحر» مجالا حراريا (بشكل قطع ناقص ellipsoid) اكبر بكثير مما للايونات الاخرى الموجودة في البناء.

Linkage Isomerism

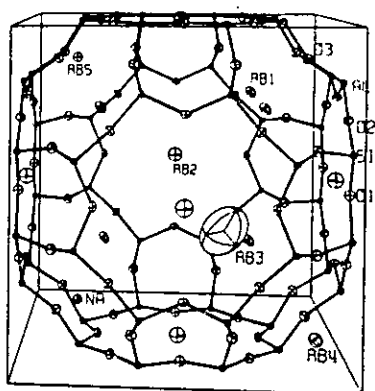
تشكل الاتصال

بالاضافة الى التشكل الهندسي والضوئي اللذين سبق بحثهما، هناك نوع آخر من التشكل اخذت أهميته في الازدياد في الكيمياء غير العضوية. وهو يعالج المتصلات القادرة على الاتصال من خلال نوع من الذرات المانحة في بعض الحالات ولكن من خلال ذرة مختلفة في حالات أخرى. وقد اشار بعض المؤلفين الى هذا النوع باسم «التشكل البنائي» (structural isomerism)، ولكن بما ان وصف «بنائي» يمكن ان ينطبق على جميع انواع التشكل، فإن عبارة تشكل الاتصال أفضل. وأول مثال لهذا النوع من التشكل قدمه بورغنسن (Jorgensen) الذي كان معاصرا لفيرنر. وكانت طريقته في التحضير كما يلي:

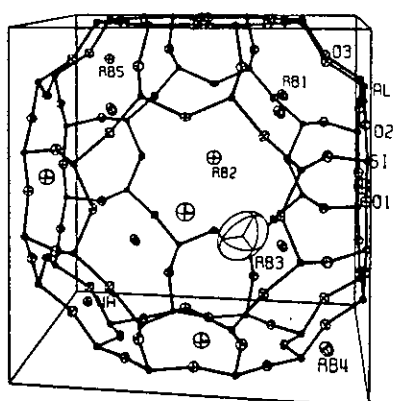


P. C. W. Leung, K. B. Kunz, and K. Seff, *J. Phys. Chem.*, **79**, 2157 (1975); R. L. Firor and K. (١٣) Seff, *J. Am. Chem. Soc.*, **98**, 5031 (1976); **99**, 1112 (1977).

A. F. Wells, "Structural Inorganic Chemistry," 4th ed., Oxford University Press, Oxford, (١٤) 1975, pp. 827-832.



زبوليت منزوع ماؤه $RB_{11}NR_1-A$



زبوليت منزوع ماؤه $RB_{11}NR_1-A$

الشكل (١٠-٦٠): منظر مجسم يوضح ايون Rb^+ ذي العدد التناسقي صفر في تركيب الزبوليت المنزوع ماؤه، لاحظ الكبر النسبي للمجال الحراري ل RB_1 من:

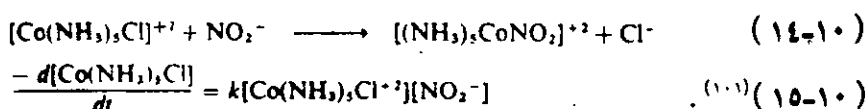
R. L. Firor and K. Seff, *J. Am. Chem. Soc.*, 98, 5031 (1976).

وقد اتفق يورغنسن وفيرنر على ان الاختلاف بين المشكلين يكمن في طريقة اتصال مجموعة NO_2 بالكوبالت. وقد خصص المشكل الاصفر للبناء الذي تتصل فيه ذرة النيتروجين بالكوبالت (النيترو) بينما خصص المشكل الاحمر للبناء الذي تتصل فيه ذرة الاوكسجين بالكوبالت (نيتريتو) على اساس ألوان المركبات المشابهة. فمعقدات الكوبالت مثلا مع سداسي أمين hexamine وثلاثي (ايبيلين ثنائي أمين) tris (ethylenediamine) (والتي فيها ذرة نيتروجين متصلة بالكوبالت بالتأكيد) لونها أصفر بينما معقدات الكوبالت مع أكوا خاسي أمين aquapentaammine ونيترو خاسي أمين nitropentaammine، التي تحتوي على ذرة اوكسجين وخس ذرات نيتروجين في مجال التناسق، لونها أحمر. وهكذا فانه قبل تطوير التحليل الالكتروني للاطياف بوقت طويل تم تعيين البناء بشكل صحيح على اساس اللون.

وفي السنوات التي تلت ذلك، كانت هذه المركبات مدار جدال كبير. وسيذكر هنا تاريخ موجز للآراء المتضاربة لأنه يشير الى بعض الاساليب الصالحة للتطبيق في هذا النوع من الدراسات، ولأنه يشير ايضا الى احتمال تكريس الأخطاء اذا كان قبول التقارير المنشورة يتم دون تحميص. والشكل الأحمر اقل ثباتا من الأصفر ويتحول ببطء الى الثاني اذا ترك لفترة أو بسرعة عند التسخين أو اضافة حامض الهيدروكلوريك. وقد

ادعى بيوتي (Piuetti)^(٩٥) أن أطيف الامتصاص للنوعين متشابهة ورفض شبانا (Shibata)^(٩٦) ذلك وادعى أن لها أطيفا مختلفة جدا. وقارن لكومبت ودوفال (Lecompteland Duval)^(٩٧) الاشعة السينية للمساحيق^(٩٨) لكلا النوعين ووجد أنها متشابهان بشكل دقيق ، وهما يريان أن اللون الأحمر الذي يفترض انه لمعقد نيتريتو كان نتيجة لاختلاط الناتج ببعض المواد البدئية غير المتفاعلة أي $[Co(NH_3)_5Cl]Cl_2$.

وقد قاس اديل (Adell)^(٩٩) فوتومتريا نسبة تحول اللون الاحمر الى الاصفر ووجد انه تفاعل من الرتبة الاولى (first order reaction) ، وهو عين ما يتوقع اذا كان التحول اعادة ترتيب ضمن الجزيء (Intramolecular) ، ولا يتضمن أي صنف آخر (باستثناء المذيب طبعاً). ومن جهة أخرى، اذا كان التشكل الاحمر مادة بدئية غير متفاعلة حقا (على شكل $[Co(NH_3)_5Cl]ClO_2$) فيتوقع ان يكون التفاعل من الرتبة الثانية^(١٠٠).



وقد بين ميرمان وتوب (Murmman and Taube)^(١٠٢) ان تكوين معقد النيتريتو يحدث دون كسر رابطة Co-O. واستخدما المركب $[Co(NH_3)_5OH]^{+2}$ الموسوم باوكسجين - ١٨ كمادة بدئية ووجدوا أن جميع ^{18}O قد بقي في المعقد. وهذا يؤيد حدوث التفاعل (١٦-١٠) وليس التفاعل (١٧-١٠):

^{٩٥} A. Piuetti, *Ber. Deut. Chem. Ges.*, **45**, 1832 (1912).

^{٩٦} Y. Shibata, *J. Coll. Sci. Imp. Univ. Tokyo*, **37**, 15 (1915).

^{٩٧} J. Lecompte and C. Duval, *Bull. Soc. Chim.*, **12**, 678 (1945).

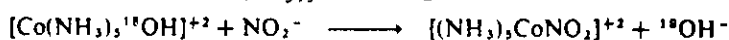
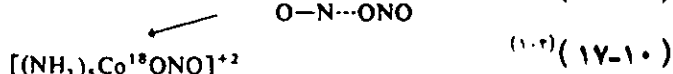
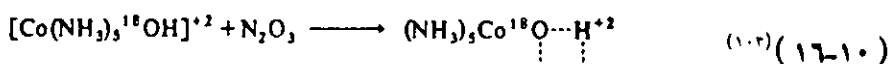
^{٩٨} تحدد انماط المساحيق بنوع الشبكة البلورية وبالابعاد البينية في الشبكة. وهي مفيدة كأنها بصمات الاصابع، لتمييز البلورات. وفي حالة الانظمة المكعبة البسيطة فهي تكفي لحل بناء المركب، لكن الشبكات الأقل تماثلا تحتاج الى تحليل أكثر اسهابا.

^{٩٩} B. Adell, *Z. Anorg. Chem.*, **252**, 272, (1944).

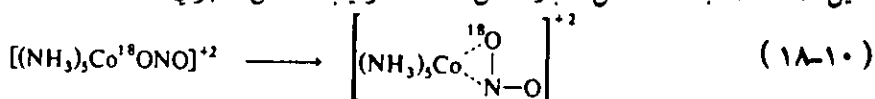
^{١٠٠} ان المركبات من الرتبة الاولى متوقعة لتفاعل ضمن الجزيء، الا ان وجودها ليس برهانا على ان التفاعل قد جرى بمثل هذه الميكانيكية.

^{١٠١} الاقواس في هذه المعادلة تمثل تركيزات الفصائل المختلفة (مول/لتر) وليس دلالة على الكميات النهائية

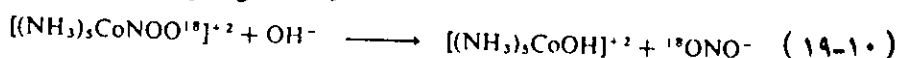
^{١٠٢} R. K. Murmann and H. Taube, *J. Am. Chem. Soc.*, **78**, 4886 (1956).



وقد يدفع معقد النيتريت الموسوم لاعادة الترتيب بالتسخين. وفي هذه العملية لم تلاحظ أي خسارة في ^{18}O حتى مع وجود فائض من النيتريت وهذا ما يؤكد فرضية اديل (Adell) بأن التفاعل عبارة عن اعادة ترتيب ضمن الجزيء.



واخيرا يمكن ازالة ^{18}O كلياً بواسطة التميؤ القاعدي لتشكيل النيترو:



وتنجم جميع هذه التجارب مع الفرضية الاصلية ليورغنسن وفيرنر عن تشكل الاتصال. واما الادلة المناقصة التي قدمها بعض الباحثين الاولين والتي وصفت بأنها «حاسمة» فليس من السهل تبريرها الا بالظاهرة الطبيعية العامة التي تقول بأنه من السهل المخادعة والحصول على النتائج التجريبية المتوقعة والمرغوب فيها.

وقد عرف فيرنر مثالين آخرين لتشكيل الاتصال، كلاهما متشكل نيترو - نيتريتو، وقد مر المتشكلان بنفس دورة الشك والتأكيد المركبات المبحوثة أعلاه مع أن البحث الذي جرى عليها كان أقل بكثير. ومرت فترة تزيد على خمسين عاماً قبل أن يشرع باسولو (Basolo) وزملاؤه في بحث المسألة بنجاح مدهش. فبعد أن كان تشكل الاتصال لا يحتل سوى أسطر قليلة كحالة «استثنائية» عند بحث التشكل، اصبح الآن يباهي بأبحاث كيميائية موسعة مستمرة في التطور⁽¹⁰¹⁾. ومن مشكلات الاتصال الاولى التي حضرت مشكلات نيترو - نيتريتو مع Cr(III) و Rh(III) و Ir(III) و Pt(IV) ⁽¹⁰²⁾. وفي جميع الحالات، باستثناء Cr(III) كان متشكل نيتريتو يتحول بسرعة

(101) ان الاختلافات في هذه التفاعلات لـ N_2O_3 مقابل NO_2^- وجود او غياب OH^- كناتج الخ هي اختلافات ظاهرة اكثر منها حقيقية لان هذه الفصائل تتفاعل فيما بينها لتكون مزيجاً متوازناً. ولا تعتمد المناقشة العامة على الطبيعة الصحيحة للتفاعلات او النواتج.

(102) J. L. Burmeister, *Coord. Chem. Rev.*, 3, 225 (1968).

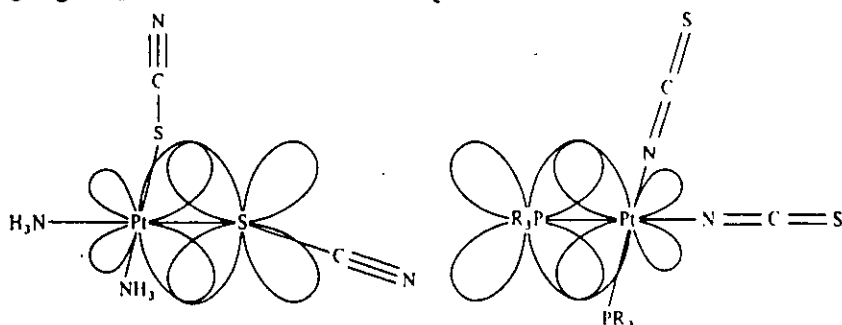
(103) انظر ايضا الحاشية (123) *Inorg. Chem.*, 1, 1 (1962); *J. Am. Chem. Soc.*, 82, 1001 (1962).

الى متشكل نيترو الأكثر ثباتا.

وقد تم فصل أول متشكلات اتصال للثيوسيانات عند ملاحظة^(١٠٧) ان بناءات المعقدات المجاورة المحتوية على ثيوسيانات مع الأمونيا أو الفوسفين قد تتصل خلال S أو N- على التوالي (الشكل ١٠-٦١). وكانت الفرضية المقترحة أن هذه المتشكلات أكثر ثباتا من تلك المتكونة بالارتباط عبر S في معقد الفوسفين، وعبر N في معقد الامونيا، وذلك بسبب التنافس على أفلاك الفلز الخاصة بربط π ، فيكون الفوسفين أقوى روابط π ، وعليه يميل الى احتكار أفلاك d المكونة لرابطة π على البلاتين، وبذلك يضعف ثبات رابطة π مع الكبريت، ونتيجة لذلك، يرتبط ايون الثيوسيانات عبر النيتروجين. وفي غياب المنافسة على أفلاك π (لا تستطيع الامونيا ان تكون رابطة π)، يفضل ارتباط ذرة الكبريت. وقد حاول باسولو وزملاؤه، باستخدام هذه النظرية كأساس، ان يجدوا معقدات تتوازن فيها قابلية رابطة π لتسمح بفصل كلا المتناظرين. ومن امثلة المعقدات التي فصلت: $[(\phi_3As)_2Pd(NCS)_2]$ ، $[(dipy)Pd(SCN)_2]$ ، $[(\phi_3As)_2Pd(SCN)_2]$ ، $[(dipy)Pd(NCS)_2]$.

وفي كلتا الحالتين كان المتشكل المرتبط عبر S يتحول عند التسخين الى المتشكل المرتبط عبر N الذي يفترض ان يكون اكثر ثباتا بقليل.

والتنافس على ربط π مبين في سلوك مجموعة سيلينو سيانات (selenocyanate) $SeCN^-$ ، وترتبط هذه المجموعة بسهولة مع فلزات المجموعة VIIIIB الثقيلة عن طريق



الشكل (١٠-٦١): بناءات $[Pt(SCN)_2(NH_3)_2]$ و $[Pt(NCS)_2(PR_3)_2]$ التي توضح المنافسة على أفلاك الفلز الخاصة بربط π . وقد حذفت مجموعة من روابط π للوضوح.

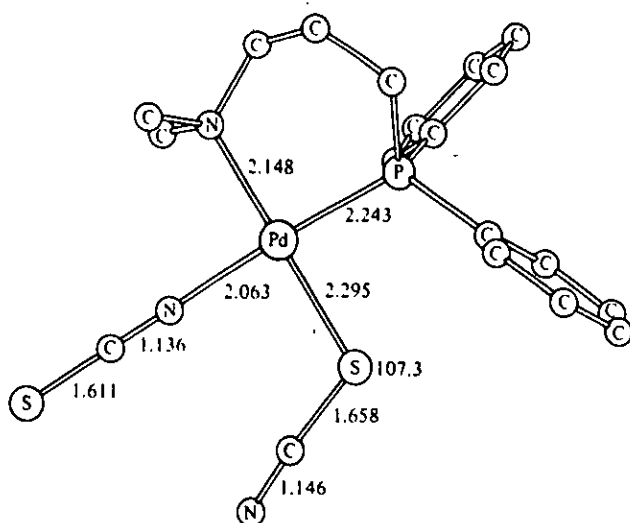
^{١٠٦} A. Turco and C. Pecile, *Nature*, 191, 66 (1961).

F. Basolo, J. L. Burmeister, and A. J. Poe, *J. Am. Chem. Soc.*, 85, 1700 (1963); J. L. Burmeister^(١٠٧) and F. Basolo, *Inorg. Chem.*, 3, 1587 (1964).

^{١٠٨} J. L. Burmeister and N. J. DeStefano, *Chem. Commun.*, 1698 (1970).

ذرة السيلينيوم Se لتكون معقدات مثل $[\text{Pd}(\text{SeCN})_4]^{-2}$ و $[\text{Rh}(\text{P}\phi_3)_2(\text{SeCN})_2]$ المضاد الا أنه في المعقد القريب $[\text{Rh}(\text{P}\phi_3)_2(\text{CO})(\text{NCSe})]$ المضاد يساند وجود مجموعة الكربونيل المضادة التناسق عن طريق ذرة النيتروجين التي لا تكون رابطة π

ويأتي مثال آخر على ما يبدو انه التحكم الالكتروني (اي ربط π) في تشكل الاتصال من كلايبات ثنائية الأسنان فيها ذرة مانحة قوية وأخرى ضعيفة (الشكل ١٠-٦٢). فوجود مجموعة ثيوسياناتو مرتبطة عبر S مضادة لذرة نيتروجين لا ترتبط برابطة π وكذلك مجموعة ايسوثيو سياناتو (Isothiocyanato) مرتبطة عبر N مضادة للفوسفين المانح المترابط برابطة π ، دليل على تنافس π في هذا المعقد^(١٠٩).



الشكل (١٠-٦٢): البناء الجزيئي لـ:

isothiocyanatothiocyano(1-diphenylphosphino-3-dimethylaminopropane)- palladium(II).

لاحظ (١) الترتيب المضاد لروابط $P-Pd-N$ و $N-Pd-S$ ،

(٢) الترنيان الخطي والمنحنى لمجموعة NCS من: D. W. Meek *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, 92, 5351 (1970).

وفي حالات نثرو - نثريتو^(١١٠) وثيوسياناتو - ايسوثيوسياناتو^(١١١) وحالات ميلينو

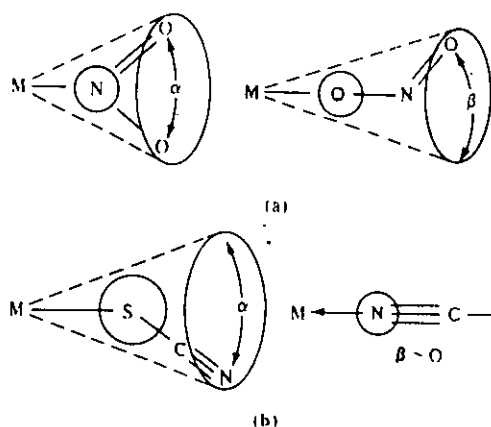
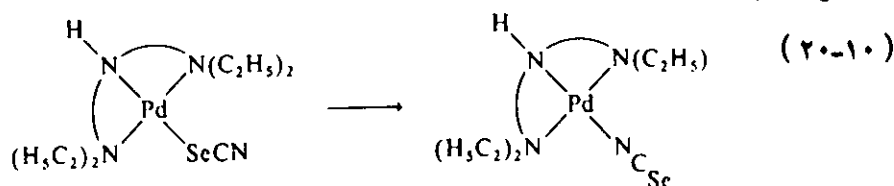
¹⁰⁰ D. W. Meek, P. E. Nicpon, and V. I. Meek, *J. Am. Chem. Soc.*, **92**, 5351 (1970); G. R. Clark and G. J. Palenik, *Inorg. Chem.*, **9**, 2754 (1970).

¹¹⁰ D. M. L. Goodgame and M. A. Hitchman, *Inorg. Chem.*, **3**, 1389 (1964).

¹¹ F. Basolo, W. H. Baddley, and J. L. Burmeister, *Inorg. Chem.*, **3**, 1202 (1964). (11)

سياناتو - ايسو سيلينو سياناتو المشابهة^(١١٢)، تلعب العوامل الجسامة دورا بارزا في تحديد الثبات النسبي للمتشكلات متعددة الاتصال. فمثلا تكون مجموعة نيترو اكثر اعاقا من مجموعة نيتريتو (الشكل ١٠-٦٣ أ). وكذلك يكون المتشكل ذو الارتباط عبر N في الاثنين الاخرين أقل اعاقا من المتشكل بالربط عبر S أو Se (الشكل ١٠-٦٣ ب). وفي مسألة الامونيا مقابل الفوسفين لثيرو وبيسل (Turco and Peelle) تستطيع المتطلبات الجسامة للفوسفينات المستبدلة الكبيرة زيادة التأثيرات الالكترونية لربط π .

وقد درس بيرميستر (Burmeister) وزملاؤه^(١١٣ ١١٢) المشاكل الجسامة المتعلقة بتشكيل الاتصال. فمثلا، اذا استبدلت مجموعة 1,1,7,7-tetraethyldiethylenetriamine (Et₄dien) بثلاث مجموعات سيلينوسيانات في $Pd(SeCN)_4^{2-}$ وفصل الناتج في درجات حرارة منخفضة، يتم الحصول على متشكل ارتباطه عبر Se وعندما يذاب هذا الناتج في مذيب قطبي فانه يتحول الى المتشكل المرتبط عبر N:



الشكل (١٠-٦٣): المتطلبات الفراغية للمتصلات ذات الوجهين (ambidentates). لاحظ ان الزوايا المشار اليها بالرمز α اكبر من تلك المشار اليها β . وبالإضافة الى ذلك، فانصاف أقطار فان دير قال S و Se أكبر من نصف قطر N (عند حساب زوايا α و β كيميا، فانه يجب تضمين اقطار فان دير قال الطرفية لذرات N و O الطرفية.

¹¹² J. L. Burmeister and H. J. Gysling, *Chem. Commun.*, 543 (1967).

(١١٢)

¹¹³ J. L. Burmeister, H. J. Gysling, and J. C. Lim, *J. Am. Chem. Soc.*, **91**, 44 (1969).

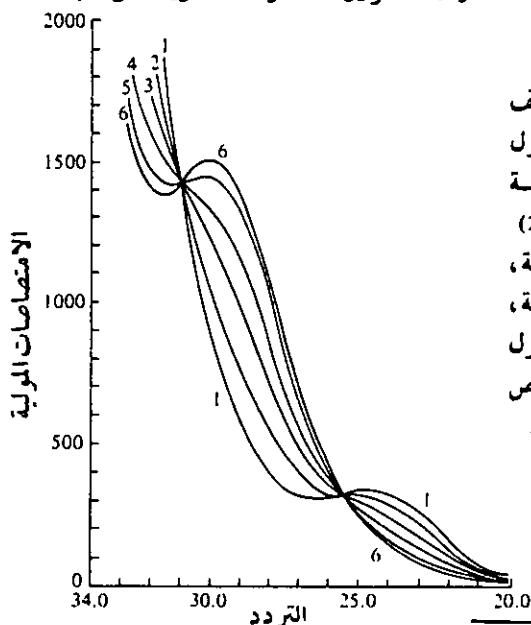
(١١٣)

¹¹⁴ J. L. Burmeister and N. J. DeStefano, *Inorg. Chem.*, **8**, 1546 (1969); J. L. Burmeister and J. C. Lim, *Chem. Commun.*, 1154 (1969).

ويمكن تتبع عملية تحول المشكلات بملاحظة التغيرات في طيف الاشعة فوق البنفسجية-المرئية (الشكل ١٠-٦٤). فوجود نقطتي امتصاص (Isobestic points) محددتين يدل على أن التفاعل يتم دون تفاعلات جانبية (مثل التميؤ.... الخ). والعلاقة بين سرعة التحول وثابت العزل للمذيب تدل على عملية تفكك، وهي تأين SeCN^- وعودته الى الاتحاد بالارتباط عبر N وذلك مع انخفاض التناثرات الفراغية من مجموعات الايثيل. وفي المعقد المكون مع المتصلة المشابهة التي ليس بها مجموعات ايثيل، يكون التشكل المرتبط عبر Se ثابتا ولا تحدث عملية تحول تشكلي^(١١٣).

ومع انه يفترض عادة ان العوامل الجسمية تساند مجموعة ايسوثيو سياناتو الخطية، الا انه اقترح ان وجود حلقات فينيل في المركب المبين في الشكل (١٠-٦٢) يساند الاتصال عن طريق S^- في مجموعة الثيوسياناتو المجاورة لانها تستطيع ان تنحني بعيدا^(١١٥).

وهناك دليل آخر على أهمية التأثيرات الجسمية جاء من تحولات تشكلية في الحالة الصلبة، حيث أن وجود أيون مضاد معين (كبير مقابل صغير)، قد يحدد أياً من مشكلات الاتصال أكثر ثباتا^(١١٣) ^(١١٦). ومن الواضح أن العوامل المعنية في هذا النوع من تشكل الاتصال مفهومه جزئياً فقط، وأن الضرورة تدعو الى المزيد من البحث للوصول الى مزيد من الوضوح.



