

الباب الثاني عشر العناصر الانتقالية

الباب الثاني عشر

" العناصر الانتقالية "

مقدمة :

تقع عناصر السلاسل الانتقالية القصيرة في دورات يقي عدد الكترونات الغلاف الخارجي فيها لأغلب العناصر عند ns^2 بينما يستمر بناء الغلاف قبل الأخير $(n-1)d$ من ثمانية الكترونات إلى ثمانية عشر إلكترونياً. والعناصر التي تشكل هذه السلاسل مبيّنة بالجدول التالي :

3d :	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn
	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30
4d :	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd
	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48
5d :	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg
	57	72	73	74	75	76	77	78	79	80

وتبين أن أغلفة d في عناصر Cu, Pd, Au مكتملة على حساب الالكترونات ns. والكترونات d في هذه العناصر الثلاثة يمكن أن تشترك في التفاعلات الكيميائية. وفي عناصر Zn, Cd, Hg لا تشترك الكترونات d في تفاعلات كيميائية مميزة للعناصر الانتقالية ويمكن اعتبارها من هذه الناحية من العناصر الممتلئة .

و جميع عناصر السلاسل الثلاث من الفلزات ونلاحظ بصفة عامة (ولكر ليست منتظمة) في نقصان الصفة الكهروموجبية عبر كل سلسلة من العناصر ابتداء من العنصر الأول في كل سلسلة .

ونجد أن عناصر مجموعة السكندنيوم يتركيبها الإلكترونني $(n-1)d^1ns^2$ تعطي كيمياء بسيطة بخلاف سلوك أغلب عناصر المجموعات الأخرى. وعناصر مجموعة الكاندنيوم فلزات عالية الفعالية ومستعدة لفقدان جميع الكترونات التكافؤ الثلاثة لتعطي أيونات بحالة الأكسد $+3$ التي تعد هي حالة الأكسد الوحيدة لهذه العناصر. ومركباتها البسيطة أيونية في طبيعتها وهكذا فإن أوكسيداتها قاعدية تمامًا، وتزداد الصفة القاعدية فيها بازدياد حجم الأيون الموجب ابتداءً من Sc إلى La .

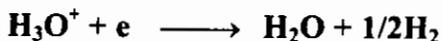
وعلى الرغم من أن القليل معروف عن معقداتها، فهي في هذا المجال أضعف ميلاً لتكوين المعقدات من الفلزات الانتقالية الأخرى. يبدو أنها غير قادرة على استغلال مدارات d الداخلية لغرض تكوين المعقدات. تتخفف قابلية تكوين المعقدات بازدياد حجم الأيون الموجب .

استقرارية حالات الأكسد :

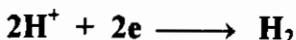
توجد العناصر الانتقالية بحالات أكسد متعددة تختلف بعضها عن بعض بنرجات الاستقرارية الترموداينميكية. نحن نعلم من القانون الثاني للديناميكا الحرارية أن التفاعلات التي تؤدي إلى نقصان في الطاقة الحرة ($\Delta G > 0$) يتم حدوثها بصورة تلقائية. ومن العلاقة $\Delta G = -nEF$ نستدل على حدوث تفاعلات أكسدة واختزال بصورة تلقائية عندما تكون $E > 0$ ويمكن وصف حالة أكسد معينة بعدم الاستقرار الديناميكي الحراري في إحدى الحالات الآتية :

- 1- ميل العنصر لاختزال الهيدروجين من الماء
- 2- ميل العنصر لأكسدة الماء (أكسدة الأوكسجين من الماء)
- 3- ميل العنصر لمعاداة تجزؤ لا نسبي **disproportionation** يختزل الهيدروجين من الماء أو أيون الهيدرونيوم عند الظروف الآتية :

(أ) في محلول حامضي (IM) :-

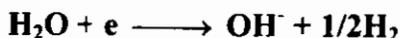


$$E^{\circ} = 0.00 \text{ V}$$



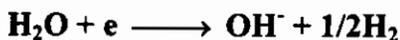
$$E^{\circ} = 0.00 \text{ V}$$

(ب) في محلول متعادل :



$$E^{\circ} = 0.414 \text{ V}$$

(ج) في محلول قاعدي :

