#### القصل السادس

#### مقدمة في طيف الامتصاص الجزيئي

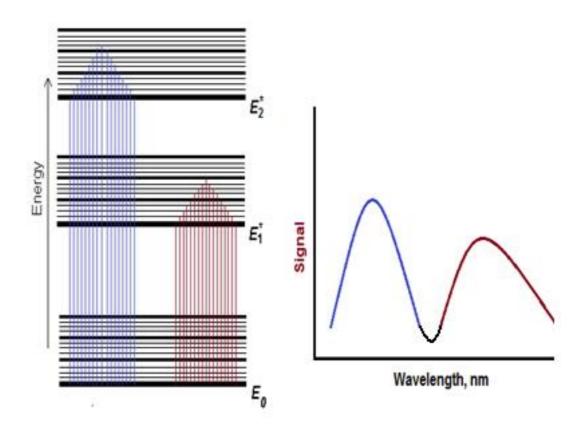
كما تقدم سابقاً فإنه من الممكن تقسيم أنواع الطيف إلى طيف ذري وطيف الأيونات الذرية ، إضافة إلى الطيف الجزيئي ، وقد درسنا جانب من الطيف الذري ، وسنحاول التقصيل في هذا الجزء من المساق في بعض جوانب الطيف الجزيئي ، أما أطياف الأيونات الذرية فلن نتعرض لدراستها ، إذ أنها تشبه الطيف الذري ، لكن مع زيادة في التعقيد والحاجة إلى مصادر حرارية أشد ، دون أن ينعكس ذلك على الأداء.

وقد لاحظنا أن الطيف الذري هو طيف خطي ، بمعنى أنه يتكون من خطوط (سواء امتصاص أو انبعاث) ، وذلك لخلو الذرات من مستويات الطاقة الاهتزازية والدورانية ، حيث تحتوي الذرات على مستويات طاقة الكترونية فقط ، وتكون فروق الطاقة بينها محددة للغاية ، وبالتالي فإن الامتصاص والانبعاث إنما يحدث عند أطوال موجية محددة ، مما يؤدي إلى الطيف الخطى.

أما الجزيئات (موضوع دراستنا الحالية) فإنها تحتوي على مستويات طاقة اهتزازية ودورانية ودورانية (vibrational and rotational energy levels) ، بالإضافة إلى مستويات الطاقة الالكترونية الرئيسية. وهذا يعني أن بإمكان الالكترون ليس فقط الانتقال من مستوى الكتروني الكترونية أو الدورانية ، إلى آخر ، بل أيضاً بإمكانه الانتقال إلى أي من مستويات الطاقة الاهتزازية أو الدورانية ، مما ينشأ عنه طيف عريض الحزمة (broad band spectrum).

وفي الشكل أدناه نلاحظ الخطوط الغامقة العريضة ، التي تعبر عن مستويات الطاقة الالكترونية الرئيسة ، حيث يتواجد مع كل مستوى من تلك المستويات عدد من مستويات الطاقة الاهتزازية (الخطوط الغامقة الأرفع) ، وبين تلك المستويات يتواجد عدد كبير من مستويات الطاقة الدورانية. وهذا يجعل عدد الانتقالات من مستوى الطاقة الأدنى إلى الأعلى (أو العكس) كبيراً للغاية ، مما يتسبب في جعل الطيف الجزيئي عريضاً (broad band) ، كما هو واضح في الرسم. ومن الممكن أن يتم الانتقال من مستوى الطاقة الأرضي إلى المستوى المثار الأول (طاقة أقل ، طول موجي أطول) ، أم من مستوى الطاقة الأرضي إلى

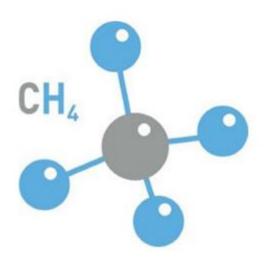
مستوى الطاقة المثار الثاني أو الثالث ، بحسب الطاقة التي يكتسبها الالكترون من المصدر (طاقة أعلى ، طول موجى أقل).



