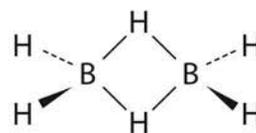


الفصل

1

مقدمة في الكيمياء غير العضوية



إذا تم تعريف الكيمياء العضوية بأنها كيمياء الهيدروكربونات ومشتقاتها، فإنه يمكن تعريف الكيمياء غير العضوية بأنها كيمياء «كل شيء آخر»، بمعنى أنها تشمل العناصر الكيميائية جميعها بما فيها الكربون الذي يلعب دوراً كبيراً في الكثير من المركبات غير العضوية. تشكل الكيمياء العضو معدنية، وهي من المواضيع المتزايدة النمو والانتشار، جسراً بين الكيمياء العضوية وغير العضوية، وذلك باهتمامها بمركبات ذات روابط فلز-كربون مباشرة، واحتوائها على حفازات للعديد من التفاعلات العضوية. وترتبط الكيمياء الحيوية غير العضوية الكيمياء الحيوية بالكيمياء غير العضوية، كما تشمل الكيمياء البيئية دراسة كل من المركبات العضوية وغير العضوية. يمكننا تصور أن حقل الكيمياء غير العضوية يشمل مجالات واسعة جداً، مما يوفر حتماً لا متناهياً للبحث.

1-1

ما الكيمياء غير العضوية؟

من المناسب إجراء بعض المقارنات بين كل من الكيمياء العضوية وغير العضوية، إذ توجد الروابط الأحادية، والمزدوجة، والثلاثية في الحالتين كما يبين ذلك الشكل 1-1، وهي تشمل روابط فلز-فلز، وفلز-كربون المباشرة في المركبات غير العضوية. وعلى الرغم من أن العدد الأقصى للروابط بين ذرتي كربون هو ثلاثة، فإننا نجد الكثير من المركبات غير العضوية تشمل روابط رباعية بين ذرات الفلز. إضافة لروابط سيجما وباي المعروفة في المركبات العضوية، نجد الروابط الرباعية بين ذرات الفلز، المكونة من رابطة دلتا (δ) كذلك (الشكل 1-2). وهذه الروابط الرباعية هي خليط من رابطة سيجما، ورابطة باي، ورابطة دلتا.

2-1

التباين مع الكيمياء العضوية

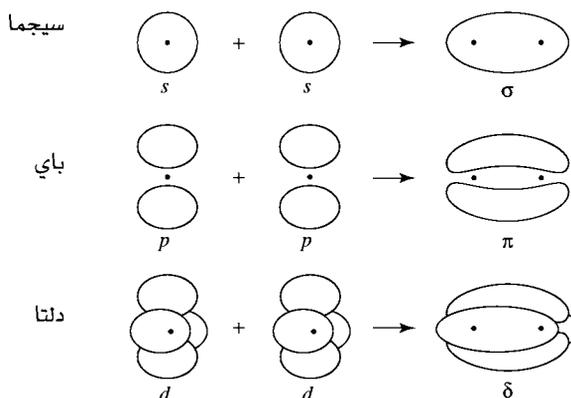
إن احتواء ذرات الفلز على مدارات d لاستعمالها في عملية الربط يمكن من تكوين رابطة دلتا في هذه الحالات، في حين تستخدم مدارات s، و p فقط في عملية الربط لذرة الكربون.

ترتبط ذرة الهيدروجين في المركبات العضوية في الغالب بذرة كربون واحدة. أما المركبات غير العضوية، وخصوصاً مركبات عناصر المجموعة 13 (IIIA)، فمن الممكن وجود ذرة الهيدروجين كذرة رابطة بين ذرتين أو أكثر. وهذه الذرات الرابطة قد تحدث أيضاً في المركبات الفلزية المنقودية، بحيث تشكل ذرة الهيدروجين ربطاً بين وجوه أو حواف مضاعفة الأوجه لذرة ما.

وقد تقوم مجموعات الألكيل بدور ربط كذلك في المركبات غير العضوية، الأمر الذي يعد نادر الحدوث في المركبات العضوية (عدا المركبات الوسيطة المتشكلة خلال تفاعل ما). يوضح الشكل 1-3 مجموعة من الأمثلة على ذرات الهيدروجين، ومجموعات الألكيل الطرفية والتجسيرية في المركبات غير العضوية.

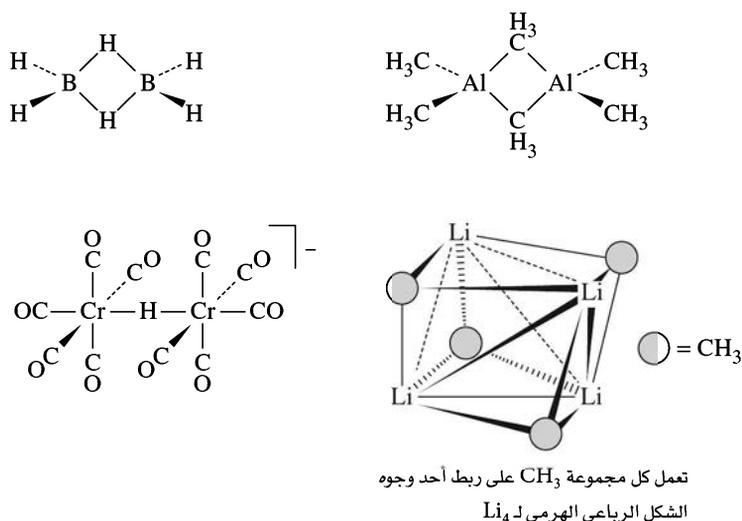
مركب عضوي	مركب غير عضوي	مركب عضوي يحتوي فلزات
	$F-F$	
	$O=O$	
$H-C \equiv C-H$	$N \equiv N$	

الشكل 1-1 الروابط الأحادية والمضاعفة في الجزيئات العضوية وغير العضوية.

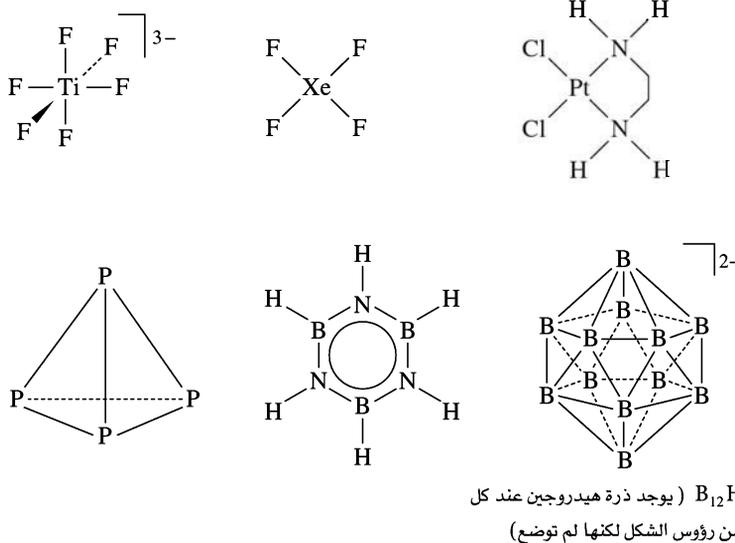


الشكل 1-2 أمثلة على تأثيرات الترابط.