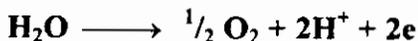


$$E^{\circ} = 0.828 \text{ V}$$

ويتأكسد الماء أي يتأكسد الأوكسجين في الماء أو أيون الهيدروكسيد عند

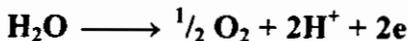
الظروف الآتية :

(أ) في محلول حامضي (IM) :



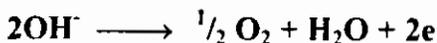
$$E^{\circ} = -1.229 \text{ V}$$

(ب) في محلول متعادل :



$$E^{\circ} = 0.185 \text{ V}$$

(ج) في محلول قاعدي :



$$E^{\circ} = -0.401 \text{ V}$$

نستخلص مما سبق المعلومات الآتية :

1- في الوسط الحامضي :

إن أي عنصر جهد تأكسده $E > O$ يستطيع أن يختزل الماء وأي عنصر جهد اختزاله $E^0 > 1.229$ يستطيع أن يؤكسد الماء .

2- في الوسط المتعادل :

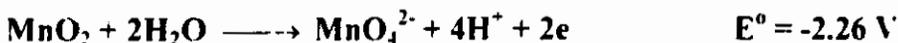
أن أي عنصر جهد تأكسده $E^0 > 0.414$ يستطيع أن يختزل الماء وأي عنصر جهد اختزاله $E^0 > 0.185$ يستطيع أن يؤكسد الماء .

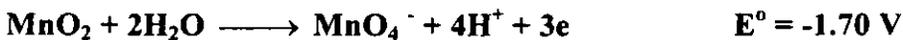
3- في الوسط القاعدي :

إن أي عنصر جهد تأكسده $E^0 > 0.828$ يستطيع أن يختزل الماء وأي عنصر جهد اختزاله $E^0 > 0.401$ يستطيع أن يؤكسد الماء .

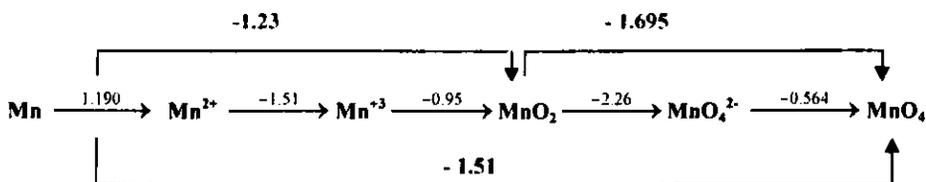
ومن المفيد هنا أن نلخص العلاقات بين حالات التأكسد بواسطة مخططات جهد تأكسد - اختزال. وأحدى الطرق المتبعة تعزي إلى لاتيمر W.T.Latimer وشرحها هنا بدلالة الإشارات المعترف بها من قبل اليوباك IUPAC .

فعلي سبيل المثال لدينا في الوسط الحامضي لحالات تأكسد المنجنيز المختلفة أنصاف التفاعل الآتية :





وإذا ما أهملنا كتابة H_2O و H^+ و OH^- يمكن تلخيص المعلومات الواردة في المعادلات أعلاه بخط واحد وهو :



ومخططات من هذا النوع تعد ذات أهمية كبيرة في تلخيص كمية كبيرة من بيانات الديناميكا الحرارية حول حالات التأكسد المختلفة لعنصر معين. ومن المتفق عليه أن تدرج الفصائل من اليسار إلى اليمين حسب تسلسل إزدياد حالة التأكسد، والأرقام المدرجة حسب هذا التسلسل تمثل جهود التأكسد. وإذا ما أريد قراءة الأرقام بعكس هذا التسلسل فتؤخذ بإشارة مغايرة وبذلك تمثل جهود الاختزال.