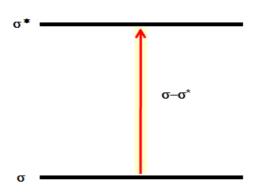
وفي حالة الطيف الجزيئي في منطقة الأشعة فوق البنفسجية والمرئية من الناحية العملية ، فإن الطاقة اللازمة أو المنبعثة تكون في الأطوال الموجية من 780 -200 ، بينما نجد العديد من الأجهزة تسمح بالقياس لغاية 1100 nm تقريباً ، وهذه الطاقة كافية لانتقال الكترونات التكافؤ فقط. وبمعنى آخر ، فإن دراستنا في موضوع الأطياف الجزيئية سيتعلق فقط بتداخلات الأشعة الساقطة على العينة أو المنبعثة منها (في منطقة الأشعة فوق البنفسجية والمرئية) ، مع الكترونات التكافؤ في المواد المكونة للعينة. وبديهي أن الكترونات التكافؤ في المركبات الجزيئية إما أن تكون الكترونات ترابط (bonding electrons) ، أي الإلكترونات في الروابط المكونة للمركب ، أم الإلكترونات غير المشاركة في الروابط ( electrons ) ، وهي الالكترونات الحرة (مثل تلك الموجودة على ذرة النتروجين في الأمونيا). لذلك لعله من البديهي أن نبدأ بدراسة أنواع الروابط الكيميائية في المركبات المختلفة ، وعلاقتها بالامتصاص بداية ، حيث سنقوم بدراسة طيف الامتصاص الجزيئي أولاً.

# الروابط الكيميائية في المركبات الجزيئية

عندما تقترب ذرة من أخرى لتكوين رابطة ، فإن أبسط أنواع الروابط المتكونه ، وأولها تكوناً  $sp^3$  هي الرابطة من نوع سيجما  $(\sigma)$  ، كما في مركب الميثان (كل واحد من أوربيتالات ال  $CH_4$  للكربون يتشارك مع أوربيتال  $\sigma$  من ذرة هيدروجين) حيث يتكون ال  $\sigma$ .



إن مركباً كالميثان لا يحتوي إلا على روابط  $\sigma$  يمكن أن يمتص الأشعة الساقطة عليه إن كانت مناسبة لانتقال الالكترون من ال  $\sigma-\sigma$  ، وهذا في الحقيقة يتطلب طاقة كبيرة نسبياً تقترب من طاقة تكسر الجزيء ، إذ إن طاقة أعلى بقليل من طاقة الانتقال من ال  $\sigma-\sigma$  تكون كافية لتكسير الروابط.

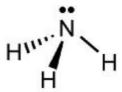


UV-Vis وعادة هذا النوع من المركبات ليس من الحكمة التفكير في استخدام ال absorption spectroscopy ينطوي على مخاطر ومشاكل متعددة منها:

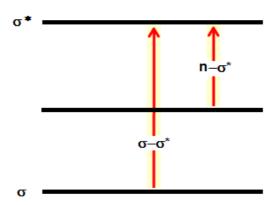
- 1. طاقة عالية قد تتسبب في تكسر المركب
- 2. طاقة عالية تقع في منطقة الأشعة فوق البنفسجية المفرغة (vacuum UV) وعندها كل مركبات الهواء الجوي تمتص ، وعليه يجب استخدام جو مفرغ من الهواء. ليس هذا فقط بل أيضاً مصدر إضاءة ومكشاف مناسبين.
- 3. جميع أنواع المذيبات تحتوي على روابط من نوع  $\sigma$  ، وبالتالي لا يمكن تخفيف العينة ، و لا يمكن تقدير ها في وجود مذيبات تحتوي بالضرورة على انتقالات  $\sigma$ .

UV-Vis وعليه يمكن القول أنه من الناحية العملية ليس من الصواب استخدام ال absorption spectroscopy لتعيين المركبات التي تحتوي على روابط  $\sigma$  فقط.

