

مقدمة في التراكيب البلورية An Introduction to Crystal Structures

(١,١) مقدمة

Introduction

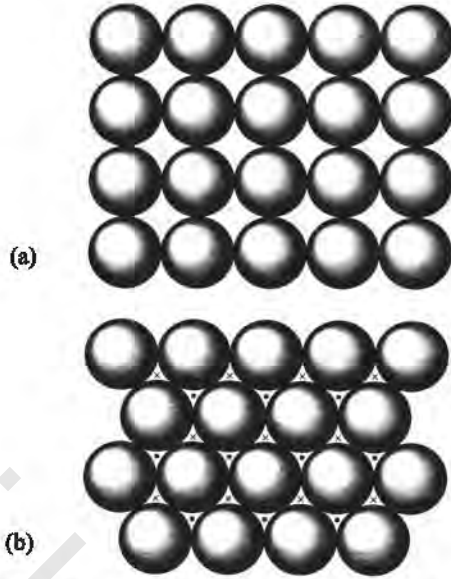
لكي نفهم الحالة الصلبة، نحن بحاجة إلى بعض التبصّر لتركيب البلورات البسيطة والقوى التي تمسكها ببعضها البعض، من ثم فإنه من هنا نبدأ هذا الكتاب. تتحدد التراكيب البلورية عادة بتقنية كريستالوجرافيا الشعاع السيني. تعتمد هذه التقنية على حقيقة أن المسافات بين الذرات في البلورات لها نفس قيمة الطول الموجي للأشعة السينية (برتبة 1Å أو 100 pm): تعمل البلورة هكذا كمحزوز حيود ثلاثي الأبعاد. يمكن لنموذج الحيود الناتج أن يُفسر ليعطي المواقع الداخلية للذرات في البلورة بدقة عالية، وهكذا يحدد المسافات والزوايا (بعض من المبادئ تحت هذه التقنية ستناقش في الفصل الثاني، حيث نستعرض الطرق الفيزيائية المتاحة لتوصيف الجوامد). إن معظم التراكيب المناقشة في هذا الكتاب سوف يتم تحديدها بهذه الطريقة.

إن تراكيب عديد من التراكيب البلورية اللاعضوية يمكن أن تناقش في حدود التراص البسيط للكرات، بالتالي فإننا سوف ندرس هذا أولاً قبل التحرك إلى الشكل التقليدي لأغلب البلورات.

(١,٢) التراص المحكم

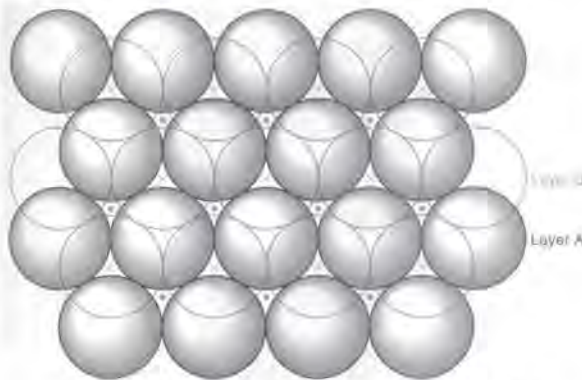
Close - Packing

فكر هذه اللحظة أن الذرة كرة صغيرة صلبة. يُظهر الشكل رقم (١,١) احتماليتين لترتيب طبقة من تلك الذرات المتماثلة. بالضغط على الطبقة المربعة في الشكل رقم (١,١) (a) فإن الكرات سوف تتحرك إلى المواقع كما في الشكل رقم (١,١) (b) بحيث تشغل الطبقة حيزاً أقل. تسمى الطبقة في الشكل رقم (١,١) (b) طبقة محكمة التراص (closed packed).

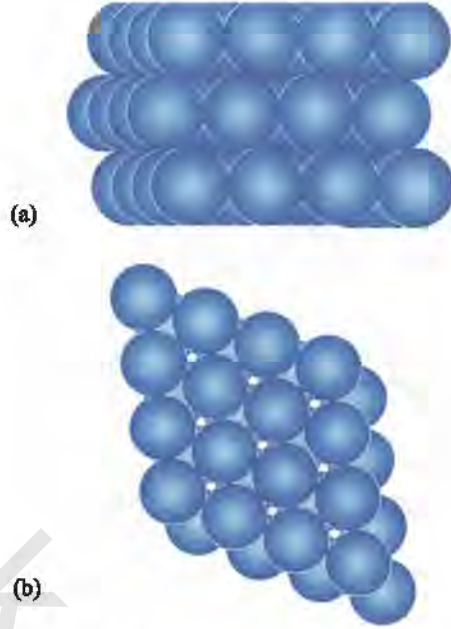


الشكل رقم (١, ١). (a) ترتيب مربع من كرات (b) طبقة محكمة التراص من كرات.

لكي تبني تركيب محكم التراص في ثلاثة أبعاد لابد أن نضيف طبقة ثانية (طبقة B). توضع كرات الطبقة الثانية في نصف ثقوب الطبقة الأولى. هذه الثقوب معلّمة بنقاط وتقاطعات في الشكل. توضع الطبقة B في الشكل رقم (١, ٢) فوق الثقوب المعلّمة بتقاطع (رغم أن هذا لا يعمل فرق كون أي طبقة نختار). عندما نضيف طبقة ثالثة، يكون هناك موقعان محتملان، حيث يمكنها أن تذهب. أولاً يمكنها أن تذهب مباشرة فوق الطبقة A في الثقوب غير المعلّمة: لو أننا عندئذ كررنا تسلسل الرص هذا فإننا سوف نبني الطبقات ABABABA.... وهكذا. يعرف هذا بالتراص المحكم السداسي (hcp) hexagonal close packing (الشكل رقم ١, ٣ (a)). في هذا التركيب لا تكون الثقوب المعلّمة بنقطة مشغولة إطلاقاً بكرات، تاركة قنوات صغيرة جداً خلال الطبقات (الشكل رقم ١, ٣ (b)).



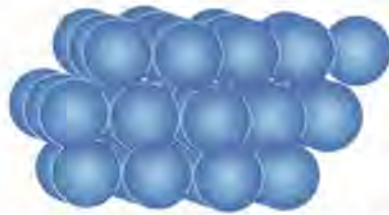
الشكل رقم (١, ٢). طبقتان من كرات محكمة التراص.



الشكل رقم (١,٣). (a) ثلاث طبقات hcp تظهر تسلسل تراص... ABAB... (b) ثلاث طبقات hcp تظهر القنوات الضيقة خلال الطبقات.

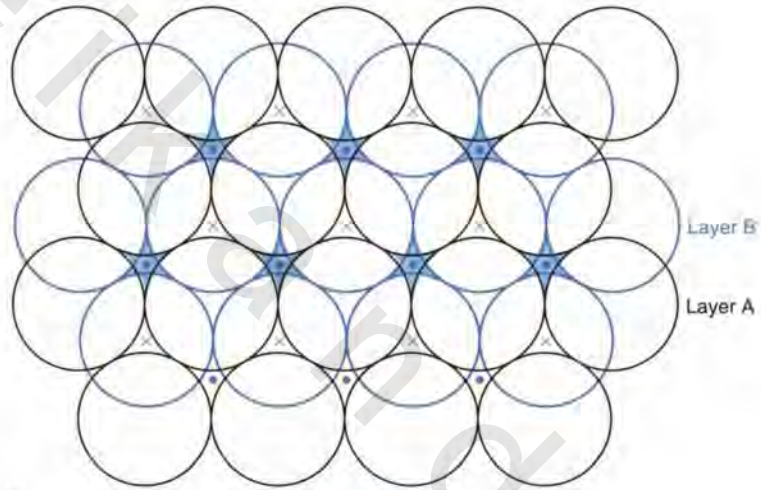
ثانياً: يمكن للطبقة الثالثة أن توضع فوق تلك الثقوب المعلّمة بنقطة. هذه الطبقة الثالثة التي سوف نرقمها C لن تكون واقعة بشكل مباشر فوق أي من A أو B. يعرف هذا بالتراص المحكم المكعبي (ccp) (الشكل رقم ١,٤). (تنشأ التسميات السداسي والمكعبي لهذه التراكيبات من تماثل التراكيبات الناتج - سوف يناقش هذا الشكل كاملاً فيما بعد).

يمثل التراص المحكم الاستخدام الأكثر كفاءة للفراغ عند رص كرات متماثلة - تشغل الكرات ٧٤٪ من الحجم: يقال لكفاءة التراص أنها ٧٤٪. تكون كل كرة في التركيب محاطة باثنتي عشرة متجاورات على أبعاد متساوية - ست في نفس الطبقة وثلاث في الطبقة الأعلى وثلاث في الطبقة الأدنى: وهكذا يكون رقم التناسق للذرة في التركيب محكم التراص ١٢.



الشكل رقم (١,٤). ثلاث طبقات ccp.

سمة أخرى مهمة للتراكيب محكمة التراص هي شكل وعدد المقادير الصغيرة من الفراغات المحصورة بين الكرات. يتم احتواء نوعين من الفراغ بداخل التركيب محكم التراص: يسمى الأول الذي سوف ندرسه بالفجوة الثمانية. يبين الشكل رقم (١,٥) (a) طبقتين محمكتي التراص مرة أخرى، لكن الآن بفجوات ثمانية مظلمة. تحيط بكل من هذه الفجوات ست كرات، ثلاث في الطبقة A وثلاث في الطبقة B. تقع مراكز هذه الكرات على أركان ثنائي الأوجه، ومن ثم تكون التسمية (الشكل رقم ١,٥) (b). لو أن هناك n كرة في النسق (الترتيب) فعندئذ يكون هناك n فجوة ثمانية.



(a)



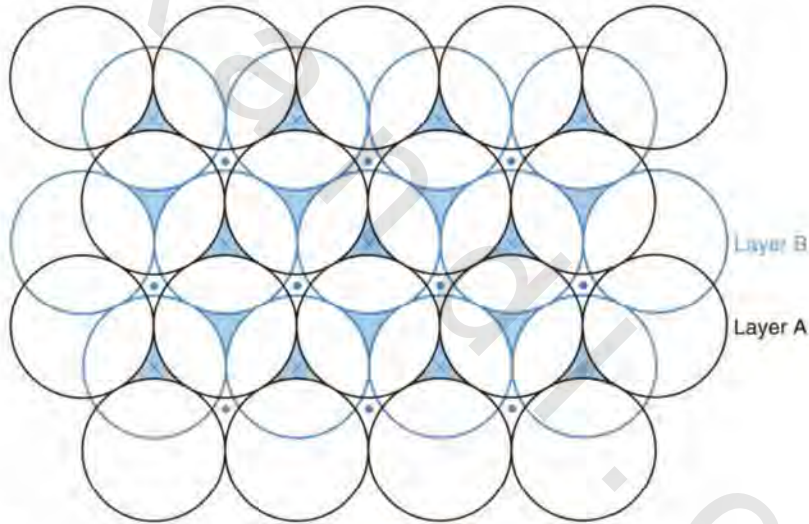
(b)

الشكل رقم (١,٥). (a) طبقتين من كرات محكمة التراص مشتملة على فجوات ثمانية (b) تمثيل الحاسوب لفجوة ثمانية.

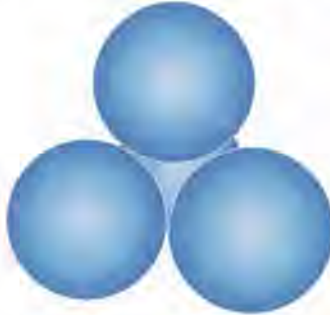
بالمثل، يبين الشكل رقم (١,٦) (a) طبقتين محمكتي التراص، الآن مع النوع الثاني من الفراغ، الفجوات الرباعية tetrahedral holes، مظلمة. تحيط بكل من هذه الفجوات أربع كرات، مع مراكز على أركان رباعي الأوجه

(الشكل رقم ١, ٦ (a)). لو أن هناك n كرة في النسق. فعندئذ يكون هناك $2n$ فجوة رباعية. تكون الفجوات الثانية في التركيب محكم التراص أكبر حجماً بكثير من الفجوات الرباعية- وتكون محاطة بست ذرات بدلاً من أربع. أنها مسألة هندسة بسيطة لحساب أن نصف قطر الكرة التي سوف تلائم الفجوة الثانية بالضبط في نسق محكم التراص من الكرات بنصف قطر r هو $0.414r$. للفجوة رباعية يكون نصف القطر هو $0.225r$ (الشكل رقم ١, ٧).

بالطبع فإن مسلسلات تراص لا تعد ولا تحصى تكون ممكنة عندما تتكرر طبقات التراص؛ رغم هذا فإن التراصين الممكنين السداسي والمكعبي هما اللذان يكونان على درجة قصوى من التبسيط وهما المتقابلان الأكثر شيوعاً في التراكيب البلورية للغازات النبيلة والعناصر الفلزية. يوجد فقط تسلسلان تراص آخران في البلورات الثامة للعناصر، ABAC مكررة في Na، Pr، La و Am وطبقة مكررة بتسعة ABACACBCB في Sm.

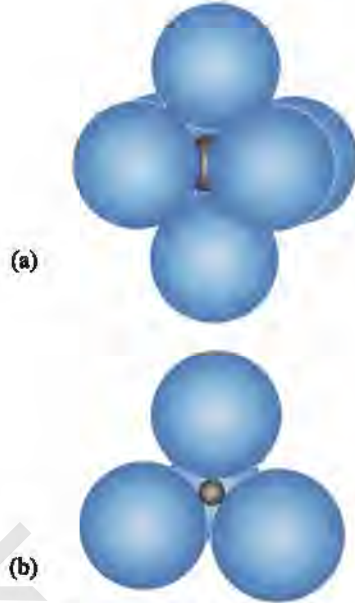


(a)



(b)

الشكل رقم (١, ٦). (a) طبقتين من كرات محكمة التراص بفجوات رباعية مظلمة (b) تمثيل بالحاسوب لفجوة رباعية.

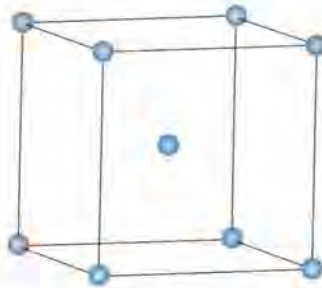


الشكل رقم (١,٧). (a) كرة بنصف قطر $0.414r$ تلائم فجوة ثمانية مظلمة (b) كرة بنصف قطر $0.225r$ تلائم فجوة رباعية.

(١,٣) تراكيب ممرزة الجسم وبسيطة

Body-Centered and Primitive Structures

لا تتلاءم بعض الفلزات مع تركيب محكم التراص لكن يكون لها طريقة تراص أقل كفاءة إلى حد ما: هذا هو التركيب المكعبي ممرز الجسم (bcc) body-centred cubic structure (bcc) المبين في الشكل رقم (١,٨) (على عكس المخططات السابقة تكون مواقع الذرات هنا ممثلة - وفي المخططات التالية - بكرات صغيرة لا تتلامس: إن هذه عن جدارة وسيلة لفتح التركيب والسماح له أن يشاهد بصورة أوضح - سنناقش مسألة حجم الذرة والأيون في المقطع ٤, ٦, ١). في هذا التركيب تكون الذرة في منتصف المكعب محاطة بثان ذرات متماثلة وعلى أبعاد متساوية على أركان مكعب - يتم تخفيض رقم التناسق من اثني عشر إلى ثمان وتكون كفاءة التراص الآن 68% مقارنة بـ 74% للتراص المحكم.

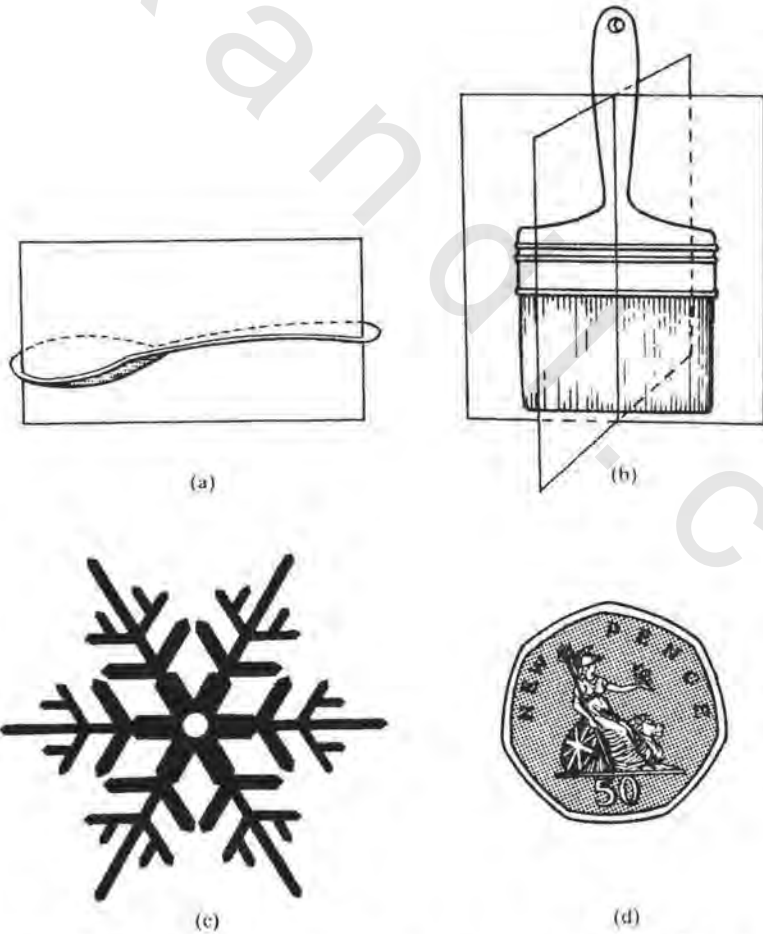


الشكل رقم (١,٨). ترتيب مكعبي ممرز الجسم.

(١,٤) تماثل

Symmetry

قبل أن نناقش التراكيب البلورية أبعد من ذلك، سوف ننظر إلى التماثل الموضح بالتراكيب. إن مفهوم التماثل يكون مفيداً للغاية عندما نأتي إلى وصف أشكال كل من الجزيئات المنفردة والتراكيب منتظمة التكرار، حيث إنها تقدم طريقة لوصف السمات المتشابهة في تراكيب مختلفة بحيث تصبح موحدة السمات. إن تماثل الأشياء في الحياة اليومية يكون بمثابة شيء يمكن التعامل معه وملاحظته بدون الحاجة إلى التفكير فيه. خذ بعض الأمثلة البسيطة الموضحة في الشكل رقم (١,١١). لو أنك تخيلت أن هناك مرآة تقسم الملعقة إلى النصف على طول الخط المشار إليه، فعندئذ يمكن مشاهدة أن نصف الملعقة هو صورة مرآة أو انعكاس للنصف الآخر. بالمثل مع فرشاة الطلاء، هناك فقط مستويان مرآويان متعامدين يقسمانها.



الشكل رقم (١,١١). أشياء مألوفة تظهر تماثل (a) ملعقة (b) فرشاة طلاء (c) كسفة ثلجية (d) عملة معدنية 50p.

يمكن للأشياء أيضاً أن يكون لها تماثل دوراني. تخيل في الشكل رقم (١, ١١) (a) محور يمر خلال مركز زهرة اللين الثلجية snow flake؛ بنفس الطريقة التي تدور بها العجلة حول محور، لو أن زهرة اللين الثلجية تدور خلال $\frac{1}{6}$ من الدورة، فإن الوضع الجديد لا يمكن تمييزه عن الوضع القديم. بالمثل في الشكل رقم (١, ١١) (b) فإن دوران عملة p بمقدار $\frac{1}{7}$ من الدوران التام يُحضرنا إلى نفس الوضع القديم الذي بدأناه (بإهمال النموذج على السطح). إن التماثل المملوك بواسطة شيء أو هدف منفرد والذي يصف تكرار الأجزاء المتماثلة من الشيء يعرف بتماثله النقطي point symmetry.

إن أفعالاً مثل دوران جزيء تسمى عمليات التماثل symmetry operations وتمثل محاور الدوران ومستويات المرآة المملوكة للأشياء أمثلة على عناصر التماثل symmetry elements.

يُستخدم بصورة أكثر شيوعاً شكلان من ترميز التماثل. نحن ككيميائيين سوف نأتي عبر الاثنين. يكون ترميز شونفليز Schoenflies مفيداً لوصف التماثل النقطي للجزيئات المنفردة ويكون مستخدماً بواسطة الباحثين في مجال الأطياف. يمكن لترميز هرمان-ماجوين Herman-Mauguin أن يستخدم لوصف التماثل النقطي للجزيئات المنفردة، لكن يمكن بالإضافة لهذا أن يستخدم لوصف علاقة الجزيئات المختلفة ببعضها في الفراغ، فيما يسمى تماثل- فراغي space-symmetry، وبالتالي يكون هو للصبغة الأكثر شيوعاً في الكريستالوجرافيا والحالة الصلبة. سوف نعطي هنا ترميز شونفليز في أقواس بعد ترميز هرمان-ماجوين.

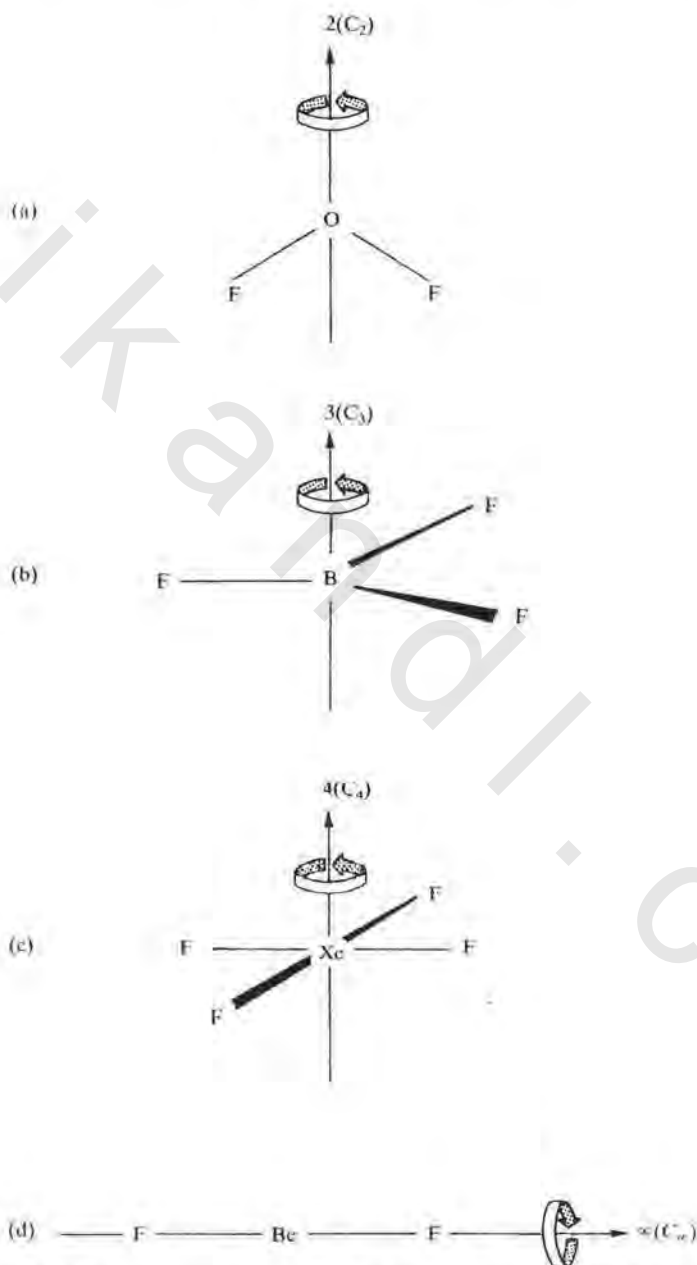
(١, ٤, ١) محاور التماثل Axes of Symmetry

كما ناقشنا سابقاً لزهرة الثلج وعملة p، 50، يمكن للجزيئات والبلورات أن تملك تماثلاً دورانياً. يوضح بالشكل رقم (١, ١٢) هذا لعدة جزيئات.

في الشكل رقم (١, ١٢) (a) يعرف المحور الدوراني على أنه خط رأسي خلال ذرة O في OF_2 : ينتج الدوران حول هذا الخط بـ 180° في اتجاه السهم جزيئاً بمنظر طبق الأصل. يسمى الخط الذي يدور حوله الجزيء بمحور تماثل، ويكون في هذه الحالة محور ثنائي النقلة، بسبب أنه يجب أن ننجز العملية مرتين لإعادة الجزيء إلى وضع البداية.

يرمز لمحور الدوران بالرمز $n(C_n)$ حيث n هي رتبة المحور. لهذا يكون محور جزيء OF_2 الدوراني هو $2(C_2)$. يملك جزيء BF_3 في الشكل (١, ١٢) (b) محور ثلاثي النقلة بتماثل $3(C_3)$ بسبب أن $\frac{1}{3}$ من الدوران يترك الجزيء بنفس المنظر، وتعيد ثلاث دورات الجزيء بالخلف إلى موضع البداية. بنفس الطريقة يكون لجزيء XeF_4

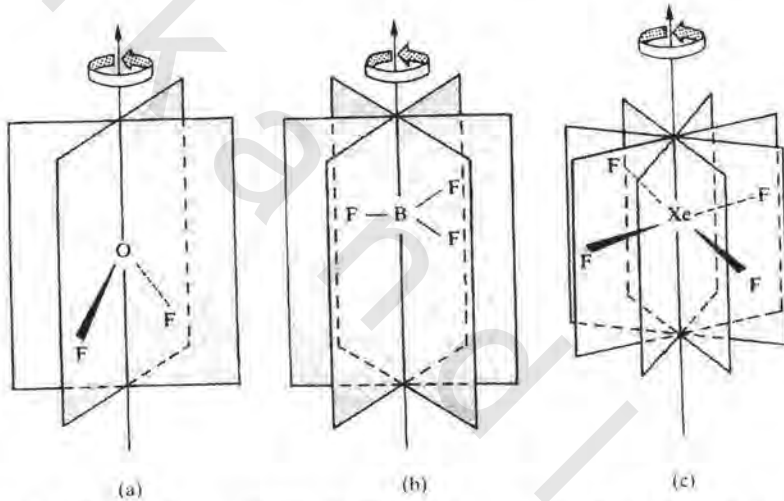
في (e) محور رباعي النقلة $4(C_4)$ وأربع دورانات بقيمة الربع تكون ضرورية لإعادته إلى البداية. يكون لكل الجزئيات الخطية محور $\infty(C_\infty)$ ، ومثل ما هو موضح لجزء BeF_2 في (d)؛ رغم ذلك فإن دوران جزء من دائرة من خلاله يبدو متماثلاً. إن الدوران الأصغر المحتمل هو $1/\infty$ وبالتالي يكون للمحور رتبة دوران لا نهائية.



الشكل رقم (١، ١٢). محاور تماثل في الجزئيات (a) محور دوران ثنائي في OF_2 (b) محور دوران ثلاثي في BF_3 (c) محور دوران رباعي في XeF_4 (d) محور دوران ∞ في BeF_2 .

Planes of Symmetry (١, ٤, ٢)

تقع مستويات الانعكاس أو مستويات مرآة في الجزيئات المعزولة وفي البلورات، بحيث أن أي شيء على جانب المستوى يكون صورة مرآة للآخر. في التركيب، يعرف مستوى الانعكاس هذا بمستوى تماثل **plane of symmetry** ويعطى الرمز m (σ) قد يملك الجزيء واحد أو أكثر من مستويات التماثل ويوضح المخطط في الشكل رقم (١, ١٣) بعض الأمثلة. لجزيء OF_2 المستوى مستويًا تماثل (الشكل رقم ١, ١٣ (a)) واحد في مستوى الجزيء والآخر بزاوية قائمة لهذا. لكل الجزيئات المستوية يكون مستوى الجزيء هو مستوى التماثل، تبين مخططات BF_3 و XeF_4 (جزيئات مستوية أيضاً) فقط مستويات التماثل التي تكون متعامدة على مستوى الجزيء.



الشكل رقم (١, ١٣). مستويات تماثل في الجزيئات (a) مستويات تماثل في OF_3 (b) مستويات تماثل في BF_3 و (c) مستويات تماثل في

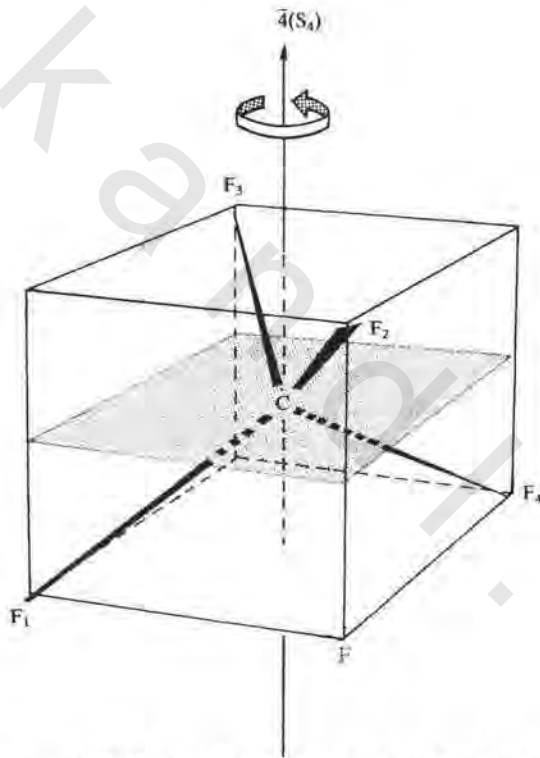
XeF_4 .

