

عنوان الكتاب : كتاب الكيمياء غير العضوية (الجزء الثانى)

المؤلف : _____

سنة النشر : ١٩١٨

رقم العهدة : ٨٩٧٥

الـ ACC : ٤٢٥٣

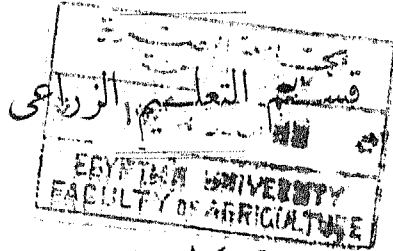
عدد الصفحات : ٣٠٧

رقم الفيـلم : ٨

Ac/٤٤٥٢

الحكومة المصرية - وزارة الزراعة

١١١-١٨
٨



كُتَابٌ

الكيمياء غير العضوية

الجزء الثاني

من الباب الرابع والثلاثين الى آخر الكتاب

طبع بالمطبعة الأميرية بالقاهرة

و يطلب (إما مباشرة أو بواسطة أحد باعة الكتب) من المطبعة الأميرية ببولاق
ومن قاعة المبيعات بسلاطك سراى الاسماعيلية القديمة بشارع القصر العيني

١٩١٨

الثلث ٢٠٠ ملجم

١١١-١٨
٨

فهرست الجزء الثانى

من كتاب الكيمياء غير العضوية

صفحة	
١	الباب الرابع والثلاثون — التوازن بين الأجسام الصلبة والسائلة
	الباب الخامس والثلاثون — البلورات — الأملاح المضاعفة —
١٠	تشابه الشكل البلورى
	الباب السادس والثلاثون — العصور الكيماوى — تأثير درجة
١٨	الحرارة
٢٨	الباب السابع والثلاثون — التغيير الكيماوى — حرارة التفاعل
٣٤	الباب الثامن والثلاثون — التوازن الكيماوى
٤٣	الباب التاسع والثلاثون — التوازن الكيماوى فى المحاليل المائية
٤٩	الباب الأربعون — الضغط الأوزموتى
٥٢	الباب الحادى والأربعون — تعيين الوزن الجزيئى
٦٢	الباب الثانى والأربعون — نظرية الانقسام الأيونى
٧٠	الباب الثالث والأربعون — الهلوجينات
٨٥	الباب الرابع والأربعون — الأحماض الهلوجينية
	الباب الخامس والأربعون — أكاسيد الهلوجينات وأحماضها
٩٥	الأكسجينية
١٠٥	الباب السادس والأربعون — المنجنيز ومركباته
١١٦	الباب السابع والأربعون — فصيلة الأوكسجين
١٢٩	الباب الثامن والأربعون — الكبريت ومركباته
١٤٤	الباب التاسع والأربعون — الكروم ومركباته

کتاب

الكيمياء غير العضوية

الجزء الثانى

الباب الرابع والثلاثون — التوازن بين الأجسام الصلبة والسائلة

كلما ازددنا تقدماً وامعانا فى دراسة الكيمياء اتضح لنا أنه يكاد يكون من المستحيل وضع حدّ فاصل بين التغيرات الطبيعية والتغيرات الكيمائية . ولذلك فانه بالرغم من اعتبار تغيرات الحالة تغيرات طبيعية ومن محاولة وضع تعريف للتغير الكيمائى فقد وقع التنبيه الى اعتبارين مهمين : (أ) أنه من الصعب جدّاً تعيين الفرقة التى ينبغى أن يلحق بها بعض ظاهرات الذوبان . (ب) بما أن كثيراً من التغيرات الكيمائية سهل الانعكاس فقابلية الانعكاس بناء على ذلك ليست خاصة مميزة للتغير الطبيعى .

وبالرغم من الصعوبات المبينة ههنا فان من المستصوب الاستمرار على استعمال كل من الاصطلاحين "طبيعى" و "كيمائى" بالمعنى الذى سبق استعماله به وذلك للتمييز بوجه التقريب بين فرق معينة من الظواهر .

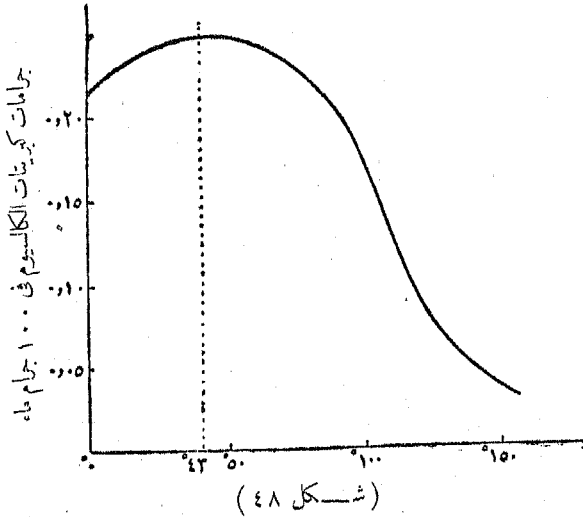
وأول ما نتناوله الآن من الموضوعات بالدرس الأدق هو موضوع أقرب فى ماهيته الى الفريق "الطبيعى" منه الى الفريق "الكيمائى" . ويختص بسلك المحاليل . فالمحلول يقال له مشبع بالمادة اذا كان فى حين ملاصقته لهذه المادة يستبقى تركيبه ثابتاً غير متغير ما دامت درجة الحرارة والضغط لا يتغيران . أما كون المحلول المشبع لا يتغير تركيبه . فلعل السبب فى هذا

صفحة

١٥٤	الباب الخمسون — الفصيلة الأزوتية
١٦٥	الباب الحادى والخمسون — الفوسفور وصر كباته
١٧٨	الباب الثانى والخمسون — فى الزرنيخ وصر كباته
١٨٤	الباب الثالث والخمسون — الأتيمون والبرموت وصر كباتهما
١٩٢	الباب الرابع والخمسون — عناصر فصيلة الكربون
٢١٥	الباب الخامس والخمسون — فصيلة البور
٢٢٤	الباب السادس والخمسون — فصيلة الماغنيزيوم
٢٤٣	الباب السابع والخمسون — فصيلة الكالسيوم
٢٥٥	الباب الثامن والخمسون — معادن فصيلة النحاس
٢٦٨	الباب التاسع والخمسون — فى المعادن القلوية
٢٧٩	الباب الستون — الفصيلة الهليومية أو الأرجونية
٢٨٤	الباب الحادى والستون — الحديد والنيكل والكوبلت والبلاتين
٣٠٢	الباب الثانى والستون — العناصر والنظام الدورى

إذ حرارة المحلول لأزوتات الصوديوم أو أزوتات البوتاسيوم في الماء سلبية بدرجة عظيمة . حتى ان أثر التبريد يكون محسوسا باليد في حالة ذوبان أحد هذين الملحين في الماء . وحرارة المحلول لكورور الصوديوم سلبية أيضا ولكنها قليلة حتى انه باضافة هذا الملح الى الماء لا يلاحظ انخفاض درجة الحرارة إلا باستعمال الترمومتر . أما المواد أمثال ايدروكسيد الكالسيوم والجلس التي تقل قابلية ذوبانها مع ارتفاع الحرارة فان حرارة محلولها ايجابية .

هذه الصلة المفروضة بين اختلاف قابلية الذوبان تبعا لاختلاف درجة الحرارة وبين حرارة تكوين المحلول المشبع للملح قد ثبتت صحتها على الاطلاق ويمكن المبادرة بقولنا اذا كان ملح من الأملاح لا تتغير قابلية ذوبانه بتغير درجة الحرارة فهذا يذوب دون أحداث حرارة أو برودة واذا كان عندنا ملح وكان خط ذوبانه هو ذلك المبين في شكل (٤٨) فيمكن استنتاج أن من درجة الصفر الى درجة ٤٣° م يكون ذوبان الملح مشفوعا بامتصاص الحرارة .



ليس هو امتناع التغير مطلقا بل هو حدوث عمليتين متناقضتين : ذوبان المادة القابلة للذوبان من جهة . ولكن رسوبها ثانيا من جهة أخرى . ومقدار الذي يتحول من المادة الى محلول في وقت بذاته مساو بالضبط لمقدار ما يتحول عن حالة الذوبان الى الحالة الأصلية من هذه المادة .

والصيغة التي من قبيل محلول مشبع والتي كما ذكرنا تستبقى تركيبا ثابتا تحت شرائط ثابتة بسبب حدوث تغييرين متناقضين يقال لها انها في حالة توازن . وخطوط قابلية الذوبان التي تقدمت تبين بناء على ذلك كل في كل مثال تركيب محلول في حالة توازن مع المادة الصلبة تحت درجة الحرارة والضغط المعطيين .

حرارة المحلول - ان بعض الأملاح كأزوتات البوتاسيوم يزداد ذوبانها في الماء زيادة عظيمة مع ارتفاع الحرارة . ولكن هذه الزيادة تكون قليلة جدا في بعض الأملاح الأخرى مثل كلورور الصوديوم . وعلى عكس ذلك نرى أن كثيرا من الأملاح وغيرها من المواد القابلة للذوبان تسلك سلوكا مخالفا جدا لسلك أزوتات البوتاسيوم أو كلورور الصوديوم الى حد أن ذوبانها يقل مع ارتفاع الحرارة . وعليه فالمحلول المشبع من ايدروكسيد الكالسيوم أو الجلس المحضر في البرودة يصير عكرا اذا سخن . وسبب هذا هو انعزال جزء من الجسم الصلب المذاب ولذلك نخطوط قابلية الذوبان الخاصة بهذه المواد بدلا من اتجاهها الى أعلى مثل الخطوط الآتفة المذكور نتيجة الى أسفل .

عند ما تستحيل أى مادة الى محلول يحصل إما تولد للحرارة أو امتصاص لها . وهذا التولد أو هذا الامتصاص يكون إما عظيما وإما دنيئا لا يكاد يذكر . فالحد الأعلى لتولد الحرارة أو امتصاصها معبرا عنه "بوحدة حرارية" المحصول عليه باذابة جزيء جرمي واحد من مادة ما في كمية غير محدودة من الماء يسمى في الاصطلاح "حرارة المحلول" للمادة المذكورة في الماء .

أما فيما فوق 43°C م فيكون مشفوعا بتوليد الحرارة . وأعلى نقطة على الخط هي النقطة التي تكون حرارة المحلول عندها صفرا وتتحول عن قيمة سلبية الى قيمة ايجابية ويكون هذا التحول تدريجيا من المبدأ الى النهاية . وهكذا الواقع في أسر الجبس . كما كب ا ٦ ٢ يد ا .

