

# الفصل الخامس



## الفصل الخامس

### ٥ - الأكتينيدات The Actinides

#### ٥ - ١ تمهيد

عناصر الأكتينيدات، أو كما يسميها بعضهم بسلسلة عناصر (5f) الانتقالية الداخلية هي الأربعة عشر عنصراً التي تلي عنصر الأكتينيوم ( $Z = 89$ ) في الجدول الدوري، وتنتج هذه العناصر من إضافة الإلكترونات لمدارات (5f) الفارغة، وهي شبيهة باللانثانيدات، أو بالسلسلة (4f) اللانثانية في هذا المضمار.

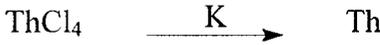
إن أكثر الأبحاث التي أجريت على الأكتينيدات في الماضي قد تركزت على عنصري الثوريوم (Th) واليورانيوم (U)، وما ذلك إلا لوجودهما بنسبة عالية، وسهولة الحصول عليهما، والتعامل معهما مقارنة بالعناصر الأكتينية الأخرى. ففي حين نستطيع أن نحصل على أطنان من الثوريوم واليورانيوم، فإن ما نحصل عليه من البروتكتينيوم (Pa)، والنيبتونيوم (Np)، والبلوتونيوم (Pu)، والأمركيوم (Am) يقدر بالجرامات، وتتناقص الكميات التي يمكن الحصول عليها من الكيوريوم (Cm) وما بعده لنقاس بالمليجرام، والميكروجرام ثم تقاس بعدد الذرات، وتزداد كثافة إشعاعها في الاتجاه نفسه.

وبالرغم من أن نظائر الأكتينيدات مشعة كلها، إلا أن عمر النصف لـ ( $^{232}\text{Th}$  و  $^{235}\text{U}$  و  $^{238}\text{U}$ ) طويل بما يكفي وجودها في الطبيعة، وفي الواقع لا توجد مشاكل كبيرة ومستعصية في التعامل مع هذه النظائر الثلاث، إلا أن مخاطر الإشعاع تزداد مع البروتكتينيوم والأكتينيدات الأخرى، مما جعل البحوث في

خصائصها عالية التكلفة ومتعثرة، وفي الواقع ما زال كثير من المسائل البحثية لعناصر ما بعد اليورانيوم وخاصة العناصر التي تلي البلوتونيوم تنتظر الحل.

## ٥ - ٢ اكتشاف العناصر

يعد اليورانيوم أول العناصر الأكتينية المكتشفة، فقد اكتشفه م.هـ. كلابروث (M.H.Klaporth) في عام (1789)، ثم تلاه اكتشاف العالم ج.ج. برزليوس (J.J.Berzelius) في عام (1828) لعنصر الثوريوم، وكان هو أول من حضر المعدن بعملية اختزال رابع الكلوريد ( $\text{ThCl}_4$ ) باستخدام البوتاسيوم:



وبهذا كان أول من وضع الطريقة الأساسية لتحضير اليورانيوم وباقي عناصر الأكتيدات باختزالها للهيئة المعدنية سنة (1861)، واكتشف الأكتينيوم في عام (1899) دي بيرن ثم جيزيل في عام (1902) بطريقة مستقلة. وفي عام (1913) تم اكتشاف البروتكتينيوم ( $^{234}_{91}\text{Pa}$ ) وهو آخر العناصر الأكتينية الموجودة بكميات معتبرة في الطبيعة، أما النظير ( $^{231}_{91}\text{Pa}$ ) فتم اكتشافه في عام (1916).

إن التطور الرئيس في كيمياء الأكتيدات قد تم بعد اكتشاف الانفلاق النووي في عام (1939)، وتحضير النبتونيوم (Np) والبلوتونيوم (Pu) في عام (1940)، وتم تحديد الجدول الدوري لعناصر ما بعد الأكتيدات باكتشاف العنصر الذي عدده الذري (104) ويسمى بـ رذرفورديوم (Rf) الذي يشبه عنصر الهافنيوم (Hf) في خصائصه.

## ٥ - ٣ مصادر الأكتينيدات وخواصها الطبيعية

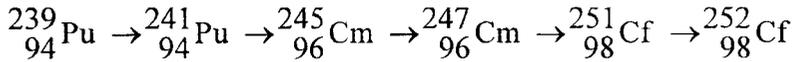
كما ذكر آنفاً فإن كل عناصر ما بعد الأكتينيوم عناصر مشعة، وأغلبها لا يوجد في الطبيعة، وفي الوقت الذي يوجد كل من عنصري الثوريوم واليورانيوم على هيئة مواد خام، فإن عناصر الأكتينيوم، والبروتكتينيوم، والنبوتونيوم، والبلوتونيوم توجد في الطبيعة بكميات ضئيلة (يصعب فصلها وتزداد تكلفته) ليصبح اليوم تحضيرها معملياً أسهل الطرق للحصول عليها، وتجدر الإشارة إلى أن عنصر البلوتونيوم يوجد بكميات كبيرة في المفاعلات النووية لليورانيوم كناتج انحلال.

هناك تفاعلات نووية يستخدمان في تحضير العناصر الأكتينية الجديدة هما:

(أ) التقاط النيوترونات؛ ويتبع ذلك بث جسيمات بيتا ( $\beta$ )، وهذا يزيد العدد الذري بوحدة واحدة.

(ب) التقاط أنوية العناصر الخفيفة مثل الهيليوم والنيون، وهذا يزيد العدد الذري بعدة وحدات في خطوة واحدة.

ومثال للتفاعل (أ) هو:



0.3 0.7 1.5 10 30 100 % (من الأصل)

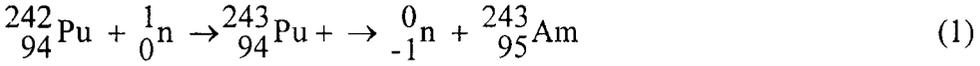
فبعد التقاط 13 من النيوترونات يتحول أقل من (1%) من عنصر ( ${}_{94}^{239}\text{Pu}$ )

إلى عنصر ( ${}_{98}^{252}\text{Cf}$ ).

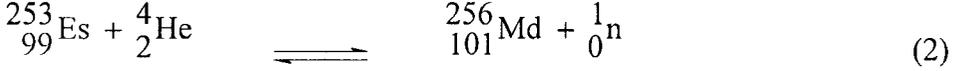
إن التقاط هذه النيوترونات يزيد من النسبة ما بين النيوترونات والبروتونات للنواة

الواحدة للحد من تقليل الثبات، ويتغير من ثم النيوترون إلى بروتون مع بث لجسيمات

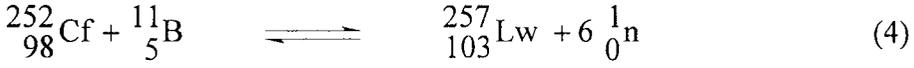
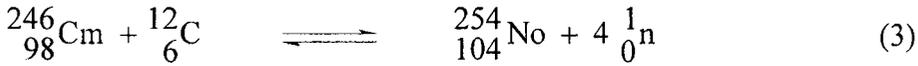
بيتا وازدياد في العدد الذري بما يعادل وحدة واحدة:



ومثال التفاعل (ب) كثير من الأكتيدات مثل (  ${}_{101}^{256}\text{Md}$  و  ${}_{98}^{249}\text{Cf}$  و  ${}_{97}^{249}\text{Bk}$  و  ${}_{96}^{242}\text{Cm}$  ) يمكن تحضيرها بإدخال جسيمات ألفا، مثال:



أو بإدخال جسيمات أثقل من جسيمات ألفا، كما في تحضير العنصرين الأخيرين في التسلسل:



تعتمد سهولة التعامل المختبري والصناعي مع هذه المواد المشعة على كثافة الإشعاع من النظير، ومن نواتج التفكك (decay) التي تتجمع، ويقاس النشاط الإشعاعي هذا بعمر النصف، وهو مقياس لسرعة عملية التآكل أو التناقص. ويتحكم مقدار هذا النشاط الإشعاعي في المدى المسموح به لدراسة خصائص النظير الكيميائية.

يظهر الجدولان ١-٥، ٤-٥ بعض الخواص للعناصر والأيونات الأكتينية.

جدول ٥ - ١ بعض خواص الأكتينيدات الطبيعية

العنصر	الرمز	المصدر	عمر النصف
ثوريوم	Th	الطبيعية	$10^{10}$ y
بروتكتينيوم	Pa	الطبيعية + مصادر الوقود المشع	$34 \times 10^3$ y
يورانيوم	U	الطبيعية	$4.5 \times 10^9$ y (U-238)
			$7.1 \times 10^8$ y (U-235)
نبتونيوم	Np	مصادر الوقود	$2 \times 10^6$ y
بلوتونيوم	Pu	مصادر الوقود	8.3 y (Pu-244)
أميركيوم	Am	مصادر الوقود	7950 y (Pu-243)
كيوريوم	Cm	التقاط النترون	$8 \times 10^7$ y (Cm-247)
بركليوم	Bk	التقاط النترون	1400 y (Bk-247)
كاليفورنيوم	Cf	التقاط النترون	360 y
أيشينيوم	Es	التقاط النترون	250 day
فيرميوم	Fm	التقاط النترون	4.5 day
مندليفيم	Md	التقاط الأيونات	1.5 h
نوبليوم	No	التقاط الأيونات	3 s
لورنسيوم	Lw	التقاط الأيونات	8 s

٥ - ٤ الترتيب الإلكتروني وحالات الأكسدة

تبدأ عناصر الأكتينيدات بملء الغلاف (5f) الذي يعادل في طاقته طاقة الغلاف (6f)، كما أنه أكثر تعرضاً للمؤثرات (أي أقل حجماً) من الغلاف (4f)، ونتيجة لذلك تكون كيمياء الأكسدة والاختزال لهذه العناصر أكثر تعقيداً لدرجة أن كيمياء محاليل بعض العناصر منها ما هي إلا خليط لعدة أعداد أكسدة، وتتضح أعداد الأكسدة المختلفة للعناصر الأكتينية في الجدول التالي:

جدول ٥ - ٢ أعداد الأكسدة للأكتينيدات

89	90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100	101	102	103
Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am (2)	Cm	Bk (2)	Cf	Es	Fm	Md 2	No 2	Lw
3	3	3	3	3	3	<u>3</u>	<u>3</u>	<u>3</u>	<u>3</u>	<u>3</u>	<u>3</u>	<u>3</u>	3	<u>3</u>
	<u>4*</u>	4	4	4	<u>4</u>	4	4	4						
		5	5	<u>5</u>	5	5								
			<u>6</u>	6	6	6								
				7	7									
			8											

تفضل الإلكترونات الغليف (6d)، ويملاً قبل الغليف (5f)، ونتيجة لذلك فإن عنصري الأكتينيوم والثوريوم لهما خواص كيميائية مطابقة لعنصري اللانثيوم والهافنيوم على التوالي، ويتضح من جدول (٥-٣) الترتيب الإلكتروني لعناصر الأكتينيدات.

\* الأعداد التي تحتها خط هي أعداد الأكسدة المستقرة.