Inversion (١, ٤, ٣)

تسمى عملية التماثل الثالثة التي نبيتها في هذا القطاع انقلاباً **inversion** خلال مركز تماثل ويعطى الرمز $\bar{1}$ (i). لك في هذه العملية أن تتخيل خطاً مرسوماً من أي ذرة في الجزيء خلال مركز التماثل وتستمر لنفس المسافة على الجانب الآخر. لو أن هذا لأي ذرة يقابل ذرة ماثلة على الجانب الآخر، عندئذ يكون للجزيء مركز تماثل. من الجزيئات المبيته في الشكل رقم (١, ١٢) يملك كل من XeF_4 و BeF_2 مركز تماثل، أما BF_3 و OF_3 فلا.

Inversion Axes and Improper Axes غير صحيحة $(1, 4, 4)$ محاور تناوب ومحاور تماثل

يوصف عنصر التماثل الأخير بطريقة مختلفة بواسطة النظامين، رغم أن توصيف كليهما يستخدم اتحاد من عناصر التماثل الموصوفة سابقاً. يكون محور انقلاب هرمان-ماجوين هو اتحاد من دوران وانقلاب ويعطى الرمز \bar{n} . يتكون عنصر التماثل من دوران بـ $1/n$ من الدورة حول المحور، متبوعاً بانقلاب خلال مركز التماثل. مبين في الشكل رقم (١, ١٤) مثال على محور انقلاب $\bar{4}$ للجزيء رباعي الأوجه مثل CF_4 . يظهر الجزيء داخل مكعب حيث يجعل هذا مشاهدة عناصر التماثل أكثر سهولة. يأخذ الدوران حول المحور خلال F_1 90° إلى الوضع المبين مثل F منقطة؛ يأخذ الانقلاب خلال المركز هذه الذرة عندئذ إلى الموضع F_3 .



الشكل رقم (١, ١٤). محور انقلاب (غير صحيح) (محو تناوب) $\bar{4} S_4$ للتماثل في جزيء CF_4 الرباعي الأوجه.

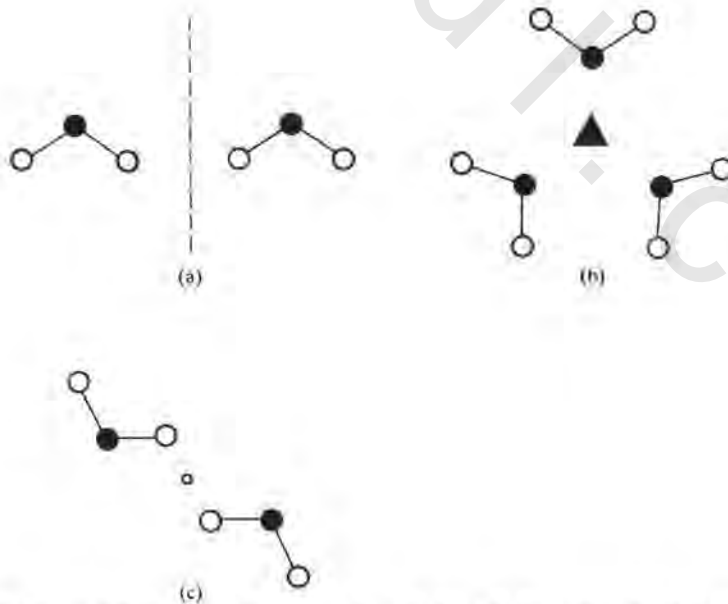
يكون عنصر التماثل المكافئ في ترميز شونفليز هو محور تناوب التماثل S_n improper axis of symmetry الذي هو اتحاد من دوران وانعكاس. يتكون عنصر التماثل من دوران بـ $1/n$ من دورة حول المحور متبوعاً بانعكاس خلال مستوى بزوايا قائمة إلى المحور. يمثل الشكل رقم (١, ١٤) هكذا محور S_4 حيث تدور F_1 إلى الوضع المنقط ومن ثم تنعكس إلى F_2 . إن محوري الانقلاب وتناوب التماثل للنظامين مبين في الجدول رقم (١, ١).

الجدول رقم (١,١). عناصر تماثل (تناظر) متكافئة في نظامي شونفليز Schoenflies وهرمان-ماجوين Hermann-Mauguin.

هرمان-ماجوين Hermann-Mauguin	شونفليز Schoenflies
$2 \equiv m$	$S_1 \equiv m$
$\bar{1} = 1$	$S_2 \equiv i$
$\bar{6}$	S_3
$\bar{4}$	S_4
$\bar{3}$	S_6

(١,٤,٥) التماثل في البلورات Symmetry in Crystals

أظهرت المناقشة حتى الآن عناصر التماثل التي تنتمي إلى الجزئيات المنفردة. من ناحية ثانية، نحن نهتم في الحالة الصلبة بالنسق المنتظم من ذرات، أيونات وجزئيات، وهي أيضاً تكون مرتبطة بنفس عناصر التماثل هذه. يعطي الشكل رقم (١,١٥) أمثلة (ليست حقيقية) لكيفية إمكانية انتظام الجزئيات في البلورة. في (b) ترتبط ثلاث جزئيات OF_2 ببعضها البعض بمحور دوران ثلاثي النقلة: في (c) يرتبط جزئتان OF_2 بمركز انقلاب. لاحظ أن في كل من (b) و (c) تكون الجزئيات مرتبطة فراغياً بعنصر تماثل لا تملكه هذه الجزئيات في حد ذاتها، يطلق على هذا تماثل موقع Site Symmetry لها.



الشكل رقم (١,١٥). التماثل في الجوامد (a) جزئتا OF_2 يرتبطا بمستوى تماثل (b) ثلاث جزئيات من OF_2 ترتبط بمحور تماثل ثلاثي الدوران (c) جزئتا OF_2 يرتبطا بمركز انقلاب.

(١,٥) الشبكيات وخلايا وحدة التركيب

Lattices and Unit Cells

البلورات هي دقائق صلبة منتظمة الشكل ذات أوجه لامعة مسطحة. لقد تم للمرة الأولى بواسطة روبرت هوك Robert Hooke في ١٩٦٤ م ملاحظة أن انتظام المظهر الخارجي لها هو انعكاس لدرجة عالية من انتظام داخلي. تختلف بلورات نفس المادة، رغم ذلك في الشكل بدرجة ملحوظة. لاحظ أستينو Steno في ١٦٧١ م أن هذا ليس بسبب أن تركيبها الداخلي يختلف، لكن بسبب أن بعض الأوجه تنمو أكثر مما تفعله الأخرى. إن الزاوية بين أوجه متشابهة على بلورات مختلفة من نفس المادة تكون دائماً متطابقة تعكس ثباتية الزوايا بين سطحية *interfacial angles* الانتظام الداخلي داخل البلورات. تشتق كل بلورة من "قالب بناء" أساسي الذي يتكرر بصفة مستمرة، في كل الاتجاهات، بطريقة منتظمة بشكل تام، يعرف قالب البناء هذا بخلية وحدة التركيب *Unit cell*.

لكي نتحدث عن الآلاف العديدة من التراكيب البلورية المعروفة ونقارن بينها ، فلا بد من وسيلة لتعريف وتصنيف التراكيب. يتم إحراز هذا بتعريف شكل وتمائل كل خلية وحدة تركيب بالإضافة إلى حجمها ومواقع الذرات بداخلها.

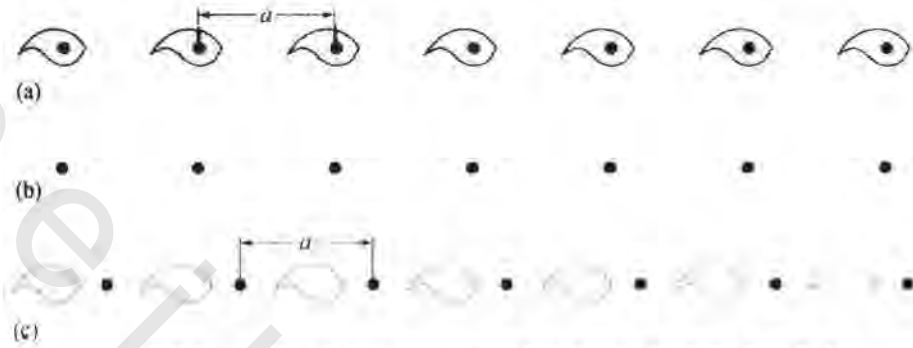
(١,٥,١) الشبكيات Lattices

إن النسق المنتظم الأبسط هو خط من أشياء أو أهداف مرتبة فراغياً بالتساوي أو متساوية فراغياً. مثل تلك المصورة بالفواصل في الشكل (١,١٦) (a). توجد نقطة على نفس المكان في كل هدف: لو أننا الآن نزيل الأهداف تاركين النقاط، فسوف نحصل على خط من نقاط متساوية فراغياً، تباعد *a* (الشكل ١,١٦) (b). يسمى خط النقاط الشبكية *Lattice*، ولا بد لكل نقطة شبكية *Lattice point* (نقطة) أن يكون لها محيطات متطابقة *identical surroundings*. هذا هو المثال الوحيد لشبكية ذات بعد واحد ويمكن أن تتغير فقط في التباعد أو المسافة *a* وبالإمكان أن يوجد خمس شبكيات ذات بعدين. والأمثلة على هذا يمكن مشاهدتها يومياً في ورق الحائط والبلاط.

(١,٥,٢) خلية وحدة تركيب ببعد واحد وبعدين *One- and Two Dimensional Unit cells*

تقع خلية وحدة التركيب في بعد واحد في الشكل رقم (١,١٦) (a) بين خطين رأسيين. لو أخذنا خلية وحدة التركيب هذه وكرناها مرات عديدة سوف نعيد إنتاج النسق الأصلي. لاحظ أنه لا يهم أين نضع نقاط الشبكية في التركيب طالما أن لها محيطات متطابقة. قد حركنا في الشكل رقم (١,١٦) (c) نقاط الشبكية وخليئة وحدة التركيب، لكن تكرر خلية وحدة التركيب هذه سوف يظل يعطي نفس النسق - لقد حركنا ببساطة نقطة الأصل لخلية

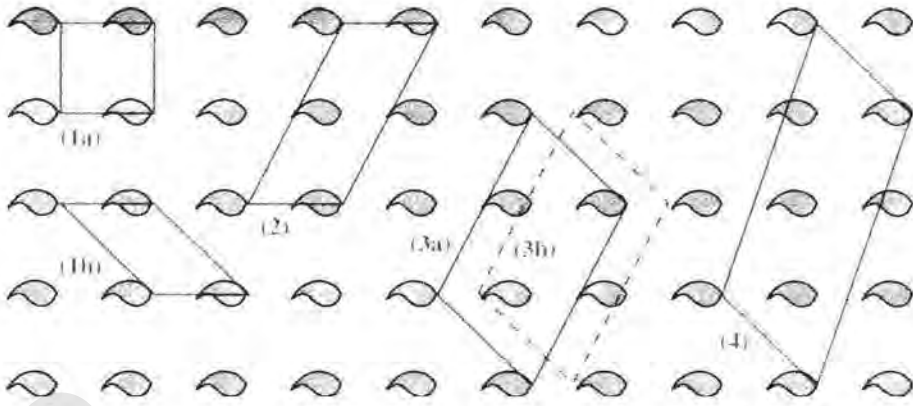
وحدة التركيب، لا توجد على الإطلاق خلية وحدة التركيب وحيدة تكون صحيحة. يمكن اختيار العديد ويعتمد الاختيار على كل من الملاءمة والتقليد. يكون هذا صحيحاً بدرجة متساوية في بعدين وثلاثة أبعاد.



الشكل رقم (١, ١٦). (a,b) شبكية في بعد واحد (c) اختيار خلايا وحدة التركيب.

تكون خلايا وحدة التركيب للشبكيات ثنائية الأبعاد متوازية الأضلاع مع أركانها عند مواضع متكافئة في النسق (أي تكون أركان خلية وحدة التركيب هي نقاط شبكية). قد شاهدنا في الشكل رقم (١, ١٧) نسق مربع بخلايا وحدة تركيب مرسومة عديدة ومختلفة. لو أن كلاً من هذه تتكرر، سوف تنتج النسق: يكون من الملائم أن نختار الخلية الأصغر التي تمثل تماثل التركيب. كل من خلتي وحدة التركيب (1a) و(1b) تكون بنفس الحجم ولكن تُظهر (1a) بوضوح أنها نسق مربع وسوف يكون هذا اختيار ملائم. يوضح الشكل رقم (١, ١٨) نفس المبادئ ولكن لنسق مستطيل ممرکز، حيث ستكون (a) هي الاختيار الملائم بسبب أنها تحتوي على معلومات عن التمرکز؛ تفقد خلية وحدة التركيب الأصغر هذه المعلومة. من الممكن دائماً أن نعرّف خلية وحدة تركيب مائلة غير ممرکز، لكن بفعل هذا قد نفقد معلومات عن تماثل الشبكية.

يكون لخلتي وحدة التركيب مثل (1a) و(1b) في الشكل رقم (١, ١٧) و(b) في الشكل رقم (١, ١٨) نقطة شبكية عند كل ركن. من ناحية ثانية، تحتوي كلا منها على نقطة شبكية واحدة بسبب أن خلايا وحدة التركيب الأربعة تشارك في كل نقطة شبكية. يطلق عليها خلايا وحدة تركيب بسيطة Primitive Unit Cells وتعطى الرمز P. تحتوي خلية وحدة التركيب في الشكل رقم (١, ١٨) نقطتي شبكية - واحدة من الأركان الأربعة المشاركة وواحدة يتم احتواؤها بالكامل داخل الخلية. يطلق على هذه الخلية ممرکز Centered وتعطى الرمز C.



الشكل رقم (١, ١٧). اختيار خلية وحدة التركيب في شبكية ذات بعدين مربعة.



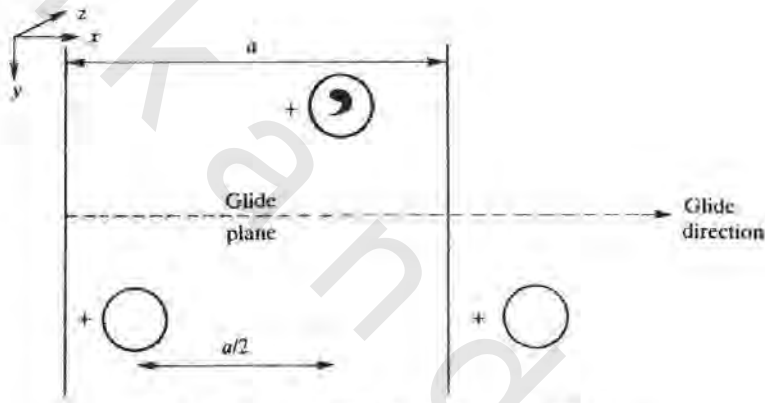
الشكل رقم (١, ١٨). اختيار خلية وحدة التركيب في شبكية مستطيلة ممركرة.

(١, ٥, ٣) عناصر تماثل انتقالي Translational Symmetry Elements

أدخلنا في القسم (١, ٤) فكرة التماثل، في كل من الجزئيات المنفردة والنسق الممتد من الجزئيات، مثل تلك الموجودة في الجزئيات. قبل أن نذهب إلى مناقشة شبكيات الأبعاد الثلاثة وخلايا وحدة التركيب، فإنه من الضروري أن ندخل عنصري تماثل إضافيين: يشتمل هذان العنصران على انتقال ويكون موجود فقط في الحالة الصلبة.

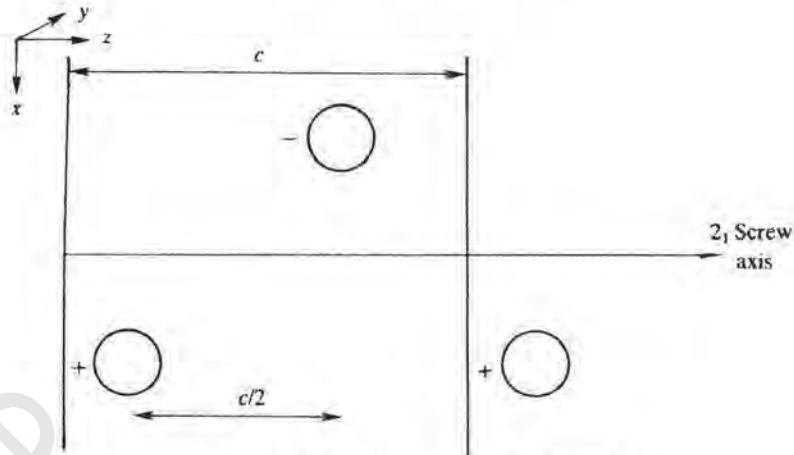
يجمع مستوى الانزلاق glide plane انتقالاً مع انعكاس، الشكل رقم (١, ١٩) هو مثال لعنصر التماثل هذا. يظهر المخطط جزءاً من تركيب ثلاثي الأبعاد متكرر في إسقاط على مستوى الصفحة؛ تمثل الدائرة جزئياً أو أيوناً في التركيب وهناك مسافة a بين المواضع المتطابقة. تشير العلامة + بعد الدائرة أن الجزيء يقع فوق مستوى الصفحة في الاتجاه z . يكون مستوى التماثل في المستوى xz عمودياً على الصفحة ويشار إليه بالخط المنقط. يتكون عنصر التماثل من انعكاس خلال مستوى التماثل هذا متبوعاً بانتقال. في هذه الحالة يكون الانتقال إما في اتجاه x

وإما في اتجاه z (أو على طول القطر) وتكون مسافة الانتقال هي نصف المسافة المكررة في ذلك الاتجاه. يحدث الانتقال في الشكل الموضح في الاتجاه x . تكون المسافة المكررة بين الجزئيات المتطابقة هي a وبالتالي يكون الانتقال $a/2$ ويسمى عنصر التماثل/انزلاق a . سوف نلاحظ شيئاً حول الجزئيء المولد بعنصر التماثل هذا: أولاً: إنه ما زال يملك علامة + مقابلة له، بسبب أن الانعكاس في المستوى يترك محور z على حاله وثانياً: يصبح الآن عليه فاصلة. بعض الجزئيات عندما تنعكس من خلال مستوى تماثل تكوّن متماكية (متشاكلة) بصرياً *enantiomorph* والذي يعني أنها لا تكون قابلة للتطابق على بعضها البعض على صورة المرآة لها: يشير وجود الفاصلة إلى أن الجزئيء قد يكون تزامزاً بصرياً *enantiomorph*.

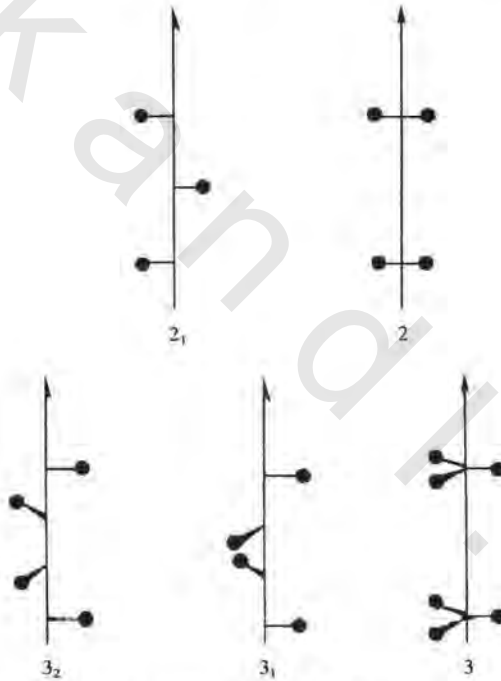


الشكل رقم (١٩، ١). انزلاق a عمودي على b .

يؤلف المحور اللولبي انتقالاً مع دوران، تكون لمحاور الدوران الرمز العام n ، حيث n هو رتبة دوران المحور (ثنائي الطية أو النقلة، ثلاثي الطية أو النقلة... إلخ)، وتعطى مسافة الانتقال بالنسبة i/n . يوضح الشكل رقم (٢٠، ١) محور لولبي 2_1 . في هذا المثال، يقع المحور اللولبي على طول z ومن ثم لا بد للانتقال أن يكون في الاتجاه z بقيمة $c/2$ حيث c هي المسافة المكررة في الاتجاه z . لاحظ أن الجزئيء في هذه الحالة يبدأ فوق مستوى الصفحة (مشار إليه بالعلامة +)، لكن يكون تأثير دوران ثنائي الطية هو أن نأخذه دون مستوى الصفحة (علامة -). ربما يوضح الشكل رقم (٢١، ١) هذا بشكل أكثر وضوحاً ويبين التأثيرات المختلفة لمحاور الدوران والمحاور اللولبية من نفس الرتبة على تركيب متكرر. تنتج محاور الدوران والمحاور اللولبية الأشياء التي تكون متطابقة على الأصل. تنتج كل عناصر التماثل الأخرى - مستوى انزلاق، مستوى مرآوي، مركز انقلاب ومحور انقلاب - صورة مطابقة للأصل.



الشكل رقم (١,٢٠). محور لولبي 2_1 على طول z .

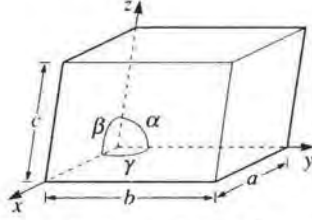


الشكل رقم (١,٢١). مقارنة تأثيرات محاور الدوران الثنائية والثلاثية والمحاور اللولبية.

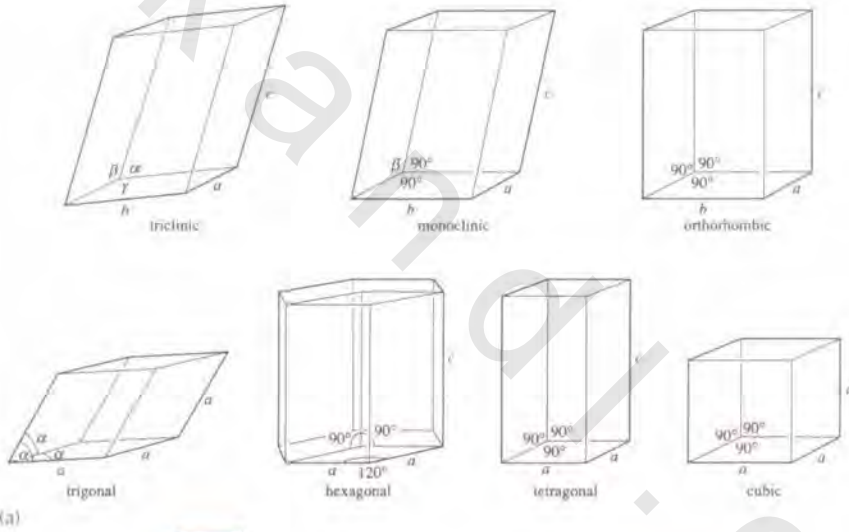
(١,٥,٤) خلايا وحدة تركيب ثلاثية الأبعاد Three-dimensional Unit Cells

يمكن تعريف خلية وحدة التركيب ثلاثية الأبعاد متوازي السطوح بثلاث مسافات a ، b و c وثلاث زوايا α ، β و γ كما هو مبين في الشكل رقم (١,٢٢). بسبب أن خلايا وحدة التركيب هي قوالب البناء الأساسية للبلورات فلا بد أن تكون شاغلة لكل الفراغ Space-Filling (أي لا بد أن ترص معاً لكي تملأ الفراغ). تكون كل

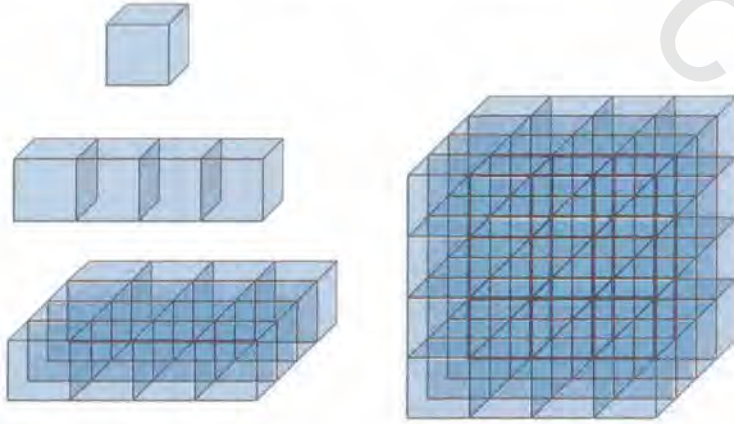
أشكال خلية وحدة التركيب الممكنة التي تحقق هذا المقياس مدونة في الشكل رقم (١,٢٣) وخصائصها مدونة في الجدول رقم (١,٢). تعرف هذه على أنها الأنظمة أو الأصناف البلورية السبعة. تحدد أشكال خلية وحدة التركيب هذه بالحد الأدنى من متطلبات التماثل والتي تكون مفصلة أيضاً في الجدول رقم (١,٢).



الشكل رقم (١,٢٢). تحديد المحاور، أبعاد خلية وحدة التركيب والزوايا لخلية وحدة تركيب عامة.



(a)



(b)

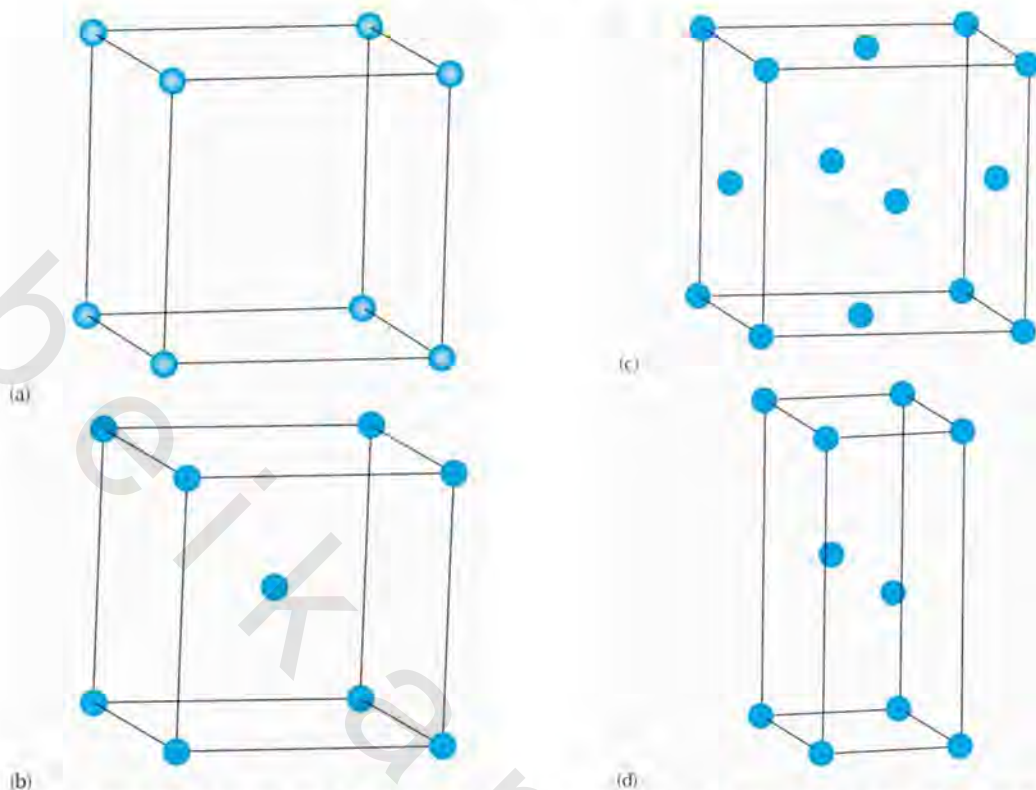
الشكل رقم (١,٢٣). (a) خلايا وحدة التركيب للأنظمة البلورية السبعة (b) تجميع خلايا وحدة تركيب مكعبية في بعد واحد، بعينين وثلاثة أبعاد.

الجدول رقم (١,٢). الأنظمة البلورية السبعة.

