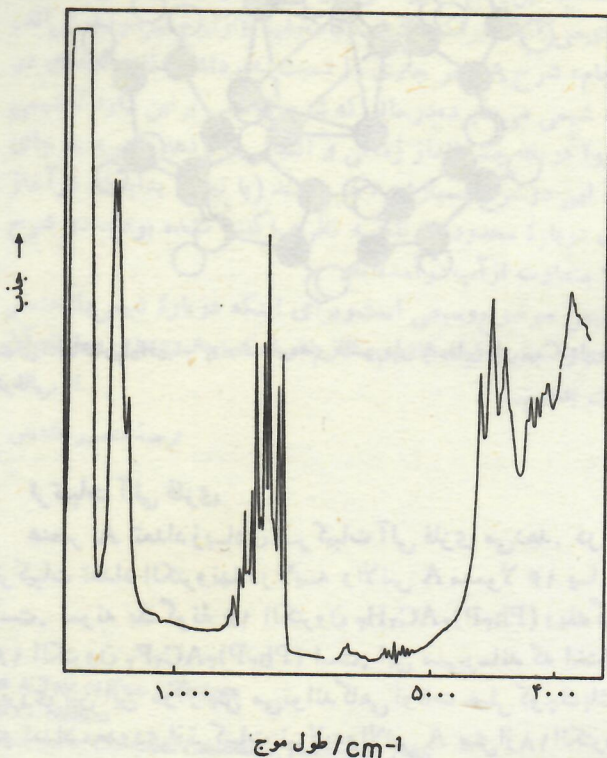


داستان دو عنصر

پ. ج. نلسن



شکل ۱. طیف جذبی تک بلور $[(Et_3N)_2[AlCl_4]]_x$ در ۲K

به سه نفر از کسانی که عناصر A و B را به درستی شناسایی کنند و پاسخ خود را به طور مشروح و مستدل به مجله شیمی ارسال دارند، به قید قرعه، معادل ده هزار ریال کتاب و مجله اهدا خواهد شد.

عنصر A

آرایش الکترونی لایه‌های بیرونی اتم این عنصر از نوع $d^2(n-1)s^2$ است، برای این عنصر گستره‌ای از حالت‌های اکسایش از ۱- تا ۲+ وجود دارد که مهمترین آنها ۲+ است.

حالت اکسایش ۲+

اعداد کوئوردیناسیون و آرایش‌های هندسی متداول برای این عنصر در این حالت اکسایش به‌قرار زیر است:

- ۴ چهاروجهی
- ۴ مسطح مربعی
- ۶ هشت وجهی

کمپلکس‌های چهاروجهی و هشت‌وجهی پارامغناطیس و کمپلکس‌های مسطح مربعی دیامغناطیس‌اند. در طیف‌های جذبی کمپلکس‌های هشت‌وجهی سه نوار جذبی که با جهش‌های d-d مجاز از نظر اسپین از حالت اصلی به حالت‌های برانگیخته مطابقت می‌کنند، وجود دارند. کمپلکس‌های چهاروجهی نیز طیف‌های مشابهی دارند ولی با این تفاوت که شدت نوارهای جذبی بیشتر است و این نوارها به‌سمت عددهای موجی پایین‌تر جابه‌جا شده‌اند. طیف $(Et_3N)_2[AlCl_4]$ در شکل ۱ نشان داده شده است.

