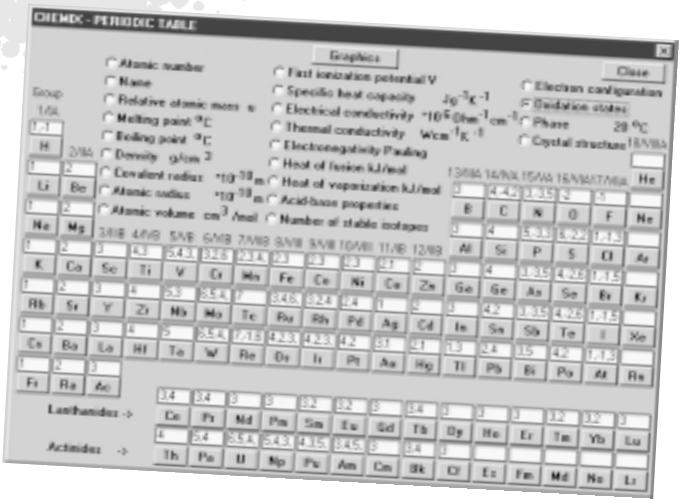
عددهای اکسایش متعارف و نامتعارف نافلزها

نوشته: دبلیو. پی. آندرسون
ترجمه: فاطمه رحمانیان* و بهروز مصیبیان**

اشاره

با وجود دشواری هایی که گاه در تعیین عددهای اکسایش اتم ها وجود دارد، باز هم این مفهوم در شیمی، از نقش مهمی برخوردار است. هنگامی که عنصری دارای یک عدد اکسایش نامتعارف باشد، می توان آگاهی بیش تری درباره ی گونه های شیمیایی به دست آورد.



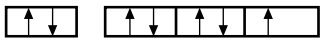
پیش بینی عددهای اکسایش متعارف

با توجه به اوربیتال های الکترون های ظرفیتی عنصرها می توان عددهای اکسایش متعارف آن ها را پیش بینی کرد.

۱ـ جهت تعیین عددهای اکسایش منفی در یک نافلز، الکترون های مورد نیاز برای کامل شدن زیر لایه های نیم پر ظرفیتی را به آن بیفزایید.

۲ـ جهت به دست آوردن عددهای اکسایش مثبت، نخست همه ی الکترون های جفت نشده را برای تعیین پایین ترین عدد اکسایش مثبت بردارید. سپس برای به دست آوردن عددهای اکسایش مثبت بالاتر، بقیه ی جفت الکترون ها را هم بردارید.

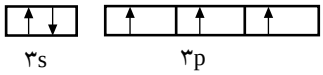
۳ـ عدد اکسایش صفر، بدون افزودن یا کم کردن الکترون ها مشخص می شود. برای نمونه، نمودار اوربیتالی الکترون های ظرفیتی برای اتم کلر چنین است:



پس، عددهای اکسایش ۱−، ۰، ۱+، ۳+، ۵+ و ۷+ را می توان برای آن در نظر گرفت. این امر با عددهای اکسایش مشاهده شده در ترکیب های کلر نیز سازگاری دارد، چنان که داریم: Cl^-، Cl_2، ClO^-، ClO_2^-، ClO_3^- و ClO_4^-.

با توجه به نمودار اوربیتالی فسفر نیز عددهای اکسایش ۳−، ۰، ۳+ و ۵+ برای آن انتظار می رود و گونه هایی هم چون P^{3-}،

P_4 ، PF_3 و PF_5 وجود این عددها را تأیید می‌کند.



با توجه به این رویکرد، عددهای اکسایش متعارف برای چند عنصر در جدول ۱، نمایش داده شده است.

شماره‌ی گروه	عددهای اکسایش پیش‌بینی‌شده
۱	(-I) و ۰ و +I
۲	۰ و +II
۱۳	۰ و +I و +III
۱۴	(-IV) و ۰ و +II و +IV
۱۵	(-III) و ۰ و +III و +V
۱۶	(-II) و ۰ و +II و +IV و +VI
۱۷	(-I) و ۰ و +I و +III و +V و +VII
۱۸	۰ و +II و +IV و +VI و +VIII

جدول ۱ عددهای اکسایش پیش‌بینی‌شده برای عنصرهای انتخابی

عددهای اکسایش نامتعارف

عددهای اکسایش متعارف برای یک اتم مانند X، هنگامی مشاهده می‌شود که:

ـ همه‌ی اتم‌های پیوند یافته با X، از الکترونگاتیوی بالاتری نسبت به X برخوردارند یا

ـ همه‌ی اتم‌های پیوند یافته با X، از الکترونگاتیوی پایین‌تری نسبت به X برخوردارند.