الشكل (١٠-٦٤): التغيرات في طيف الامتصاص لمحللول $[\text{Pd}(\text{Et}_4\text{dien})\text{SeCN}][\text{BPh}_4]$ عند درجة حرارة 25°C : (1) بعد ٢,٥ دقيقة، (2) بعد ٣٢ دقيقة، (3) بعد ١,٢ ساعة، (4) بعد ساعتين، (5) بعد ٣,٧ ساعة، (6) بعد ١١,٥ ساعة (تم التحول التشكلي). لاحظ وجود نقطتي امتصاص ثابتين من: J. L. Burmeister et al., *J. Am. Chem. Soc.*, 91, 44 (1969)

(١١٥) لتحليل كامل للعوامل الالكترونية والجسمية في مركبات من هذا النوع انظر:

D. W. Meek, P. E. Nicpon, and V. I. Meek, *J. Am. Chem. Soc.*, 92, 5351 (1970)

J. L. Burmeister and J. C. Lim, *Chem. Commun.*, 1346 (1968).

(١١٦)

وقد يكون هناك عامل أو أكثر تؤثر في وقت واحد لتوفير توازن دقيق بين التأثيرات المتعادلة. وقد حضر بالنيك (Palenik) وزملاؤه سلسلة مهمة من المركبات (الشكل ١٠-٥٦ أ - ج) توضح التأثيرات الفراغية في مشكلات الاتصال لمعقدات البلاديوم الثنائي المسطحة المربعة. وتسمح الحلقة الكلاية السداسية في الشكل ١٠-٦٥ ج) بزاوية غير مجهدة مقدارها 89.1° على ذرة البلاديوم. والفوسفينات المستبدلة بمجموعات أربيل والكيل تكون روابط π ضعيفة، ولكن يتكون الشكل المرتبط عبر N وعندما تنقلص الحلقة الكلاية الى خمس ذرات (الشكل ١٠-٦٥ ب) ثم الى أربع ذرات (الشكل ١٠-٦٥ أ) يكون المحيط الالكتروني على الفسفور ثابتا، اما الضغوط المجسامة فانها تخفف كما يبدو بتناقص زاوية الربط $P-Pd-P$. فأولا يعاد الترتيب في مجموعة واحدة (الشكل ١٠-٦٥ ب)، ثم في مجموعتين (الشكل ١٠-٦٥ أ) من الثيوسيانات كلما سمح لذرة الكبريت الكبيرة بمحيز أكبر حول ذرة البلاديوم. ويتوصل الى النتيجة نفسها مع بقاء الوضع الهندسي ثابتا بصورة أساسية (الشكل ١٠-٦٥ ج)، اذا استبدلت باحدى ذرات الفسفور ذرة نيتروجين أصغر حجما، ولا تكون رابطة π ، وهنا تحدث اعادة ترتيب لاحدى متصلات الثيوسيانات. والجدير بالذكر انها تلك المضادة لذرة النيتروجين. وبالإضافة الى ذلك، فإن وجود التأثير المضاد^(١١٨) (trans - influence) في هذه المعقدات يدل على ان للتأثيرات الالكترونية آثارا منتشرة. ولذا نستطيع ان نستنتج بأنه اذا أمكن المحافظة على العامل الالكتروني او المجسيمي ثابتا في سلسلة من المعقدات فمن الممكن للعامل الثاني ان يحدد طبيعة متشكل الاتصال الناتج^(١١٩)

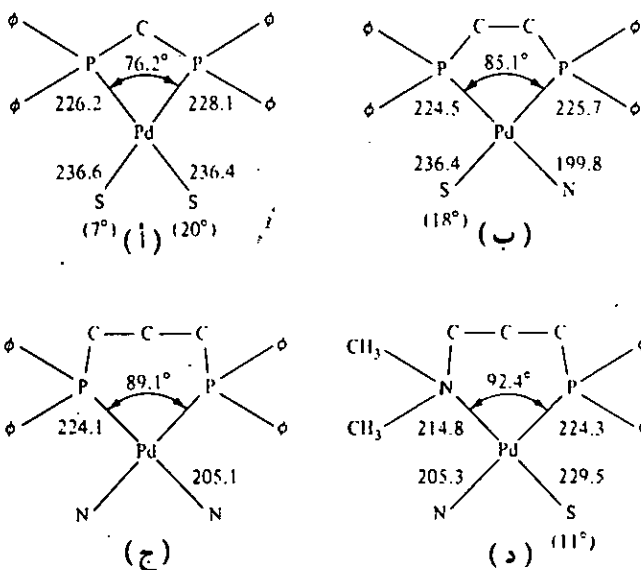
وقد اقترح يورغنسن^(١٢٠) مبدأ التعايش (Symbiosis) بالنسبة للسلوك القاسي واللين للحوامض والقواعد. ويبين هذا المقياس التقريبي أن الفصائل القاسية ستجعل الذرة التي تتصل بها أكثر قسوة، وتزيد من ميلها لاجتذاب فصائل قاسية. وعلى

G. J. Palenik, W. L. Steffen, M. Mathew, M. Li, and D. W. Meek, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.*, 10, 125 (1974). (١١٧)

(١١٨) انظر ص ٤٩١ - ٤٩٦ (في الاصل) لمناقشة العوامل الالكترونية العاملة في التأثير المضاد

J. E. Huheey and S. O. Grim, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.*, 10, 973 (1974). (١١٩)

C. K. Jørgensen, *Inorg. Chem.*, 3, 1201 (1964). (١٢٠)



الشكل (١٠-٦٥): بناء أربعة معقدات بلاديوم توضح التأثيرات المجابية والالكترونية مجمعة على ربط متصلة

ثيوسيانات من: G. J. Palenik, et al., *Inorg. Nucl. Chem. Letters*, 10, 125 (1974).

العكس، يزيد وجود بعض المتصلات اللينة من قدرة الذرة المركزية على تقبل متصلات لينة أخرى. وحسب اقتراح بيرسون (Pearson) للصورة الالكتروستاتيكية مقابل الصورة التساهمية «القاسي واللين»، أو معايير دراغو (Drago) $E_A E_B$ و $C_A C_B$ ، فإن افضل «استراتيجية» للمعقد، هي أن «يضع جميع بويضاته في سلة واحدة»، أي أن يشكل روابط مع متصلات كلها قاسية (الالكتروستاتيكية)، أو كلها لينة (تساهمية) ويمكن اعطاء أمثلة كثيرة لتوضيح هذا الميل في معقدات الفلزات: -

جميع المتصلات لينة	جميع المتصلات قاسية
$[\text{Co}(\text{CN})_5\text{SCN}]^{-3}$	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{NCS}]^{+2}$
$[\text{Rh}(\text{SCN})_6]^{-3}$	$[\text{Rh}(\text{NH}_3)_5\text{NCS}]^{+2}$
$[\text{cpFe}(\text{CO})_2(\text{SeCN})]$	$[\text{Fe}(\text{NCSe})_4]^{-2}$

في المثال الأول تميل متصلات الامونيا القاسية الى زيادة قسوة الكوبالت ولذا فإن الثيوسيانات تفضل الاتصال عبر ذرة النيتروجين. وبالعكس تجعل متصلات السيانيذ ذرة الكوبالت اكثر ليونة وتجعلها تتصل مع الطرف اللين من الثيوسيانات (ذرة الكبريت). ومثل ذلك في حالة Rh(III) حيث تؤدي خمس متصلات امونيا الى

تفضيل للنيتروجين في الوضع السادس، وإذا استطاعت ذرات الكبريت الست اللينة ان تتصل فانها ستفعل. ويبدو ان الحديد الثنائي يفضل ذرة النيتروجين القاسية الا اذا أصبح لدينا بوجود مجموعات الكربونيل.

وتغطي نظرية التعايش بصورة كافية معظم تشكل الاتصال وافضلويات الاتصال في المعقدات ثمانية السطوح. ولكنها لسوء الحظ، تتناقض تماما مع نظرية ربط π المطبقة أعلاه على المعقدات المسطحة المربعة. ويمكن أن نعاذل ربط π باللين وربط σ بالقساوة. فبالنسبة للمعقدات ثمانية السطوح نقول أن وجود متصلات π لينة يساند اضافة مزيد من متصلات π اللينة (نظرية التعايش)، ولكن بالنسبة للمعقدات المسطحة المربعة، نقول أن متصلات π اللينة تعارض وجود متصلات π أخرى، وتساند اضافة متصلات σ القاسية فقط (نظرية تنافس π). ومن الواضح، أن هذا الحال بعيد عن الكمال اذا كانت النظريتان قابلتين للتطبيق في مباديين محدودة، وتبدوان متناقضتين في سبب وجودهما الأساسي. ومع ذلك، فإن لها قيمة في المساعدة على الاستكشاف، كما أنها تؤكدان كثرة العوامل الالكترونية والمجسامة، التي تحدد هوية التشكل المفضل. وعدد الحالات المعروفة في الوقت الحاضر غير كاف لفرز جميع العوامل، ويؤمل ان تظهر نظرية اخرى أكثر شمولاً مع توافر المزيد من المعلومات^(١٢١). وقد توسع بيرسون (Pearson) في الافكار المذكورة اعلاه مستخلصاً منها جوهر نظرية تنافس π وهو: ان لمتصلتين لينتين في وضع مضاد تأثيراً على عدم ثبات كل منهما عندما تكونان متصلتين بذرات فلزية من النوع (b) (اللينة). وقد قدم ايضا امثلة اضافية على قاعدة تقول بان التعايش يسود في المعقدات ثمانية السطوح بينما يسود عدم التعايش في المعقدات المسطحة المربعة. وقد بين ان المعقدات رباعية السطوح تبدي عدم تعايش ولكن بدرجة أقل بالمقارنة مع المعقدات المسطحة المربعة^(١٢٢).

وليس تشكل الاتصال سوى حالة خاصة لظاهرة وجود متصلات بوجهين^(١٢٣)

ambidentate ligands. فبالاضافة الى تلك المتصلات مثل SCN و SeCN و CN التي فصلت فيها متشكلات اتصال، هناك متصلات وثيقة الصلة مثل CO و NCO تستطيع

(١٢١) انظر المرجع التالي لمزيد من الحديث عن هذه المسألة:

N. J. DeStefano and J. L. Burmeister, *Inorg. Chem.*, 10, 998 (1971)

R. G. Pearson, *Inorg. Chem.*, 12, 712 (1973).

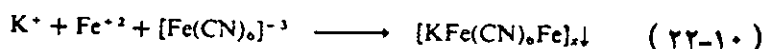
(١٢٢)

A. H. Norbury and A. I. P. Sinha, *Quart. Rev. Chem. Soc.*, 24, 69 (1970); A. H. Norbury, (١٢٣ *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.*, 17, 232 (1975), H. J. Emeléus and A. G. Sharpe, Eds., Academic, New York; J. L. Burmeister, "The Chemistry and Biochemistry of Thiocyanic Acid and Its Derivatives," A. A. Newman, Ed., Academic, New York, 1975.

أن ترتبط عبر أي من الذرتين الرابطتين، رغم انه لم تحضر أي امثلة يكون منها نوعا الجزئيات متشككين. فمثلا يقوم CO بدور الجزيء الجسري^(١٢٤) (bridging) في $[cp(OC)FeCOAlEt_3]_2$ و $[cpFeCOAlEt_3]_4$ ، وفيها يتقبل حامض لويس $AlEt_3$ (Lewis)، زوجا من الالكترونات من مجموعة $cp(OC)Fe$ (الشكل ١٠-٦٦)^(١٢٥). ويرتبط ايون السيانات (Cyanate) عادة عبر ذرة النيتروجين كما في $[cp_2TiNCO]$ ، ولكن يعتقد أن المعقد المشابه $[cp_2Ti(OCN)_2]$ يتضمن تناسقا خلال ذرة الاوكسجين^(١٢٦). ومن الأمثلة الاخرى على المتصلات ذات الوجهين، ثنائي ايثيل سلفوكسيد (dimethylsulfoxide)، ويوريا (Urea) وثيويوريا (thieurwa) وأيون سلفيت (كبريتيت)، (sulfit)، وأيون سيانيد، Cyanide، والآخر مثال جيد على السوك ذي الوجهين^(١٢٧). ففي معظم المعقدات، يرتبط من خلال ذرة الكربون، مع أنه ذكر أنه قد يكون مشكلات اتصال قليلة. مثل $[Co(trien)(NC)_2]^+ - m$ و $[Co(trien)(CN)_2]^+ - m$. وبالإضافة الى ذلك هناك عدد كبير معروف من المعقدات البوليمرية التي تحتوي على مجموعات سيانيد ذات وجهين تعمل كجسور، وهي معقدات ذات علاقة ببناء «ازرق بروسيا» (Prussian blue) الذي يتكون بإضافة أملاح الحديدك الى سيانيد الحديد.



وتنتج اضافة أملاح الحديدوز الى سيانيد الحديد «ازرق تيربول» (Turbull's blue):



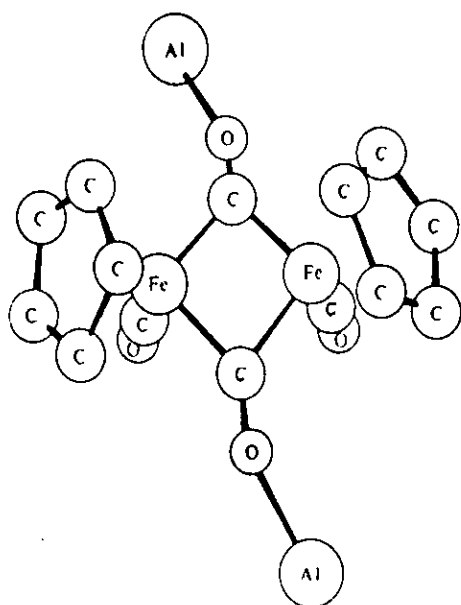
(١٢٤) لاحظ الفرق بين الكربونيل الجسرية هنا وهي مكونة من $C \equiv O$ ومجموعات الكربونيل الجسرية الموجودة في الكربونيلات متعددة النوى،



N. J. Nelson, N. E. Kime, and D. F. Shriver, *J. Am. Chem. Soc.*, **91**, 5173 (1969). (١٢٥)

J. L. Burmeister, E. A. Deardorff, and C. E. Van Dyke, *Inorg. Chem.*, **8**, 170 (1969). (١٢٦)

D. F. Shriver, *Struct. Bonding*, **1**, 32 (1966). (١٢٧)



الشكل (١٠-٦٦): بناء
 $[cp(OC)FeCOAlEt_3]_2$. وقد
 حذفت مجموعات الاينيل وذرات
 الهيدروجين للوضوح.

من: N. J. Nelson *et al.*,
J. Am. Chem. Soc., 91, 5173 (1969).

وقد ظهر أن هيكل حديد - سيانيد هو نفسه في أزرق بروسيا وأزرق تيرنيول ومعقدات السيانيد البوليمرية الأخرى ذات العلاقة (الشكل ١٠-٦٧) ^(١٢٨)، وينحصر الاختلاف في عدد أيونات البوتاسيوم (مثلا) اللازم للمحافظة على التعادل الكهربائي. ولذا فإن هذه الايونات الموجبة قد تكون موجودة، أولا توجد في الفجوات المكعبة الكبيرة. وقد توجد أيضا كميات مختلفة من جزيئات الماء في هذه المواقع. وأزرق بروسيا نفسه يتكون من Fe^{III} متناسق بالعدد ٦، منخفض الغزل، متصل خلال الكربون، ومن Fe^{III} متناسق بالعدد ٦، عالي الغزل، ومتصل خلال النيتروجين؛ ويشبهه في ذلك أزرق تيرنيول ^(١٢٩). ومع أن معطيات الخصائص المغناطيسية والاشعة السينية تدعم هذا التشابه، إلا أن أفضل دليل جاء من حقيقة أن أطياف موسباور (Mossbamer) لها متشابهة ^(١٣٠). وحيث أن أطياف موسباور حساسه جدا للكثافة الالكترونية والمحيط المصغر حول ذرات الحديد (انظر الصفحات ٢٦٧-٨، ٣٢٤).

(١٢٨) اقترح المرجع التالي بناءً مختلفا قليلا لـ $Mn_3[Co(CN)_6]_2 \cdot xH_2O$ يحتوي على ذرات فلزية ومجموعات سيانيد أقل لكل وحدة خلية ويحتوي على ماء متناسق اوبيني أيضا. انظر أيضا:

A. Ludi, H.-U. Güdel, and M. Rüegg, *Inorg. Chem.*, 9, 2224 (1970)

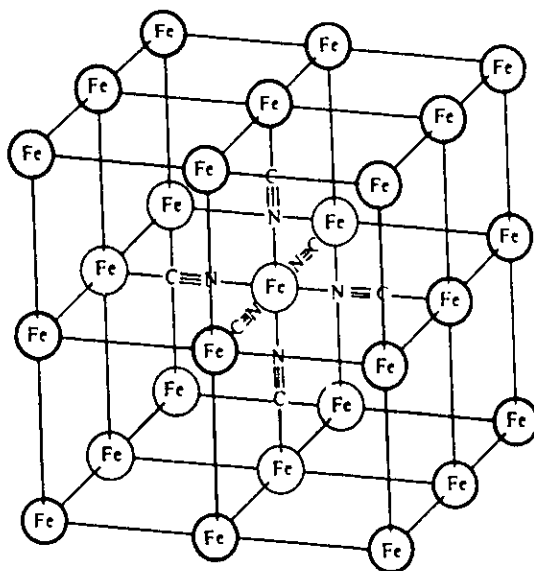
H. J. Buser, D. Schwarzenbach, W. Petter, and A. Ludi, *Inorg. Chem.*, 16, 2704 (1977).

(١٢٩) قد يؤثر أسلوب التحضير والترسيب على طبيعة الراسب (غروي الخ) ولذا فإن كميات متباينة من الماء والايونات الموجبة قد تدمج في البناء.

J. F. Duncan and P. W. R. Wigly, *J. Chem. Soc.*, 1120 (1963); E. Fluck, W. Kerler, and W. (١٣٠) Neuwirth, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 2, 277 (1963); A. K. Bonnette, Jr., and J. F. Allen, *Inorg. Chem.*, 10, 1613 (1971).

فان هذا يؤكد التشابه. أما سيانيد الحديدك الحديدكي Ferric ferricyanide (اخضر برلين، Berlin green) فيتكون من Fe^{III} في جميع مواقع الحديد بينما يتكون سيانيد الحديد الحديدوزي Ferrous Ferrocyanide (في الواقع $[K_2Fe(CN)_6]Fe$) من Fe^{II} في جميع مواقع الحديد وأيونات البوتاسيوم في جميع الفجوات.

واذا سخن ازرق بروسيا بلطف في الفراغ^(١٣١) أو، وهذا أفضل، اذا رسب سيانيد الحديدك الحديدوزي بوجود عامل مختزل مثل يوديد البوتاسيوم أو السكرورز^(١٣٢). فان المركب المتكون فعلا هو Iron(II) hexacyanoferrate (III)، الا انه يعود الى ازرق بروسيا عند تسخينه في حامض هيدروكلوريك مخفف.

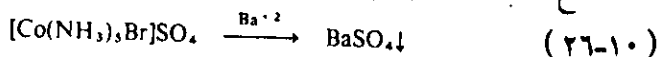


الشكل (١٠-٦٧): جزء من البناء البلوري لـ $[KFe(CN)_6]Fe$. يوضح تكون الجسر من قبل ايونات السيانيد متكافئة الاسنان. وقد حذفت ايونات البوتاسيوم (الواقعة في مراكز نصف المكعبات المكونة من ذرات الحديد) ومجموعات السيانيد للتوضيح.

وهناك مثال ملفت للانتباه بصورة خاصة عن تشكل الاتصال كتب عنه شرايفر (Shriver) وزملاؤه^(١٣٣). فعند مزج محاليل من أملاح $Fe(II)$ مع سداسي سيانو كرومات (III) البوتاسيوم [Potassium hexacyanochromate (III)] يتكون راسب أحمر قرميدي يتحول الى أخضر قائم بالتسخين:

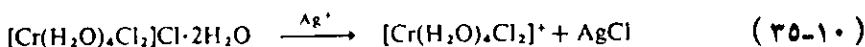
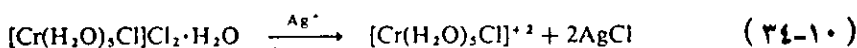
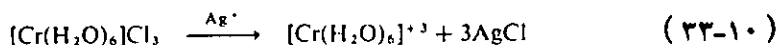
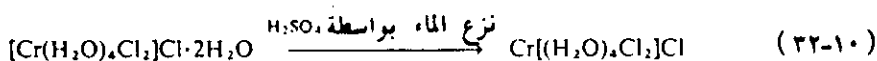
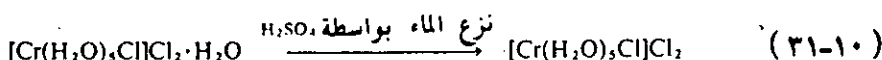
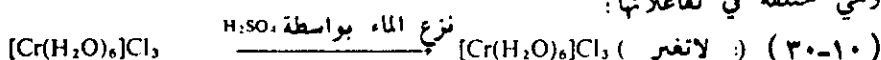
- (١٣١) J. G. Cosgrove, R. L. Collins, and D. S. Murty, *J. Am. Chem. Soc.*, **95**, 1083 (1973).
 (١٣٢) R. Robinette and R. L. Collins, *J. Coord. Chem.*, **3**, 333 (1974).
 (١٣٣) D. F. Shriver, S. A. Shriver, and S. E. Anderson, *Inorg. Chem.*, **4**, 725 (1965).

تذوب المركبات $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Br}]^{+2}\text{SO}_4^{-2}$ و $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{SO}_4]^+\text{Br}^-$ في الماء لتنتج أيونات مختلفة وبذلك تتفاعل بصورة مختلفة مع عدة متفاعلات:



تشكل التمذيب Solvate Isomerism

هذه حالة خاصة نوعا ما لاستبدال المتصلات المذكور أعلاه ولكن تشمل جزيئات مذيب متعادلة. وأحسن مثال معروف يشمل الكروم الثلاثي المائي الذي تعرف له ثلاثة مشكلات: $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5\text{Cl}]\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$, $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2]\text{Cl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ وهي مختلفة في تفاعلاتها:

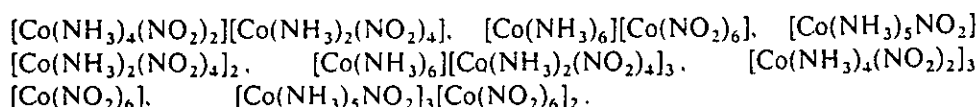


تشكل التناسق Coordination Isomerism

قد تبدي الأملاح التي تحوي أيونات موجبة معقدة وأيونات سالبة معقدة تشكلا

بتبادل المتصلات بين الايون الموجب والايون السالب. فمثلا عرف كل من:
hexaamminecobalt(III) hexacyanochromate(III), $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6][\text{Cr}(\text{CN})_6]$.

ومشكلة التناسقي $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6][\text{Co}(\text{CN})_6]$. وكمثال آخر
 $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4][\text{CuCl}_4]$ و $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4][\text{PtCl}_4]$ ، حيث يختلف
المتشكلان في اللون (نتيجة لاختلافهما في حامل اللون المحتوي على Cu (II) بتوزيع
 d^9 حيث أن الاول بنفسجي والثاني اخضر . ويتوافر عدد كبير جدا من الحالات لهذا
النوع من التشكل وهناك حالة خاصة من تشكل التناسق يطلق عليها أحيانا «تشكل
التبلر» Polymerization Isomerism ، لأن المتشكلات المتنوعة تختلف عن بعضها
البعض في الوزن الجزيئي. الا أن التسمية غير موفقة لأن التبلر يستخدم عادة ليشير
الى التفاعل الذي تتحول فيه وحده صغيرة الى بناء اكبر مكون من وحدات مكرره.
وتمثل المتشكلات التي نحن بصدها بمركبات مثل:



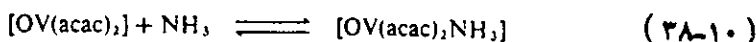
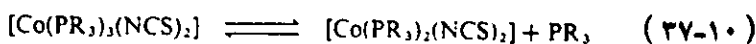
ولها جميعا الصيغة الاولى $\text{Co}(\text{NH}_3)_3(\text{NO}_2)_3$ ولكن أوزانها الجزيئية تفوق
الوزن الجزيئي للصيغة الاولى ب ٢ ، ٢ ، ٣ ، ٤ ، ٤ ، ٥ مرات على التوالي.