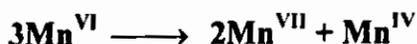
ومن المخطط السابق يمكن الحصول على المعلومات الآتية :

أولاً : السلوك الطبيعي للعنصر هو أن تأخذ قيم جهود التأكسد بالتناقص المنتظم من اليسار إلى اليمين. وبذلك فالعوامل المختزلة الجيدة تقع في يسار المخطط، والعوامل المؤكسدة الجيدة تقع في جهة اليمين. أما الفصائل المستقرة فتقع في المنطقة الوسطى. وإذا ما وقع انقطاع مفاجئ في التناقص التدريجي لجهود

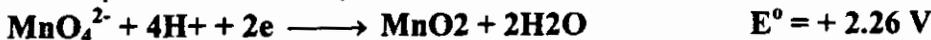
التأكسد ففي هذه الحالة يحصل التجزؤ اللانسبي. وفي مثالنا عن المنجنيز في الوسط الحامضي يلاحظ انقطاع مفاجئ عند Mn^{3+} وكذلك عند MnO_4^{2-} وهكذا يعاني هذان الأيونان تجزؤاً لا نسبياً. ففي حالة أيون Mn^{3+} يمثل التجزؤ اللانسبي بالمعادلات الآتية :



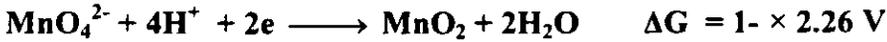
والمعادلة الأخيرة تشكل اختباراً لحصول التجزؤ اللانسبي ، إذ إن القوة الدافعة $E^{\circ} = + 0.56V$ تجعل هذا التفاعل يحصل بصورة تلقائية ($E > 0$) أما بالنسبة لأيون المنجنات MnO_4^{2-} فتمثل عملية التجزؤ اللانسبي الإجمالية بالمعادلة الآتية :



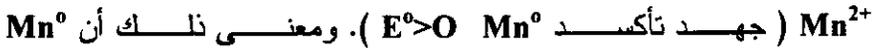
وهي معادلة تنتج من المعادلتين الآتيتين :



وهذه القوة الدافعة ($E^{\circ} = + 1.70V$) تجعل هذا التفاعل يحدث بصورة تلقائية. وتغير الطاقة الحرة لهذه التفاعلات ($\Delta G > 0$) يؤكد أيضاً حصول التجزؤ اللانسبي بصورة تلقائية .



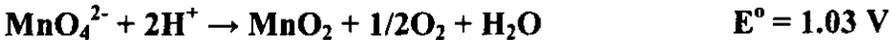
ثانياً: يلاحظ في هذا المخطط بأن Mn^0 يتأكسد في الوسط الحامضي إلى



يستطيع أن يختزل الماء أو أن الماء يستطيع أن يتأكسد إلى Mn^{2+} في الوسط الحامضي



ثالثاً: يلاحظ أن أيون المنجنات MnO_4^{2-} يستطيع أن يؤكسد الماء :

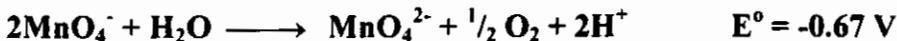


رابعاً: يلاحظ أن MnO_4^- لا يختزل إلى MnO_4^{2-} لأن جهد الاختزال

$E^0 > 1.23 \text{ V}$. ومعنى ذلك أن الماء في الوسط الحامضي لا يستطيع أن

يختزل MnO_4^- إلى MnO_4^{2-} لأن جهد تأكسد الماء هو -1.23 V . بينما جهد

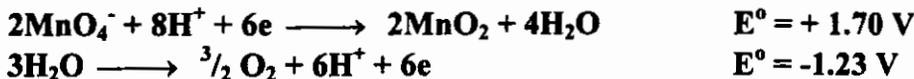
اختزال MnO_4^- هو $+0.56 \text{ V}$.



يلاحظ أن جهد الاختزال الناتج لا يكفي لأكسدة الماء .