هنگامی که دو اتم با الکترونگاتیوی یکسان با هم پیوند برقرار می‌کنند، مانند آن‌چه در یک پیوند جور هسته روی می‌دهد، عدد اکسایش صفر یا عدد اکسایش نامتعارف برای اتم‌ها مشاهده می‌شود. هم‌چنین اگر برخی از اتم‌های پیوندیافته، الکترونگاتیوی بالاتر، و برخی از آن‌ها الکترونگاتیوی پایین‌تر از اتم X داشته باشند، عدد اکسایش نامتعارف خود را نشان می‌دهند. اگر اتم X، با اتم‌هایی که الکترونگاتیوی پایین‌تر از X دارند، پیوندهای $n_{ب}$ داشته باشد و با اتم‌هایی که دارای الکترونگاتیوی بالاتر هستند پیوندهای $n_{ب}$ داشته باشد، عدد اکسایش X برابر با $(n_{ب} - n_{ب})$ خواهد بود.

معمولاً عددهای اکسایش بیش از آن که از ساختار لوویس به دست آیند، به طور مستقیم به کمک فرمول‌ها تعیین می‌شوند. قاعده‌های تعیین این عددها را می‌توان تقریباً در همه‌ی کتاب‌های شیمی عمومی یافت. این قاعده‌ها عددهای اکسایش میانگین برای اتم‌های یک عنصر را در فرمول‌های داده شده تعیین می‌کنند. هنگامی که ساختارهای رزونانسی بر پایه‌ی قاعده‌ی لوویس به میان می‌آیند و عددهای اکسایش متفاوتی ارایه می‌دهند، این عددهای اکسایش میانگین هستند که از ایجاد پیچیدگی جلوگیری می‌کنند.

نیتروژن، نمونه‌ی خوبی است، به عنوان عنصری که چند عدد اکسایش دارد و در جدول ۱ نیامده است. عددهای اکسایش نامتعارف برای این عنصر در جدول ۲ نشان داده شده است.

فرمول	میانگین عدد اکسایش N
N_2H_4	-II
NH_2OH	-I
N_2O	+I
$H_2N_2O_2$	+I
NO	+II
NO_2	+IV
N_2O_4	+IV

جدول ۲ عددهای اکسایش نامتعارف نیتروژن

عددهای اکسایش نامتعارف را می‌توان براساس سه فراسنج تعیین کرد که عبارتند از:

۱ـ ترکیب‌هایی که تعداد الکترون‌ها در آن‌ها عددی فرد است؛ NO و NO_2 شامل تعداد فردی از الکترون‌ها هستند. فرد بودن تعداد الکترون‌ها در یک ترکیب، از این که همه‌ی اتم‌های آن ترکیب به آرایش گاز نجیب برسند، جلوگیری می‌کند. به این ترتیب، جای شگفتی نیست اگر تعداد الکترون‌های فرد در یک ترکیب، به عدد اکسایشی نامتعارف برای یکی از عنصرهای آن ترکیب بینجامد.

۲ـ ترکیب‌هایی که دارای یک پیوند N – N هستند؛ N_2H_4، N_2O_2، $H_2N_2O_2$ و N_2O_4 دارای پیوند N – N هستند. اگر دو اتم جور هسته یک پیوند کووالانس تشکیل دهند، الکترون‌های پیوندی به گونه‌ای یکسان بین هسته‌های دو اتم درگیر در پیوند تقسیم می‌شوند. بنابراین، هیچ‌گاه هر دو الکترون متعلق به یکی از اتم‌ها نخواهد بود.