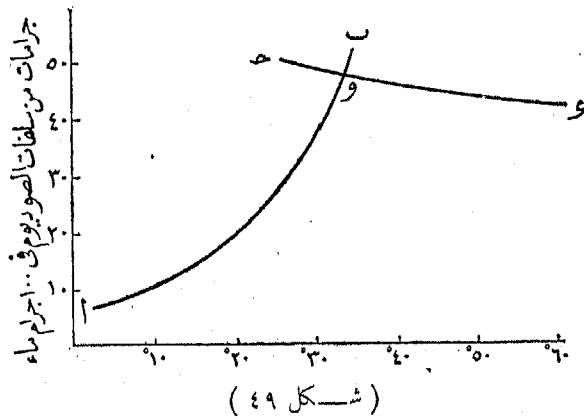
في كثير من الأملاح يختلف المقدار النسبي للماء التأدرت الذي يميزه الملح تبعا لاختلاف درجة الحرارة . فلم يبق إلا خطوة قصيرة على الاستنتاج الآتي وهو : اذا وجدت عدة ايدرات من ملح واحد وكانت حرارات المحلول فيها مختلفة (كما هي العادة) فخطوط ذوبانها تكون كذلك مختلفة الأشكال لأن تغير قابلية الذوبان تبعا لتغير درجة الحرارة يكون في كل واحد من هذه الايدرات على طريقة تتخالف ما يكون عليه في سائرها .

وكبريتات الصوديوم هو خير مثال يستشهد به لايضاح ما يشاهد بالفعل في مثل هذه الأحوال . وهذا الملح يسهل استحضاره على شكلين مختلفين . أحدهما الملح الأندريدي ص ٢ كب ا والثاني هو الشكل الايدراتي ص ٢ كب ا ٦ ١ يد ا الموجود في ملح جلوبرال الذي منه يسهل استحضار الشكل الأول بعملية اخراج الماء .

والشكل المؤدرت يذوب في الماء على درجات الحرارة الاعتيادية مع امتصاص الحرارة . وعليه تقابلية ذوبانه تزداد بارتفاع درجة الحرارة . أما الشكل الأندريدي فلا يكاد يقال انه يكون محلولاً مائياً في الماء على درجات الحرارة الاعتيادية وذلك لأنه بلامسته الماء يستحيل الى الشكل الايدراتي . على أن الملح الأندريدي لا يحدث له هذا التغير فوق درجة 33°C م بل يذوب مع تولد الحرارة . وبناء عليه فان خط ذوبانه فوق هذه الدرجة من الحرارة يمتد في عكس الاتجاه الذي يأخذه خط ذوبان الملح الايدراتي .

ولقد قدرت كينا ص ٢ كب ا المذاب في محلولين مشبعين محضرين من شكل هذا الملح وقد وجد أن خطي الذوبان هما في الحقيقة متصلان وأنهما يلتقيان عند درجة الحرارة 33°C م كما هو مبين في شكل (٤٩) فالخط ا و بين قابلية ذوبان (عدد جرامات ص ٢ كب ا الموجودة في ١٠٠ جرام من الماء) الملح الايدراتي . والخط ا و بين قابلية ذوبان الملح الأندريدي . والنقطة و وهي ملتقى الخطين توافق درجة حرارة 33°C م وتركيز نحو ٥٠ جراما من ص ٢ كب ا في كل ١٠٠ جرام من الماء .

فمن الواضح أن على درجة 33°C م (نقطة و) تكون التركيز واحدا في المحلولين المشبعين للشكلين . وعلى ذلك فالمحلول والشكلان الصلبان للملح يمكن أن توجد معا في حالة توازن . وهذا غير ممكن على خلاف هذه الدرجة . والمحلول المشبع المستحضر من بلورات ص ٢ كب ا ٦ ١ يد ا يكون فوق درجة 33°C م مشتقاً على مقدار من ص ٢ كب ا أكبر مما يحتويه محلول مشبع مستحضر من الملح الأندريدي فهو بناء على ذلك يرسم الشكل الآخر (اذا منح الفرصة) . أما تحت درجة 33°C م فعكس ذلك هو الواقع . فالمحلول



المشبع للملح الأندريدى يسبب الصلب الايدراتى . وفي كلتا الحالتين يستمر التغير حتى ينتهى الى حالة التوازن المدلول عليها بالخط as .
وهناك استنتاجان ينبغى تأكيدهما :

(١) أن بلورات ص ك ب ا ١٠٦ يد ا عند درجة ٣٣ م ومع حضور أثر من الرطوبة السائلة يظهر عادة أنها تذوب في ماء تبلورها مكونة محلولاً مشبعاً من كل من ص ك ب ا ٦ ص ك ب ا ١٠٦ يد ا .
ويرفع الحرارة مقداراً يسيراً فوق درجة ٣٣ م يسبب هذا السائل كميات متزايدة من ص ك ب ا .

(٢) اذا حاولنا تتبع خط ذوبان ص ك ب ا ١٠٦ يد ا أو ص ك ب ا مع أخذ الاحتياطات اللازمة لاستحضار المحاليل فوق المشبعة وجدنا أن الخطين يتدان وراء و كما يرى من الخطين وب ٦ وح في الشكل .
وقد كان السائد في الاعتقاد سالفاً أن خطوط الذوبان التي من قبيل الشكل الآنف المذكور تبين أن الايدراتات الملحية توجد في المحاليل على هيئة ايدراتات وأنها تتحلل في المحاليل عند درجة حرارة التجزئة ومما ذكر يتضح أن التجزئة هي النقطة التي عندها يلتقي خطا ذوبان الشكليين الصليين المختلفين . ووجود هذه النقطة في خط ذوبان تجريبي لا يعدد وكونه دليلاً على وجود هذين الصليين المذكورين ولا علاقة له مباشرة بحالة الأملاح التي في المحلول .

المحاليل فوق المشبعة

اذا أخذ محلول مشبع من ص ك ب ا قد كان استحضار على درجة ٣٠ م مثلاً فصب في دورق نظيف دافئ (مع مراعاة أن يكون المحلول خالياً من جميع البلورات المعالة) ثم سدّد حلق الدورق بشعر القطن منعاً

لدخول التراب فانه يمكن تبريد المحلول بعد ذلك حتى يهبط الى درجة ١٥ م مثلاً دون أن يتكوّن أدنى راسب بلورى أياً كان . فاذا ألقى إذ ذاك في المحلول أصغر جزء من احدى بلورات ص ك ب ا ١٠٦ يد ا (وهي عملية تسمى غالباً "البذر") فإن التبلور يتبدى في الحال (مصحوباً بارتفاع درجة الحرارة) ويستمر حتى تبلغ حالة التوازن المبينة بخط الذوبان .

والمحلول الذى يسلك هذا السلوك يقال له "فوق مشبع" . وهو مادام غير ملائم لبلورة من ص ك ب ا ١٠٦ يد ا فهو ثابت يمكن ابقاؤه دون أن يتغير تركيبه الى أجل غير محدود . أما مع ملامسة البلورة المذكورة فانه غير ثابت .

ويمكن استحضار محاليل فوق مشبعة لكثير غير ذلك من المواد الصلبة (صفحة ١٤٢) وعند تقدير قابليات الذوبان لا بد من مراعاة أن المحاليل المتحتمة يجب أن لا تكون فوق مشبعة .

وبمثل هذه الطريقة يمكن تبريد كثير من السوائل النقية تحت نقط انصهارها (تجمدها) أو تسخينها فوق نقط غليانها دون حدوث تغير في الحالة بشرط استعمال آنية نظيفة خالية البتة من التراب . ويقال للسوائل في مثل هذه الحالة انها فوق مبردة أو فوق مسخنة حسبما يكون الأمر . والسوائل فوق المبردة والمحاليل فوق المشبعة اذا خفضت حرارتها عن درجات معلومة ارسبت بلورات من تلقاء ذاتها أعنى من غير أن "تبذر" .

الكربو ايدراتات

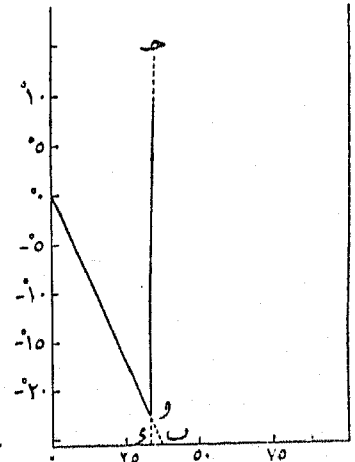
بتبريد محلول مشبع من الملح العادى تبريداً بطيئاً تنفصل بلورات من الملح النقي ويصير المحلول أقل تركيزاً . فاذا استمرت به البرودة رسب كمية أخرى من الملح النقي . وهذا الانفصال يمكن استمراره تحت نقطة تجمد الماء دون

أن يتكوّن أى شئ من الثلج . وعلى ذلك فتركيب السائل المتخالف يكون متوقفا على درجة الحرارة . أما إذا أخذنا محلولاً مخففاً جداً من الملح فبردناه فإنه يأخذ في ترسيب بلورات الثلج النقي تحت درجة الصفر . وتكون درجة الحرارة المضبوطة متوقفة على تركيز المحلول ومع استمرار هذا الترسيب واستمرار الانخفاض في درجة الحرارة يزداد المحلول تركيزاً ولكن التركيب النهائى للسائل يكون كما في الحالة الأولى متوقفاً على درجة الحرارة فقط .

وفي الرسم (شكل ٥٠) تدل على درجة التجمد (صفر) لمحلول من الملح مخفف للغاية . والخط اب يبين درجة الحرارة التي يرسب عليها الثلج عند ازدياد قوة المحلول والخط ح يبين درجة الحرارة التي عليها يرسب الملح من المحاليل المشبعة .

وعليه ففي أثناء عمليات التبريد هذه يتقارب المحلول المشبع والمحلول المخفف

في التركيب كلما انخفضت درجة الحرارة ولو كان انفصال الملح أو الثلج — الكائن منهما — يستمر بانتظام لآتهى الأمر بالتحاد السائلين في التركيب عند درجة الصفر . أو بعبارة أخرى إذا بدئ بمحلول قوى أو ضعيف حصل في النهاية سائل يرسب عند زيادة التبريد إما ملحاً أو ثلجاً . فإذا كان المنفصل هو الملح صار المحلول أخف وأصبح له تركيب المحلول الذى كان يرسب الثلج سالفاً . أما إذا كان المنفصل هو الثلج صار المحلول أكثر تركيزاً



جرامات من كلوريد الصوديوم في ١٠٠ جرام ماء (شكل ٥٠)

وأصبح له تركيب المحلول الذى كان يرسب الملح سالفاً . وعليه فما لم تكن الأحوال بحيث تسمح للمحاليل فوق المشبعة أن توجد على الدرجة التي فيها يتحد السائلان في التركيب فإن استرداد الحرارة يسبب انفصال الملح والثلج في وقت واحد . وبعد فإذا كانت النسبة الوزنية بين الملح والثلج في الراسب أكثر (أو أقل) . منها في المحلول فإن المحلول يصير مركزاً تركيزاً قليلاً أو كثيراً ويكون له تركيب السائل الذى رسب الثلج سالفاً على درجة حرارة أعلى .