جدول ٥ - ٣ التوزيع الإلكتروني لعناصر الأكتينيدات

الترتيب الإلكتروني	الرمز	العنصر	العدد الذري
$Rn 5f^0 6d^1 7s^2$	Ac	أكتينيوم	89
$Rn 5f^0 6d^2 7s^2$	Th	ثوريوم	90
$Rn 5f^2 6d^1 7s^2$	Pa	بروتكتينيوم	91
<u>or</u> $Rn 5f^1 6d^2 7s^2$			
$Rn 5f^3 6d^1 7s^2$	U	يورانيوم	92
$Rn 5f^4 6d^1 7s^2$	Np	نبتونيوم	93
$Rn 5f^6 6d^1 7s^2$	Pu	بلوتونيوم	94
$Rn 5f^7 6d^0 7s^2$	Am	أمركيوم	95
$Rn 5f^7 6d^1 7s^2$	Cm	كيوريوم	96
$Rn 5f^9 6d^0 7s^2$	Bk	بيركليوم	97
$Rn 5f^{10} 6d^0 7s^2$	Cf	كاليفورنيوم	98
$Rn 5f^{11} 6d^0 7s^2$	Es	اينشتينيوم	99
$Rn 5f^{12} 6d^0 7s^2$	Fm	فيرميوم	100
$Rn 5f^{13} 6d^0 7s^2$	Md	مانديليفيوم	101
$Rn 5f^{14} 6d^0 7s^2$	No	نوبليوم	102
$Rn 5f^{14} 6d^1 7s^2$	Lw	لورنسيوم	103

ويجدر بنا أن نذكر هنا أن عناصر الأكتينيدات في حالتها الذرية الغازية تفضل إلكتروناتها الغليف (5f) للحالة الإلكترونية المستقرة؛ وذلك بداية من عنصر البروتكتينيوم وما يليه، أما في الحالة الفلزية الصلبة فإن الإلكترونات تفضل الغليف (6d) وذلك حتى العنصر الذي عدده الذري (93) أي عنصر النبتونيوم، ويستدل

على هذه الحقيقة من التباين الواضح لأنصاف الأقطار بهذه العناصر (انظر جدول ٥-٤ أدناه) الذي تلاحظ فيه انكماشاً سريعاً في حجم العناصر، ويحدث ذلك عندما يملأ الغلاف الخارجي تدريجياً، وتتأثر الإلكترونات في هذا الغلاف بالجذب المتزايد نتيجة لزيادة الشحنة النووية، كما يلاحظ أيضاً ازدياداً مفاجئاً لنصف القطر بعد عنصر النبتونيوم، ولا بد أن يكون السبب هو التغير الذي يحدث للتوزيع الإلكتروني حيث يُفضل الغلاف (5f) على الغلاف (6d)، وهذا التغير في التركيب الإلكتروني يزيد من نصف القطر لسببين هما:

#### جدول ٥ - ٤ أنصاف أقطار عناصر الأكتينيدات وأيوناتها بوحدة Å

العنصر	M <sup>0</sup>	M <sup>3+</sup>	M <sup>4+</sup>	M <sup>5+</sup>	M <sup>6+</sup>
Ac	1.88	1.076	-	-	-
Th	1.80	-	0.984	-	-
Pa	1.63	-	0.944	0.90	-
U	1.56	1.005	0.929	0.88	0.83
Np	1.55	0.986	0.913	0.87	0.82
Pu	1.60	0.974	0.896	0.87	0.81
Am	1.74	0.962	0.888	0.86	0.80
Cm	1.75	0.946	0.866	-	-
Bk	-	0.935	0.870	-	-

أولاً: يحجب الغلاف الخارجي عن الشحنة النووية، وبالتالي يمنع انكماشها.  
ثانياً: يقلل من عدد إلكترونات الغلاف الخارجي فتضعف الرابطة المعدنية.

الملاحظ أنه من عنصر البروتكتينيوم حتى عنصر النبتونيوم لا يتعدى الفرق في طاقة الغليف (6d) و (5f) طاقة الربط العادية، وبالتالي فإن الترتيب الإلكتروني يعتمد على الذرات المرتبطة مع العنصر، إلا أن إلكترونات العناصر بعد عنصر النبتونيوم تفضل الغليف (5f)؛ لذا يكون الترتيب الإلكتروني نصف الممتلئ ( $f^7$ ) عند عنصر الكيوريوم (Cm)، والممتلئ كلياً ( $f^{14}$ ) عند عنصر اللورنسيوم (Lw).

تتحدد المنافسة والمفاضلة ما بين الترتيبين الإلكترونيين ( $5f^{n-1} 6d 7s^2$ ) و ( $5f^n 7s^2$ ) بعامل الفرق في الطاقة بين المدارات (5f) و (6d)، ففي النصف الأول للشكل (١-٢) يحتاج الانتقال الإلكتروني لطاقة قليلة (قارن ذلك مع اللانثانيدات)، وبالتالي يزداد عدد الإلكترونات المشتركة في الارتباط، أما النصف الثاني من عناصر السلسلة فهو شبيه بالترتيب الإلكتروني لعناصر اللانثانيدات.

وهناك امتداد فراغي أكبر لمدارات (5f) بالنسبة لمدارات كل من (6s) و (6p) مقارنة بامتداد مدارات (4f) الفراغي ونسبته لمدارات (5s) و (5p)، ولهذا ينتج عن ذلك احتجاب مدارات (4f) مما يقلل فرصة اشتراك إلكتروناتها في الارتباط. إن طاقة الغليفات (7s و 7p و 6d و 5f) لعناصر الأكتينيدات متقاربة لعدد كبير منها وخاصة ما بين العناصر (U - Am)، وما دامت هذه المدارات تأتلف فراغياً، فإن الروابط تستخدم بعض أو كل هذه المدارات مما يؤهل الأكتينيدات لتكوين المعقدات أكثر من عناصر اللانثانيدات، حيث يُفضل الارتباط الأيوني.

وكما ذكر أعلاه، فإن إلكترونات الغليف (5f) ليست محجوبة بقدر كافٍ مقارنة بالإلكترونات الغليف (4f)، وإذا أضفنا إلى ذلك حقيقة أن طاقة هذه الإلكترونات ( $5f^n$ ) عالية فإن هذه الإلكترونات أكثر تأهيلاً للمشاركة في تكوين الروابط، وبالتالي فإن عناصر الأكتينيدات لها القدرة لتكوين أعداد أكسدة عالية كما يلاحظ ذلك في عناصر النبتونيوم، والبلوتونيوم، والأميريكيوم (جدول ٥-٢).

وكلما زادت إلكترونات الغليف (5f) زاد الانكماش نتيجة إزدياد الشحنة النووية، وهو انكماش شبيه بالانكماش اللانثاني، هذا الانكماش يزيد من تأثير حجب

الغليظ (5f) عن الأثر الخارجى؁ ويزيد من الفرق فى الطاقة ما بين مدارات (5f) فى الارتباط؁ وبالتالى تحديد أعداد الأكسدة؁ وتثبيت عدد الأكسدة (3+) بالنسبة للعناصر الثقيلة فى السلسلة (انظر الجدول ٥-٢).

وبالنسبة لحالات الأكسدة لمحاليل هذه العناصر فإنها مرتبطة بالظروف التى ذكرت أعلاه؁ وعموماً فإن أعداد الأكسدة الثابتة فى المحاليل هى:

العنصر	عدد الأكسدة
Ac	3+
Th	4+
Pa	5+
U	6+

ويمكن اختزال أيون اليورانيوم السداسى ( $U^{6+}$ ) إلى الأيون الرباعى ( $U^{4+}$ ) فى المحلول؁ أما الأيون الثلاثى ( $U^{3+}$ ) فمختزل قوى؁ ويتأكسد بالماء منتجاً غاز الهيدروجين؁ وبخصوص أيون ( $Np^{7+}$ ) فإنه مؤكسد قوى خاصة فى المحاليل الحمضية. وأكثر أعداد الأكسدة ثباتاً هو ( $Np^{5+}$ )؁ ومقارنة باليورانيوم (3+) فإن أيون ( $Np^{3+}$ ) أقل مقدرة على الاختزال حيث لا يتأكسد بالماء.

وبالنسبة للعناصر الثقيلة فى السلسلة فيلاحظ ثبات أعداد الأكسدة الصغرى؁ ويشار هنا إلى أن الأيون ( $Pu^{8+}$ ) الذى له الترتيب الإلكتروني ( $f^0$ ) كما فى أيونات ( $Ac^{3+}$  و  $Th^{4+}$  و  $Pa^{5+}$  و  $U^6$  و  $Np^{7+}$ ) لم يعرف بعد؁ أما أيون ( $Pu^{7+}$ ) فهو مؤكسد أقوى من أيون ( $Np^{7+}$ )؁ ومن السهل اختزال أيون ( $Pu^{6+}$ )؁ أما عددا الأكسدة لأىوني ( $Pu^{3+}$ ) و ( $Pu^{4+}$ ) فغير ثابتين؁ ويعد أيون ( $Pu^{3+}$ ) مادة مختزلة.

وبالنسبة لعنصر الأمريسيوم ( $Am$ ) فإن أيون ( $Am^{6+}$ ) هو أعلى عدد أكسدة محتمل؁ وهو مؤكسد قوى وأيون ( $Am^{3+}$ ) هو الأكثر ثباتاً؁ وعند هذا العنصر تتضح

الظاهرة الناتجة من حجب الغليف (f)، وتتضح أكثر عند عنصر الكيوريوم، حيث إن عدد الأكسدة ( $\text{Cm}^{3+}$ ) هو الأكثر ثباتاً، وله الترتيب الإلكتروني المستقر ( $f^7$ ) أما ( $\text{Cm}^{3+}$ ) فهو مؤكسد قوي.

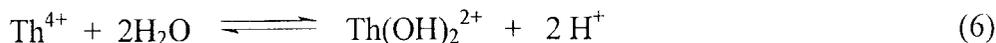
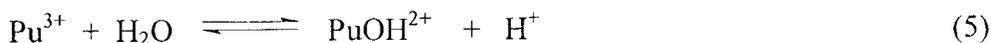
وكما ذكر آنفاً يزداد استقرار، وثبات أعداد الأكسدة الصغرى كلما زاد العدد الذري، ويشار هنا إلى أن الثبات النسبي لأيون ( $\text{Bk}^{4+}$ ) يرجع إلى ثبات الترتيب الإلكتروني ( $f^7$ )، كما أن الترتيب الإلكتروني ( $f^{14}$ ) يجعل من الأيون ( $\text{No}^{2+}$ ) أيوناً ثابتاً، وبالتالي يمكن اعتباره قلوياً أرضياً (alkali earth) أكثر من كونه أكتينياً. أما عنصر اللورنسيوم ( $\text{Lw}$ ) فإن عدد الأكسدة لأيون ( $\text{Lw}^{3+}$ ) هو الأكثر ثباتاً، وله الترتيب الإلكتروني ( $f^{14}$ ).