يشكل كل من الرقم التناسقي وأشكال المركبات مجالاً واضحاً للاختلاف بين كيمياء الكربون وكيمياء العناصر الأخرى، فعلى الرغم من أن الحد الأقصى للرقم التناسقي للكربون هو 4 (أربع ذرات ليجاند مع الكربون كحد أقصى CH_4)، فإن المركبات غير العضوية ذات الأرقام التناسقية 5، أو 6، أو 7، أو أكثر هي مركبات معروفة، ونجد أن الشكل التناسقي الأكثر شهرة هو الترتيب الثماني الأوجه حول الذرة المركزية كما في $[TiF_6]^{3-}$ في الشكل 1-4.



الشكل 3-1 أمثلة على مركبات غير عضوية تحتوي ذرات هيدروجين ومجموعات الألكيل الطرفية والرابطة.



الشكل 4-1 أمثلة على أشكال مركبات غير عضوية.

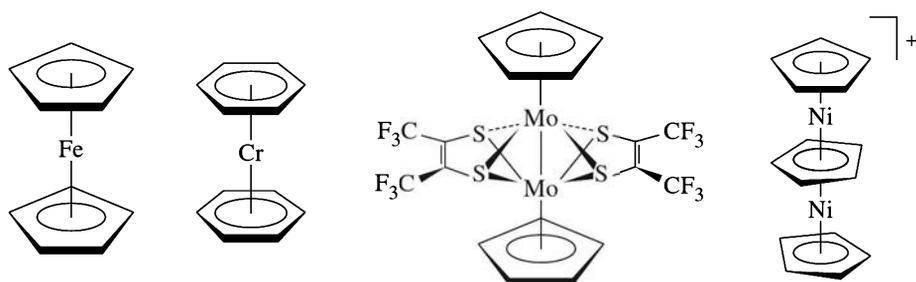
إضافة إلى ما سبق، تقدم المركبات غير العضوية أشكالاً تناسقية مختلفة عن نظيرتها للكربون. على سبيل المثال، وعلى الرغم من أن الكربون ذا الرقم التناسقي 4 رباعي الأوجه، فإن الفلزات وغير الفلزات الأخرى ذات الرقم التناسقي 4 تكون أشكال كل من رباعي الأوجه والمسطح المربع. تسمى المركبات كمعقدات تناسقية عندما يكون الفلز هو الذرة المركزية، ويكون مرتبطاً مع أيون سالب أو جزيء متعادل (عادة من خلال N، أو O، أو S). بينما عندما يكون الكربون مرتبطاً بشكل مباشر مع ذرات أو أيونات الفلز، فإنها تسمى المركبات العضو معدنية.

تتخذ مركبات الكربون ذات الرقم التناسقي 4 عادة شكلاً رباعي الأوجه، وهذا الشكل يكون بصورة مختلفة في المركبات غير العضوية، فمثلاً مركب الميثان يحتوي على أربع ذرات هيدروجين بشكل رباعي الأوجه حول الكربون، كذلك يتخذ عنصر الفسفور (P_4) أيضاً شكلاً رباعي الأوجه، ولكن دون وجود ذرة مركزية. يوضح الشكل 4-1 بعض الأمثلة لمركبات غير عضوية.

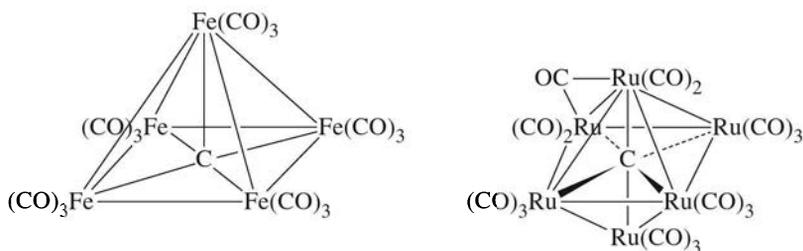
قد ترتبط الحلقات الأروماتية، المعروفة في المركبات العضوية، وكذلك مجموعات الأريل مع الفلزات بروابط أحادية، لكن ارتباطها قد يحدث بطريقة مختلفة باستخدام مدارات باي كما هو مبين في الشكل 5-1. بحيث تكون ذرة الفلز مرتبطة فوق مركز الحلقة كأنها معلقة في الفراغ، وقد تتمركز بين حلقتين في بعض الحالات كما

في الشطائر (السندويش). ويؤدي في بعض الحالات لتكوين ما يسمى الشطائر المضاعفة الطبقات بين الفلزات والحلقات الأروماتية، ويلعب الكربون دوراً غير عادي في العديد من المركبات العنقودية بحيث تُكوّن ذرة الكربون في منتصف متعدد الأوجه المكون من ذرات الفلز.

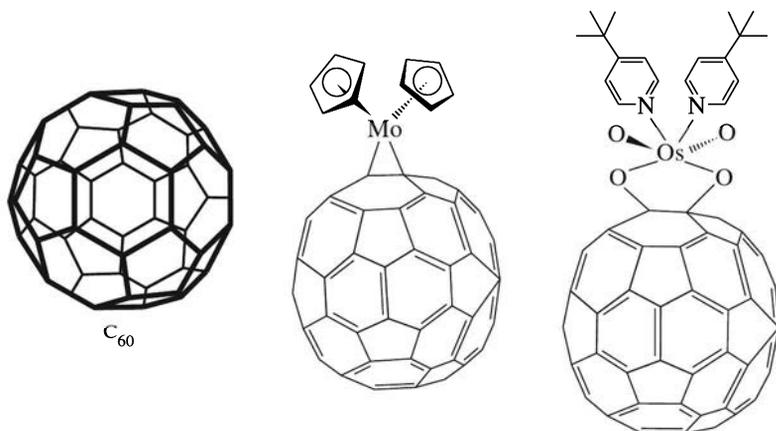
يوضح الشكل 1-6 بعض الأمثلة على مركبات عنقودية يتمركز بها الكربون.



الشكل 5-1 مركبات غير عضوية تحتوي على حلقات أروماتية مرتبطة من خلال روابط باي.



الشكل 6-1 مركبات عنقودية تتمركز بها ذرة الكربون.



الشكل 7-1 مركبات الفوليرين.

تشكل محاولة تفسير هذا التباين لدور الكربون في هذه المركبات عن الدور المتعارف عليه في المركبات العضوية، وكيفية تفسير ارتباط الكربون بذرات الفلز المحيطة - تحدياً كبيراً أمام المختصين بالكيمياء النظرية غير العضوية. يناقش الفصل الخامس عشر صور الترابط في هذه المركبات العنقودية من وجهة نظر المدارات الجزيئية.

إضافة لذلك، ظهرت خلال العقد الماضي بوادر مجموعة جديدة من المركبات العنقودية للكربون وهي الفوليرينات Fullerenes وأشهرها مركب C₆₀ المسمى بكمنستر فوليرين Buckminster fullerene، والذي يشكل محوراً أساسياً للعديد من المشتقات (الشكل 1-7).

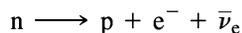
ليس هناك خطوط فاصلة واضحة بين فروع الكيمياء المختلفة؛ فكيمياء فرع الكيمياء العضوية يهتمون بمعظم مواضيع هذا الكتاب مثل كيمياء الأحماض، والقواعد، والتفاعلات العضو معدنية. في حين يهتم كيميائيو الكيمياء التحليلية بمواضيع مثل تفاعلات الأكسدة والاختزال، والأطياف، وعلاقات الذائبية. أمّا كيميائيو فرع الكيمياء الفيزيائية فإنهم يميلون إلى مواضيع أخرى مثل تحديد البناءات، والأطياف، ونظريات الترابط. كما يشكل استخدام الحفازات العضو معدنية نقطة اتصال مع كيمياء البترول والمبلمرات، ويوفر وجود المركبات التناسقية مثل الهيموجلوبين والإنزيمات المحتوية على فلزات رابطاً مماثلاً مع الكيمياء الحيوية. يظهر هذا النقاش بعض التداخلات بين الكيمياء غير العضوية، وحقول الكيمياء الأخرى المختلفة، ولا يقصد به وصف أجزاء بسيطة من الموضوع.