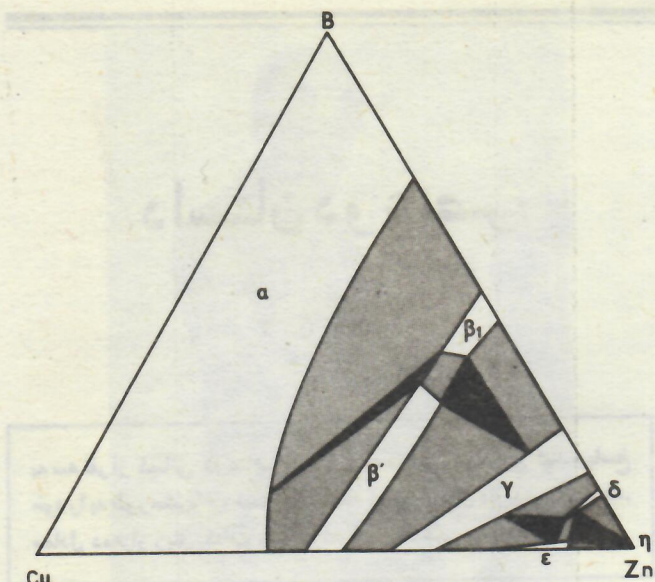
عددهای کوئوردیناسیون غیر از ۴ و ۶ را می‌توان با لیگاندهای مناسب به‌دست آورد. برای مثال، لیگاندهای سه‌پایه‌ای کمپلکس‌های دوهرمی مثلثی می‌دهند، مثل $[Cr(en)_3]^{3+}$ و $[Cr(en)_2]^{3+}$. برای پاره‌ای سیستم‌ها، اختلاف‌های انرژی بین آرایش‌های فضایی مختلف به‌اندازه‌ی کافی کوچک است به‌طوری‌که در شرایط مختلف، آرایش‌های هندسی متفاوتی به‌دست می‌آیند. برای مثال یون، $[Cr(en)_3]^{3+}$ معمولاً به‌صورت هرم، قاعده مربع است، ولی در $[Cr(en)_2][A(CN)_5] \cdot \frac{1}{2}H_2O$ نیمی از یون‌های $[A(CN)_5]^{3-}$ دوهرمی مثلثی هستند و چنانچه از این ترکیب آب‌زدایی کنیم یا آن را تحت فشار قرار دهیم به‌آرایش هندسی عادی خود برمی‌گردد.

حالت‌های اکسایش بالاتر

تعداد کوچکی ترکیب شیمیایی وجود دارند که در آنها A حالت اکسایش ۳+ یا ۴+ دارد و نمونه‌های آن کمپلکس‌های فلئوئورید $[AF_6]^{2-}$ و $[AF_6]^{3-}$ است. کمپلکس اولی پارامغناطیس و کمپلکس دومی دیامغناطیس است.

حالت‌های اکسایش پایین‌تر

عنصر A تعداد زیادی ترکیبات شیمیایی تشکیل می‌دهد که در آنها عدد اکسایش قراردادی این عنصر از ۲- کمتر است. این ترکیبات با لیگاندهای نوع پی پذیر به‌دست می‌آیند و متداول‌ترین این حالت‌های اکسایش، ۱- و ۰ است. در این ترکیبات، کمپلکس‌های با لیگاندهای ساده نظیر PPh_3 ، معمولاً چهاروجهی‌اند. ترکیبات یک ظرفیتی پارامغناطیس و ترکیبات صفر ظرفیتی دیامغناطیس هستند. کمپلکس‌هایی که در آنها عدد اکسایش قراردادی A کمتر از صفر است، پیوندهای A-A دارند. ساده‌ترین مثال آن یون $[A_2(CO)_6]^{2-}$ است. تشکیل پیوند A-A به‌طور گسترده‌تر در کمپلکس‌های خوشه‌ای مشاهده می‌شود که نمونه‌ای از آن در شکل ۲ داده شده است.

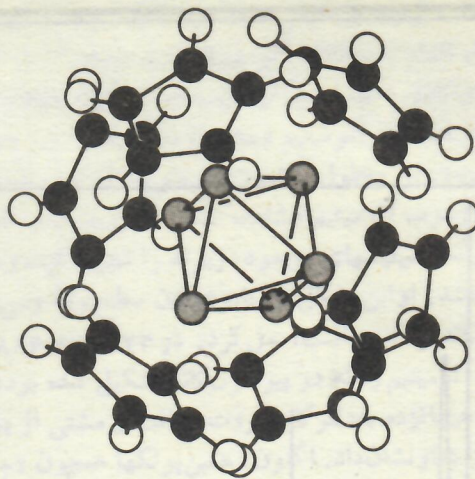


شکل ۳. نمودار فاز برای سیستم Cu-B-Zn در ۲۵۰°C. نواحی تک فاز بدون سایه است. نواحی دو فاز سایه روشن دارند و نواحی سه فاز سایه تیره دارند.