النظام	خلية وحدة التركيب	أدنى متطلبات التماثل
ثلاثي الميل	$\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$ $a \neq b \neq c$	لا يوجد
أحادي الميل	$\alpha = \gamma = 90^\circ$ $\beta \neq 90^\circ$ $a \neq b \neq c$	محور دوران ثنائي أو مستوى تماثل
متعامد الأضلاع	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ $a \neq b \neq c$	أي اتحاد من ثلاثة محاور ثنائية متبادلة عمودية أو مستويات تماثل
ثلاثي / معيني	$\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$ $a = b = c$	محور دوران ثلاثي
سداسي	$\alpha = \beta = 90^\circ$ $\gamma = 120^\circ$ $a = b \neq c$	محور دوران سداسي أو محور دوران سداسي غير صحيح (محور تناوب)
رباعي	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ $a = b \neq c$	محور دوران رباعي أو محور دوران رباعي غير صحيح (محور تناوب)
مكعبي	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ $a = b = c$	ثلاثة محاور دوران ثلاثي عند $109^\circ 28'$ نسبة إلى بعضها البعض

تشمل خلية وحدة التركيب ثلاثية الأبعاد أربع أنواع مختلفة (انظر الشكل رقم ١,٢٤):

- ١- خلية وحدة تركيب بسيطة Primitive رمز P- لها نقطة شبكية عند كل ركن.
 - ٢- خلية وحدة تركيب ممرضة الجسم body-centered - رمز I- لها نقطة شبكية عند كل ركن وواحدة عند مركز الخلية.
 - ٣- خلية وحدة تركيب ممرضة الوجه face-centered - رمز F- لها نقطة شبكية عند كل ركن وواحدة عند مركز كل وجه.
 - ٤- خلية وحدة تركيب ممرضة الوجه - رمز A, B أو C- لها نقطة شبكية عند كل ركن وواحدة عند مركزي زوج من الأوجه المتقابلة (مثل ممرضة A لها نقاط شبكية على مراكز الأوجه bc).
- عندما تتحد الأنواع الأربعة هذه من الشبكية مع أشكال خلية وحدة التركيب الـ ٧ الممكنة، ينتج ١٤ شبكية Bravais مسموح بها (لا يكون بالإمكان بعض الأشكال وأنواع شبكية مع الاحتفاظ بمتطلبات التماثل المدونة في الجدول رقم (١,٣). على سبيل المثال، من غير الممكن أن يكون لدينا خلية وحدة تركيب مكعبي - ممرضة - A: لو أن اثنين فقط من الأوجه الست تكون ممرضة فإن خلية وحدة التركيب تفقد بالضرورة تماثلها المكعبي).



الشكل رقم (١،٢٤). خلايا وحدة تركيب (a) بسيطة، (b) ممرکز الجسم (c) ممرکز الوجه (d) ممرکز الوجه (A، B أو C).

الجدول رقم (١،٣). شبكيات برافيس.

أنواع الشبكية	النظام
P, I, F	مكعبي
P, I	رباعي
P, C, I, F	متعامد الأضلاع
P	سداسي
P/R ²	ثلاثي / معيني
P, C	أحادي الميل
P	ثلاثي الميل

² يُعطى الوصف البسيط للشبكية المعيني عادة بالرمز R

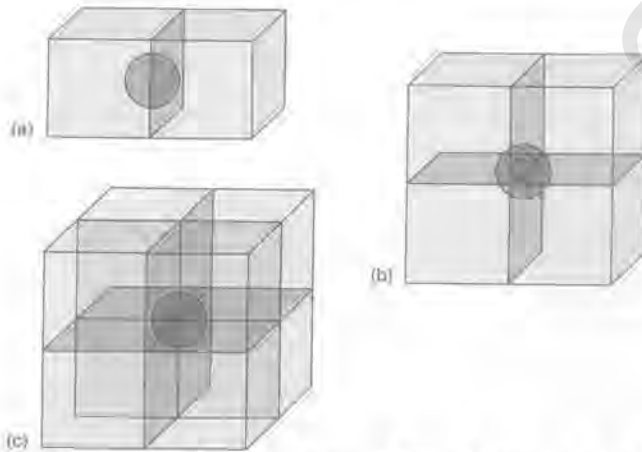
يكون تماثل بلورة هو زمرة فراغية مأخوذة من نقطة على مركز بلورة تامة. زمرة نقطية معينة فقط تكون ممكنة بسبب التحفظ على حقيقة أن خلايا وحدة التركيب لا بد أن تكون قادرة أن تتراص تماماً بدون فراغات-

بحيث يكون محاور دوران، أحادي، ثنائي، ثلاثي، رباعي وسداسي النقلة فقط هي الممكنة. باتحاد هذه مع مستويات التماثل ومراكز التماثل، نجد ٣٢ زمرة نقطية يمكن أن تصف أشكال بلورات تامة الانتظام.

لو وحدنا الزمر النقطية ٣٢ للبلورة مع شبكيات برافيه نجد ٢٣٠ زمرة فراغية ثلاثية البعد يمكن للتركييب البلورية أن تتوافق معها (أي ٢٣٠ نموذجاً مئلياً - فراغات مختلفة)! تكون هذه كلها موثقة في جداول دولية للكريستالوجرافيا (انظر ثبت المراجع عند نهاية الكتاب).

من المهم أن لا تفقد إدراك حقيقة أن نقاط الشبكية تمثل مواضع متكافئة في تركيب بلوري وليست ذرات. في بلورة حقيقية يمكن لذرة، أيون معقد، جزيء أو حتى زمرة من الجزئيات أن تشغل نقطة شبكية. تستخدم نقاط الشبكية لتبسيط النماذج المتكررة داخل تركيب، لكن لا نخبرنا أي شيء عن الكيمياء أو الترابط داخل البلورة- لهذا لا بد أن ندخل المواقع الذرية: سوف نفعل هذا فيما بعد في الفصل عندما ننظر إلى بعض التراكيب الحقيقية.

يكون من المفيد أن نلاحظ كم عدد التراكيب التي يمكن للأشكال المختلفة من خلية وحدة التركيب أن تمثلها. نحن لاحظنا فرقاً بين خليتي وحدة التركيب ثنائية البعد البسيطة والمركزة حيث تحتوي الخلية المركزة على نقطتي شبكية، بينما تحتوي الخلية البسيطة واحدة فقط. يمكن أن نعمل على إشغالات متماثلة للحالة ثلاثية البعد. يعتمد عدد خلايا وحدة التركيب المتقاسمة جزيء معين على موضعه. يكون موضع الركن متقاسماً بثماني خلايا وحدة تركيب. موضع الحافة بأربعة، موضع الوجه باثنين ولا يكون الجزيء عند مركز الجسم متقاسماً بأي خلية وحدة تركيب أخرى (الشكل رقم ١،٢٥). يمكن باستخدام هذه الأشكال أن نعمل على عدد من الجزئيات في كل من الأنواع الأربعة من الخلية في الشكل رقم (١،٢٤) بافتراض أن جزيئاً واحداً يكون شاغلاً كل نقطة شبكية. إن النتائج مدونة في الجدول رقم (١،٤).



الشكل رقم (١،٢٥). خلايا وحدة تركيب تظهر جزيء (a) على وجه (b) على حافة أو ضلع (c) على ركن.

الجدول رقم (١,٤). عدد الجزئيات في الأنواع الأربعة من الخلايا.

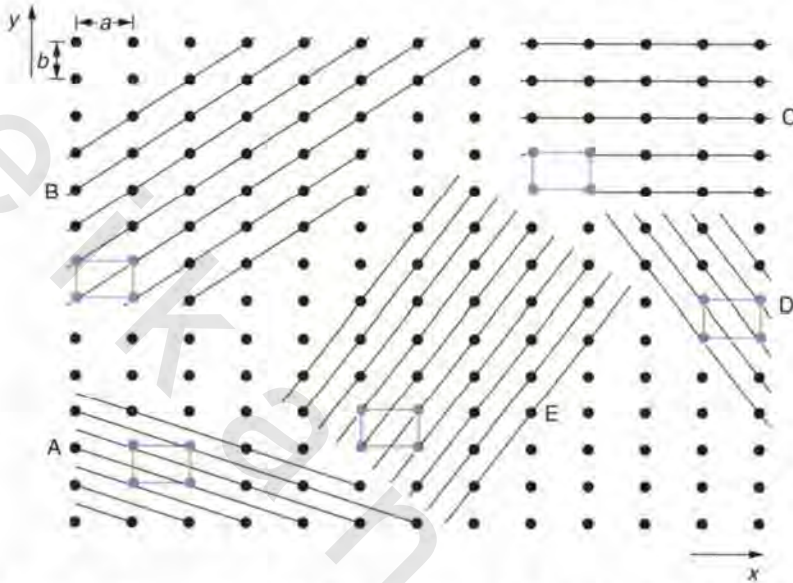
الاسم	الرمز	عدد الجزئيات في خلية وحدة التركيب
بسيط primitive	P	1
مركز الجسم body centred	I	2
مركز الوجه face centred	A أو B أو C	2
مركز الوجه كلي all face centred	F	4

(١,٥,٥) معاملات ميلر Miller Indices

تتجه أوجه البلورة عندما تنمو وعندما تتكون بالانشقاق إلى أن تكون موازية إما لجوانب خلية وحدة التركيب وإما للمستويات في البلورة التي تحتوي على كثافة عالية من الذرات. من المفيد أن نكون قادرين على أن نشير إلى كل من أوجه البلورة والمستويات في البلورة بطريقة ما - لكي نعطيها اسم - ويتم فعل هذا عادة باستخدام معاملات ميلر.

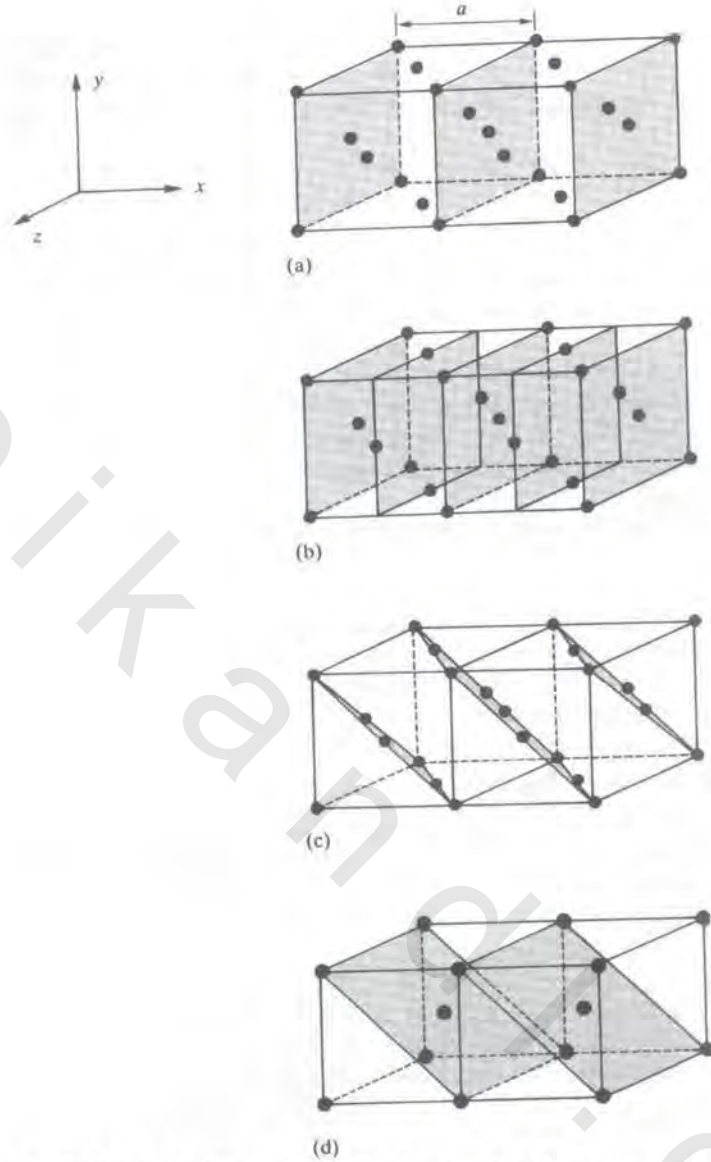
سوف نصف أولاً كيف تشتق معاملات ميلر للخطوط في شبكيات ذات بعدين، ومن ثم نتحرك للنظر على المستويات في شبكيات ثلاثية الأبعاد. يكون الشكل رقم (١,٢٦) شبكية مستطيلة مع حزم عديدة من الخطوط وترقم خلية وحدة التركيب على كل مجموعة مع نقطة الأصل في كل منها في قاع الركن الأيسر المقابل لاتجاهي المحورين x و y. تعرف حزمة من خطوط متوازية بمعاملين h و k حيث يكون كل من h، k هو عدد الأجزاء التي عندها ينقسم ضلعا خلية وحدة التركيب a و b بواسطة الخطوط. هكذا يُعرف معاملا الخط hk بحيث يقطع الخط a عند $\frac{a}{h}$ و b عند $\frac{b}{k}$. أبدأ بإيجاد خط تالٍ للخط الذي يمر خلال نقطة الأصل. في حزمة الخطوط المعلمة A، يترك الخط التالي للخط المار خلال نقطة الأصل a غير مقسوماً، لكن يقسم b إلى اثنين؛ يقع كلاهما على الجانب الموجب من نقطة الأصل، لهذا، تكون معاملات حزمة الخطوط hk في هذه الحالة هي 1 2 (يشار إليها على أنها حزمة (واحد- اثنين)). لو أن حزمة الخطوط تقع موازية لأحد المحاور فعندئذ لن يكون هناك تقاطع ويصبح المعامل صفر. لو أن ضلع خلية وحدة التركيب المقطوع يقع على الجانب السالب من نقطة الأصل، عندئذ يكتب المعامل مع وضع شرطة أو خط أعلاه (مثل $\bar{2}$)، يعرف مثل (خط - اثنين). لاحظ أننا لو كنا قد اخترنا الخط فوق الجانب

الأخر من نقطة الأصل فسوف نعلم الخطوط مثل $\bar{1}2$ ؛ لا يوجد فرق بين الزوجين من المعاملات ويقعا hk و $\bar{h}\bar{k}$ على نفس الحزمة من الخطوط. حاول في السؤال رقم ٥ كأمثلة أخرى. لاحظ في الشكل رقم (١,٢٦) أيضاً أن الخطوط بمعاملات أقل أو أدنى تكون أكثر تباعداً من الناحية الفراغية.

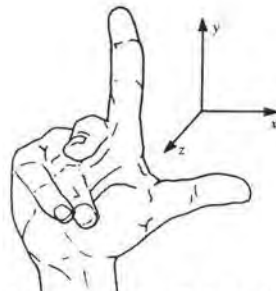


الشكل رقم (١,٢٦). شبكة مستطيلة تظهر مجموعات مختلفة من الخطوط. A-E مع خلايا وحدة تركيب مرقمة.

تعطى معاملات ميلر للمستويات في شبكات ثلاثية الأبعاد بـ hkl حيث l هو العامل لمحور z . تكون المبادئ نفس الشيء. هكذا يكون مستوى ما معلماً أو مفهرساً hkl عندما يعمل التقاطعات $\frac{a}{h}$ ، $\frac{b}{k}$ و $\frac{c}{l}$ مع أضلاع خلية وحدة التركيب a ، b و c . بصور الشكل رقم (١,٢٧) بعض الشبكات المكعبية مع مستويات متنوعة مظلمة. تكون الاتجاهات الموجبة من المحاور هي الموسومة أو المعلمة، وتتوجه هذه لكي تطابق قاعدة اليد اليمنى التقليدية أو الإبهام كما هو موضح في الشكل رقم (١,٢٨). تقع المستويات المظلمة موازية إلى z و y لكن نترك ضلع خلية وحدة التركيب a غير مقسوم؛ تكون معاملات ميلر لهذه المستويات بالتالي هي 100 لاحظ مرة أخرى أن hkl و $\bar{h}\bar{k}\bar{l}$ نفس الشيء.



الشكل رقم (١,٢٧). مستويات (a)-(c) في شبكة مكعبة ممرزة الوجه (d) مستويات في شبكة مكعبة ممرزة الجسم (مبين خلتي وحدة تركيب).



الشكل رقم (١,٢٨). قاعدة اليد اليمنى لترقيم المحاور.

Interplanar Spacings مسافات بين مستويات (١, ٥, ٦)

من المفيد في بعض الأحيان أن نكون قادرين على أن نحسب المسافة العمودية d_{hkl} بين مستويات متوازية (معاملات ميلر hkl). عندما تكون المحاور بزاوية قائمة إلى بعضها البعض (متعامدة)، تكون الهندسة بسيطة، وبالنسبة إلى نظام متعامد الأضلاع حيث $a \neq b \neq c$ و $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ ، يعطي هذا:

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2}$$

بعض علاقات أخرى ملخصة في الجدول رقم (١, ٥).

الجدول رقم (١, ٥). المسافات d في الأنظمة البلورية المختلفة.

النظام البلوري	d_{hkl} كدالة في معاملات ميلر
مكعبي	$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2 + k^2 + l^2}{a^2}$
رباعي	$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2 + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2}$
متعامد الأضلاع	$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2}$
سداسي	$\frac{1}{d^2} = \frac{4}{3} \left(\frac{h^2 + hk + k^2}{a^2} \right) + \frac{l^2}{c^2}$
أحادي الميل	$\frac{1}{d^2} = \frac{1}{\sin^2 \beta} \left(\frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2 \sin^2 \beta}{b^2} + \frac{l^2}{c^2} - \frac{2hl \cos \beta}{ac} \right)$

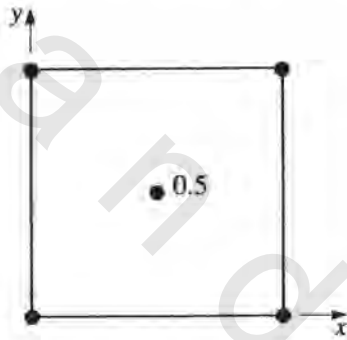
Packing Diagrams مخططات تراص (١, ٥, ٧)

إن رسم تركيبات في ثلاثة أبعاد ليس بالسهل وبالتالي فإن التركيبات غالباً ما تمثل بمستويات ثنائية الأبعاد أو إسقاطات لمحتويات خلية وحدة التركيب غالباً بنفس الطريقة التي يصنع بها المعماري مستويات بناء. تسمى هذه الإسقاطات مخططات تراص Packing diagrams بسبب أنها عملياً تكون مفيدة في التركيب الجزيئية لإظهار كيف تُرص أو تتراص الجزيئات معاً في البلورة وبالتالي التداخلات بين الجزيئات.

يوصف موضع ذرة أو أيون في خلية وحدة التركيب بإحداثياتها الكسرية أو الجزيئية **fractional coordinates**؛ وتكون هذه الإحداثيات ببساطة اعتماداً على محاور خلية وحدة التركيب (تعرف بالإحداثيات الكريستالوجرافية)، لكن يعبر عنها على أنها أجزاء من أطوال خلية وحدة التركيب. إن لها ببساطة نظام عالمي يمكن لمواضع خلية وحدة التركيب أن تقارن من تركيب إلى تركيب بغض النظر عن الاختلاف في حجم خلية وحدة التركيب.

لكي نأخذ مثلاً بسيطاً، في خلية وحدة تركيب مكعبي مع $a = 1000 \text{ pm}$ ، يكون لذرة بإحداثي x عند 500 pm إحداثي جزئي في الاتجاه x عند $\frac{x}{a} = \frac{500}{1000} = 0.5$ بالمثل في الاتجاهين y و z تُعطى الإحداثيات الجزئية بالقيمة $\frac{y}{b}$ و $\frac{z}{c}$ على التوالي.

يبين الشكل رقم (١،٢٩) مخطط تراص لخلية وحدة تركيب ممرزة الجسم من الشكل رقم (١،٨). يكون الإسقاط مبيناً على المستوى yx (أي أننا ننظر إلى خلية وحدة التركيب باستقامة تحت المحور z). سوف يكون الإحداثي الجزئي من z لأي ذرات/أيونات واقعة في قمة أو قاع وجه خلية وحدة التركيب صفر أو واحد (اعتماداً على أين تأخذ نقطة الأصل) ويكون مألوفاً لهذا ألا يوسم على المخطط. يوسم أي إحداثي من z غير صفر أو واحد على المخطط في موضع ملائم. سوف تكون هناك فرصة للتدريب على هذه الأنواع من المخططات في الأسئلة بنهاية الفصل.



الشكل رقم (١،٢٩). مخطط تراص لخلية وحدة تركيب ممرزة الجسم.

(١،٦) جوامد بلورية

Crystalline Solids

سوف نبدأ هذا القطاع بالنظر إلى تراكيب بعض الجوامد الأيونية البسيطة. تتجه الأيونات إلى أن تتكون بالعناصر في المجاميع على اليسار الأبعد واليمين الأبعد من الجدول الدوري. هكذا نحن نتوقع للعناصر في المجموعتين I و II أن تكون أيونات موجبة والفلزات من المجموعات VI(16) و VII(17) والنيروجين أن تكون أيونات سالبة، بسبب أنها بفعل هذا تكون قادرة على أن يكون لها تركيب إلكتروني لغاز خامل ثابت. ويمكن للكاثيونات أن تتكون أيضاً ببعض عناصر المجموعة III(13) مثل Al^{3+} ، بواسطة بعض عناصر انتقالية بحالة أكسدة منخفضة وحتى في بعض الأحيان بعناصر العدد الذري المرتفع في المجموعة IV(14) مثل القصدير (Tin) والرصاص

معطية Pb^{4+} و Sn^{4+} . يصبح كل تأين بالتتابع أكثر صعوبة بسبب أن الإلكترونات المتبقية تكون أكثر ارتباطاً بقوة بسبب الشحنة النووية الفعالة الأكبر، ومن ثم تكون الأيونات عالية الشحنة نادرة إلى حد ما.

تتكون رابطة أيونية *ionic bond* بين أيونين مختلفي الشحنة بسبب قوى التجاذب الكهروستاتيكي بينهما. تكون الروابط الأيونية قوية ولكن غير موجهة، تقل شدتها مع زيادة الفصل بين الأيونات. تتكون البلورات الأيونية لهذا من نسق لا نهائي من أيونات يتم رصها معاً بطريقة ما لكي تعطي أقصى تجاذب كولومى بين أيونات بشحنات مختلفة وتقلل للحد الأدنى التنافرات بين أيونات من نفس الشحنة. نحن نتوقع أن نجد مركبات أيونية في هاليدات وأكاسيد من فلزات المجموعتين I و II وبالتركيب البلورية هذه نبدأ هذا القطاع.

من ناحية ثانية، ليس بسبب أنه بالإمكان أن نكون أيوناً معيناً، أن هذا يعنى أن هذا الأيون يكون دائماً موجوداً بغض النظر عن الظروف المحيطة. في تراكيب عديدة، نجد أن الترابط لا يكون أيونياً بدرجة نقية تماماً، لكن يملك درجة ما من التساهمية *covalency*؛ تنقسم الإلكترونات بين الذرات الرابطة ولا تنتقل فحسب من ذرة إلى أخرى. يكون هذا صحيحاً للعناصر في المركز من الجدول الدوري. سوف نتناول هذه النقطة في المقطع ٤، ٦، ١، حيث ناقش حجم الأيونات والقيود على مفهوم الأيونات ككرات صلبة.

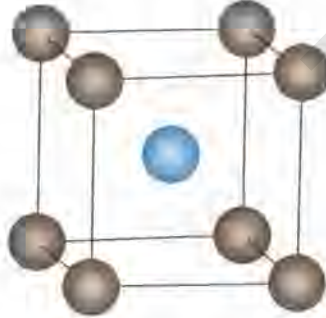
ينظر قطاعان تاليان (١، ٦، ٥ و ١، ٦، ٦) إلى التراكيب البلورية للأشياء المترابطة تساهمياً. يتم أولاً: فحص أنظمة تساهمية ممتدة، مثل تركيب الألماس *diamond* - إحدى صور عنصر الكربون حيث تكوّن كل ذرة روابط تساهمية قوية مع الذرات المحيطة، لتكون شبكية ثلاثية الأبعاد لا نهائية مع روابط متمركزة خلال جميع أجزاء البلورة. ثانياً: ننظر إلى البلورات الجزيئية التي تُشد معاً في البلورة بقوى ضعيفة تعرف تجمعيًا بقوى فان در فالس *van der Waals forces*. تنشأ هذه القوى بسبب تداخلات بين العزوم الثنائية القطب في الجزيئات. يمكن للجزيئات التي تملك ثنائي قطب دائم أن تتداخل مع بعضها البعض (تداخل ثنائي قطب - ثنائي قطب) ومع أيونات (تداخل شحنة - ثنائي قطب). تتداخل الجزيئات التي لا تملك ثنائي قطب مع بعضها البعض بسبب "ثنائيات أقطاب مؤقتة" تنشأ بسبب حركة الإلكترونات وتُحث هذه بدورها ثنائيات أقطاب في جزيئات متجاورة. تكون النتيجة النهائية هي قوى تجاذب ضعيفة تعرف بقوة تشتت لندن *London dispersion force* والتي تتضاءل سريعاً جداً مع المسافة.

أخيراً، سوف نأخذ في هذا القطاع نظرة مختصرة جداً على تراكيب بعض السيليكات - المركبات التي تكون بشكل كبير القشرة الأرضية.

Ionic Solids with Formula MX MX بالصيغة (١,٦,١) جوامد أيونية بالصيغة

تركيب كلوريد السيزيوم (CsCl) The Caesium Chloride structure

يبين الشكل رقم (١,٣٠) خلية وحدة التركيب لتركيب كلوريد السيزيوم. أنه يظهر أيون السيزيوم Cs^+ في مركز خلية وحدة تركيب مكعبي محاطة بثمانية أيونات كلوريد Cl^- ، عند الأركان. يمكن بطريقة أخرى مساوية رسمه بكلوريد في المركز وسيزيوم على الأركان؛ لأن التركيب يتكون من تنظيمين مكعبين بسيطين متداخلين. لاحظ تماثل خلية وحدة التركيب هذه إلى التركيب المكعبي بمركز الجسم الموائم لبعض الفلزات العنصرية مثل فلزات المجموعة I (القلويات). رغم هذا لا يكون تركيب كلوريد السيزيوم مكعبي بمركز الجسم بسبب أن بيئة السيزيوم عند مركز الخلية لا تكون هي نفسها مثل بيئة الكلوريدات عند الأركان: سوف يكون للخلية مركزية الجسم كلوريدات عند الأركان (أي عند $[0,0,0]$... إلخ وعند مركز الجسم $[\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}]$). تحاط كل ذرة سيزيوم بثمانية كلوريدات عند أركان مكعب والعكس بالعكس، بحيث يكون رقم التناسق لكل نوع ثمانية. تحتوي خلية وحدة التركيب وحدة صيغة واحدة من CsCl ثمانية أركان من الكلورين تكون متشاركة مع ثنائي خلايا وحدة تركيب. مع تركيبات أيونية مثل هذه لا يمكن تمييز جزيئات منفردة بسبب أن الأيونات المنفردة تكون محاطة بأيونات من الشحنات المضادة.



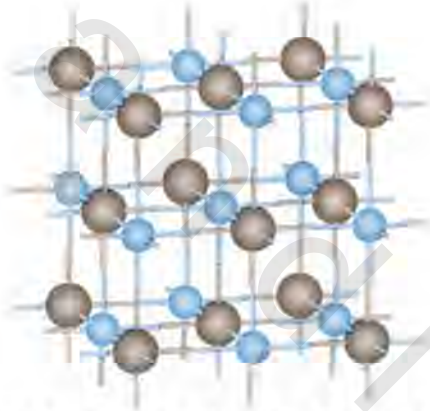
الشكل رقم (١,٣٠). خلية وحدة تركيب CsCl، الكرة الزرقاء Cs الكرات الرمادية Cl (أو العكس).

إن السيزيوم أيون كبير (ستناقش أنصاف الأقطار بالتفصيل فيما بعد في المقطع ١,٦,٤) وبالتالي يكون قادراً على أن يرتبط تناسقياً مع ثمانية أيونات كلوريد حوله. هناك مركبات أخرى بكاتيونات كبيرة بإمكانها أيضاً أن تستضيف ثمانية أيونات وتتبلور بهذا التركيب تشمل CsI، CsBr، CsCl، TlCl، TlBr، TlI و NH_4Cl .

تركيب كلوريد الصوديوم (أو الملح الصخري) NaCl

The Sodium Chloride (or Rock Salt) Structure (NaCl)

يعرف الملح الشائع أو كلوريد الصوديوم بالملح الصخري: وهو يستخرج عالمياً من الرسوبيات الأرضية المتخلفة بتجفيف الباقي من البحار القديمة. وقد كان عالي التكلفة في الماضي حيث إن امتلاكه كان السبب في نزاعات كثيرة، وأكثرها شيوعاً هي: "salt marches" المنظمة بغاندي Gandhi والتي ساعدت على إشعال الثورة الفرنسية. يوضح الشكل رقم (١,٣١) وحدة خلية كلوريد الصوديوم تكون خلية وحدة التركيب مكعبية ويتكون التركيب من تنظيمين أو نسقين مركزي الوجه متداخلين، واحد من Na^+ والآخر من أيونات Cl^- . يكون كل أيون صوديوم محاطاً بستة أيونات كلوريد على مسافات متساوية موضوعة على أركان ثماني الأوجه وبنفس الطريقة يكون كل أيون كلوريد محاطاً بستة أيونات صوديوم: يمكن القول بأن التناسق ٦:٦.