تناقش بقية الفصل بدايات الكيمياء غير العضوية منذ تكون العناصر حتى الوقت الحاضر. ويقصد من هذا التأريخ القصير تزويد القارئ بحس يربطه بالماضي عن طريق إدراج بعض مواضيع الكيمياء غير العضوية خلال سياق تاريخي أكبر. وللسبب نفسه، فقد تم إضافة نبذة تاريخية عن بعض المواضيع في الفصول القادمة. وبما أن الوقت والمكان لا يسمحان بمزيد من التأريخ، إلا أننا نود أن نتجنب الانطباع بأن أي جزء من الكيمياء قد يكون نتيجة جهد شخص واحد، أو أنه قد ظهر فجأة. وعلى الرغم من أن بعض الأحداث مثل نظرية جديدة أو نوع جديد من المركبات أو التفاعلات قد يعرف لاحقاً بأنه سبب تغييراً ملموساً في نشأة الكيمياء غير العضوية وتطورها، فإن الأفكار الجديدة جميعها قد بُنيت على إنجازات سابقة. فني بعض الحالات، تم فهم الملاحظات التجريبية في الماضي على ضوء تطورات نظرية جديدة، وفي حالات أخرى، كانت النظرية موضوعة مسبقاً، جاهزة لتفسير مركبات أو ظواهر جديدة.

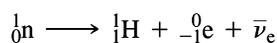
3-1

نشأة العناصر (الانفجار الكبير) وتكون الكرة الأرضية.

نبدأ دراستنا للكيمياء غير العضوية بنشأة العناصر وخلق الكون. من بين المهام الصعبة التي تواجه من يحاول تفسير نشأة الكون هي الأسئلة الحتمية مثل: "ماذا عن الوقت قبل الخلق؟" و "من أين أتت المادة أو الطاقة اللازمة؟". تعني فكرة وجود نشأة عند وقت معين، أنه لم يوجد أي شيء قبل تلك اللحظة، فلا يتوقع من أي نظرية، تحاول تفسير نشأة الكون، أن تمد الزمن بعيداً للخلف. تفضل الآراء الحالية نظرية الانفجار الكبير¹ على نظريات النشوء الأخرى، على الرغم من وجود الكثير من النقاط الخلافية التي لم يتم تفسيرها حتى الآن. ومع أن النظريات الأخرى مثل نظريات الحالة الثابتة أو المتذبذبة لها أنصارها، فإن نشأة الكون لا تزال مصدرًا للاختلاف والدراسة. بدأ الكون قبل حوالي 1.8×10^{10} سنة بتركيز شديد للطاقة في حيز صغير للغاية، وذلك بحسب نظرية الانفجار الكبير. في الواقع، فإنه إذا عدنا بالزمن إلى نقطة بداية الكون، نجد أنه يلزم حجمًا مساويًا لصفر، ودرجة حرارة لا متناهية في الصغر، مما يضيف مصدرًا آخر للخلاف حول صحة هذا الكلام أو خطئه. اتفق الجميع على أن الكون يتمدد بشكل سريع مبتعدًا عن نقطة البداية، بحيث تتكون النيوترونات (فترة عمر النصف تساوي 11.3 دقيقة) ثم تضمحل سريعًا إلى بروتونات والكترونات، ومضادات النيوتريونات:



أو



في هذه المعادلات وما يتبعها:

$${}^1_1H = p = \text{بروتون ذو شحنة} + 1 \text{ وكتلة تساوي } 1.007 \text{ وحدة كتلة ذرية}^2$$

$$\gamma = \text{أشعة جاما (فوتون ذو طاقة عالية) وكتلة تساوي صفرًا.}$$

¹P.A. Cox, *The Elements, Their Origin, Abundance and Distribution*, Oxford University Press, Oxford, 1990, pp 66-92; J. Siblín, *J. Chem. Educ.*, 1973, 50, 306, 380; A.A. penzias, *Science*, 1979, 105, 549.

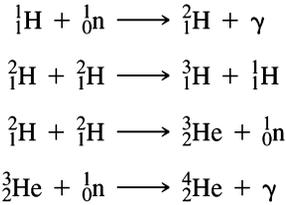
²يحتوي الغلاف الداخلي الخلفي على قيم أدق للكتلة.

$$\begin{aligned}
 -1e = e^- &= \text{إلكترون ذو شحنة -1 وكتلة } \frac{1}{1823} \text{ وحدة كتلة ذرية (يعرف أيضًا كجسيم بيتا } \beta \text{)}. \\
 +1e = e^+ &= \text{بوزيترون ذو شحنة +1 وكتلة } \frac{1}{1823} \text{ وحدة كتلة ذرية.} \\
 \nu_e &= \text{نيوترينو متعادل الشحنة كتلته صغيرة جدًا.} \\
 \bar{\nu}_e &= \text{مضاد نيوترينو متعادل الشحنة وكتلته صغيرة جدًا.} \\
 \text{}^1_0n &= \text{نيوترون متعادل الشحنة وكتلته 1.009 وحدة كتلة ذرية.}
 \end{aligned}$$

يستخدم الاصطلاح التالي لوصف الأنوية:

الرمز البروتونات + النيوترونات	أو	الرمز عدد الكتلة
الرمز الشحنة الذرية		العدد الذري

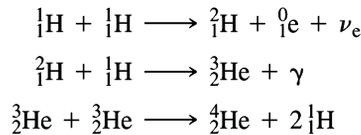
تكون الكون، بعد حوالي ثانية واحدة، من خليط من البروتونات، والنيوترونات، والإلكترونات والنيوترينوات، والفوتونات، مع عدم تكون ذرات بسبب الحرارة الشديدة، مما أدى إلى تكوين تفاعلات نووية سريعة. وعندما انخفضت درجة الحرارة إلى 10^9 k ، حدثت التفاعلات التالية خلال دقائق:



حيث كان التفاعل الأول هو التفاعل المحدد؛ لأن التفاعل العكسي كان سريعاً. تؤدي دراسة السرعة لهذه التفاعلات إلى معرفة أن نسبة $\text{He}/\text{H} = 1/10$ ، وهي النسبة المعروفة بالنسبة للنجوم الحديثة التكون. مع مرور الوقت، انخفضت درجة الحرارة بما فيه الكفاية سامحة للجسيمات الموجبة بالتقاط الإلكترونات لتشكيل ذرات. وتتفاعل هذه الذرات مع الإشعاع الكهرومغناطيسي بصورة أقل حدة من الجسيمات دون الذرية. لذا من الممكن أن تتفاعل الذرات مع بعضها الآن بشكل مستقل عن الإشعاع. ثم بدأت هذه الذرات بالتكاثف لتكوين النجوم، وتحرك الإشعاع مع الكون المتوسع. سبب هذا التوسع حصول إزاحة حمراء تاركاً إشعاع الخلفية بأطوال أمواج في مدى الميلييمتر، وهو ما يميز درجة حرارة 2.7 k . تم ملاحظة هذا الإشعاع عام 1965 من قبل بنزياس، وويلسون، ويعد دليلاً داعماً لنظرية الانفجار الكبير.