وعليه فإن إخراج الحرارة بعد ذلك لا يغير تركيب السائل . بل يبقى المحلول مشعباً بالمح والمشبعا — من بعض الوجوه — بالثلج . وبالتدريج يبلغ غاية التجمد دون حدوث زيادة انخفاض في درجة الحرارة .

وهذا مثل لتجمد المخلوطين دون حدوث تغير في درجة الحرارة أو في التركيب حتى يحكى المخلوطين خواص المركب .

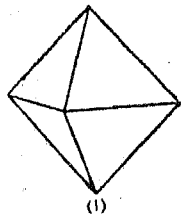
وفي حين من الأحيان كانت المخاليط الصلبة المكوّنة بهذه الكيفية والحالة بهذه الخواص تحسب إيدراتات محدودة وتسمى "كربوإيدراتات" . غير أن الكربوإيدراتات على ذلك تبدى للعين العارية منظر كتلة معتمة غير ذات شكل بلورى خاص (صفحة ١٠) أما تحت الميكروسكوب فيشاهد أنها تتوى صنفين من البلورات وخواصها الطبيعية أيضاً كحرارة المحلول والكثافة هي متوسط الخواص الطبيعية للأجسام الصلبة المكوّنة لها وهذه ليست القاعدة في المركبات الكيمياوية . لهذه الأسباب قد بطل الآن اعتبار الكربوإيدراتات محدودة .

وعلى درجة الحرارة التي تنفصل عندها هذه الكربوإيدراتات نتوقف درجة البرودة التي يمكن أن تصل إليها مخاليط الثلج والملح المجمدة وبإضافة الملح إلى الثلج الرطب يذوب الملح مكوناً محلولاً هذا المحلول لا يبقى متوازناً مع الثلج على درجة الصفر . أما الثلج فإنه يذوب ممتصاً حرارة . ثم بصيانة المخلوطين من

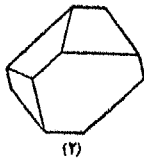
فاذا أخذت نقطة على أحد حروف بلورة ومآد منها في السطحين المتقاطعين خطان عمودان على هذا الحرف فإن هذين الخطين يحددان زاوية معينة تكون هى الزاوية التى بين السطحين أى الزاوية السطوحية .

وبوجه عام فالبلورات التى ترسب من مادة واحدة تحت شرائط متماثلة تكون بيئة التشابه . فجميع السطوح — على الإطلاق أو التقريب — يكون لكل واحد منها مثيله فى سائر البلورات ومما يحصل غالبا أن مجرد النظر يكون كافيا لتحقيق وحدانية السطوح المتناظرة فى بلورات شتى والقانون الأساسى الأول للتبلور هو أن الزاوية السطوحية الكائنة بين سطوح متناظرة فى بلورات شتى من مادة واحدة هى ثابتة بشرط أن تقاس على درجة حرارة ثابتة ثم هى غير متوقفة على حجم السطوح أو درجة تكوينها .

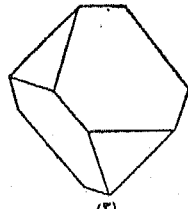
إن القطعة البلورية الكاملة التكوين هى التى تكون السطوح المتقابلة فيها على مسافة واحدة من المركز . ومثل هذه البلورة يندر العثور عليها فى دائرة العمل ان لم يستحل . وذلك لأن النمو عادة يكون أسرع فى بعض الجهات منه فى البعض الآخر فالبلورة الثمانية السطوح الكاملة التكوين مثلا يكون لها صورة (١) رسم (٥١) غير أنه كثيرا ما يصادف بدلا من هذه الصورة صور أخرى مثل (٢) و (٣) مما يكون تكوينه مترتبا على تكيف خاص فى بعض السطوح .



(١)



(٢)



(٣)

(شكل ٥١)

السخونة الخارجية يمكن استمرار هذه العملية حتى يصل المحلول الى درجة الحرارة والتتركز المقابلين لدرجة الكربوإيدرات . وحينئذ يكون مشبعا من وجبتي الملح والثلج . وعليه فلا يحدث تغير آخر .

وثير من المواد يمكن استحضار كربوإيدراتها . وكذلك يمكن استحضار السوائل التى تتجمد بلا تغير فى التركيب ولا فى درجة الحرارة من أزواج من المواد لانتع ولا تحصى .

والخلوط الصلب المتكون هكذا يذوب على درجة حرارة ثابتة ويعرف باسم "يوتكتك" ، وليس الكربوإيدرات إلا نوعا خاصا من اليوتكتك يكون الناتج فيه أحد الأجسام المكونة .

والخاليط المعدنية أعنى الحاصلة بتبريد مخاليط منصهرة من المعادن كثيرا ما تشمل بنسبة عظيمة على أمثال هذا اليوتكتك متداخلة فى كميات متفاوتة من أجسام صلبة أخرى وهذه الأجسام هى إما بعض المعادن الثمينة المكونة للخلوط المعدنية وإما مركبات من هذه المكونات .

الباب الخامس والثلاثون

البلورات — الأملاح المضاعفة — تشابه الشكل البلورى

إن المواد الصلبة الانيسدرية أو المؤدرة التى ترسب من محاليلها المشبعة تستحضر عادة على شكل بلورات فالبلورات الأساسية (القانونية) (الأصولية) هى أجسام متجانسة كافتها وتركيبها واحد فى جميع أجزائها وهى ذات سطوح أى وجوه مستوية تتقاطع فى خطوط مستقيمة وعلى ذلك فكل وجه من أوجه البلورة الأساسية هو شكل كثير الأضلاع محدود بخطوط مستقيمة

وعند ما تخالف البلورات بعضها بعضا على نحو مائتين في كل من هذين المائتين حينئذ يقال ان للبلورات مذاهب مختلفة .

والبلورات تنقسم الى عدة أقسام شتى . غير أن أخصر أساليب التقسيم وأحسنها اجالا هو ذلك المبني على عدد وترتيب مايسمونه "المحاور البلورية" (Crystatlographic axes) وهو كما يأتي :

(١) النوع المكعب — وبلوراته ذات محاور ثلاثة متساوية بعضها عمودي على بعض . وأمثاله : المكعب المنتظم الملح العادي وكلورور البوتاسيوم والفلورسبار . والثاني المثلثات : الشبث . وصور أخرى : كبريتور الحديد الطبيعي وأزوتات الباريوم .

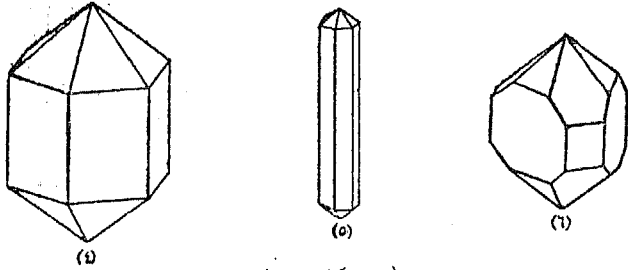
(٢) النوع السداسي الأضلاع — محور واحد ذو تناسب ثلاثي أو سداسي ولبلورات هذا النوع ثلاثة محاور متساوية الطول في مستوى واحد وذات ميل واحد بعضها الى بعض . ومحور رابع عمودي على مستوى الثلاثة المحاور الأخرى ومخالف لها في الطول . وأمثاله الكالكسبار والثلج والكورتز وأزوتات الصوديوم .

(٣) النوع الرباعي الأضلاع — ثلاثة محاور عمودية بعضها على بعض اثنان منها متساويان طولاً والثالث مخالف لهما . أمثلة : حجر القصدير والبور .

(٤) النوع الأورثوروميك — بلوراته ذات ثلاثة محاور عمودية بعضها على بعض مختلفة في الطول (وهو نوع شائع جدا) وأمثاله الكبريت المعين . واليود وملح البارود .

(٥) النوع الابري (أى الأحادي التناسب) — ولبلوراته محوران غير عموديين أحدهما على الآخر ومحور ثالث عمودي على مستوى المحورين الآخرين . والثلاثة المحاور متفاوتة في الطول . وأمثلة هذا النوع : الكبريت المنشوري وكلورات البوتاسيوم وملح جلوبر والجبس والزجاج الأخضر .

(٦) النوع غير المنتاسب — ثلاثة محاور مختلفة الطول ليس فيها واحد عموديا على آخر . الأمثلة : الزجاج الأزرق وثاني كرومات البوتاسيوم .



(شكل ٥٢)

فكثير من المواد — كما تقدم — يكون صنفين أو أكثر من البلورات تكون ذادة تابعة لأقسام مختلفة . وأمثال هذه المواد تسمى "مشاة الشكل" أو "مثله" أو "متعدده" حسبما تكون الحالة .