ولننظر الآن إلى مركب آخر يحتوي على روابط σ ، إضافة إلى الكترونات غير رابطة (حرة) ، مثل مركب الأمونيا:

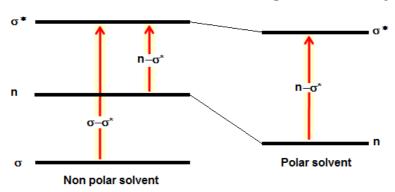


حيث يرتبط ثلاثة من ال  $sp^3$  orbitals مع ال  $sp^3$  orbitals من ذرات الهيدروجين ، ويبقى الكترونان غير مرتبطين على ذرة النتروجين (يحتوي النتروجين على خمسة الكترونات في مدار التكافؤ). والآن ، عندما تسقط أشعة مناسبة في الطاقة على الأمونيا ، فإنه من الممكن حدوث انتقالات الكترونية من مستويات الطاقة الأقل إلى الأعلى المثارة ، أي يمكن أن نشاهد نوعين من الانتقالات  $\sigma$ 0 و  $\sigma$ 0.



لكننا رأينا سابقاً أن استخدام الانتقالات من نوع  $\sigma-\sigma$  ليس عملياً ، وبالتالي لا بد من مناقشة النوع الآخر من الانتقالات ، ألا و هو الانتقال من  $\sigma$  الي  $\sigma$  ، أي  $\sigma-\sigma$  . وبالرغم من أن الانتقال من  $\sigma-\sigma$  يبدو أنه بحاجة إلى طاقة أقل بكثير من تلك اللازمة لل  $\sigma-\sigma$  ، وبالتالي فإن خطر تكسر الروابط (photodecomposition) ضعيف للغاية ، إلا أن الانتقال من ال  $\sigma-\sigma$  يعاني من مشكلات أيضاً ، ويمكن تلخيصها بما يلي:

- non bonding ) غير رابطة (electrons )، وعلى رأسها أهم مذيب ، ألا وهو الماء ، فلهذا لا يمكن استخدام الماء كمذيب إذ أن كل جزيء من الماء يحتوي على زوجين من الالكترونات الحرة.
- 2. في المذيبات القطبية (كالماء) فإن الطاقة اللازمة للانتقال  $^*$ 0-n ترداد ، وهو ما يطلق عليه hypsochromic shift أو hypsochromic shift مما يقلل احتمالية الامتصاص. ومن الممكن تفهم ما يحدث ، حيث أنه في المذيب القطبي يتم زيادة استقرار ال electrons لأن قطبيتها أعلى ما يمكن ، وبالتالي ينخفض مستوى الطاقة لها بشكل ملحوظ. أما مستوى الطاقة  $^*$ 0 فهو أيضاً قطبي نسبياً وتتخفض طاقته قليلاً في المذيبات القطبية ، لكن النتيجة النهائية تبقى زيادة في الطاقة ، أو نقص الطول الموجى ، وضعف الامتصاص.

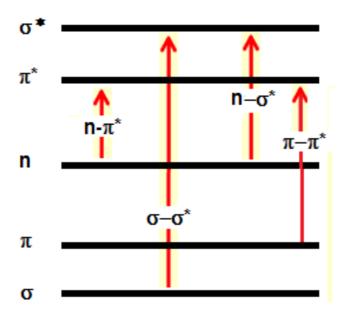


3. تتميز الانتقالات من ال  $\sigma^*$  بمعامل امتصاص قليل نسبياً.

أما النوع الأخير من الروابط فهو ما يعرف بروابط  $\pi$  ، وعليه يمكن الانتقال (بالإضافة إلى ال  $\sigma-\sigma^*$  ) من ال  $\pi-\pi^*$  ، وإن كانت هناك الكترونات غير رابطة فإنه من الممكن أيضاً حدوث انتقالات من نوع  $\pi-\pi^*$  (كما في بعض المركبات مثل الفور مالدهيد).