از آهن و فولاد معمولی چقرمه ترند و تفاوت آنها در برابر خوردگی بیشتر است. بنابراین، این آلیاژها کاربرد وسیعی نه تنها در مهندسی، بلکه همچنین در صنایع شیمیایی و غذایی دارند. آلیاژهای عنصر B با مس هم بسیار مهم است. این آلیاژها را می توان به حال سرد چکش کاری کرد و شکل داد. این آلیاژها به آسانی تار نمی شوند. خود فلز نیز موارد استفاده قابل ملاحظه ای دارد چون سخت و محکم است، زنگ نمی زند و می توان آن را به صورت صفحه در آورد یا روی آهن و فولاد آبکاری کرد. مقادیر زیادی از آن را برای تأمین پوشش محافظی برای این فلزات به کار می برند.

علاوه بر کاربرد عنصر B به عنوان یک فلز، کاربردهای زیاد دیگری نیز دارد که مهمترین آنها، استفاده از ذرات بسیار ریز فلز به عنوان کاتالیزور برای جامد کردن روغنهای سیر نشده مایع به وسیله کاهش با هیدروژن است، و کاربرد مشابهی از کربونیل در تبدیل استیلین به آکریلیک اسید است. اکسید این عنصر BO رادرباتریهای ذخیره ای قلیایی به کار می برند.

عنصر B حدود ۰۱٪ قشر زمین را تشکیل می دهد و قسمت عمده آن در غلظتهای کم به صورت جانشین منیزیم در سنگهای معمولی یافت می شود. غلظتهای بالاتر آن در رسوبهای لاتریت در نواحی گرمسیری (به خصوص کوبا و کالدونیای جدید) و رسوبهای آهن سولفید در کانادا، روسیه و نقاط دیگر یافت می شود. هر دو نوع این رسوبها به عنوان کانه به کار برده می شوند و فلز را از (شکل ۴) با روشهای مختلف از جمله تبدیل کانه به اکسید و کاهش اکسید با کک، استخراج می کنند. ذخایر آن حدود ۶۰ میلیون تن تخمین زده می شود و مصرف سالیانه آن حدود ۵۰ میلیون تن است. مقادیر زیادی از رسوبهای لاتریت کم ارزش نیز وجود دارند. منتها این ذخایر در مناطقی قرار دارند که از لحاظ سیاسی حساس است. یک منبع بالقوه دیگر کلوخه های منگنز است که کف اقیانوس را



شکل ۲. ساختار $A_2(\eta^5-C_5H_5)_2$. دایره های هاشوردار، A، دایره های پر، C، دایره های توخالی، H.

ترکیبات آلی فلزی

عنصر A تعداد زیادی ترکیبات آلی فلزی می دهد. در این ترکیبات تعداد الکترونها در لایه والانس A معمولاً ۱۶ یا ۱۸ است. نمونه یک گونه ۱۶ الکترون $(Ph_2P)_2AC_2H_4$ و یک گونه ۱۸ الکترون $(Ph_2P)_2AC_2F_4$ است. این می رساند که اختلاف انرژی بین این دو آرایش می تواند گاهی اوقات خیلی کوچک باشد. در تعداد معدودی از ترکیبات نیز لایه والانس A بیش از ۱۸ الکترون دارد، مثلاً در $A(\eta^5-C_5H_5)_2$.