تكونت نصف مادة الكون من البروتونات في غضون عمر النصف للنيوترون (11.3 دقيقة)، وكانت درجة الحرارة تقترب من $5 \times 10^8 \text{ k}$. وتشكلت أنوية الديوتيريوم (${}^2_1\text{H}$) والهيليوم ${}^3\text{He}$ ، و ${}^4\text{He}$ و ${}^3\text{He}$ خلال أول $30-60$ دقيقة (للهيليوم 5 نصف عمر. قصير جداً 2×10^{-21} ثانية، ويضمحل ليصبح هيليوم 4 ، مما يحد من عدد الكتلة للأنوية المتكونة إلى 4).

تبين التفاعلات التالية كيفية تكون هذه الأنوية، في عملية تسمى حرق الهيدروجين:

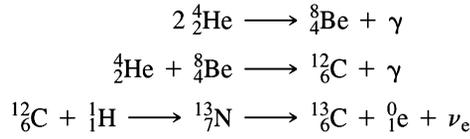


بدأت المادة المتوسعة المتكونة من هذه التفاعلات بالتجمع معاً في عنقيد المجرات، ومن ثم إلى نجوم أكثر كثافة، حيث حافظ ضغط الجاذبية على درجة حرارة عالية، وشجع على المزيد من التفاعلات. وأدى وجود الهيدروجين، والهيليوم مع العديد من البروتونات، والنيوترونات لتكوين العناصر الأثقل بشكل سريع. تستمر التفاعلات المكونة لـ ${}^2\text{H}$ ، و ${}^3\text{He}$ ، و ${}^4\text{He}$ ، في النجوم، حيث تصل درجات الحرارة الداخلية إلى 10^7-10^8 k ، جنباً

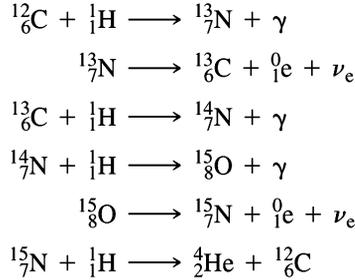
3-1 نشأة العناصر (الانفجار الكبير) وتكون الكرة الأرضية

7

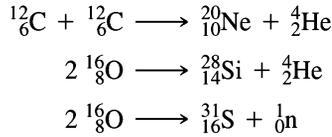
إلى جنب مع التفاعلات التي تكون أنوية أثقل. وفي ظل هذه الظروف، تحدث تفاعلات حرق الهيليوم التالية.



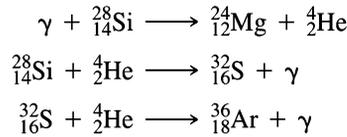
من الممكن وجود حلقة الكربون- النيتروجين في النجوم الأكبر حجمًا (ذات درجة حرارة $6 \times 10^8 \text{ k}$ أو أكثر):



حيث تكون المحصلة النهائية لهذه الحلقة تكوين الهيليوم من الهيدروجين، بوجود أشعة جاما والبوزيترونات، والنيوتريونات كمنتج جانبي. إضافة إلى ذلك، تتكون عناصر أثقل.



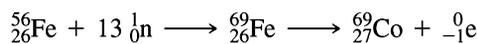
وتحدث المزيد من التفاعلات عند درجات حرارة أعلى:

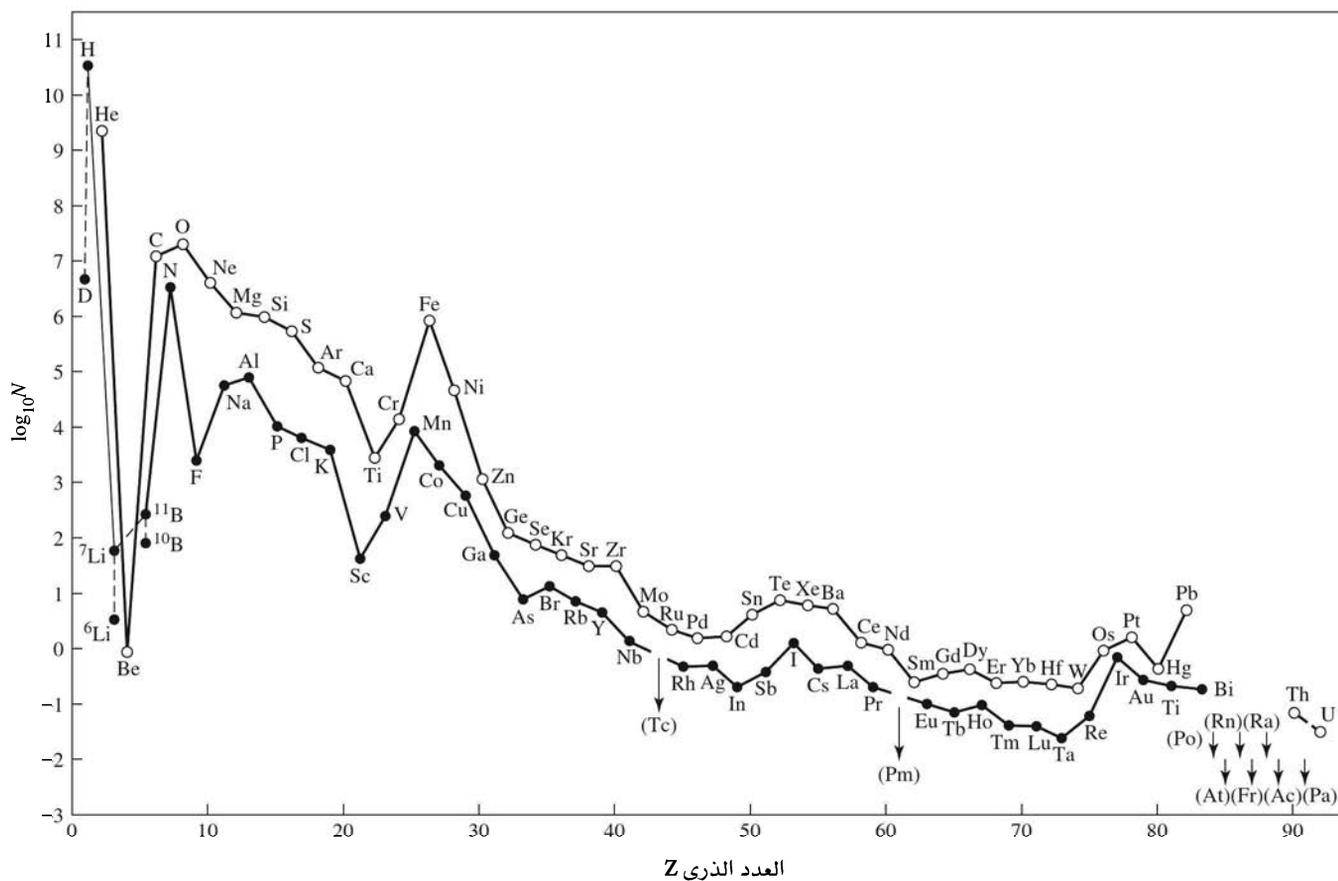


لتكوين عناصر أثقل، بحيث تعتمد كميتها الفعلية على العلاقة المعقدة بين استقرارها المتأصل ودرجة حرارة النجم وعمره.

لنحني الاستقرار المتأصل للأنوية قيمة عظمى عند $^{56}_{26}\text{Fe}$ ، مما يفسر الوجود النسبي العالي للحديد في الكون. إذا استمرت هذه التفاعلات بشكل لا نهائي، فإن النتيجة ستكون هيمنة شبه كاملة للعناصر القريبة من الحديد على العناصر الأخرى.