## ٥ - ٥ معقدات الأكتينيدات Actinides Complexes

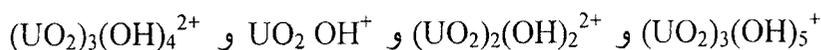
يمكننا تصنيف المعقدات الأكتينية لأنواع أربعة هي:

### ٥ - ٥ - ١ معقدات التميؤ Hydrolyzed Complexes

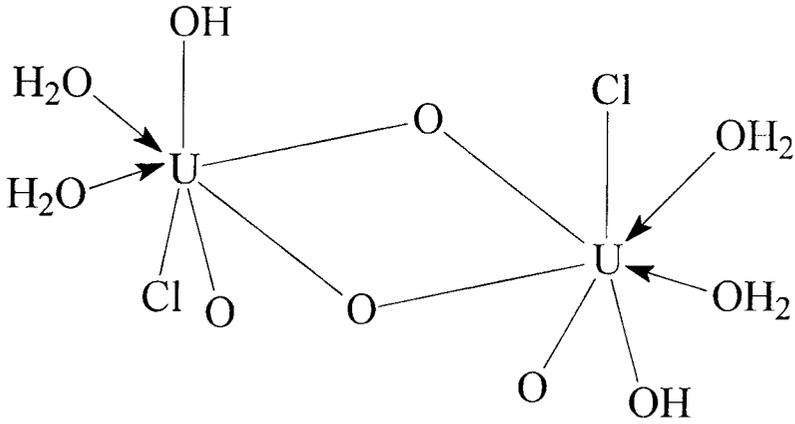
تكون الأيونات ( $\text{M}^{2+}$ ,  $\text{M}^{3+}$ ,  $\text{M}^{4+}$ ,  $\text{MO}_2^+$ ,  $\text{MO}_2^{2+}$ ) الموجودة في محاليل الأكتينيدات المائية لحالات الأكسدة من ( $2+$ ) إلى ( $6+$ ) كلها حمضية الخواص متقبلة للإلكترونات (Electron Acceptors)، ومن أمثلتها:



كما يمكن تحضير الهيدروكسيدات الأكسيدية مثل:



ويوضح الرسم أدناه بنية المركب  $(\text{UO}_2)_2(\text{OH})_2 \text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})_4$

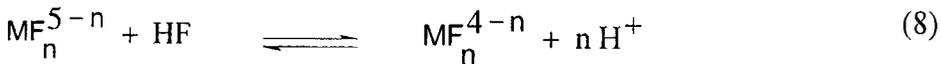


بنية المركب  $(\text{UO}_2)_2(\text{OH})_2 \text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})_4$

### ٥ - ٥ - ٢ معقدات الهاليدات Halides Complexes

يمكن تمثيل الاتزان ما بين الأيونات الهاليدية والأيونات الأكتينيدية بالمعادلات

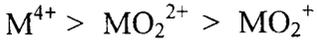
التالية:



وفي الواقع فإن كل أيونات الأكتينيدات تكوّن معقدات ثابتة ومستقرة مع

أيونات الفلوريد في المحاليل المائية بالرغم من الفروقات في القوة الحمضية

لأيونات الأكتينيدات. وقوة الارتباط مع الأيون  $(\text{F}^-)$  يمكن ترتيبها كالتالي:



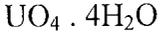
تجدر الإشارة هنا إلى أن الفلوريدات البسيطة مثل (MF<sub>3</sub> و MF<sub>4</sub>) قليلة الذوبان نسبياً في الماء، في حين أن فلوريدات الأكتينيدات الأوكسيديّة (actinyls) مثل (UO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>F<sub>2</sub> عالية الذوبان في الماء، وكذلك كل الهاليدات الأخرى لكل حالات الأكسدة.

وتوضح المعادلات البيانية أدناه طرق تحضير بعض هاليدات اليورانسيوم.

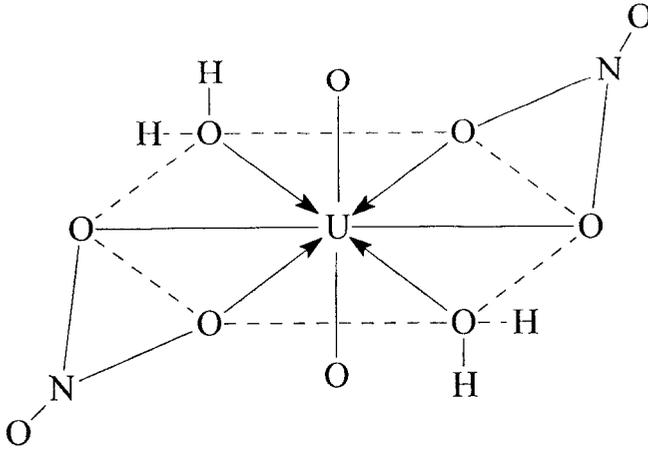


## ٥ - ٥ - ٣ معقدات محتوية على الأوكسجين و (أو) النيتروجين

من ضمن هذه المعقدات التي ترتبط فيها الذرة المركزية مع الليجاند بذرة الأوكسجين نجد أن الهيدروكسيدات والمعقدات المائية\* أكثر شيوعاً، كما أن أيون البيروكسيد ( $O_2^{2-}$ ) يكون معقدات مع أيونات الأكتينيدات، حيث يرتبط الأيون كجسر من خلال الذرتين ، ومن الأمثلة المعروفة:



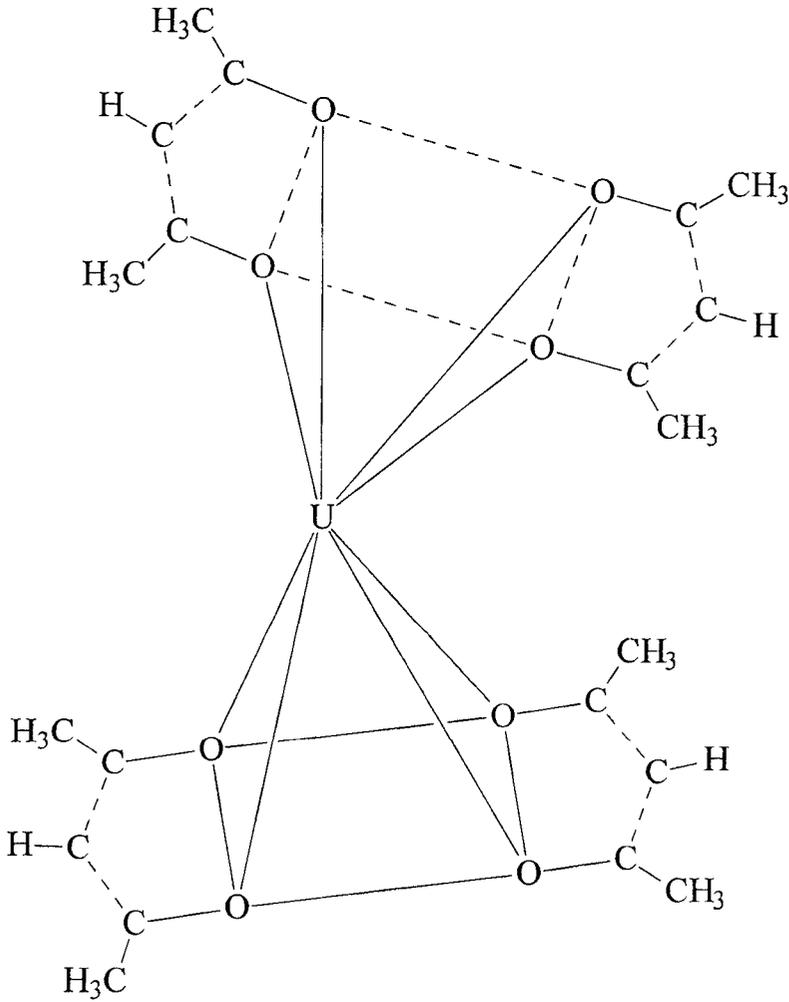
الذي يمكن تحضيره من محلول حمضي (  $pH = 2$  ) لملاح U(VI) باستخدام ( $H_2O_2$ )، وترتبط كل الأيونات غير العضوية ( $PO_4^{3-}$ ,  $CO_3^{2-}$ ,  $SO_4^{2-}$ ,  $NO_3^-$ ) بذرات الأوكسجين (انظر الرسم) بالذرة الأكتينية المركزية، وتختلف قوة الارتباط، فالأيون ( $M^{4+}$ ) يكون معقدات مستقرة مع الأنيون ( $SO_4^{2-}$ ) في حين أن معقدات الأيونات ( $M^{3+}$ ) و ( $MO_2^{2+}$ ) أقل استقراراً. ويمكن القول إن كل الأيونات تكون معقدات مستقرة وثابتة كلما نقص نصف القطر. وتكون أيونات العناصر الأكتينية التي في وسط السلسلة، وفي حالة الأكسدة (+3) معقدات كيريتية ذات ثبات متساوٍ.



بنية نترات اليورانيل  $UO_2(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$

\* لمزيد من التفصيل انظر كتابنا: "المدخل إلى كيمياء المحاليل اللامائية".

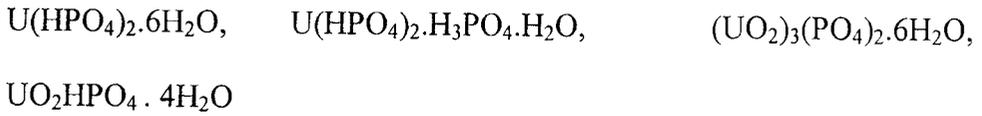
أما الأيون القاعدي ( $\text{CO}_3^{2-}$ ) فيرتبط من خلال ذرتين من الأكسجين (ثنائي المخالب) كما في المعقدات  $[\text{MO}_2(\text{CO}_3)_3]^{4-}$  و  $\text{Ca}_2[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]$  و  $\text{U}[(\text{CH}_3)_2(\text{C}_3\text{HO}_2)]_4^{2-}$  (الشكل أدناه).



أما الليجاند الذي يتم ارتباطه بذرة النيتروجين فيصعب عليه أن يحل محل جزيئات الماء المرتبطة مع أيون الأكتيدات، والجذب ما بين ذرة النيتروجين وأيون

الأكتينيد جذب ضعيف، ويضاف إلى ذلك أن النتروجين قاعدة قوية لدرجة أنه يرتبط بذرة الهيدروجين في جزيء الماء بدلاً من أيون الأكتينيد، وهذا يحدث مثلاً عند إضافة النشادر أو الأمينات. إلا أن ليجاند مثل: (SCN<sup>-</sup> أو N<sub>3</sub><sup>-</sup>) ضعيفا القاعدة يكوّنان معقدات مع أيونات الأكتينيدات، مثل (UO<sub>2</sub><sup>2+</sup>). وتجدر الإشارة هنا إلى إمكانية ارتباط الليجاند (SCN<sup>-</sup>) من خلال ذرة الكبريت، وبرهنت الدراسات أن الارتباط مع أيون الأكتينيدات واللانثانيدات يحدث مع ذرة النتروجين، وهي في الواقع معقدات أقل ثباتاً من الكربوكسيلات كما يتضح من جدول (٥-٦).

ويفضل الليجاند (PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>) الارتباط كجسر مع أيونات الأكتينيدات، ومن الأمثلة:



أما ليجاند الكربوكسيلات فله انجذاب قوي نحو أيون الأكتينيدات، وهذا جلي من الجدول (٥-٥) الذي يوضح ثبات بعض هذه المعقدات.

جدول ٥ - ٥ ثبات معقدات الكربوكسيلات الأكتينية في وسط البيركلورات بالمقارنة لقاعدية الليجاند a عند ( 20 أو 25°C )

M <sup>2+</sup>	I	Log k <sub>n</sub>			Log k (H)
		1	2	3	
n →					
الخلاص					
Pu <sup>3+</sup>	2	2.02	1.32		4.80
Am <sup>3+</sup>	0.5	1.99	1.28		
	2 <sup>b</sup>	1.96	1.28		4.80

$M^{2+}$	I	log $k_n$			log k (H)
		1	2	3	
n →					
الخلايا					
$Cm^{3+}$	0.5	2.06	1.04		
	$2^b$	2.03			
$Bk^{3+}$	$2^b$	2.05			
$Cf^{3+}$	$2^b$	2.12			
$UO_2^{2+}$	1	2.38	1.98	1.98	4.59
$NpO_2^{2+}$	1	2.31	1.92	1.77	4.61
$PuO_2^{2+}$	1	2.05	1.49	1.42	4.63
	$0.1^b$	2.031	1.49		
البروبونات					
$UO_2^{2+}$	1	2.53	2.15	1.64	
$NpO_2^{2+}$	1	2.44	2.02	2.04	4.72
الخلايا أحادية الكلور					
$UO_2^{2+}$	1	1.44	0.85	0.51	2.66
$NpO_2^{2+}$	1	1.33	0.77		2.66
$PuO_2^{2+}$	1	1.16	0.45		
الجليكولات					
$Am^{3+}$	0.5	2.82	2.04		
$Cm^{3+}$	0.5	2.85	1.90		
$UO_2^{2+}$	1	2.42	1.54	1.24	3.60
$PuO_2^{2+}$	1	2.16	1.29	0.82	3.63
	$0.1^b$	2.43	1.36		3.65

$M^{2+}$	$I^*$	$\log k_n$			$\log k(H)$
		1	2	3	
$n \longrightarrow$					
Oxalate					
$Am^{3+}$	$0.5^b$	4.82	3.78		3.54
	1	4.63	3.72	2.80	
$Cm^{3+}$	$0.5^b$	4.80	3.82		
$Th^{4+}$	$1^b$	8.23	8.54	6.00	
$Np^{4+}$	$1^b$	7.47	6.22	5.68	
$UO_2^{2+}$	1	4.63	4.05	3.31	

(a) قدرت قاعدية الليجاند أثناء عملية تعيين  $k_n$ .