الانتران بين البناءات المختلفة للمعقدات

لقد رأينا في الفصل الثامن، أن العدد التناسقي لمعقدات كلورو مع ايونات الفلزات
الانتقالية في الاملاح المصهورة قد يكون ٤ أو ٦، وأنه في حالات كثيرة ينشأ بين
الاثنين توازن. وهذه ظاهرة طبيعية في الحالات التي تكون فيها العوامل المختلفة التي
تساند نوعا من الاشكال الهندسية على نوع آخر (طاقة تثبيت مجال المتصلات LFSE ،
التنافرات المجسامة، ربط π ، الخ) متوازنة بحيث تعادل بعضها بعضا. ولم تخضع هذه
التوازنات لدراسة مكثفة بوسائل كيميائية، الا أن ظهور أساليب فيزيائية (مثل
التحليل الطيفي) لتقدير تراكيز الاصناف الموجودة في المحلول قد زاد من دراستها.
وأحد أنواع التوازن ذلك الذي يوجد بين فصائل باعداد تناسقية مختلفة، مثل
التوازنات ثمانية السطوح - رباعية السطوح، التي تظهر في الأملاح المصهورة:-

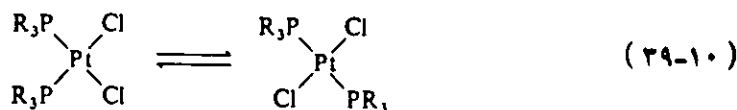


وقد درست فصائل بالعدد التناسقي ٥ تكون متوازنة مع فصائل بالعديدين التناسقين ٤ أو ٦ :



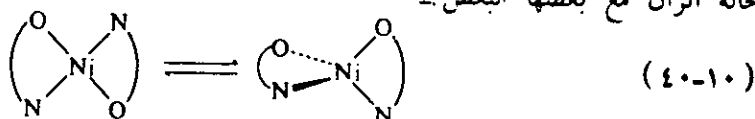
وهناك تناسقات تشكيليه ضمن عدد تناسقي معين، فمثلا، قاس تشات وويلكنز (Chatt and Wilkins) ^(١٣٤) التوازن بين معقدات البلاتين الثنائي المسطحة المربعة

المجاورة والمضادة مثل :



وقد استطاعا تتبع الاتزان بقياس عزم القطب (dipole moment) للمزيج وبيان علاقته بتركيز متشكل - م. وكانت نتائجها ملفنة للانتباه لانها وجدا أن: (١) تركيز متشكل - ض أعلى من تركيز متشكل - م، (٢) وضع الاتزان الذي يفضل متشكل - ض ناتج عن تأثير الانتروبي (entropy) القوي (حوالي ٤٠ جول/كلفن) وسببها ان التحول من متشكل - م القطبي ($\mu = 3.3 \times 10^{-30}$ كولوم متر) الى متشكل - ض غير القطبي مصحوب باطلاق جزيئات المذيب (٣) طاقة الرابطة تساند متشكل - م كما هو متوقع من المعطيات البسيطة لربط π ، (٤) الاعاقة الجسمية الناتجة من زيادة حجم مجموعات الكيل على الفسفور أو التغيير من الكلوريد الى اليوديد تساند متشكل - ض.

وهناك مثال ملفت للانتباه لمعقدات $\text{Ni}(\text{II})$. فهذه المعقدات قادرة على ان توجد كفصائل رباعية السطوح عالية الغزل أو فصائل مربعة مسطحة مربعة منخفضة الغزل. واذا كان لدى المتصلات المجال والمتطلبات الفراغية المناسبة، فان بالامكان الحصول على نظام تكون فيه الفصائل الرباعية السطوح والمسطحة المربعة متناثلة الطاقة بحيث تبقى في حالة اتزان مع بعضها البعض:-



ويمكن قياس وضع الاتزان بوسائل مختلفة: (١) القابلية المغناطيسية (المسطح

المربع، $S = 0$ ، صفر، رباعي السطوح، $S = 1$ ، (٢) الأطياف الضوئية للمسطح المربع ورباعي السطوح اطياف مميزة يمكن استخدامها لتقدير تركيزها، (٣) ازاحات الطنين النووي المغناطيسي (NMR) الايزوتروبية^(١٢٥) (Isotropic). وتضمن هذه أساليب مناسبة لتتبع الاثرانات في هذه الانظمة، كما يمكن تفسيرها حسب التأثيرات الجسمية والالكترونية للمجموعات البديلة. فمثلا تميل المجموعات كبيرة الحجم الى مساندة التشكلات رباعية السطوح نتيجة لنقص الاعاقة الجسمية فيها. ومن جهة أخرى، فإن المجموعات القادرة على تكوين روابط π تثبت في الشكل المسطح المربع. ومن الممكن موازنة هذه الظواهر، الواحدة ضد الاخرى، والحصول على معقدات رباعية السطوح ومسطحة مربعة متساوية الثبات تقريبا. وللنيكل الثنائي معقدات من نوع $NiX(PR_3)_2$ توجد في نوعين من البلورات: أحمر ديامغناطيسي (يفترض انه مربع) وأزرق أو أخضر بارامغناطيسي (يفترض أنه رباعي السطوح)^(١٢٦). وفي إحدى الحالات كان الاثران بين الصورتين دقيقا الى درجة أمكن فيها ان توجدا في بلورة واحدة^(١٢٧).

فالجزء، bis(benzylidiphenylphosphine)dibromonickel(II) يتبلور كجزء، مسطح مربع وجزئان رباعي السطوح في كل وحدة خلية. وتكون القابلية المغناطيسية مساوية لوجود ايون نيكل واحد ديامغناطيسي وايوني نيكل بارامغناطيسي، وهو ما يتفق مع البناء المذكور. وقد سبق الحديث عن توازن مشابه للقوى والتحولات البينية، والتوازنات الناتجة للجزئيات والايونات بالعدد التناسقي ٥ (انظر الصفحتين ٣٣٢، ٦٦٠). وقد درست الجزئيات الفلزية العضوية سريعة التغير (fluxional) باسهاب، وهذه مبحوثة في الفصل الثالث عشر.

Chelate effect

التأثير الكلابسي

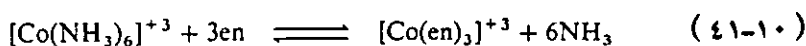
سبقنا الإشارة الى الثبات الزائد للمعقدات التي تحتوي على حلقات كلابية. ويطلق على هذا الثبات الزائد «التأثير الكلابي». والتأثير الرئيسي المشترك لجميع الانظمة الكلابية هو تأثير انتروبي، الا ان لبعض الكلابيات تأثيرات ثبات إضافية. وقد ينظر الى عامل الانتروبي، من وجهتي نظر متعادلتين، من حيث أن كليهما احصائيتان

R. H. Holm, *Acc. Chem. Res.*, 2, 307 (1969). (١٢٥)

M. C. Browning, J. R. Mellor, D. J. Morgan, S. A. J. Pratt, L. E. Sutton, and L. M. Venanzi, *J. Chem. Soc.*, 693 (1962). (١٢٦)

B. T. Kilbourn and H. M. Powell, *J. Chem. Soc.*, A, 1688 (1970). (١٢٧)

واحتماليتان بطبيعتهما، فهما مرتبطتان بانتروبيا النظام، الا انها ينظران الى المشكلة من جوانب مختلفة نوعا ما. فالاولي تعتبر الاختلاف في تفكك معقدات ايثلين ثنائي امين، ومعقدات الامونيا، مثلاً، على أساس تأثير حلقة ايثلين ثنائي امين (التأثيرات الالكترونية للايثلين ثنائي امين والامونيا متشابهة عمليا). فاذا انفك جزئي امونيا من المعقد، فانه يذهب بسرعة في المحلول، واحتمال عودته الى موقعه السابق بعيد. ومن جهة اخرى، اذا انفك جزئي من مجموعات الامين في ايثلين ثنائي امين من المعقد فانه ما زال مرتبطا بالفلز من الطرف الاخر. وتستطيع ذرة النيتروجين التحرك بعيدا بضع مئات من البيكمترات فقط ثم ترتد وتتصل بالفلز ثانية. فللمعقد احتمالية أقل للتفكك ولذا وجد تجريبيا انه اكثر ثباتاً تجاه التفكك. ولتفسير اعماق لاحظ الاتزان التالي:



بالنسبة للانتروبي والمحتوى الحراري (enthalpy). فحيث ان روابط الايثلين ثنائي امين والامونيا متشابهة جدا^(١٣٨) فاننا نتوقع ان تكون ΔH لهذا التفاعل قريبة من الصفر. وكتقريب أولي^(١٣٩) يكون التغير في الانتروبي لهذا التفاعل متناسبا مع عدد الجسيمات الموجودة في النظام. ويحدث التفاعل الى اليمين مع زيادة في عدد الجسيمات وبالتالي فان عامل الانتروبي يساند انتاج نظام كلابي بدلا من سداسي امين.

ومع ان التأثير أعلاه يعتبر عادة مسؤولا عن «التأثير الكلابي»، الا أنه قد يكون لبعض المتصلات عوامل أخرى ثانوية تميل الى زيادة ثباتها. فقد أورد كينغ^(١٤٠) (King) اختلافات ملفنة للانتباه بين كلابيات «الفوسفين» (Phosphene) من نوع $(\text{R}_2\text{P})\text{HC}=\text{CH}(\text{PR}_2)$ وشبيهاتها المشبعة ثنائي الفوسفين (diphosphines) $\text{R}_2\text{PCH}_2-\text{CH}_2\text{PR}_2$. وتستطيع الاخيرة تكوين حلقات كلابية، لكنها بدل ذلك تقوم بدور متصلات جسرية لتكون معقدات ثنائية النواة $\text{L}_3\text{MoPR}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PR}_2-$. وبالمقارنة، تقوم مشتقات الايثلين المقابلة بتكوين كلابيات

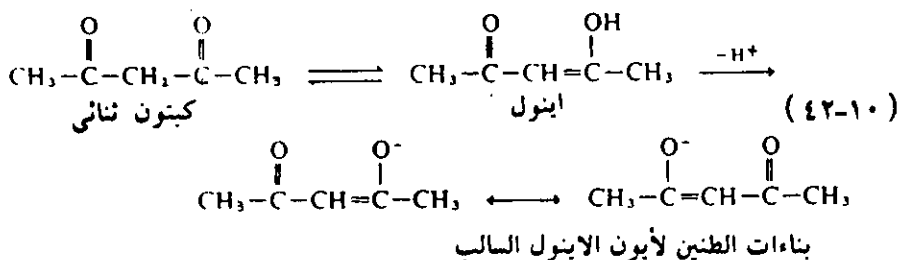
(١٣٨) ايثلين ثنائي امين والامونيا متشابهان تقريبا في شدة المجال (تختلف معاملات r بأقل من ٣٪ ص ٣٦٤ في الاصل) ولذا فان طاقة تثبيت مجال المتصلة في معقدات مائلة ستكون متشابهة تقريبا.

(١٣٩) هذا التبسيط الزائد يغفل امكانية ان الفصائل المختلفة قد تؤثر على انتروبيا النظام بتأثيرات تكون بناء أو هدم بناء، على المذهب. وفي هذا المثال، حيث الايونات المعقدة والمتصلات متشابهة اذا اختلفت الايونات في الحجم او الشحنة.

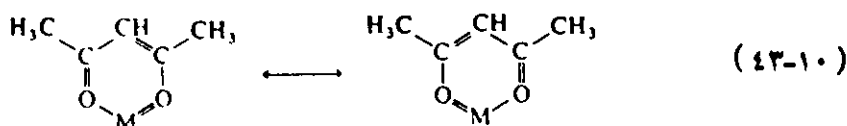
R. B. King and C. A. Eggert, *Inorg. Chim. Acta*, 2, 33 (1968); R. B. King and P. N. Kapoor, (١٤٠) *Inorg. Chem.*, 8, 1792 (1969); R. B. King, *J. Coordin. Chem.*, 1, 67 (1971).

من النوع $(OC)_2Mo(R_2-PCH=CHPR_2)_2$. وهناك تأثيران مهمان هنا. الأول، هو أن متصلات الفوسفين تخضع لعوامل مجسامة تحد من فعاليتها على أن تكون جسرا بين فلزين بينما يستطيع ثنائي الفوسفين الأكثر مرونة أن يكون جسرا بصورة فعالة. وكذلك، فإنه حتى في غياب تفاعل جسري منافس، يتمتع النوع الأول بثبات أكثر من المتصلة الأقل جودا، لأن للأخيرة حرية دورانية أكبر، عند التفكك الجزئي، وبالتالي له تأثير انتروبي مساعد لتفكك المتصلة المرنة أكثر من مساندته لتفكك الفوسفين الأكثر جودا (النوع الأول) (الشكل ١٠-٦٨).

وأخيرا، فإن المتصلات الكلاية، مثل استيل أسيتون (acetylacetone)، تتمتع بثبات طيني، نتيجة لتكون حلقات سداسية لها بعض الخصائص الأروماتية. ويقوم استيل أسيتون (4,2 - بنتان ديون 2,4-Pentadione) بدور متصلة في صورته الأينولية (enol form) الحامضية.

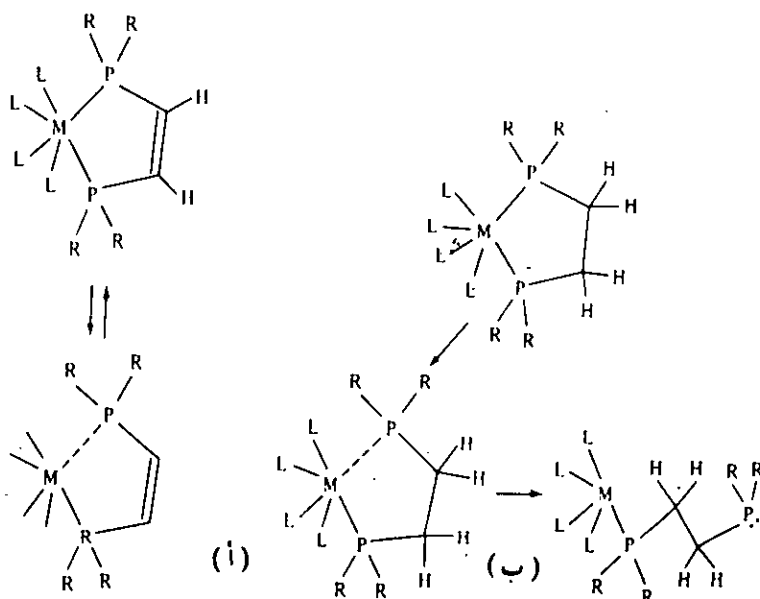


ولذا فإن استيل أسيتون يكون معقدات متعادلة مع الفلزات ثلاثية التكافؤ مثل $[Ti(acac)_3]$ و $[Cr(acac)_3]$ و $[Co(acac)_3]$ وفي هذه المعقدات تكون الحلقات متماثلة بها رابطتا M-O متساويتي الطول، ورابطتا C-O متساويتين وكذلك رابطتا C-C متساويتين نتيجة للطين (ظهرت حلقة واحدة، فقط):



ونتيجة لرابطة π يكون انتشار الإلكترونات في الحلقة الكلاية أكبر مما في الاينولات (enolate) الحرة، كما يحدث بعض الثبات الطيني.

ومن الأمثلة الملفتة للانتباه لمنع الطنين (جزئيا على الأقل) والناجمة عن تأثيرات جان - تيلر لمعقد (dipyridine bis(hexafluoroacetylacetonate) copper (II)) انظر الشكل ٩ - ٣٣ والبحث المرافق عن تأثير جان - تيلر (ص ٥٦٦ - ٨).



الشكل (٦٨-١٠): التأثيرات المجسامة، المختلفة نتيجة لجمود متصلات الفوسفين، بالمقارنة مع متصلات ثنائي الفوسفين المشبعة المشابهة.

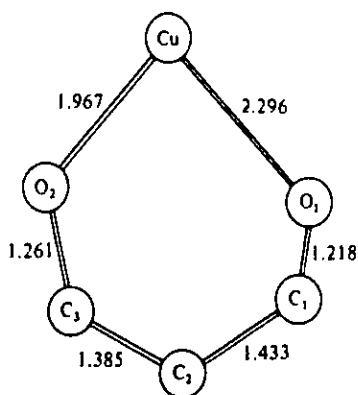
(أ) متصلة الفوسفين الجامدة (النوع الاول) في المعقد، ومتفككة جزئياً،
(ب) متصلة ثنائي الفوسفين المرنة (النوع الثاني) في المعقد ومتفككة جزئياً.

فنتيجة لهذا التشويه لم تعد المسافتان Cu-O متساويتين (١٩٧ مقابل ٢٣٠ بيكمتراً) كما أن رابطة π لم تعد متعادلة. ولذا فإن أحد بناءات الطنين سيكون مفضلاً على الآخر مما يؤدي الى تناوب في أطوال الروابط في الحلقة (الشكل ٦٩-١٠)^(١١).

ويزداد التأثير الكلاسي في حالة المتصلات متعددة الاسنان التي تكون عدة حلقات مع ذرة فلز واحدة، والثبات الكبير جداً من هذا النوع موجود في المتصلات سداسية الاسنان مثل ethylenediaminetetraacetic acid (EDTA), $(\text{HOOCCH}_2)_2\text{-NCH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{COOH})_2$ والذي توجد في أيونه السالب ست ذرات قابلة للاتصال^(١٢).

(١١) M. V. Veidis et al., J. Am. Chem. Soc., 91, 1859 (1969).

(١٢) ان قدرة EDTA على ان تكون متصلة سداسية الاسنان قد لا تتحقق اذا كان حجم الايون الفلزي يمنع افراح المجال لمنصلة متعددة الاسنان حوله.



الشكل (١٠-٦٩): أطوال الروابط في حلقة
استيل استيون في $[Cu(dipy)(hfacac)]$
M. V. Veidis et al., *J. Am. Chem. Soc.*, من
91, 1859 (1969).

وقد رأينا أن الحلقات الكلابية تخضع لنفس المتطلبات الفراغية الخاصة بالهياكل كما تفعل الحلقات العضوية. وخلافا للحلقات العضوية، فإن أقصى ثبات يكون في الحلقات الخماسية وذلك لأن ذرة الفلز أكبر من ذرة الكربون وزوايا الروابط على الفلز ($L-M-L$) تكون 90° في المعقدات المسطحة المربعة أو ثمانية السطوح بالمقارنة مع الزاوية المثالية 109.5° على الكربون. وبالنسبة للحلقات التي تظهر تأثيرات طينية مهمة، مثل استيل أسيتون، تكون الحلقات السداسية ثابتة جدا. وقد عرفت حلقات كلابية أكبر وأصغر، إلا أنها ليست بنفس ثبات الفصائل الخماسية الحلقات، والسداسية الحلقات.

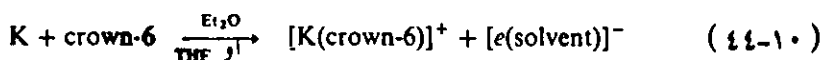
وفي السنوات الأخيرة، برز مجال بحثي ذو أهمية خاصة، وهو تحضير متصلات مسطحة كبيرة الحلقة، وهي أنواع خاصة من المتصلات متعددة الاسنان حصرت فيها الذرات المتصلة في حلقة كبيرة مسطحة (أو مسطحة تقريبا) تحيط بذرة الفلز. فمثلا، في البولي اثيرات^(١٤٣) (Polyethers)، تكون ذرات الاوكسجين في ترتيب مسطح تقريبا حول ذرة الفلز المركزية (الشكل ١٠-٧٠) بينما يكون باقي الجزيء في بناء تاجي (Crown). وجميع ذرات الاوكسجين تشير إلى الداخل نحو ذرة الفلز. وهذه الحلقات الكبيرة خاصة غير عادية لتكوين معقدات ثابتة مع الفلزات القلوية

(١٤٣) C. J. Pedersen, *J. Am. Chem. Soc.*, 89, 7017 (1967); 92, 391 (1970); D. Bright and M. R. Truter, *Nature*, 225, 176 (1970).

إن تسمية أنظمة الحلقات العضوية معقدة (فالتصلة في الشكل ١٠-٧٠ هي:
2,3,11,12-dibenzo-1,4,7,10,13,16-hexaoxacyclooctadeca-2,11-diene)

وقد اختصر بيدرسون هذا إلى ثنائي بنزو ١٨ - تاج - ٦.
حيث الرقم ١٨ يشير إلى حجم الحلقة الكبيرة و «تاج» اسم عام عادي لهذا لصف بنا يشير رقم ٦ إلى عدد ذرات الاوكسجين. ولأغراض الحديث الحالي يشار إلى هذه المعقدات ببساطة تاج - ٤، تاج - ٥، تاج - ٦ مع المعرفة الضمنية أن حجم الحلقة يزداد مع عدد ذرات الاوكسجين.

alkali metals. ويبدو أن هذا الثبات الاستثنائي قد ينتج من التلاؤم الدقيق بين حجم ايون الفلز القلوي والفجوة الواقعة في مركز المتصلة^(١١١). فمثلا يكون تاج -٤ معقدًا مع Li^+ بشكل انتقائي، بينما يكون تاج - ٥ معقدًا بأحسن صورة مع Na^+ ويحذف تاج - ٦ ايون K^+ . وهذه المعقدات قدرة غير عادية على رفع قابلية ذوبان الاملاح القلوية في مذيبات عضوية بسبب الحلقة العضوية النافرة من الماء (hydrophobic) فمثلا لا تذوب الفلزات القلوية عادة في الاثير كما تذوب في الامونيا (انظر ص ٤٤٩-٤٥١)، ولكنها تذوب اذا كانت المتصلات الناجية موجودة^(١١٥).

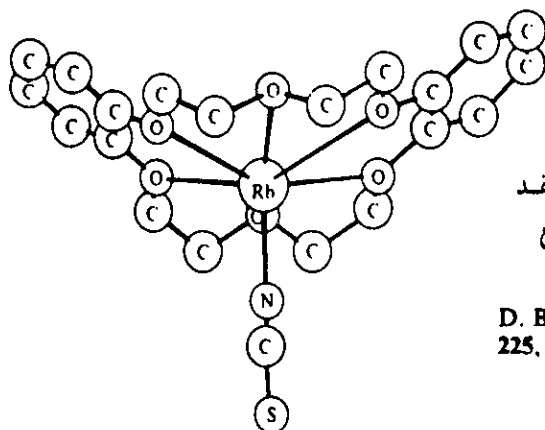


ويساند تكون الحلقات الكبيرة وجود أيون موجب بالحجم المناسب في مقدوره أن يبقى المتصلة المكونة جزئيا في موضعها بينما يجري تركيب باقي الحلقة. وتسمى هذه العملية «التأثير القالي»، (template effect). فمركبات بولي اثير الناجية تحضر بمردودات أكبر بوجود أيون فلزي قلوي. وقد استخدم بوش (Busch) وزملاؤه^(١١٦) الاصطناع القالي لتحضير معقدات كبيرة الحلقة مع الفلزات الانتقالية. ولدراسة خواص وتركيب المعقدات كبيرة الحلقة نتائج مهمة في الكيمياء الحيوية حيث ان مركبات مهمة كثيرة في الانظمة الحية مثل الكلوروفيل والهيموجلوبين والستوكرومات تحتوي على حلقات بورفيرين (Porphyrin) كبيرة متصلة بذرات فلز. وقد يتضمن التحضير الحيوي لهذه الجزيئات شكلا ما من التأثير القالي. وبالإضافة الى ما للبناءات ذات الحلقات الكبيرة من علاقة مباشرة مع الجزيئات الحيوية، فانها تقدم لنا أدلة على التمييز الذي تبديه الانسجة الحيوية نحو الايونات المتنوعة. وهذه الانتقائية وراء ما يسمى «مضخة الصوديوم»، (Sodium pump) للتوازن الأيوني (Na^+/K^+) المناسب المسؤول عن تدرج الجهود الكهربائية في نشاط العضلات^(١١٧).

وإذا كان البناء ذو الحلقة الكبيرة مرنا بصورة كافية، فمن الممكن أن يلتف حول

- ١١٤ انظر: H. K. Frensdorff, *J. Am. Chem. Soc.*, 93, 600 (1971).
 ١١٥ J. L. Dye, M. G. DeBacker, and V. A. Nicely, *J. Am. Chem. Soc.*, 92, 5226 (1970).
 ١١٦ L. T. Taylor, S. C. Vergez, and D. H. Busch, *J. Am. Chem. Soc.*, 88, 3170 (1966); L. T. Taylor and D. H. Busch, *Inorg. Chem.*, 8, 1366 (1969); V. Katovic, L. T. Taylor, and D. H. Busch, *J. Am. Chem. Soc.*, 91, 2122 (1969), and references therein.
 ١١٧ انظر: L. L. Langley and E. Cheraskin, "Physiology of Man," 3rd ed., Van Nostrand-Reinhold, New York, 1965, pp. 43-47.