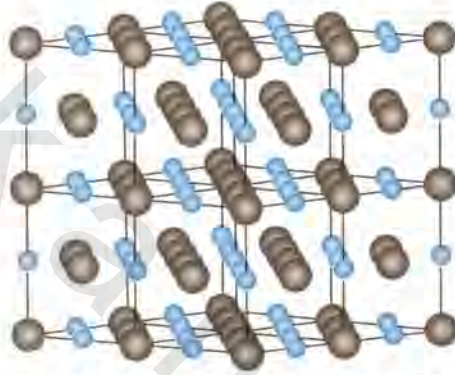


الشكل رقم (١,٣١). خلية وحدة تركيب NaCl، كرات زرقاء Cl، كرات رمادي Cl (أو العكس).

يمكن النظر لهذا التركيب بطريقة أخرى هي أن تفكر به على أنه نسق مكعبي محكم التراص من أيونات كلوريد مع أيونات صوديوم شاغلة لكل المواقع الثمانية. تكون خلية وحدة التركيب التقليدية لنسق ccp (مكعبي محكم التراص) هو مكعب ممرکز الوجه (حيث المكعب في ccp)؛ تقع الطبقات محكمة التراص عند زوايا قائمة لقطر المكعب (الشكل رقم ١,٣٢). يشغل كل المواقع الثمانية يعطى نسبة Na:Cl بـ 1:1 بالتركيب الموضح في الشكل رقم (١,٣١). إن تفسير تراكيبي أيونية بسيطة في ضوء التراص المحكم لواحد من الأيونات مع الأخرى شاغلة بعض أو كل من الفجوات الثمانية أو الفجوات الرباعية يكون مفيداً للغاية: إنه يجعله سهلاً بصفة خاصة في رؤية كل من هندسة التناسق حول أيون معين وأيضاً الفراغات المتاحة داخل تركيب.

كما يمكن أن تتوقع من مواضعها النسبية في مجموعة I، يكون أيون الصوديوم أصغر من أيون السيزيوم والآن يصبح بالإمكان (رص ست أيونات كلوريد فقط حوله وليست ثمانية كما في كلوريد السيزيوم. تحتوي خلية وحدة تركيب كلوريد الصوديوم على أربع وحدات صيغة تركيبية من NaCl. لو أنك تجد من الصعب رؤية هذا، يمكن القيام بنفسك بعد عدد الأيونات في المواضع المختلفة وتطبيق المعلومات المعطاة في الجدول رقم (١,٤).

يدون الجدول رقم (١,٦) بعض المركبات التي تلائم تركيب NaCl: أكثر من ٢٠٠ تركيب تكون معروفة.



الشكل رقم (١,٣٢). طبقات محكمة التراص في NaCl، كرات زرقاء Na، كرات رمادي Cl.

الجدول رقم (١,٦). المركبات التي لها النوع NaCl (ملح الصخر) من التركيب البلوري.

معظم هاليدات الأفلو MX alkali halides، AgF، AgCl و AgBr

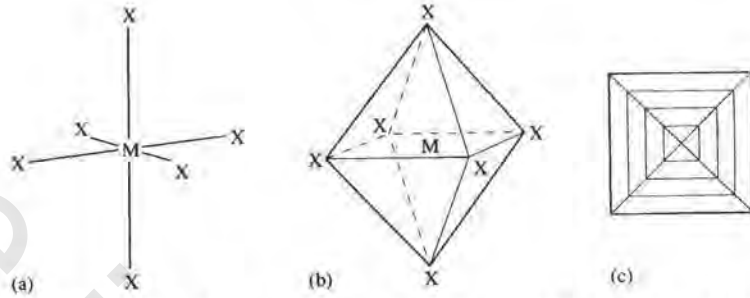
كل هيدريدات الأفلو MH alkali hydride

الأكاسيد الأحادية MO monoxides من Ca، Mg، Sr و Ba

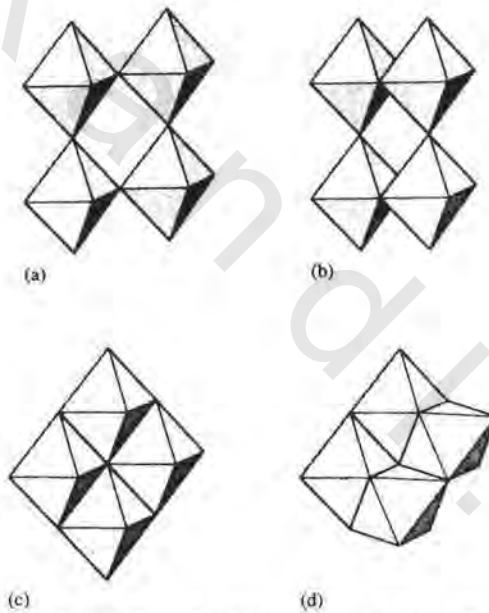
الكبريتيدات الأحادية MS monosulphides من Ca، Mg، Sr و Ba

يمكن لعديد من التركيبات الموصوفة في هذا الكتاب أن ينظر إليها على أنها ثنائيات أوجه متصلة حيث يتكون كل ثنائي أوجه من ذرة فلز محاطة بست ذرات أخرى موضوعة عند أركان ثنائي أوجه (الشكل رقم ١,٣٣ (a) أو الشكل رقم ١,٣٣ (b)). يمكن لها أيضاً أن تكون موصوفة كما شوهدت من أعلى بكتورتات contours مظلمة كما في الشكل رقم (١,٣٣ (c)). يمكن لثنائيات الأوجه أن تتصل ببعضها البعض عن طريق أركان، حواف (أضلاع) ووجوه، كما هو مشاهد في الشكل رقم (١,٣٤). إن اتصال ثنائيات الأوجه بطرق مختلفة يهدف بشكل فعال ذرات

بسبب أن بعضاً من الذرات تكون مشتركة بينها: اثنين من ثنائيات الأوجه MO_6 متصلة من خلال قمة أو رأس يكون لها الصيغة M_2O_{11} أو اثنين من MO_6 متصلة من خلال وجه تكون لها الصيغة M_2O_9 .

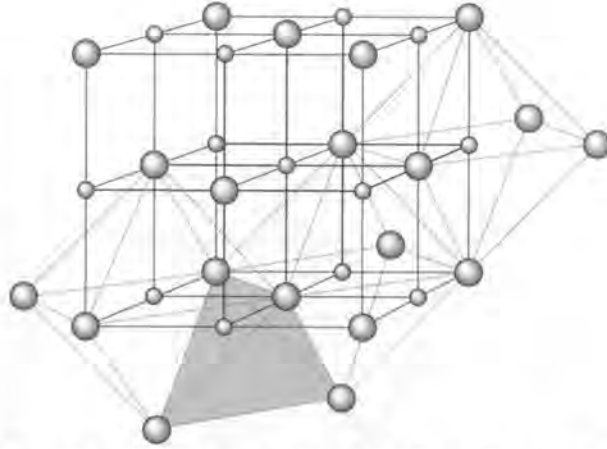


الشكل رقم (١,٣٣). (a) ثنائي $[MX_6]$ ثنائي الأوجه (b) ثنائي أوجه مصمت (c) مسقط أفقي لثنائي أوجه مع خطوط كتور.



الشكل رقم (١,٣٤). تحويل (a) ثنائيات متقاسمة الركن MX_6 إلى (b) ثنائيات متقاسمة الحافة (c) ثنائيات متقاسمة الحافة إلى (d) ثنائيات متقاسمة الوجه.

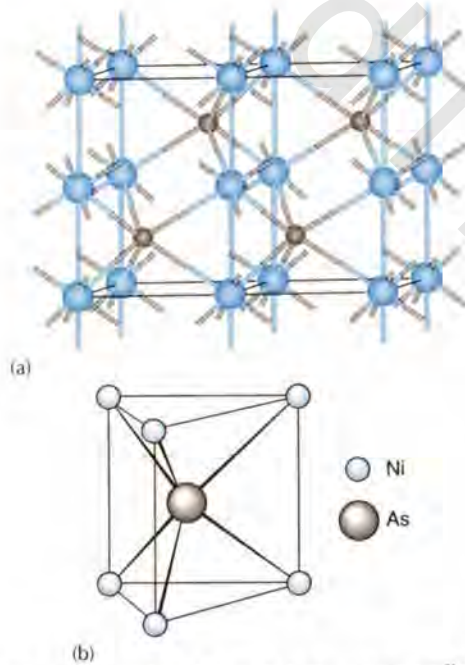
يمكن لترتيب $NaCl$ أن يوصف في ضوء ثنائيات أوجه $NaCl_6$ متشاركة بأضلاع. يكون لكل ثنائي أوجه ١٢ ضلعاً ويتشارك كل ضلع باثنين من ثنائيات الأوجه في ترتيب $NaCl$. يكون هذا موضحاً في الشكل رقم (١,٣٥) الذي يظهر خلية وحدة الترتيب $NaCl$ مع ثلاث ثنائيات أوجه $NaCl_6$ مبيّنة في الرسم الإجمالي outline وواحد من الفراغات رباعيات الأوجه تكون موصوفة بالتظليل.



الشكل رقم (١,٣٥). تركيب NaCl يظهر الثنائيات المتناسمة الحافة والفراغ الرباعي الداخل (مظلل).

تركيب أرسنيد النيكل (NiAs) (The Nickel Arsenide Structure)

يكافئ تركيب أرسنيد النيكل تركيب كلوريد الصوديوم في تراص محكم سداسي. يمكن وصفه على أنه نسق hcp من ذرات زرنيخ مع ذرات نيكل تشغل المواقع الثمانية. تكون الهندسة حول ذرات النيكل بالتالي ثمانية الأوجه. لا تكون هذه هي الحالة للزرنيخ: تقع كل ذرة زرنيخ في مركز موشور ثلاثي من ست ذرات نيكل (الشكل رقم ١,٣٦).

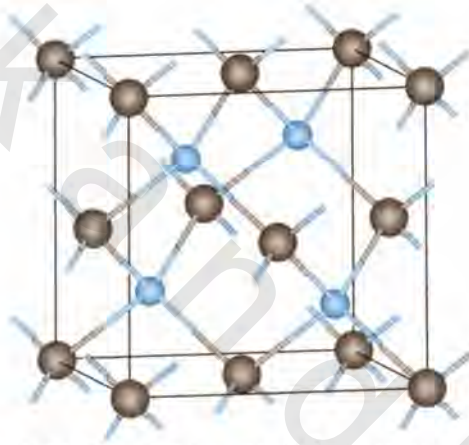


الشكل رقم (١,٣٦). خلية وحدة تركيب أرسنيد النيكل NiAs (لـ hcp غير مشوه $c/a = 1.633$ ، لكن هذه النسبة وجد أنها تتغير بشكل كبير) Ni كرات زرقاء، As كرات رمادي (b) التناسق الموشوري الثلاثي للزرنيخ في NiAs.

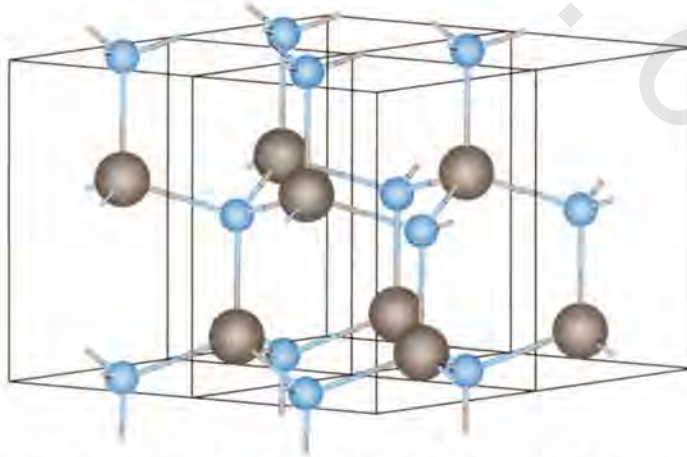
تركيب الزنك بلند (سفاليريت) وورتزيت ZnS

The Zinc Blende (or Sphalerite) and Wurtzite Structures ZnS

تكون خلايا وحدة التركيب من هذين التركيبين مبينة في الشكل رقم (١,٣٧) والشكل رقم (١,٣٨) على التوالي. لقد أطلق عليهما هذين الاسمين بعد شكلين معدنيين مختلفين يتكونان من كبريتيد الزنك موجودين في الطبيعة. يحتوي الزنك بلند غالباً على شوائب من الحديد، مما يجعله شديد القتامة في اللون وبالتالي أطلق عليه اسم "Black Jack". تسمى التراكيب من نفس العنصر أو المركب التي تختلف فقط في ترتيباتها الذرية بمتعددات الأشكال (البلورية) Polymorphs.



الشكل رقم (١,٣٧). التركيب البلوري للزنك بلند أو السفاليريت ZnS، Zn كرات زرقاء، S كرات رمادي (أو العكس).



الشكل رقم (١,٣٨). التركيب البلوري للورتزيت ZnS، Zn كرات زرقاء، S كرات رمادي.

يمكن وصف تركيب الزنك بلند على أنه نسق ccp من أيونات الكبريتيد مع أيونات الزنك شاغلة كل فجوة رباعية بالتناوب في سلوك منتظم. يكون كل أيون زنك هكذا محاطاً بتناسق رباعي بأربعة كبريتيدات والعكس بالعكس. تشمل المركبات التي تلائم هذا التركيب هاليدات النحاس وكبريتيدات Zn، Cd و Hg. لاحظ أنه لو أن كل الذرات تكون متطابقة، سوف يصبح التركيب مثل تركيب الالماس (انظر المقطع ١,٦,٥). لاحظ أن المواضع الذرية تكون متكافئة ويمكن أن تولد بالتساوي التركيب بتبادل الزنك والكبريت.

يكون تركيب الورتزيت مكوناً من نسق hcp من أيونات الكبريتيد مع فجوات رباعية مشغولة بأيونات الزنك بالتبادل. يكون كل أيون زنك محاطاً بتناسق رباعي بأربع أيونات كبريتيدات والعكس بالعكس. تشمل المركبات التي تلائم هذا التركيب BeO، ZnO و NH₄F.

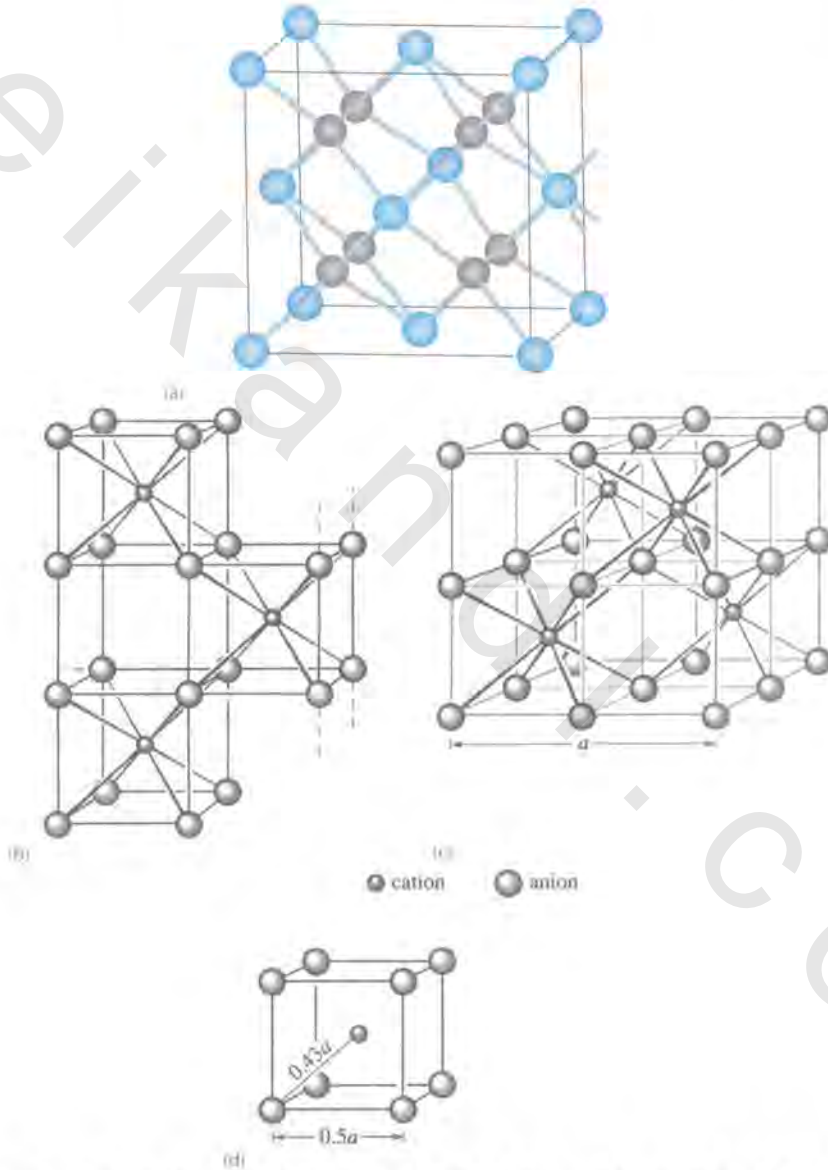
لاحظ أن أرقام التناسق للتراكيب التي لاحظناها حتى الآن قد تغيرت. يكون رقم التناسق للتراس المحكم، حيث تكون كل الذرات متطابقة، هو اثني عشر. في تركيب CsCl، ثمانية، في NaCl يكون ستة، وفي كل التركيبين من ZnS يكون أربعة. بصفة عامة، كلما كبر الكاتيون، كلما كثر عدد الأنيونات التي تتراسح حوله، (انظر المقطع ١,٦,٤).

(١,٦,٢) جوامد بالصيغة العامة MX₂ Solids with General Formula MX₂

تركيب الفلوريت وعكس الفلوريت The Fluorite and Antifluorite Structures

تمت تسمية الفلوريت بهذا الشكل من فلوريد الكالسيوم CaF₂ الذي يتواجد في U.K. في مناجم Derbyshire "Blue John" الشهيرة. إن التركيب موضح في الشكل رقم (١,٣٩). يمكن وصفه على أنه ذو علاقة بنسق ccp من أيونات الكالسيوم مع فلوريدات شاغلة كل المواقع الرباعية. هناك مشكلة بالوصف هذا بسبب أن أيونات الكالسيوم تكون أصغر إلى حد ما من أيونات الفلوريد، وبالتالي لا يمكن من الناحية الفيزيائية أن تكون أيونات الفلوريد قادرة على أن تتلاءم مع الفجوات الرباعية من نسق أيون كالسيوم. بالرغم من هذا، فإنه يعطى وصفاً للمواضع النسبية من الأيونات. يصف المخطط في الشكل رقم (١,٣٩) (a) التناسق الرباعي الأوجه من أيونات الفلوريد بوضوح تام. لاحظ أن الفجوات الثمانية الأكبر تكون شاغرة في هذا التركيب - واحدة منها تقع على مركز الجسم من خلية وحدة التركيب في الشكل رقم (١,٣٩) (a). يصبح هذا سمة مهمة جداً عندما نأتي لننظر إلى حركة الأيونات خلال تراكيب غير تامة في الفصل الخامس.

برسم مكعبات بأيونات فلوريد عند كل ركن كما تم فعله في الشكل رقم (١,٣٩) (b)، يمكنك أن ترى أنه يوجد تناسب مكعبي ثنائي الطية من كل كاتيون كالسيوم. بالإمكان حقاً أن نحرك نقطة الأصل ونعيد رسم خلية وحدة التركيب بحيث يمكن لهذه السمة أن تشاهد بشكل أوضح كما تم فعله في الشكل رقم (١,٣٩) (c) تنقسم خلية وحدة التركيب إلى ثمانية مكعبات صغيرة تسمى ثمنيات Octants مع كل ثمنية مشغولة بأيون كالسيوم بالتبادل.



الشكل رقم (١,٣٩). التركيب البلوري للفلوريت CaF_2 . (a) خلية وحدة تركيب مولدة بالحاسوب كترتيب ccp من الكاتيونات. Ca كرات زقاء، F كرات رمادي. (b) و (c) نفس التركيب أعيد رسمه كترتيب مكعبي بسيط من الأيونات (d) العلاقة بين أبعاد خلية وحدة التركيب إلى المكعب البسيط من الأيون (الثمنية).

تنعكس مواقع الكاتيونات والأنيونات في تركيب عكس الفلوريت تماماً ويصبح الوصف بأن تكون الكاتيونات شاغلة لكل المواقع الرباعية في نسق ccp من الأنيونات أكثر مصداقية. في المثال بالأيون الأكبر والكاتيون الأصغر Li_2Te ، تكون التلوريومات telluriums هي تقريباً التراص المحكم (رغم وجود مقدار كبير من الترابط التساهمي). للمركبات الأخرى التي تلائم هذا التركيب مثل الأكاسيد والكبريتيدات لعناصر الأفلاء، M_2O و M_2S يُظهر الوصف بدقة المواضع النسبية للذرات. رغم هذا لا يمكن وصف الأنيونات على أنها تراص محكم بسبب أنها لا تتلامس. تكون الكاتيونات أكبر من أن تتلاءم في الفجوات الرباعية، ولهذا تكون المسافة أنيون- أنيون أكبر من التراص المحكم. تكون هذه هي المركبات الوحيدة حيث يتواجد التناسق ٤:٨. تستند العديد من موصلات الأيون السريع على هذه التراكيب (انظر الفصل الخامس، المقطع ٤، ٥).

تركيب كلوريد الكاديوم $CdCl_2$ ويوريد الكاديوم CdI_2

The cadmium chloride ($CdCl_2$) and cadmium iodide (CdI_2) structure

يعتمد كل من هذين التركيبين على التراص المحكم لأنيون ملائم مع نصف المواقع الرباعية مشغولة بالكاتيونات. تشغل الكاتيونات في كلا التركيبين كل الفجوات الرباعية في كل طبقة أنيون بالتبادل معطية تركيباً طبقياً عاماً بتناسق ٣:٦. يعتمد تركيب كلوريد الكاديوم على نسق ccp من أيونات كلوريد بينما يعتمد تركيب يوريد الكاديوم على نسق hcp من أيونات يوريد. يكون تركيب يوريد الكاديوم ميبنا في الشكل رقم (١, ٤٠) ويمكن أن نشاهد في (أ) أن أنيون اليوريد يكون محاطاً بثلاث كاتيونات كاديوم على جانب واحد، لكن بثلاث يوريدات على الآخر (أي لا يكون محاطاً بالكامل بأيونات من شحنات مختلفة كما ستوقع لتركيب أنيوني). إن هذا دليل على أن الترابط في بعض من هذه التركيبات لا يكون أيونياً خالصاً كما يقتضى الأمر حتى الآن. ستناقش هذه النقطة مرة أخرى بتفصيل أكثر في المقطع (٤, ٦, ١).

تركيب الروتيل The rutile structure

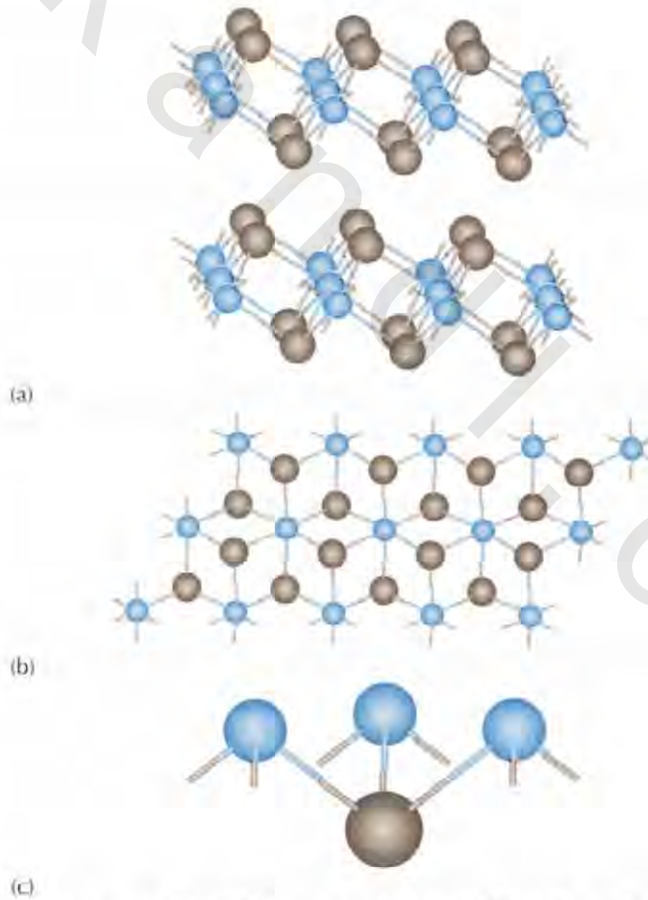
سمي تركيب الروتيل بعد شكل معدني من أكسيد التيتانيوم (TiO_2). يملك الروتيل معامل انكسار عالٍ جداً، مشتتاً لمعظم الضوء المرئي الساقط عليه، وبالتالي فهو الصبغة البيضاء الأكثر استخداماً في الدهانات والبلاستيكات. تكون خلية وحدة التركيب موضحة في الشكل رقم (١, ٤١). تكون خلية وحدة التركيب رباعي ويظهر التركيب تناسق ٣:٦ مرة أخرى، لكن لا يستند إلى التراص المحكم: تكون كل ذرة تيتانيوم متناسقة بست أكسجينات عند الأركان من ثمانية أوجه (منحرف قليلاً) وتكون كل ذرة أكسجين محاطة بثلاث ذرات تيتانيوم

مستوية تقع (غالباً) على الأركان من مثلث متساوي الأضلاع. لا يكون ممكناً من الناحية الهندسية للتناسق حول Ti أن يكون ثماني أوجه تام وللتناسق حول O أن يكون مثلثي متساوي الأضلاع تام.

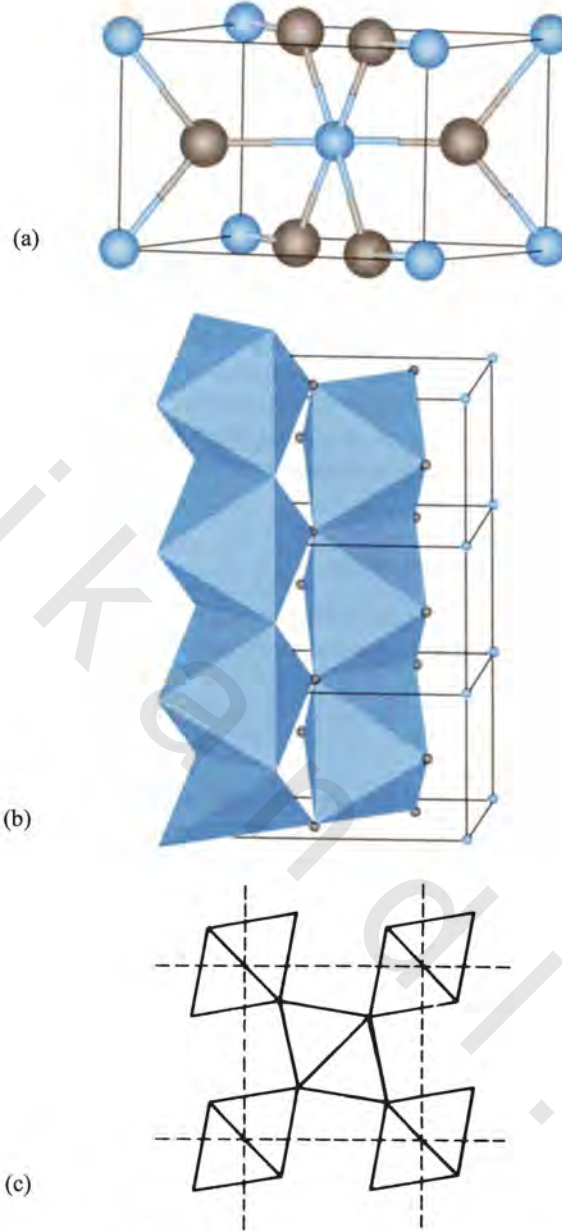
يمكن النظر إلى التركيب على أنه سلاسل متصلة من ثنائيات أوجه TiO_6 حيث يتشارك كل ثماني أوجه بزوج من أضلاع متقابلة وتكون السلاسل متصلة بتقاسم القمم؛ ويكون هذا مبيّناً في الشكل رقم (١, ٤١) (b). يظهر الشكل رقم (١, ٤١) (c) مستوى من خلايا وحدة التركيب أسفل سلاسل من ثنائيات بحيث يمكن مشاهدتها في الإسقاط.

يمكن في بعض الأحيان، أن تقابل تركيب روتيل معكوس *antirutil structure* حيث يتبادل الفلز واللافلز

المواقع مثل TiN .



الشكل رقم (١, ٤٠). (a) التركيب البلوري ليوريد الكاديوم CdI_2 ؛ (b) ترتيب الطبقات في CdI_2 و $CdCl_2$: تقع أيونات الهالوجين في مستويات فوق وأسفل تلك للذرات الفلز و (c) التناسق حول ذرة يود واحدة في CdI_2 . Cd كرات زرقاء، I كرات رمادي.