(b) أجريت عند  $25^\circ C$  بينما البقية عند  $20^\circ C$ .

جدول ٥ - ٦ ثبات معقدات الثيوسيانيت في الوسط المائي عند  $25^\circ C$

$M^{2+}$	$I^*$	$\text{Log } k_n$		
		1	2	3
$Pu^{3+}$	1	0.46	0.29	
$Am^{3+}$	1	0.50	0.34	
$Cm^{3+}$	1	0.43	0.41	
$Cf^{3+}$	1	0.48		
$Th^{4+}$	1	1.08		
$U^{4+}$	1	1.49	0.62	
$UO_2^{2+}$	1	0.75	-0.03	0.5

$I^*$  القوة الأيونية (Ionic Strength).

٥ - ٥ - ٤ معقدات مكونة من كاتيون الأكتينيل وكاتيونات أخرى

يكون أيون الأكتينيل (Actinly) معقدات مع عدة كاتيونات أخرى، ولها التركيبة التالية (M'O<sub>2</sub><sup>+</sup>, M''O<sub>2</sub><sup>2+</sup> و M'O<sub>2</sub><sup>+</sup>, MO<sub>3</sub><sup>3+</sup>) حيث: (M' = U, Np; M = U (M<sup>3+</sup> = Cr, Rh) ، ويوضح الجدول أدناه ثبات هذه المعقدات:

جدول ٧ - ٥ ثبات معقدات الأكتينيل (V) مع كاتيونات أخرى

التفاعل	I*	Log k
UO <sub>2</sub> <sup>+</sup> + UO <sub>2</sub> <sup>2+</sup> ⇌ UO <sub>2</sub> <sup>+</sup> .UO <sub>2</sub> <sup>2+</sup>	2	1.20
NpO <sub>2</sub> <sup>+</sup> + UO <sub>2</sub> <sup>2+</sup> ⇌ NpO <sub>2</sub> <sup>+</sup> .UO <sub>2</sub> <sup>2+</sup>	3	0.15
NpO <sub>2</sub> <sup>+</sup> + Cr <sup>3+</sup> ⇌ NpO <sub>2</sub> <sup>+</sup> .Cr <sup>3+</sup>	8	0.42
NpO <sub>2</sub> <sup>+</sup> + Rh <sup>3+</sup> ⇌ NpO <sub>2</sub> <sup>+</sup> .Rh <sup>3+</sup>	8	0.52

وبفرض أنه في هذه المعقدات يحل الأيون (M'O<sub>2</sub><sup>+</sup>) محل جزيء الماء في غلاف التمييه للأيون (O<sub>2</sub><sup>2+</sup> أو M<sup>3+</sup>) (مرتبطاً بواحدة من ذرات الأكسجين، وهي في الواقع معقدات غير ثابتة)، ويعتقد أن تكوين مثل هذه المعقدات ظاهرة عامة في تفاعلات الأكسدة والاختزال.

I\* = القوة الأيونية (Ionic Strength).

## ٥ - ٦ العوامل المؤثرة في تكوين معقدات الأكتينيدات في الوسط المائي

مما سبق تلاحظ الملامح التالية على معقدات الأكتينيدات:

أولاً: تكوين معقدات ثابتة مع أيون الفلوريد، ومع عدة عوامل من الليجاند المرتبطة بالأكسجين، في حين أن معقدات الهالوجينات الثقيلة ضعيفة، وغير مستقرة، وكذلك تلك المرتبطة بذرتي الكبريت والنتروجين.

ثانياً: تزداد قوة وثبات المعقد بالترتيب:



أي تزداد مع ازدياد الشحنة المؤثرة للأيون المتقبل، أما الأيونات المتعادلة الشحنة فإن ثبات معقداتها يزداد مع نقصان نصف القطر، وذلك في بداية السلسلة، وتصبح القاعدة مندبذبة للعناصر الثقيلة.

ثالثاً: تتكون هذه المعقدات بحصول تفاعلات ماصة للحرارة.

هذه الملامح تتميز بها الأيونات المعدنية، وتتميز بها على الأخص الأيونات المتقبلة التي تصنف تحت المجموعة أو النوع (أ) القوية. وفي المقابل تصنف المجموعة أو النوع (ب) بالليونة، وتتميز بميزات معاكسة.

هذان النوعان من المتقبلات تعرفنا على خواصهما بناء على أساس ترتيب مقدرتها على جذب الأنيونات كما هو موضح في جدول ٥-٨ أدناه.

جدول ٥-٨ ترتيب الجذب المميز للأيونات المتقبلة للنوعين (أ) القوية و (ب) اللينة

النوع (ب)	النوع (أ)	حالة الأكسدة	المجموعة المانحة
F << Cl < Br < I	F >> Cl > Br > I	I	7 B
O << S > Se = Te	O >> S > Se > Te	II	6 B
N << P > As > Sb	N >> P > As > Pb	III	5 B

من خواص النوع (أ) أي الأيونات المتقبلة القوية - أن الارتباط الإلكترونيستاتيكي عامل جد مهم في تكوين المعقد، إلا أنه للنوع (ب)- الذي يتميز بخواص عكسية للنوع (أ)- لا يمكن أن يكون هذا العامل مهماً، بل إن تكوين الرابطة التساهمية هو العامل المهم. ومن أجل تكوين هذه الرابطة التساهمية لابد أن يتميز أيون الفلز المتقبل بخاصيتين هما:

(أ) امتلاء الغلاف (d).

(ب) مقدرة عالية على استقطابها.

هاتان الخاصيتان تتميز بهما عناصر النحاس، والفضة، والذهب (Cu, Ag, Au) التي لها الترتيب الإلكتروني ( $d^{10}$ )، أما الزئبق (Hg)، والبلاتين (Pt) فينتميان للنوع (ب) في كل حالاتها التأكسدية. أما النوع (أ) فتفتقد أيوناته لهاتين الخاصيتين، وبمعنى آخر لا تقبل الاستقطاب، والغلاف (d) غير ممتلئ.

وبالنسبة للأكتينيدات فإن قيمة استقطابيتها تعادل تلك التي تتميز بها أيونات النوع (ب)، وهذا ينطبق على اللانثانيدات، وفي الجانب الآخر فإن مدارات (d) بها تكون فارغة أو شبه فارغة، وهذا يعني أنها تفتقد مدارات لها طاقة منافسة لطاقة

مدارات الليجاند، وبالتالي غير مهياة لتكوين روابط تساهمية؛ لذلك تظهر خاصية النوع (أ) القوية.

## ٥ - ٧ الخواص الطبيعية للأكتينيدات

تمتاز العناصر الأكتينية بمجموعة من الخواص الطبيعية التي تميزها عن العناصر الأخرى، من هذه الخواص الصفة اللونية والطيفية لأيونات العناصر الأكتينية بحالات أكسدة مختلفة، يلي ذلك ما تمتاز به أيونات العناصر من خواص مغناطيسية، ثم لمحة موجزة عن طيف الموسبور (Mössbauer Resonance Spectroscopy)، فيجاز لطيف الأكتينيدات.

## ٥ - ٨ الخواص المغناطيسية Magnetic Properties

مقارنة بمجموعة عناصر (3d) الانتقالية و(4f) اللانثانية فإن الخواص المغناطيسية للأكتينيدات ليست واضحة المعالم، ففي حالة العناصر الانتقالية يحدث إلغاء للاندماج المغزلي المداري، وبالتالي يمكن وصف المغزل في الحالة المستقرة بالعدد الكمي (s) وحده، أما في حالة عناصر (4f) فإن إلكتروناتها المتمركزة تساهم لحد بسيط في الروابط وتكاد لا تتغير بتكوين المركبات أو السبائك، أما إلكترونات الغليف (5f) (لعناصر الأكتينيدات) فهي أقل تمركزاً قرب النواة، وأقل احتجاباً واحتماء من الأثر الخارجي فهي بامتدادها الفراغي تساهم في الارتباط أكثر من إلكترونات الغليف (4f)، وهناك أهمية قصوى للتهجين ما بين مدارات (5f - 6d) ومدارات (5f-7s).

إن ثابت الاندماج المغزلي المداري في عناصر الأكتينيدات يعادل ضعف الثابت لعناصر اللانثانيدات، ويتراوح ما بين  $(2 \times 10^3 \text{ cm}^{-1})$  و  $(3 \times 10^3 \text{ cm}^{-1})$  أي إن هذا الاندماج أقوى في حالة الأكتينيدات، ولعل التهجين من النوع (5f – 6d) هو السبب الرئيس لمغناطيسية هذه العناصر، ويمكن تصنيف ثلاث حالات مختلفة:

### أ – الحالة الأولى

يكون العنصر أشبه بالعنصر الانتقالي وتغلب عليه صفة وخواص مدارات (6d)، وتقع مدارات (5f) في مستوى طاقي أعلى، وكما يبين الجدول (٥ – ٩) فإن المغناطيسية عالية تزداد مع ازدياد درجة الحرارة.

### ب – الحالة الثانية

يلعب الانتقال الإلكتروني من النوع (5f – 6d) دوراً مهماً في قيمة المغناطيسية، وهذا يتضح في كل من عناصر البروتكتينيوم، واليورانيوم، والنتونيوم، والبلوتونيوم كما في جدول (٥ – ٩) الذي يوضح القيم العالية للمغناطيسية.

### ج – الحالة الثالثة

يبدأ من عنصر الأميريكيوم تركز مدارات (5f)، وتميل العناصر لحالة الأكسدة الثلاثية (خاصة لعناصر الأميريكيوم والكيوريوم والبيركليوم) فتصبح مثلاً قيمة البارامغناطيسية عالية للأميريكيوم، وهي المقابلة للترتيب الإلكتروني  $(5f^6)$ ، أما قيمة البارامغناطيسية للكيوريوم (Cm)، والبيركليوم (Bk) فتقابل الترتيب الإلكتروني  $(5f^7)$  و  $(5f^6)$  على الترتيب.

جدول ٥ - ٩ المغناطيسية المولازية لبعض عناصر الأكتينيدات

العنصر	البنية	الترتيب الإلكتروني للذرة الحرة	درجة الحرارة بوحدة K	المغناطيسية المولازية ( $\text{emu}\cdot\text{mol}^{-1}$ )
$\alpha$ -Th	FCC*	$6d^2 7s^2$	300	$93 \times 10^{-6}$
$\alpha$ -Pa	Tetra-gonal	$5f 6d^2 7s^2$	300	$270 \times 10^{-6}$
$\alpha$ -U	Ortho-rhombic	$5f 6d^3 7s^2$	300	$387 \times 10^{-6}$
$\alpha$ -Np	Ortho-rhombic	$5f^4 6d 7s^2$	300	$557 \times 10^{-6}$
$\alpha$ -Pu	Mono- clinic	$5f^6 7s^2$	300	$514 \times 10^{-6}$
Am	Dhcp**	$5f^7 7s^2$	300	$675 \times 10^{-6}$

\* face centered cubic

\*\* Double Hexagonal Close - Packing

٥ - ٩ الخواص اللونية والطيفية

إن أكثر ما يميز محاليل الأكتينيدات ألوانها الساطعة بسبب امتصاصها الانتقائي للضوء المرئي، وقد لفتت تلك الخاصية اهتمام الباحثين، وبشكل عام فإن محاليل أيونات هذه العناصر لها شرائط امتصاصات طيفية عديدة في مناطق طيف فوق البنفسجي، والمرئي، وتحت الحمراء، وتعزى هذه الشرائط الامتصاصية للانتقالات الإلكترونية؛ وهي من أنواع ثلاثة:

النوع الأول

انتقال إلكتروني بين مستويين في مدارات (f) - أي انتقال في غلاف إلكتروني داخلي- وهذه لا تتأثر بمؤثرات محيطية، وبالتالي فإن الشرائط الطيفية حادة (Sharp)، وتظهر هذه الشرائط في مناطق الطيف فوق البنفسجي والمرئي وتحت الحمراء.