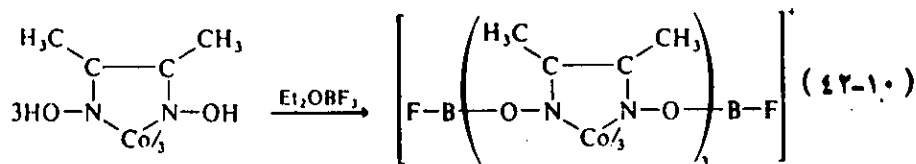
الأماكن الستة في الشكل ثماني السطوح للأيون الفلزي (الشكل ٧١-١٠) ^(١٤٨).



الشكل (٧٠-١٠): البناء التاجي لمعقد كبير الحلقة لثيوسيانات الروبيديوم مع
dibenzo- 18- crown -6

من : D. Bright and M. R. Truter, *Nature*, **225**, 176 (1970).

والحد الأقصى في احاطة الايونات الفلزية يظهر في التفاعلات التغليفية حيث تكون المتصلة قفصا مجسما حول الفلز. فمثلا يمكن أسترة مجموعات الهيدروكسيل في tris(dimethylglyoximate)cobalt(III) لتكون مجموعة استر احادي فلوروبورات monofluoroborate على كل طرف من المعقد، مما يؤدي الى الاطباق المحكم ^(١٤٩):



ويسمى القفص الناتج ^(١٥٠) (الشكل ٧٢-١٠) ، الكلاي الاحتوائي ^(١٥١).

Clathro-chelate أو Cryptate ^(١٥١). وقد سمي صنف من المتصلات الكلاية

الاحتوائية من نوع $\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2)_3\text{N}$

باسم «متصلات كرة القدم» ^(١٥٢)، حيث أن جسور البولي ايثر بين ذرتي النيروجين

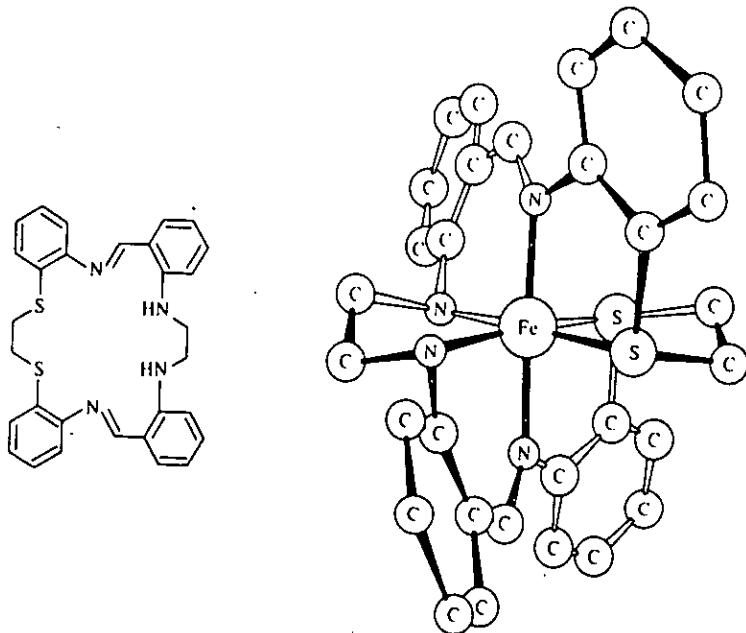
^(١٤٨) انظر : P. A. Tasker and E. B. Fleischer, *J. Am. Chem. Soc.*, **92**, 7072 (1970) والمراجع فيها.

D. R. Boston and N. J. Rose, *J. Am. Chem. Soc.*, **90**, 6859 (1968); J. E. Parks, B. E. Wagner, ^(١٤٩)
and R. H. Holm, *J. Am. Chem. Soc.*, **92**, 3500 (1970); G. A. Zakrewski, C. A. Ghilardi, and E. C. Lingafelter, *J. Am. Chem. Soc.*, **93**, 4411 (1971); S. C. Jackels and N. J. Rose, *Inorg. Chem.*, **12**, 1232 (1973).

^(١٥٠) D. H. Busch, *Rec. Chem. Progr.*, **25**, 107 (1964).

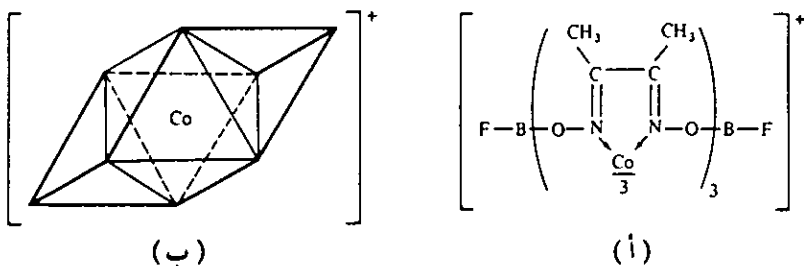
J. M. Lehn, J. P. Sauvage, and B. Dietrich, *J. Am. Chem. Soc.*, **92**, 2916 (1970); *Chem. Commun.*, 1055 (1970). ^(١٥١)

P. B. Chock and E. O. Titus, *Progr. Inorg. Chem.*, **18**, 287 (1973), S. J. Lippard, Ed., Wiley ^(١٥٢) (Interscience), New York.



الشكل (١٠-٧١) معقد بين Fe^{+2} ومتصلة كبيرة الحلقة يوضح التأثير «الانفافي» لمتصلة كبيرة الحلقة.

من: P. A. Tasker and E. B. Fleischer, *J. Am. Chem. Soc.*, 92, 7072 (1970).



الشكل (١٠-٧٢): الكلايات الاحتوائية المشتقة من borontrifluoride و dimethylglyoxime: (أ) الصيغة (ب) الشكل الهندسي للكلايت الاحتوائي، ذرات البورون تكون الرؤوس في اليسار المنخفض واليمين المرتفع، مواقع التناسق في ثماني السطوح محملة من قبل ذرات النيتروجين. الخطوط الغامقة تمثل حواف متعدد السطوح التي تمتد عبرها الحلقات الكلايتية.

من: D. R. Boston and N. J. Rose, *J. Am. Chem. Soc.*, 90, 6860 (1968).

تشبه المفاصل المخاطة في كرة القدم. وتكوّن مثل هذه المتصلات معقدات ثابتة بصورة استثنائية مع الفلزات القلوية وتبدّي انتقائية عالية عند تعديل حجم «كرة القدم» ليناسب الايون الموجب المرغوب^(١٥٣).

J. M. Lehn and J. P. Sauvage, *J. Am. Chem. Soc.*, 97, 6700 (1975). (١٥٣)
لاستعراض لمرجع حول انتقال الفلز القلوي انظر المرجع (١٥٢)، ولاستعراض قصير عن جوانب متعددة عن كيمياء الايونات الناجية انظر: A. C. Knipe, *J. Chem. Educ.*, 53, 618 (1976).

مسائل

(١٠-١). معقد النيكل الثنائي $[\text{NiCl}_2(\text{P}\phi_3)_2]$ بارامغناطيسي بينما معقد البلاديوم الثنائي المائل ديامغناطيسي. ما هو عدد التشكلات التي نتوقعها لكل من هذه الصيغ.

(١٠-٢) أ- ناقش امكانيات تمييز متشكلات م - ض لمركبات MA_2B_4 بواسطة العزوم القطبية.

ب - ناقش الامكانيات المشابهة للمتشكلات الوجهية - الطولية (fac-mer) لـ MA_3B_3 . هل هناك مشاكل تبرز في المعقدات ثمانية السطوح قد تجعل هذا التطبيق أضعف أساسا مما في المعقدات المسطحة المربعة؟

(١٠-٣) عندما جرت محاولات لفصل المعقدات خاسية التناسق $[\text{CuCl}_4]^{2-}$ و

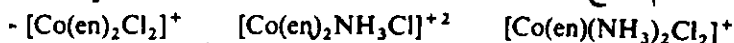
$[\text{ZnCl}_4]^{2-}$ و $[\text{CdCl}_4]^{2-}$ (ص ٦٥٨) فصلت الايونات السالبة كأملاح $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ و $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ لماذا؟

(١٠-٤) ان المعقدات خاسية التناسق tris(2-dimethylaminoethy)amine،

(Me₆tren) تفوق معقدات tren في الثبات في الترتيب الهرمي الثنائي المثلي (بالمقارنة مع الهرمي المربع). اقترح تفسيراً لذلك.

Inorg. Chem., 10, 537 (1971).

(١٠-٥) ارسم جميع المتشكلات، الهندسية والضوئية، لكل مما يلي:-



(١٠-٦) تصور مركبا له صيغة $[(\text{NH}_3)(\text{RNH}_2)\text{M}(\text{R})(\text{CO})_2]^+\text{X}^-$ وله الشكل

الهندسي الهرمي المربع حيث مجموعة R قممية (M أي فلز، R مجموعة عضوية). ارسم جميع المتشكلات وبين ما اذا كانت متشكلات هندسية أو ضوئية.

(١٠-٧) هناك معقد نشط ضوئيا (العدد التناسقي = ٦) ذكر في هذا الفصل دون

ان يشار اليه بذلك. جده وحدد ما اذا كان المتشكل ٨ أو ٥.

(١٠-٨) أي من التالية أقرب احتمالا لبناء:-



لماذا؟ $[(\text{NH}_3)_5\text{Co}-\text{NC}-\text{Co}(\text{CN})_5]$ أو $[(\text{NH}_3)_3\text{Co}-\text{CN}-\text{Co}(\text{CN})_3]$

[B.-C. Wang, W. P. Schaefer, and R. E. Marsh, *Inorg. Chem.*, 10, 1492 (1971).]

(٩-١٠) ارسم البناء الاقرب احتمالا للتالي :-

pentaamminecobalt(III)- μ -thiocyanatopentacyanocobalt(III).
[F. R. Fronczek and W. P. Schaefer, *Inorg. Chem.*, **14**,
2066 (1975).]

Co(DH)₂(NCS)py أو Co(DH)₂(SCN)py أي التشكيلين (١٠-١٠)

نتوقع أن يكون أكثر ثباتا من الناحية الديناميكية الحرارية DH⁻ تمثل الايون

HON=C(CH₃)C(CH₃)=NO⁻ dimethylglyoximate. السالب الاحادي.

[A. H. Norbury and S. Raghunathan, *J. Inorg. Nucl. Chem.*,
37, 2133 (1975).]

(١١-١٠) ارسم البناء الجزيئي للمعقدات التالية :-

(أ) *cis*-dichlorotetracyanochromate(III)

(ب) *mer*-triamminetrichlorocobalt(III)

(ج) *trans*-dichlorobis(trimethylphosphine)palladium(II)

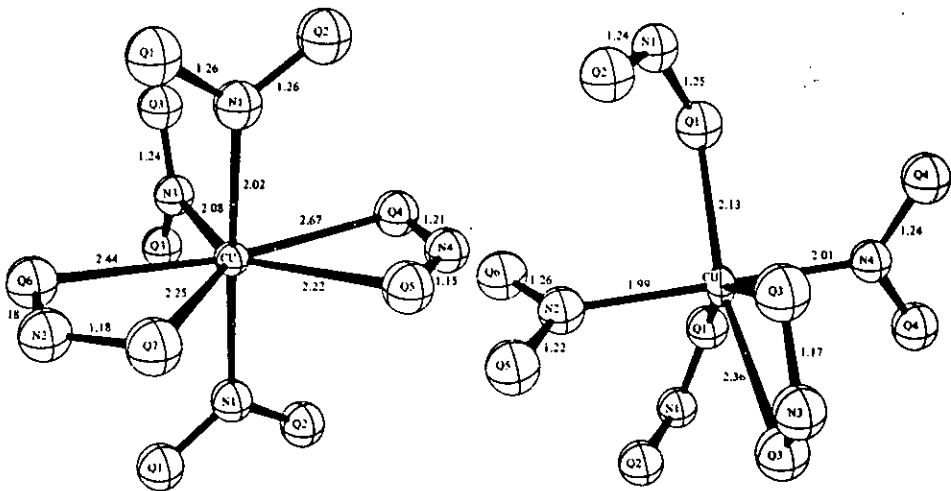
(د) *fac*-triaquatritirocobalt (III).

(١٢-١٠) لماذا يتحول iron(II) hexacyanoferrate(III)

تلقائيا الى ازرق بروسيا

(١٣-١٠) يبين الشكل (٧٣-١٠) صورتين لأيون pentanitrocuprate(II) ion.

[Cu(NO₂)₅]⁻³ ناقش جميع أنواع التشكل التي تظهرها هذه الايونات.



الشكل (٧٣-١٠) : صورتان لأيون [Cu(NO₂)₅]⁻³ جميع مسافات الروابط بالانجستروم.

K. A. Klanderman, W. C. Hamilton, and I. Bernal, *Inorg. Chim. Acta*, **23**, 117 (1977).

(١٤-١٠) اقرأ الجزء الخاص بالتنازل في الملحق (ب) وحدد عناصر وعمليات التنازل في الجزيئات والايونات الواردة في الاشكال المدرجة ادناه. حدد مجموعة التنازل (point group) لكل جزيء وأيون.

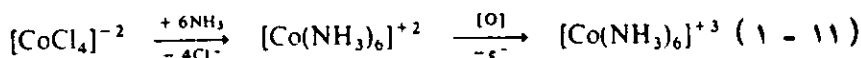
(أ)	(٣٥-٩)	(ب)	(٤-١٠)	(ج)	(٥-١٠)
(د)	(٦-١٠)	(هـ)	(٧-١٠)	(و)	(٩-١٠)
(ز)	(٢١-١٠٠)	(ح)	(٢٥-١٠)	(ط)	(٢٦-١٠)
(ك)	(٢٨-١٠)	(ل)	(٥٠-١٠)	(م)	(٥١-١٠ ج)
(ن)	(٥٦-١٠)				

الكيمياء التناسقية :

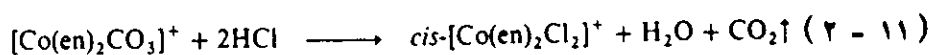
التفاعلات ، الحركيات ،
والميكانيكيات

Coordination
Chemistry: Reactions,
Kinetics, and
Mechanisms

رغم الدراسة المستفيضة، لم تتوصل الكيمياء غير العضوية الى المستوى الذي تتمتع به الكيمياء العضوية في فهم ميكانيكيات التفاعل. وهذه الحقيقة التي لمح اليها سابقا (في الفصل الخامس) ناتجة عن تناول اكثر من مائة عنصر ضمن نظام واحد. ولسوء الحظ، لم يكن التوقع الخاص بعنصر ما، الذي يبنى على سلوك عنصر آخر في المجموعة نفسها، ناجحا دائما. وهذا الافتقار الى فهم الميكانيكيات، يمتد الى طرق التحضير: فالاساليب المستخدمة في تحضير مركبات تناسقية، كثيرا ما تتضمن الجمع بين كيمياء التأكسد والاختزال، واستبدال متصلات (الماء غالبا) بمتصلات أخرى. فمثلا، يعتبر التحضير المعروف للأيون الموجب (III) hexaamminecobalt نموذجاً. فابتداءً بأملاح الكوبالت الثنائي الثابتة، والعادية (مثل نترات أو كربونات)، تضاف المتصلة المرغوبة، الامونيا، بتركيزات عالية لتحل محل المتصلات الموجودة (عادة ماء أو أيون كلوريد)، وعامل مؤكسد (هواء أو بيروكسيد الهيدروجين hydrogen peroxide)، مع عامل مساعد catalyst (فحم نباتي)، مما يؤدي الى التغيير في حالة التأكسد:



وتكتشف أحيانا، حيل، للتحضير تسمح بتحضير المركب أو المتشكل المرغوب دون الحصول على مركب غير مرغوب فيه. فقد اكتشف فيرنر في مرحلة مبكرة جداً أن بعض متشكلات المجاورة قد تحضر باستخدام مركب الكربونات (carbonato) الذي يتفاعل مع الحامض منتجاً ثاني اوكسيد الكربون مع دخول أيونين سالبين من الحامض كمتصلات:



ومن النادر جداً تلك التفاعلات التي يمكن فيها التنبؤ بأنواع عديدة من المعقدات تدخل فيها فلزات مختلفة ومتصلات مختلفة والتي تكون فيها الميكانيكية مفهومة تماماً. وكمثال جيد لهذا النوع من التفاعلات تفاعل خاص بالمعقدات المسطحة المربعة رباعية التناسق التي يعمل فيها التأثير المضاد (*trans-effect*) مؤديا الى درجة من التنظيم.

التأثير المضاد

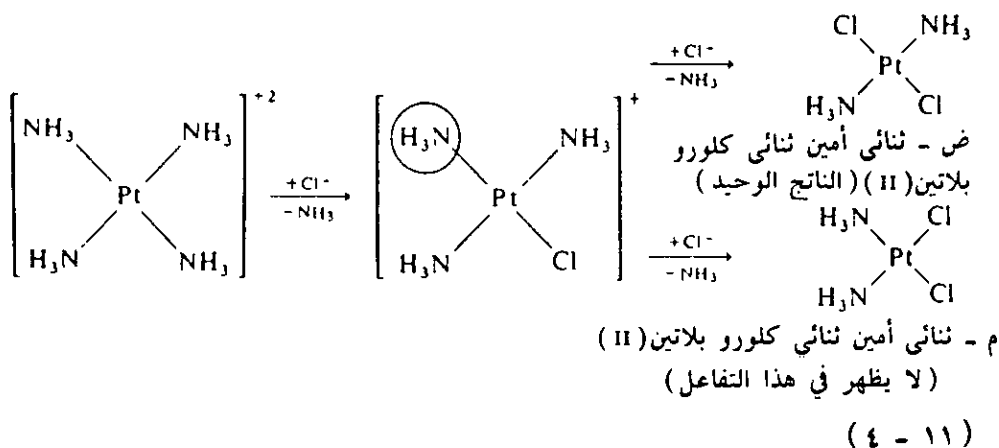
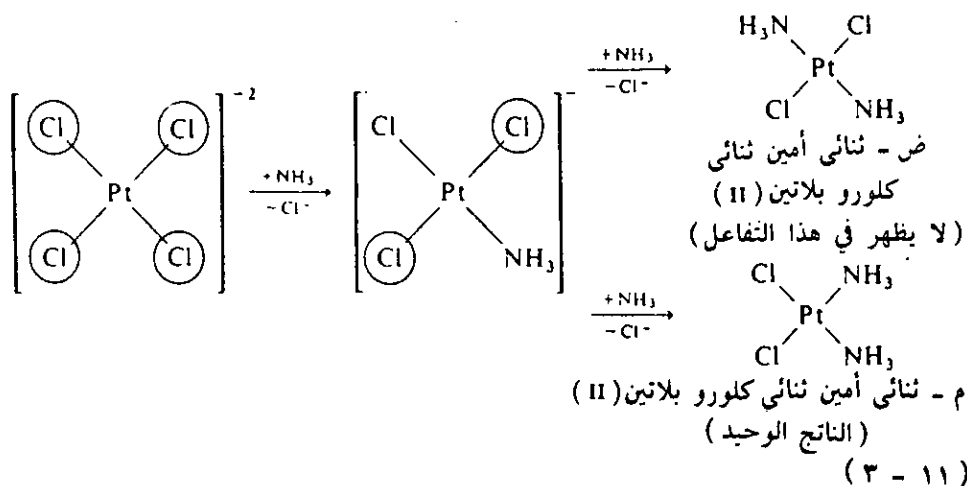
The trans - effect

إن وجود احتياطات ضخمة من خامات البلاتين في روسيا، قد دفع الى دراسة مكثفة لمركبات البلاتين التناسقية، بصورة مبكرة، بالنسبة لتطور الكيمياء التناسقية. ونتيجة لهذه الدراسات من قبل المدرسة الروسية اكتشف أول تفاعل احلال انتقائي مجسمي (stereospecific).

تأمل وسيلتين لتحضر ثنائي أمين ثنائي كلوروبلاتين (II) (diamminedichloroplatinum (II))

(١) احلال جزيئات NH_3 محل أيونات Cl^- في $[\text{PtCl}_4]^{-2}$

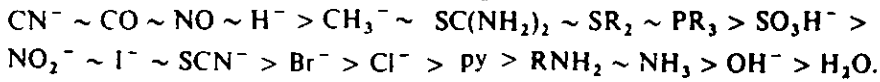
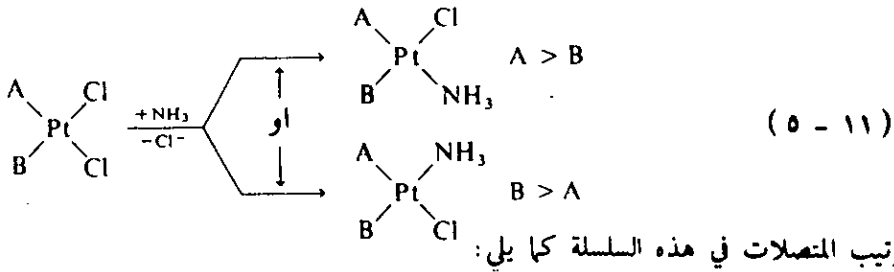
(٢) احلال Cl^- مكان جزيئات الامونيا في $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]^{+2}$. وقد وجد أن ذلك يؤدي لتكون متشكلين مختلفين:



ويمكن تفسير التفاعلات في المعادلتين (١١ - ٣) و (١١ - ٤) على النحو التالي:

(١) الخطوة الأولى هي عبارة عن احلال بسيط. وحيث أن المجموعات الأربع الموجودة متشابهة فإن مركبا واحدا فقط سيتكون.

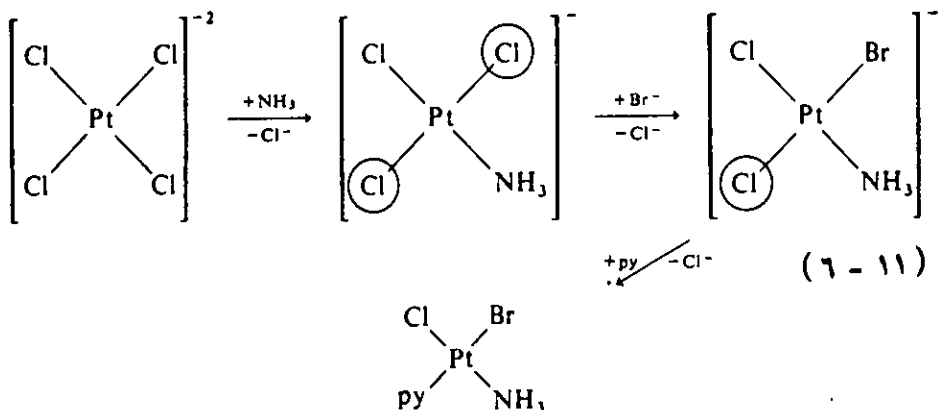
(٢) في الخطوة الثانية هناك احتمال لتكون ناتجين في كل من التفاعلين، ولكن في الواقع يتكون ناتج واحد فقط مختلف في كل من التفاعلين. الا أنه في كلتا الحالتين فإن التشكل المتكون ينتج من استبدال متصله مضاده لأيون الكلوريد. والمتصلات المضادة لأيون الكلوريد محاطة بدائرة في المعادلتين (١١ - ٣) و (١١ - ٤) لتأكيد هذه الحقيقة. ويمكن تعريف التأثير المضاد بأنه «قلقلة (Labilization) المتصلات المضادة لمتصلات لها تأثير موجه مضاد». وبمقارنة عدد كبير من التفاعلات يمكن تكوين سلسلة للمتصلات ذات التوجيه المضاد:



التأثير المضاد في التحضير

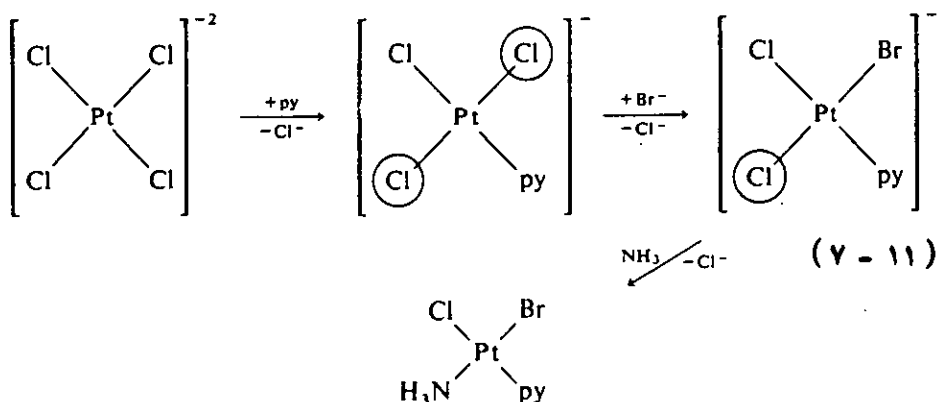
يمكن استخدام التأثير المضاد، باستخدامه تنابع اضافة المستبدلات، لتحضير التشكل المرغوب الذي يكون تحضيره بغير هذه الطريقة معقداً. فمثلا، تأمل مسألة تحضير التشكلات الهندسية الثلاثة لـ (II) ammine bromochloro (Pyridine) Platinum. فبالاستفادة من معرفة التأثير المضاد أمكن اقتراح وتنفيذ التفاعلات التالية^(١):

A. D. Hel'man, E. F. Karandashova, and L. N. Essen, *Dokl. Akad. Nauk. S.S.S.R.*, 63, (١ 37 (1948).



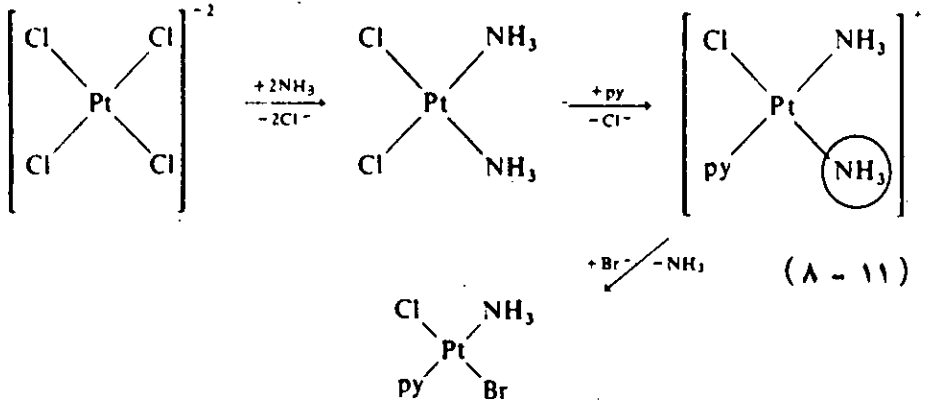
وبالإضافة الى التأثير المضاد، استفيد من المبدأ العام الذي يقول إنه اذا تساوت جميع الأشياء الأخرى فان رابطة فلز - هالوجين أقل ثباتا من رابطة فلز - نيتروجين. وفي هذه الحالة تعني عبارة «أشياء أخرى متساوية» بأنه في الخطوة رقم ٢، يستبدل أيون الكلوريد المضاد لأيون كلوريد آخر، بسهولة أكثر من ذرة نيتروجين مضادة لأيون الكلوريد. وهنا أيضا، فان المجموعة المضادة للمجموعة التي لها أكبر أثر مضاد محاطة بدائرة. لاحظ أن نتائج التفاعل الأخيرة، تدل على أن أيون البروميد له أثر مضاد أكبر من الكلوريد.