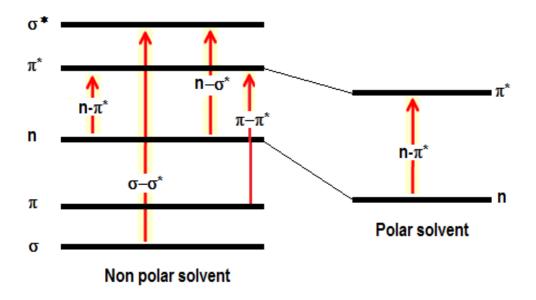


إن الانتقالات من  $\pi^*$  لا تتطلب طاقة عالية على الإطلاق ، كما في الشكل:



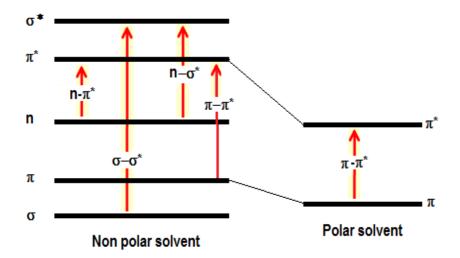
وقد يظن البعض أن تلك الانتقالات مثالية ، لكن للأسف ، تبين أيضاً أن تلك الانتقالات ليست جيدة ، و لا يمكن التعويل عليها ، وذلك للأسباب التالية:

- 1. معامل الامتصاصية للانتقال من ال  $\pi-\pi$  يعتبر قليل جداً
- 2. بعض المذیبات تحتوي على الكترونات غیر رابطة وروابط  $\pi$  ، وبالتالي Y یمکن استخدامها فی تحضیر العینة.
- $n-\pi$  ترداد ، وهو ما يطلق المذيبات القطبية (كالماء) فإن الطاقة اللازمة للانتقال  $n-\pi$  ترداد ، وهو ما يطلق عليه hypsochromic shift أو hypsochromic shift مما يقلل احتمالية الامتصاص ومن الممكن تفهم ما يحدث ، حيث أنه في المذيب القطبي يتم زيادة استقرار ال electrons كثيراً لأن قطبية الالكترونات أعلى ما يمكن ، وبالتالي ينخفض مستوى الطاقة لها بشكل ملحوظ. أما مستوى الطاقة  $\pi$  فهو أيضاً قطبي نسبياً وتتخفض طاقته لكن قليلاً (بشكل نسبي) في المذيبات القطبية ، وبالتالي فإن النتيجة النهائية تبقى زيادة في الطاقة ، أو نقص الطول الموجى ، وضعف الامتصاص .



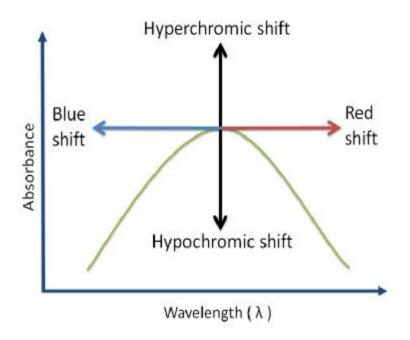
أما النوع الأخير من الانتقالات فهو ال  $\pi-\pi$ ، حيث تعتبر تلك الانتقالات من أفضل الانتقالات، ويعتبر وجودها في مركب ما أساساً للتفكير باستخدام ال Spectroscopy في عملية التحليل. وتكتسب تلك الانتقالات من ال  $\pi-\pi$  أهمية خاصة نظراً للخصائص المثالية التي تمتلكها، ومن أهمها:

- 1. الطاقة اللازمة للانتقال قليلة نسبياً ، وبعيدة عن الطاقة اللازمة لتكسير المركب (photodecomposition energy).
- $n-\pi^*$  المتصاصية لها عالي للغاية ، إذ يصل إلى  $10^3-10^5$  (مقارنة بال  $10^3-10^5$  ) مما يسمح بحساسية عالية.
- $\pi^*$  المذيبات القطبية ، تزداد الامتصاصية بشكل ملموس ، وذلك لأن ال  $\pi^*$  أكثر قطبية (نقل طاقتها أكثر في المذيبات القطبية) من ال  $\pi$  (التي نقل طاقتها في المذيبات القطبية ، المذيبات القطبية ، نسبياً). والمحصلة نقص الطاقة اللازمة للانتقال من العالم المنابع المنابع وهو ما يطلق عليه bathochromic shift أو bathochromic shift . red shift