الشكل رقم (١, ٤١). التركيب البلوري للروتيل TiO_2 (a) خلية وحدة التركيب (b) أجزاء من سلسلتين من ثمانيةات الأوجه $[TiO_6]$ متصلة و(c) إسقاط للتركيب على قاعدة خلية وحدة التركيب. Ti كرات زرقاء، O كرات رمادي.

تركيب الكريستوباليت β - The β - cristobalite structure

تمت التسمية بعد شكل معدني من ثاني أكسيد السليكون SiO_2 . تكون ذرات السليكون في نفس المواضع مثل الزنك والكبريت في الزنك بلند (أو الكربون في الألماس الذي سوف نذكر إليه في المقطع ١, ٦, ٥): يتصل كل

زوج من ذرات السليكون بذرة أكسجين في المتصف. يكون فلوريد البريليوم هو هاليد الفلز BeF_2 الوحيد الذي يتلاءم مع هذا التركيب، ويكون مميزاً بتناسق ٤:٢.

(١, ٦, ٣) تراكيب بلورية أخرى مهمة Other Important Crystal Structures

كلما زاد تكافؤ الفلز، يصبح الترابط في المركبات الثنائية البسيطة هذه أكثر تساهمية وتحدث التراكيب عالية التماثل للمركبات الأيونية البسيطة بشكل نادر إلى حد ما مع تراكيب جزيئية وطبقات تكون أكثر شيوعاً. توجد آلاف عديدة من تراكيب بلورية غير عضوية. سوف نصنف هنا عدداً قليلاً فقط من تلك التي تكون أكثر شيوعاً وتلك التي تقع في الفصول اللاحقة.

تركيب ثلاثي يوديد البزموت (BiI_3) (BiI_3) The Bismuth Triiodide Structure

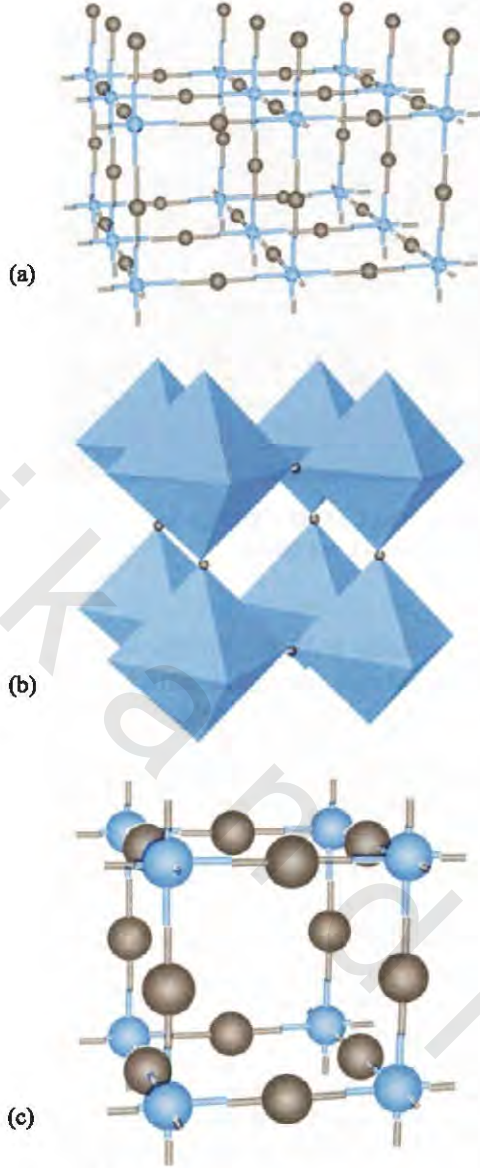
يستند هذا التركيب على نسق hcp من أيوديد مع بزموت شاغلاً ثلث الفجوات الثمانية ويكون للأزواج المتبادلة من طبقات ثلثي المواقع الثمانية مشغولة.

الكورندوم $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ Corundum $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$

هذا المعدن هو الأساس للياقوت الأحمر ruby والياقوت الأزرق sapphire، يعتمد اللون على الشوائب. يكون هذا المعدن قاسياً (صلباً) جداً، الثاني بعد الألماس. يمكن وصف التركيب على أنه نسق hcp من ذرات أكسجين مع ثلثي الفجوات الثمانية مشغولة بذرات الألومنيوم. كما قد شاهدنا من قبل، فإن تناسق الألومنيوم الثاني يجعل تناسق الأكسجين الرباعي مستحيلًا. رغم هذا فقد أقتراح أن التركيب يكون متوافقاً بالأفضلية من تركيبات أخرى ممكنة بسبب أن الألومينات الأربعة المحيطة بالأكسجين تكون أقرب ما يكون إلى رباعي سطوح tetrahedron منتظم. يكون التركيب متوافقاً مع تركيب Ti_2O_3 ، V_2O_3 ، Cr_2O_3 ، $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ، $\alpha\text{-Ga}_2\text{O}_3$ و Rh_2O_3 .

تركيب ثالث أكسيد الرينيوم (ReO_3) (ReO_3) The Rhenium Trioxide Structure

يلائم هذا التركيب (يسمى أيضاً تركيب فلوريد الألومنيوم) فلوريدات Al، Se، Fe، Co، Rh و Pd وأيضاً أكسيد WO_3 (عند درجات حرارة عالية) و ReO_3 (انظر الفصل الخامس المقطع ١, ٨, ٥). يتكون التركيب من ثنائيات ReO_6 متصلة مع بعضها البعض من خلال كل ركن لتعطي شبكة ثلاثية الأبعاد عالية التماثل مع تماثل مكعبي. جزء من التركيب معطى في الشكل رقم (١, ٤٢) (a) اتصال الثنائيات في (b) وخلية وحدة التركيب في (c).



الشكل رقم (١،٤٢). (a) جزء من تركيب ReO_3 ، (b) تركيب ReO_3 مظهراً اتصالاتاً لثنائيات الأوجه $[\text{ReO}_6]$ و (c) خلية وحدة التركيب، Re كرات زرقاء، O كرات رمادي.

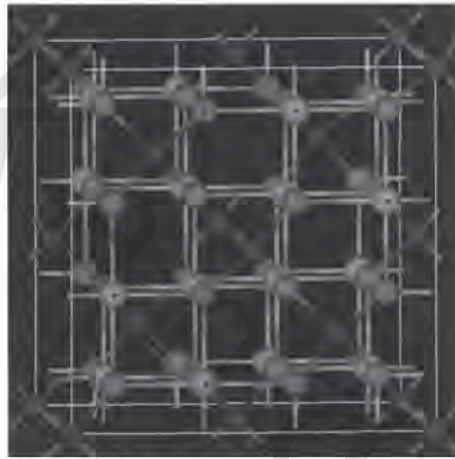
تركيبات أكسيد مختلط Mixed oxide structure

توجد ثلاث تركيبات أكسيد مختلط مهمة: سبينيل spinel، بيروفسكيت perovskite وألمنيت ilmenite.

تركيبات سبينيل وسبينيل معكوس The Spinel and Inverse- Spinel: يكون للسبينلات الصبغة العامة

AB_2O_4 ، تأخذ اسمها من معدن السبينيل MgAl_2O_4 ؛ بصفة عامة تكون A أيوناً ثنائياً A^{2+} و B ثلاثياً B^{3+} . يمكن

وصف التركيب استناداً إلى نسق محكم التراص مكعبي من أيونات أكسيد، مع أيونات A^{2+} شاغلة الفجوات الرباعية وأيونات B^{3+} شاغلة فجوات ثمانية، يكون للسينيل الذي يحتوي على n وحدات تركيبية عدد $8n$ فجوة رباعية و $4n$ فجوة ثمانية؛ طبقاً لذلك تكون ثمن الفجوات الرباعية مشغولة بأيونات A^{2+} ونصف الفجوات الثمانية بأيونات B^{3+} . يوضح الشكل رقم (١, ٤٣) خلية وحدة تركيب. تشغل أيونات A مواقع رباعية بالإضافة إلى الأركان ومراكز الوجه من خلية وحدة التركيب. تشغل أيونات B مواقع ثمانية. تشمل سينيلات بهذا التركيب مركبات بالصيغة MAI_2O_4 حيث M هو Fe, Mg, Co, Ni, Mn أو Zn .

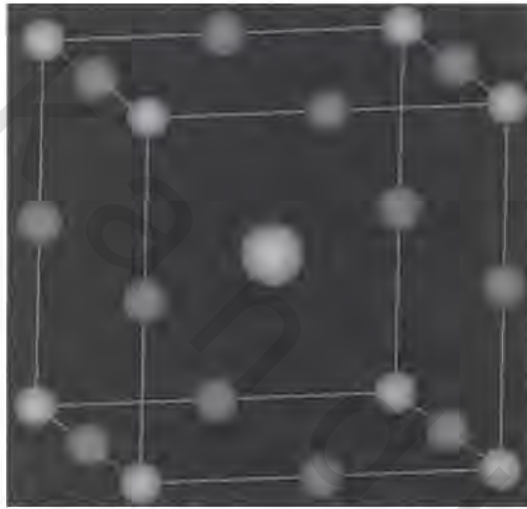


الشكل رقم (١, ٤٣). تركيب السينيل $(AB_2O_4) CuAl_2O_4$. شاهد إدراج اللون في الصفحة 196. Cu، كرات زرقاء، Al كرات وردي، O كرات حمراء.

عندما توافق مركبات بالصيغة العامة AB_2O_4 تركيب سينيل معكوس فمن الأفضل كتابة الصيغة مثل $B(AB)O_4$ بسبب أن هذا يشير إلى أن نصف أيونات B^{3+} تشغل الآن مواقع رباعية، والنصف المتبقي مع أيونات A^{2+} تشغل المواقع الثمانية. تشمل أمثلة من سينيلات معكوسة Fe_3O_4 (انظر الفصل التاسع، المقطع ٩,٧) $Fe(MgFe)O_4$ و $Fe(ZnFe)O_4$.

تركيب البروفسكيت **The Perovskite Structure**: سمي هذا التركيب بعد المعدن $CaTiO_3$. يبين الشكل رقم (١, ٤٤) (a) خلية وحدة تركيب: تعرف خلية وحدة التركيب هذه على أنها نوع-A بسبب أنه لو أخذنا الصيغة العامة ABX_3 للبروفسكيت، حيث تكون الذرة A عند المركز من هذه الخلية. ترتبط ذرة Ca(A) المركزية مع ٨ ذرات

Ti(B) عند الأركان و ١٢ ذرة أكسجين (X) عند منتصفات أضلاع الخلية. يمكن وصف التركيب بشكل مفيد بعدة طرق أخرى. أولاً، يمكن وصفه على أنه نسق ccp من ذرات A و X مع ذرات B شاغلة الفجوات الثمانية (قارن مع خلية وحدة التركيب في الشكل رقم (١,٣١) لو أردت اختبار هذا). ثانياً، يملك البروفسكيت نفس الإطار الثماني مثل ReO_3 استناداً إلى ثمانيةات BX_6 مع ذرة A مضافة عند المركز من الخلية (الشكل رقم ١,٤٣ (b)). تشمل المركبات التي توافق هذا التركيب $SrTiO_3$ ، $SrZrO_3$ ، $SrHfO_3$ ، $SrSnO_3$ و $BaSnO_3$. تعتمد تركيبات المواد قائمة التوصيل عند درجة حرارة عالية على هذا التركيب (انظر الفصل العاشر، المقطع ١,٣,١٠).



الشكل رقم (١,٤٤). تركيب البروفسكيت للمركبات ABX_3 مثل $SrTiO_3$. لاحظ إدراج اللون في الصفحة 196. Ca كرات خضراء، Ti كرات فضية، O كرات حمراء.

تركيب المنيت **The Ilmenite Structure**: يتبنى هذا التركيب الأكاسيد بالصيغة ABO_3 حيث تكون A و B متماثلة في الحجم ويمكن جمع شحنتها الكلية حتى +6. سمي هذا التركيب بعد معدن $Fe^{II}Ti^{IV}O_3$ ويكون التركيب مماثلاً جداً لتركيب الكورندوم Corundum الموصوف سابقاً، نسق hcp من الأكسجينات، لكن يوجد الآن نوعين مختلفين من الكاتيونات شاغلة ثلثي الفجوات الثمانية.

يلخص الجدول رقم (١,٧) التركيبات ذات العلاقة بالتراص المحكم.

الجدول رقم (١,٧). التركيبات ذات العلاقة بالترتيبات محكمة التراص من الأيونات.

الصيغة	تناسق كاتيون: أنيون	نوع وعدد الفجوات المشغولة	أمثلة
			التراس المكعبي المحكم
MX	٦:٦	كل الثمانية	كلوريد الصوديوم NiAs, FeS, NiS الورترتيت: β-AgI و ZnS
	٤:٤	نصف الرباعيات كل المواقع	الزئبق بلند: CuCl, γ-AgI, ZnS
MX ₂	٨:٤	كل الرباعيات	فلوريت: ThO ₂ و ZrO ₂ , CeO ₂ , CaF ₂
	٦:٣	نصف الثمانية، طبقات متبادلة مشغولة بالكامل	كلوريد الكاديوم TiS ₂ , CdI ₂
MX ₃	٦:٢	ثلث الثمانية، أزواج متبادلة من الطبقات يكون لها ثلثا المواضع الثمانية مشغولة	يوريد البزموت: FeCl ₃ , BiI ₃ VCl ₃ و TiCl ₃
M ₂ X ₃	٦:٤	ثلثا الثمانية	كورنديوم: α-Fe ₂ O ₃ , α-Al ₂ O ₃ Ti ₂ O ₃ , α-Cr ₂ O ₃ , V ₂ O ₃ اليمنيت FeTiO ₃
ABO ₃		ثلثا الثمانية	
AB ₂ O ₄		ثمان الرباعيات ونصف الثمانية	سبينيل: MgAl ₂ O ₄ سبينيل معكوس: MgFe ₂ O ₄ , Fe ₃ O ₄
			أولفين olivine: Mg ₂ SiO ₄

(١, ٦, ٤) أنصاف الأقطار Ionic Radii

نعلم من كيمياء الكم أن الذرات والأيونات ليس لها أنصاف أقطار محددة بدقة. من ناحية ثانية، قد شاهدنا من المناقشة السابقة أن الأيونات تتراس معاً في البلورة بشكل منتظم للغاية وأن مواقعها الذرية ومن ثم المسافات بين الذرية بينها يمكن قياسها بدقة شديدة. إنه لهذا يكون من المفيد جداً خاصة للأيونات المعتمدة على التراص المحكم، أن نفكر في الأيونات على أنها كرات صلبة، كل منها لها نصف قطر معين.

لو أخذنا سلسلة من هاليدات فلز الأتلاء، كلها بتركيب الملح الصخري، مثل أن تستبدل أيون فلز بآخر، لنقل الصوديوم والبوتاسيوم، سوف نتوقع أن تتغير مسافة فلز- هاليد بين النوية (بين الأنوية) بنفس المقدار في كل مرة لو أن مفهوم الأيون على أنه كرة صلبة بنصف قطر معين يظل صحيحاً. يمثل الجدول رقم (١,٨) نتائج هذه الطريقة لمدى من هاليدات الأتلاء، ويكون التغير في المسافة بين الأنوية بإحلال أيون محل الآخر واضحاً. نستطيع أن نرى من الجدول رقم (١,٨) أن التغير في المسافة بين الأنوية عند تغيير الأيون لا يكون ثابتاً، لكن لا يكون التغير أيضاً كبيراً: يقدم لنا هذا بعض الدعم العملي على أنه من غير المعقول أن نفكر في الأيونات بأن لها أنصاف أقطار ثابتة. يمكن رغم هذا، أن نرى أن الصورة ليست صحيحة بالدقة المطلوبة، ولا نتوقع أن تكون هكذا، بسبب أن الذرات والأيونات هي أشياء قابلة للانضغاط وأن أحجامها يمكن أن تتأثر بالبيئة المحيطة بها. رغم هذا فإنه يكون مفهوماً مفيداً أن تستخدم مفهوم الكرات الصلبة. حيث إنه يمكننا من أن نصف التراكيب البلورية الأيونية من منظور بسيط وسهل.

يوجد هناك اقتراحات عديدة لكيف يمكن لأنصاف الأقطار الأيونية المنفردة أن تصنف وتحتوى المراجع على مجموعات مختلفة من القيم. تسمى كل حزمة بعد الفرد أو الأفراد الذين أوجدوا طريقة تحديد الأقطار. سوف نصف بعضاً من هذه الطرق بشكل مختصر قبل أن ندون القيم الأكثر شيوعاً المستخدمة في الوقت الحالي. يكون من الضروري جداً التذكر بأنه لا يجب خلط أنصاف أقطار من مجموعات مختلفة من القيم. رغم أن القيم تختلف بشكل كبير من حزمة إلى حزمة، فإن كل حزمة تنسجم ذاتياً (أي أنه إذا أضفت نصفين قطريين من حزمة واحدة من القيم، فإنك سوف تحصل على مسافة بين أنوية صحيحة بشكل تقريبي كما تحدد من التركيب البلوري).

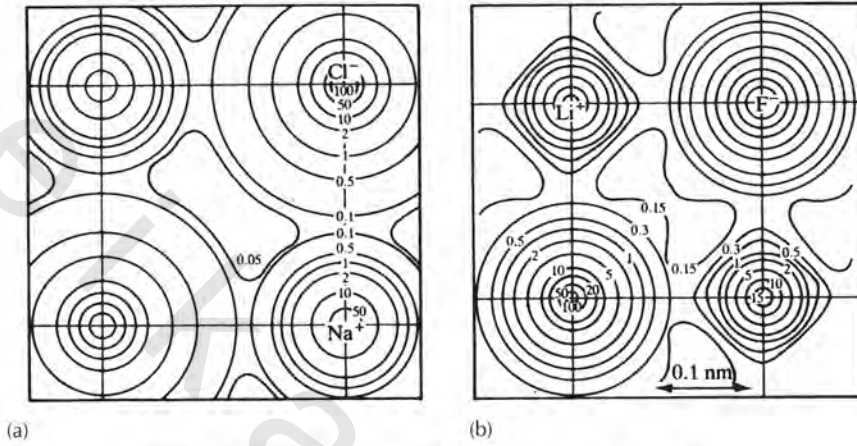
الجدول رقم (١,٨). مسافات بين الذرات لبعض هاليدات الفلويات r_{M-X}/pm .

	F ⁻	Cl ⁻	Br ⁻	I ⁻			
Li ⁺	201	56	257	18	275	27	302
	30		24		23		21
Na ⁺	231	50	281	17	298	25	323
	35		33		31		30
K ⁺	266	48	314	15	329	24	353
	16		14		14		13
Rb ⁺	282	46	328	15	343	23	366

يمكن للمسافات بين الأنوية أن تحدد بواسطة كريستالوجرافيا الشعاع السيني. لكي تحصل على قيم لأنصاف الأقطار المنفردة من هذه الطريقة، تحتاج قيمة نصف قطر واحد أن تكون مثبتة بطريقة ما. اقترح لاندي Landé في عام ١٩٢٠م أصلاً أن في الهاليد القلوي بالأيون الأكبر والكاتيون الأصغر -LiI- أن أيونات الأيوديد لا بد أن تكون متلامسة مع بعضها البعض مع أيونات Li^+ الصغيرة جداً بداخل الفجوة الثمانية: حيث إن المسافة $Li-I$ تكون معروفة، تصبح مسألة هندسة بسيطة لكي نحدد نصف قطر الأيوديد. حالما يكون نصف قطر الأيوديد معروفاً، فإن أنصاف أقطار كاتيونات الفلز يمكن إيجادها من تركيبات يوديدات الفلز. وهكذا طور براغ وجولد شميدت Bragg and Gold Schmidt قائمة أنصاف الأقطار الأيونية باستخدام طرق مماثلة. يكون من الصعب جداً أن نأتي بحزمة متجانسة من القيم لأنصاف الأقطار الأيونية؛ بسبب أن الأيونات بالطبع ليست كرات صلبة، إنها مرنة إلى حد ما أو تتأثر الأيونات ببيئتها المحيطة مثل طبيعة الليجاندا المشحونة عكسياً ورقم التناسق. اقترح باولنج Pauling طريقة نظرية لحساب الأقطار من المسافات بين الأنوية؛ لقد أنتج حزمة من القيم التي تكون منسجمة ذاتياً وتظهر في نفس الوقت الاتجاهات المتوقعة في الجدول الدوري. تأخذ طريقة باولنج سلاسل من هاليدات الأقطار مع كاتيونات وأيونات متماثلة إلكترونياً وتفترض أنها تكون في تلامس: لو أنك حيثئذ تفترض أن كل نصف قطر يتناسب عكسياً مع الشحنة النووية الفعالة المستشعرة بالكاتيونات المدارات الخارجية للأيون، يمكن من المسافة بين الأنوية حساب نصف قطر لكل أيون. تخضع الأيونات الثنائية إلى انضغاط إضافي في الشبكية ويتم التعويض عن هذا التأثير في حساب أنصاف أقطارها. تعطي هذه الطريقة مع بعض التنقيح حزمة متوافقة من القيم التي كانت مستخدمة على نطاق واسع لعدة سنوات؛ تعرف عادة بأنصاف الأقطار الأيونية الفعالة $effective\ ionic\ radii$.

من الممكن أيضاً أن نحدد خرائط كثافة إلكترونية دقيقة للتركيبات البلورية الأيونية باستخدام كريستالوجرافيا الشعاع السيني. يوضح الشكل رقم (١،٤٥) مثل تلك الخريطة لـ $NaCl$ و LiF . تنخفض خطوط الكثور للكثافة الإلكترونية إلى الحد الأدنى - رغم أنها لا تصل إلى الصفر - بين الأنوية وقد اقترح أن موضع النهاية الصغرى هذه يمكن الأخذ به كموقع نصف قطر لكل أيون. تسمى أنصاف الأقطار الأيونية هذه المحددة عملياً غالباً بأنصاف أقطار بلورية: تكون القيم مختلفة إلى حد ما عن القيم القديمة وتتجه إلى جعل الأيونات أصغر والكاتيونات أكبر عما سبق. إن حزمة أنصاف الأقطار الأكثر شمولاً قد تم جمعها بواسطة شانون وبريت Shannon and Prewitt باستخدام بيانات من تحديدات أكثر من ألف تركيب بلوري واعتماداً على قيم نصف قطر O^{2-} و F^- .

تختلف هذه القيم بعامل ثابت 14 pm عن القيم التقليدية، لكن يمكن بصفة عامة القبول بأنها تتقابل بشكل أكثر قرباً للحجوم الفيزيائية الفعلية للأيونات. يبين الجدول رقم (١,٩) قطاعاً مختاراً من هذه البيانات.



الشكل رقم (١,٤٥). خرائط كثافة إلكترونية لـ (a) NaCl (b) LiF.

الجدول رقم (١,٩). أنصاف أقطار بلورية^a (pm).

H 12N-1P																He									
Li	Be															B	C	N	O	F	Ne				
90(+1)	98(+2)															81(+3)	88(+4)	132(-3) ^a 88(+5)	126(-2)	119(+1)	—				
Na	Mg															Al	Si	P	S	Cl	Ar				
116(+1)	88(+2)															98(+3)	54(+4)	58(+5)	170(-2)	167(-1)	—				
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr								
152(+1)	114(+2)	89(+3)	100(+2)	93(+2)	87(84)+2P	81(97)+2P	75(92)+2P	79(58)+2P	85(+2)	91(+1)	88(+2)	78(+3)	80(+2)	72(+3)	184(-2)	182(+1)	—								
			81(+5)	78(+5)	76(+3)	72(78)+5P	80(76)+5P	88(75)+3P	78(74)+3P	88(+3)	87(+2)	88(+3)	87(+4)												
Rb	Sr	Y	Zr															Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
166(+1)	132(+2)	104(+3)	88(+4)															129(+1)	109(+2)	94(+3)	136(+2)	98(+3)	207(-2)	206(+1)	62(+8)
																					83(+4)				
Cs	Ba	La	Hf															Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
181(+1)	149(+2)	106(+3)	82(+4)															197(+1)	119(+2)	103(+3)	153(+2)	117(+3)	—	—	—
																					92(+4)				
Fr	Ra																								
198(+3)	—																								

a قيم مأخوذة من R.D. Shannon, Acta crystal., A 32 (1976), 751

b العلامات ما بين الأقواس تشير إلى الشحنة على الأيون

بعض اتجاهات مهمة في حجوم الأنوية يمكن ملاحظتها من البيانات في الجدول رقم (١,٩):

١- تزيد أنصاف أقطار الأيونات خلال مجموعة من الجدول الدوري مثل فلزات الأفلء مع العدد الذري Z ؛ كلما انجهد إلى أسفل مجموعة، تكون هناك إلكترونات أكثر، وتكون إلكترونات المدارات الخارجية أكثر بعداً عن النواة.

٢- في سلسلة من كاتيونات متماثلة إلكترونياً مثل Na^+ ، Mg^{2+} و Al^{3+} يقل نصف القطر بسرعة مع زيادة الشحنة الموجبة. يكون عدد الإلكترونات ثابتاً لكن تزيد الشحنة النووية، ومن ثم تجذب الإلكترونات للداخل وتقل أنصاف الأقطار.

٣- لأزواج من أنيونات متماثلة إلكترونياً (مثل F^- ، O^{2-}) يزيد نصف القطر مع زيادة الشحنة بسبب أن الأيون الأعلى شحنة يكون له شحنة نووية أصغر.

٤- للعناصر التي لها أكثر من حالة أكسدة (مثل Ti^{2+} و Ti^{3+}) تقل أنصاف الأقطار كلما زادت حالة الأكسدة. تبقى الشحنة النووية في هذه الحالة ثابتة، لكن يقل عدد الإلكترونات التي تؤثر عليها.

٥- كلما تحركت عبر الجدول الدوري لسلسلة من أيونات متماثلة مثل الأيونات الثنائية لصف العناصر الانتقالية الأول M^{2+} ، يكون هناك نقص عام في نصف القطر. يعود هذا إلى زيادة في الشحنة النووية عبر الجدول بسبب أن الإلكترونات في نفس الغلاف لا تحجب النواة عن بعضها البعض جيداً. يمكن ملاحظة نفس التأثير لأيونات M^{3+} من اللانثينيدات ويعرف هذا بانكماش اللانثانيد **lanthanide contraction**.

٦- في العناصر الانتقالية تؤثر حالة الغزل **Spin state** على نصف القطر الأيوني.

٧- تزيد أنصاف الأقطار البلورية مع الزيادة في رقم التناسق انظر Cu^+ و Zn^{2+} في الجدول رقم (١,٩).

يمكنك أن تفكر في بضع ليجاندات حول الأيون المركزي تسمح للأيونات المضادة أن تضغط الأيون المركزي.

تعمل فكرة الأيونات ككرات صلبة بشكل جيد للفلوريدات والأكاسيد، كلاهما أيونات صغيرة وغير قابلة للانضغاط. كلما أصبحت الأيونات أكبر، يصبح انضغاطها أسهل بكثير- وتكون السحابة الإلكترونية قابلة أكثر للتشوه - ويطلق عليها (أي الأيونات) بأنها أكثر قابلية للاستقطاب **Polarizable**.