خامسًا: يلاحظ أن أيون MnO_4^- يمكن أن يختزل في الوسط الحامضي

إلى MnO_2 .



طائفة التيتانيوم :

وهي الطائفة IVA وتشمل عناصر التيتانيوم والزركونيوم والهافنيوم. تحتوي التيتانيوم (Ti) والزركونيوم (Zr) والهافنيوم (Hf). وأغلفة تكافئها تحتوي على أربعة إلكترونات تشغل $(n-1)d^2ns^2$. يبين الجدول التالي بعض خصائص هذه الفلزات.

وهذه الطائفة هي الطائفة الأولى للعناصر الانتقالية التي تظهر حالات تأكسد متغيرة ، في حالة التأكسد + 4 هي حالة التأكسد القصوى وهي الأكثر استقرارًا لجميع عناصر الطائفة. وتوجد لها حالتا التأكسد + 3 و + 2 غير إنهما

بعض خصائص طائفة التيتانيوم

الخصائص	Ti	Zr	Hf
الكثافة جم / سم ³	4.49	6.52	13.13
درجة الانصهار (م)	1725	2100	2300
درجة الغليان (م)	3260	3600	5200
نصف القطر الأيوني M ⁴⁺ (A)	0.68	0.80	0.80
نصف القطر التساهمي (A)	1.324	1.454	1.442
طاقة التأين (eV) :			
(الأول)	6.83	6.835	5.5
الثاني	13.57	12.916	14.9
الثالث	28014	24.00	—
الرابع	34.24	33.8	
جهد التأكسد E ⁰ (eV) للتفاعلات :			
M (s) + 2H ₂ O → MO ₂ + 4H ⁺ + 4e	0.86	1.43	1.57
M(s) → M(H ₂ O) ⁴⁺ + 4e	—	1.53	1.70
Ti + H ₂ O → TiO ²⁺ + 2H ⁺ + 4e	0.88		

بسبب صفتها الاختزالية يتحولان إلى حالة التأكسد + 4 ، ما عدا أيون Ti(III) فهو ذو استقرارية تؤهله للوجود في المحلول المائي .

يلاحظ من الجدول السابق أن الطاقة اللازمة لإزالة الإلكترونات الأربعة عالية ، ولذا يتوقع للمركبات البسيطة MX_4 أن تحتوي على صفات تساهمية. ولذا يتوقع للمركبات البسيطة MX_4 أن تحتوي على صفات تساهمية. يتوقع للرابطة M-O في الأوكسيدات (HfO_2 , ZrO_2 , TiO_2) أن تكون ذات صفات أيونية عالية، لكن هذه الأوكسيدات ليست نامية القاعدية بل أنها أوكسيدات أمفوتيرية تزداد الطبيعة القاعدية فيها بازدياد العدد الذري، ويلاحظ في الجدول أيضا تشابه نصف قطر أيوني Zr^{4+} , Hf^{4+} وذلك مما يدل على وجودهما معا في الطبيعة مما يجعل عملية فصلهما صعبة .

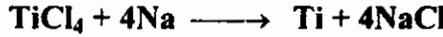
عناصر طائفة التيتانيوم :

يوجد التيتانيوم بنسبة انتشار في قشرة الأرض مقدارها % 0.42 غير أنه يصعب استخلاصه نظرا لوجوده مع صخور سليكاتية. ويوجد الزركونيوم بنسبة انتشار مقدارها % 0.02 أما الهافنيوم فيشكل % 4.5×10^{-4} من قشرة الأرض . والمعدن الرئيسي للتيتانيوم هو ثنائي أوكسيد معروف بأسم روتابل *rutile*، وكذلك مادة أخرى تمثل أوكسيذا ممتزجا تركيبها $FeTiO_3$. والزركونيوم إضافة إلى وجوده كثنائي أوكسيد، يوجد في مادة أخرى تركيبها $ZrSiO_4$.