واصطناع التشكل الثاني يتبع نمطا مشابها:



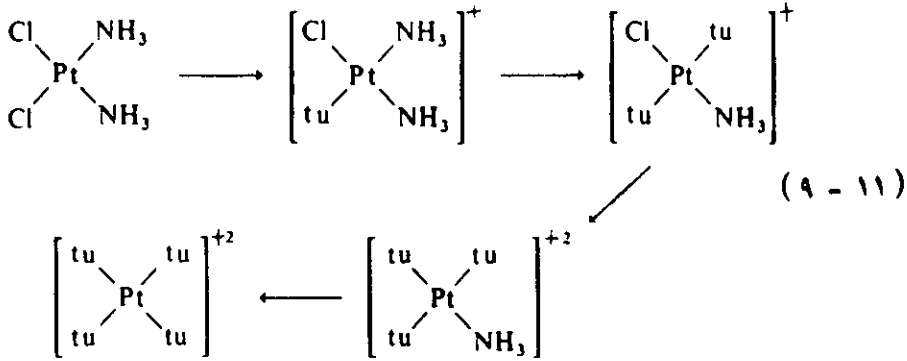
وهنا أيضا، يؤدي ضعف رابطة الفلز - الكلور، الى استبدال تفضيلي لأيون الكلوريد بدل البيريدين، في الخطوة الثانية، ويحدد التأثير المضاد لأيون البروميد الشكل الهندسي النهائي.

اما المشكل الثالث، فيمكن ان يتكون على النحو التالي:

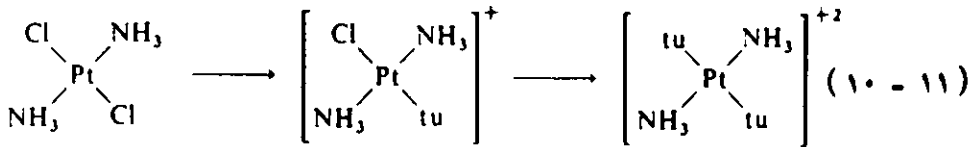


وفي هذا الاصطناع يتوقع التأثير المضاد تكون المشكل المجاور في الخطوة الأولى واستبدال جزيء الامونيا المضاد لأيون الكلوريد (وليس المضاد للبيريدين) في الخطوة الأخيرة. لكن الضعف المتأصل في رابطة البلاتين - كلور يتحكم في الخطوة الثانية. وفي الخطوة الثالثة، يسير الضعف المتأصل بعكس الضعف الناتج عن التأثير المضاد: ومن هنا فان كون أيون البروميد الداخل - يحل محل جزيء امونيا وليس محل ايون كلوريد يعد ملاحظة تجريبية مبدئية. وهذا مثال جيد لحقيقة ان التأثير المضاد يوفر لنا معلومات وصفية حول المتصلات الأكثر قلقة (مما ستكون عليه في غياب موجه مضاد) ولكنه لا يوفر معلومات عن القلقة المطلقة للمتصلات المختلفة. ومع ذلك، فقد تم التوصل الى تتابع معقول بتطبيق التأثير المضاد والملاحظات التجريبية (مثل الضعف المتأصل لروابط M-Cl. واذا حصل مرة ان سارت القاعدتان في اتجاهين متعاكسين دون ان نكون قادرين على الاختيار بشكل أكيد فلا يجوز أن يكون ذلك مشبهاً لنا - تخيل التشوش الذي سينتج عن تفاعلات (١١ - ٦) الى (١١ - ٨) لو كانت عشوائية بالكامل.

ومن تطبيقات التأثير المضاد التي تثير الاهتمام ما يخص التمييز بين المشكلات المضادة والمجاورة للمعقدات من نوع $[\text{PtA}_2\text{X}_2]$ حيث $\text{A} = \text{أمين}$ و $\text{X} = \text{هاليد}$ (اختبار كورنيكوف (Kurnakov test). فإضافة ثيوريوريا (tu) الى المعقد المجاور يؤدي الى استبدال كامل للمتصلات السابقة:

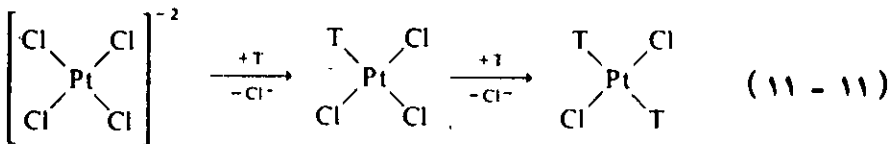


أما في المعقد المضاد فان الاحلال يتوقف بعد استبدال أيوني هاليد لأن جزيئات الأمونيا المضادة لا تؤدي إلى إضعاف بعضها بعضاً.



ميكانيكية التأثير المضاد (Mechanism of the trans effect)

يجب أن يكون التأثير المضاد تحكماً حركياً، لأنه لا يتكون دائماً المنشكل الأكثر ثباتاً، من ناحية ديناميكية حرارية. وهذا الأمر واضح، حيث أن من الممكن تكون منشكلين مختلفين (المعادلة ٣-١١ و ٤-١١)، أو ثلاثة منشكلات مختلفة (المعادلات ٦-١١، ٧-١١ و ٨-١١)، اعتماداً على تتابع التفاعل، ولكن منشكلاً واحداً فقط يكون أكثر ثباتاً بمفهوم الديناميكا الحرارية. كما أننا نلاحظ أن أقوى الموجهات المضادة (T) كثيراً ما تكون أقوى متصلات باي. ولذا فإن المنشكل المضاد يلاحظ دائماً في تكون منشكلات من النوع $[\text{PtCl}_2\text{T}_2]$ من $[\text{PtCl}_4]^{2-}$.



مع ان المنشكلات المجاورة مفضلة بشكل عام، من الناحية الديناميكية الحرارية (انظر فصل ١٣، الجزء الثاني). أن مثل هذه التفاعلات الخاضعة للتحكم الحركي شائعة في كل من الكيمياء العضوية وغير العضوية، وهي تمثل تفاعلات تكون فيها طاقة التنشيط

(activation energy) للمعقد المنشط (activated complex) أهم من طاقة النواتج في تحديد مسار التفاعل.

وقد أبديت وجهتا نظر مختلفتين حول ميكانيكية التأثير المضاد، الأولى ساكنة، تؤكد على اضعاف الرابطة المضادة، والثانية تعتمد على تخفيض طاقة التنشيط للاحتلال المضاد. ولم يظهر فيما نشر في وقت مبكر تمييز بين التأثيرين، إلا أنه نتيجة للبحث المذكور أعلاه، فإن الحاجة تدعو إلى فصلها^(١). ويمكن تعريف التأثير المضاد^(٢) (trans effect) على أنه تأثير المجموعة المتناسقة T على سرعة تفاعلات احتلال المتصلة المضادة. وبالمقابل يمكن تعريف «أثر المضاد»^(٣) trans influence على أنه مدى اضعاف المتصلة للرابطة المضادة لها في حالة التوازن.

وأقدم نظرية، لا تزال صالحة للتطبيق، هي نظرية الاستقطاب (polarization theory) لغرينبرغ^(٤) (Grinberg). الذي اقترح أنه في معقد مثالي تماماً مثل $PtCl_4^{2-}$ تكون أقطاب الروابط للمتصلات المختلفة جميعاً متشابهة، وتلغى بعضها (الشكل ١١ - أ). وبالمقارنة، إذا أدخلت متصلة أكثر استقطاباً، وأكثر قابلية للاستقطاب، T، (مثل أيون I^-)، فإن قابليتها للاستقطاب ستستحث استقطاباً إضافياً، غير معوض على الفلز (ارجع إلى الاستقطاب المتبادل لتأثير فاجان Fajan في الأصل ص ١٣٥-٦). وهذا الاستقطاب المستحث على الفلز سيعارض الاستقطاب الطبيعي للمتصلة المضادة المستقطبة (الشكل ١١ - ب). وتدعم الحقائق التالية نظرية الاستقطاب: (١) أنها يجب أن تكون الأكثر أهمية عند ما تكون ذرة الفلز المركزية كبيرة وقابلة للاستقطاب، وبالفعل فإن ترتيب التأثير المضاد كالتسالي: $Pt^{II} > Pd^{II} > Ni^{II}$ (٢) يجب أن تكون

(٢) أن كون الأثر المضاد الساكن عاملاً في الأثر المضاد الديناميكي مدار جدال. ومن المؤكد أن من المعقول افتراض أن اضعاف الرابطة المضادة قد يكون أحد العوامل المهمة في ميكانيكية الأخير.

(٣) F. Basolo and R. G. Pearson, *Progr. Inorg. Chem.*, 4, 381 (1962).

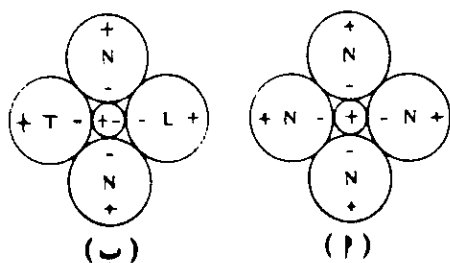
لقد استبدل الرمز T بالرمز A حيث استخدم باسولو وبيرسون الأول، حتى ينسجم التعريف مع الرموز المستخدمة في النقاش القادم.

(٤) A. Pidcock, R. E. Richards, and L. M. Venanzi, *J. Chem. Soc., A*, 1707 (1966).

(٥) A. A. Grinberg, *Acta Physiochim. U.R.S.S.*, 3, 573 (1935) [C.A.: 30, 4074⁶]; B. V. Nekrasov, *Zh. Obshch. Khim.*, 7, 1594 (1937).

لترجمة باللغة الإنجليزية انظر: A. A. Grinberg, in "An Introduction to the Chemistry of Complex Compounds," 2nd ed., J. R. Leach (transl.), D. H. Busch and R. F. Trimble, Jr., Eds., Pergamon, Elmsford, N.Y., 1962.

السلسلة للتأثير المضاد هي نفسها السلسلة لقابلية الاستقطاب، وبشكل عام فإن المجموعات التي لها توجيه مضاد تكون أكثر قابلية للاستقطاب، إما لأنها كبيرة (اليوديد) أو متعددة الربط (ايتلين، سيانيد، اول اوكسيد الكربون). ومع ذلك، فإن تأكيد هذه النظرية على اضعاف الرابطة المضادة يحد من تطبيقها على أثر المضاد.

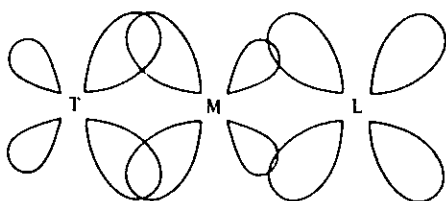


الشكل (١١ - ١): التوجيه المضاد في معقد مسطح مربع حسب نظرية الاستقطاب $T = \text{وجه مضاد}$ ، $N = \text{وجه موج}$ غير مضاد، $L = \text{مجموعة مغادرة غير ثابتة}$. (١) لا يوجد تأثير مضاد (ب) يوجد تأثير مضاد.

والطريقة الثانية التي تتضمن اضعاف الرابطة المضادة هي نظرية π - الساكنة. فطبقاً لوجهة النظر هذه، تمثل متصلتان بربط π تنافسان على فلك d لذرة الفلز الى اضعاف بعضها بعضاً (بالمقارنة مع التشكل المجاور الأكثر ثباتاً حيث لا تنافسان)، وبسيطربط باي الاقوى مضعفا رابطة المجموعة المضادة له (الشكل ١١-٢). ونعاني هذه النظرية من عدد من المصاعب. فالتأكيد على اضعاف رابطة المضاد تبرز الغموض نفسه، بين أثر المضاد والتأثير المضاد، مثل نظرية الاستقطاب لغرينبرغ. كما أنه من الصعب أن نرى كيف يستطيع أيون سيانيد أو جزئي فوسفين وكلاهما يرتبط بروابط باي قوية جداً قلقله جزئي امونيا في وضع مضاد، لأن الامونيا لا ترتبط بروابط باي سواء بوجود وجه مضاد أو في غيابه. فالاوليفينات التي ترتبط برابطة باي يظهر لها أثر مضاد على الهالوجينات ولكن ليس على متصلات نيتروجين^(٦). وبالإضافة الى ذلك، فإن من الواضح أن متصلات مثل أيون الهيدريد ومجموعات الالكيل التي هي موجهاً مضادة جيدة بصورة استثنائية لا ترتبط بروابط باي. ومع ذلك فإنها تظهر أثراً مضاداً قوياً نحو جميع المتصلات^(٧).

وقد جرت مؤخراً محاولتان لحياء تفسير، لا يعتمد على رابطة باي، للأثر المضاد. وهما في الحقيقة، اعادة لصياغة نظرية الاستقطاب لغرينبرغ حسب نظرية الافلاك.

- (٦) J. A. Wunderlich and D. P. Mellor, *Acta Crystallogr.*, 7, 130 (1954); 8, 57 (1955); P. R. H. Alderman, P. G. Owston, and M. M. Rowe, *Acta Crystallogr.*, 13, 149 (1960).
(٧) F. Basolo et al., *J. Chem. Soc.*, 2207 (1961); A. Pidcock, R. E. Richards, and L. M. Venanzi, *J. Chem. Soc. A*, 1707 (1966).



الشكل (١١-٢): اضعاف رابطة باي يؤدي الى أثر مضاد. وقد حذفت المتصلتان اللتان ليس لها توجيه مضاد لزيادة الوضوح.

الجزيئية الحديثة. فقد بين لانغفورد وغراي^(٨) (Langford and Gray) ان المتصلات المضادة لبعضها تتنافس بفعالية على فلك d للأيون الفلزي، الذي يقع على طول محور T-M-L. والمتصلة التي تنافس بفعالية اكبر، تستطيع أن تحتكر فلك d هذا، مضعة بذلك رابطة المتصلة المضادة L. وقد قدمت تفسيرات للأثر المضاد، والتأثير المضاد، بالاستخدام التفضيلي لأفلاك ns و/ أو $(n-1)d$ المنخفضة الطاقة^(٩). ولكن تفصيلات هذه التفسيرات خارجة عن نطاق بحثنا هنا، غير أن الفرضية الاساسية هي نفسها في الجميع: اذا أنشأت T رابطة سيجما قوية بصورة غير عادية أدى ذلك الى رفع فعالية الفلك المهجين الموجه نحو T وذلك على حساب ربط المجموعة المضادة لها.

وتعاني جميع النظريات الساكنة من حقيقة ان التأكيد على اضعاف الرابطة المضادة يعني ضمنا (لكن لا يستدعي) ان ميكانيكية التفاعل عبارة عن ميكانيكية تفكك^(١٠) (dissociative mechanism)، والتي لم يثبت وجودها بالفعل. وبالمقابل، نتوقع بما رأينا سابقا من المعقدات خاسية التناقص بأن أسهل حالة انتقالية (transition state) تتكون هي التي يتكون فيها هرم مربع أو هرم ثنائي مثلي (ميكانيكية تجمع associative mechanism)^(١١) يليها طرد المجموعه المغادرة. وقد أثبت ذلك تجريبيا من التفاعلات التي درست، فقد وجدت أنها من الدرجة الثانية، حيث تعتمد سرعة

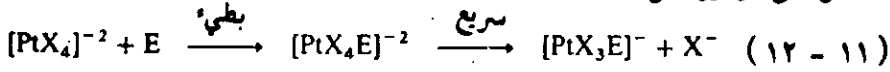
C. H. Langford and H. B. Gray, "Ligand Substitution Processes," Benjamin, New York, (٨) 1965, p. 25.

Y. K. Syrkin, *Izv. Akad. Nauk S.S.S.R. Otdel. Khim. Nauk*, 69 (1948); A. Pidcock, R. E. (٩) Richards, and L. M. Venanzi, *J. Chem. Soc., A*, 1707 (1966); L. M. Venanzi, *Chem. Brit.*, 4, 162 (1968); R. S. Tobias, *Inorg. Chem.*, 9, 1296 (1970).

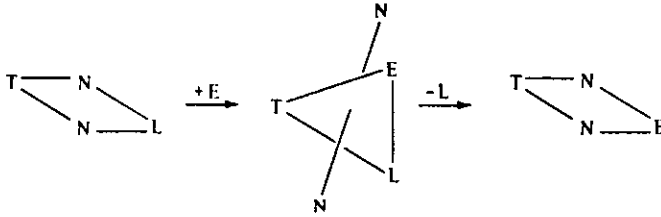
الآراء في هذه الاوراق ليست متائلة ولكنها تمثل طيفا من طرق معالجة هذه المشكلة بأسلوب سيجما فقط.

(١٠) مع أن العبارتين تفكك (SN_1) وتجمع (SN_2) قد استخدمتا للتبسيط، فلا بد من التأكيد على أن الميكانيكيات في كثير من الاحوال لا تكون بهذا الوضوح. والتعبيران يمثلان حالتين حديتين بينما تقع الميكانيكيات الفعلية في مكان ما بينهما، وهذا في الواقع يؤدي الى تفاعل متزامن. انظر التفصيل من

التفاعل على تركيز كل المعقد والمتصلة المهاجرة:



وقد بين كاردويل^(١١) (Cardwell) أنه باعتبار المعقد المنشط^(١٢) يمكن تفسير التأثير المضاد على أساس سلبية المجموعات البديلة. ويرتبط هذا الأسلوب بنظرية الاستقطاب لغرينبرغ التي هي أساسا الكترولستاتيكية، لأنه تفسر حركي ديناميكي. واقترح غرينبرغ أن المعقد المنشط يتكون من هرم ثنائي مثلثي (الشكل ١١ - ٣)، وتميل المجموعات الأكثر سلبية إلى اتخاذ أوضاع محورية في مثل هذا الهرم الثنائي المثلي (انظر ص ٢١٦ وفقدان المجموعة المغادرة L من الحالة الانتقالية سيؤدي إلى إعادة تكون المعقد المربع الذي تكون فيه المجموعة الداخلة، E، مضادة للمجموعة الأقل سلبية T، وفي مكان المجموعة الأصلية L. وتميل المجموعات ذات السلبية العالية مثل F، O، N، الخ، إلى اتخاذ الأوضاع المحورية ولا تقوم بدور موجهاة مضادة. ولا بد من الإشارة بأن الوضع النسبي لأيون الكلوريد منسجم مع السلبية العالية للكلور إذا تذكرنا أن المتصلة المعنية هي أيون الكلوريد السالب والذي تكون ساليته أقل من سلبية الذرة المتعادلة (ص ٢٥١ - ٢٥٤).



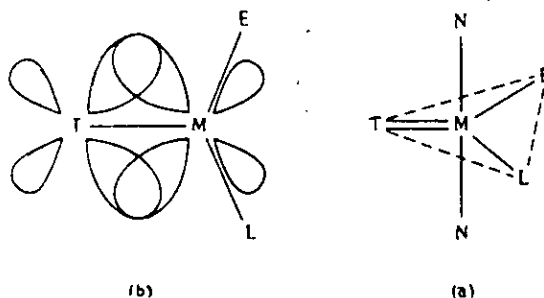
الشكل (١١ - ٣): حالة انتقالية هرمية ثنائية مثلثة تحتوي على مجموعة موجهة مضادة T بسلبية منخفضة، ومجموعتين ليس لهما توجيه مضاد (N) بساليه عاليه، والمجموعة الداخلة (E) والمجموعة المغادرة (L).

الا أن تقدير السلبية الفعالة للمتصلات المختلفة في المعقدات صعب، مما يقلل من فائدة هذا الأسلوب. وقد أدى هذا العامل، بالإضافة إلى الدليل بأن هناك عوامل أخرى معنية، إلى الإقلال من شيوع هذه النظرية.

(١١) H. M. E. Cardwell, *Chem. Ind. (London)*, 422 (1955).

(١٢) تشير عبارة المعقد المنشط إلى توزيع المتفاعلات والنواتج على قمة منحنى الطاقة للتفاعل (الحالة الانتقالية). اما كلمة وسيط فهي تعني ان للفواصل بعض الثبات (مع انه قد يكون طفيفا) بالنسبة لمعقد منشط متجه نحو النواتج. والتمييز في البحث الحالي من الدقة بمنزلة لا يمرر لما لأنه لا يعرف ما اذا كانت الفواصل المقترحة موجودة كما هي مصورة أم على قمة المنحنى أو عند نهاية صفري غير عميقة.

وقد بين تشات^(١٣) (Chatt) وأورغل^(١١) (Orgel)، كل على حدة، أن اعتبار المعقد المنشط قد حسن من نظرية رابطة باي. وقد اقترح هذان الباحثان، وسيطا أو معقدا منشطا هرميا ثنائيا مثلثيا، وذكرنا أن متصلات باي ستثبت هذا الوسيط. وقد بين تشات وزملاؤه، أن متصلة باي ستزيح الكثافة الالكترونية عن الفلز، بواسطة الربط الارجاعي، وبالتالي، يكون الفلز الموجب أكثر استعدادا لتقبل المتصلة الخامسة الداخلة. كما بين أورغل أن فلك d المستعمل في رابطة باي على الفلز سيكون في السطح ثلاثي الأضلاع المكون من T و E و L (الشكل ١١-٤). وقد سبق أن رأينا (ص ٦٨١-٢) أن متصلات باي (وبالتالي موجهة مضادة) ستتخذ تفضيلا أوضاعا استوائية في جزيء هرمي ثنائي مثلثي وتجعل الوسيط ذا التناقص الخامس ثابتا. والعلاقة بين سلسلة الموجهات المضادة ومقدار ربط باي المتوقع من أسس أخرى هي علاقة جيدة بصورة عامة، وأحسن موجهات مضادة هي نفسها التي نصادفها في حالات أخرى حيث تعتبر رابطة باي مهمة: CN^- , CO , NO بدرجة أقل الفوسفينات والكبريتيدات (sulphides).