عندما ناقشنا تركيبات بلورية معينة في القطاع السابق، لاحظنا أن الكاتيون الأكبر مثل CS^+ يكون قادراً أن

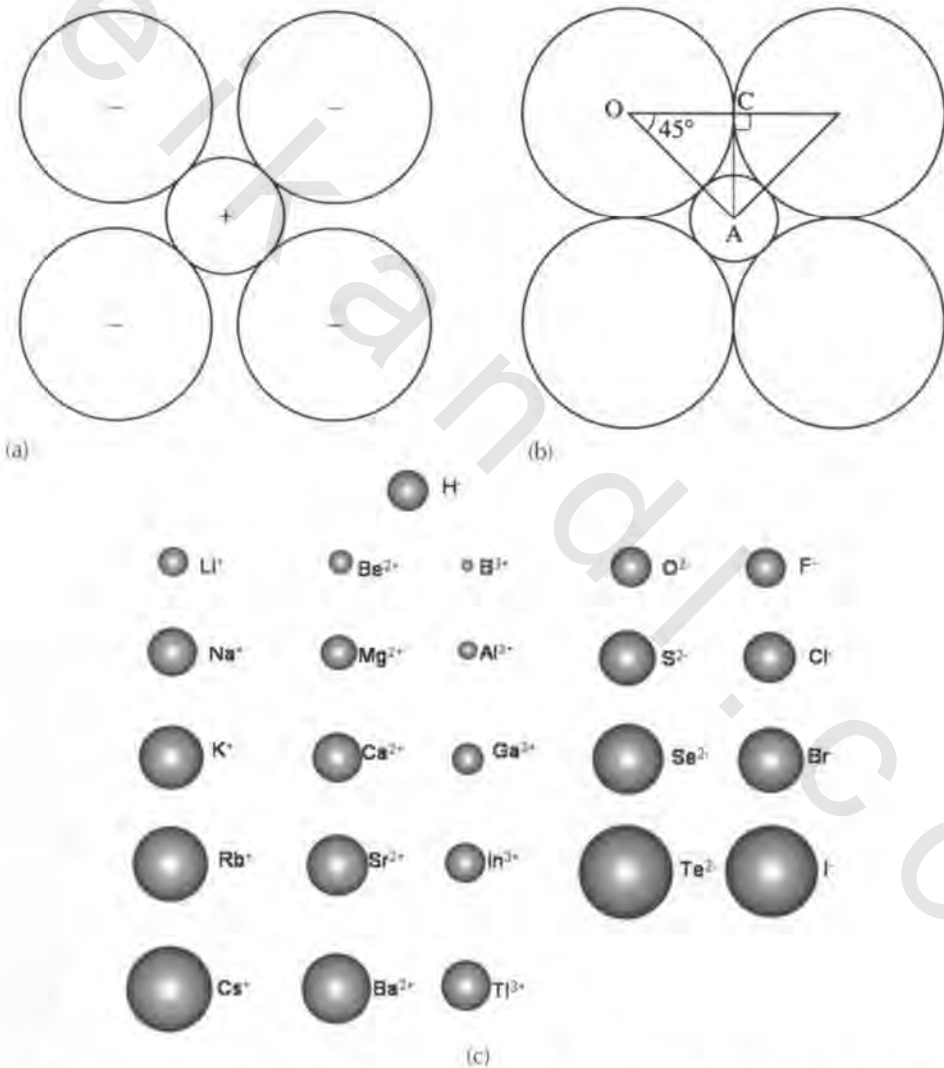
يجمع حوله ثمانية أيونات كلوريد، بينما يستضيف الكاتيون الأصغر، Na^+ فقط ستة. لو استمرينا في التفكير

بالأيونات على أنها كرات صلبة في الوقت الحالي، لتركيب معين، حيث إن أنصاف أقطار الكاتيون والأيون تتغير سوف نأتي إلى النقطة التي عندها يكون الكاتيون صغيراً جداً بحيث إنه لا يكون في تلامس مع الأيونات، لا تكون الشبكية مستقرة في هذه الحالة بسبب أن الشحنات السالبة سوف تتقارب معاً للتقوية وسوف نستنتج أن التركيب سوف يتغير إلى واحد بتناسق أقل، ساعماً للأيونات أن تتحرك بعيداً أكثر. لو أن الأيونات تكون كرات صلبة، باستخدام هندسة بسيطة، يكون من الممكن أن نقنن نسبة نصف القطر (أي $\frac{r_{cation}}{r_{anion}} = \frac{r_+}{r_-}$) التي عندها يحدث هذا ويكون هذا موضحاً لحالة الثماني (ثماني الأوجه) في الشكل رقم (١، ٤٦).

بأخذ مستوى خلال مركز كاتيون فلز متناسق ثمانية، يكون الوضع المستقر مبيناً في الشكل رقم (١، ٤٦) (a) والحالة المحددة للثبات عندما تتلامس الأيونات في الشكل رقم (١، ٤٦) (b). يكون نصف قطر الأيون r_- في الشكل رقم (١، ٤٦) (b) هو OC ونصف قطر الكاتيون r_+ هو $(OA-OC)$. من هندسة المثلث قائم الزاوية يمكن أن نلاحظ أن $\cos 45^\circ = \frac{OC}{OA} = 0.707$. تعطى نسبة نصف القطر $\frac{r_+}{r_-} = 0.414$ بـ $(1.414 - 1) = \frac{OA - OC}{OC} = \left(\frac{OA}{OC} - 1\right)$. باستخدام حسابات مماثلة يكون بالإمكان حساب النسب المحددة لأشكال هندسية أخرى. يلخص الجدول رقم (١، ١٠) ذلك.

نتوقع على هذا الأساس، أن نكون قادرين على أن نستخدم نسبة أنصاف الأقطار الأيونية لكي نستنتج التراكيب البلورية الممكنة لتركيب معين، لكن هل يعمل هذا؟ للأسف فإن ٥٠٪ فقط من التراكيب قد تم وصفها بشكل صحيح. هذا بسبب أن النموذج بسيط للغاية - الأيونات ليست كرات صلبة، لكنها بدلاً من ذلك تكون مستقطبة تحت تأثير أيونات أخرى. في الأيونات الأكبر تكون إلكترونات التكافؤ أكثر بعداً عن النواة، ومحجوبة عن تأثيرها بالإلكترونات الداخلية، وبالتالي تشوه السحابة الإلكترونية بسهولة. إن قدرة الأيون على أن يشوه السحابة الإلكترونية - قوة الاستقطاب له - تكون أكبر للأيونات الصغيرة بشحنات عالية: يعني تشوه السحابة الإلكترونية أن الترابط بين مثل تلك الأيونات يصبح موجهاً في طبيعته. يعني هذا أن الترابط الداخلى يكون أيونياً بشكل حقيقي، لكن يشتمل أحياناً على درجة ما من التساهمية كحد أدنى. كلما ارتفعت الشحنة الشكلية على أيون كلما زادت نسبة الترابط التساهمي بين الفلز والليجانندات المحيطة به. بارتفاع درجة التساهمية يقل احتمالية الأخذ بمفهوم أنصاف الأقطار الأيونية وتقل أيضاً احتمالية عمل قواعد نصف القطر. يكون من الملاحظ أيضاً أن هناك فرقاً ضئيلاً بين تركيبى التناسق السداسي والتناسق الثماني ويكون التركيب متناسق سداسي هو المفضل عادة - نادراً

ما توجد تركيبات تناسق ثنائي، على سبيل المثال، لا يوجد أكاسيد بتناسق ثنائي. إن تفضيل التناسق السداسي لتركيب الملح الصخري يعتقد بأنه يعود إلى المقدار الصغير من إسهام الرابطة التساهمية. في هذا التركيب تقع مدارات p الثلاثة المتعامدة في نفس اتجاه المتجه الرابط الكاتيون بالأيونات الستة المحيطة. بالتالي، فإنها تكون موضوعة بالشكل الصحيح لتلاحم جيد من الدويرات الضروري لكي تحدث الترابط σ . إن احتمالية تلاحم دويرات p في تركيب كلوريد السيزيوم تكون أقل ملاءمة.



الشكل رقم (١, ٤٦). (a) أنيونات متراسة حول كاتيون على مستوى أفقي (b) تلامس أنيون - أنيون على مستوى أفقي خلال ثنائي الوجه (c) أحجام نسبية لأيونات مثالية.

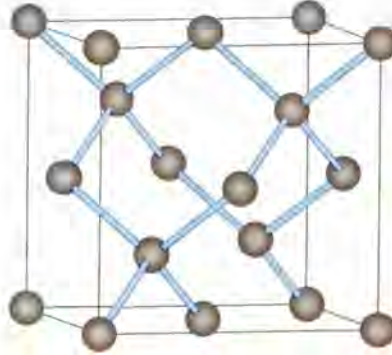
الجدول رقم (١٠, ١). نسب أنصاف الأقطار المحددة لأعداد تناسق مختلفة.

رقم التناسق	الهندسة	نسبة نصف القطر المحددة	التراكيب المحتملة
4	رباعي	0.225	ورترزيت، زنك بلند
6	ثماني	0.414	ملح الصخر، روتيل
8	مكعبي	0.732	كلوريد السيزيوم، فلوريت
		1.00	

(١, ٦, ٥) أنظمة تساهمية ممتدة Extended Covalent Arrays

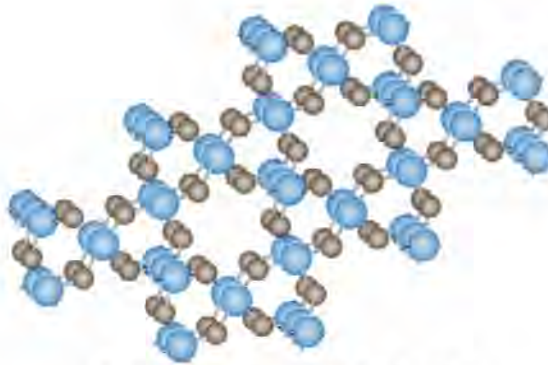
أشار القطاع السابق إلى أن مركبات أيونية عديدة تملك في الواقع درجة ما من التساهمية في ترابطها. كلما أصبحت الشحنة الشكلية على أيون أكبر، نتوقع أن تزيد درجة التساهمية، وبالتالي فقد نتوقع بصفة عامة أن تصبح مركبات عناصر في مركز الجدول الدوري مترابطة تساهمياً. في الحقيقة فإن بعضاً من هذه العناصر هي جوامد مترابطة تساهمياً عند درجة حرارة الغرفة. تشمل الأمثلة عناصر مثل مجموعة III(3)، بورون، مجموعة IV(14)، كربون، سيليكون، جرمانيوم، مجموعة V(15)، فسفور، زرنيخ؛ مجموعة VI(16)، سيلينيوم، تيلوريوم، إنها تكون أنظمة تساهمية ممتدة في تراكيبها البلورية extended covalent arrays.

خذ على سبيل المثال، واحد من أشكال الكربون: الألماس. يملك الألماس، تركيباً بلورياً مكعبياً مع شبكية ممركة F- (الشكل رقم ١, ٤٧)؛ تكون مواقع المراكز الذرية هي نفسها كما في تركيب الزنك بلند، مع كربون شاغلاً الآن مواضع كل من الزنك والكبريت. تكون كل ذرة كربون متكافئة وتتناسق رباعياً مع أربع ذرات أخرى، مكونة جزيئاً ضخماً giant molecules مترابطاً تناسقياً خلال كل أجزاء البلورة. تكون كل روابط كربون - كربون متطابقة (154 pm). إنه من المثير أن نلاحظ كيف تؤثر الأنواع المختلفة من الترابط على التناسق: نحن لدينا هنا ذرات متطابقة كلها بنفس الحجم، لكن يكون رقم التناسق مقيداً بأربعة بسبب أن هذا هو الحد الأقصى من الروابط التساهمية التي يمكن للكربون أن يكونها. في حالة عنصر فلزي مكون لبلورة مثل الماغنسيوم، يكون التركيب تراصاً محكماً مع كل ذرة متناسقة - ١٢ (ستناقش الترابط في الفلزات في الفصل الرابع). تكون الروابط التساهمية في الألماس قوية وتجعل الشبكة ثلاثية الأبعاد الصلبة الألماس أقسى مادة معروفة: وله أيضاً درجة انصهار مرتفعة (3773). يكون لكربيد السيليكون (SiC) المعروف على أنه كربورندوم carborundum أيضاً نفس هذا التركيب مع كربونات وسيليكات متبادلة خلال جميع الأماكن: وهو أيضاً قاس جداً ويستخدم في الصقل والتشذيب.

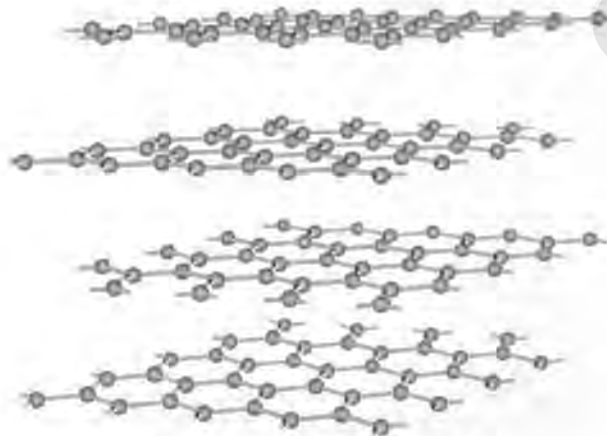


الشكل رقم (١, ٤٧). خلية وحدة تركيب لتركيب الألماس.

تعطي السيليكا (SiO_2) أمثلة أخرى على تركيبات جزيئية عملاقة. يوجد هناك نوعان بلوريان من السيليكا عند الضغط الجوي: الكوارتز quartz و كريستوباليت cristobalite. يوجد كل من هذين في صورة عند درجة حرارة منخفضة وصورة عند درجة حرارة مرتفعة، α و β على التوالي. لقد ناقشنا بالفعل تركيب كريستوباليت- β في ضوء التراص المحكم في المقطع (١, ٦, ٢). يكون الكوارتز عادة متواجداً في الطبيعة. يوضح الشكل رقم (١, ٤٨) تركيب الكوارتز- β ويتكون من رباعيات أوجه SiO_4 متصلة بحيث أن كل ذرة أكسجين تكون متقاسمة بواسطة اثنين من رباعيات الأوجه، ليعطي هكذا النسبة التركيبية الإجمالية من SiO_2 . لاحظ مرة ثانية كيف تحسم تساهمية كل ذرة التناسق المحيط بها. يكون للسيلكون أربعة روابط والأكسجين اثنان، مفضلاً عن أرقام التناسق التي تكون موجودة للتركيبات الفلزية وبعض التركيبات الأيونية. يكون الكوارتز غير عادي في أن رباعيات الأوجه المتصلة تكون حلزونية في كل أماكن البلورة، والتي إما أن تكون الناحية اليسرى أو اليمنى، منتجاً بلورات يسارية أو يمينية الدوران على التوالي. تعرف هذه بالتماكبات البصرية enantiomorphs.

الشكل رقم (١, ٤٨). تركيب الكوارتز- β .

لمثالنا الأخير في هذا القطع، سوف ننظر لتركيب آخر متعدد الشكل البلوري من الكربون. الجرافيت الطبيعي موضح في الشكل رقم (١،٤٩) (توجد هناك تركيبات جرافيت تكون أكثر تعقيداً). يتكون الجرافيت العادي من طبقات ثنائية الأبعاد من ذرات الكربون متصلة معاً في تنظيم سداسي. تكون كل ذرة كربون بداخل الطبقات مترابطة بقوة بثلاث أخريات على مسافة 142 pm. تكون مسافة الكربون-الكربون هذه أقصر إلى حد ما عن الأخرى الملاحظة في الألماس، بسبب وجود بعض من الترابط الثنائي. (يضع التشكيل السداسي المستوي من ذرات الكربون بعضاً من مدارات 2p في وضع مناسب لتلاحم- π بأسلوب مماثل للترابط- π في البنزين حيث تكون المسافة كربون-كربون هي 139.7 pm). تكون المسافة بين الطبقات أكبر بكثير عند 340 pm؛ يدل هذا على الترابط الضعيف بين الطبقات بسبب قوى فان درفالس. يكون الجرافيت مادة صلبة رمادية لينتة بدرجة غليان مرتفعة وكثافة منخفضة، تعود الليونة إلى الترابط الضعيف بين الطبقات الذي يسمح لها بالانزلاق فوق بعضها البعض. يفسر الترابط الضعيف والمسافة الكبيرة بين الطبقات الكثافة المنخفضة للجرافيت. إنها أسطورة شائعة، بأن سهولة القصّ shearing هذه تجعل الجرافيت كمادة مزلقة أو مُزَيِّتة مفيدة. في الحقيقة تعتمد خواصه الزيتية على طبقة متمتص من النيتروجين وتفقد هذه تحت ظروف صارمة مثل ضغط منخفض أو درجة حرارة عالية، وعندها يفقد خواصه الزيتية. عندما يستخدم الجرافيت كمادة كمزيت، تحت ظروف تفريغ عالية مثل ما يتصل بالفضاء الخارجي، فيجب إدخال مواد للسطح للحفاظ على خواص الاحتكاك الخفيف. تكون الإلكترونات في المدار π غير المتمركز متحركة، وبالتالي يكون الجرافيت مادة موصلة بداخل الطبقات مثل فلز في ثنائي الأبعاد، لكن يكون موصلًا رديئاً متعامداً على الطبقات.



الشكل رقم (١،٤٩). تركيب الجرافيت.

Bonding In Crystals (١,٦,٦) الترابط في البلورات

رغم أننا سنناقش الترابط في البلورات بالتفصيل في الفصل الرابع، فإنه من المناسب عند هذه النقطة أن نلخص الأنماط المختلفة من الترابط التي نقابلها في التراكيب البلورية. درسنا في المقطع (١,٢) تراكيب البلورات الفلزية المتناسكة مع بعضها البعض بالترابط الفلزي. نظرنا في المقطع (١,٦) إلى تركيبات مثل NaCl و CsCl التي تملك ترابطاً أيونياً، وشاهدنا فيما بعد تأثير الترابط التساهمي في التركيبات الطبقيّة من CdCl₂ و CdI₂. شاهدنا في تركيب الجرافيت طبقات من ذرات الكربون مترابطة تساهمياً متماكسة معاً بقوى فان درفالس ضعيفة، وسوف نقابل هذا مرة أخرى، جنباً إلى جنب مع الترابط الهيدروجيني في القطاع التالي على تراكيب بلورية جزيئية.

Metallic bonding ترابط معدني

تتكون الفلزات من نسق من كاتيونات فلز محاطة "ببحر" من الإلكترونات. تشغل هذه الإلكترونات الفراغ بين الكاتيونات، رابطة الكاتيونات معاً، لكن تكون قادرة أن تتحرك تحت تأثير مجال خارجي، معللة بالتالي التوصيل الكهربائي للفلزات.

Ionic bonding ترابط أيوني

تتكون الرابطة الأيونية بين أيونين مختلفي الشحنة بسبب الترابط الكهروستاتيكي بينهما. وتعطى قوة التجاذب، F بقانون كولوم Coulomb's Law: $F \propto \frac{q_1 q_2}{r^2}$ ، حيث q_1, q_2 هما الشحنتان على الأيونين و r هي المسافة بينهما. توجد قوة ماثلة ولكن معاكسة بأيونين بنفس الشحنة. تكون الروابط الأيونية قوية وغير موجهة: تعطى طاقة التفاعل بواسطة القوة \times المسافة، وتكون متناسبة عكسياً مع المسافة بين الشحنتان r . تكون القوى الأيونية مؤثرة على مسافات كبيرة مقارنة بتفاعلات الترابط الأخرى. ترص الأيونات معاً في تنظيمات مرتبة في البلورات الأيونية بطريقة تزيد من تجاذب كولوم إلى الحد الأقصى وتقلل التنافرات إلى الحد الأدنى.

Covalent bonding الترابط التساهمي

تكون الإلكترونات في الروابط التساهمية متشاركة بين الذرات، ينتج عنه إنشاء كثافة إلكترونية بين الذرات. تكون الروابط التساهمية قوية وموجهة.

تداخلات شحنة - ثنائي قطب وثنائي قطب - ثنائي قطب

Charge-dipole and dipole-dipole interactions

في الرابطة التساهمية، تجذب العناصر سالبة التكهرب مثل الأكسجين والنيتروجين نصيباً غير متكافئ من إلكترونات التكافؤ، بحيث يكتسب أحد طرفي الرابطة شحنة جزئية سالبة δ^- والطرف الآخر شحنة جزئية موجبة δ^+ .

يُحدث الفصل بين الشحنة السالبة والشحنة الموجبة ثنائي قطب كهربى electric dipole ويمكن للجزيء أن يصف أو يحاذي نفسه في مجال كهربى. يطلق على مثل تلك الجزيئات بأنها قطبية polar. يمكن للشحنة الكهربائية الجزيئية على الجزيئات القطبية أن تجذب بعضها البعض في تداخل ثنائي القطب dipole-dipole interaction. يكون تداخل ثنائي القطب أضعف مائة مرة من التداخلات الأيونية ويتضاءل سريعاً مع المسافة كدالة من $\frac{1}{r^3}$. يمكن للجزيئات القطبية أن تتداخل أيضاً مع الأيونات في تداخل شحنة - ثنائي قطب الذي يكون أضعف بحوالي ١٠ - ٢٠ مرة من تداخلات أيون - أيون والذي يقل مع المسافة $\frac{1}{r^2}$.

قوى تشتت لندن London dispersion forces

حتى لو أن الجزيئات لا تملك عزماً قطبياً دائماً، فإن قوى ضعيفة يمكن أن توجد بينها. تُنشئ حركة إلكترونات التكافؤ "ثنائيات قطب مؤقتة" وتُحث هذه بالتالي عزوم قطبية في جزيئات متجاورة. يمكن لثنائي قطب مؤقت في جزيء أن يجذب إلى ثنائي قطب مؤقت من جزيء مجاور، وتكون النتيجة هي قوة تجاذب ضعيفة - قصيرة المدى تعرف بقوة تشتت لندن. تسقط هذه القوى سريعاً مع المسافة وتقل كدالة في $\frac{1}{r^6}$. يشار إلى التداخلات غير الرابطة الضعيفة التي تحدث بين الجزيئات بشكل تجمعي على أنها قوى فان درفالس.

الترابط بالهيدروجين Hydrogen-bonding

في حالة خاصة، تكون التداخلات القطبية قوية بدرجة كافية لكي تجعلها ذات أهمية متوقعة في فرض التركيب للأطوار الصلبة والسائلة. أينما يرتبط الهيدروجين بعنصر عالي السالبية الكهربائية مثل الأكسجين أو الفلورين، يكون هناك شحنة سالبة جزئية δ^- ، على العنصر سالب التكهرب وشحنة مساوية مضادة δ^+ على الهيدروجين. يمكن لـ $H^{\delta+}$ الموجب الشحنة أن يجذب إلى الشحنة السالبة الجزئية على جزيء مجاور مكوناً رابطة ضعيفة تعرف بالرابطة الهيدروجينية hydrogen-bond، $O-H \cdots O$ وتشد الذرات الثلاث في الغالب على خط مستقيم. يتم إنشاء شبكة من روابط ضعيفة وقوية بالتبادل، ويمكن مشاهدة أمثلة في الماء (H_2O) وفلوريد الهيدروجين (HF). يمكن تصور الروابط الهيدروجينية الأطول والأضعف على أنها تداخلات ثنائي قطب - ثنائي قطب، وتكون ذات أهمية خاصة في الأنظمة البيولوجية وفي أي بلورات تحتوي على الماء.

(١,٦,٧) أنصاف أقطار ذرية Atomic Radii

لذرة ما في جزيء مترابط تساهمياً يمكن تمييز نصف قطر تساهمى r_c ، ونصف قطر غير ترابطي يعرف بنصف قطر فان ردفالس.

تحتسب أنصاف الأقطار التساهمية من نصف المسافة بين الذرية بين ذرتين متماثلتين مترابطتين أحادياً. للجزيئات ثنائية الذرة مثل F_2 ، فإن هذه ليست مشكلة، لكن للعناصر الأخرى مثل الكربون الذي لا يكون له جزيء ثنائي الذرة، تحسب قيمة متوسطه من نطاق من المركبات التي تحتوي على رابطة C-C أحادية.

يعرف قطر فان در فالس على أنه مسافة غير رابطة لأضيق تقارب وتحسب هذه من المسافات بين الذرية الأصغر في التراكيب البلورية التي لا تعتبر مترابطة ببعضها. مرة أخرى تكون هذه قيماً متوسطة مؤلفة من تراكيب بلورية عديدة. لو أن مجموع نصفي قطري فان در فالس للذرتين متجاورتين في تركيب يكون أكبر من المسافة المقاسة بينهما، فحيثما يفترض وجود بعض الترابط بينهما، يعطي الجدول رقم (١، ١١) أنصاف أقطار تساهمية وفان در فالس للعناصر التقليدية.

الجدول رقم (١، ١١). أنصاف أقطار رابطة أحادية تساهمية وأنصاف أقطار فان در فالس (بين الأقواس) للعناصر التقليدية / pm.

Group I	Group II	Group III	Group IV	Group V	Group VI	Group VII	Group VIII
			H 37 (120)				He — (140)
Li 135	Be 90	B 80	C 77 (170)	N 74 (155)	O 73 (152)	F 71 (147)	Ne — (154)
Na 154	Mg 130	Al 125	Si 117 (210)	P 110 (180)	S 104 (180)	Cl 99 (175)	Ar — (188)
K 200	Ca 174	Ga 126	Ge 122	As 121 (185)	Se 117 (190)	Br 114 (185)	Kr — (202)
Rb 211	Sr 192	In 141	Sn 137	Sb 141	Te 137 (206)	I 133 (198)	Xe — (216)
Cs 225	Ba 198	Tl 171	Pb 175	Bi 170	Po 140	At —	Rn —

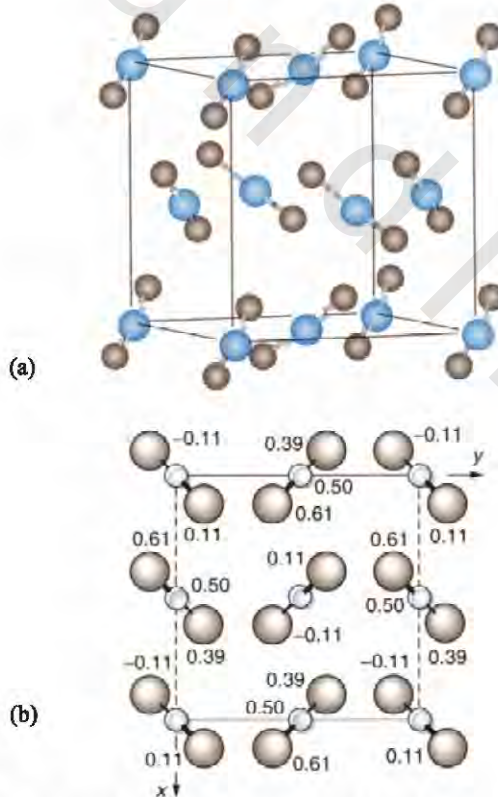
(١، ٦، ٨) تراكيب جزيئية Molecular Structures

ندرس أخيراً التراكيب البلورية التي لا تحتوي على أي صفوف ممتدة من الذرات. يشكل مثال الجرافيت في القطاع السابق قنطرة بين هذه التراكيب والتراكيب بتنظيمات ثلاثية الأبعاد لا نهائية. تحتوي معظم البلورات على جزيئات صغيرة، منفصلة، مترابطة تساهمياً تتناسك معاً بقوى ضعيفة.

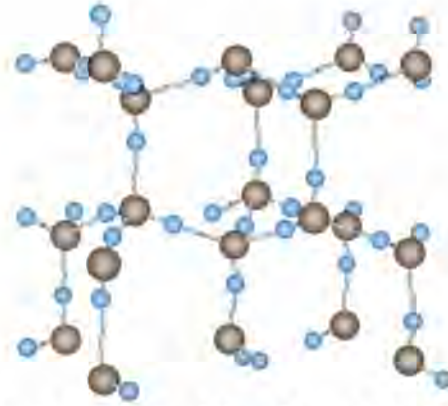
توجد أمثلة من البلورات الجزيئية في الكيمياء العضوية، العضو - معدنية، واللاعضوية. تميز درجتا الانصهار والغليان المنخفضتين البلورات. سوف ننظر فقط إلى مثالين، ثاني أكسيد الكربون والماء (الثلج)، كلاهما جزيء صغير، مألوف ومترابط تساهمياً.

عندما يبرد ثاني أكسيد الكربون الغازي بدرجة كافية يكوّن مادة بلورية صلبة جزيئية، موضحة في الشكل رقم (١,٥٠). لاحظ أن خلية وحدة التركيب تحتوي بوضوح على جزيئات CO_2 يمكن تمييزها، التي تكون مترابطة تساهمياً وتتماسك هذه في البلورات بقوى فان در فالس ضعيفة.

يصف الشكل رقم (١,٥١) تركيب أحد أشكال صور الثلج (ماء متبلور). يحاط كل جزيء ماء رباعياً بأربع جزيئات أخرى. يتماسك التركيب البلوري معاً بالروابط الهيدروجينية المتكونة بين ذرة هيدروجين على جزيء ماء والأكسجين على الجزيء التالي مكوناً ترتيباً ثلاثي الأبعاد خلال كل أجزاء البلورة. تفتح هذه الشبكة المترابطة هيدروجينياً بجزيئات الماء جاعلة الثلج أقل كثافة من الماء، بحيث أنه يطفو على سطح الماء. يعطي الجدول رقم (١,١٢) ملخصاً للأنماط المختلفة من المواد الصلبة المتبلورة، رابطاً نوع التركيب بخواصها الفيزيائية. من الضروري الاعتقاد بأن هذا يعطي فقط نظرة عامة عريضة ويعمل كمرشد فقط: لا تقع كل البلورات بالضبط داخل واحدة من هذه الفئات.



الشكل رقم (١,٥٠). (a) تركيب CO_2 البلوري (b) مخطط التراص لخلية وحدة تركيب من CO_2 بإسقاط على مستوى xy . يعبر عن ارتفاعات الذرات كإحداثيات كسرية من C . C كرات زرقاء، O كرات رمادي.



الشكل رقم (١, ٥١). التركيب البلوري للثلج. H كرات زرقاء، O كرات رمادي.

الجدول رقم (١, ١٢). تصنيف التراكيب البلورية.