الأملاح المضاعفة

بتركيز أو تبريد محلول مشتمل على ملحين أو مادتين أحريين صلبتين مذابتين يكون أول الرواسب مكونا عادة من مادة واحدة فقط وبعد ذلك قد تنفصل المادتان المذابتان جنبا الى جنب فينتج راسب غير متجانس تختلف فيه نسبتا المادتين طبقا للشرائط ولا يكون بينهما أدنى تناسب جزئى ثابت على أن المحلول المكون من مادتين يرسب في بعض الحالات بلورات متجانسة تكون مشتملة على كلتا المادتين بنسبتين جزئيتين ثابتتين . وعند حدوث ذلك يمكن غالبا تغيير نسبتي المادتين تغييرا عظيما دون احداث تغير في تركيب البلورات الناتجة أولا . فبلورات شب البوتاسيوم كـ CaK_2 (كب ا) CaK_3 CaK_4 CaK_5 CaK_6 CaK_7 CaK_8 CaK_9 CaK_{10} CaK_{11} CaK_{12} CaK_{13} CaK_{14} CaK_{15} CaK_{16} CaK_{17} CaK_{18} CaK_{19} CaK_{20} CaK_{21} CaK_{22} CaK_{23} CaK_{24} CaK_{25} CaK_{26} CaK_{27} CaK_{28} CaK_{29} CaK_{30} CaK_{31} CaK_{32} CaK_{33} CaK_{34} CaK_{35} CaK_{36} CaK_{37} CaK_{38} CaK_{39} CaK_{40} CaK_{41} CaK_{42} CaK_{43} CaK_{44} CaK_{45} CaK_{46} CaK_{47} CaK_{48} CaK_{49} CaK_{50} CaK_{51} CaK_{52} CaK_{53} CaK_{54} CaK_{55} CaK_{56} CaK_{57} CaK_{58} CaK_{59} CaK_{60} CaK_{61} CaK_{62} CaK_{63} CaK_{64} CaK_{65} CaK_{66} CaK_{67} CaK_{68} CaK_{69} CaK_{70} CaK_{71} CaK_{72} CaK_{73} CaK_{74} CaK_{75} CaK_{76} CaK_{77} CaK_{78} CaK_{79} CaK_{80} CaK_{81} CaK_{82} CaK_{83} CaK_{84} CaK_{85} CaK_{86} CaK_{87} CaK_{88} CaK_{89} CaK_{90} CaK_{91} CaK_{92} CaK_{93} CaK_{94} CaK_{95} CaK_{96} CaK_{97} CaK_{98} CaK_{99} CaK_{100} CaK_{101} CaK_{102} CaK_{103} CaK_{104} CaK_{105} CaK_{106} CaK_{107} CaK_{108} CaK_{109} CaK_{110} CaK_{111} CaK_{112} CaK_{113} CaK_{114} CaK_{115} CaK_{116} CaK_{117} CaK_{118} CaK_{119} CaK_{120} CaK_{121} CaK_{122} CaK_{123} CaK_{124} CaK_{125} CaK_{126} CaK_{127} CaK_{128} CaK_{129} CaK_{130} CaK_{131} CaK_{132} CaK_{133} CaK_{134} CaK_{135} CaK_{136} CaK_{137} CaK_{138} CaK_{139} CaK_{140} CaK_{141} CaK_{142} CaK_{143} CaK_{144} CaK_{145} CaK_{146} CaK_{147} CaK_{148} CaK_{149} CaK_{150} CaK_{151} CaK_{152} CaK_{153} CaK_{154} CaK_{155} CaK_{156} CaK_{157} CaK_{158} CaK_{159} CaK_{160} CaK_{161} CaK_{162} CaK_{163} CaK_{164} CaK_{165} CaK_{166} CaK_{167} CaK_{168} CaK_{169} CaK_{170} CaK_{171} CaK_{172} CaK_{173} CaK_{174} CaK_{175} CaK_{176} CaK_{177} CaK_{178} CaK_{179} CaK_{180} CaK_{181} CaK_{182} CaK_{183} CaK_{184} CaK_{185} CaK_{186} CaK_{187} CaK_{188} CaK_{189} CaK_{190} CaK_{191} CaK_{192} CaK_{193} CaK_{194} CaK_{195} CaK_{196} CaK_{197} CaK_{198} CaK_{199} CaK_{200} CaK_{201} CaK_{202} CaK_{203} CaK_{204} CaK_{205} CaK_{206} CaK_{207} CaK_{208} CaK_{209} CaK_{210} CaK_{211} CaK_{212} CaK_{213} CaK_{214} CaK_{215} CaK_{216} CaK_{217} CaK_{218} CaK_{219} CaK_{220} CaK_{221} CaK_{222} CaK_{223} CaK_{224} CaK_{225} CaK_{226} CaK_{227} CaK_{228} CaK_{229} CaK_{230} CaK_{231} CaK_{232} CaK_{233} CaK_{234} CaK_{235} CaK_{236} CaK_{237} CaK_{238} CaK_{239} CaK_{240} CaK_{241} CaK_{242} CaK_{243} CaK_{244} CaK_{245} CaK_{246} CaK_{247} CaK_{248} CaK_{249} CaK_{250} CaK_{251} CaK_{252} CaK_{253} CaK_{254} CaK_{255} CaK_{256} CaK_{257} CaK_{258} CaK_{259} CaK_{260} CaK_{261} CaK_{262} CaK_{263} CaK_{264} CaK_{265} CaK_{266} CaK_{267} CaK_{268} CaK_{269} CaK_{270} CaK_{271} CaK_{272} CaK_{273} CaK_{274} CaK_{275} CaK_{276} CaK_{277} CaK_{278} CaK_{279} CaK_{280} CaK_{281} CaK_{282} CaK_{283} CaK_{284} CaK_{285} CaK_{286} CaK_{287} CaK_{288} CaK_{289} CaK_{290} CaK_{291} CaK_{292} CaK_{293} CaK_{294} CaK_{295} CaK_{296} CaK_{297} CaK_{298} CaK_{299} CaK_{300} CaK_{301} CaK_{302} CaK_{303} CaK_{304} CaK_{305} CaK_{306} CaK_{307} CaK_{308} CaK_{309} CaK_{310} CaK_{311} CaK_{312} CaK_{313} CaK_{314} CaK_{315} CaK_{316} CaK_{317} CaK_{318} CaK_{319} CaK_{320} CaK_{321} CaK_{322} CaK_{323} CaK_{324} CaK_{325} CaK_{326} CaK_{327} CaK_{328} CaK_{329} CaK_{330} CaK_{331} CaK_{332} CaK_{333} CaK_{334} CaK_{335} CaK_{336} CaK_{337} CaK_{338} CaK_{339} CaK_{340} CaK_{341} CaK_{342} CaK_{343} CaK_{344} CaK_{345} CaK_{346} CaK_{347} CaK_{348} CaK_{349} CaK_{350} CaK_{351} CaK_{352} CaK_{353} CaK_{354} CaK_{355} CaK_{356} CaK_{357} CaK_{358} CaK_{359} CaK_{360} CaK_{361} CaK_{362} CaK_{363} CaK_{364} CaK_{365} CaK_{366} CaK_{367} CaK_{368} CaK_{369} CaK_{370} CaK_{371} CaK_{372} CaK_{373} CaK_{374} CaK_{375} CaK_{376} CaK_{377} CaK_{378} CaK_{379} CaK_{380} CaK_{381} CaK_{382} CaK_{383} CaK_{384} CaK_{385} CaK_{386} CaK_{387} CaK_{388} CaK_{389} CaK_{390} CaK_{391} CaK_{392} CaK_{393} CaK_{394} CaK_{395} CaK_{396} CaK_{397} CaK_{398} CaK_{399} CaK_{400} CaK_{401} CaK_{402} CaK_{403} CaK_{404} CaK_{405} CaK_{406} CaK_{407} CaK_{408} CaK_{409} CaK_{410} CaK_{411} CaK_{412} CaK_{413} CaK_{414} CaK_{415} CaK_{416} CaK_{417} CaK_{418} CaK_{419} CaK_{420} CaK_{421} CaK_{422} CaK_{423} CaK_{424} CaK_{425} CaK_{426} CaK_{427} CaK_{428} CaK_{429} CaK_{430} CaK_{431} CaK_{432} CaK_{433} CaK_{434} CaK_{435} CaK_{436} CaK_{437} CaK_{438} CaK_{439} CaK_{440} CaK_{441} CaK_{442} CaK_{443} CaK_{444} CaK_{445} CaK_{446} CaK_{447} CaK_{448} CaK_{449} CaK_{450} CaK_{451} CaK_{452} CaK_{453} CaK_{454} CaK_{455} CaK_{456} CaK_{457} CaK_{458} CaK_{459} CaK_{460} CaK_{461} CaK_{462} CaK_{463} CaK_{464} CaK_{465} CaK_{466} CaK_{467} CaK_{468} CaK_{469} CaK_{470} CaK_{471} CaK_{472} CaK_{473} CaK_{474} CaK_{475} CaK_{476} CaK_{477} CaK_{478} CaK_{479} CaK_{480} CaK_{481} CaK_{482} CaK_{483} CaK_{484} CaK_{485} CaK_{486} CaK_{487} CaK_{488} CaK_{489} CaK_{490} CaK_{491} CaK_{492} CaK_{493} CaK_{494} CaK_{495} CaK_{496} CaK_{497} CaK_{498} CaK_{499} CaK_{500} CaK_{501} CaK_{502} CaK_{503} CaK_{504} CaK_{505} CaK_{506} CaK_{507} CaK_{508} CaK_{509} CaK_{510} CaK_{511} CaK_{512} CaK_{513} CaK_{514} CaK_{515} CaK_{516} CaK_{517} CaK_{518} CaK_{519} CaK_{520} CaK_{521} CaK_{522} CaK_{523} CaK_{524} CaK_{525} CaK_{526} CaK_{527} CaK_{528} CaK_{529} CaK_{530} CaK_{531} CaK_{532} CaK_{533} CaK_{534} CaK_{535} CaK_{536} CaK_{537} CaK_{538} CaK_{539} CaK_{540} CaK_{541} CaK_{542} CaK_{543} CaK_{544} CaK_{545} CaK_{546} CaK_{547} CaK_{548} CaK_{549} CaK_{550} CaK_{551} CaK_{552} CaK_{553} CaK_{554} CaK_{555} CaK_{556} CaK_{557} CaK_{558} CaK_{559} CaK_{560} CaK_{561} CaK_{562} CaK_{563} CaK_{564} CaK_{565} CaK_{566} CaK_{567} CaK_{568} CaK_{569} CaK_{570} CaK_{571} CaK_{572} CaK_{573} CaK_{574} CaK_{575} CaK_{576} CaK_{577} CaK_{578} CaK_{579} CaK_{580} CaK_{581} CaK_{582} CaK_{583} CaK_{584} CaK_{585} CaK_{586} CaK_{587} CaK_{588} CaK_{589} CaK_{590} CaK_{591} CaK_{592} CaK_{593} CaK_{594} CaK_{595} CaK_{596} CaK_{597} CaK_{598} CaK_{599} CaK_{600} CaK_{601} CaK_{602} CaK_{603} CaK_{604} CaK_{605} CaK_{606} CaK_{607} CaK_{608} CaK_{609} CaK_{610} CaK_{611} CaK_{612} CaK_{613} CaK_{614} CaK_{615} CaK_{616} CaK_{617} CaK_{618} CaK_{619} CaK_{620} CaK_{621} CaK_{622} CaK_{623} CaK_{624} CaK_{625} CaK_{626} CaK_{627} CaK_{628} CaK_{629} CaK_{630} CaK_{631} CaK_{632} CaK_{633} CaK_{634} CaK_{635} CaK_{636} CaK_{637} CaK_{638} CaK_{639} CaK_{640} CaK_{641} CaK_{642} CaK_{643} CaK_{644} CaK_{645} CaK_{646} CaK_{647} CaK_{648} CaK_{649} CaK_{650} CaK_{651} CaK_{652} CaK_{653} CaK_{654} CaK_{655} CaK_{656} CaK_{657} CaK_{658} CaK_{659} CaK_{660} CaK_{661} CaK_{662} CaK_{663} CaK_{664} CaK_{665} CaK_{666} CaK_{667} CaK_{668} CaK_{669} CaK_{670} CaK_{671} CaK_{672} CaK_{673} CaK_{674} CaK_{675} CaK_{676} CaK_{677} CaK_{678} CaK_{679} CaK_{680} CaK_{681} CaK_{682} CaK_{683} CaK_{684} CaK_{685} CaK_{686} CaK_{687} CaK_{688} CaK_{689} CaK_{690} CaK_{691} CaK_{692} CaK_{693} CaK_{694} CaK_{695} CaK_{696} CaK_{697} CaK_{698} CaK_{699} CaK_{700} CaK_{701} CaK_{702} CaK_{703} CaK_{704} CaK_{705} CaK_{706} CaK_{707} CaK_{708} CaK_{709} CaK_{710} CaK_{711} CaK_{712} CaK_{713} CaK_{714} CaK_{715} CaK_{716} CaK_{717} CaK_{718} CaK_{719} CaK_{720} CaK_{721} CaK_{722} CaK_{723} CaK_{724} CaK_{725} CaK_{726} CaK_{727} CaK_{728} CaK_{729} CaK_{730} CaK_{731} CaK_{732} CaK_{733} CaK_{734} CaK_{735} CaK_{736} CaK_{737} CaK_{738} CaK_{739} CaK_{740} CaK_{741} CaK_{742} CaK_{743} CaK_{744} CaK_{745} CaK_{746} CaK_{747} CaK_{748} CaK_{749} CaK_{750} CaK_{751} CaK_{752} CaK_{753} CaK_{754} CaK_{755} CaK_{756} CaK_{757} CaK_{758} CaK_{759} CaK_{760} CaK_{761} CaK_{762} CaK_{763} CaK_{764} CaK_{765} CaK_{766} CaK_{767} CaK_{768} CaK_{769} CaK_{770} CaK_{771} CaK_{772} CaK_{773} CaK_{774} CaK_{775} CaK_{776} CaK_{777} CaK_{778} CaK_{779} CaK_{780} CaK_{781} CaK_{782} CaK_{783} CaK_{784} CaK_{785} CaK_{786} CaK_{787} CaK_{788} CaK_{789} CaK_{790} CaK_{791} CaK_{792} CaK_{793} CaK_{794} CaK_{795} CaK_{796} CaK_{797} CaK_{798} CaK_{799} CaK_{800} CaK_{801} CaK_{802} CaK_{803} CaK_{804} CaK_{805} CaK_{806} CaK_{807} CaK_{808} CaK_{809} CaK_{810} CaK_{811} CaK_{812} CaK_{813} CaK_{814} CaK_{815} CaK_{816} CaK_{817} CaK_{818} CaK_{819} CaK_{820} CaK_{821} CaK_{822} CaK_{823} CaK_{824} CaK_{825} CaK_{826} CaK_{827} CaK_{828} CaK_{829} CaK_{830} CaK_{831} CaK_{832} CaK_{833} CaK_{834} CaK_{835} CaK_{836} CaK_{837} CaK_{838} CaK_{839} CaK_{840} CaK_{841} CaK_{842} CaK_{843} CaK_{844} CaK_{845} CaK_{846} CaK_{847} CaK_{848} CaK_{849} CaK_{850} CaK_{851} CaK_{852} CaK_{853} CaK_{854} CaK_{855} CaK_{856} CaK_{857} CaK_{858} CaK_{859} CaK_{860} CaK_{861} CaK_{862} CaK_{863} CaK_{864} CaK_{865} CaK_{866} CaK_{867} CaK_{868} CaK_{869} CaK_{870} CaK_{871} CaK_{872} CaK_{873} CaK_{874} CaK_{875} CaK_{876} CaK_{877} CaK_{878} CaK_{879} CaK_{880} CaK_{881} CaK_{882} CaK_{883} CaK_{884} CaK_{885} CaK_{886} CaK_{887} CaK_{888} CaK_{889} CaK_{890} CaK_{891} CaK_{892} CaK_{893} CaK_{894} CaK_{895} CaK_{896} CaK_{897} CaK_{898} CaK_{899} CaK_{900} CaK_{901} CaK_{902} CaK_{903} CaK_{904} CaK_{905} CaK_{906} CaK_{907} CaK_{908} CaK_{909} CaK_{910} CaK_{911} CaK_{912} CaK_{913} CaK_{914} CaK_{915} CaK_{916} CaK_{917} CaK_{918} CaK_{919} CaK_{920} CaK_{921} CaK_{922} CaK_{923} CaK_{924} CaK_{925} CaK_{926} $CaK_{$