الشكل (١١ - ٤): أ) الحالة الانتقالية التي تحتوي على رابطة باي حسب رأي أورغل. ب) ان قبول T يربط باي يزيح الكثافة الالكترونية من منطقة E و L (بالنظر إليها أسفل محور $N-M-N$).

وفي الوقت الحاضر، لا يتوافر يقين بخصوص أفضل التفسيرات للتأثير المضاد. فوجود أيون الهيدريد (hydride) وأيون الميثانيد (methanide) في أعلى سلسلة التوجيه المضاد، مع أنها غير قادرين على تكوين رابطة باي، يدل على أنه يجب أن تكون ميكانيكية رابطة سيجما مهمة في بعض الحالات. وبدعم بعض الباحثين نظرية سيجما فقط بينما يعتقد آخرون أن رابطة باي مهمة، خاصة مع متصلات مثل أيون

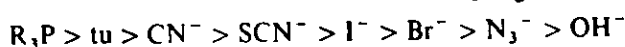
J. Chatt, L. A. Duncanson, and L. M. Venanzi, *J. Chem. Soc.*, 4456 (1955). (١٣)

L. E. Orgel, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 2, 137 (1956). (١١)

السيانيد. وكل هذا الجدل يذكرنا بالجدل حول ربط باي، الذي ورد سابقا (ص ٦٠٤ - ٦٢٢) فكما في ذلك الجدل، لم تكن وجهات النظر حول ربط سيجما مقابل ربط باي مستقلة، حيث أنه في متصلات مثل السيانيد قد يقوم ربط باي بدور اسناد يزيد تأثير ربط سيجما^(١٥).

حركات تفاعلات الاستبدال في المعقدات المسطحة المربعة

تعتمد سرعة تفاعل الاستبدال، كما هو متوقع، في معقد مسطح مربع على طبيعة المتصلة المضادة، حيث تسلك موجهاً المضاد الجيدة كمجموعات منشطة وتزيد من سرعة التفاعل. ومع أن هذا هو أكثر العوامل وضوحاً في هذه التفاعلات، إلا أن هناك متغيرات أخرى عديدة تؤثر على سرعة التفاعل. فطبيعة المجموعة الداخلة، وطبيعة المجموعة المغادرة، خاصتان تؤثران على سرعة التفاعل. ويمكن تفسير ذلك على أساس الوسيط في البناء المبين في الشكل (١١ - ٤)، وعلى أساس نفس روح المناقشة التي وردت أعلاه بخصوص ربط باي. والترتيب العام للمجموعات الداخلة التي تزيد من سرعة التفاعل هو:



والمجموعة الداخلة التي تستطيع أن تتخذ وضعاً استوائياً متميزاً برابط π قوي تزيد من ثبات الوسيط وبذلك تزيد من سرعة التفاعل. أما المجموعات المغادرة فتستطيع أن تعمل بنفس الطريقة لعاقة التفاعل. ومع أن متصلات باي القوية تستطيع أن تجعل الوسيط ثابتاً، إلا أنها ستكون مجموعات مغادرة ضعيفة (L) وبالتالي ستعيق التفاعل إلا إذا كان مجموع ربط سيجما وباي غير كبير. والامر المهم هنا ليس نوع الربط بل قوة الرابطة. ولذا فإن CN^- و SCN^- مجموعات مغادرة ضعيفة لأنها تكون روابط سيجما وباي قوية، بينما تكون الهاليدات روابط أضعف وتكون مجموعات مغادرة جيدة في المعقدات كما هو الحال في المركبات العضوية.

نظرة أعمق الى الميكانيكيات

جرى في الحديث أعلاه استخدام التعبيرين «تجمعي» S_{N2} و «تفككي» S_{N1} لوصف ميكانيكيات التفاعلات. ويفضل كثير من الكيميائيين تجنب الرموز S_{N1} و

(١٥) انظر: F. R. Hartley, *Chem. Soc. Rev.*, 2, 163 (1973) and R. G. Wilkins, "The Study of Kinetics and Mechanism of Reactions of Transition Metal Complexes," Allyn and Bacon, Boston, 1974, pp. 223-233.

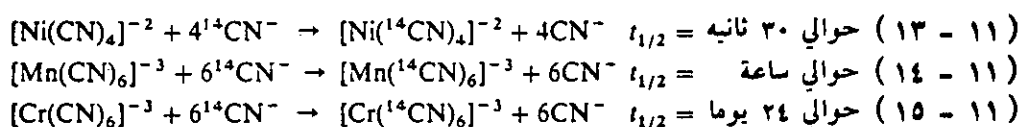
S_N2 والتحدث عن عدد من الامكانيات لميكانيكيات تجمعية (A) تتراوح من S_N1 في طرف، ومارة بعدد من الاحتمالات، الى ميكانيكية تبادلية (Interchange) (I)، مكونة من عملية واحدة تتضمن دخول ومغادرة المجموعات المتزامن، ثم خلال عدد من ميكانيكيات التفكك (D)، الى طرف ميكانيكية S_N1 والصفائية.

ونظراً لأن الحديث عن الميكانيكيات في هذا الكتاب محدود، فليس لنا أن نقلق دون مبرر حول هذه التمييزات، ولكن علينا أن نتذكر ان وصف ميكانيكيات التفاعل ليس عملية واضحة المعالم والتصنيف، وأنه قد لا يوجد تفاعلات يسيران تماماً بنفس الميكانيكية^(١٦).

النشاط، الخمول، الثبات، Lability, inertness, stability
وعدم الثبات and Instability

يوضح التأثير المضاد أهمية دراسة ميكانيكيات تفاعلات الاحلال للمعقدات. وقبل اكمال الحديث عن ذلك، لا بد من التمييز بين المصطلحات الديناميكية الحرارية ثابت (Stable) وغير ثابت (unstable) والمصطلحات الحركية نشط (labile) وخامل (inert). وكما ذكر سابقاً، فان كلمة ثبات تشير الى الثبات الديناميكي الحراري. تأمل معقدات السيانيد التالية: $[Cr(CN)_6]^{3-}$, $[Ni(CN)_4]^{2-}$, $[Mn(CN)_6]^{3-}$

فجميع هذه المعقدات ثابتة جداً من وجهة النظر الديناميكية الحرارية^(١٧)، ولكنها من الناحية الحركية مختلفة جداً. فاذا قيس معدل الاستبدال لسيانيد موسوم بالكربون المشع، نجد أنه رغم الثبات الديناميكي، فان أحد هذه المعقدات نشط جداً، من الناحية الحركية، بينما الثاني نشط بصورة معتدلة، وأن $[Cr(CN)_6]^{3-}$ فقط يعتبر خاملاً.

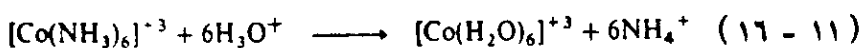


(١٦) لمناقشة اوفى انظر: F. Basolo and R. G. Pearson, "Mechanisms of Inorganic Reactions," 2nd ed., Wiley, New York, 1967; C. H. Langford and H. B. Gray, "Ligand Substitution Processes," Benjamin, New York, 1965; R. G. Wilkins, "The Study of Kinetics and Mechanism of Reactions of Transition Metal Complexes," Allyn and Bacon, Boston, 1974.

(١٧) لاحظ انه بالنسبة للمعقد الذي تتوافر عنه معلومات صحيحة، يمثل ثابت الاتزان أقل من ايون Ni^{2+} حر واحد لكل لتر من محلول ٠.٠١ جـ/ل (NaCN)، ومن المحتمل ان المعقدات الاخرى تكون اكثر ثباتاً.

ومن الواضح، أن العبارتين «نشط» و«خامل» نسبيتان، وقد لا يستعملهما اثنان من الكيميائيين بطرق متشابهة. وقد رأي توب^(١٨) (Taube) انه يجب اعتبار المعقدات التي تتفاعل بصورة تامة في حوالي دقيقة واحدة على درجة حرارة ٢٥°م نشطة والمعقدات التي تحتاج الى مدة أطول خاملة.

وأيون رباعي سيانونيكيلات tetracyanonickelate مثال جيد لمعقد ثابت ديناميكيًا حراريًا ولكنه نشط حركيًا. والمثال الكلاسيكي لحالة مناقضة أي معقد خامل حركيًا وغير ثابت ديناميكيًا حراريًا هو الايون الموجب رباعي أمين كوبالت (III). (III) hexaammine cobalt في محلول حامضي، والمتوقع له أن يتحلل:

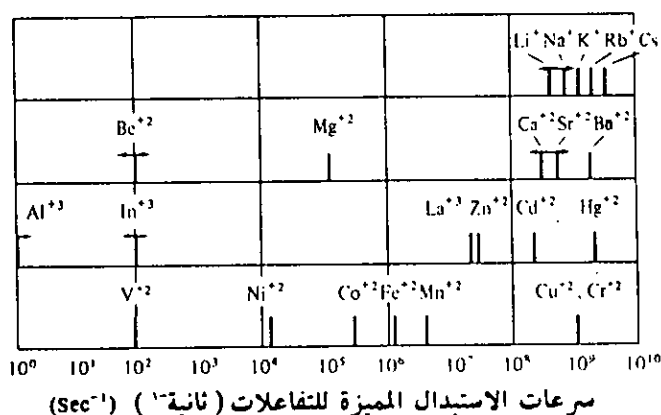


إن القوة الديناميكية الحرارية الدافعة الهائلة لسته. جزئيات أمونيا قاعدية، تنصل بستة بروتونات، تؤدي الى ثابت اتزان للتفاعل (١١-١٦)، مقداره حوالي ١٠^{٢٠}. ومع ذلك فإن اضافة حامض الى محلول المركب لا يؤدي الى تغيير ملحوظ حيث تمضي عدة أيام (على درجة حرارة الغرفة) قبل أن يتحلل المعقد رغم القوة الدافعة المساندة. وينتج خول المعقد من غياب طريق منخفضة الطاقة مناسبة لتفاعل التحلل بالحامض. ويمكن التعبير عن الفرق بين الثابت والخامل بإيجاز: المعقدات الثابتة لها طاقات حرة (free energies) كبيرة موجبة للتفاعل، ΔG ، أما المعقدات الخاملة فلها طاقات حرة كبيرة موجبة للتنشيط (ΔG^* free energy of activation). واستبقا للمناقشة القادمة يرتبط نشاط معقدات Ni^{+2} بالقدرة الكبيرة لـ Ni^{+2} على انشاء معقدات خاسية وسداسية التناسق، وتعوّض طاقة الربط الاضافية للرابطة الخامسة (أو الخامسة والسادسة) جزئيا عن خسارة طاقة تثبيت مجال المتصلة. وبالمقابل، يجب أن يتضمن تفاعل $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{+3}$ إما فصائل سباعية التناسق غير ثابتة الى حد بعيد (لاحظ عدم المقدرة على تكوين معقدات سباعية التناسق) أو فصائل خاسية. التناسق مع خسارة مصاحبة في طاقة الرابطة وطاقة تثبيت مجال المتصلة (L F S E).

Kinetics and reaction rates في المعقدات ثمانية السطوح of octahedral substitution

مع أن من المحتمل تكون سلسلة متصلة من جميع المعقدات الممكنة اذا كانت سرعة التفاعل معروفة، الا أن من المناسب أن نصف الأيونات الفلززية الى أربعة أصناف مبنية على سرعة استبدال الماء المتناسق. وقد اقترح غراي ولانغفورد^(١٩) (Gray and Langford) التصنيف التالي (قارن أيضا الشكل ١١ - ٥).

الصنف الأول: استبدال الماء سريع جدا - حتى أسرع التقنيات الحركية لا تتمكن من متابعة التفاعل. وثابت سرعة التفاعل من الدرجة الاولى يكون في حدود 10^{-10} /ثانية. وترتبط المعقدات بصورة أساسية بقوى الكترولستاتيكية صرفة، وتشمل معقدات الفلزات القلوية والفلزات الترابية القلوية الكبيرة. ونسبة الشحنة $2/r$ الحجم (Z^2/r) لهذه الايونات تصل الى حوالي ١٠ كولوم^٢/م (انظر الجدول ٧ - ١).



الشكل (١١-٥): مقارنة بين سرعات الاستبدال لمعقدات فلزية مائية مختلفة.

من: M. Eigen, *Pure Appl. Chem.* 6, 105, 1963

الصنف الثاني: استبدال الماء سريع وتتراوح ثوابت السرعة للتفاعلات من الدرجة الاولى بين 10^{-10} و 10^{-11} /ثانية. ومثل هذه التفاعلات تدرس بواسطة التقنيات الحركية السريعة جدا مثل تقنيات الاسترخاء (relaxation techniques). وفي هذه الاساليب، يجري احداث اضطراب في النظام المتوازن، بواسطة تغير سريع في أحد العوامل الفيزيائية،

H. B. Gray and C. H. Langford, *Chem. Eng. News*, April 1 (1968), p. 68. (١٩)

مثل ضغط طرق فوق صوتية أو قفزات في الضغط (ultrasonic or P-jump methods) أو درجة الحرارة (طسرق قفزات في درجات الحرارة (T-jump) حيث تستخدم استجابة النظام لمثل هذه التغيرات لتقدير سرعات التفاعل^(٢٠). والايونات الفلزية التي تنتمي لهذه المجموعة هي ايونات الفلزات الانتقالية الثنائية الموجبة Mg^{+2} . واللائنات الثلاثية الموجبة. ويمكن اعتبار هذه كأيونات روابطها أقوى نوعاً ما من الروابط في الصنف الاول، ولكن طاقة تثبيت مجال المتصلة لها صغيرة نسبياً. وتتراوح نسبة الشحنة^٢/الحجم (Z^2/r) بين ١٠ الى ٣٠ كولوم^٢/م^٣.

الصنف الثالث: استبدال الماء بطيء نسبياً بالمقارنة مع الصنفين الاول والثاني، مع أنه سريع بالمقياس المطلق حيث ثوابت سرعات التفاعلات من الدرجة الاولى تتراوح بين ١ - ١٠^٢/ثانية. ويمكن تتبع التفاعلات بواسطة تقنيات حركية تقليدية اذا دعمت بتقنيات التدفق (flow techniques) حتى يمكن ربط أوقات التفاعلات السريعة بسرعة التدفق. وفي هذه المجموعة معظم أيونات الفلزات الانتقالية الثلاثية الموجبة، والمثبتة نوعاً ما بطاقة تثبيت مجال المتصلة، وأيونان صغيران جداً هما Be^{+2} و Al^{+3} . نسبة الشحنة^٢/الحجم (Z^2/r) أكثر من حوالي ٣٠ كولوم^٢/م^٣.

الصنف الرابع: استبدال الماء بطيء. وهذه هي المعقدات الوحيدة الخاملة. وثوابت سرعات التفاعلات من الدرجة الاولى تتراوح بين ١٠^{-١} - ١٠^{-٦} ثانية^١. وهذه الأيونات مقاربة في الحجم لأيونات الصنف الثالث كما تظهر طاقة تثبيت مجال متصله ملموسة: Cr^{+3} (d^3)، Co^{+3} (d^6 منخفض الغزل)، Pt^{+2} (d^8 منخفض الغزل).

تأثيرات مجال المتصلة وسرعات التفاعل

ان معقدات الايونات الفلزية في الصنف الرابع تثبت عادة وبدرجة كبيرة بطاقة تثبيت مجال المتصلة LFSE: Co^{+3} ($24Dq$)، منخفض الغزل ($12Dq$) Cr^{+3} .

ومن الطبيعي أن طاقة تثبيت مجال المتصلة ليست هي التي تمنع التفاعل بل الخسارة التي تحدث عند تكون معقد منشط. والصعوبة هنا هي في تحديد طاقة تثبيت مجال المتصلة للمعقد المنشط دون معرفة دقيقة لبنائه. ففي غياب مثل هذه المعرفة يتم التقريب على

K. Kustin, Ed., "Methods in Enzymology," Vol. XVI (Fast Reactions), Academic, New York, (٢٠ 1969; K. Kustin and J. Swinehart, *Progr. Inorg. Chem.*, 13, 107 (1970), J. O. Edwards, Ed., Wiley (Interscience), New York; R. G. Wilkins, "The Study of Kinetics and Mechanism of Reactions of Transition Metal Complexes," Allyn and Bacon, Boston, 1974, pp. 122-177.

أساس البناء المحتمل. وقد قدم باسولو وبيرسون^(٢١) (Pasolo and Pearson) قياً للمجالات القوية والضعيفة للأوساط الهرمية المربعة (العدد التناسقي = ٥) والهرمية الثنائية خاسية القاعدة (العدد التناسقي = ٧). وهذه القيم مدرجة في الجدول (١١ - ١). ونتائج التجارب متفقة بشكل عام مع هذه الصورة البسيطة. وبالنسبة للأيونات الثلاثية الموجبة يتوقع أن يزداد النشاط حسب التتابع:



والمقارنة بين الفصائل الثنائية الموجبة والثلاثية الموجبة صعبة، حيث أن السرعة تتأثر بشحنة الأيون الفلزي المركزي التي تقوي الروابط بين الفلز والمتصلات. فمثلاً في سلسلة الفلزات غير الانتقالية $\text{SF}_6 > [\text{PF}_6]^- > [\text{SiF}_6]^{2-} > [\text{AlF}_6]^{3-}$

يتناقص النشاط وفق التتابع المبين، ويكون SF_6 خاملاً بدرجة استثنائية.

الجدول (١١ - ١): التغير في طاقة تثبيت مجال المتصلة (الوحدة Dq)^(٢) عند تغير معقد من سداسي التناسق إلى خاسي التناسق (هرمي مربع) أو سباعي التناسق (هرمي خاسي القاعدة).

النظام	عالي الغزل		منخفض الغزل	
	C.N. = 5	C.N. = 7	C.N. = 5	C.N. = 7
d^0	0	0	0	0
d^1	+0.57	+1.28	+0.57	+1.28
d^2	+1.14	+2.56	+1.14	+2.56
d^3	-2.00	-4.26	-2.00	-4.26
d^4	+3.14	-1.07	-1.43	-2.98
d^5	0	0	-0.86	-1.70
d^6	+0.57	+1.28	-4.00	-8.52
d^7	+1.14	+2.56	+1.14	-5.34
d^8	-2.00	-4.26	-2.00	-4.26
d^9	+3.14	-1.07	+3.14	-1.07
d^{10}	0	0	0	0

(٢): استخدم المبدأ الشائع وهو: تشير الكميات السالبة إلى فقدان طاقة تثبيت مجال المتصلة وعدم تثبيت المعقد.

المصدر: معدل من: F.Basolo and R.G.Pearson, «Mechanisms of Inorganic

Reactions», 2nd ed., WILEY, New York, 1967.

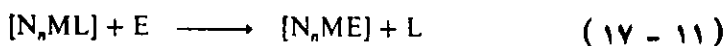
(٢١) F. Basolo and R. G. Pearson, "Mechanisms of Inorganic Reactions," 2nd ed., Wiley, New York, 1967. For a more recent discussion, (٣٥)

ونتيجة للنشاط الاكبر للفلزات الثنائية الموجبة فان Ni^{+2} ثنائي السطوح اكثر نشاطا من الفلزات الثلاثية الموجبة المشابهة، وهذا ينسجم مع سرعة الاستبدال المبينة في المعادلات (١١ - ١٣) الى (١١ - ١٥). وعند تأمل الفلزات الثنائية الموجبة فقط يظهر أن الأيونات الأخرى مثل $Mn(II)$ و $Fe(II)$ و $Co(II)$ و $Cu(II)$ التي تمتلك طاقة تثبيت مجال بلوري أقل، هي اكثر نشاطا.

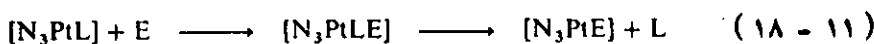
والاختلاف في النشاط بين معقدات $Ni(II)$ و $Pt(II)$ له علاقة بتأثيرات مجال المتصلة أيضا. فأيون $Ni(II)$ من الصنف الثاني بينما $Pt(II)$ من الصنف الرابع. والتفسير يوازي التفسير المعطى عن نظام $Cu(II)$ مقابل $Au(I) - Au(III)$ (انظر ص ٥٨٤-٦) ففي حين تتأكسد الالكترونات المفردة في الأخير، فان مقارنة $Ni(II)$ مقابل $Pt(II)$ تتضمن توافر الفلك d_z^2 للارابط للاحتلال من قبل مجموعة خامسة مهاجمة بميكانيكية تجمعية. وسيفقد $Pt(II)$ نسبيا طاقة اكبر في هذه المرحلة الانتقالية حيث أن طاقة تثبيت مجال المتصلة اكبر بكثير في الفلزات الاثقل (انظر ص ٥٤٦ - ٧).

ميكانيكيات تفاعلات الاستبدال Mechanisms of substitution reactions

لقد شغلت دراسة ميكانيكيات الاستبدال باحثين كثيرين لمدة طويلة، ولا تزال ميدانا نشيطا للبحث. وسذكر هنا موجز قصير فقط لنتائج مثل هذه الاعمال^(٢٢). تأمل تفاعلا من نوع:



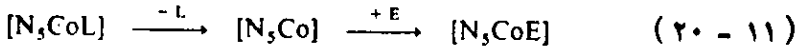
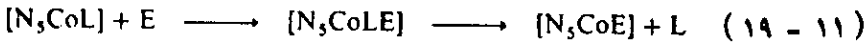
حيث $n=3$ للمعقد المسطح المربع، $n=5$ للمعقد ثنائي السطوح، N =متصله غير معنية، L =المتصلة المغادرة، E =المتصلة الداخلة. وقد رأينا في المعقدات المسطحة المربعة ان للتفاعل ميكانيكية تجمعية A أو SN^2 .



ونستطيع المعقدات ثمانية السطوح التفاعل أما عن طريق ميكانيكية تجمع أو تفكك

(٢٢) مناقشة شبه وافية عن ميكانيكيات التفاعل انظر: D. Benson, "Mechanisms of Inorganic Reactions in Solution," McGraw-Hill, New York, 1968; F. Basolo and R. G. Pearson, "Mechanisms of Inorganic Reactions," 2nd ed., Wiley, New York, 1967; C. H. Langford and H. B. Gray, "Ligand Substitution Processes," Benjamin, New York, 1965; R. G. Wilkins, "The Study of Kinetics and Mechanisms of Reactions of Transition Metal Complexes," Allyn and Bacon, Boston, 1974.

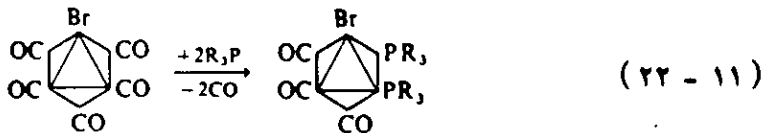
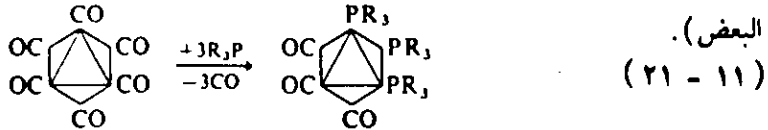
(D) أو (SN^1) أو متوسطة (I) (Intermediate).



وهذه تشمل كيانات وسيطة سباعية وخمسية التناسق على التوالي. ومن المحتمل أن تكون معظم التفاعلات غير واقعة تماماً في أي من النوعين الأولين من الميكانيكيات ولكنها قد تكون ميكانيكية خطواتها متزامنة إلى حد ما.

الاستبدال في المعقدات ثمانية السطوح:

قد نتوقع أن يكون التأثير المضاد فعالاً في المعقدات الثمانية السطوح كما هي الحال في المعقدات المسطحة المربعة، إلا أن الأدلة على وجوده في المعقدات ثمانية السطوح غير كثيرة. وهناك دليل محدد على الأثر المضاد في الحالة الأرضية لمعقدات الحبرالت الثلاثي من نوع $[Co(NH_3)_4X]^{2+}$ ، فقد ظهرت اطالة ملموسة في رابطة Co-N المضادة لمجموعة النيتروسل وقصر في الرابطة المضادة لأيون الكلوريد^(٢٢). وفي كربونيلات الفلزات يبدو أن التأثير المضاد فعال إلى حد أن الاستبدال يحصل بسهولة طالما كانت هناك مجموعات كربونيل مضادة لبعضها البعض (وبالتالي تؤدي إلى تنشيط بعضها البعض).



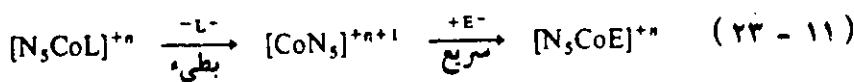
ودون استثناء تقريباً، تكون هذه النواتج وجهيه إذا حدث استبدال ثلاثي وبجواررة إذا أوقف التفاعل بعد الاستبدال الثنائي. وإذا كانت بين المستبدلات المتجاورة عاقبة مجسامة فقد يحدث تحول تشكلي إلى الناتج المضاد. وفيما عدا ذلك يكون هناك ثبات أكبر إذا كانت مجموعات الكربونيل مضادة للفوسفينات التي ترتبط برابطة باي أضعف من الكربونيلات^(٢٣).