يزداد عدد المستويات الطاقية في مدارات (5f) بسبب الاندماج المغزلي المداري، وبالتالي يزداد عدد هذه الشرائط الطيفية.

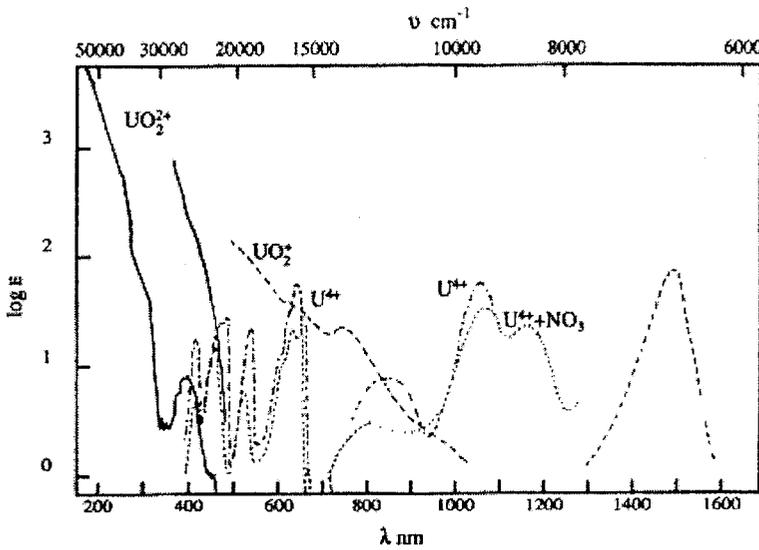
### النوع الثاني

انتقال إلكتروني ما بين مدارات (5f) و(6d) أي (5f → 6d) وحيث إن مدارات (6d) تتأثر بالمؤثرات المحيطة (أي الليجاند) فإن الشرائط الطيفية عريضة (broad)، وما دام الفرق في الطاقة ما بين الغلاف (5f) والغلاف (6d) كبيراً فإن الامتصاص يحدث في منطقة طيف فوق البنفسجي.

### النوع الثالث

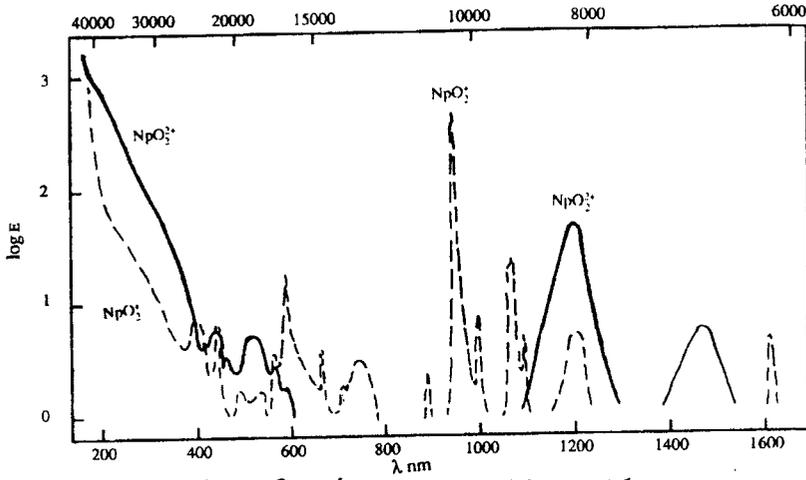
انتقال إلكترون من مدارات (5f) إلى مدارات الليجاند، وهنا تلعب البنية الإلكترونية دوراً مهماً في هذا الانتقال، كما أنه يتأثر بالعوامل المحيطة، وبالتالي تظهر هذه الشرائط عريضة في منطقة تعتمد على نوع الليجاند، وفي الغالب تظهر في منطقة طيف الأشعة فوق البنفسجية وإن كانت تمتد أحياناً لمنطقة الطيف المرئي- وتسمى بشرائط الانتقال الإلكتروني (Electron Transfer Bands)، أو إنتقال الشحنة (Charge Transfer)- وتتميز هذه الشرائط بكثافتها، وتعزى الألوان الباهية بمحاليل العناصر الإكتينية لهذا النوع من الانتقالات الإلكترونية، فمثلاً لا يحدث الانتقال الإلكتروني من النوع (5f → 5f) ولا من النوع (5f → 6d) في محاليل الأيونات ذات البنية الإلكترونية (5f<sup>0</sup>) وهي (Np<sup>7+</sup> و U<sup>6+</sup> و Pa<sup>5+</sup> و Th<sup>4+</sup> و Ac<sup>3+</sup>) ولذا فإن الامتصاص الذي يحدث في منطقتي طيف الأشعة فوق البنفسجية والمرئي يعزى للنوع الثالث من الانتقالات، ويحدث هذا النوع من الانتقال ما بين ذرة الأكسجين وذرة اليورانيوم في الأيون (UO<sub>2</sub><sup>2+</sup>)، ويتم بالقرب من منطقة الطيف المرئي ليعطي اللون الأصفر الذي يميز مركبات هذا الأيون، كما أن اللون الأخضر لمحاليل الأيون (Np<sup>7+</sup>) يعزى لانتقال الشحنة الذي تظهر شرائحه الطيفية عند (410 nm) و (625 nm).

أما طيف محاليل الأيونات ( $Pa^{4+}$ ,  $U^{5+}$ ,  $Np^{6+}$ ,  $Pu^{7+}$ ) ذات البنية الإلكترونية ( $5f^1$ ) فيحتمل فيها الانتقال الإلكتروني من النوع ( $5f \rightarrow 5f$ ) و ( $5f \rightarrow 6d$ ) وعليه تظهر شرائط طيفية جديدة لا تلاحظ في الأيونات ذات الترتيب ( $5f^0$ ) فيظهر شريط جديد عند منطقة طيف الأشعة تحت الحمراء يعزى للانتقال من النوع ( $5f \rightarrow 5f$ ). وتزداد صورة الطيف للأيونات ( $U^{4+}$ ,  $Np^{5+}$ ,  $Pu^{6+}$ ) ذات البنية الإلكترونية ( $5f^2$ ) تعقيداً، وهو انعكاس للأعداد المتزايدة للمستويات الطاقة، ويدل على ذلك شكل (٢-٥).



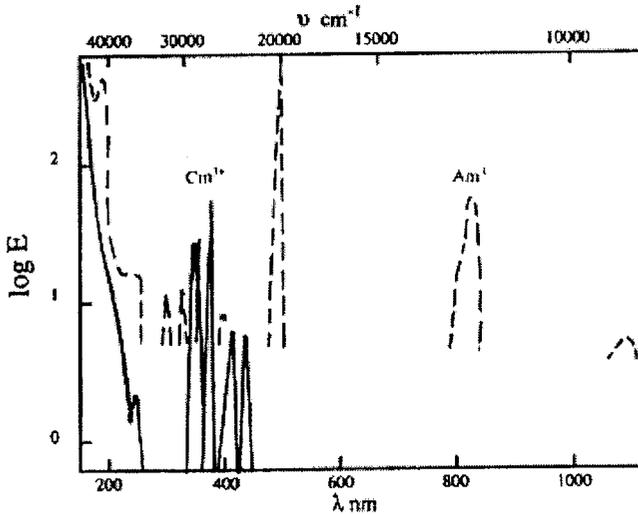
شكل ٢-٥ الطيف الإلكتروني للبنية الإلكترونية  $5f^2$ .

وبازدياد عدد إلكترونات مدارات (f) تزداد الصورة تعقيداً كما يتضح من العلاقة البيانية (٣-٥) التي تمثل طيف الأيونات المميّهة ( $Np^{4+}$  و  $Np^{3+}$ )، وهي صورة مماثلة لطيف الأيونات ذات البنية الإلكترونية ( $5f^3$ ) و ( $5f^4$ ) مثل أيونات ( $U^{3+}$ ,  $Np^{4+}$ ,  $Pu^{5+}$ ,  $Am^{6+}$ )، وأيونات ( $Np^{3+}$ ,  $Pu^{4+}$ ,  $Am^{5+}$ ) على الترتيب.



شكل ٣-٥ الطيف الإلكتروني لأيوني  $Np^{4+}$  و  $Np^{3+}$

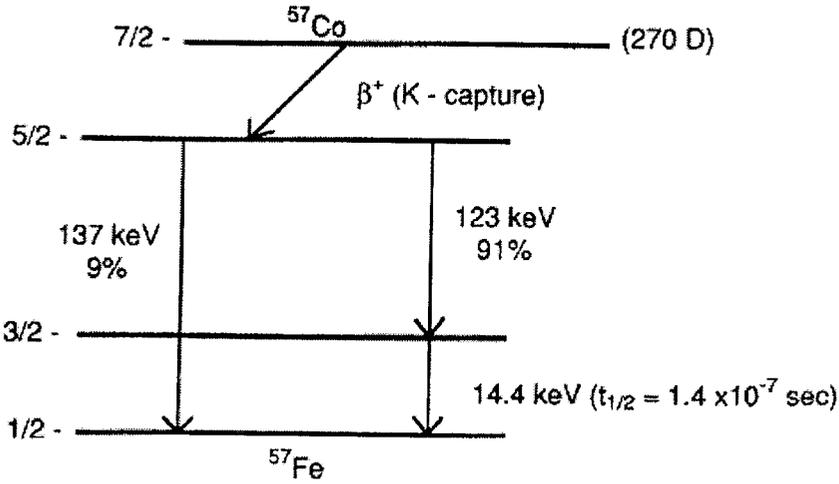
وكما ازدادت أعداد الإلكترونات بمدارات (5f) قل الأثر الخارجي على الانتقال الإلكتروني من النوع ( $5f \rightarrow 5f$ )، وزادت حدة شرائط الامتصاص، أي أصبحت شبيهة بطيف اللانثانيدات، ومثال ذلك طيف أيوني  $Cm^{3+}(5f^7)$  و  $[Am^{3+}(5f^6)]$  كما يتضح في العلاقة البيانية (٤-٥).