— وذلك مع قيود معينة — حدوث تغيير ما في تركيب البلورات الناتجة أولاً . وتسمى المواد البلورية التي من هذا القبيل "بالأملاح المضاعفة" وسنورد فيما يلي عدة أمثلة أخرى من الأملاح المضاعفة .

والمحلول المائى من الملح المضاعف يتدوفيه جميع تفاعلات الملحجين المكونين له . فخواصه الطبيعية والكيميائية تكاد تكون متوسط خواص محلولي هذين المكونين . أضف الى ذلك أنه ليس ثمة دليل على أن جزيئات أى المكونين تكون فى الملح المضاعف مخالفة لما تكون عليه فى المادتين وهما منفصلتان . والظاهر أن أحد الملحجين لا تكون منزلته إلا كمنزلة الماء من البلورة الايدراتية .

المحاليل الصلبة

إن المحاليل المشتملة على مادتين قد تسلك منها شديدا مخالفة لما يسلكه كل من النوعين السالفين . فقد تنتج هذه المحاليل ببلورات ذات تجانس طبيعى مختلفة التركيب قليلا أو كثيرا .

مثال ذلك : اذا ترك محلول مشتمل على كبريتات النحاس وكبريتات الحديدوز ليتبخرببطء ثم عمّد الى البلورات التى ترسب فأخذت من المحلول شيئا بعد شيء وحالت اذن لوجد أن كل بلورة تحتوى نوعى الكبريتات كليهما ولكن مع تفاوت فى النسبة .

كذلك بلورات الدولوميت تحتوى كربونات الكالسيوم وكربونات الماغنيزيوم ولكن المحتمل أنه ليس فيها بلورتان تركيبهما واحد بالضبط . أما البلورات التى تنفصل من مخلوط مصهور الذهب والفضة فهذه تحتوى العنصرين المذكورين ويجوز أن يجتمع فيها المكونان على أية نسبة كانت . والفضة والخارصين يعطيان أيضا بلورات مشتملة على كلا المعدنين ذير أن تفاوت النسبة لا يكون إلا الى حد محدود .

وأمثال هذه البلورات من المواد الصلبة تشبه المحاليل من حيث انها مواد متجانسة قد تختلف تركيبها الى حد يكون تارة محدودا وتارة غير محدود . لهذا السبب قد سميت المحاليل التى من هذا القبيل "المحاليل الصلبة" .

ترتيب المواد المتشابهة

المواد التى تتكون معا محاليل صلبة تكاد دائما تكون من قسم بلورى واحد . والأشكال البلورية للواد المختلفة تكون متقاربة الشبه جدا . واذا وضعت بلورة من احدى المادتين فى محلول متشبع من المادة الأخرى ازداد حجمها دون حدوث تغير ذى شأن فى مقدار الزوايا السطوحية ، فبلورة شب الكروم البنفسجية الثمانية السطوح (صفحة ١٥١) اذا وضعت فى محلول مشبع من شب البوتاسا استمرت فى النمو دون حدوث تغير فى شكلها البلورى . وهكذا تستحيل بطيئا الى بلورة ثمانية السطوح أكبر كثيرا منها فيما قبل وذلك بسبب ترسيب الشب البوتاسى العديم اللون . كذلك المحلول فوق المشبع (صفحة ٧) من شب البوتاسا يتبلور تقوا اذا بذرت فيه بلورة من شب الكروم والعكس بالعكس .

والمواد المشاهد فيها هذا الارتباط الآنف الذكر تسمى "مشابهة الشكل البلورى" . وهالك أمثلة أخرى من المواد المتشابهة الشكل البلورى وهذه الأمثلة هى : كربونات الكالسيوم ، وكربونات الماغنيزيوم ، وكربونات الذهب ، وكربونات الفضة ، وكلورور البوتاسيوم ، وكلورور النوشادر .

ويوجد عادة ارتباط شديد بين الشكل البلورى والتكوين الجزيئى . والمركبات التى من نوع واحد كثير ما تكون متشابهة الشكل البلورى كما ستبين الأمثلة العديدة فيما يلى .

هذه الأنبوبة في وعاء به ماء مقطر فان كلورور الصوديوم أو كلورور الايدروجين — الكائن منهما — ينفذ أو ينضج من الأغشية بسرعة حتى يمكن استنباطه في الماء المحيط . أما اذا وضع محلول مائى من الغراء أو الهلام (الجلاتين) في الأنبوبة المذكورة فان الغراء أو الهلام لا ينفذ أى ينضج الى الماء المقطر . فالمواد أمثال كلورور الصوديوم تلك التى تنضج هكذا من بعض الأغشية قد سماها جراهام "شبه بلورية" أما المواد أمثال الغراء والهلام الخ . غير الناجحة فقد سماها العالم المذكور "هلامية" . ونفاذ المادة المذابة من غشاء يسمى "انعزال" والجهاز الذى يحصل فيه ذلك يسمى "العازلة" .

اذا وضع محلول حامض الميتاسيليسيك المستحضر بالطريقة السالفة في عازلة فان كلورور الصوديوم وكلورور الايدروجين ينضجان في الماء المحيط حتى ينتهى الى حالة توازن بين المحلولين ولكن حامض الميتاسيليسيك الذى هو من الهلاميات يبقى في الأنبوبة I فباستخراج المحلول الخارجى للتحامض باحتناء ووضع الماء المقطر مكانه يتجدد نضج المواد شبه البلورية حتى ينتهى الى حالة توازن . وتكرار هذه العمليات حتى يشاهد خلوص الماء المقطر من الكلورورات يمكن ازالة جميع المواد شبه البلورية من المحلول الذى في الأنبوبة I

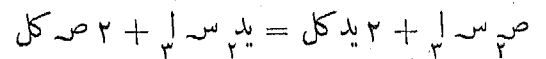
فالأنبوبة تحتوى إذ ذاك سائلا صافيا ظاهر التجانس هو محلول هلامى لحامض الميتاسيليسيك . فاذا ترك هذا المحلول يتبخر من تلقاء ذاته فانه يعطى راسبا هلاميا عديم الشكل وهذا الراسب لا يذوب تماما مرة ثانية عند اعادة الماء الذى فقد بسبب التبخر . واذا أُغلى المحلول الهلامى أو عولج بمقادير صغيرة (نسبيا) من الأملاح المختلفة انفصل منه راسب هلامى من حامض ميتاسيليسيك عديم الذوبان .

كثير من المواد التى قد استحضرت في هيئة محلول بواسطة التحليل المضاعف يمكن الحصول عليها في هيئة "محلول هلامى" وفصلها عن المواد شبه البلورية المصاحبة لها بواسطة عملية الانعزال .

وقد استكشف "متشرلس" هذه الحقيقة عام ١٨١٩ وكانت تستخدم سالفا في تعيين الأوزان الذرية . وبما أن الشكل البلورى للبركات المتأثلة التركيب الكيماوى هو بناء على قانون "متشرلس" واحد فمديستتج من ذلك أنه اذا كان هنالك مركبات متشابهة الشكل البلورى وكان أحدها يشتمل على عنصر وزبه الذرى مجهول نانه يمكن حساب هذا الوزن الذرى المجهول بواسطة نواتج التحليل . مثال ذلك : اذا علم أن سليكات البوتاسيوم مشابه في الشكل البلورى لكبريتات البوتاسيوم وعلم أيضا رمز كبريتات البوتاسيوم فانه يمكن إيجاد الوزن للسيلينيوم بواسطة الحساب .