عنصر B

عنصر B در سال ۱۷۵۱ توسط متالورژیست سوئدی اکسل کرونستد کشف شد. او سنگ معدنی را که توسط معدنچیان آلمانی «مس قلابی» نامیده می شد مورد مطالعه دقیق قرارداد. ظاهراً این سنگ معدنی حکایت از این داشت که باید مس داشته باشد ولی هیچ گاه در این مورد توفیقی حاصل نشد. او بلورهای سبزرنگی را که در سطح سنگ معدنی هوازده «مس قلابی» وجود داشت کلسینه کرد و خاکستر حاصل را با زغال چوب کاهید و فلز سفیدرنگی به دست آورد که با دیگر فلزاتی که تا آن زمان شناخته شده بودند تفاوت داشت.

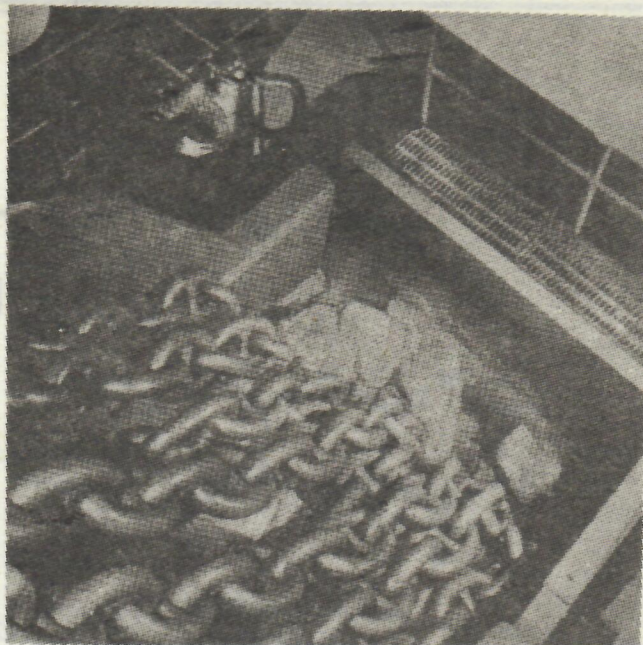
توجه عملی به عنصر B در دنیای غرب از وقتی بیدار شد که در یافتند *Pei-tung* یا *Pack-tung*، یک فلز مشهور چینی که چینها قرنهای متمادی آن را صادر می کردند و از آن در آلات موسیقی به جای نقره استفاده می شد، در واقع آلیاژی از B با مس و روی بود. وقتی توانستند B را در سطح تجارتنی تهیه کنند، آلیاژهای مشابهی را در اروپا ساختند. از آن پس، مطالعات پر دامنه ای درباره این فلز و آلیاژهای آن (برای مثال به شکل ۳ رجوع کنید) انجام شده است و از بین آنها کاربردهای عملی زیادی توسعه یافته است. مهمترین آلیاژهای عنصر B با آهن و فولاد است. این آلیاژها

1. Axel Cronstedt

حالی که توصیف B بازگوکننده آن چیزهایی است که مورد علاقه و توجه یک متالورژیست یا یک شیمیدان صنعتی است. علاوه بر این، در توصیف A از گرایش معاصر در شیمی معدنی به سمت گونه‌های مولکولی تبعیت شده و درباره گونه‌های غیرمولکولی تقریباً چیزی گفته نشده. این وضع همپوشانی بین این دو توصیف را حتی به میزان بیشتری می‌کاهد، زیرا که اکثرتر کیبات مفید B از نوع غیرمولکولی اند. سرانجام، شرح A تنفر جاری را نسبت به برداشت تاریخی در عرضه شیمی می‌پذیرد، در حالی که شرح B سعی بر این دارد که شیمی عنصر را در یک چشم‌انداز زمانی و انسانی قرار دهد. پس، به جای اینکه این دو شرح بسیار شبیه هم باشند (با توجه به اینکه در آغاز چیزی درباره محدودیت نقطه نظرها گفته نشده بود)، دو شرح کاملاً متفاوت از آب درآمدند.

شیمی موضوع وسیعی است و برای اینکه درباره شیمی یک عنصر عدالت را جاری کرده باشیم، لازم است که به جنبه‌های مختلف آن اهمیت بدهیم.