تتباطأ هذه التفاعلات أو تتوقف مع نقصان درجة حرارة الكون. وبالتالي تتكون عناصر أخف وأثقل. تتكون عناصر برقم ذري أكبر نتيجة إضافة نيوترونات للنواة، يليها انحلال انبعاث الإلكترون. وتكون إضافة النيوترونات بطيئة في بيئة ذات كثافة نيوترونات منخفضة، في حين يمكن إضافة 10-15 نيوترونًا في وقت قصير في بيئة نجمية ذات كثافة نيوترونات عالية. وتكون النواة الناتجة غنية بالنيوترونات.





الشكل 1-8 الوجود الطبيعي للعناصر الكونية. (المرجع :

N.N. Greenwood and A. Earnshaw, Chemistry of the elements, Butterworth - Heinemann, Oxford, 1997, p.4)

تتكون العناصر الثقيلة جداً أيضاً نتيجة تفاعلات مشابهة، فبعد إضافة النيوترونات، يؤدي انحلال بيتا β (خسارة إلكترونات من النواة عندما يتحول النيوترون إلى بروتون وإلكترون) إلى أنوية ذات أرقام ذرية أعلى. يوضح الشكل 1-8 الوجود الطبيعي الكوني لبعض العناصر.

شكلت قوة الجاذبية، إضافة للدوران، السحابة المتوسعة من المادة إلى مجرات لولبية مسطحة نسبياً تحتوي كل منها على الملايين من النجوم، بعضها انفجر مثل السوبر نوفا (Supernova) مبعثرة موادها على نطاق واسع، تبعها تراكم تدريجي لبعض هذه المواد على شكل كواكب. وتوقف تكوين العناصر الثقيلة نتيجة للحرارة الأقل على هذه الكواكب، وأصبحت تفاعلات انحلال النظائر المشعة غير المستقرة هي التفاعلات السائدة.

كانت بعض الأنوية المتكونة مستقرة، ولم تشهد المزيد من التفاعلات، في حين كان لبعضها الآخر أعمار نصف حياة تتراوح بين 10^{16} سنة إلى 10^{-16} ثانية. يعرف «عمر النصف» بأنه الزمن اللازم لتفاعل نصف الأنوية، وهو الطريقة المثلى لوصف الانحلال النووي. ويمكن الاعتماد على مفهوم عمر النصف لأن الانحلال يتبع حركية الدرجة الأولى، ولا يعتمد على الكمية الموجودة حالياً. إضافة إلى المنحنى الشامل للاستقرار النووي، حيث إن المنطقة القريبة من العدد الذري $Z = 26$ هي الأكثر استقراراً، نجد أن تراكيب البروتونات والنيوترونات عند كل عدد ذري، تتمتع باستقرار مختلف. لبعض العناصر مثل الفلور (^{19}F) هناك نظير مستقر واحد [تركيبية خاصة من البروتونات والنيوترونات]، وفي بعضها الآخر مثل الكلور، نجد نظيرين مستقرين أو أكثر، فمثلاً: ^{35}Cl له وجود طبيعي يساوي % 75.77، في حين ^{37}Cl له وجود طبيعي بنسبة % 24.32، وكلاهما مستقر كما هي الحال بالنسبة لكل النظائر الطبيعية للعناصر الأخف.

4-1

التفاعلات النووية والنشاط الإشعاعي

للنظائر المشعة لهذه العناصر أنصاف أعمار قصيرة، ووقت كافٍ لتضمحل مشكلة عناصر أكثر استقراراً. فمثلاً يتكون ^3H و ^{14}C ، وأنوية مشعة أخرى بشكل دائم نتيجة للأشعة الكونية، ولها تركيز قليل وثابت. وقد يكون للعناصر الأثقل (عدد ذري 40 أو أكثر) نظائر مشعة بأنصاف أعمار أطول. وكنيجة لذلك لا يكون هناك وقت كافٍ لبعض هذه النظائر المشعة للانحلال نهائياً، فتكون المادة مشعة بشكل طبيعي.

لمزيد من النقاش حول الوجود الطبيعي للنظائر والنشاط الإشعاعي، يمكن الرجوع إلى مصادر أكثر تخصصاً³.

تزداد نسبة النيوترونات إلى البروتونات في النظائر المستقرة تدريجياً من 1:1 إلى 1.6:1 لـ ^{238}U ، وذلك بازياد الكتلة الذرية. وتوجد أيضاً مجموعة من مستويات الطاقة النووية مشابهة لتلك الموصوفة في الفصل الثاني، والتي ينتج عنها أنوية مستقرة بـ 2، أو 8، أو 20، أو 28، أو 50، أو 82، أو 126 من البروتونات والنيوترونات.

إن الأنوية الأكثر استقراراً في الطبيعة هي تلك التي تحتوي عدداً من البروتونات أو النيوترونات المماثلة لأحد هذه الأرقام. من الأمثلة على ذلك: ^4He ، ^{16}O ، ^{40}Ca ، و ^{208}Pb .

تتكون العناصر غير الموجودة في الطبيعة عن طريق قذف عناصر بنواة لعنصر آخر. وإذا تم اختيار الذرات بعناية وطاقة مناسبة، فقد تلتحم النواتان معاً لتكوين نواة واحدة، طاردة جزءاً من النواة لتكوين عنصر جديد. واستخدم هذا الإجراء لمد الجدول الدوري إلى ما بعد اليورانيوم. فمثلاً: قد يتشكل كل من النبتونيوم والبلوتونيوم بإضافة نيوترونات لليورانيوم يتبعه إطلاق إلكترونات (جسيمات بيتا)، أما العناصر الأثقل فتحتاج إلى مقذوفات أكبر وطاقة أعلى. فقد تم تحضير عناصر حتى العنصر 112 (يدعى أونوبيوم، مؤقتاً) باستخدام هذه الطريقة. تم الادعاء بتحضير العناصر 114، و 116، و 118 الذي تم سحب ادعاء تحضيره لاحقاً.

تشير الحسابات إلى إمكانية وجود استقرار نسبي (نصف عمر أطول من بضع ثوان) لنظائر ثقيلة جداً، وذلك باستخدام نظائر هدفية ومقذوفات مناسبة. تشمل هذه الاقتراحات استعمال ^{248}Cm و ^{250}Cm و ^{244}Pu كنظائر هدفية، و ^{48}Ca كمقذوف. الأمر الذي شجع البحث لدراسة عناصر أقل على الرغم من قلة استقرارها، وحتمية الكشف عنها بعد ثوانٍ من تكونها، أي قبل تحطمها لعناصر أخف. استعرض العالمان هوفمان، ولي⁴ الجهود المبذولة لدراسة كيمياء العناصر وصعوبتها، بدراسة عنوانها «ذرة كل مرة». تم الكشف عن سلاسل التحلل بألpha daughter ^{265}Sg من ثلاث ذرات فقط خلال 5000 تجربة، لكنها كانت كافية لإثبات أن Sg (VI) يماثل U(VI) و W(VI) في تكوينه جزيئات متعادلة أو سالبة في محلول $\text{HNO}_3 - \text{HF}$. ولكنه يختلف عن U(VI) الذي يكون $[\text{UO}_2]^{2+}$ تحت هذه الظروف. وجدت هذه الدراسة أيضاً أن العنصر 108 (هاسيوم) المتكون نتيجة قذف ^{284}Cm بذرات ^{26}Mg ذات طاقة عالية، يشكل أكسيداً مشابهاً لأكسيد الأوزميوم على أساس نقل ستة جزيئات من الأكسيد من موقع التفاعل إلى كاشف، بوجود تيار من الهيليوم⁵. وقد تكون هذه الذرة هي أكبر ذرة أنجزتها «الكيمياء» حتى الآن.