الانعزال — المحاليل الكاذبة — الهلاميات

اذا عولجت كمية زائدة من حامض الكلوريدريك المخفف محلول مائى مخفف من ميتاسيليكات الصوديوم لم يرسب راسب وان كان من المحتمل أن تكون حامض الميتاسيليسيك هو مطابق للعادلة .



فاذا أُغلى المحلول رسب حامض الميتاسيليسيك . أما على درجات الحرارة العادية فلا يرسب راسب ولا في خلال بضعة أيام . فالظاهر إذن أن حامض الميتاسيليسيك يوجد على صورتين إحداهما عديمة الذوبان في الماء والأخرى قابلة الذوبان فيه .

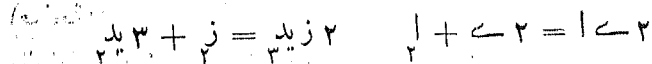
وقد وجد "جراهام" أن معظم المواد القابلة للذوبان في الماء يمكن نفاذها في الورق الشفاف المسمى "بارتشميت" وفي أنواع أخرى من الأغشية في حين أن بعض المواد المذكورة عار عن هذه الخاصية . فاذا وضع محلول مخفف من كلورور الصوديوم أو كلورور الايدروجين في الأنبوبة التى على شكل U المصنوعة من الورق الشفاف المذكور الخالى من الثقوب وعلقت

وقبل الشروع بطريقة أدق مما سلف في بحث التغير الكيماوى ، ذلك التغير المؤدى الى تكون جزئيات جديدة من عنصر أو مركب ، نحاول أولاً تقسيم التفاعلات المختلفة التى سبق الكلام عنها فى الجزء الأول من هذا الكتاب . وباجراء هذا التقسيم يسهل تمييز الأقسام الآتية :

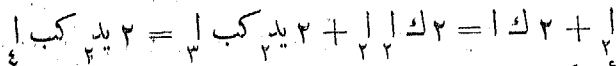
(١) اتحاد عنصرين ليكون مركباً



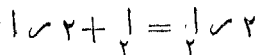
أو عكس ذلك — تحليل مركب الى عنصرين



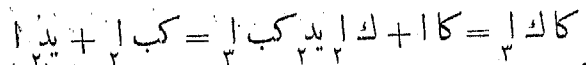
(٢) اتحاد عنصر ومركب



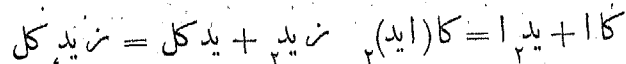
أو عكس ذلك — تحليل مركب الى عنصر ومركب



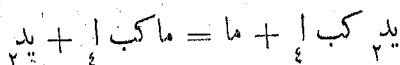
(٣) تحليل مركب الى مركبين



أو عكس ذلك اتحاد مركبين



(٤) تعويض عنصر بكمية مكافئة من عنصر آخر



(٥) التفاعل بين عنصر ومركب المؤدى الى تكوين مركبين جديدين



وهذه الصورة القابلة للذوبان تسمى أحيانا "ملاح ايدروجينى" ومن المحاليل المستحضرة هكذا يرسم الهلامى على صورة تسمى أحيانا "هلامى ايدروجينى" عديمة الذوبان فى الماء وذلك بتسخين المحلول أو باضافة مادة موصلة للكهرباء اليه .

وقد أدى امتحان "المحاليل الهلامية" الى الاستنتاج الآتى وهو أن المادة التى يظهر لنا أنها قد أذيت والتي يتعذر فصلها بعمليات الترشيح العادية هى فى الحقيقة معلقة فى السائل ولكن بحالة أجزاء فى منتهى الدقة . ولذا فالمحاليل الهلامية تسمى غالباً "المحاليل الكاذبة" أو "المعلقات الهلامية" .

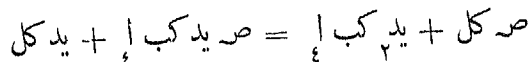
إن سلوك المحاليل الهلامية مخالف البتة لسلوك المحاليل الصادقة وذلك أن الضغط الاوسموزى (الانتشار الغشائى) للمحاليل الهلامية قليل جداً (نسبياً) . ووجود الهلامى لا يحدث فى نقطى تجمد وغلان المذيب إلا تغيراً طفيفاً جداً . وليس هناك حد فاصل بين المحلول الهلامى المشبع والمحلول الهلامى غير المشبع . والمحاليل القوية الدافئة لبعض الهلاميات (الغراء والحلاتين) تستحيل الى فالودج أى تتجمد اذا بردت ولكنها تسترد سيولتها اذا دفئت ثانية .

الباب السادس والثلاثون — التغير الكيماوى

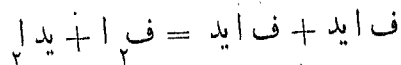
تأثير درجة الحرارة

أوردنا فى المبحث الخاص بالمحاليل حالات تتحد فيها الجزئيات المختلفة لتكوين مواد ذى ثبات عظيم أو قليل مثل صم ك ب ا ٦ ١٠ ٦ يد ا ٦ و ك ا ٦ لو (ك ب ا) ٢ ٦ ٢٤ يد ا وهلم جرا . على أن فى هذه الحالات أو أمثالها ليس ثمت دليل على أن الجزئيات المفردة ياحقها تغير أثناء الاتحاد . وعلى ذلك فتتكون المواد الايدراتية والأملاح المضاعفة وما شاكلهما ا حق أن تعتبر مثالا من التغير الطبيعى من اعتباره مثالا من التغير الكيماوى .

(٦) التحليل المضاعف اى تفاعل مركبين لتكوين مركبين جديدين

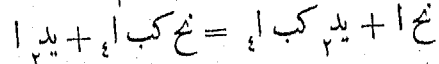
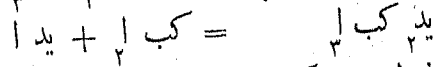
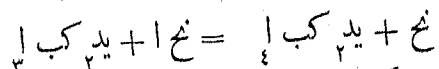
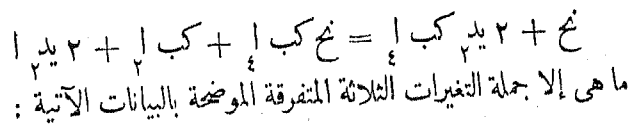


(٧) التفاعل بين جزئيين متطابقين لتكوين مركبين جديدين وهذا تفسير مشابه جدًا للتحليل المضاعف وهو الحاصل في تكوين أوكسيد الفضة من الايدروكسيد

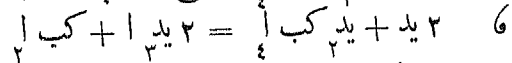
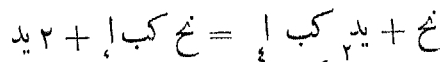


وسنذكر فيما بعد ثلاثة أقسام أخرى من التغير وهى بعض تغيرات اللوزوية (صفحة ١٢٣) والتغير البوليميرى (أى تضاعف الوزن الجزيئى) (صفحة ١٩٦) والتبادل الجزيئى (صفحة ١٩٢).

ان معظم التغيرات أى التفاعلات التى سبق الكلام عنها وان كان يصح إلحاقها لأول وهلة بأحد هذه الأقسام البسيطة فانه يبقى هنالك بعض تغيرات يظهر لنا مبدئيًا أنها من نوع مخالف فتفاعل النحاس وحامض الكبريتيك المركز الساخن ينتج ثلاثة مركبات وكذلك يحدث من تفاعل النحاس وحامض الأزوتيك . غير أن المحتمل فى هذين التفاعلين أن النواتج النهائية يوصل إليها باقتران أو نتاج اثنين أو أكثر من التغيرات البسيطة الآتية الذكر . مثال ذلك : ان المعادلة



والنواتج يمكن تعاليمها أيضا بافتراض حدوث التفاعلات الآتية :



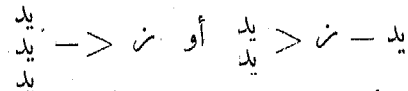
بل ان تحليل السكر بتأثير الحرارة الذى هو عملية شديدة التعقيد مؤدية فى النهاية الى انتاج كربون وماء وعدة مركبات كربونية ربما كان مؤلفا من سلسلة تغيرات بسيطة كل منها تابع لقسم من الأقسام الآتية الذكر .

فيمكننا إذن أن نقدم الفرض الآتى — وهو ما نريد اظهاره — وذلك أن فى جميع التفاعلات الكيمى يكون سبب تولد النواتج النهائية — مهما كان مبلغ هذه النواتج من التعقد — هو تفاعلات بسيطة بين جزيئات فردية على نسب بسيطة .

الكفاءة الذرية والتركيب — يمكننا التقدم خطوة وراء ذلك لمحاولة أداء بيان اجمالى عن كنه التغيرات التى تلحق الجزيئات الفردية ذاتها . فيجوز اعتبار الجزيئى بناء توجد فيه الذرات مرتبة بكيفية محدودة . وهنالك صلة قريبة جدًا بين صورة هذا التركييب أعنى بين صورة بناء أى بنىة الجزيئى وبين كفاءات الذرات التى منها يتكوّن .

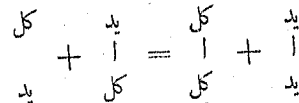
وموضوعا الكفاءة الذرية وبناء الجزيئى المشار اليهما بايجاز فى الجزء الأول يسهل جدًا بيانهما بواسطة تصوّر عملى بسيط . فليتصوّر القارئ أن ذرات الجزيئى بواسطة خطاطيف أى مشابك ، وأن الذرات الأحادية الكفاءة الذرية مزودة بخطاف واحد ، والثنائية الكفاءة الذرية بخطافين ، والثلاثية الكفاءة الذرية بثلاثة وهلم جرا . ثم لبيان صورة بناء الجزيئى بكيفية تصوورية رسم علامات الذرات المعروف أنها متلاصقة رسما تترأى فيه كأنها مضمومة بعضها الى بعض بخطاطيفها أى مشابكها . وعليه فلما كان الايدروجين أحادى

الكفاءة الذرية والأوكسجين ثنائى الكفاءة الذرية فإن الرمز البنائى أى التصويرى للء يكتب هكذا يد - ١ - يد أو ١ > يد . ولما كان الكالسيوم والأوكسجين كلاهما ثنائى الكفاءة الذرية فإن الرمز التصويرى لأوكسيد الكالسيوم يكتب هكذا كا = ١ . ولكون الايدروجين أحادى الكفاءة الذرية والأزوت ثلاثى الكفاءة الذرية فالنواديريين بالرمز الآتى :



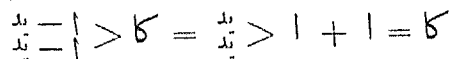
ولاحاجة لتعليق أهمية على المواضع الحقيقية أو النسبية لهذه الخطاطيف إذ كان الغرض الجوهرى من أمثال هذه الرموز البنائية أو التصويرية إنما هو الدلالة على الكفاءات الذرية لمختلف العناصر وبيان أى الذرات هى متضامة أى موصولة بالخطاطيف بعضها ببعض . على أنه فى جميع هذه الرموز يجب أن يكون عدد الخطاطيف أى الخطوط الممدودة من علامة أى عنصر ما مطابقا للكفاءة الذرية (المعلومة أو المفروضة) التى تكون للعنصر المذكور فى المركب المخصوص المبين .