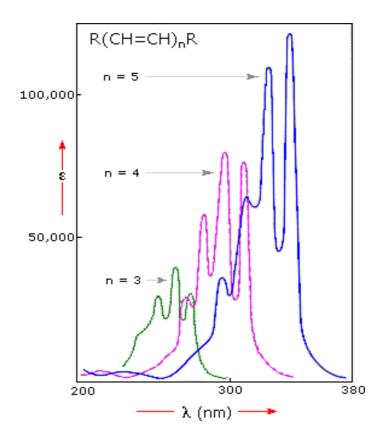
أي أنه لاستخدام ال UV-Vis absorption spectroscopy في تحليل أي مركب ، فإن هذا المركب يجب أن يحتوي على روابط  $\pi$  (أو d or f electrons ، كما سنرى لاحقاً).

ويوضح الشكل التالي المصطلحات المختلفة المستخدمة للتعبير عن زيادة أو نقص الطول الموجي (على المحور السيني)، وزيادة أو نقص الامتصاصية (على المحور الصادي).



تأثير ال conjugation على الامتصاص

يتأثر معامل الامتصاص بال conjugation حيث نزداد قيمة معامل الامتصاص بزيادة درجة ال معامل الامتصاص بزيادة درجة ال درجة درجة درجة درجة الجزيء ، نظراً للثبات الإضافي لل  $\pi^*$  ، مما يؤدي إلى نقص طاقة الانتقال من  $\pi^*$  ، وهذا يؤدي بدوره إلى bathochromic or red shift.



ومن الممكن النظر إلى أزواج المركبات التالية ومقارنة تغير الطول الموجي مع ال conjugation:

$$\beta$$
-carotene
$$\lambda_{max} = 455 \text{ nm}$$

$$\text{lycopene}$$

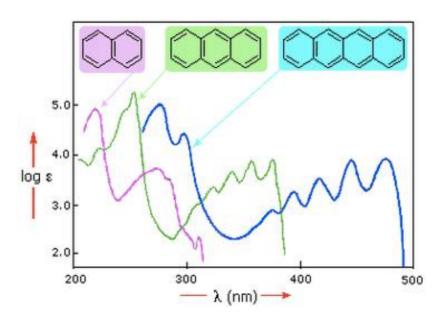
$$\lambda_{max} = 474 \text{ nm}$$

وأيضاً:

$$H_2$$
C  $H_3$ C

## تأثير ال aromaticity

من المعلوم أن ال aromaticity تضفي على المركب ثباتاً كبيراً للغاية ، حيث تقل طاقة ال  $\pi$  بشكل ملحوظ ، مما يؤدي إلى نقص طاقة الانتقال من  $\pi$  ، وهذا يؤدي بدوره إلى hyperchromic ) كما يؤدي إلى امتصاصية أعلى ( shift ) ويزداد الطول الموجي بزيادة عدد ال aromatic rings ، كما في الشكل التالي:

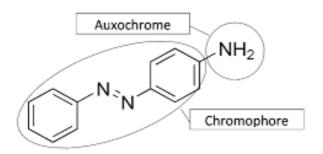


conjugation أن عدد روابط ال  $\pi$  في مثل هذا النوع من الجزيئات (أو حتى ال مثلاً البنزين بينها) لا يمكن أن يفسر تلك الامتصاصية العالية التي تتميز بها تلك المركبات. فمثلاً البنزين يحتوي على 3 روابط  $\pi$  ، وهي أيضاً conjugated ، وبالتالي نتوقع معامل امتصاص يقترب من 33000 ، إلا أنه بسبب ال aromaticity نلاحظ أن قيمة معامل الامتصاص يصل إلى 60000 تقريباً ، وهو ما لا يمكن تفسيره إلا على ضوء الثبات الحاصل نتيجة للطبيعة الأروماتية للبنزين.