۳ـ اتم‌هایی که پیوند برقرار کرده‌اند، دارای الکترونگاتیوی‌هایی هستند که آن‌ها را از نیتروژن متمایز می‌کند. در NH_2OH، نیتروژن با دو اتم هیدروژن (که الکترونگاتیوی کم‌تری نسبت به N دارند) و یک اتم اکسیژن (با الکترونگاتیوی بیش‌تر نسبت به N) پیوند دارد. پس عدد اکسایش N باید ۱+، ۲+ یا ۱− باشد. اتم‌های هیدروژن اغلب به عددهای اکسایش نامتعارف منجر می‌شوند. زیرا اتم‌های این عنصر نسبت به بسیاری از نافلزها الکترونگاتیوی کم‌تری دارد. چنان‌که، فلوئور، اکسیژن و کلر از نافلزهای دیگر الکترونگاتیوترند.

پیوندهای هیدروژن ـ فسفر

هنگامی که در گونه‌های شیمیایی پیوندهای H-P وجود دارد، دچار سردرگمی می‌شویم. بنا به مقیاس الکترونگاتیوی استفاده شده در جدول ۳، می‌توان به هیدروژن، الکترونگاتیوی برابر با P (بنا به نظریه‌ی پولینگ)، بالاتر از P (بنا به نظریه‌ی آلن ـ ساندرسون، نظریه‌ی مطلق پیرسون و نظریه‌ی آلرد ـ روکو) یا پایین‌تر از P (نظریه‌ی sp^3 مولیکن) نسبت داد. پس، برای فسفر در PH_3، می‌توان عدد اکسایش ۳− (sp^3 مولیکن)، صفر (پولینگ) یا ۳+ (آلن ـ نمونه‌های

ساندرسون، مطلق پیرسون و آلرد- روکو) را در نظر گرفت. به طور قراردادی، در گونه‌های شامل پیوند H-P، عدد اکسایش ۱+ به هیدروژن نسبت داده می‌شود و برای فسفر در PH_3 عدد اکسایش ۳-، در H_3PO_3 $[HPO(OH)_2]$ عدد اکسایش ۳+ و در H_3PO_2 $[H_2PO(OH)]$ عدد اکسایش ۱+، در نظر گرفته می‌شود. مشاهده می‌شود که تنها مقیاس مولیکن است که با این مقدارها سازگاری دارد. پس، مقیاس مولیکن مناسب‌ترین مقیاس برای زمانی است که بخواهیم عددهای اکسایش قراردادی را از روی ساختار لوویس به دست آوریم. این مقیاس به نوع هیبرید همه‌ی اتم‌های درگیر در پیوند وابسته است.

مقیاس الکترونگاتیوی	هیدروژن	فسفر
پولینگ	۲/۲	۲/۱۹
آلرد- روکو	۲/۲	۲/۰۶
آلن	۲/۳	۲/۲۵
ساندرسون	۲/۵۹	۲/۵۲
مولیکن	۲/۲۵	sp^3: ۲/۴۱ ٪۲۰ s: ۲/۳۰ ۱p: ۱/۸۴
مطلق پیرسون	۷/۱۸eV	۵/۶۲ eV

جدول ۳ الکترونگاتیوی هیدروژن و فسفر

یورگنسن[1] در کتاب **عددها و حالت‌های اکسایش** اشاره می‌کند که هیدروژن پیوند یافته با فسفر، عدد اکسایش منفی دارد. این نکته با بیش‌تر مقیاس‌های الکترونگاتیوی سازگار است، اما به توصیفی غیر قراردادی در برخی از واکنش‌های اکسایش- کاهش می‌انجامد. با توجه به رویکرد یورگنسن در گونه‌هایی هم‌چون $[(HO)_3PO]H_3PO_4$، $[HPO(OH)_2]H_3PO_3$ و $[H_2PO(OH)]H_3PO_2$ فسفر در حالت اکسایش ۵+ است. کاهش H_3PO_4 به H_3PO_3 و کاهش H_3PO_3 به H_3PO_2 را می‌توان به این ترتیب مشاهده کرد:

$$2H^+ + (\overset{+1}{H}O)_3\overset{+5}{P}O + 2e^- \rightarrow \overset{+1}{H}\overset{+5}{P}O(O\overset{+1}{H})_2 + H_2O \quad (1)$$

$$2H^+ + \overset{+1}{H}\overset{+5}{P}O(O\overset{+1}{H})_2 + 2e^- \rightarrow \overset{+1}{H_2}\overset{+5}{P}O(OH) + H_2O \quad (2)$$