فى أى تغير كيميائى بسيط تتفاعل الجزيئات بكميات متكافئة وهذه الكميات المتكافئة تتوقف على الكفاءات الذرية التى تكون للعناصر أى للأصول فى هذه الجزيئات . فعند اتحاد الايدروجين والكلور فإن التغير ينحصر فى تعويض ذرة من الكلور بكمية مكافئة من الايدروجين أو عكس ذلك . والذرة من الكلور تكافئ ذرة من الايدروجين لأن الكفاءة الذرية واحدة فى العنصرين .

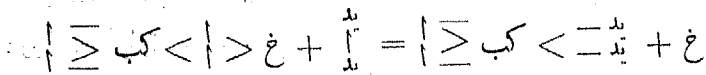


وفى حالة اتحاد أوكسيد الكالسيوم والماء فالذى يحدث هو تبديل بسيط فى ترتيب الذرات لتكوين جزيء جديد تكون فيه ذرة الكالسيوم البنائية

الكفاءة الذرية متحدة بمجموعى ايدروكسيل أحاديتى الكفاءة الذرية بدلا من أن تكون متحدة بذرة واحدة من الاوكسجين الثنائى الكفاءة الذرية .



وفى حالة تأثير الخارصين على حامض الكبريتيك المخفف فالذى يحدث هو أن المعدن الثنائى الكفاءة الذرية يعوض كمية معادلة من الايدروجين دون احداث أدنى شئ آخر فى بنية جزيء حامض الكبريتيك .



والتغير الكيمياءى وان كان من دونه الوجهة يظهر أنه تبديل بسيط (نسبيا) فى ذرات مخصوصة فان سبب التغير الكيمياءى لا يزال يعد أمرا مجهولا . وقد دلت التجارب على أن بعض العناصر عديم الفاعلية "لازم" وبعضها فعال "متعد" . غير أنه لم يفسر بعد سبب هذا الفرق العظيم فى السلوك . فالأرجون (صفحة ٢٧٩) مثلا هو فيما قد عرف حتى الآن لا يكون مرجا مع أى عنصر ما بينما الأوكسجين والكلور يتحدان بسرعة مع معظم العناصر الأخرى تحت شرائط سهلة المنال . والمركبات هى كالعناصر تختلف فى قوة الفاعلية ، فبعضها — مثل السليكا — يمكن اعتباره لازما (نسبيا) ، وبعضها مثل حامض الكبريتيك يعد متعديا (نسبيا) . على التمييز بين المركبات فى هذا الصدد لا يرجع فيه الى قانون ثابت ثم هو يتوقف على الشرائط التى يكون عليها المركب . والاصطلاحان "ثابت" و "غير ثابت" المطلقان كثيرا جدا على المركبات والمحاليل والمخاليط بل على العناصر كذلك أو بعبارة أخرى على الصيغ كافة يستعملان للدلالة على بطء أو سرعة قبول الصيغة المعينة للتغير الكيمياءى أو الطبيعى . وجدير بالذكر أن كثيرا من الصيغ إنما يظهر لنا أنها ثابتة لأن تغيرها يكون من شدة البطء بحيث لا يدرك .

فالزجاج مادة عديمة الشكل ثابتة على درجات الحرارة العادية حسب الظاهر . غير أنه على ممر الأعوام يلحقها تغير ذاتي (من تلقاء ذاتها) شديد البطء فتصبح بلورية البنية . وميلها الى التبلور ربما كان منافضا للزوجتها الشديدة . إذ أن أجزاء الزجاج لا تستطيع الحركة إلا بعد تغلبها على مقاومة عنيفة .

وكذلك المخروط من الأوكسجين والايديروجين يظهر أنه ثابت تماما على درجات الحرارة العادية . غير أن اضافة أدنى شئ من البلائين ربما سبب اتحاد الغازين بسرعة (يمكن تقديرها) مع تولد حرارة قد ترفع المخروط الى نقطة احتراقه . فمخروط الأوكسجين والايديروجين هو في الحقيقة مخروط غير ثابت . وتغيره الذاتي (من تلقاء ذاته) مقاوم بتأثير حالة باطنه من قبيل الاحتكاك أو اللزوجة . وقد شبهت وظيفة (تأثير) المادة المحللة أعني البلائين بتأثير المزيث على لولب وأسنان الآلات وان كان هذا التشبيه يعد من الاستعارات البعيدة بعض الشيء .

تأثير درجة الحرارة على التغير الكيميائى

انه وان كان لا يعرف شئ البتة عن سبب التغير الكيميائى فقد أجدت مع ذلك دراسة الشروط التي تسبب سرعة أو بطء في التغير الكيميائى وقبل الكلام عن تأثير هذه الشروط يجب علينا أن نبين أن سرعة التفاعل الكيميائى يعبر عنها بتعداد مقدار المادة الذي يتم تغيره في خلال الزمن الواحدى . ومهما تكن شرائط درجة الحرارة والضغط الخ . فان السرعة تتوقف على عاملين :

- (١) درجة سرعة التحوّل وهذه تقدر بسرعة تحوّل الكتلّة الوحديّة للمادة ،
- (٢) مقدار المادة الكائن في الصيغة المتكلم عنها . ودرجة سرعة التحوّل لا علاقة لها بمقدار المادة . فاذا سخن النوشادر مثلا تحت شرائط ثابتة معلومة فان

درجة سرعة التحوّل لتتحليل تكون واحدة مهما كان مقدار الحجم المأخوذ من الغاز (النوشادر) أعنى أن الكتلّة الوحديّة للمادة تتغير بسرعة واحدة ثابتة أى أن جزءا بعينه من المادة هو الذى يتحلل في الزمن الواحدى . على أن سرعة التحلل تتوقف مع ذلك على مقدار الغاز كما سيبين بعد (صفحة ٤٢) .

ولا حاجة ههنا الى البحث في كيفية توقف سرعة التفاعل على المقدار ، وسنفرض عند ذكر سرعة أى تفاعل ما أن مقدار المادة ثابت وأن السرعة متناسبة مع درجة سرعة التحوّل .

ومن الشرائط العظيمة الأهمية المتوقفة عليها سرعة التغير الكيميائى هي شريطة درجة الحرارة . فعلى درجة حرارة شديدة الانخفاض كدرجة غليان الهواء السائل (نحو -183°) مثلا نرى أن معظم التغيرات الكيميائية إما أنها تمتنع البتة أو تحدث ببطء شديد . والتفاعل الذى يكون بطيئا على درجات الحرارة العادية تزداد سرعته عادة مع ارتفاع درجة الحرارة . فسرعة التغير تبلغ في الغالب ضعفها تقريبا اذا رفعت درجة الحرارة عشر درجات . ولكن اذا ارتفعت درجة الحرارة فوق ذلك فربما يُتَمَمّى الى نقطة يمتنع عندها حدوث التغير الأصيلى بمقدار يذ كر .

مثال ذلك : ان الكلور على درجة -80 لا يكون له تأثير على الفوسفور . أما على درجات الحرارة العادية فان العنصرين يتحدان بسرعة . والزنثق والأوكسجين لا يتحدان بسرعة مذكورة على درجات الحرارة العادية . ولكنهما يفاعلان ذلك على نحو 300° أما على درجات أعلى بكثير من هذه على 600° مثلا — فلا يحدث بينهما تفاعل يذ كر . كذلك الايديروجين والأوكسجين لا يتحدان اتحادا مذكورا على درجات الحرارة العادية . أما على درجة 540° فانهما يكوّنان بخارا بسرعة مذكورة . فاذا مزجا بنسبة

موافقة على درجة ٥٦٠° اتحادا في الحال اتحادا كليا (تقريبا) مصحوبا بفرقة شديدة . وعلى درجة ٢٠٠٠ يكون الاتحاد أقل كالأما منه في الحالة السابقة . فإذا ارتفعت درجة الحرارة فوق ذلك ازدادت كمية الايدروجين والأوكسجين اللذين يبقيان منفصلين . وعلى أعلى درجة حرارة يمكن بلوغها لا يكاد بلا شك يحدث أدنى اتحاد بين هذين العنصرين . ولكن الأوزوت والمغنيزيوم لا يتفاعلان بسرعة مذكورة على درجات الحرارة الواقعة تحت الدرجة الحمراء ولكن المركب الذى يتكون تحت الدرجة الحمراء يكون ثابتا حتى على أعلى درجات حرارة الفرن الكهربائى .

فمن هذه الأمثلة يظهر أن تأثير درجة الحرارة على التغير الكيمياوى عظيم جدا . والتناقضات التى تبدو فى الأمثلة المذكورة تفسر كما يأتى : وذلك أن كثيرا من التغيرات عكسى أعنى أن نواتج أى تفاعل كيمياوى معلوم قد تتفاعل تحت شرائط ملائمة فتنتج المادة الأصلية . وبناء عليه فتغير درجة الحرارة قد لا يقتصر على أحداث تغير فى سرعة تفاعل معلوم بل ربما سبب أيضا هذا التفاعل انعكاسا تاما أو قريبا من التمام وذلك بأحداث زيادة فى سرعة التغير المضاد .

فإذا سخن الزئبق فى الهواء اتحد مع الأوكسجين ببطء على نحو درجة ٣٠٠° وتزداد سرعة التفاعل بازدياد درجة الحرارة الى ٣٥٠° مثلا . وفى الوقت ذاته نرى أن ارتفاع درجة الحرارة هذا يحدث فى المادة الناتجة ميلا (أخذنا فى الازدياد) الى التحلل الى مكوناتها . وكلما ارتفعت درجة الحرارة ازدادت سرعة التكون وسرعة التحلل ولكن ازدياد سرعة التحلل يكون أسرع . والنتيجة أنه عند بلوغ درجة حرارة مخصوصة تصير سرعة التحلل أعظم من سرعة التكون . وعلى هذه الدرجة يتحلل أوكسيد الزئبق ولا يتحد العنصران اتحادا يذكر . أما فى حالة اتحاد الايدروجين بالأوكسجين فيمكن بيان تأثير

درجة الحرارة بكيفية مماثلة لما قد ذكر وذلك أن سرعة الاتحاد على درجات الحرارة العادية ضعيفة لا تذكر ولكنها تزداد بارتفاع درجة الحرارة . فعلى درجة ٥٦٠° يحدث الاتحاد بفرقة فى حين أنه على درجة أدنى يحدث بغير لب والذى يحصل فى أولى الحالتين هو أن الحرارة المتولدة عن الاتحاد السريع تسخن المخلوط الى درجة الاحتراق أى الدرجة التى ينشأ عندها اللهب .