وجدت نظريات لمحاولة تفسير تكون تركيبات محددة من الكرة الأرضية أكثر من النظريات التي حاولت تفسير نشوء الكون. وعلى الرغم من اختلاف هذه النظريات، إلا أنها تتفق بشكل عام على أن الأرض كانت أكثر سخونة في بداية نشأتها، بحيث توزعت المواد إلى حالات: غازية، وسائلة، وصلبة في ذلك الوقت. عندما انخفضت درجة حرارة سطح الكرة الأرضية، بدأت المواد الخفيفة على سطح القشرة الأرضية بالتحول إلى الحالة الصلبة العائمة على طبقة منصهرة، وذلك بحسب التفسير الجيولوجي للصفائح التكتونية. ومن المتفق عليه بشكل عام أن باطن الأرض تكون من الحديد والنيكل، بحيث يكون صلّباً في المركز، وسائلاً فوقه. يتكون النصف الخارجي من نصف قطر الأرض من خامات السليكات، وتحتوي القشرة على خامات السليكات والأكسيدات والكبريتيد، في حين يحتوي السطح على أنواع مضاعفة من الفلزات، وكذلك الماء الوفير، وغازات الغلاف الجوي أيضاً.

يمكن رؤية الأنواع المضاعفة من القوى التي وجدت في الكرة الأرضية المتكونة حديثاً بشكل غير مباشر، وذلك

5-1

توزيع العناصر على الأرض

³N.N. Greenwood and A. Earnshaw, *Chemistry of the elements*, 2nd., Butter worth- Heinemann, Oxford, 1997; J. Silk, *The Big Bang. The Creation and Evolution of the Universe*, W.H. Freeman, San Francisco, 1980.

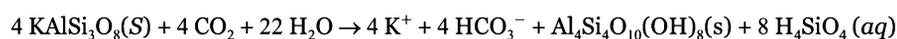
⁴D.C Hoffman and D.M Lee, *J. Chem. Ednc.*, 1999, 76, 331.

⁵*Chem. Eng. News*, June 4, 2001, p.47

من خلال توزيع الخامات والعناصر، حيث نجد أنه في الأماكن التي تداخلت فيها الحمم السائلة (الماجما) مع القشرة الأرضية، هناك مركبات قابلة للذوبان في هذا الصخر المنصهر قد ترسبت كخامات، حيث اعتمد في توزيع الخامات على درجات انصهارها، وذائبيتها في الحمم السائلة. وفي أماكن أخرى، كان الماء مصدراً لتكوين الخامات، ففي هذه المواقع رشح الماء الفلزات من الأماكن المجاورة، ومن ثم تبخر مبقياً على هذه الفلزات. اعتمدت ذائبية الفلزات في أي من الماء، أو الحمم على العناصر، وحالات الأكسدة، وكذلك على العناصر الأخرى المتحددة معها.

يمكن عمل تصنيف تقريبي للعناصر بحسب سهولة الاختزال لتكون العنصر ومركباته مع الأكسجين والكبريت. تتركز السيدروفيلات (العناصر المحبة للحديد) في باطن الأرض الفلزي، في حين يكثر وجود الليثوفيلات (العناصر المحبة للصخور) المتحددة بشكل أساسي مع الأكسجين والهاليدات في القشرة الأرضية. كذلك توجد الكالكوفيلات (كالكوس كلمة لاتينية تعني النحاس) وهي عناصر قابلة للاتحاد مع الكبريت، والسيلينيوم، والزرنيخ، في القشرة الأرضية أيضاً. إضافة إلى ذلك، توجد الأتموفيلات كغازات في الجو. ويمكن الاطلاع على هذا التصنيف في الجدول الدوري المبين في الشكل 1-9.

يمكننا تفسير تكوين ترسبات البوكسيت (Al_2O_3 مائي) كمثال على عمل الماء، من خلال رشح الأملاح الأكثر ذائبية من ترسبات سليكات الألومنيوم، حيث يذوب جزء السليكات في الماء ويرشح بعيداً تاركاً تركيزاً أكبر من الألمنيوم، بحسب التفاعل التالي:



سليكات
(ترشح بعيداً)

تركيز أكبر
من الألمنيوم

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
IA	IIA	IIIB	IVB	VB	VIB	VIIIB		VIIIB		IB	IIB	IIIA	IVA	VA	VIA	VIIA	VIIIA
H																	He
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Cs	Ba	La#	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
Fr	Ra	Ac*															

الليثوفيلات
 السيدروفيلات
 الكالكوفيلات
 الأتموفيلات
 الليثوفيل والكالكوفيل

متضمناً اللانثانيدات من Ce وحتى Lu
* متضمناً الاكتينيدات حتى U

الشكل 1-9 التصنيف الجيوكيميائي للعناصر. (المرجع:

P.A. Cox, *The Elements, Their Origin, Abundance, and Distribution*, Oxford, University press, Oxford, 1990, p. 13.)

يظهر هذا التفاعل H_4SiO_4 ممثلاً بشكل عام لعدد من مركبات السليكات بحيث توفر هذه الآلية تفسيراً جزئياً لوجود

ترسبات البوكسيت في الأماكن المدارية، أو الأماكن التي كانت مدارية، ذات هطول مطري غزير في الماضي. لتفسير المزيد من هذه العمليات الجيولوجية، يمكن الرجوع إلى مصادر أكثر تخصصاً⁶. بحيث يستند التفسير إلى مفاهيم ستناقش لاحقاً في هذا الكتاب.

فمثلاً: تفسر نظرية الأحماض، والقواعد الحديثة، والتي ستناقش في الفصل السادس وتستخدم في الفصول اللاحقة له، الذائبية المختلفة للفلزات في الماء، أو الصخر المنصهر، وكذلك ترسباتها في أماكن معينة، وتفسر هذه النظرية جزئياً التصنيفات المبينة في الشكل 1-9.

6-1

تاريخ الكيمياء غير العضوية

استعملت منتجات الكثير من التفاعلات الكيميائية في الحياة اليومية حتى قبل أن تكون الكيمياء الحديثة مجالاً للدراسة. فمثلاً: تم استعمال الذهب والنحاس بصورتيهما الفلزية. فالنحاس قابل للتشكل عن طريق اختزال المالتشايت (المرمر)، وهو من كربونات النحاس الأساسية $\text{Cu}_2(\text{CO}_3)(\text{OH})_2$ في نار الفحم. عُرف استعمال الفضة، والقصدير، والأنتيموني، والرصاص منذ عام 3000 ق. م، وكذلك ظهر الحديد في اليونان، وأماكن أخرى حول البحر الأبيض المتوسط عام 1500 ق. م. وفي الوقت نفسه تقريباً، وجد الزجاج الملون والسيراميك، الذي يتكون بشكل أساسي من ثاني أكسيد السليكون SiO_2 (المكون الأساسي للترتية)، وأكاسيد فلزية أخرى يتم صهرها وتبريدها لتصبح صلبة متبلورة.