بنا به مقیاس پولینگ، منطقی‌ترین عددهای اکسایش اتم‌ها در پیوند هیدروژن- فسفر، برای هر یک از آن دو صفر است. این امر، عددهای اکسایش ۴+ و ۳+ را برای فسفر در H_3PO_3 و H_3PO_4 در پی دارد. کاهش H_3PO_4 به H_3PO_3 و کاهش H_3PO_3 به H_3PO_2 را می‌توان چنین نوشت:

$$2H^+ + (\overset{+1}{H}O)_3\overset{+5}{P}O + 2e \rightarrow \overset{0}{H}\overset{+4}{P}O(O\overset{+1}{H})_2 + H_2O \quad (3)$$

$$2H^+ + \overset{0}{H}\overset{+4}{P}O(O\overset{+1}{H})_2 + 2e \rightarrow \overset{0}{H_2}\overset{+3}{P}O(O\overset{+1}{H}) + H_2O \quad (4)$$

نمونه‌های دیگر

فهرستی از ترکیب‌ها و یون‌هایی که دارای عددهای اکسایش نامتعارف هستند، براساس مقیاس مولیکن در جدول ۴ آمده است. استثناهای هر مورد مشخص شده است. در بیش‌تر حالت‌ها عدد اکسایش نامتعارف ناشی از پیوندهای جور هسته بین اتم‌های عنصری است که عدد اکسایش آن تعیین می‌شود. این امر برای استثناهای متعارف که اکسیژن عدد اکسایش ۱- را در پراکسیدها به نمایش می‌گذارد، ارایه می‌شود. به هرحال، گونه‌های شامل پیوندهای جور هسته معمولاً در کتاب‌های شیمی عمومی بحث نمی‌شود. بیش‌تر استثناها مربوط به اتم‌های متصل به هیدروژن است.

گروه				
۱۸	۱۷	۱۶	۱۵	۱۴
KrF +I	*Cl*O_2 +IV	$H_2\underline{O}_2$ -I	$\mathbf{P}_2H_4$ -II	$\mathbf{C}H_3OH$ -II
		$\underline{O}_2F_2$ +I	$H_3\mathbf{P}O_2$ +I	H**C**HO ۰
	$\underline{Cl}_2O_6$ +VI	$\underline{S}_2F_2$ و $\underline{S}_2Cl_2$ +I		
		$\underline{S}_2O_4^{2-}$ +III	$\underline{P}_2I_4$ +II	
		$\underline{S}_2O_6^{2-}$ +V	$H_4\underline{P}_2O_6$ +IV	
		$\underline{S}_2F_{10}$ +V		
		$H\underline{S}_2O_4^-$ +III		
		$H_2\underline{S}_2$ -I		

جدول ۴ فهرست عددهای اکسایش نامتعارف نافلزهای دوره‌ی دوم و سوم جدول تناوبی

توجه: عنصرهای خط کشیده، شامل پیوندهای جور هسته‌اند. عنصرهای سیاه شده، با هیدروژن پیوند دارند. حرف‌های کج، دارای الکترون تکی (فرد) هستند. در این جا، میانگین عددهای اکسایش براساس مقیاس مولیکن ارایه شده است.

نتایج

عددهای اکسایش متعارف را برای عنصرها می‌توان از نمودارهای اوربیتالی الکترون‌های ظرفیت پیش‌بینی کرد. معمولاً استثناها زمانی دیده می‌شوند که یک الکترون تک، پیوندهای جور هسته یا اتم‌هایی که دارای مقدار الکترونگاتیوی متمایز از اتم مورد بررسی هستند، در گونه‌های داده شده وجود دارند. تعیین عنصر الکترونگاتیوتر در یک پیوند از یک مقیاس تا مقیاس دیگر تغییر می‌کند. در این حال تعیین مقدار عددهای اکسایش سردرگمی‌هایی را در پی دارد.

* معلم زبان منطقه‌ی ۱۲ تهران

** معلم شیمی منطقه‌ی ۱۱ تهران

1. Jorgensen

Anderson, W. P. "Common vesus uncommon oxidation numbers of nonmetals", *J. Chem. Educ.* **1998**, *75*, 187.