وللتيتانيوم خصائص تشبه خصائص الفولاذ وهو ذو أهمية صناعية كبيرة . ويحصل عليه بصورة تجارية بهيأة أسفنجة من اختزال بخار رباعي كلوريدته بواسطة مصهور المغنسيوم في محيط خامل :



ويمكن تحويل الهيئة الإسفنجية إلى كتلة صلبة وذلك بصمرها في محبط من الأرجون واستعمال قوس كهربائي. كما أن طريقة تحضير التيتانيوم من اختزال TiO_2 بواسطة الكربون غير مجدية لأنها تؤدي إضافة إلى التيتانيوم إلى تكوين مركب آخر مستقر جداً وهو كربيد التيتانيوم. ويمكن أيضاً استعمال مصهور الصوديوم كعامل مختزل كما يلي :



ويحضر الزركونيوم بطريقة متشابهة .

ولقد وجد أن التيتانيوم لا يذوب في الأحماض المعدنية عند درجات الحرارة العادية، غير أنه يهاجم من قبل حامض الهيدروكلوريك الساخن مكوناً أيون Ti^{III} ومحرراً الهيدروجين. أما حامض النايتريك الساخن فيؤكسده إلى TiO . وليس للقواعد القلوية تأثير على التيتانيوم . وهو يتحد مع الهيدروجين والنايتروجين مكوناً TiN , TiH_2 على التوالي. ولا يهاجم الزركونيوم من قبل حامضي الهيدروكلوريك والنايتريك، غير أنه قابل للذوبان في حامض الكبريتيك المركز الساخن وفي الماء الملكي .

وأفضل مذيب لهذه الفلزات ولمركباتها هو حامض الهيدروفلوريك . وترجع هذه القابلية للذوبان إلى ميل هذه الفلزات لتكوين مركبات الفلور وفي حالة التأكسد + 4. تتفاعل هذه الفلزات مع الكربون ومع البورون عند درجات الحرارة العالية مكونة الكربيد MC والبوريد MB وهذه المركبات غير نسبية. تصف هذه الفلزات بكونها تقاوم التآكل بواسطة المحاليل الحامضية مثل FeCl_3 , SO_2 , H_2S .

مركبات حالة الأكسدة + 4 : -

أ- الأوكسيدات :

الأوكسيدات MO_2 توجد في الطبيعة وهي ذات صفات أمفوتيرية بصورة عامة . والأوكسيد TiO_2 ذو صفات حامضية أكثر منها قاعدية، في حين أن أوكسيدي الزركانيوم والهافنيوم تغلب عليها الصفات القاعدية. لا يتأثر TiO_2 بالأحماض المخففة لكنه يتفاعل مع حامض الكبريتيك المركز مع منصهر الكبريتات الحامضية والهيدروكسيد أو كربونات الفلزات القلوية. وإن ZrO_2 وربما HfO_2 ، ما لم يحرقا جيدًا، ولقد وجد أنهما يذوبان بسهولة في الأحماض المعدنية ولكن ليس بمحاليل الهيدروكسيد القلوية .

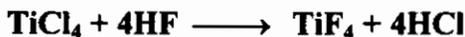
كما أن الأوكسيدات المتميئة لهذه العناصر الثلاثة التي تحضر بإضافة محلول قلوي إلى أملاح الأيون M^{4+} ، تعد قابلة للذوبان في الأحماض، وإن تسخين المواد الناتجة يؤدي إلى أوكسيدات غير قابلة للذوبان، تذوب الأوكسيدات المتميئة في المحاليل القلوية المركزة لتعطي مركبات متميئة كمثال $M_2TiO_3.nH_2O$.

ب- الهيدروكسيدات :

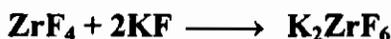
لا توجد لهذه العناصر هيدروكسيدات بالصيغة $M(OH)_4$ ، لأن هذه الفلزات في حالة الأكسدة + 4 تعاني تحلاً مائياً تاماً في المحلول المائي أو عند معاملتها مع المحاليل القلوية لتعطي أوكسيدات متميئة بيضاء غير قابلة للذوبان صيغتها $MO_2.xH_2O$. والأوكسيد المتميئ للتيتانيوم قابل للذوبان في المحاليل القلوية، ومن المحاليل الناتجة يمكن فصل مركبات التيتانات ذات الصيغتين $M_2Ti_2O_5$, M_2TiO_3 .