النوع	الوحدة التركيبية	الترابط	المميزات	أمثلة
أيوني	كاتيونات وأنيونات	كهروستاتيكي، غير موجهة	قاسية، لامعة، بلورات بدرجة انصهار عالية عوازل متوسطة الفلزات تكون موصلة	هاليد عناصر الأقلاد
ترتيب تساهمي ممتد	ذرات	تساهمي بشكل أساسي	بلورات قاسية قوية بدرجة انصهار عالية (m.t.) عوازل	الأماس، السيليكا
جزئية	جزيئات	تكون تساهمية بشكل أساسي بين الذرات في الجزيء، فان در فالس، أو ترابط هيدروجيني بين الجزيئات	بلورات لينة بدرجة انصهار (m.t.) منخفضة ومعامل تمدد كبير، عوازل	الثلج، مركبات عضوية
فلزية	ذرات فلز	نموذج النطاق (انظر الفصل الرابع)	تكون البلورات الوحيدة لينة، تعتمد الشدة على العيوب التركيبية والحبيبية؛ موصلات جيدة تكون m.t.s متغيرة ولكن تميل إلى أن تكون مرتفعة	الحديد، الألمونيوم، الصوديوم

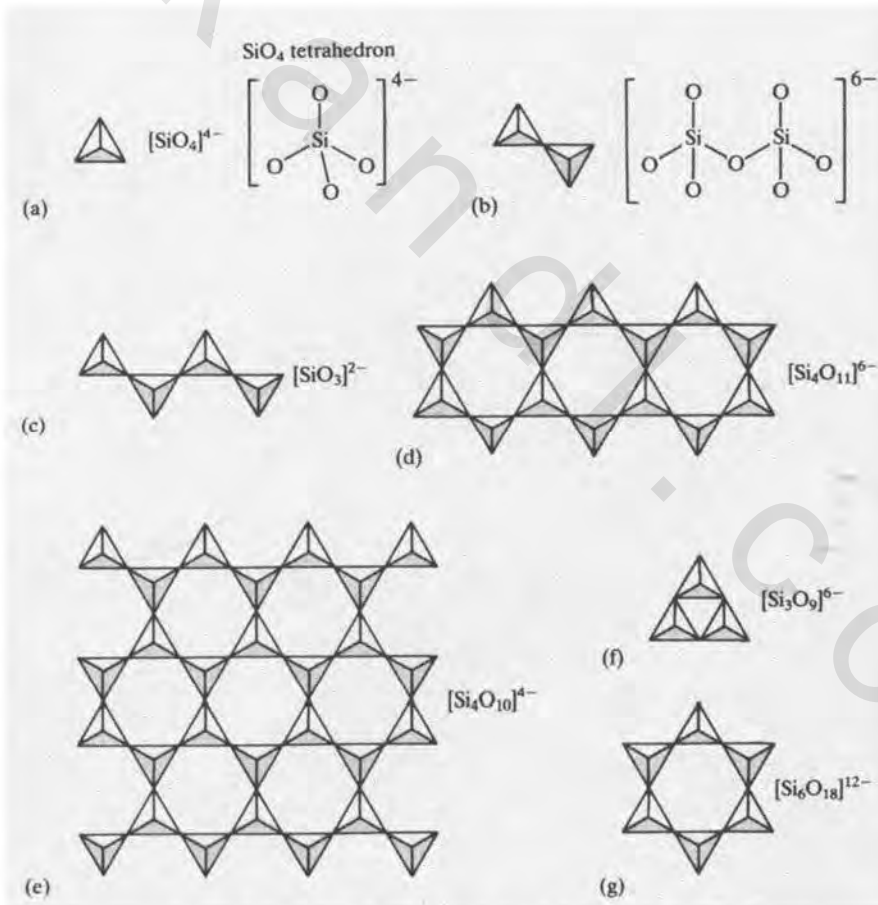
Silicates (١, ٦, ٩)

تكون السيليكات مجموعة كبيرة من المركبات المتبلورة بتركيبات معقدة نوعاً ما، لكن مثيرة. يتكون جزء

كبير من القشرة الأرضية من أكاسيد السيليكون المعقدة هذه.

يتبلور السليكون في حد ذاته بنفس تركيب الألماس. إن أكسيد السليكون الطبيعي له متعدد الشكل البلوري وقد ناقشنا في القطاعات السابقة التركيب البلوري لاثنين من متعددي الشكل البلوري له -الكريستوباليت- β (المقطع ١,٥,٢)؛ والكوارتز- β (المقطع ١,٥,٥). يكون الكوارتز واحد من المعادن الأكثر شيوعاً في الأرض، يتواجد في الرمل على شاطئ البحر، كما يكون في الجرافيت وحجر الصوان وبدرجه أقل نقاوة كعقيق، وأوبال (حجر عين الشمس). تكون ذرة السليكون في كل هذه التركيبات متناسقة رباعياً.

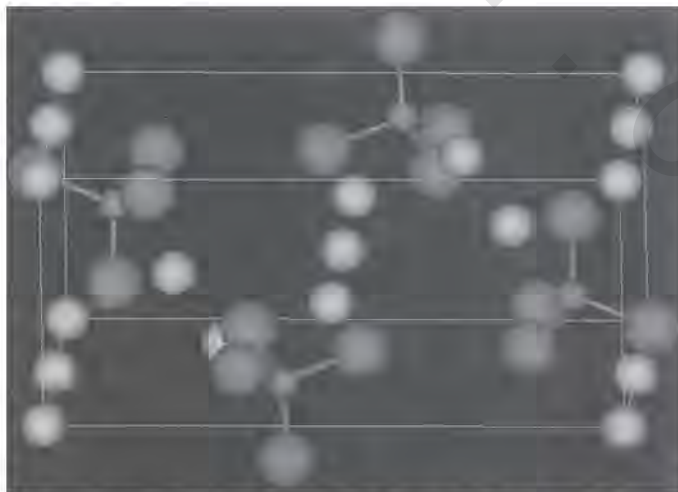
تناقش تراكيب السيليكات بصورة أكثر ملاءمة في ضوء وحدة SiO_4^{4-} . للوحدة SiO_4^{4-} تناسق رباعي من السليكون بواسطة الأكسجين ويُمثل في هذه التركيبات برباعي أوجه صغير كما هو مبين في الشكل رقم (١,٥٢) (a). تملك روابط سليكون - أكسجين خاصية تساهمية ضخمة.



الشكل رقم (١,٥٢). تصنيف تركيبى لمتنرات لمعدن السيليكات.

تحتوي بعض المعادن مثل أوليفينات Olivines (الشكل رقم ١,٥٣) على رباعيات SiO_4^{4-} منفصلة. لا تحتوي هذه المركبات على سلاسل $\text{Si-O-Si-O-Si}\dots$ ، ولكن توجد خاصية تساهمية كبيرة في روابط فلز-سليكات. توصف هذه غالباً على أنها أورثوسليكات orthosilicates - أملاح حمض الأورثوسيليك Si(OH)_4 أو H_4SiO_4 ، التي هي أحماض ضعيفة جداً. إن تركيب الأوليفين في حد ذاته $(\text{Mg, Fe})_2\text{SiO}_4$ ، والذي يمكن وصفه على أنه تجمع من أيونات SiO_4^{4-} وأيونات Mg^{2+} أو (Fe^{2+}) ، يبدو واضحاً في الجدول رقم (١,٧) بسبب أن وصفاً بديلاً هو ترتيب hcp من الأكسجينات مع السليكات شاغلة ثمن الفجوات الرباعية وأيونات الماغنسيوم شاغلة نصف الفجوات الثانية.

في معظم السليكات، من ناحية ثانية، تتصل رباعيات SiO_4^{4-} بتشارك الأكسجين من خلال قمة أو رأس، مثل تلك الموضحة في الشكل رقم (١,٥٢) (b) لاثنتين من رباعي الأوجه متصلين ليعطيا $\text{Si}_2\text{O}_7^{6-}$. لاحظ أن كل ذرة أكسجين طرفية. تمنح شحنة سالبة للأيون ويكون الأكسجين المتشارك متعادلاً. تحذف مخططات تركيبات السليكون المظهرة لهماكل السليكات، مثل تلك الموصوفة في الشكل رقم (١,٥٢)، هذه الشحنات حيث يمكن حسابها بسهولة. بمشاركة ذرة أكسجين أو أكثر خلال القمم تكون رباعيات الأوجه قادرة على الاتصال ببعضها لتكون سلاسل، حلقات، طبقات... إلخ. تتعادل الشحنات السالبة على هيكل السليكات بأيونات الفلز الموجبة في الشبكية. سنتناقش بعض الأمثلة فيما يلي.



الشكل رقم (١,٥٣). خلية وحدة التركيب للأوليفين. شاهد إدراج اللون في صفحة ١٩٦. مفتاح: Mg، Fe أخضر، Si رمادي، O أحمر.

وحدات منفصلة SiO_4^{4-} Discrete SiO_4^{4-} Units

أمثلة موجوده في أوليفين Olivine (الجدول رقم ١,٧، الشكل رقم ١,٥٣)، مكون مهم للبازلت وجارنيتات garnets $M_3^{\text{II}} M_2^{\text{III}} (\text{SiO}_4)_3$ (حيث M^{II} يمكن أن يكون Ca^{2+} ، Mg^{2+} أو Fe^{2+} ، و M^{III} يمكن أن يكون Al^{3+} ، Cr^{3+} أو Fe^{3+}) ويتكون الإطار العام لها من ثنائيات $M^{\text{III}}\text{O}_6$ التي ترتبط بست ثنائيات أخرى عبر رباعيات SiO_4 متشاركة بالقمة - تكون أيونات M^{II} مترابطة تناسقياً بثاني أكسجينات في فجوات خلالية باثني عشر وجهاً؛ يوجد Ca_2SiO_4 في البلاطات (مؤنة) والأسمنت البورتلاندي والزركون ZrSiO_4 zircon، الذي له ثنائي التناسق.

وحدات ثنائي السليكات $(\text{Si}_2\text{O}_7)^{6-}$ Disilicate Units $(\text{Si}_2\text{O}_7)^{6-}$

لا تكون التركيبات التي تحتوي على هذه الوحدة شائعة (الشكل رقم ١,٥٢ (b)) ولكن تحدث في الثورثفيتيت $\text{SC}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ thortveitite والهيمورفيت $\text{Zn}_4(\text{OH})_2\text{Si}_2\text{O}_7$ hemimorphite.

سلاسل Chains

تشارك وحدات SiO_4^{4-} بركنين لتكون سلاسل لامتناهية (الشكل رقم ١,٥٢ (c)). وتكون الوحدة المتكررة هي SiO_3^{2-} . تسمى المعادن (الخامات) بيروكسينات Pyroxenes (مثل ديوبسيد $\text{CaMg}(\text{SiO}_3)_2$ diopside وأنستاتيت (MgSiO_3) enstatite). تقع سلاسل السليكات موازية لبعضها البعض وتكون متصلة ببعضها بالكاتيونات التي تقع بينها.

سلاسل ثنائية Double Chains

تشارك هنا رباعيات بالتبادل ذرتين وثلاث ذرات أكسجين على التوالي، كما في الشكل رقم ١,٥٢ (d)). تعرف هذه النوعية من المعادن (الخامات) بالأمفيبولات amphiboles (الشكل رقم ١,٥٤). كمثال عليها هو تريموليت $\text{Ca}_2\text{Mg}_5(\text{OH})_2(\text{Si}_4\text{O}_{11})_2$ tremolite. تقع معظم خامات (معادن) الأسبستوس في هذه الفئة. تكون الوحدة المتكررة هي $\text{Si}_4\text{O}_{11}^{6-}$.



الشكل رقم (١,٥٤). تركيب أمفيبول amphibole. لاحظ إدراج اللون في صفحة ١٩٦. مفتاح: Mg أخضر؛ Si رمادي، O أحمر؛ Na أرجواني.

طبقات لا نهائية Infinite Layers

تتقاسم كل الرباعيات ثلاث ذرات أكسجين (الشكل رقم ١,٥٢ (e)). تكون الوحدة المتكررة هي $\text{Si}_4\text{O}_{10}^{4-}$. أمثلة هي مجموعة الميكا mica (مثل $\text{KMg}_3(\text{OH})_2\text{Si}_3\text{AlO}_{10}$) التي منها البيوتيت biotite $(\text{K}(\text{Mg},\text{Fe})_3(\text{OH})_2\text{Si}_3\text{AlO}_{10})$ (الشكل رقم ١,٥٥) والتلك talc $(\text{Mg}_3(\text{OH})_2\text{Si}_4\text{O}_{10})$ ، وتحتوي على ساندوتش من طبقتين مع كاتيونات متناسقة ثنائياً بين الطبقات ومعادن الصلصال (الطفل) مثل الكاولين kaolin $\text{Al}_4(\text{OH})_8\text{Si}_4\text{O}_{10}$.



الشكل رقم (١,٥٥). تركيب البيوتيت. لاحظ إدراج اللون في صفحة ١٩٦. مفتاح: Mg اخضر، Si رمادي، O أحمر؛ Na أرجواني؛ Al وردي؛ Fe أزرق.

حلقات Rings

تشارك كل وحدة SiO_4^{4-} بركنين كما في السلاسل. يظهر الشكل رقم (١,٥٢ (f)) والشكل رقم (١,٥٢ (g)) ثلاث وست رباعيات أوجه متصلة معاً؛ وتكون لهذه الصيغة العامة $[\text{SiO}_3]_n^{2n-}$ ، يمكن للحلقات أيضاً أن تتكون من أربع رباعيات. مثال على حلقة رباعيات سداسية هو البيريل Beryl (الزمرد) $\text{Be}_3\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{18}$ ؛ تقع الحلقات هنا متوازية مع أيونات فلز بينهما. تشمل أمثلة أخرى ديوبتاز diopase (التحاس الزمردى) $(\text{Cu}_6\text{Si}_6\text{O}_{18} \cdot 6\text{H}_2\text{O})$ والبنيتويت benitoite $(\text{BaTiSi}_3\text{O}_9)$.

تركيبات ثلاثية الأبعاد Three-dimensional Structures

لو شاركت رباعيات الأوجه بكل الأكسجينات الأربعة، من ثم ينتج SiO_2 . من ناحية ثانية، لو استبدلت ذرات السليكون بذرات متماثلة في الحجم من مجموعة عنصر الألمنيوم (III) (مثل أن يستبدل SiO_4^{4-} بواسطة AlO_4^{3-}). من

ثم يجب إدخال كاتيونات أخرى لتعادل الشحنات. تشمل مثل تلك المعادن الفلدسبارات feldspars (صيغة عامة، $(M(Al,Si)_4O_8)$ ، المعادن الأكثر شيوعاً أو انتشاراً المكونة للصخر: الزيوليت zeolites التي تستخدم كمبادلات أيونية، مناخل جزيئية وعوامل حفازة (سوف تناقش هذه بالتفصيل في الفصل السابع)؛ الترامارينات (لازورد) ultramarines، التي هي سليكات ملونة، تصنع للاستخدام كمواد صباغة، يكون اللازورد المتواجد طبيعياً معدناً من هذه الفئة.

كما قد تتوقع، توجد هناك علاقة تقريبية بين التركيب في الحالة الصلبة والخواص الفيزيائية لنوع معين من السيليكات. على سبيل المثال يحتوي الأسمنت على وحدات SiO_4^{4-} ويكون ناعماً وقابلاً للتفتت؛ تحتوي معادن الأسبستوس على طبقات ثنائية من وحدات SiO_4^{4-} ، يمكن بسهولة كسر الروابط الضعيفة بين الطبقات؛ وتظهر الميكا انقساماً موازياً للطبقات، يحتوي الجرانيت على فلدسبرات التي تعتمد على إطارات SiO_4^{4-} ثلاثية الأبعاد وتكون قاسية جداً.

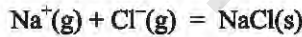
(١,٧) طاقة الشبكية

Lattice Energy

طاقة الشبكية L للبلورة هي تغير الإنثالبي القياسي عندما يتكون مول واحد من الأيونات الغازية (لـ $NaCl$)،

$$L = \Delta H_m^\circ \text{ للتفاعل في المعادلة (١,١) } = (-787 \text{ kJ mol}^{-1}).$$

(١,١)



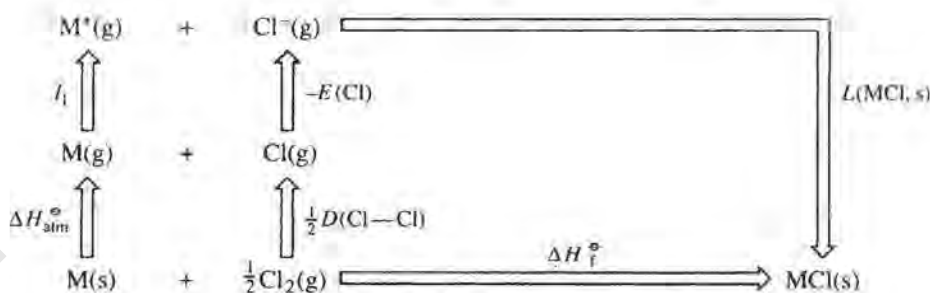
بسبب أنه من غير الممكن أن نقيس طاقات الشبكية مباشرة، فإنه يمكن تقديرها عملياً من دورة بورن- هابر، أو يمكن حسابها كما نشاهد في المقطع (١,٧,٢).

(١,٧,١) دورة بورن- هابر The Born - Haber Cycle

إن دورة بورن- هابر هي تطبيق لقانون هس Hess's Law لإنثالبي التكوين لمادة صلبة أيونية عند 298 K. يذكر قانون هس أن إنثالبي التفاعل هو نفسه سواء حدث التفاعل في خطوة واحدة أو في عدة خطوات. تكون دورة بورن- هابر لكلوريد فلز (MCl) موصوفة في الشكل رقم (١,٥٦)؛ يتكون كلوريد الفلز من العناصر المكونة في حالتها القياسية في المعادلة أسفل، وبسلسلة من الخطوات عالية في اتجاه عقارب الساعة. من قانون هس، فإن مجموع تغيرات الإنثالبي لكل خطوة حول الدورة يمكن أن تتساوى مع إنثالبي التكوين القياسي، ونحصل على

(١,٢)

$$\Delta H_f^\circ (MCl, s) = \Delta H_{am}^\circ (M, s) + I_1(M) + \frac{1}{2} D_m (Cl-Cl) - E(Cl) + L(MCl, s)$$



الشكل رقم (١,٥٦). دورة بورن-هابر لكلوريد فلز (MCl).

يمكن إعادة ترتيب هذه المعادلة، أن نكتب تعبيراً لطاقة الشبكية في ضوء الكميات الأخرى، التي من ثم يمكن حسابها لو أن القيم لهذه تكون معروفة. إن الحدود في دورة بورن-هابر يمكن أن تعرف في الجدول رقم (١,١٣) بالإضافة إلى بعض البيانات البسيطة الأخرى. لاحظ أن الطريقة التي بها قد عرفنا طاقة الشبكية تعطي قيماً سالبة؛ يمكن أن تجد معادلة (١,١) مكتوبة بطريقة أخرى من بعض المراجع، التي سوف يقدمون فيها طاقات شبكية موجبة. لاحظ أيضاً أن القابلية الإلكترونية electron affinity تعرف على أنها الطاقة المنبعثة عندما يضاف إلكترون إلى الذرة؛ حيث إن تغير الإنثالبي يشار إليه على أنه الحرارة الممتصة، فإن الألفة الإلكترونية وتغير الإنثالبي لتلك العملية سوف يكون لها إشارات عكسية.

يمكن لدورات مثل هذه أن تشتق لمركبات أخرى مثل الأكاسيد (MO) كبريتيدات (MS)، هاليدات فلز عالي التكافؤ (MX_n)... إلخ. تأتي الصعوبة في هذه الدورات في بعض الأحيان في تحديد القيم للألفة الإلكترونية E. في حالة الأكسيد، يكون من الضروري أن تعرف الألفة الإلكترونية المضاعفة (المزدوجة) للأكسجين (تغير الإنثالبي السالب للتفاعل التالي):



يمكن لهذا أن ينكسر إلى خطوتين:



الجدول رقم (١٣، ١). الحدود في دورة بورن- هابر.

AgCl/ kJ mol ⁻¹	NaCl/ kJ mol ⁻¹	تعريف التفاعل الذي يطبق إليه الحد	الحد
284.6	107.8	M(s) = M(g) إثنائي قياسي لتذرية الفلز M	$\Delta H_{atm}^\circ(M)$
732	494	M(g) = M ⁺ (g) + e ⁻ (g) جهد التأين الأول للفلز M	I ₁ (M)
122	122	½Cl ₂ (g) = Cl(g) نصف طاقة تفكك Cl ₂	½D(Cl-Cl)
-349	-349	Cl(g) + e ⁻ (g) = Cl ⁻ (g) يعرف تغير الإثنائي لهذا التفاعل على أنه سالب القابلية الإلكترونية للكلور	-E(Cl)
		M ⁺ (g) + Cl ⁻ (g) = MCl(s) طاقة الشبكية من MCl(s)	L(MCl, s)
-127.1	-411.1	M(s) + ½Cl ₂ (g) = MCl(s) الإثنائي القياسي لتكوين MCl(s)	$\Delta H_f^\circ(MCl, s)$

يكون من المستحيل أن نحدد تغير الإثنائي للمعادلة (١، ٥) بطريقة عملية، وبالتالي يمكن لهذه القيمة أن تكون موجودة لو أن طاقة الشبكية تكون معروفة. لكي تتغلب على مشاكل مثل هذه فإن طرق حساب (بدلاً من قياس) طاقة الشبكية يتم استنباطها كما هو موصوف في القطاع التالي.

Calculating Lattice Energies حساب طاقات الشبكية (١، ٧، ٢)

لبلورة أيونية بتركيب معروف، يكون من السهل أن نحسب الطاقة المنبعثة عند إحضار الأيونات معاً لكي نكون البلورة، باستخدام المعادلات من كهروستاتيكا بسيطة، تعطى طاقة زوج أيوني M⁺X⁻ (بافتراض أنها شحنات نقطية)، مفصولة بالمسافة r بقانون كولوم Coulomb's Law.

$$(1,6) \quad E = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r}$$

حيث تكون قيم الشحنات على الأيونات هي Z₊ و Z₋ للكاتيون والأيون على التوالي، بواسطة:

$$(1,7) \quad E = -\frac{Z_+ Z_- e^2}{4\pi\epsilon_0 r}$$

(e هي الشحنة الإلكترونية، C 1.6 × 10⁻¹⁹ و ε₀ هي نفاذية الفراغ، 8.854 × 10⁻¹² F m⁻¹).

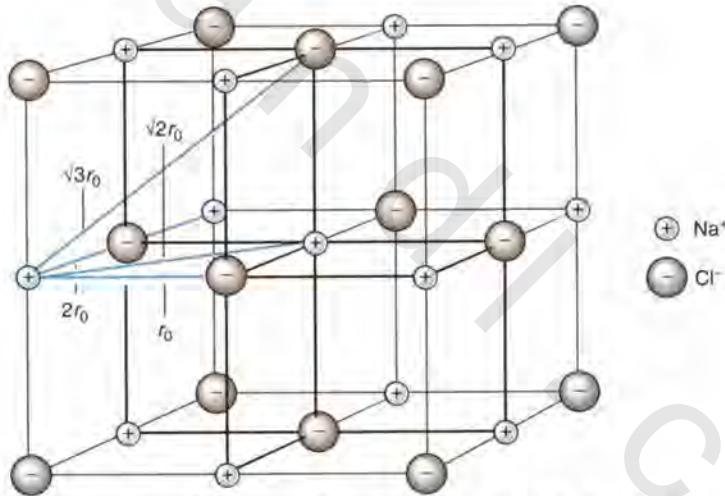
تُحسب الطاقة الناتجة عن التداخلات الكولومية في البلورة لتركيب معين بافتراض كل تداخلات الأزواج الأيونية، هكذا ينتج سلاسل لانهاية. سوف تشمل السلاسل حدوداً ناتجة عن تجاذب الشحنات المخالفة على الكاتيونات والأنيونات وحدود التنافر الناتجة عن تداخلات كاتيون/ كاتيون وأنيون/ أنيون. يصف الشكل رقم (١,٥٧) بعضاً من هذه التداخلات لتركيب كلوريد الصوديوم. يكون أيون Na^+ في المركز محاطاً سريعاً بـ ٦ أيونات Cl^- على مسافة r ، من ثم بعدد ١٢ كاتيون على مسافة $\sqrt{2}r$ ، من ثم بعدد ثمانية أيونات عند $\sqrt{3}r$ ، متبوعة بعدد ٦ كاتيونات عند $2r$ ، وهكذا. تعطى الطاقة الكولومية بمجموع هذه التداخلات.

$$E_C = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \left(6 - \frac{12}{\sqrt{2}} + \frac{8}{\sqrt{3}} - \frac{6}{2} + \frac{24}{\sqrt{5}} \dots \right)$$

أو

(١,٨)

$$E_C = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \left(\frac{6}{\sqrt{1}} - \frac{12}{\sqrt{2}} + \frac{8}{\sqrt{3}} - \frac{6}{\sqrt{4}} + \frac{24}{\sqrt{5}} \dots \right)$$



الشكل رقم (١,٥٧). تركيب كلوريد الصوديوم مبيناً مسافات بين الأيونية.

يعرف الحد داخل الأقواس بثابت مادلينج Madelung constant, A في هذه الحالة لتركيب NaCl . تكون السلاسل بطيئة للتقارب، لكن تكون قيم ثابت مادلينج قد تم حسابها، ليس فقط لـ NaCl ، لكن أيضاً لمعظم التركيبات الأيونية. لمول واحد من NaCl يمكن أن نكتب:

(١,٩)

$$E_C = -\frac{N_A A e^2}{4\pi\epsilon_0 r}$$

حيث N_A هو عدد أفوجادرو Avogadro number، $6.22 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ (لاحظ أن التعبير يكون مضروباً بـ N_A وليس $2N_A$ ، حتى لو أن عدد N_A كاتيون و N_A أنيون موجودة؛ يجب هذا احتساب كل تداخل مرتين!). تعتمد قيمة ثابت مادلينج على هندسة الشبكية فقط، وليس على أبعادها. يعطي الجدول رقم (١،١٤) قيماً لتراكيب متنوعة.

الجدول رقم (١،١٤). ثوابت مادلينج Madelung لبعض الشبكات الأيونية الشائعة.

التركيب	ثابت مادلينج، A	عدد الأيونات في وحدة الصيغة، ν	$\frac{A}{\nu}$	تناسق
كلوريد السيزيوم، CsCl	1.763	2	0.882	8:8
كلوريد الصوديوم، NaCl	1.748	2	0.874	6:6
فلوريت، CaF_2	2.519	3	0.840	8:4
زنك بلند، ZnS	1.638	2	0.819	4:4
ورزتيت، ZnS	1.641	2	0.821	4:4
كورنديوم، Al_2O_3	4.172	5	0.835	6:4
روتيل، TiO_2	2.408	3	0.803	6:3

إن الأيونات ليست بالطبع شحنات نقطية، لكن تتكون من أنوية موجبة الشحنة محاطة بسحابات إلكترونية. عند مسافات صغيرة تتنافر هذه السحابات الإلكترونية مع بعضها البعض، وهذا ينبغي أن يؤخذ في الحسبان عند حساب طاقة الشبكية من البلورة، عند مسافات كبيرة، تكون طاقة التنافر مهملة، لكن تزيد بسرعة جداً عندما تقرب الأيونات من بعضها البعض. اقترح ماكس بورن Max Born أن شكل التداخل التنافري يمكن أن يعبر عنه بواسطة:

$$(1,10) \quad E_R = \frac{B}{r^n}$$

حيث B هو ثابت و n (يعرف بثابت بورن) يكون كبيراً وأيضاً مقدار ثابت.

يمكن الآن أن نكتب تعبيراً عن طاقة الشبكية في ضوء طاقات التداخل التي تم اعتبارها:

$$(1,11) \quad L = E_C + E_R = -\frac{N_A A Z_+ Z_- e^2}{4\pi\epsilon_0 r} + \frac{B}{r^n}$$

تكون طاقة الشبكية عند الحد الأدنى أو بنهاية صغرى عندما تكون البلورة عند الاتزان (أي عندما تكون المسافة بين الأنوية عند قيمة الاتزان من r_0). لو صغرنا طاقة الشبكية إلى الحد الأدنى (انظر المربع)، نحصل على:

$$(1, 12) \quad L = -\frac{N_A AZ_+ Z_- e^2}{4\pi\epsilon_0 r_0} \left(1 - \frac{1}{n}\right)$$

تسمى هذه المعادلة بورن-لاندى Born-Landé Equation: يمكن الحصول على r_0 و n من كريستالوجرافيا الشعاع السيني ومن قياسات الانضغاطية على التوالي. وتكون الحدود الأخرى في المعادلة ثابتة معروفة، وعندما يتم إحلال قيم هذه الحدود نحصل على

$$(1, 13) \quad L / \text{kJ mol}^{-1} = -\frac{1.389 \times 10^5 AZ_+ Z_-}{r_0 / \text{pm}} \left(1 - \frac{1}{n}\right)$$

عندما تكون وحدات r_0 هي pm، فإن وحدات L سوف تكون kJ mol^{-1} .