شكل ٤-٥ الطيف الإلكتروني لأيوني  $Am^{4+}$  و  $Cm^{3+}$

## ٥ - ١٠ طيف الموسبور Mössbauer Spectroscopy

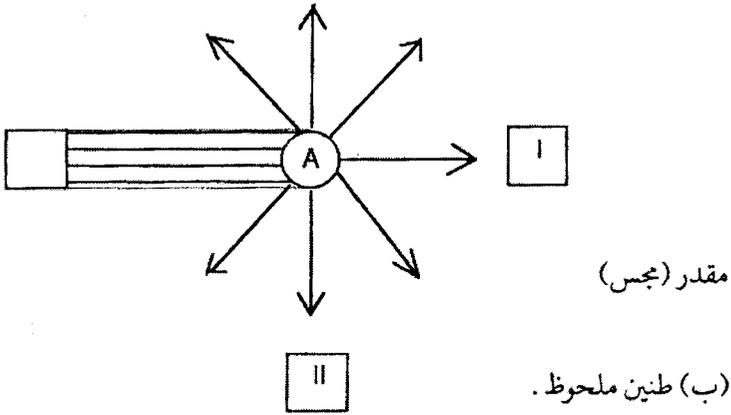
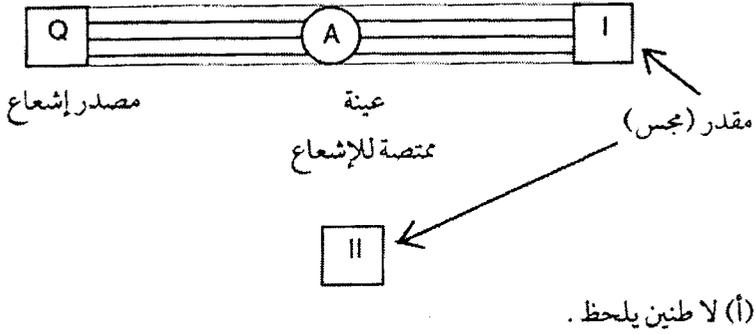
اكتشف هذا النوع من الطيف رودولف موسبور في عام (1957) وسمي الأثر الموسبوري أو طيف الموسبور، وبالرغم من أن الأثر قد عُرف لثلاث العناصر إلا أن عنصري الحديد والقصدير كانا العنصرين الأساسيين للأبحاث الكيميائية. هذا الطيف هو نوع من أطياف الطنين النووي، فبالنسبة للحديد فإن الأثر الموسبوري يعتمد على حقيقة أن نواة النظير ( $^{57}\text{Fe}$ ) المتكونة من تحلل الإشعاعي لها ( $^{57}\text{Co}$ ) حالة ومستوى مثار عند (14.4 keV) أعلى من المستوى المستقر للنواة، وهذا يقود لشريط امتصاص حاد للطنين كما يلي:



شكل ٥ - ٥ التحلل الإشعاعي للنظير  $^{57}\text{Co}$

يعرف هذا الطيف أو الأثر الموسبوري بتوهج الطنين لإشعاعات جاما المرتجعة، وهو نوع خاص من التوهج الذي يحدث عندما تمتص الذرة أو الجزيء طاقة مكممة (quantized) يرفع طاقتها للمستوى الأول المثار، ثم تعود لحالتها المستقرة ببث الطاقة الممتصة كما هي غير ناقصة.

ويمكن توضيح ذلك الطنين بالرسم أدناه:



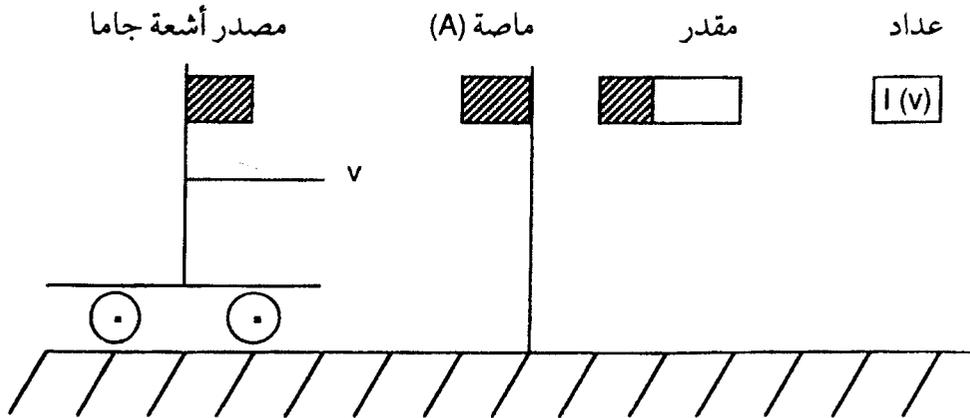
شكل ٥-٦ الطنين

في هذا الرسم تبينتا حالتان، الأولى (أ) حيث لا يحدث طنين، والثانية (ب) حيث يلحظ الطنين.

نضع المقدر (I) في مسار الإشعاع والمقدر (II) عمودياً عليه، وما لم تكن الطاقة المُبتَنة من مصدر الإشعاع تعادل طاقة المستوى الأول المثار للمادة الممتصة (تحت القياس) فلن يحدث أي طنين.

يحتوي مصدر الإشعاع على ذرات من نوع المادة الممتصة (A)، وهذه الذرات في المصدر تكون في حالة إثارة، وبالتالي تبتث طاقة مكتمة تعادل تلك المطلوبة لإثارة ذرات المادة (A). إلا أنه وبسبب طاقة أشعة جاما العالية، فإن جزءاً من هذه الطاقة المبتثة من المصدر ترجع للأنوية، وبالتالي تقل الطاقة المطلوبة للإثارة، وبمعنى آخر فإن أي إشعاع لجاما مُبث يكون أقل من المطلوب، وهذا الإرجاع للطاقة يحدث أيضاً في حالة الامتصاص.

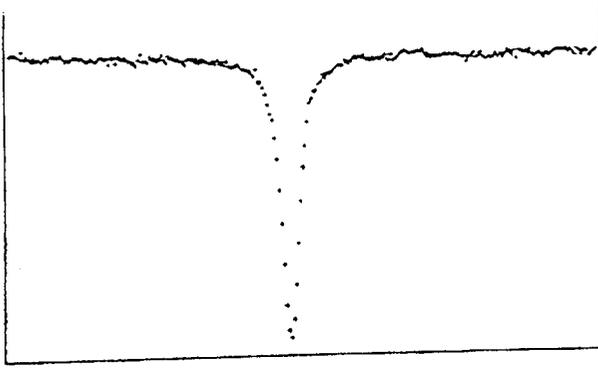
ولتعويض هذا النقص في الطاقة يمكن تغيير سرعة المصدر لتكون في اتجاه المادة الممتصة (A) بحيث توجد الطاقة المكتمة المطلوبة للإثارة. يوضح الرسم أدناه هذه التقنية.



شكل ٥-٧ تخطيط عام لجهاز الموسبور

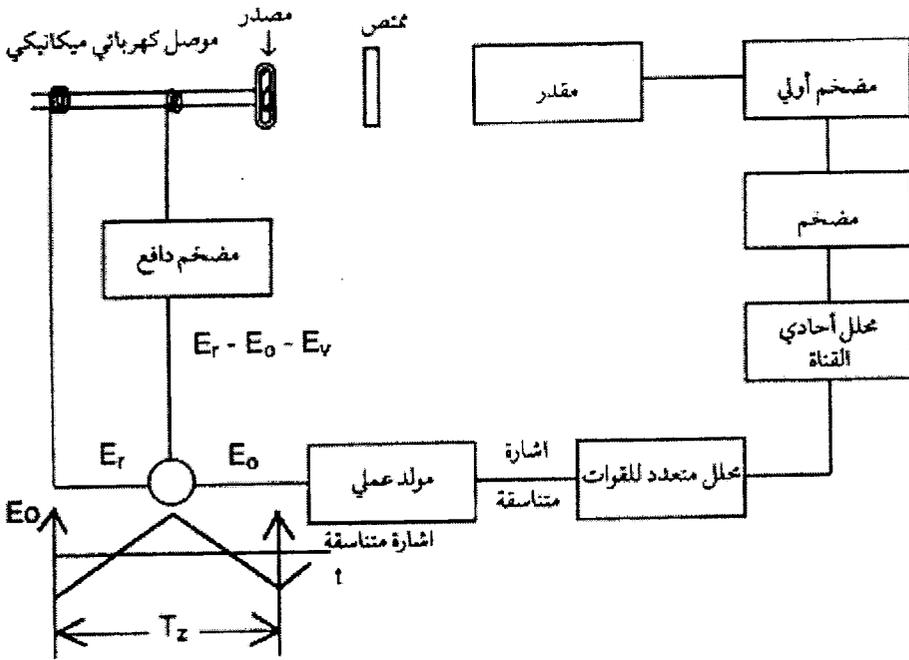
وبتحريك مصدر الإشعاع (أو تغيير درجة الحرارة) تتغير كثافة الإشعاع التي يقيسها المقدر، ويوضح الرسم أدناه امتصاص الطنين (للمادة المصدر والمادة الماصة المتشابهة في التركيب الكيميائي).

كثافة الإشعاع



سرعة مصدر الإشعاع  $\text{mm. s}^{-1}$   
شكل ٨-٥ امتصاص الطنين

كما أن الرسم (٩-٥) أذناه يوضح جهاز المطياف للموسبور.



شكل ٩-٥ جهاز المطياف للموسبور

هذا المصدر الإشعاعي يمكن تحريكه إما:

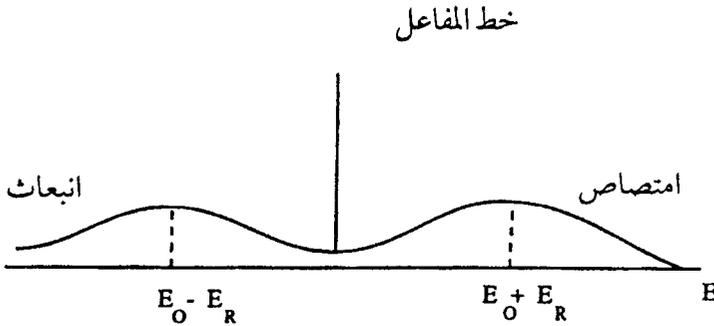
أ - نحو المادة الممتصة إذا كانت طاقة الإثارة المطلوبة لها أعلى من إشعاع جاما المبعث من المصدر. أو

ب - يحرك المصدر بعيداً عن المادة الممتصة للإشعاع إذا كانت الطاقة المطلوبة للإثارة أقل من إشعاع جاما المبعث.

فإذا اعتبرنا أن النواة في حالة الإثارة لها الطاقة ( $E_0$ )، وتبث طاقة ( $E_y$ )، فإنها تستلم طاقة مرتجعة لتكن ( $R$ )، وبالتالي فإن الطاقة المبعثة هي:

$$E_0 = E_y - R \quad (5-1)$$

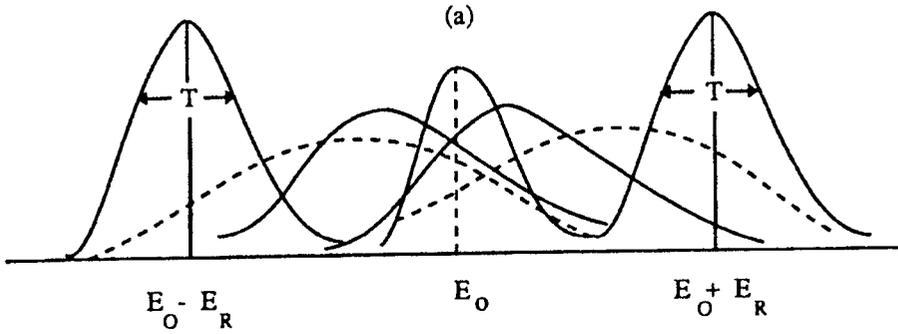
بنفس المنطق فإن الطاقة المطلوبة لإثارة النواة ستعادل ( $E_0 + R$ )، ففي حالة أن  $R \gg T$  (حيث عرض شريط الامتصاص  $T =$  لا يحدث أي طنين، انظر الرسم أدناه.



شكل ١٠-٥

وبازدياد درجة الحرارة تتداخل خطوط الامتصاص والبعث كما في الرسم

أدناه.



شكل ١١-٥

يحدث الامتصاص (a) عند الحالة  $T=0$ .

هذا الانزياح له وحدة (mm/ sec) وينسب لمصدر إشعاع افتراضي له السرعة

صفر، وكل خط انزياح مكون من مكونين هما:

- انزياح كيميائي أو ايزوميري.

- انزياح حراري.

### ٥ - ١٠ - ١ الانزياح الكيميائي أو الأيسوميري

الانزياح الكيميائي أو الأيسوميري  $\delta$  هو دالة خطية في الكثافة الإلكترونية الناتجة من وجود الإلكترونات في مدارات s حول النواة، وهي بدورها تتأثر بعدة عوامل مثل: حالة الأكسدة، والمغزل، ومشاركة إلكترونات المدار s في الرابطة التساهمية، والصفة الأيونية، إلخ..... ونجد أن هذا الانزياح لا يتأثر بحالة الأكسدة عندما تتزوج المغازل خاصة لحالات الأكسدة بين -2 إلى +2، إلا أنه في المركبات منفردة المغزل يتأثر الانزياح الكيميائي ويتغير بتغير عدد الأكسدة، مما يمكننا من التعرف على حالة الأكسدة بسهولة.