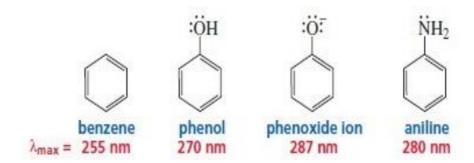
# تأثیر ال auxochrome

عموماً يُطلق على الجزء من المركب المسئول عن الامتصاص (الذي يحتوي على روابط مه chromophore مصطلح دhromophore ، بينما يطلق على المجموعات المرتبطة بال chromophore يحسن الامتصاص والتي هي بحد ذاتها لا تمتص ، بينما ارتباطها بال

ويزيد الطول الموجي ، يُطلق عليها auxochromes. ومن أمثلتها مجموعات ال - ,OH, الطول الموجي ، يُطلق عليها NH<sub>2</sub>, -OCH<sub>3</sub>,



إن وجود مثل تلك المجموعات يزيد من ثبات ال $\pi^*$  ، وبالتالي يتسبب في خفض الطاقة اللازمة للانتقال من ال $\pi$  إلى  $\pi^*$  ، ويحدث red shift أو



# امتصاص المجموعات غير العضوية

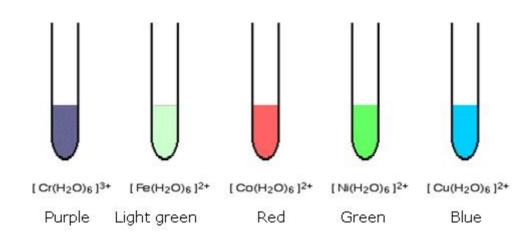
بعض المجموعات غير العضوية – مثل الكربونات والكبريتات والفوسفات والنترات والأزايد وغيرها – تمتص في منطقة اللأشعة فوق البنفسجية ، غالباً نتيجة للانتقالات من ال n إلى  $\pi$ . وهي انتقالات ذات امتصاصية ضعيفة عادة ، لكن يجب أخذها بعين الاعتبار عندما يستخدم احد تلك المكونات في تحضير المحلول للتحليل ، لأنه حينها يكون تركيزها عالياً. ومن المذيبات المعروفة ما يمتص عند أطوال موجية منخفضة ، ومنها ما يمتص عند أطوال موجية أطول ، ومن المهم معرفة الطول الموجي الذي بعده يصبح امتصاص المذيب مهما ، والجدول التالي يوضح ذلك:

Solvents for the Ultraviolet and Visible Regions

Solvent	Lower Wavelength Limit, nm	Solvent	Lower Wavelength Limit, nm
Water	180	Diethyl ether	210
Ethanol	220	Acetone	330
Hexane	200	Dioxane	320
Cyclohexane	200		
Carbon tetrachloride	260		

### المركبات التي تحتوي على عناصر من مجموعة ال d and f-block

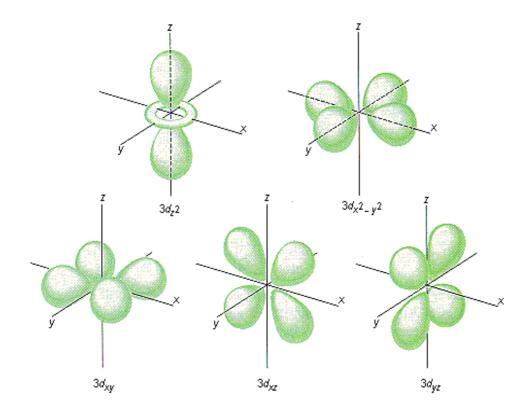
d- لا يخفى على أحد من المشتغلين في مجال الكيمياء أن بعض مركبات العناصر الانتقالية (-d-block elements) هي عناصر ملونة ، وبالتالي (block elements) هي منطقة الداخلية (block elements) هي تمتص في منطقة الشوء المرئي (طبعاً بعضها غير ملون ويمتص في منطقة الأشعة فوق البنفسجية) ، بالرغم من خلو تلك المركبات من روابط  $\pi$  ، وهذا أمر بحاجة إلى تفسير . فعندما يتم إذابة أملاح النحاس في الماء فإنها تكتسب اللون الأزرق ، وعندما تذاب في محلول أمونيا فإن لونها يصبح أزرقاً غامقاً. ويعتمد اللون على طبيعة ال ligands التي ترتبط بالعنصر الانتقالي. ويظهر في الشكل التالي ألوان محاليل أملاح بعض العناصر الانتقالية في الماء:



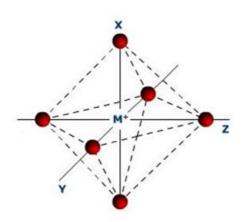
فبالإضافة إلى اللون الأزرق لمحلول أملاح النحاس (١١) ، نجد أن محلول أملاح النيكل (١١) والكوبالت (١١) والحديد(١١) والكروم (١١١) في الماء تعطي الألوان الأخضر والأحمر والأخضر الباهت والأزرق المائل للبنفسجي ، بالترتيب. وهناك عدة نظريات تفسر سبب ظهور تلك

الألوان ، ومن أهمها - وربما أبسطها - نظرية ال ligands ، والتي تقوم على أساس انقسام مستوى الطاقة d or f في وجود ال ligands. إن ما تعلمناه في مساق الكيمياء العامة من أن ال d orbital يحتوي على خمسة أوربيتالات فرعية متساوية في الطاقة ، وأن ال d orbital يحتوي على سبعة أوربيتالات فرعية متساوية في الطاقة صحيح فقط لذرات العناصر المعزولة (كل ذرة على حدة ، وبعيدة عن باقي الذرات بحيث لا تؤثر فيها) في الحالة الغازية iligands المعزولة (كل ذرة على حدة ، وبعيدة عن باقي الذرات بحيث لا تؤثر فيها) في الحالة الغازية تقترب من الأيون لتكون روابط ، وبالتالي تتغير طاقة الأوربيتالات الفرعية بحسب اتجاه القراب ال ligand من تلك الأوربيتالات ، أي مدى النتافر الحادث بين كل ligand مع كل أوربيتال فرعي. وكي نكون واضحين أكثر ، لنحاول النظر إلى عنصر محاط بستة جزيئات من ال ligand ، حيث أن الشكل الفراغي المناسب لذلك هو ثماني الأوجه (octahedral). والآن لنر كيف تقترب تلك ال ligands التكون الشكل الفراغي المطلوب ، لعنصر انتقالي ( d والأن لنر كيف تقترب تلك ال أزواج الالكترونات تحاول أن تبتعد (تتنافر) عن بعضها البعض بقدر ما تستطبع.

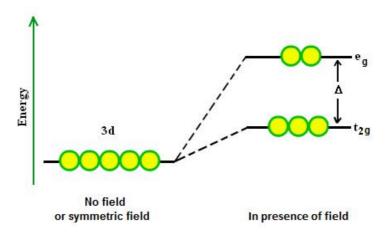
من المعلوم أن ال d orbitals الخمسة تأخذ الاتجاهات التالية:



وعند تكوين المركب ثماني الأوجه ، فإنه لا مناص من اقتراب الكترونات ال ligand من ال  $d_{x^2-y^2}$  وال  $d_{x^2-y^2}$  مباشرة وبالتالي يحدث أكبر تنافر ممكن ، أما ال ligands الثلاثة الأخرى فتقع بين المحاور ، وبالتالي يكون التنافر أقل.



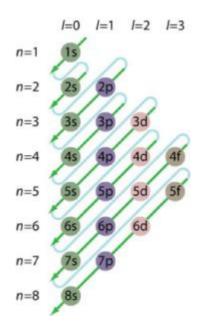
وبمعنى آخر ، يمكن القول أن الأوربيتالات الفرعية الخمسة في ال d لم تعد متساوية في الطاقة ، بل أصبح إثنان منها أعلى من الثلاثة الآخرين ، أي حدث انقسام في طاقة ال orbital:



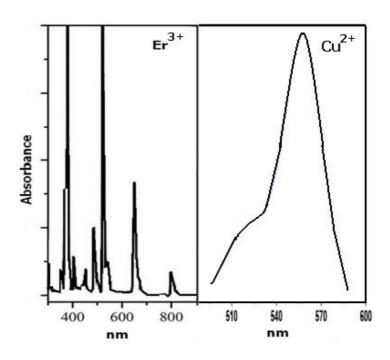
ومن الجدير بالذكر أن الأشكال الفراغية الأخرى التي تنشأ عن تكون مركبات بين أيونات العناصر وال ligands تؤدي إلى انقسامات مختلفة عما رأيناه في المثال السابق ، كما أن الانقسامات الحادثة في محاليل مركبات عناصر ال f block قد تكون معقدة للغاية ، وينشأ عنها أكثر من انقسام. ما يهمنا هنا أن تلك الانقسامات تعطي فرق في الطاقة يقع في منطقة الأشعة المرئية وفوق البنفسجية ، وبالتالي فإن محاليل تلك المركبات تمتص في هذه المنطقة.