(٢٢) بحث واف عن التأثيرات المضادة والمتجاورة في معقدات الكوبالت الثلاثي انظر: J. M. Pratt and R. G. Thorp, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.*, 12, 375 (1969), H. J. Emeléus and A. G. Sharpe, Eds., Academic, New York.

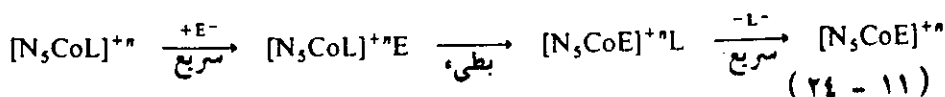
(٢٣) R. B. King, "Transition-Metal Organometallic Chemistry," Academic, New York, 1969, pp. 73-75.

الاستبدال في معقدات الكوبالت الثلاثي ثنائي السطوح:

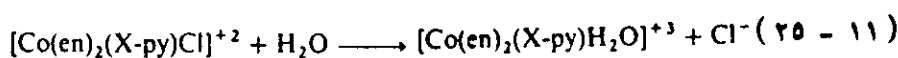
جرت أوسع الدراسات للأنظمة التي تحتوي على الكوبالت الثلاثي وذلك بسبب ثبات هذه المعقدات وتوافرها. وكما سئى، فإن الأنظمة الأخرى توازي في سلوكها أحيانا نظام الكوبالت الثلاثي ولكنها لا توازيها في أحيان أخرى. فمثلا تشترك معقدات الكوبالت الثلاثي مع معظم المعقدات ثمانية السطوح في أنها لا تبدي أثرا مضادا. والظاهر أن ذلك عائد إلى أن تفاعلات الاستبدال على الكوبالت الثلاثي في مركز ثنائي السطوح تحدث عن طريق ميكانيكية تفككه (D) أو (SN').



أو ميكانيكية تبادل متزامن (concerted) تميل نحو التفكك (Id أو SN'IP) مع تكون زوج أيوني (Ion Pair) قبل التفاعل حتى تستطيع المجموعة القادمة الدخول حالما تنفصل المجموعة المغادرة^(٢٥).



وهناك أدلة كثيرة على ميكانيكيات من هذا النوع، إلا أننا سنكتفي بأمثلة قليلة. فأولا، نجد أن سرعة مثل هذه التفاعلات لها علاقة جيدة (عكسية) مع القوة الديناميكية الحرارية للرابطة Co-L مما يشير إلى أن رابطة Co-L قد كسرت في البداية. وقد نتوقع أن الرابطة بين الفلز والأيون السالب ستكسر بسهولة أكبر إذا زادت الكثافة الإلكترونية على الفلز. ولذلك فإن المتصلات المانحة للإلكترونات تساعد في استبدال L. وثبتت صحة هذا مما ورد في البيانات عن التميؤ الحامضي لمعقدات الكلوريد التي توجد فيها بيريدينات متنوعة: -



وقد وجد أن زيادة قاعدية البيريدين (وبالتالي زيادة الكثافة الإلكترونية على الفلز) تزيد فعلا من سرعة التفاعل (الجدول ١١ - ٢)^(٢٦).

إن زيادة إجمالي الشحنة السالبة على المعقد، تسهل التفاعل بالساح للمتصله المغادرة

(٢٥) أن التمييز بين هذه الميكانيكيات دقيق جدا ولا يعنينا هنا. وهي تدور أساسا حول ما إذا كان هناك وسيط خاسي التناسق ذو عمر محدود يُمكن من التمييز بين المجموعات الداخلة المحتملة.

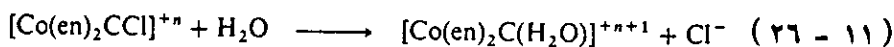
(٢٦) F. Basolo et al., J. Am. Chem. Soc., 78, 2676 (1956).

بأن تنفصل بسهولة. وإذا كان التفاعل من النوع التجمعي فإن زيادة الشحنة السالبة يتوقع منها أن تطرد المتصلة الداخلة.

الجدول (١١ - ٢): ثوابت السرعة للتميؤ الحامضي لـ $[\text{Co}(\text{en})_2(\text{X-Py})\text{Cl}]^{2+}$ عند درجة حرارة ٢٥°م.

X - Py	PK	ثابت السرعة k. ثانيه ^{-١}
بيريدين	٨,٨٢	$10^{-1} \times 1,1$
٣ - ميثيل بيريدين	٨,١٩	$10^{-1} \times 1,3$
٤ - ميثيل بيريدين	٨,٩٢	$10^{-1} \times 1,4$
٤ - ميثوكسي بيريدين	٧,٥٣	$10^{-1} \times 1,5$

وهناك دليل آخر حول الميكانيكية المقترحة يأتي من ملاحظة تأثير المجاورة (*cis-effect*) في تفاعلات معينة. ويمكن التعرف على طبيعة تأثير المجاورة من الجدول (١١-٣). فهناك متصلات معينة مثل أيونات الثيوسيانات والهيدروكسيد تسرع تميؤ المعقد بصورة كبيرة عندما تكون في وضع مجاور للمجموعة المغادرة بالمقارنة مع التفاعل المشابه عندما تكون في وضع مضاد لتلك المجموعة. فمثلا، تأمل التفاعل:



حيث C تمثل متصلة مجاورة منشطة مثل أيون الهيدروكسيد. فعند ما يكون أيون الهيدروكسيد مجاورا لأيون الكلوريد المغادر تكون سرعة التفاعل أكبر عشر مرات مما لو كان في الوضع المضاد. وسرعات التفاعل للتميؤ الحامضي للمتشكلات المجاورة والمضادة مدرجة مع نسبة ثوابت سرعة التفاعل k_1/k_2 في الجدول (١١-٣). والمتصلات التي تبدي تأثيرا مجاورا قويا هي تلك التي عليها أزواج من الالكترونات غير المشاركة (بالإضافة الى الزوج المستخدم في رابطة سيجما التعاونية). وقد اقترح باسولو وبيرسون^(٢٧) أن زوج الالكترونات هذا يمنح الى الفلز في رابطة باي من نوع *P-d* (الشكل ١١-٦). ومثل رابطة باي هذه مع مجموعة مجاورة تعمل على ثبات المعقد المنشط الهرمي المربع بتخفيض الشحنة الموجبة على الفلز. وهذا أيضا يسمح للتفاعل بأن يستمر دون إعادة ترتيب موسعة ويكون الناتج متشكلا مجاورا ١٠٠٪. وإذا كانت

نفس هذه المتصلات في وضع مضاد فلن يكون هناك فلك متوافر للتداخل الا اذا أعاد المعقد الترتيب الى بناء هرمي ثنائي مثلي (الشكل ١١-٧). وهذا يرفع طاقة التنشيط ويجعل تفاعلات الاستبدال اكثر صعوبة ويؤدي الى ناتج مكون من مزيج من المتشكلات. والمتصلات التي فشلت في ابداء تأثير مجاور موجب نوعان: (١) تلك التي تفتقر الى زوج آخر غير مشترك لتمنحه الى الفلز مثل الامونيا،

(٢) تلك المتصلات مستقبلات باي مثل مجموعة نيتر^(٢٨). وتميل الاخيرة لسحب الالكترونات عن طريق رابطة باي ومن ثم لا تستطيع أن تعمل بالميكانيكية المبينة أعلاه.

الجدول (١١ - ٣) ثوابت السرعة والنواتج المشككة للتميو الحامضي لمعقدات chlorobla (ethylenediamine) (Ligand) cobalt (III) على درجة حرارة ٢٥°م.

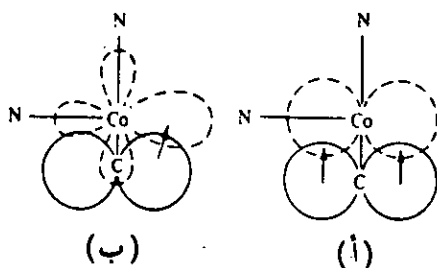
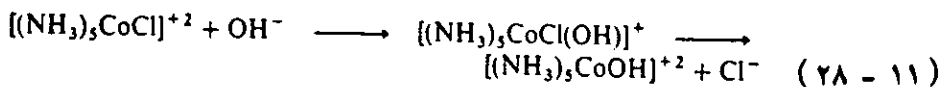
المتصلة C	المشكل المجاور		المشكل المضاد		k_c/k_t
	ثابت السرعة k_c للمجاور (ثانية ^{-١})	% للمشكل المجاور الناتج	ثابت السرعة k_t للمضاد (ثانية ^{-١})	% للمشكل المضاد الناتج	
NCS ⁻	1.1×10^{-5}	100	5.0×10^{-8}	30-50	220
OH ⁻	1.3×10^{-2}	100	1.4×10^{-3}	25	9.2
Cl ⁻	2.4×10^{-4}	100	3.2×10^{-5}	65	7.5
N ₃ ⁻	2.5×10^{-4}	100	2.4×10^{-4}	80	1.04
NH ₃	5.0×10^{-7}	84	4.0×10^{-7}	17	1.25
NO ₂ ⁻	1.1×10^{-4}	100	1.0×10^{-3}	100	0.11

إن سرعة التفاعل في التميؤ الحامضي لا تعتمد على طبيعة أو تركيز المجموعة الداخلة حيث في هذا دليل آخر على ميكانيكية تفككية. والايون السالب الوحيد الذي كان له أثر ملموس على سرعة التميؤ هو أيون الهيدروكسيد، حيث وجد أن سرعة التميؤ في محلول قاعدي كثيرا ما تكون أكبر بليون مرة منها في المحاليل الحامضية. كما أن سرعة التفاعل من الدرجة الثانية تعتمد على تركيز أيون الهيدروكسيد وهذا دليل على الميكانيكية التجمعية (S_N²)^(٢٩)

(٢٨) قد يسلك ايون آزابد N₃⁻ اما كمانع باي او كمستقبل باي. ولا يبدو أنه يقوم بدوره هذا بقوة في الحالتين.

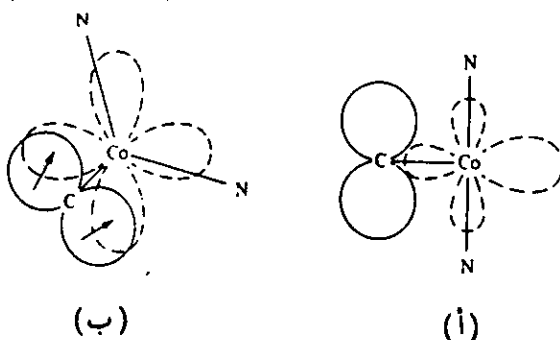
(٢٩) ليست المعادلة (٢٧-١١) صحيحة تماما. فالعقد يستمر في التميؤ بميكانيكية تفككية (أو حامضية) حتى عندما تكون pH عالية، ولذا فإن تعبيرا أصح قد يكون $-d[\text{complex}]/dt = k_a[\text{complex}] - k_b[\text{complex}][\text{OH}^-]$ حيث k_a أكبر من k_b بمقدار ١٠^{١٠} - ١٠^{١٠} مرة والمعادلة (٢٧-١١) مناسبة اذا كان [OH⁻] عاليا بدرجة كافية.

$$-\frac{d[\text{معقد}]}{dt} = k_B [\text{معقد}] [\text{OH}^-] \quad (١١ - ٢٧)$$



الشكل (١١ - ٦): تداخل فلك d المليء
C مع فلك خال (أ) p أو (ب) الفلك
المهجين d^2sp^3 للكوبالت في معقد خاصي
التناسق هرمي مربع ناتج عن تفكك X
من $[\text{CoN}_5\text{Cl}]^{+2}$ والمتصلتان N غير
المبنتين هما أعلى وأسفل سطح الورقة.

من: F. Basolo and R. G. Pearson, *Progr. Inorg. Chem.*, 4, 381 (1962). F. A. Cotton, Ed., Wiley (Interscience), New York.

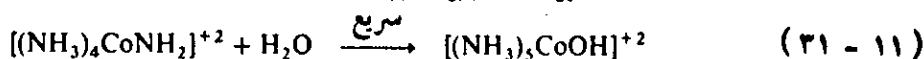
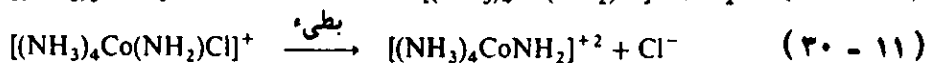
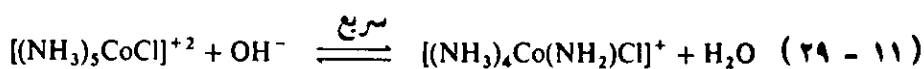


الشكل (١١ - ٧): (أ) لا تداخل بين فلك p C مع الفلك المهجين d^2sp^3 الخالي
للكوبالت في معقد منشط هرمي مربع ناتج عن تفكك X من المعقد $[\text{CoN}_5\text{Cl}]^{+2}$
(ب) تداخل فعال مع فلك dx^2-y^2 الخالي إذا حصلت إعادة ترتيب للبناء الهرمي الثاني
الثلاثي والمتصلتان N غير المبنتين هما أعلى وأسفل سطح الورقة.

من: F. Basolo and R. G. Pearson, *Progr. Inorg. Chem.*, 4, 381 (1962) F. A. Cotton, Ed., Wiley (Interscience), New York.

ومع أن هذا يفسر حركية التفاعل إلا أن الرأي السائد هو أن التفاعل يجري
بميكانيكية أخرى بديلة. فأولا رأينا أن المعقدات سباعية التناسق ليست ثابتة جدا

بصورة عامة بالمقارنة مع الثبات النسبي للمعقدات خاسية التناسق. وبالإمكان اقتراح ميكانيكية بديلة تضمن العدد التناسقي ٥ يقوم فيها أيون الهيدروكسيد بزيادة سرعة التفاعل من خلال استخلاصه للبروتونات: -



وطبقاً لوجهة النظر هذه يقوم أيون الهيدروكسيد بسرعة بإقامة اتزان مع معقد أميدو الكوبالت (amidocobalt). وتكون الخطوة المحددة لسرعة التفاعل (rate determining step) هي تفكك هذا المعقد كما هي الحال في التميؤ الحامضي المبحوث أعلاه. ويعتمد تركيز معقد أميدو على تركيز أيون الهيدروكسيد من خلال الاتزان، (٢٩ - ١١) وبالتالي تكون سرعة التفاعل متناسبة مع تركيز أيون الهيدروكسيد.

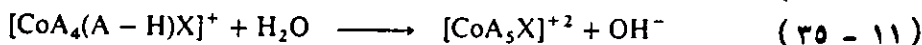
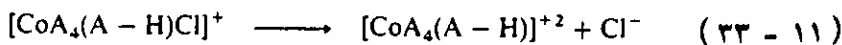
وهذه الميكانيكية، التي خصص لها الرمز SN^1CB ويعني تفاعلاً من الدرجة الأولى يحدث على القاعدة القرين (conjugate base) للمعقد، مدعومة بعدد من الملاحظات. فهي تفسر حقيقة أن أيون الهيدروكسيد فريد في أنه يجعل سرعة التميؤ القاعدي مليون مرة أكبر من سرعة التميؤ الحامضي، فالأيونات السالبة التي لا تقدر على استخلاص البروتونات من المعقد مع أنها نيكليوفيلات قوية في تفاعلات SN^2 ، لا تبدي مثل هذه الزيادة. كما أن ميكانيكية SN^1CB تنطبق فقط على المعقدات التي فيها متصلة أو أكثر لديها ذرات هيدروجين قابلة للتأين، ولذا فإن معقدات من نوع $[\text{Co}(\text{CN})_5\text{Cl}]^{+2}$ و $[\text{Co}(\text{Py})_4\text{Cl}]^+$ لا تظهر مثل هذا التميؤ القاعدي، إذ يحدث التميؤ ببطء دون أن يكون معتمداً على أيون الهيدروكسيد^(٣٠).

وإذا كان أيون الهيدروكسيد يزيد من سرعة التفاعل عن طريق استخلاص البروتون فقط وليس بالمهجوم المباشر، فقد يكون بالإمكان فصل المعقد المنشط خاسي

(٣٠) لهذا التعبير، كغيره من الميكانيكيات، استثناءات. فقد بين بوش (Busch) وزملاؤه^(٣١) أن التميؤ القاعدي لـ $[\text{Co}(\text{EDTA})]^-$ يتم بميكانيكية SN^2 ووسط سامي التناسق.

D. H. Busch *et al.*, in "Advances in the Chemistry of the Coordination Compounds," S. (٣١) Kirschner, Ed., Macmillan, New York, 1961.

التناسق باضافة كميات كبيرة من أيون سالب غير الهيدروكسيد :



حيث A مجموعة أمينية مثل الامونيا أو الامين، و (A-H) هي القاعدة القرين الناتجة بفقد البروتونات، و X^- ايون سالب نيكوفيلي. وقد وجد أن الناتج الوحيد المفصول من المحلول المائي هو المعقد الناتج بالتميز، وهذا قد يعود الى أن $[H_2O]$ اكبر بكثير مما قد يصل اليه X^- حتى أن التفاعل (٣٣-١١) يحدث بسرعة اكبر من تفاعل (٣٤-١١). وإذا أجرى التفاعل في مذيب غير مائي (ثنائي مثيل سلفوكسيد dimethylsulfoxide) فإن التفاعلات (٣٢-١١) الى (٣٥-١١) قد تحدث^(٣٢). وتحت هذه الظروف وجد أن التفاعل قد حفز بكميات صغيرة من أيون الهيدروكسيد مع أنه لا يظهر أي هيدروكسيد في الناتج اذا وجدت تراكيز كبيرة من النيكليوفيلات المنافسة مثل أيونات نيتريت أو أزيد أو ثيوسيانات. كما وجد أيضا أن بالإمكان احلال بيريدين (Piperidine) محل الهيدروكسيد وملاحظة نفس الاحلال المحفر بالقاعدة، حيث تأخذ المجموعة X مكان الكلوريد. وهذه الملاحظات تنسجم مع ميكانيكية SN^1CB وليس مع ميكانيكية SN^2 .

وقد قام غرين وتوب (Green and Taube)^(٣٣) بتجربة رائعة توفر دعما قويا لميكانيكية SN^1CB للتميز القاعدي لمعقدات (III) Halopentaammine cobalt. يحتوي الاوكسجين الموجود في الطبيعة على حوالي ٠,٢٪ من النظير (Isotope) الثقيل O^{18} . وقد وجد أن أيونات الهيدروكسيد في المحلول المائي تحتوي على كمية أقل من O^{18} من جزيئات الماء المحيطة. ولا يرتبط هذا التأثير النظيري بالتاريخ القديم لأيونات الهيدروكسيد لأنه يحدث تبادل سريع جدا مما يجعل النظام دائما في وضع اتزان ديناميكي حراري. الا أنه يتضمن تفضيلا طفيفا من قبل O^{18} لجزيئات الماء على

R. G. Pearson, H. H. Schmidtke, and F. Basolo, *J. Am. Chem. Soc.*, **82**, 4434 (1960). (٣٢)

وقد استعمل هؤلاء الباحثون أملاح ض - كلورو نيتروثنائي (ايتلين ثنائي أمين) - كوبالت (III).

trans-chloronitrobis(ethylenediamine)cobalt(III) salts.

M. Green and H. Taube, *Inorg. Chem.*, **2**, 948 (1963). (٣٣)

أيونات الهيدروكسيد. وهو يوفر وسماً فعالاً لـ OH^- و H_2O حيث أنه بقياس $\text{O}^{18}/\text{O}^{16}$ يمكن التحقق من مصدر الاوكسجين (أي من OH^- أو H_2O). وفي المحلول المائي تكون قيمة معامل التوزيع كالتالي:

$$f_{\text{OH}^-} = \frac{[\text{H}_2^{18}\text{O}][^{16}\text{OH}^-]}{[\text{H}_2^{16}\text{O}][^{18}\text{OH}^-]} = 1.040 \quad (11 - 36)$$

وقد قام غرين وتوب باجراء تميؤ معقدات (III) halopentaammine cobalt في محاليل قاعدية بتركيزات مختلفة. وقد فصلا معقد هيدروكسي الناتج وقاسا معامل التوزيع

$$f_{\text{complex}} = \frac{[\text{Co}(\text{NH}_3)_5^{16}\text{OH}][\text{H}_2^{18}\text{O}]}{[\text{Co}(\text{NH}_3)_5^{18}\text{OH}][\text{H}_2^{16}\text{O}]} \quad \text{له مقارنة بالماء:} \quad (11 - 37)$$

وكان المعامل الملاحظ للمعقدات الكلوريدية والبروميديّة والايودية 1.06 ± 0.001 . ولو كان الهيدروكسيد قد دخل محيط التناسق مباشرة لكانت القيمة 1.040 . ومن جهة أخرى، لو كان هناك تكون للوسيط الخماسي والذي كان سيتفاعل مع الماء (المعادلة 11 - 31) لكان المعامل 0.01 . إن قرب قيمة f_{complex} من 1 تستبعد امكانية قيام أيون الهيدروكسيد بهجوم مباشر على الفلز⁽³⁴⁾.

ومع أن أدلة كثيرة تشير الآن الى أن الاسلوب العادي للتفاعل لمعقدات الكوبالت الثلاثي يتضمن ميكانيكية تفككية، إلا أن السؤال يبقى دون اجابة وافية، حيث أن هناك أدلة مؤيدة ومعارضة على أن معقدات الكوبالت الثلاثي تتفاعل عن طريق ميكانيكية SN^2 . وهناك تنبؤ غير مبرهن على أن تأثير طاقة تثبيت مجال المتصلة على طاقة التنشيط ستجعل معقدات الكوبالت تتفاعل عن طريق ميكانيكية تفككية بينما معقدات Cr(III) عن طريق ميكانيكية تجمعية تتضمن منشورا مثلثيا مغلفا (العدد التناسقي = 7)⁽³⁵⁾.

إن المناقشة السابقة لميكانيكيات الاستبدال لا تعدو أن تكون خدشا في سطح ميدان شغل اهتمام كثيرين من أفضل الكيميائيين التناسقيين في العالم. فهو مجال يبدو زاخراً بمشاكل وأساليب حل لا تنتهي. ومن سوء الحظ ألا يكون بالامكان عرض نظرية أشمل لميكانيكيات الاستبدال. وكذلك فإن المناقشة السابقة قد ارتكبت خطأ حذف نقاط دقيقة وتفسيرات متناقضة مما قد يعطي انطباعا بعدم وجودها⁽³⁶⁾. فلكل تجربة

(34) الاختلاف البسيط بين 1.0000 و 1.0056 يفسر بأنه ناتج على تأثيرات حركية نظائرية أثناء سير التفاعل.

(35) S. T. Spees, Jr., J. R. Perumareddi, and A. W. Adamson, *J. Am. Chem. Soc.*, **90**, 6626 (1968).

(36) لمرجع عن بعض تلك المسائل المرتبطة بالتميؤ الحامضي في المعقدات ثمانية السطوح انظر:

M. L. Tobe, *Acc. Chem. Res.*, **3**, 377 (1970).

مصممه لاثبات ميكانيكية يوجد تفسير بديل. وكما قال أحد الباحثين المشهورين: «إن أعضاء مدرسة الفكر الأخرى، أذكاء جدا بالخروج بتفسيرات بديلة لجميع التجارب القطعية التي نريد اجراءها»^(٢٧). وهذا مفيد في تذكيرنا بالحقيقة البديهية بأنه لا يمكن اثبات أن ميكانيكية معينة هي الميكانيكية الصحيحة، إذ من الممكن فقط الاثبات أحيانا بأن ميكانيكية بديلة ما غير صحيحة. ونضيف النتيجة الطبيعية التالية: كثيرا ما يكون من الصعب اثبات أن البديل مستحيل.

الميكانيكيات ثمانية السطوح الأخرى

مع أن المستحيل فحص جميع التفاعلات الكثيرة المدروسة، إلا أن من المفيد، النظر في اثنين من التفاعلات التي تؤدي إلى نتائج مختلفة. ومن المدهش أننا لا نحتاج إلا للانتقال إلى عناصر من طراز الكوبالت فندرس Rh (III) و Ir (III)، فالأدلة على أن معقدات مثل $[Rh(NH_3)_5(H_2O)]^{+3}$ و $(H_2O)_3$ ، $Ir(NH_3)_3$ تتفاعل عن طريق ميكانيكية تجمعية ليست كثيرة. كما هي الحال في الكوبالت الثلاثي إلا أنها تبدو واضحة. فأولا، يسير تفاعل هذه المعقدات مع الأيونات السالبة مثل Cl^- و Br^- بسرعة أكبر عدة مرات من تبادل الماء، مما يدل على أن الأيون السالب الداخل يلعب دورا مهما في الحالة الانتقالية والتي من المفروض أن تكون وسيطا سباعي التناسق. وقد جاء دليل آخر من حجم التنشيط $\Delta V^\ddagger$ ، فالكوبالت الثلاثي يتفاعل بـ $\Delta V^\ddagger$ موجب كما هو متوقع للتفكك في الحالة الانتقالية. وفي المقابل فإن تبادل الماء في $[Rh(NH_3)_5(H_2O)]^{+3}$ و $[Ir(NH_3)_5(H_2O)]^{+3}$ له $\Delta V^\ddagger$ سالب دالا على ميكانيكية تجميعية.