يصنف هذا الانزياح بوحدة السرعة ( $\text{mms}^{-1}$ ) بدلاً من وحدة الطاقة، ويعتمد على درجة الحرارة والمحيط الكيميائي حول النواة. وفي الواقع يقاس طيف الموسبور للمواد الصلبة والمتبلورة، إلا أنه يمكن قياسه للمحاليل المجمدة حرارياً. ويوصف الانزياح بالمعادلة:

$$\delta = k \frac{\delta R}{R} \left[ (\Psi_s)_a^2 - (\Psi_s)_s^2 \right] \quad (5-2)$$

حيث:

R عامل نووي ( $\delta R = R_{ex} - R_{gr}$ )

$R_{gr}$  نصف القطر النووي في الحالة المستقرة

$R_{er}$  نصف القطر النووي في حالة الإثارة

a المادة الممتصة

s المصدر

في حالة ( $^{57}\text{Fe}$ ) فإن قيمة ( $\delta R$ ) سالبة وبالتالي إذا كان:

$$[\Psi_s]_a^2 < [\Psi_s]_s^2 \quad (5-3)$$

فإننا نحصل على انزياح موجب.

للنظائر الأخرى مثل ( $^{119}\text{Sn}$ ) فإن ( $\delta R$ ) موجبة القيمة، وبالتالي إذا كان:

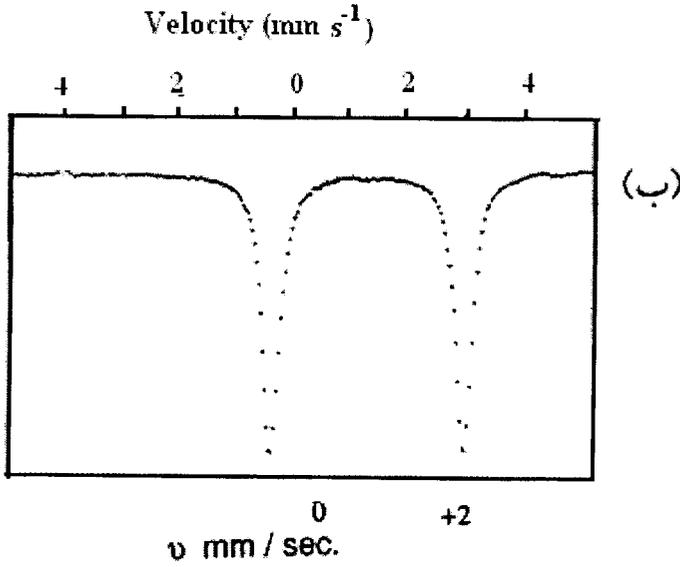
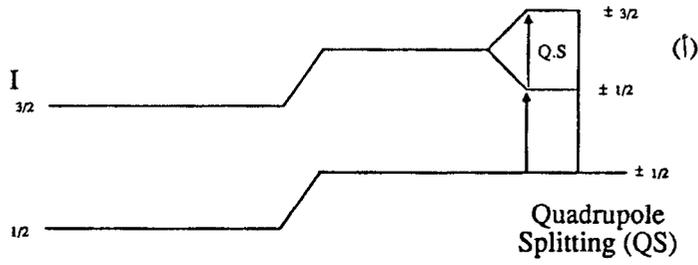
$$[\Psi_s]_a^2 < [\Psi_s]_s^2 \quad (5-4)$$

فإننا نحصل على انزياح سالب.

## ٥ - ١٠ - ٢ الانزياح الحراري Thermal Shift

يحدث الانزياح الحراري بسبب وجود المصدر والمادة الممتصة عند درجات حرارة مختلفة، ويسمى هذا الانزياح الحراري الأدنى أو الأحمر (thermal or red shift) أي انزياح في اتجاه الطاقة الأدنى.

وبسبب الانقسام الكوادريبولي (Quadrupole Splitting, Q.S) فإننا نحصل على خطين للامتصاص بدلاً من خط واحد حتى ولو أن كل ذرات المادة الممتصة لإشعاع جاما في حالة كيميائية مماثلة، ففي حالة النظيرين ( $^{57}\text{Fe}$ ) و ( $^{119}\text{Sn}$ ) حيث المغزل النووي ( $I = 3/2$ ) ينفرج لمستويين، في حين أن ( $I = 1/2$ ) يبقى كما هو، ونحصل على طيف مميز من الانتقالين:



شكل ٥-١٢ (أ) انفراج المستويات النووية.

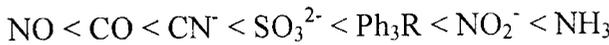
(ب) الامتصاص الكوادريبولي (a) =  $\text{FeSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , (b) =  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$

المسافة بين الشريطين أو خطوط الامتصاص تعادل الانفراج الكوادريبولي Q.S. ويمكن استنتاج من مواقع الانزياح الكيميائي والانقسام الكوادريبولي عدة معلومات، منها على سبيل المثال:

(أ) عدد الأكسدة كما مر ذكره.

(ب) تماثل البنية، فالبنيات المتماثلة  $FeCl_3$  أو  $FeCl_4$  لا تظهر انقساماً في انزياحها- أي تظهر شريط امتصاص واحد، أما البنيات غير المتماثلة مثل  $AuCl_2$  أو  $AuCl_2(CN)_2^{2-}$  فينقسم فيها شريط الامتصاص، حيث تعتمد قيمة الانقسام الكواريبولي على قوة المنح لليجاندا المرتبط.

(ج) قوة منح الليجاندا لإلكترونات  $\pi$ ، فإذا بدلنا نوع الليجاندا (L) في  $[Fe(CN)_5L]^{n-}$  فإننا نستطيع أن نحصل على معلومات مفيدة عن مقدرة الليجاندا (L) في منح إلكترونات  $\pi$ . وكلما قوي المنح زادت كثافة إلكترونات المدار (s) حول النواة، وبالتالي قل الانزياح الكيميائي (s). ولقد اتضح من قياسات طيف الموسبور لمركبات الحديد الترتيب التالي للانزياح الكيميائي.



### ٥ - ١٠ - ٣ طيف الموسبور للأكتينيدات

#### Mössbauer Resonances in the Actinides

لقد أصبح استخدام العناصر الأكتينية مؤخراً ذا أهمية في طيف الموسبور، ففي حالة الأنوية التي يكون مغزلها صفراً، فإن الحالة المثارة الأولى ( $2^+$ ) تزيد في طاقتها عن الأكتينيدات. أدناه ملخص لطنين بعض هذه العناصر:

#### (i) الأكتينيوم

إن الطنين المتاح هو الانتقال (27.5 keV) في النظير ( $^{227}Ac$ )، ويحول عمر النصف القصير (22 years) من الاستخدام المشاع:

#### (ii) الثوريوم

الطنين المتاح هو (49.8 KeV) ( $0 \rightarrow 2^+$ ) في النظير ( $^{232}Th$ )، ولا يوجد مصدر لأشعة جاما يناسب قياس هذا الطنين، وقد قيس باستخدام ما يعرف بالإثارة الكولمبية (Coulombic Excitation).

### (iii) البروتكتينيوم

الطنين المتاح هو (84.2 KeV) للانتقال ( $3/2 \rightarrow 5/2-$ ) في النظير ( $^{231}\text{Pu}$ ) ووجوده المحدود قلل من استخدامه.

### (iv) اليورانيوم

قيس طيف الموسبور لكل من ( $^{234}\text{U}$ ) و ( $^{236}\text{U}$ ) و ( $^{238}\text{U}$ ) باستخدام لجسيمات ( $\alpha$ ) مثل ( $^{242}\text{Pu}$ ).

### (v) النبتونيوم

قيس الانتقال ( $5/2- \rightarrow 5/2+$ ) الذي يعادل (59.6 keV) في النظير ( $^{237}\text{Np}$ ) باستخدام المصدر ( $^{241}\text{Am}$ )، ولوحظ طنين آخر عند (33 keV) لنفس النظير.

### (vi) البلوتونيوم

لم يتم قياس أي طنين لطيف الموسبور لهذا العنصر.

### (vii) الأاميريوم

لنظير ( $^{243}\text{Am}$ ) طنين عند (83.9 keV) المقابل للانتقال ( $5/2+ \rightarrow 5/2$ ).

### (viii) الكيوريوم

لم يقس حتى الآن.

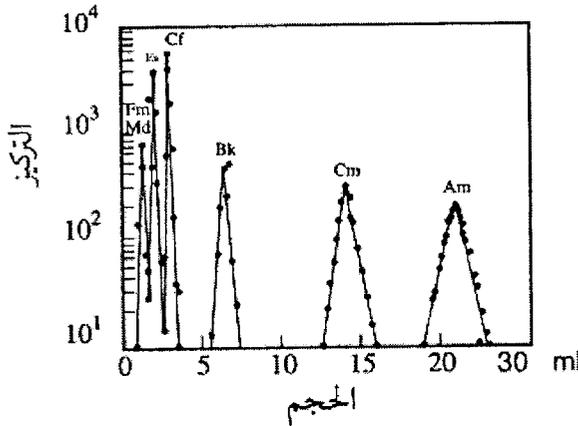
## ٥ - ١١ فصل الأكتينيدات

أمكن فصل العناصر الأكتينية، والحصول عليها بدرجات نقاوة مختلفة بطرق الفصل التقليدية التي استخدمت مع العناصر اللانثانية كما سبق وأن أشير إليها في الفصل الرابع، ومن هذه الطرق المعتمدة على زيادة تركيز العنصر التي استخدمت لفصل عنصر الأكتينيوم:

١ - الترسيب الجزئي للأكسالات، وذلك من محاليل حمض النتروجين المخفف، وهنا يتركز عنصر الأكتينيوم في المحلول الأم أو الهيدروكسيدات حيث يتجمع العنصر في أكثر الأجزاء ذوبانية.

٢ - التبلور الجزئي للأملاح الأكتينية المزدوجة مع نترات الماجنسيوم- يتجمع الأكتينيوم في الأجزاء الوسطى بين عنصري السماريوم (Sm) والنيوديم (Nd) أو مع نترات النشادر من محاليل لحمض النتروجين فيتركز عنصر الأكتينيوم في أكثر الأجزاء ذوبانية.

٣ - التبادل الأيوني، وتعد من أكثر طرق زيادة التركيز فعالية للفصل كما أشير إليها من قبل، وقد تمكن كل من العالمين ماكلين (Mc.Lean) وباترسون (Paterson) من فصل عنصر الأكتينيوم عن عنصر اللانثانيوم باستخدام المبادلات الأيونية التي لها القدرة على استبدال أيوناتها بأيونات المحاليل من حولها، ولقد استخدمنا محلول النشادر بطريقة تكوين متراكبات معقدة مستقرة، والشكل (٥-١٣) يوضح منحنى الإزاحة لبعض العناصر الأكتينية.



شكل ٥-١٣ : منحنى الإزاحة

وإضافة لما سبق فقد أمكن فصل عنصر الأكتينيوم بطرق التحلل الإشعاعي لبعض النظائر المشعة مثل الثوريوم، واليورانيوم، والبروتكتينيوم كما يتبين فيما يلي:

### ١ - التحلل الإشعاعي لنظير الثوريوم Th

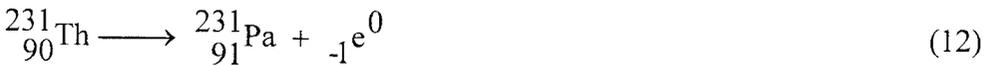
تم هذه الطريقة بخطوتين اثنتين هما التحلل الإشعاعي للثوريوم فيتكون الرادون، ثم تحلل الأخير ليكون الأكتينيوم كما يتضح من المعادلتين التاليتين.



ولم يتم الفصل النقي لعنصر الأكتينيوم من المصادر الطبيعية.