### امتصاص عناصر ال d block بالمقارنة مع عناصر ال

بالرغم من أن الامتصاص الناشئ عن الانتقالات d-d و d-d ينشأ عن انقسامات في طاقة الأوربيتالات الفرعية في ال d و ال d ، إلا أن شكل منحنى الامتصاص يختلف. وينشأ هذا الاختلاف أساساً من طبيعة تلك العناصر ، حيث أن مدار d يعتبر إلى حد كبير سطحياً (أي قريب من السطح الخارجي للذرة) ، وعلى تقارب كبير مع ال ligands ، مما يؤدي إلى تداخلات وتنافر أكبر ، وبالتالي اتساع منحنى الامتصاص أكثر.



فمثلاً بالنظر إلى عناصر ال 30 نجد أن الالكترونات يجب أن تملأ ال 48 قبل أن تبدأ بملء الله 30 ، إلا أن العنصر المتأين أول ما يفقد الكترونات فإنه يفقدها من ال 48 ، كونه أعلى في الطاقة ، مما يجعل ال 30 معرضاً للبيئة الخارجية ، وعلى تداخل قوي مع ال ligands التي تقترب منه. أما عناصر ال 4f فقبل أن تبدأ الالكترونات بملء ال 4f فإنها يجب أن تملأ قبلها الله الله الله بيخل الله فقبل أن تبدأ الالكترونات بملء الله فإنها يجب أن تملأ قبلها الله الله 55, 4d, 5p و 65 وكي نحصل على الأيون فإن العنصر يفقد الالكترونات من ال 65 ، لكن تبقى الأوربيتالات الأخرى مليئة بالالكترونات ، مما يجعل ال 4f مداراً داخلياً محجوباً ، وبالتالي فإن تأثره بالبيئة الخارجية (ال ligands) يكون ضعيفاً. والشكل التالي يوضح الفرق في شكل منحنى الامتصاص ، حيث نلاحظ أن منحنى امتصاص ال peak عريضة عبارة عن peak و copper مثلاً.



الامتصاص الناشئ عن انتقال الالكترونات (charge transfer absorption)

في بعض الأحيان تكون قيمة الامتصاص كبيرة للغاية ، بحيث لا يمكن تفسيرها على أساس الانتقالات المعروفة  $\pi-\pi$  أو ال d-d or f-f. ليس هذا فحسب ، بل بتفحص حالة الأكسدة للعنصر نجد أنها مختلفة (إما ازدادت أو نقصت) ، مما يؤكد وجود انتقال الكتروني من العنصر إلى ال iigand (وهو نادر لأن العنصر الأيوني موجب وعليه فهو يحب اكتساب الالكترونات لا فقدها) ، وهذه الحالة تسمى (MLCT) metal-ligand charge transfer (MLCT) ويُلاحظ ذلك في بعض المركبات مثل  $fe^2$  إلى  $fe^2$  لما يمكن أن يحدث phenanthroline complexes الانتقال الكتروني من ال phenanthroline حيث يتحول ال  $fe^2$  إلى العنصر الأيوني موجب وعليه فهو يحب اكتساب الالكترونات وال ligand غني بالالكترونات) ، وهذه الحالة تسمى فهو يحب اكتساب الالكترونات وال ligand وتلاحظ هذه الظاهرة في بعض المركبات (ligand-metal charge transfer (LMCT) SCN مثل iron-thiocyanate المشهور ، حيث يتحول ال  $fe^3$  إلى  $fe^3$  ، بينما تفقد ال charge transfer absorption يصاحبه charge transfer absorption أو اختز ال.