ترجمه منصور عابدینی



شکل ۴. کانی B به سمت خوردن هدایت می‌شود. دستگاه خوردن از آهنی که دارای عنصر B است ساخته شده.

پوشانده است.

توصیف‌هایی را که در بالا در مورد دو عنصر A و B دادیم بسیار متفاوت به نظر می‌رسند زیرا این دو شرح از دو نقطه نظر کاملاً متفاوت نوشته شده، مثلاً توصیف A از طرف یک شیمیدان محض است در

• A Tale of Two Elements
P.G. Nelson

Journal of Chemical Education, December 1986

روش ساده برای خالص‌سازی سیلیکاژل جهت استفاده در کروماتوگرافی ستونی

محصولات شیمیایی اغلب به وسیله کروماتوگرافی ستونی خالص‌سازی می‌شوند. سیلیکاژل معمولترین ماده جاذب برای این منظور می‌باشد، اما بسیار گران است و برای چندبار جداسازی در کروماتوگرافی مناسب نمی‌باشد. معمولاً در مقطع کارشناسی، طی هر جلسه کار آزمایشگاهی چندین کیلو سیلیکاژل مستعمل جمع می‌شود و لیکن این سیلیکاژل یکبار مصرف شده ناخالص است و روشهای معمول جهت خالص‌سازی آن برای دانشجویان شیمی بیش از حد طولانی و کسل‌کننده است. روشی که طی آن از محلول سدیم هیپوکلریت (۸ تا ۱۰ درصد) استفاده می‌شود، بسیار سریع و مؤثر بوده و تنها یک جلسه آزمایشگاهی طول می‌کشد.

روش کار

۳۰۰ تا ۵۰۰ گرم سیلیکاژل خشک را (که باید خالص شود) به یک بشر یک لیتری حاوی ۵۰۰ mL آب مقطر اضافه کنید. به وسیله اجاق الکتریکی محتویات بشر را تا جوش حرارت دهید (از شعله باز نیز می‌توان استفاده کرد). سپس ۴۰ الی ۶۰ mL آب سدیم هیپوکلریت را قطره‌قطره به مخلوط اضافه کنید و حرارت دادن را برای یک ساعت ادامه دهید. احتیاط: ضمن اضافه کردن محلول NaOCl، pH آن را کنترل کنید، زیرا اگر قلیایی شود ممکن است سیلیکاژل را حل کند. بگذارید مخلوط تا دمای اتاق خنک شود، سپس سایح بالای آن را سرریز کنید. ماده جامد را به ترتیب سه بار با ۵۰۰ mL آب مقطر، سه بار با ۵۰۰ mL محلول یک نرمال هیپوکلریت اسید و دوباره با آب مقطر شستشو دهید تا pH آن به ۵ تا ۶ برسد. این شستشو باقیمانده سدیم هیپوکلریت و سدیم کلرید را خارج می‌سازد. سپس سیلیکاژل را در محل عاری از گرد و خاک قرار دهید تا خشک شود و قبل از استفاده آن را به مدت یک ساعت در آون در دمای ۱۰۰ °C بگذارید تا فعال شود. بهره بین ۷۵ تا ۸۵ درصد است.

مخلوطی از رنگینه‌های آزوی استاندارد با استفاده از سیلیکاژل تازه و همچنین به وسیله ماده جاذبی که با این روش خالص شده بود، توسط کروماتوگرافی جداسازی شد و بدین وسیله خاصیت جذب سیلیکاژل خالص شده توسط دانشجوی مورد آزمایش قرار گرفت و مناسب تشخیص داده شد. ما این تجربه آزمایشگاهی را طی سال گذشته اجرا کردیم و به نظر ما نتایج آموزشی به دست آمده برای مربیان و دانشجویان کاملاً رضایتبخش بود.

ترجمه ثریا میرمحمدصادقی

• Journal of Chemical Education, October 1988