نشط الكيميائيون القدماء في الصين ومصر ومراكز حضارية أخرى في وقت مبكر من القرن الميلادي الأول. على الرغم من الجهد الكبير المبذول لمحاولة "تحويل" الفلزات الأساسية إلى ذهب، فقد وصفت أطروحات هؤلاء الكيميائيين بأنها تفاعلات، وعمليات كيميائية أخرى مثل التقطير، والتسامي، والبلورة التي تم تطويرها واستعمالها في دراستهم. انتقلت الكيمياء القديمة إلى العالم العربي، بسبب التغيرات السياسية والاجتماعية في ذلك الوقت، ومن ثم عادت للظهور في أوروبا مجدداً (حوالي 1000-1500 م). استخدم البارود في الألعاب النارية الصينية منذ عام 1150 م، وانتشرت الكيمياء القديمة على نطاق واسع في الصين، والهند في ذلك الوقت. برز الكيميائيون القدماء في الفن والأدب والعلوم حتى عام 1600 م على الأقل، وهو الوقت التي بدأت فيه الكيمياء الحديثة بالتشكل كعلم، حيث عُرف روجر بيكون (1214-1294) باعتباره من أوائل العلماء التجريبيين، والذي كتب كثيراً عن الكيمياء القديمة. أصبحت الأحماض القوية (النيتريك، والكبريتيك، والهيدروكلوريك) معروفة بحلول القرن السابع عشر، إضافة إلى تجمع معلومات وصفية منظمة للأملاح الشائعة، وتفاعلاتها. كما أخذ بعض الكيميائيين بالاعتبار اتحاد الأحماض والقواعد لتكوين الأملاح، ومع تطور التقنيات التجريبية، أصبحت الدراسات الكمية للتفاعلات الكيميائية، وخصائص الغازات أكثر شيوعاً، وتم تحديد الأوزان الذرية والجزيئية بشكل أكثر دقة، مما أسس ما أصبح لاحقاً الجدول الدوري.

وتم ترسيخ مفاهيم الذرات والجزيئات مما مكن مندليف وماير من وصف أشكال مختلفة من الجدول الدوري الأصلي. يوضح الشكل 1-10 الجدول الدوري الأصلي لمندليف.

⁶J.E. Fergusson, *Inorganic Chemistry and the Earth*, Bergamo, Press, Elmsford, NY, 1982; J.E. Fergusson, the *Heavy Elements*, pergamon Press, Elmsford, NY, 1990.

			Ti = 50	Zr = 90	? = 180
			V = 51	Nb = 94	Ta = 182
			Cr = 52	Mo = 96	W = 186
			Mn = 53	Rh = 104.4	Pt = 197.4
			Fe = 56	Ru = 104.2	Ir = 198
			Ni = Co = 59	Pd = 106.6	Os = 199
H = 1			Cu = 63.4	Ag = 108	Hg = 200
	Be = 9.4	Mg = 24	Zn = 65.2	Cd = 112	
	B = 11	Al = 27.4	? = 68	Ur = 116	Au = 197?
	C = 12	Si = 28	? = 70	Sn = 118	
	N = 14	P = 31	As = 75	Sb = 122	Bi = 210?
	O = 16	S = 32	Se = 79.4	Te = 128?	
	F = 19	Cl = 35.5	Br = 80	J = 127	
Li = 7	Na = 23	K = 39	Rb = 85.4	Cs = 133	Tl = 204
		Ca = 40	Sr = 87.6	Ba = 137	Pb = 207
		? = 45	Ce = 92		
		?Er = 56	La = 94		
		?Yt = 60	Di = 95		
		?In = 75.6	Th = 118 ?		

الشكل 10-1 الجدول الدوري الذي وضعه مندليف عام 1869، وقد عدله بعد سنتين ليصبح أكثر شبهاً بالشكل المختصر للجدول الدوري الحديث، بوجود 8 مجموعات.

توسعت الصناعة الكيميائية نتيجة للشبوع الكبير في طرق التحضير لمواد نقية نسبياً، بعدما اقتصر منذ البداية على مصانع لتنقية الأملاح، وصهر الفلزات وتنقيتها. اكتشف بيكوريل النشاط الإشعاعي عام 1896، مما فتح مجالاً آخر للدراسة. وقد أدت دراسة الجسيمات دون الذرية، والأطياف، والكهرباء إلى نظرية بور الذرية عام 1913، والتي تم تطويرها سريعاً من قبل عالمي ميكانيكا الكم شرودنجر، وهايزنبرج عامي 1926، و1927. كانت الكيمياء غير العضوية في غاية الأهمية خلال السنوات الأولى لاستكشاف المصادر الفلزية وتطويرها، وقد ساعد تطوير طرق التحليل الكيفي على الكشف عن الفلزات، وكذلك تحديد نقاوتها وكميتها بالاستفادة كذلك من الطرق الكمية للتحليل. وكما تقدمت الثورة الصناعية، فقد تقدمت الصناعة الكيميائية أيضاً. فبحلول أوائل القرن العشرين، انتشرت مصانع إنتاج الأمونيا، وحمض النيتريك، وحمض الكبريتيك، وهيدروكسيد الصوديوم، ومواد غير عضوية أخرى كثيرة على نطاق واسع.

وعلى الرغم من أبحاث فيرنر، ويورغنس في الكيمياء التناسقية في بداية القرن العشرين واكتشاف عدد من المركبات العضو معدنية، إلا أن شعبية الكيمياء غير العضوية كحقل للدراسة قد تضائل تدريجياً خلال النصف الأول من القرن. استعادت الكيمياء غير العضوية الاهتمام بعد الحاجة إلى الكيميائيين غير العضويين للعمل في المشاريع العسكرية خلال الحرب العالمية الثانية. كما جرى العمل على مشاريع كثيرة (منها مشروع مانهاتن الذي طوّر العلماء من خلاله القنبلة الانشطارية التي أدت لاحقاً لتطوير قنبلة الاندماج)، الأمر الذي أدى لظهور مجالات جديدة للبحث، وبين وجود عدد من النواقص في المجالات القديمة. وتم وضع نظريات جديدة دفعت بمزيد من العمل التجريبي. وكان التوسع الكبير في الكيمياء غير العضوية في الأربعينيات من القرن العشرين، والذي أثاره الحماس والأفكار المتولدة خلال الحرب العالمية الثانية.

وفي خمسينيات القرن العشرين، تم تطوير طريقة قديمة كانت تستخدم لوصف أطياف أيونات الفلزات المحاطة بأيونات سالبة في البلورات (نظرية المجال البلوري)⁷، وذلك باستخدام نظرية المدارات الجزيئية⁸ للخروج بنظرية مجال الليجاند (Ligand) لاستخدامها في المركبات التناسقية التي يحاط بها أيون الفلز بأيونات، أو جزيئات مانحة لأزواج الإلكترونات. وتعطي هذه النظرية المشروحة في الفصل العاشر، صورة أكثر اكتمالاً للترابط في هذه المركبات، حيث تطور هذا الحقل سريعاً نتيجة لهذا الإطار النظري، متزامناً مع تطوير أجهزة جديدة، وصحة الاهتمام الجديدة بالكيمياء غير العضوية.

اكتشف كل من زيغلر⁹، ومساعدوه، وناتا¹⁰ مركبات عضو معدنية تحفز بلمرة الإيثيلين عند درجات حرارة وضغط أقل من تلك المعروفة للطريقة الصناعية الشائعة في ذلك الوقت. وتكون البولي إيثيلين المبلمر من جزيئات

⁷ H.A. Bethe, Ann. Physik, 1929, 3, 133.

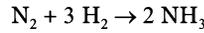
⁸ J.S.Griffith and LiE. Orgel, Q Rev., Chem. Soc., 1457, XI,381.

⁹ K. Ziegler, E.Holz kamp, H. Breil, and H. Mavtin, Angew. Chem., 1955, 67, 541.