اشتقاق معادلة بورن-لاندى Derivation of the Born-Landé Equations

يمكن أن نخفض دالة طاقة الشبكية إلى الحد الأدنى باستخدام التقنية الرياضية القياسية من التفاضل نسبة إلى r ، ومن ثم المساواة بالصفر:

$$\frac{dL}{dr} = \frac{N_A AZ_+ Z_- e^2}{4\pi\epsilon_0 r^2} - \frac{nB}{r^{n+1}}$$

$$\text{لكن} \quad \frac{dL}{dr} = 0 \quad \text{عندما} \quad r = r_0$$

$$\text{بالتالي} \quad \frac{nB}{r_0^{n+1}} = \frac{N_A AZ_+ Z_- e^2}{4\pi\epsilon_0 r_0^2}$$

$$B = \frac{N_A AZ_+ Z_- e^2 r_0^{n+1}}{n4\pi\epsilon_0 r_0^2} = \frac{N_A AZ_+ Z_- e^2 r_0^{n-1}}{n4\pi\epsilon_0}$$

$$L = -\frac{N_A AZ_+ Z_- e^2}{4\pi\epsilon_0 r_0} + \frac{N_A AZ_+ Z_- e^2 r_0^{n-1}}{n4\pi\epsilon_0 r_0^n}$$

$$(1, 12) \quad L = -\frac{N_A AZ_+ Z_- e^2}{4\pi\epsilon_0 r_0} \left(1 - \frac{1}{n}\right)$$

أوضح باولي Pauling أنه بالإمكان أن تقرب n بدقة معقولة لمركبات الأيونات التي لها تركيب الغاز الخامل، بأخذ متوسط قيم عددية لكل أيون. يعطي الجدول رقم (١, ١٥) قيم هذه الثوابت، على سبيل المثال، تكون n لكلوريد الروبيديوم RbCl هي 9.5 (متوسط 9، 10) ولكلوريد الأسترنيشيوم SrCl_2 هي 9.33 (متوسط 9، 9 و 10).

لاحظ التأثير الضخم لشحنة الأيونات على قيم طاقة الشبكية. يكون للتركيب المحتوي على أيون بشحنة مضاعفة العامل اثنين في المعادلة ($Z_+Z_- = 2$)، بينما التركيب المحتوي على شحنات مضاعفة مرتين يكون مضروباً بالعامل أربعة ($Z_+Z_- = 4$). تمثل التراكييب المحتوية على أيونات مشحونة متعددة أن يكون لها طاقات شبكية أكبر بكثير (عددياً).

الجدول رقم (١, ١٥). ثوابت مستخدمة في حساب n .

نوع لأيون	ثابت
[He]	5
[Ne]	7
[Ar]	9
[Kr]	10
[Xe]	12

لاحظ الكيميائي الروسي أ.ف. كابوستنسكى A.F. Kapustinskii أنه لعدد من التراكييب، لو قسمنا ثوابت مادلنج على عدد الأيونات في وحدة التركيب، v ، تكون القيم ثابتة (انظر الجدول رقم ١, ١٤) تختلف فقط تقريباً بين 0.8 و 0.88. أدى هذا إلى فكرة أنه بالإمكان أن نضع معادلة شبكية عامة يمكن تطبيقها على أي بلورة بغض النظر عن تركيبها. يمكن الآن أن نضع معادلة عامة وتستخدم المعادلة الناتجة لحساب طاقة الشبكية لمركب غير معروف. ضع أولاً ثابت مادلنج، A في معادلة بورن-لاندى (١, ١٢) مع قيمة من تركيب NaCl ، $v = 0.879$ و r_0 بـ $(r_+ + r_-)$ ، حيث r_+ و r_- هما نصف قطر الكاتيون والأيون لتناسق سداسي معطياً:

$$(١, ١٤) \quad L / \text{kJ mol}^{-1} = -\frac{1.214 \times 10^5 v Z_+ Z_-}{r_+ + r_- / pm} \left(1 - \frac{1}{n}\right)$$

لو أن n صنفت على أنها بالقيمة 9 نصل إلى:

$$(١, ١٥) \quad L / \text{kJ mol}^{-1} = -\frac{1.079 \times 10^5 v Z_+ Z_-}{r_+ + r_- / pm}$$

تعرف هذه المعادلات بمعادلات كابوستنسكى، *kapustinskii equations*.

يبين الجدول رقم (١, ١٦) بعض قيم طاقة الشبكية التي تم حسابها بطرق مختلفة للمقارنة مع القيم العملية التي تم حسابها باستخدام دورة بورن هاربر. بشكل ملحوظ، هناك تقارب جيد، باعتبار كل التقريبات الداخلة.

تكون التباينات الأكبر للأيونات القابلة للاستقطاب بشكل كبير، بالطبع، بسبب أن النموذج الأيوني لا يكون متوقعاً تماماً. يمكن تحسين هذه المعادلات لتساعد مع هذه التباينات بإدخال تأثير قوى فان درفالز، طاقة النقطة صفر zeropoint energy (الطاقة الراجعة إلى اهتزازات الأيونات عند 0 K) والسعة الحرارية. إن التأثير الخالص لهذه التصحيحات يكون فقط بالمرتبة 10 kJ mol^{-1} وتعرف القيم المتحصل عليها لطاقة الشبكية بـقيم الحساب - الممتد .extended- calculation values

الجدول رقم (١٦، ١). طاقات الشبكية لبعض هاليدات الأفلء والأفلء الأرضية عند 0K.

Compound	Structure	L/kj mol ⁻¹			
		Born-Haber cycle ^a	Born-Landé Equation 1.12 ^b	Extended calculation ^c	Kapustinskii Equation 1.15
LiF	NaCl	-1025	—	-1033	-1033
LiI	NaCl	-756	—	-738	-729
NaF	NaCl	-910	-904	-906	-918
NaCl	NaCl	-772	-757	-770	-763
NaBr	NaCl	-736	-720	-735	-724
NaI	NaCl	-701	-674	-687	-670
KCl	NaCl	-704	-690	-702	-677
KI	NaCl	-646	-623	-636	-603
CsF	NaCl	-741	-724	-734	-719
CsCl	CsCl	-652	-623	-636	-620
CsI	CsCl	-611	-569	-592	-558
MgF ₂	Rutile	-2922	-2883	-2914	-3158
CaF ₂	Fluorite	-2597	-2594	-2610	-2779
CaCl ₂	Deformed rutile	-2226	—	-2223	-2304

^a D.A. Johnson (1982) *Some Thermodynamic Aspects of Inorganic Chemistry*, 2nd edn, Cambridge University Press, Cambridge.

^b D.F.C. Morris (1957) *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 4, 8.

^c D. Cubicciotti (1961) *J. Chem. Phys.*, 34, 2189; T.E. Brackett and E.B. Brackett (1965) *J. Phys. Chem.*, 69, 3611; H.D.B. Jenkins and K.F. Pratt (1977) *Proc. Roy. Soc., (A)* 356, 115.

من المهم ملاحظة أن التوافق الجيد المحرز بين قيم بورن - هابر و القيم المحسوبة لا يثبت بأي حال أن النموذج الأيوني يكون دقيقاً. إن هذا بسبب أن المعادلات تملك سمة تعويض ذاتية في أنها تستخدم الشحنات الشكلية formal charges على الأيونات، لكن تأخذ المسافات بين الأنوية العملية. قانون قيم r_0 هي ناتج لكل الأنواع المختلفة من الترابط في البلورة، وليس بالضبط الترابط الأيوني وبالتالي تكون قصيرة نوعاً ما عما هو متوقع للترابط الأيوني الخالص.

كما سنختم هذا القطاع، دعنا نعيد دراسة أنصاف الأقطار بشكل مختصر تحتوي العديد من المركبات الأيونية أيونات معقدة ومتعددة الذرات. من الواضح أنه سيكون من الصعب جداً أن نقيس أنصاف أقطار أيونات مثل الأمونيوم NH_4 أو الكربونات CO_3^{2-} ، على سبيل المثال. صمم ياتسيميرسكي Yatsimirskii طريقة تقدر قيمة نصف القطر لأيون متعدد الذرات بتطبيق معادلة كابوستنسكي لطاقات الشبكية المحددة من الدورات الكيميائية الحرارية. يطلق على هذه القيمة أنصاف أقطار كيميائية حرارية thermochemical radii ويدون الجدول رقم (١,١٧) بعضاً من هذه القيم.

الجدول رقم (١,١٧). أنصاف أقطار ثرموديناميكية لأيونات متعددة الذرات.

Ion	pm	Ion	pm	Ion	pm
NH_4^+	151	ClO_4^-	226	MnO_4^{2-}	215
Me_3N^+	215	CN^-	177	O_3^{2-}	144
PH_4^+	171	CNS^-	199	OH^-	119
$AlCl_4^-$	281	CO_3^{2-}	164	PtF_6^{2-}	282
BF_3^-	218	IO_3^-	108	$PtCl_6^{2-}$	299
BH_4^-	179	N_3^-	181	$PtBr_6^{2-}$	328
BrO_4^-	140	NCO^-	189	PtI_6^{3-}	328
CH_3COO^-	148	NO_2^-	178	SO_4^{2-}	244
ClO_4^-	157	NO_3^-	165	SeO_4^{2-}	235

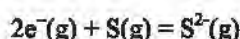
*J.E. Huheey (1983) *Inorganic Chemistry*, 3rd edn, Harper & Row, New York; based on data from H.D.B. Jenkins and K.P. Thakur (1979), *J. Chem. Ed.*, 56, 576.

(١,٧,٣) حسابات باستخدام دورات كيميائية حرارية وطاقات شبكية

Calculations Using Thermochemical Cycles and Lattice Energies

من غير الممكن حتى الآن قياس طاقة الشبكية مباشرة، الذي بسببه تكون القيم العملية الأفضل لهاليدات الأقلء، كما هو مدون في الجدول رقم (١,٦)، مشتقة من دورة كيميائية حرارية. لا يكون هذا في حد ذاته من السهل دائماً للمركبات غير هاليدات الأقلء الأخرى، بسبب أنه كما لاحظنا سابقاً لا تكون كل البيانات بالضرورة متاحة. تكون قيم الألفة الإلكترونية معروفة من قياسات عملية لمعظم العناصر، لكن عند حساب طاقة الشبكية للكبريتيدات، على سبيل المثال، فإننا من ثم نكون في حاجة إلى أن نعرف تغير الإنثالبي للتفاعل في المعادلة (١,١٦):

(١,١٦)



التي تكون سالبة ألفة مضاعفة $double\ electron\ affinity$ والتي لا تكون متاحة بشكل مباشر. إن هذا حيث تأتي حسابات طاقة الشبكية إلى استقلاليتها بسبب أنه يمكننا أن نستخدم واحدة من الطرق المناقشة سابقاً لكي نحسب قيمة L للكبريتيد المناسب، ومن ثم ندخلها في دورة كيميائية حرارية لكي نحسب تغير الإنثالبي في المعادلة (١,١٦).

يمكن إيجاد الألفة البروتونية $proton\ affinity$ بطريقة ماثلة: تعرف الألفة البروتونية على أنها التغير في الإنثالبي للتفاعل الميّن في المعادلة (١,١٧) عندما يفقد بروتون بالأصناف A .

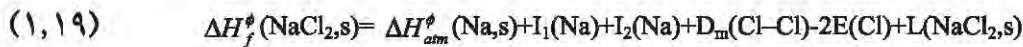


يمكن أن نحصل على هذه القيمة من دورة كيميائية حرارية مناسبة بشرط أن تكون طاقة الشبكية لكلوريد الأمونيوم معروفة. خذ على سبيل المثال، تكوين أيون أمونيوم $NH_4^+(g)$:

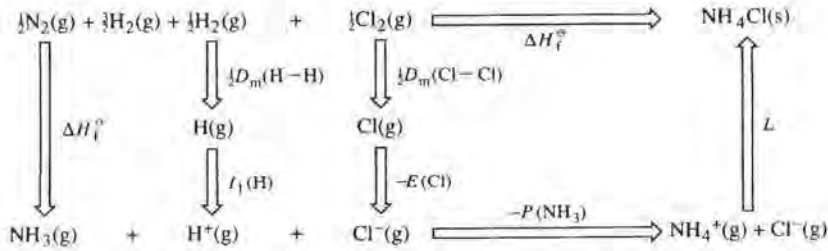


حيث يكون تغير الإنثالبي للتفاعل في المعادلة رقم (١,١٨) هو سالبة القابلية البروتونية للأمونيا $P(NH_3,g)$. إن هذا يمكن حسابه من دورة كيميائية حرارية في الشكل رقم (١,٥٨) بشرط أن تكون طاقة الشبكية لكلوريد الأمونيوم معروفة.

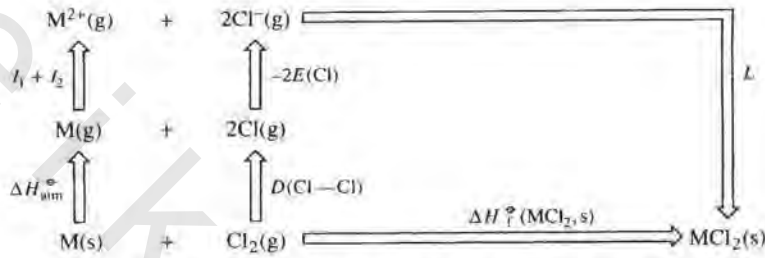
يمكن للدورات الكيميائية الحرارية أن تستخدم لتزويدنا بمعلومات عن الخواص الترموديناميكية للمركبات مع فلزات في حالات أكسدة فريدة (غير عادية)، التي لم يتم تحضيرها بعد. على سبيل المثال، يمكن أن تستخدم البراهين لكي نحدد ما إذا كان من الممكن أن نحضر مركب من الصوديوم في حالة أكسدة أعلى عن المعتادة $NaCl_2$. لكي نحسب قيمة لإنثالبي التكوين ومن ثم $(NaCl_2,s)$ فإننا نحتاج إلى أن نقيم دورة بورن- هابر لـ $NaCl_2$ من النوع الميّن في الشكل رقم (١,٥٩). الحد الوحيد في هذه الدورة الذي لا يكون معروفاً هو طاقة شبكية $NaCl_2$ ومن أجل هذا نعمل التقريب الذي سوف يكون مشابهاً للمركب $MgCl_2$ المتساوي في عدد الإلكترونات، والذي يكون معروفاً. يصبح الجمع:



يدون الجدول رقم (١,١٨) القيم ذات العلاقة.

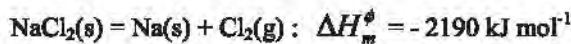


الشكل رقم (١, ٥٨). الدورة الكيميائية الحرارية لحساب الألفة البروتونية الأمونيا.

الشكل رقم (١, ٥٩). دورة بورن هاير لكلوريد فلز ثنائي MCl_2 .

وقد لاحظنا مقدماً أن الجوامد التي تحتوي على أيونات بشحنات مضاعفة تتجه إلى أن يكون لها طاقات شبكية سالبة كبيرة، أظهر الحساب لـ NaCl_2 أن له إنثالي تكوين موجب كبير. لماذا؟ إن نظرة على الأشكال في الجدول رقم (١, ١٨) توضح الإجابة: تكون طاقة التأين الثانية للصدوديوم كبيرة جداً (بسبب أن هذا له علاقة بإزالة إلكترون مدار داخلي) وهذا يفوق إلى حد بعيد طاقة الشبكية الأكبر. لهذا فإن NaCl_2 لا يكون موجوداً لأن الاستقرار الزائد أو الإضافي للشبكية بسبب أيون ثنائي الشحنة لا يكون كافياً للتعويض لطاقة التأين الثانية الكبيرة.

يظهر الحساب الذي قد أنجزناه بالضبط ذلك للتفاعل:

الجدول رقم (١, ١٨). قيم دورة بورن-هاير لـ NaCl_2 و MgCl_2 kJ mol^{-1} .

	Na	Mg
$\Delta H_{\text{arm}}^\circ$	108	148
I_1	494	736
I_2^*	4565	1452
$D(\text{Cl-Cl})$	244	244
$-2E(\text{Cl})$	-698	-698
$L(\text{MCl}_2, \text{s})$	-2523	-2523
$\Delta H_f^\circ(\text{MCl}_2, \text{s})$	2190	-641

*The second ionization energy, I_2 , refers to the energy change of the reaction: $\text{M}^+(\text{g}) - \text{e}^-(\text{g}) = \text{M}^{2+}(\text{g})$.

لكي نكون متأكدين من استقرار المركب، نكون في حاجة إلى قيمة ΔH_m^ϕ . لتفاعل $\text{MgCl}_2(\text{s})$ مماثل:

$$\Delta S_m^\phi = 166.1 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

وبالتالي:

$$\Delta G_m^\phi = \Delta H_m^\phi - T\Delta S_m^\phi = -2190 - (298.15 \times 0.166) = -2239 \text{ kJ mol}^{-1}$$

مقترحا أن NaCl_2 سيكون بالفعل غير مستقر نسبة إلى الصوديوم والكلور.

من المثير، أن الافتراضات والحسابات لهذا النوع من الدراسة قادت نيل بارليت Neil Barlett إلى اكتشاف أول مركب غاز نبيل XePtF_6 . قام بارليت بتحضير معقد جديد O_2PtF_6 وبواسطة تماثل نموذج الحيود له مع نموذج KPtF_6 حيود وضع له وحدة تركيبية على أنها تحتوي على كاتيون أكسجين ثنائي $[\text{PtF}_6][\text{O}_2^+]$ dioxygenyl cation. لقد اعتقد أن طاقتي التآين للأكسجين والزينون متماثلتان إلى حد كبير جداً وأنه بالرغم من أن نصف قطر أيون Xe^+ يكون مختلفاً بعض الشيء بسبب أن أيون PtF_6^- يكون كبير جداً، فإن طاقة شبكية $[\text{Xe}^+][\text{PtF}_6^-]$ ينبغي أن تكون متماثلة جداً لتلك الخاصة بالمعقد الأكسجين الثنائي ولهذا ينبغي أن يكون موجوداً! طبقاً لذلك فقد مزج الزينون و PtF_6 وحصل على المادة الصلبة البرتقالية اللون من زينون هكسافلوروبلاتينيت xenon hexafluoroplatinate - أول مركب غاز نبيل (رغم أنه في الحقيقة فقد تحول المركب إلى أن لا يكون له التركيب المستنبط بواسطة بارليت بسبب أنه عند درجة حرارة الغرفة بتفاعل XePtF_6 مع جزيء آخر من PtF_6 لكي يعطي الناتج المحتوي على $[\text{XeF}^+][\text{PtF}_6^-]$ و $[\text{PtF}_5]$).

أمثلة عديدة من المسائل التي تشمل هذه الأنواع من الحساب تكون موجودة في الأسئلة بنهاية هذا الفصل.

(١,٨) ختام

Conclusion

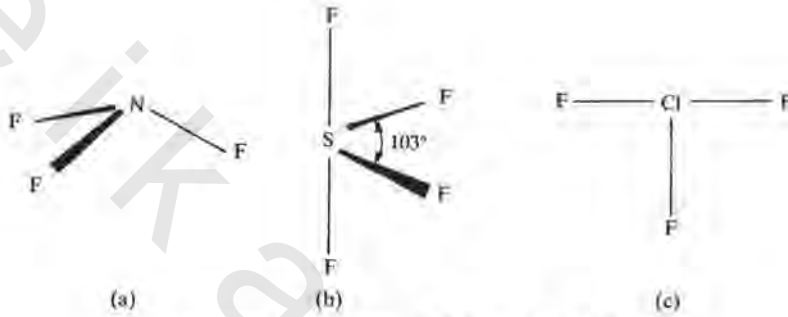
أدخل هذا الفصل المفتوح عديداً من المبادئ والأفكار التي تقع خلف مناقشة المواد الصلبة المتبلورة. لقد ناقشنا بالتفصيل تركيب عدد من تراكيب أيونية بلورية مهمة وأظهرنا كيف يمكن أن نصلها بالتصور البسيط للأيونات على أنها كرات صلبة تتراس معاً بتقارب قدر الإمكان، لكن يمكن أيضاً تصورها على أنها اتصال من رباعيات أوجه وثمانيات أوجه في طرق متنوعة. وبأخذ هذه الأفكار أبعد، فقد فحصنا حجم هذه الأيونات في ضوء أنصاف أقطارها، ومن ثم الطاقة الداخلة في تكوين شبكية بتراط أيوني. لقد لاحظنا أن الترابط التساهمي

يكون موجوداً في تراكيب عديدة وأنه في حال أن يكون الترابط التساهمي هو الوحيد الموجود فإننا نتجه إلى أن نشاهد نوعاً مختلفاً آخر من التركيب البلوري.

الأسئلة

Questions

١- يصف الشكل رقم (١,٦٠) عدة جزئيات. أوجد وارسم كل عناصر التماثل المملوكة بواسطة كل جزئي؟



الشكل رقم (١,٦٠). (a) NF_3 , (b) SF_4 , (c) ClF_3 .

٢- هل يملك جزئ CF_4 في الشكل رقم (١,١٤) مركز انقلاب؟ ما هي محاور الدوران الأخرى المتلائمة مع (S_4) ؟

٣- كم عدد الخلايا المركزية المرسومة في الشكل رقم (١,١٧)؟

٤- اذكر خواص التماثل الموجودة في هذه الزمر الفراغية الخمسة الشائعة: $P\bar{1}$, $P2_1/c$, $C2/m$, $Pbca$ و $F\bar{4}3m$.

٥- صنف حزم الخطوط في الشكل رقم (١,٢٦) المرقمة B, C, D و E.

٦- صنف حزم المستويات في الشكل رقم (١,١٧) (b), (c) و (d).

٧- يظهر الشكل رقم (١,٢٤) (c) خلية وحدة التركيب لتركيب مكعبي ممرکز الوجه. لو تم وضع ذرة

منفردة عند كل نقطة شبكية، من ثم تصبح هذه خلية وحدة التركيب ccp (تراص مكعبي محكم). أوجد المستويات

100، 110 و 111 واحسب كثافة الذرات لوحدة المساحة لكل نوع من المستوى (ملحوظة احسب مساحة كل

مستوى بافتراض ضلع خلية b. حدد الإسهام الكسري لكل ذرة للمستوى)؟

٨- باستخدام الأشكال أرقام (١,٣٠، ١,٣١، ١,٣٧) بالإضافة إلى النماذج عند الضرورة، ارسم إسقاطات

خلية وحدة التركيب لـ (أ) $CsCl$ ، (ب) $NaCl$ و (ج) ZnS (زنك بلند).

٩- كم عدد الوحدات التركيبية، ZnS الموجودة في خلية وحدة التركيب للزنك بلند؟

١٠- ارسم إسقاطاً لخلية وحدة التركيب لكل من تركيبى hcp و ccp، ومشاهد عمودياً على مستويات التراص المحكم (أي افترض أن طبقة التراص المحكم هي المستوى ab، مرسوماً في الإحداثيين x و y من الذرات في مواضعها الصحيحة، وعلم الإحداث الثالث z ككسر من المساحة المقابلة المكررة c).

١١- يكون قطر خلية وحدة التركيب من NaCl هو 564 pm، احسب كثافة NaCl بوحدة kg m^{-3} .

١٢- يكون المركب AgX نفس التركيب البلوري مثل NaCl، كثافة 6477 kg m^{-3} ، وقطر خلية وحدة تركيب

577.5 pm. عرف X؟

١٣- قدر قيمة نصف قطر أيون اليود. المسافة بين الليثيوم واليود في يوديد الليثيوم تساوي 300 pm.

١٤- احسب نصف قطر F^- من البيانات في الجدول رقم (١،٨) لـ NaI و NaF. كرر الحسابات باستخدام RbI و RbI.

١٥- يعطى تركيب الألماس بالشكل رقم (١،٤٧). أوجد المستويات 100، 111 وحدد الكثافات الذرية

النسبية لوحدة المساحة (انظر سؤال رقم ٧).

١٦- استخدم دورة بورن-هابر في الشكل رقم (١،٥٩) والبيانات في الجدول رقم (١،١٩) لحساب طاقة

الشبكية لكلوريد الصوديوم الصلب CaCl_2 .

١٧- احسب قيمة ثابت مادلنج للتركيب في الشكل رقم (١،٦١). تكون أطوال الرابطة متساوية وكل

زوايا الرابطة 90° . افترض أنه لا توجد أيونات غير تلك المشاهدة في الشكل وأن الشحنات على الكاتيونات

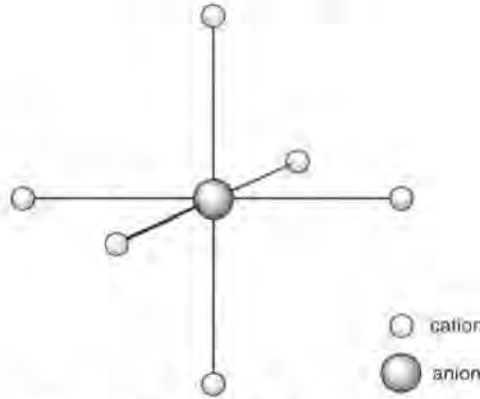
والأيونات هي +1، و -1 على الترتيب.

١٨- احسب قيمة لطاقة الشبكية لكلوريد البوتاسيوم باستخدام المعادلة (١،١٥). قارن هذه القيمة

التي حسبته من البيانات الترموديناميكية في الجدول رقم (١،٢٠).

الجدول رقم (١،١٩). قيم حدود دورة بورن-هابر لـ $\text{CaCl}_2/\text{kJ mol}^{-1}$.

Term	Value
$\Delta H_{\text{sub}}^{\circ}$	178
I_1	590
I_2	1146
$D(\text{Cl}-\text{Cl})$	244
$-2E(\text{Cl})$	-698
$\Delta H_f^{\circ} (\text{CaCl}_2, \text{s})$	-795.8



الشكل رقم (١,٦١). التركيب للسؤال رقم ١٧. تكون كل أطوال الرابطة متساوية وزوايا الرابطة 90° .

الجدول رقم (١,٢٠). قيم حدود دورة بورن-هايزل $\text{KCl}_2 / \text{kJ mol}^{-1}$.

Term	Value
$\Delta H_{\text{atm}}^\circ$	89.1
I_1	418
$\frac{1}{2} D_{\text{m}}(\text{Cl}-\text{Cl})$	122
$-E(\text{Cl})$	-349
$\Delta H_f^\circ (\text{KCl}_2)$	-436.7

- ١٩- احسب قيمة الألفة الإلكترونية للكبريت لإلكترونين. خذ كبريتيد الحديد (II) كنموذج واستنبط دورة مناسبة. استخدم البيانات المعطاة في الجدول رقم (١,٢١).
- ٢٠- احسب قيمة الألفة الإلكترونية للأكسجين لإلكترونين. استخدم أكسيد المغنيسيوم كنموذج واستنبط دورة مناسبة. استخدم البيانات المعطاة في الجدول رقم (١,٢٢).
- ٢١- احسب قيمة الألفة البروتونية للأمونيا باستخدام الدورة في الشكل رقم (١,٥٨) والبيانات في الجدول رقم (١,٢٣).
- ٢٢- لا توجد مركبات للألومنيوم والمغنيسيوم في حالات أكسدة أقل، Al(I) و Mg(I) ، تحت الظروف العادية. لو افترضنا أن أنصاف أقطار Al^+ و Mg^+ هي نفسها مثل Na^+ (نفس الصف من الجدول الدوري)، من ثم

يمكن أن نعاذل طاقات الشبكية، MCl . استخدم هذه المعلومة في دورة بورن- هابر الشبكية لإثباتي التكوين، ΔH_f° لـ $AlCl_3(s)$ و $MgCl_2(s)$ باستخدام البيانات في الجدول رقم (١,٢٤).

الجدول رقم (١,٢١). قيم حدود دورة بورن- هابر لـ $FeS/ kJ mol^{-1}$.

Term	Value
$\Delta H_{atom}^\circ (Fe,s)$	416.3
$I_1(Fe)$	761
$I_2(Fe)$	1 561
$\Delta H_{atom}^\circ (S,s)$	278.8
$\Delta H_f^\circ (FeS,s)$	-100.0
$E(S)$	200

الجدول رقم (١,٢٢). قيم حدود دورة بورن- هابر لـ $MgO/ kJ mol^{-1}$.

Term	Value
$\Delta H_{atom}^\circ (Mg,s)$	147.7
$I_1(Mg)$	736
$I_2(Mg)$	1 452
$\frac{1}{2} D_m(O-O)$	249
$\Delta H_f^\circ (MgO,s)$	-601.7
$E(O)$	141

الجدول رقم (١,٢٣). قيم حدود دورة بورن- هابر لـ $NH_4Cl/ kJ mol^{-1}$.

Term	Value
$\Delta H_f^\circ (NH_3)$	-46.0
$\Delta H_f^\circ (NH_4Cl,s)$	-314.4
$\frac{1}{2} D_m(H-H)$	218
$\frac{1}{2} D_m(Cl-Cl)$	122
$I(H)$	1314
$E(Cl)$	349
$r_e(NH_4^+)$	151 pm

الجدول رقم (١,٢٤). قيم حدود دورة بورن- هابر لـ NaCl ، MgCl_2 و AlCl_3 kJ mol^{-1} .

Term	Na	Mg	Al
$\Delta H_{\text{atom}}^{\circ}$	108	148	326
I_1	494	736	577
$\frac{1}{2} D_{\text{m}}(\text{Cl}-\text{Cl})$	122	122	122
$-E(\text{Cl})$	-349	-349	-349
$\Delta H_f^{\circ} (\text{NaCl}_{\text{s}})$	-411		
$I(\text{MCl}_{\text{s}})$			