أما على درجة ٢٠٠٠° فإن سرعة التفاعل المضاد أعنى سرعة تحلل البخار الى عنصريه تصل الى مقدار يذكر . وإذا ارتفعت درجة الحرارة فوق ذلك فربما زادت سرعة هذا التحلل على سرعة التكون زيادة تجعل الاتحاد ناقصا جدا .

شروط أخرى ذات تأثير فى التغير الكيمياوى

ان تأثير الضغط فى التغير الكيمياوى عظيم جدا وله أهمية خاصة فى حين تكون المواد الصلبة أو تفاعلها مع السوائل أو الغازات . غير أن هذه مسائل لا موضع لبحثها ههنا .

انه فضلا عن تأثير درجة الحرارة والضغط فى التغير الكيمياوى فإن الحالة الطبيعية للمادة هى أيضا عامل عظيم الأهمية فى هذا التغير والتفاعلات بين المواد الصلبة تكون عادة شديدة البطء . ومن الضرورى بوجه عام أن تكون احدى المواد (على الأقل) فى هيئة غاز أو سائل أو بحالة ذوبان . ولذلك فالمواد التى عدم قابليتها للذوبان عظيم جدا والتي لا يمكن صهرها بسهولة مثل كبريتات الباريوم تكبرن لازمة (غير فعالة) تحت الشروط العادية . وربما كانت العادة هى أن نصيب المادة الصلبة من التغير الكيمياوى انما هو ذوبانها أو تطايرها وفى هذه الحالة يكون المحتمل هو أن المادة المذكورة لا تتغير تغيرا كيمياويا إلا اذا كانت فى هيئة ذائب أو غاز .

الباب السابع والثلاثون — التغير الكيمياوى

حرارة التفاعل

ذكرنا في الجزء الأول أنه عند حدوث تغير كيمياوى فى أى صيغة معلومة يكون مقدار القدرة فى الصيغة النهائية مخالفا لمقدارها فى الصيغة الأصلية . وذلك أن جزءا من القوة الكيمياوية يستحيل الى حرارة أو ضوء أو نوع آخر من القدرة ثم يتبدد إلا اذا كانت الصيغة معزولة .

وإذا أمكن ضبط التغير الكيمياوى بحيث لا ينبعث من الصيغة الى الخارج (أو العكس) شئ من أنواع القدرة سوى الحرارة . اذن فهذا (الصادر) أو (الوارد) من الحرارة يمثل (النقص) أو (الزيادة) الحادث فى القدرة الداخلىة للصيغة ويمكن تقديره . ويبين مقداره بصورة وحدات حرارية ويسمى "حرارة التفاعل" أما فى حالة انتاج مركب من عناصره المكونة فانه يسمى "حرارة تكون المركب" .

وعند التقدير الفعلى للحرارة المنبعثة (أو الممتصة) أثناء تغير كيمياوى تحاط الأجسام عادة بكمية عظيمة من الماء وبذلك تبدئ الصيغة على نحو درجة حرارة المحيط . ثم يبدأ التغير الكيمياوى بطريقة مناسبة (*) فىرى أن التغير يعطى على الاستقرار حرارة للماء المحيط أو يمتص منه حرارة وتكون نتيجة ذلك ارتفاعا أو هبوطا فى درجة الحرارة . وبما أن قابلية الحرارة للجهاز كله وللماء الموجود فيه معلومة فمن السهل اذن حساب الحرارة اللازمة لاحداث ارتفاع (أو انخفاض) درجة الحرارة البادى إذ أن قابلية حرارة الجسم الواقع عليه التغير الكيمياوى تكاد لا تذكر بالنسبة الى قابلية حرارة الجهاز .

(*) باطلاق الشارة الكهربية أو بواسطة سلك بلاتينى مسخن تسخيننا كهربائيا .

ولما هو محتمل من ضياع مقدار عظيم من الحرارة فى المحيط اذا كان الجهاز فى أى وقت ما أسخن أو أبرد بكثير من الهواء الخارجى فيلزم أن تجعل الشروط بحيث ان ما يظهر من ارتفاع أو انخفاض درجة الحرارة يكون قليلا . والقاعدة أن لا يتجاوز درجة أو اثنتين .

فمن الواضح اذن أن حرارة التفاعل المقدرّة إذ ذاك هى حرارة الانبعث أو الامتصاص لتلك الحالة الخاصة التى فيها تكون المواد المتفاعلة (مقدرة بالجزء الحرارى) والحاصلات ذات درجة حرارة واحدة (درجة حرارة الجوّ عادة) وعليه فالاصطلاح "حرارة التفاعل" يتضمن هذه الشروط فى جميع الحالات .

وباعتبار التفاعلات من هذه الوجهة يمكن تقسيمها الى قسمين : الباعثة للحرارة وذلك عند ما تكون حرارة التفاعل ايجابية . والماصة للحرارة وذلك حينما تكون حرارة التفاعل سلبية .

وعلى وجه الاجمال فالتفاعلات الحادثة بعنف عظيم هى الشديدة البعث للحرارة . والمركبات التى تتكون من عناصرها بواسطة التفاعلات الشديدة البعث للحرارة تكون عادة ثابتة . أما المركبات المكونة من عناصرها بواسطة التفاعلات الماصة للحرارة فهى عادة سهلة التحلل وتكون فى الغالب مفرقة للغاية غير أنه لا يتوهم مع ذلك أن المفرق لا بد أن يكون مركبا مكونا عن التفاعلات الماصة للحرارة . فالبارود مثلا هو مفرق لأن صيغته قابلة لوقوع التفاعل الشديد البعث للحرارة الذى يتولد بسرعة فى أثناءه حجم عظيم من حاصلات غازية .

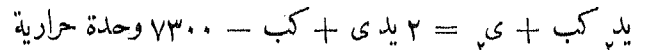
زد على ذلك أن التفاعل الشديد البعث للحرارة غالبا ما يحدث من تلقاء ذاته أو هو متى أحدث فغالبا ما يستمر بدون ايراد خارجى جديد من الحرارة

أو غيرها من أنواع القدرة . أو التفاعل الماص للحرارة أو الضعيف البعث للحرارة فغالبا ينقطع ما لم يكن للصيغة إيراد مستمر من قوة خارجية .

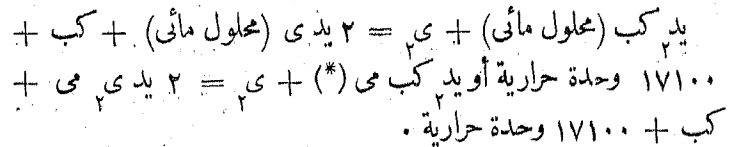
وهذه القاعدة العامة الأخيرة التي لها من الشواذ ما يفوت العاد والاحصاء يمكن ايضاحها بالأمثلة الآتية :

(١) عند امرار كبريتور الايدروجين الخاف فوق اليود الخاف (صفحة ٨١) على درجات الحرارة العادية لا يحدث تفاعل يذكر . ولكن باضافة اليود الى محلول مائي من كبريتور الايدروجين يحدث تفاعل سريع فيرسب الكبريت ويبقى يودور الايدروجين بهيئة محلول .

وسبب هذا الفرق هو أن تكون يودور الايدروجين من اليود وكبريتور الايدروجين على درجات الحرارة العادية هو تفاعل ماص للحرارة يمكن بيانه بالتعبير الآتي :



ولبيان ذلك طريقة أخرى وهي : حرارة تكون جزىء جرمي واحد من كبريتور الايدروجين أعظم من حرارة تكون جزئين جراميين من يودور الايدروجين بمقدار ٧٣٠٠ وحدة حرارية . والتفاعل الماص للحرارة المبين آنفا لا يحدث من تلقاء ذاته . غير أنه عند وجود كمية عظيمة من الماء يمكن بيان النتائج النهائية كما يأتي :



(*) المقصود من التعبيرين ي\text{د} + ك\text{ب} و ٢ ي\text{د} + ك\text{ب} هو أن مقداري المركبين المبيين ههنا متساويان في كمية من الماء كافية لاحداث الحد الأعلى من التغير الحراري (حرارة المحلول)

ومعنى هذا أن التفاعل في المحلول المائى شديد البعث للحرارة ويحدث ههنا بدون واسطة ايراد من قوة خارجية . والحرارة المنبعثة عن ذوبان يودور الايدروجين تكون من عظم المقدار بحيث ان وجود الماء بكمية زائدة يحدث تبديلا تاما في صفة التفاعل .

(٢) وعلى درجة ١٠٠° لا يتأثر النحاس بحامض الكبريتيك المخفف ولا بالأوكسجين متأثرا مذكورا . ولا يتأثر حامض الكبريتيك بالأوكسجين على أنه بوضع النحاس في حامض الكبريتيك المخفف وانفاذ الأوكسجين خلال السائل المسخن على درجة ١٠٠° نرى أن النحاس يعوض الايدروجين في الحامض مكونا كبريتات نحاس . وفي الوقت ذاته يتكون الماء بالتحاد الايدروجين مع الأوكسجين الغازى .

وتفسير هذه الحقائق مماثل لما تم في المثال الأول . فالصيغة [نح ٦ ي\text{د} + ك\text{ب} + ي\text{د}] لا تستحيل من تلقاء ذاتها الى [نح ك\text{ب} + ي\text{د} + ي\text{د}] ولكنه باضافة الأوكسجين الى الصيغة المذكورة يحدث التفاعل

٢ نح + ٢ ي\text{د} + ك\text{ب} + ي\text{د} = ٢ نح + ٢ ي\text{د} + ك\text{ب} + ي\text{د} + ي\text{د} ا بسرعة مذكورة . واتحاد الايدروجين بالأوكسجين لتكوين الماء يبعث من كثرة الحرارة الاضافية ما يجعل الصيغة [٢ نح ٦ ي\text{د} + ك\text{ب} + ي\text{د}] تتغير من تلقاء ذاتها .

(٣) لا يتأثر محلول فوق منجنات البوتاسيوم (صفحة ١١٠) بالخارصين ولا بحامض الكبريتيك المخفف ولا بالايديروجين على درجات الحرارة العادية ولكنه بوضع الخارصين وحامض الكبريتيك معا في محلول فوق منجنات البوتاسيوم يحتزل المحلول . وباضافة كمية زائدة من الخارصين والحامض تزول صبغة المحلول القرنفلية في النهاية .

من هذه الأمثلة نستنتج أن في كثير من الحالات لا يحدث التغير الكيمياوى الذاتى (الحادث من تلقاء ذاته) في الصيغة إلا اذا كان مجموع حرارات التفاعل