### ٢ - التحلل الإشعاعي لنظير اليورانيوم U

يوجد عنصر الأكتينيوم بالطبيعة في جميع خامات اليورانيوم بكميات ضئيلة جداً على هيئة النظير الذي كتلته (Ac)، وينتج بعد حصول التفاعلات التالية:



ويلاحظ على هذه الطريقة أن المتكوّن من عنصر الأكتينيوم (Ac) لا يتجاوز (15 mg) في الطن الواحد من اليورانيوم (U) إلى جانب ما مقداره (300 mg) من الرادون (Ra)، و (225 mg) من البروتكتينيوم (Pa).

### ٣ - التحلل الإشعاعي لنظير البروتكتينيوم Pa

تتم هذه العملية بعزل عنصر البروتكتينيوم النقي، والسماح له بالانحلال لمدة طويلة فيتكوّن عنصر الأكتينيوم بحالة نقية:



ويعاب على هذه الطريقة وجود عنصر البروتكتينيوم بكميات ضئيلة، والحاجة لوقت طويل للحصول على كميات معقولة من عنصر الأكتينيوم. ولطرق التحلل الإشعاعي لفصل عنصر الأكتينيوم عيوب منها، أنه لم يتم الفصل النقي للعنصر من مصادره الطبيعية للأسباب التالية:

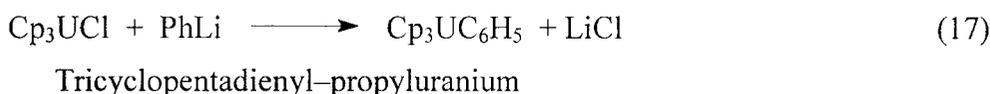
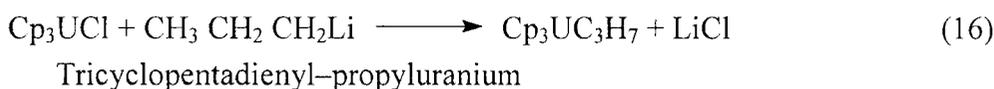
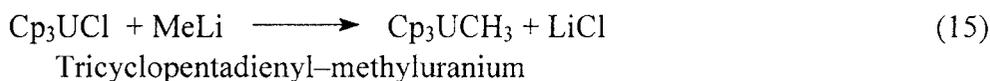
- ١ - وجود عنصر الأكتينيوم بكميات ضئيلة مع خامات اليورانيوم.
- ٢ - صعوبة اكتشاف العنصر وتعيينه لانخفاض طاقة بيتا ( $\beta$ ) المنطلقة من عنصر الأكتينيوم.
- ٣ - تشابه خواص عنصر الأكتينيوم مع عنصر اللانثانيوم الذي يوجد بتركيزات عالية في الخامات ساعد على فصل عنصر (La, Ac) عن بقية العناصر، والحاجة لخطوة أخرى لفصل عنصر (Ac) بصورة نقية.

### ٥ - ١٢ الكيمياء العضومعدنية للأكتينيدات

#### The Organometallic Chemistry of The Actinides

يوجد كثير من المركبات العضومعدنية الأكتينية التي تحتوي على المجموعتين العضويتين ( $\text{C}_5\text{H}_5 - \zeta^5$  و  $\text{C}_8\text{H}_8 - \zeta^8$ )، ويكون الربط فيها بين المعدن والمجموعة العضوية تساهمياً بقدر أكبر من ذلك الذي تكونه اللانثانيدات لمشاركة إلكترونات مدارات الغليف (5f) في تكوين الرابطة، ويستدل على ذلك من عدم

حصول التفاعل بين الهاليد (Cp<sub>3</sub>UCl) (C<sub>P</sub> = cyclopentadienyl) وكلوريد الحديد الثنائي (FeCl<sub>2</sub>) لتكوين الفروسين في الوقت الذي يحصل فيه التفاعل بين (Cp<sub>3</sub>LnCl) والكلوريد (FeCl<sub>2</sub>) مما يدل على ازدياد الصفة الأيونية للمركبات اللانثانية، ويعد المركب (Cp<sub>3</sub>UCl) أول مركب عضو معدني حضر لعنصر اليورانيوم، وقد أمكن باستخدامه تحضير مجموعة من المركبات العضو معدنية لليورانيوم كما يتضح من المعادلات التالية:

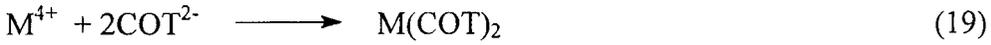


وجميع هذه المركبات حساسة للهواء وإن كانت ثابتة حرارياً. ومن المركبات العضو معدنية لعنصر اليورانيوم مركب (Cp<sub>4</sub>U)، وقد وجد أنه لا يحتوي على رابطة واحدة من الروابط (δ) الحلقية كما هو متوقع، ولكنه يحتوي على حلقات (ζ<sup>5</sup>) المتماثلة. يأخذ (COT) إلكترونين مكوناً نظام (π) الأروماتي الذي به عشر إلكترونات (C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>)، ويتضح ذلك أكثر في المعادلة التالية لتحضير المركب العضو معدني:



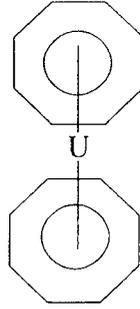
COT = cyclooctatetraene

والأنيون المتكون يمكنه التفاعل مع أيونات الأكتينيدات الرباعية مثل (U<sup>4+</sup>, Np<sup>4+</sup>, Pu<sup>4+</sup>) ليتكوّن المركب الأكتيني المعقد المتعادل:



(M = Pa, U, Np, Pu)

ويطلق على المركب الناتج اليورانوسين (Uranocene)، وهو مشابه لمركب الحديد العضو معدني (الفروسين)، ولهذا المركب تركيب الساندويتش (Sandwich Structure).

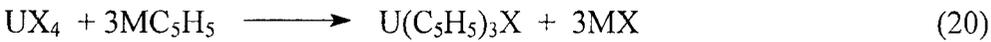


ومثل اليورانوسين هناك مركبات لها التركيب نفسه لعناصر أخرى مثل:

Thoriocene    Th (COT)<sub>2</sub>            Plutonocene    PU(COT)<sub>2</sub>

Neptunocene    Np(COT)<sub>2</sub>            Amercuriocene    Am(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>

وفيما يلي مجموعة من التفاعلات لتحضير بعض المركبات العضو معدنية للعناصر الأكتينية:



حيث:

X = Cl, Br, I

M = Li, Na, Tl



M = Np, Pu, Am

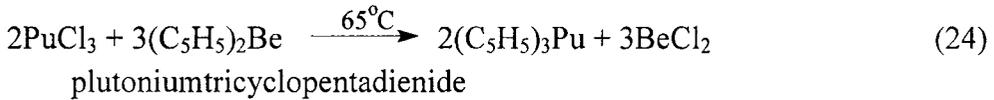
X = Cl, Br, I



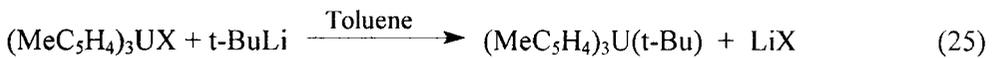
M = Th, Pa, U, Np

X = Cl, Br, I

R = alkyl, aryl, alkenyl, alkynyl



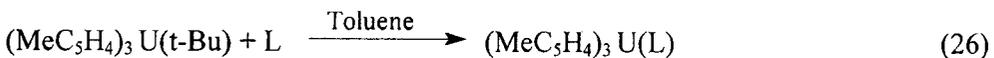
ومن الأمثلة الأخرى\*:



(X = Cl, Me C<sub>6</sub> H<sub>4</sub>)

الذي أمكن فصله على هيئة مركب أخضر غامق بعملية إعادة بلورة من الإيثر الثنائي.

من ناحية أخرى حضر  $(MeC_5H_4)_3U(t-Bu)$  باستخدام المركب الأولي  $(MeC_5H_4)_4U$ ، وعند مفاعلة المركب الثلاثي مع مجموعة من قواعد لويس نتج مركب اليورانيوم الثلاثي:



L = PMe<sub>3</sub>, THF, t-Bu CN, t-Bu NC, Et NC

\* لمزيد من التفاصيل انظر المرجع (٣٤).

## ٥-١٣ عناصر ما وراء الأكتينيدات

كان الاعتقاد فيما مضى أن لا وجود لعناصر أعدادها الذرية أكبر من العدد الذري (100)، ولقد أيد هذا التصور انخفاض الثبات النووي (Nuclear Stability) للعناصر التي تلي عنصر اليورانيوم بشكل ملحوظ مع ازدياد العدد الذري مما يعني ضآلة فترة نصف العمر (half time) لهذه العناصر التي لا تتجاوز ثوان معدودة للحد الذي يجعل من الصعب إجراء الدراسات على هذه العناصر دون استخدام طرق فيزيائية حديثة. وتحتل عناصر رذرفوريوم ( ${}_{104}\text{Rf}$ )، وهامانيوم ( ${}_{105}\text{Ha}$ ) والعنصر الذي عدده الذري (106) المجموعة الأولى التي أمكن تحضيرها (بعد اكتمال سلسلة الأكتينيدات) وهي العناصر الواقعة أسفل العناصر الانتقالية الثلاثة

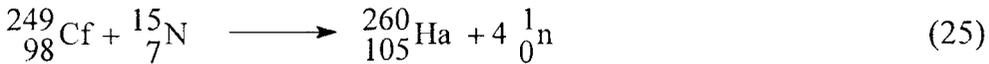
على النحو التالي:

Hf	Ta	W
Rf	Ho	106

وينتظر أن تتشابه خواص عناصر هاتين المجموعتين الكيميائية، والطبيعية (تكتمل السلسلة للعناصر عند العنصر الذي عدده الذري 102).

### طرق التحضير:

يمكن تحضير العنصر  ${}_{105}\text{Ha}$  بالتفاعل التالي:



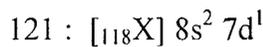
ويشار هنا إلى أن العنصر (106) اكتشفه علماء من الولايات المتحدة الأمريكية والاتحاد السوفيتي (السابق) عام (١٩٧٤) إلا أن تسميته لم تعتمد رسمياً إلا في أغسطس عام (١٩٩٥).

وقد تبين عند دراسة الترتيب الإلكتروني لهذه العناصر تشابهاً مع العناصر اللانثانية لاحتواء الغليف (7d) في مجموعتي العناصر على إلكترون واحد أو أكثر.

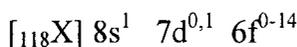
يبدأ شغل الغلاف (7p) عند (113) ويستمر حتى العنصر (118) ثم تكتمل سلسلة العناصر المتوقع وجودها في الدورة الثامنة من الجدول الدوري حيث يقع العنصران (119) و (120) في المجموعتين (IA) والثانية (IIA) على الترتيب ولهما الترتيب الإلكتروني التالي:



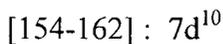
أما العنصر الذي عدده الذري (121) فيقع في المجموعة الثالثة (IIIB) وموضعه أسفل عنصر الأكتينيوم؛ لذا فمن المنتظر أن يكون له الترتيب الإلكتروني:



وللعناصر ذات الأعداد الذرية من (122) إلى (135)، فإن الترتيب الإلكتروني هو:



يضم الجدول الدوري الطويل (long form of periodic table) كما في شكل (٥-١٤) مجموعة أخرى من العناصر تتراوح أعدادها الذرية بين (136) إلى (168). تضم مجموعة العناصر ذات الأعداد الذرية (145-162)، وهي العناصر الانتقالية التي يمتلئ فيها الغلاف (7d) التي ينتظر أن يكون لها الترتيب الإلكتروني:



وبذا يكتمل الجدول الدوري للعناصر.

ولقد لاحظ عدد من العلماء المختصين الذين أجروا دراسات مفصلة على المستويات الطاقة (energy level) تقارب هذه المستويات للحد الذي يصعب معه ملاحظة وجود اختلاف بينها.