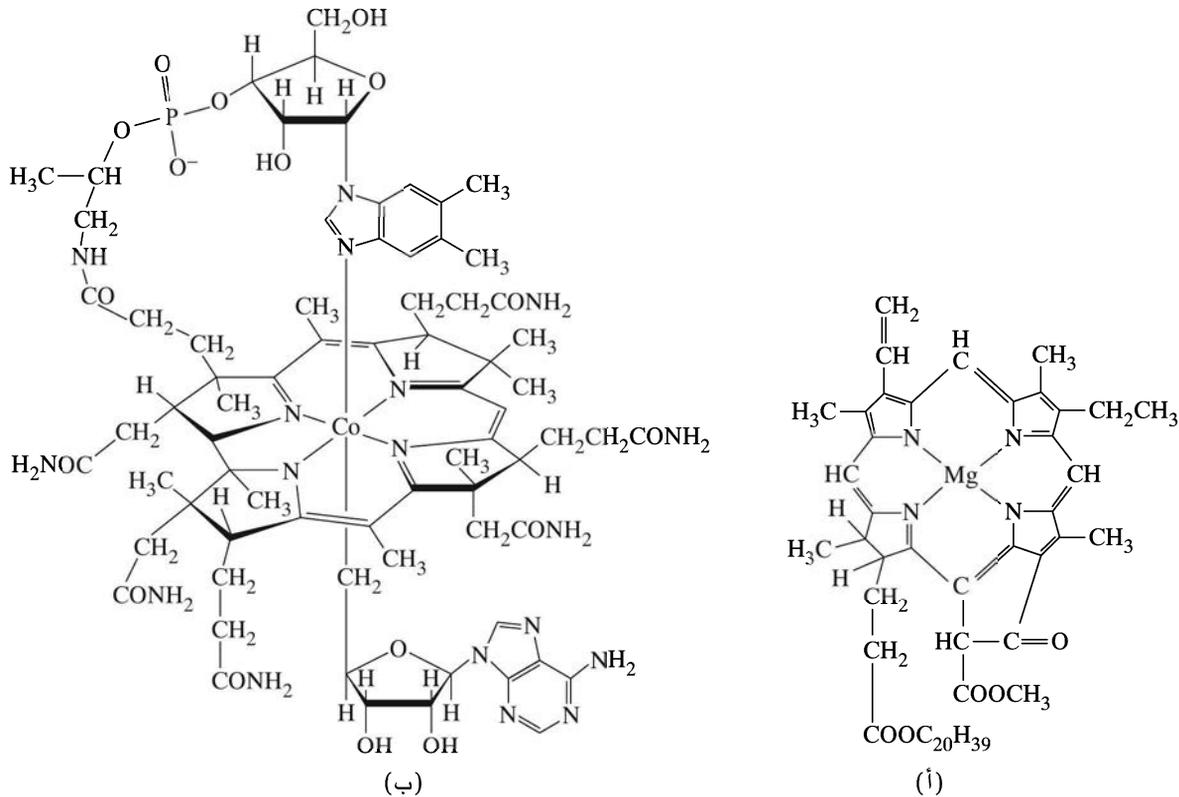
¹⁰ G. Natta, J. Polym. Sci., 1955, 16,43.

خطية وليست متفرعة، مما جعله أقوى وأكثر دائمية. ومن ثم طور المزيد من الحفازات، مما أدى إلى توسع سريع في الكيمياء العضو معدنية بحيث لا تزال من أسرع المجالات نموًا حتى اليوم.

تقدمت دراسة المواد الحيوية سريعًا، حيث سمح تطوير أساليب تجريبية جديدة بدراسة أكثر استفاضة لهذه المركبات. ووفرت الدراسات النظرية المصاحبة ربطًا مع مجالات أخرى من مجالات الدراسة. أدت محاولات تصنيف مركبات «نموجية»، ذات نشاط كيميائي وحيوي مشابه للمركبات الطبيعية إلى الكثير من طرق التحضير الجديدة. يظهر الشكل 11-1 مركبين من المركبات الحيوية المحتوية على فلزات تتشابه في نظامها الحلقي، على الرغم من لعبها أدوارًا مختلفة جدًا. يعد تحويل النيتروجين إلى أمونيا من المسائل الحالية التي تقرب بين الكيمياء العضو معدنية، والكيمياء الحيوية العضوية.



يعدّ هذا التفاعل من أهم العمليات الصناعية، مع ما يزيد على 120 مليون طن من الأمونيا المنتجة عام 1990 في أنحاء العالم كله. لكن وعلى الرغم من استخدام أكاسيد الفلزات الحفازة في عملية هابر - بوش في عام 1913م وتطويرها منذ ذلك الوقت، إلا ان التفاعل يحتاج إلى درجات حرارة تصل إلى 400 °C، و 200 ضغط جوي ليعطي ناتجًا لا يزيد على 15% من الأمونيا.



الشكل 11-1 بعض الجزيئات الحيوية المحتوية على فلز الحديد: (أ) كلوروفيل أ، العامل الرئيس للتمثيل الضوئي. (ب) الإنزيم المصاحب لفيتامين (B₁₂)، وهو من المواد العضو معدنية الطبيعية.

تتجح البكتيريا عادة في تثبيت تحويل النيتروجين إلى أمونيا ومن ثم إلى نيتريت و نترات عند 0.8 ضغط جوي ودرجة حرارة الغرفة في العقد على جذور البقوليات، وذلك بتحفيز من أنزيم النيتروجيناز. وهو بروتين معقد من الكبريت، والمولبدنم، والحديد. كما تم تحديد المواقع النشطة من خلال العلم البلوري بأشعة إكس¹¹. وسيتم وصف هذا التفاعل وغيره من التفاعلات الحيوية في الفصل السادس عشر.

بعد هذه المراجعة الوجيزة لعلم الكيمياء غير العضوية المعقد الرائع. نعود إلى التفاصيل المتبقية من هذا الكتاب. وفرت المواضيع المدرجة مقدمة واسعة في هذا الميدان. ولكن أي فحص سريع للمكتبة الكيميائية، أو واحدة من العديد من المجالات غير العضوية، يبين أن بعض الجوانب المهمة من الكيمياء غير العضوية يجب عدم إدراجها في كتاب تدريسي مختصر.

تقترح المراجع المدرجة في النص مصادر لمزيد من الدراسة، بما فيها المصادر التاريخية والنصوص والمراجع التي توفر مواد إضافية مفيدة.

مراجع عامة

تتوافر معاملة غير رياضية (Nonmathematical) للراغبين في مزيد من النقاش حول فيزياء الانفجار الكبير، وعلم الكونيات ذات الصلة في المرجع:

S.W.Hawking, *A Brief History of Time*, Bantam, New York, 1988

ويضيف المرجع:

P.A. Cox, *The Elements*, The Origin, Abundance, and Distribution, Oxford University Press, Oxford, 1990

معلومات حول توزيع العناصر ووجودها الطبيعي.

ويمكن إيجاد معلومات عن الكيمياء غير العضوية للفلزات، واستخلاصها، وتأثيرها البيئي بمستويات مضمومة

لأي شخص لديه بعض المعلومات الأساسية في الكيمياء في المراجع:

J.E Fergusson, *Inorganic Chemistry and. The Earth*, Bergamon Press, Elements 2nd ed, Butterworth- Heinemann, Oxford, 1997.

F.A Cotton, G. Wilkinson, C.A Murillo, and M. Bochman, *Advanced Inorganic Chemistry*, 6th ed, John wiley & Sous, NY, 1999.

A.F. Wells, *Structural Inorganic Chemistry*, 5 th ed, Oxford University Press, New York, 1987.

ويمكن الاطلاع على دراسة مثيرة للاهتمام عن التفاعلات غير العضوية من منظور مختلف في المرجع:

G. Wolfsberg, *Principles of Descriptive Inorganic Chemistry*, Brooks/Cole, Belmont, CA, 1987.

¹¹M.K Chan, J.Kin, and D.C Rees, *Science*, 1993, 260, 792.