Racemization and Isomerization

الرسمزة والتحول التشكلي

إن المجموعة الأخرى من التفاعلات التي حظيت باهتمام كبير هي تلك التي نترسم فيها المعقدات النشطة ضوئيا خاصة المركبات التي تحوي ثلاث حلقات كلابية:



R. G. Pearson in "Mechanisms of Inorganic Reactions," Advances in Chemistry Series, No. 49, (٢٧) J. Kleinberg, Symposium Chairman, American Chemical Society, Washington, D.C., 1965, p. 23.

وهناك ميكانيكيات عديدة ممكنة لمثل هذا الانقلاب، أسقط بعضها بعد اجراء التجارب المناسبة. فمثلا، تتضمن احدى الميكانيكيات تفككا كاملا لحلقة كلاية مع تكون معقد مسطح مربع او معقد يحتوي جزيئين من الماء في وضع مضاد.



وعند فقد اللاتماثل واعادة تشكيل الحلقة الكلاية فان لها فرصة متكافئة لتكون اما متشكل Δ أو Λ . ولما كانت الخطوة التي تحدد سرعة التفاعل في الرسمزة هي تفكك المتصلة، فان سرعة الرسمزة (kr) يجب ان تساوي ثابت التفكك (k_d). فمثلا يترسمز tris(phenanthroline)nickel(II) بنفس سرعة التفكك ($kr = 1.5 \times 10^{-10} \text{ ثانية}^{-1}$)، $k_d = 1.6 \times 10^{-10} \text{ ثانية}^{-1}$. واذا حصلت الرسمزة بأسرع من الرسمزة بأسرع من التفكك (مثل tris(Phenanthroline)iron(II)، $kr = 6.7 \times 10^{-10} \text{ ثانية}^{-1}$)، $k_d = 0.70 \times 10^{-10} \text{ ثانية}^{-1}$ تسقط هذه الميكانيكية ويكون بالامكان حذفها.

والاكثر واقعية هو أن ينفصل طرف واحد فقط من الحلقة الكلاية لتكوين معقد خماسي التناسق. وقد يخضع هذا المعقد لدوران بيرى (Berry) (انظر ص ٣٣٢) مع خلط للاوضاع، ثم يعاد تكون الحلقة الكلاية مما يؤدي الى مزيج راسمي من المشكلين

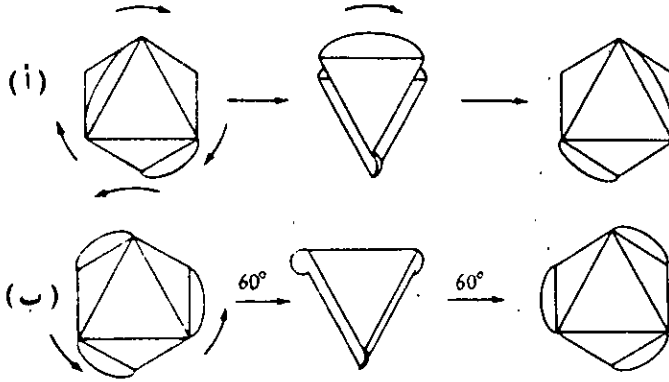
Δ و Λ

وقد اقترحت ميكانيكية واللف (twist) التي لا تستدعي كسر الرابطة، لتفسير الرسمزة. وأول ميكانيكية من هذا النوع اقترحها راى ودات^(٣٨) (Ray and Dutt) حيث تعرف باسم اللف المعيني (rhombic twist) الشكل (١١-٨). وقد اقترح بيلر (Ballar) مؤخرا، ميكانيكية لف ثلاثية الاضلاع (الشكل ١١-٨ب)^(٣٩). ومما يدل على الصعوبات التجريبية التي تعترض الباحثين أن سنيين عديدة قد مرت دون احراز أدلة تجريبية مؤكدة. ويبدو أن الكلايات الجامدة والتي لها زوايا عضات صغيرة تفضل اللف الثلاثي الاضلاع. فالجمود في الحلقة الكلاية يمنع التفكك من طرف واحد. والمعروف ان زوايا العض الصغيرة تعمل على ثبات التناسق المنشوري المثلي (انظر ص

P. C. Rây and N. K. Dutt, *J. Indian Chem. Soc.*, 20, 81 (1943). (٣٨)

J. C. Bailar, Jr., *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 8, 165 (1958). (٣٩)

(٦٧٨) وبالتالي تنقص من الطاقة اللازمة لللف.



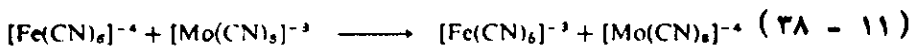
الشكل (١١-٨): (أ) اللف المعيني أو لف راي دات، (ب) اللف ثلاثي الاضلاع أو لف بيلر. لاحظ ان الاختلاف لا يكمن في اتجاه اللف ولكن في محور اللف. للشكل ثماني السطوح ٨ محاور C_2 (وهذه عمودية على الوجوه الثمانية ثلاثية الاضلاع). واطافة ثلاثة حلقات كلابية يقلص هذا العدد الى اثنين. ان لفا بمقدار ١٢٠ حول محور C_2 ينتج لف بيلر (ب). واذا كان اللف حول واحد من محاور C_2 الستة فان النتيجة تكون لف راي - دات (أ). المتصلة الثالثة في (أ) مخبأة خلف الشكل ثماني السطوح.

Mechanisms of redox reactions ميكانيكيات التأكسد والاختزال^(١٠)

قد يعتقد انه ليس هناك الا القليل مما يستحق الدراسة عن ميكانيكية انتقال الالكترن - أي أن العامل المختزل والعامل المؤكسد سيقومان ببساطة بالاتحاد مع بعضهما حيث يتم انتقال الالكترونات. الا أن التفاعلات في المحلول معقدة حيث أن الفصائل المختزلة والمؤكسدة كثيرا ما تكون أيونات فلزية محاطة بحجب من المتصلات أو جزيئات المذيب.

وتنقسم تفاعلات انتقال الالكترن عادة الى مجموعتين: -

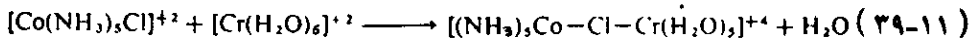
١. تفاعلات خارج المحيط (outer sphere reactions): ففي هذا النوع من التفاعلات لا تتغير المحيطات التناسقية للأيونات الفلزية. تأمل التفاعل.



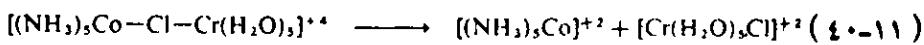
H. Taube, *J. Chem. Educ.*, 45, 452 (1968); "Electron Transfer Reactions of Complex Ions in Solution," Academic, New York, 1970; A. G. Sykes, *Essays Chem.*, 1, 25 (1970), J. N. Bradley, R. D. Gillard, and R. F. Hudson, Eds., Academic, New York; A. Haim, *Acc. Chem. Res.*, 8, 264 (1975).

فمن الممكن اعتبار مثل هذا التفاعل مثالا يقترب من التصادم البسيط المذكور أعلاه. وحيث ان سرعة تفاعل الاكسدة والاختزال أكبر بصورة عامة من سرعة استبدال المتصلات، فاننا نستطيع اعتبار التفاعل ببساطة انتقال الكترونات من معقد ثابت الى آخر.

٢. تفاعلات داخل المحيط : (Inner sphere reactions): ففي هذا النوع من التفاعل تكون متصلة معنية بصورة أساسية بانتقال الالكترونات من فلز الى آخر. وأول مثال على هذا النوع من الميكانيكية قدمه توب (Taube) وزملاؤه^(١١). وقد تضمن النظام اختزالا للكوبالت الثلاثي (في $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]^{+2}$) بواسطة الكروم الثنائي (في $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{+2}$) الذي اختبر بصورة خاصة لان (١) كلا الكوبالت الثلاثي والكروم الثنائي تكون معقدات خاملة، و (٢) معقدات الكوبالت الثلاثي والكروم الثنائي نشطة (انظر ص ٧٥٥-٦). وتحت هذه الظروف، تستطيع ذرة الكلور المتصلة بقوة مع أيون الكوبالت الثلاثي الحامل أن تزيع جزئي ماء في معقد الكروم الثنائي لتكون الوسيط الجسري.



ويحدث الآن تفاعل الاكسدة والاختزال ضمن هذا المعقد ثنائي النواة ليكون الكوبالت الثنائي المختزل والكروم الثلاثي المؤكسد. والفصيلة الاخيرة تكون معقدا خاملا يحوي الكلوريد والماء ولكن الكوبالت الثنائي نشط ولذا فان الوسيط يتفكك وتبقى ذرة الكلور مع الكروم:



ومن المفروض أن فصيلة الكوبالت الثنائي خاسية التناسق تلتقط بسرعة جزئيا من الماء لتملأ الموقع التناسقي السادس، وهي نشطة لدرجة ان التمييز الى $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{+2}$ يحدث بسرعة.

ومن الناحية الشكلية، فإن مثل هذا التفاعل داخل المحيط يتكون من انتقال ذرة الكلور من الكوبالت الى الكروم، منقضا بذلك حالة الاكسدة للكوبالت، وزائدا حالة الاكسدة للكروم. وبلاضافة الى التكامل الذاتي لهذا النموذج (فصائل خاملة ونشطة)، وما يلاحظ من تكون معقد Chloro Chromium، هناك دليل آخر على هذه

(١١) H. Taube, H. Myers, and R. Rich, *J. Am. Chem. Soc.*, 75, 4118 (1953).

الميكانيكية يمكن الحصول عليه من اجراء التفاعل، باستخدام أيونات الكلوريد الموسومة بالنظائر في المحلول. وحيث ان قليلا جدا من هذا الكلوريد يوجد في الناتج فان هذا يدل على أن انتقال الكلوريد حصل فعلا من خلال الجسر وليس بصورة غير مباشرة خلال الكلوريد الحر.

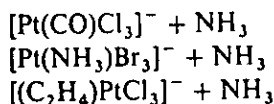
ان للميكانيكيات داخل المحيط عدة نتائج. واحدى النتائج الواضحة هي انتقال المتصلة من محيط تناسق الى آخر. والثانية انه بالنسبة لتفاعل كالموصوف أعلاه، لا تكون السرعة أكبر من سرعة تبادل المتصلة في حالة عدم وجود تفاعل تأكسد واختزال، وذلك لان عملية تبادل المتصلة جزء اساسي من العملية. والثالثة، وهي نتيجة أقل وضوحا، ان التفاعل من رتبة صفر في متفاعل واحد مهم. فاذا كانت خطوة تحديد السرعة هي تفكك المتصلة من معقد (لتكون موقعا للجسر) يكون التفاعل من الدرجة الاولى بالنسبة لتلك الفصيلة ولكن من رتبة صفر بالنسبة للثانية. واذا كانت خطوة تحديد السرعة هي هجوم الفصيلة الثانية، يكون التفاعل من الرتبة الاولى بالنسبة لها، ولكن من رتبة صفر في المعقد الاول^(١٢).

(١٢) لمناقشة أوفى عن حركية هذه الانظمة، انظر الحاشية (١٠) و: E. Chaffee and J. O. Edwards, *Progr. Inorg. Chem.*, 13, 205 (1970), J. O. Edwards, Ed., Wiley (Interscience), New York.

PROBLEMS

امثلة

(١-١١) توقع نواتج التفاعلات التالية (مول واحد من كل متفاعل):



(٢-١١) لماذا ينتج تفاعل مولين من R_3P مع K_2PtCl_4 مشكلا مختلفا عن تفاعل مولين من R_3N ؟

(٣-١١) لماذا يقدم وجود سلسلة ذات تتابع جديد من المجموعات الداخلة (ص ٧٥٢ - ٧٥٣) دليلا على أن الاستبدال في المعقدات المسطحة المربعة يحدث بطريقة الميكانيكية التجمعية SN^2 .

R.G. Wilkins, "The Study of Kinetics and Mechanisms of Reactions of Transition Metal Complexes", Allyn and Bacon, Boston, 1974, pp. 229-230.

(٤-١١) تأمل معقدا مسطحا مربعا توفر فيه المتصلات «شجيرات» تميل الى الامتداد الى أعلى وإلى أسفل سطح الذرات المتصلة. وقد يكون مثل هذا المعقد:

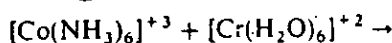
$$\text{Et}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{NEt}_2 = \text{Et}_4\text{dien} \quad [\text{M}(\text{Et}_4\text{dien})\text{SCN}]^+$$

Au(III) ، أو Pt(II) ، أو $\text{Pd(II)} = \text{M}$

فاذا وجدت أن استبدال X^- بـ SCN^- يسير بصورة أساسية بتفاعل من الرتبة الاولى، فكيف نستطيع أن نوفق بين ذلك وبين معرفتك لميكانيكيات التفاعل للمعقدات المسطحة المربعة والثمانية السطوح ؟

R.G Wilkins, *ibid*, pp.231, 235-238.

(١١ - ٥) بناء على المناقشة في (ص ٧٦٨-٩) توقع ما اذا كان التفاعل التالي يسير عن طريق ميكانيكية داخل المحيط أو خارج المحيط:



A

Absolute configuration	الترتيب المطلق
Absorption Spectra	أطياف الامتصاص
Acceptor	مستقبل
Acetic acid	حامض الأسيتيك
Actinide contraction	تقلص الاكتينيدات
Adduct	ناتج إضافة
Ambidentate ligand	متصلة ذات سنين (بوجهين)
Amphoteric	أمفوتيري ،
Angular	زاوي
Anhydride	انهدريد
Antibiotic	مضاد حيوي
Antibonding	لا رابط
Apatite	إباتيت
Apoenzyme	مساعدة (مرافق) انزيم
Aprotic solvents	مذيب لا بروتوني
Atomic inversion	انعكاس ذري
Atomic states	حالات ذرية
Autoionization	تأين ذاتي
Axial	محوري

B

Back bonding	ربط ارجاعي
Balmer series	سلسلة بالمر
Bannana bond	رابطة موزية
Bond theory	نظرية الرابطة
Barrier	حاجز
Bary center	مركز باري
Bent bond	رابطة منحنية
Berry pseudorotation	دوران بيري الكاذب
Bidentate	ذو سنين
Body-centered cubic structure	بناء مكعب مركزي
Bond order	رتبة الربط
B - strain	اجهاد خلفي
Byproduct	ناتج ثانوي

C

Cage	قفص
Canonical	طبيعي
Carbonyl hydride	هيدريد كربونيل
Catalyst	حفاز
Catination	سلسلة
Chain	سلسلة
Charge transfer spectra	أطياف انتقال الشحنة
Chelate	كلاب
Chlorophile	كلورفيل
Circular dichroism	التلون الدائري المزدوج
Cis	مجاور ، م -

Clathrate	معقد احتواء
Clathro-chelate	كلابي احتواء
Closest packed lattice	شبكة متراسة التعبئة
Cluster	عنقود
Coenzyme	مساعد (مرافق) انزيم
Complex	معقد
Complex ion	أيون معقد
Conductivity	توصيل كهربائي
Conformation	هيئة
Conjugation	اقتران
Conversion factor	معامل تحويل
Coordination	تناسق
Coordination number	عدد التناسق
Core	قلب
Coulomb integral	تكامل كولوم
Coupling	ازدواج
Covalent	تساهمي
Crown ligand	متصلة تاجية
Cryptate	كريبتات
Crystal field theory	نظرية المجال البلوري
Crystal lattice	شبكة بلورية

D

Delocalization	انتشار
Delta bonds	روابط دلتا
Dipole-dipole interactions	تأثير ثنائي قطب - ثنائي قطب متبادل
Dipole moment	عزم قطبي
Disproportionation	تأكسد واختزال ذاتي
Donor	مانح

E

Effective atomic number	العدد الذري الفعال
Eigenfunction	دالة ذاتية
Electrode potential	جهد القطب
Electron affinity	ألفة الكتروني
Electron configuration	ترتيب الكتروني
Electron spin	غزل الالكترون
Electron spin resonance	طنين الغزل الالكتروني
Electronegativity	سالبية
Electroneutrality principle	مبدأ التعادل الالكتروني
emf	القوة الدافعة الكهربائية
Enzyme	انزيم
Equatorial	استوائي
Equilibrium	اتزان
Evolution	تطور
Exchange energy	طاقة التبادل

F

Face-centered cube
F-center
Ferrocene
Fertilizer
Fluxional molecule
Formal charge
Free radical
Frenkel defect
F-strain

مكعب مركزي الوجوه
مركز اللون
حديدوسين
سماد، مخصب
جزيء متقلب
شحنة تقديرية
جذر حر
خلل فرنكل
اجهاد امامي

G

Geometrical isomers
Gerada
Ground state

متشكلات (ايسوميرات) هندسية
جيرادا
الحالة الارضية، حالة الأساس

H

Halide
Halogen
Hapto nomenclature
Hard and soft acids and bases
Heterocatination
Heterocyclic inorganic rings
Heteronuclear bond
Hexagonal
High-spin
Homogeneous
Hunds rules
Hybrid orbital
Hydrate
Hydrogen bonding
Hydrolysis
Hypertension

هاليد
هالوجين
تسمية هابتو
القواعد والخواص القاسية واللينة
السلاسلية غير المتجانسة
حلقات غير عضوية غير متجانسة
رابطة بين انوية مختلفة
سداسي
عالي الازل
متجانس
قواعد هوند
فلك تهجين (مهجن)
ماءات، هيدرات
ربط هيدروجيني
تميز
ارتفاع ضغط الدم

I

Induced
Inert
Inert pair effect
Infrared spectroscopy
Inhibition
Inner orbital complex
Insecticide
Insertion reaction
Inter halogen
Inversion
Ionization energy
Ionization potential

مستحث
خامل
اثر الزوج الخامل
مطابقة الاشعة تحت الحمراء
كبح
معقد داخلي الافلاك
مبيد حشري
تفاعل ادخال (ايلاج)
هالوجين مختلط، بين هالوجينات
انعكاس، انقلاب
طاقة التأين
جهد التأين

Isomers
I - Strain

متشكلات، ايسوميرات
اجهاد داخلي

J

Jahn-Teller effect

اثر جان - تيللر

K

Kinetic

حركي

L

Lablity
Lanthanides
Lanthanide contraction
Lattice energy
Leveling
Ligand field theory
Ligand group orbitals
Linear combination
Linkage isomerism
Low spin
Lunar samples
Lyman series

نشاط
اللثانات
التقلص اللثاني
طاقة الشبكة (البلورية)
تسوية
نظرية مجال المتصلة
أفلاك مجموعة المتصلات
الاتحاد الخطي
تشكل الاتصال
منخفضة الغزل، غزل منخفض
عينات قمرية
سلسلة ليمان

M

Madelung constant
Mechanism
Metallocene
Metalloenzyme
Metalloporphyrin
Methemoglobin
Molecular orbital theory
Molten
Mössbauer spectroscopy
Multiplicity

ثابت مادلنج
ميكانيكية،
فلزوسين،
إنزيم فلزي
بورفيرين فلزي
ميثيموجلوبين
نظرية الافلاك الجزيئية
منصهر
مطيافية موسباور
تعدد

N

Nephelauxetic effect
Neutron diffraction
Nitrogen fixation
Nitrosyls
Noble gases
Non-bonding
Nuclear magnetic resonance
Nuclear quadrupole resonance
Nucleophilic

الأثر النفلوكسيتي
الحيود النيوتروني
تثبيت النيتروجين
النيتروسيلاط
الغازات النبيلة (الغازات الخاملة)
غير رابط
الطين المغناطيسي النووي
طين القطب الرباعي النووي
نيوكليوفيلي

O

Octahedral complexes
Octahedral site stabilization energy
Optical activity
Optical rotatory dispersion
Orbital
Organometallic compounds
Outer orbital complexes
Overlap
Oxidation state
Oxidative addition reactions

معقدات ثمانية السطوح
طاقة تثبيت موقع ثماني السطوح
نشاط ضوئي
النشيت الدوراني الضوئي
فلك
المركبات الفلزية العضوية
معقدات خارجية-الأفلاك
تداخل
حالة التأكسد
تفاعلات الإضافة المؤكسدة

P

Pairing energy
Paschen series
Pauli exclusion principle
Penetration of inner orbitals
Pentavalent carbon
Periodicity
Pfund series
Photo conductivity
Photoelectron spectroscopy
Photosynthesis
Pi-acceptors
Pi-bonding
Plastocyanin
Poisoning
Polarizability
Pollution
Porphyrin ring system
Promotion of electrons
Prosthetic group
Proton affinity
pseudo halogens

طاقة الازدواج
سلسلة باشان
مبدأ باولي للاستثناء
اختراق الأفلاك الداخلية
الكربون الخماسي
دورية
سلسلة فوند
التوصيل الضوئي
مطيافية الإلكترون الضوئي
التمثيل الضوئي (الاصطناع الضوئي)
مستقبلات باي
ربط باي
بلاستوسيانين
تسمم
استقطابية (قابلية الاستقطاب)
تلوث
نظام بورفيرين حلقي
ترقية الإلكترونات
مجموعة ضمنية
الفة بروتونية
أشباه الهالوجينات

Q

Quantum numbers
Quartz

الأعداد الكمية
كوارتز

R

Raman spectroscopy
Red blood cells
Reductive elimination
Relativistic quantum theory
Repulsive forces
Resolution

مطيافية رامان
خلايا الدم الحمراء
الحذف الاختزالي
نظرية الكم النسبية
قوى التنافر
فصل (تفريق)

Resonance
Ring

طنين
حلقة

S

Sandwich compound
Semiconductor
Self-consistent field
Shielding
Sigma bond
Solubility
Solvation effect
Solvolysis
Spectrochemical series
spectroscopy
Spinel
Square planar complexes
Staggered
Stilic effects
Subshell
Super acid
Super actinides
Supersonic
Steric
Symbiosis
Symmetrical cleavage
Symmetry
Synergistic effect
Synthesis

مركب شطيري
شبه موصل
مجال ذو انسجام ذاتي
حجب
رابطة سيجما
ذائبة
أثر التذيب
تذوب
السلسلة الكيميائية المطيافية
مطيافية
السانيلات
المعقدات المسطحة المربعة
متبادل
الآثار المجسامة
مستوى فرعي
حامض فائق
الاكتينات الفائقة
فوق صوتي
مجسمي
تعايش، تكافل
انقسام (انشطار) متماثل
تماثل
الآثر التعاوني
اصطناع، تحضير

T

Template effect
Term symbols
Tetragonal distortion
Tetrahedral complexes
Three-center bonds
Trans-effect
Trans-influence
Transactinide elements
Transition metals
Translawrencium elements
Trigonal prismatic coordination

التأثير القالب
رموز حدية
تشوه رباعي الاضلاع
معقدات رباعية السطوح
روابط ثلاثية المراكز
الآثر المضاد
التأثير المضاد
عناصر ما بعد الاكتينات
الفلزات الانتقالية
عناصر ما بعد اللورنسيوم
تناسق منشوري مثلثي

U

Uncertainty principle
Ungerade symmetry
Unsymmetrical cleavage

مبدأ الشك (الارتياب)، مبدأ عدم التأكد
تماثل لاجبراد
انقسام (انشطار) غير متماثل

V

Valence bond theory
Valence shell electron pair-
repulsion theory
Vaska's complex
Visible spectroscopy

نظرية رابطة التكافؤ
نظرية تنافر أزواج الإلكترونات التكافؤ
معقد فاسكا
المطيافية المرئية

W

Wave equation
Wave function

المعادلة الموجية
الدالة الموجية

X

X-ray diffraction

حيود الأشعة السينية

Z

Zeise's salt
Zinc-blende lattice

ملح زايس
شبكة كبريتيد الزنك

التنفيذ والطباعة
شقيير وعكشة (مطبعة كتابكم)
استشارات وخدمات اعلامية أنتاج فني تنفيذ وطباعة

شارع الامير محمد - هاتف ٣٩٨٦٩ - ص . ب ٣٥٢٢٠ - تلکس ٢٣٠٤٧ امامکرو - عمان/ الاردن