ج - الهاليدات :

يكون التيتانيوم والزركونيوم سلسلة متكاملة من رباعي الهاليدات، وهي ذات شكل رباعي السطوح. تنتج رباعي الفلوريدات من تفاعل HF مع الكلوريدات كما يلي :

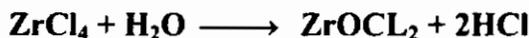


وهذه الفلوريدات تعطي مركبات فلوريد معقدة مستقرة كما يلي :



وأيون TiF_6^{2-} لا يقاوم التحلل المائي ، إذ يتحول إلى TiOF_4^{2-} .

ويمكن أن تحضير رباعي الكلوريدات من إمرار الكلور فوق ثنائي الأوكسيدات المسخنة مع الكربون. المركب TiCl_4 سائل عديم اللون، أما المركبين ZrCl_4 و HfCl_4 فهما في حالة صلبة ويتحللان مائياً كما يلي :



وتبين إن كلوريدات وبروميدات وأيونات التيتانيوم والزركونيوم عبارة عن مركبات تساهمية وهي قابلة للذوبان في عدد المذيبات العضوية .

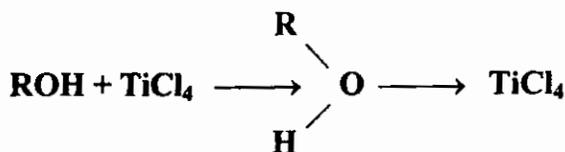
وتستطيع رباعي هاليدات التيتانيوم أن تكون معقدات مستقرة نسبياً وخاصة مع ليجاندات واهبة للأوكسجين أو الهاليد ، وكذلك مع ليجاندات مثل PET_3 و NMe_3 . ومن أمثلة هذه المركبات المعقدة $[\text{TiF}_6]^{2-}$ (ذو استقرارية كبيرة) و $[\text{TiCl}_6]^{2-}$ و TiCl_4 و $\text{TiCl}_4(\text{PET}_3)_2$.

د- المركبات المعقدة :

إن رباعي الكيلات التيتانيوم مثل $Ti(CH_3)_4$ غير مستقرة للغاية، غير إن وجود مجموعات ساحبة (مثل C_2H_5 , CF_3) أو وجود ليجاندات تتقبل الترابط π (مثل PPh_3 , CO أو $bipy$) يزيد كثيراً من استقرارية هذه المركبات. ومن المركبات المستقرة هو المركب $(C_5H_5)_2 TiCl_2$ والمركب $(bipy) Ti(CH_3)_4$.

إن المعقدات الهاليدية للزركونيوم تشبه في كثير من الوجوه هاليدات التيتانيوم. ومعقدات الفلورو أقل استقراراً من مركبات التيتانيوم المماثلة، وأغلبها يتجزأ عند درجات حرارية عالية. يعرف للزركونيوم مركبات تحتوي من ضمن ذرات فلور إلى ثماني ذرات لكل ذرة زركونيوم واحدة. صيغة خماسي الفلوريد هي $[ZrF_5(H_2O)]^{+1}M$ ، وسداسي الفلوريدات ذات تركيب ثماني السطوح $[ZrF_6]^{2-}$. وفي سباعي الفلوريد $[ZrF_7]^{+1}M_3$ يتخذ الزركونيوم عدد التناسق 7. وصيغة ثماني الفلوريد $[ZrF_8]^{+2}M_2$ لم يعرف تركيبها، إلا أن الزركونيوم هنا يتخذ عدد التناسق 8.

ونلاحظ في هذه المركبات المعقدة أن هذه العناصر تستطيع أن توسع عدد التناسق من 4 إلى 6 أو حتى إلى 8 في حالة معقدات فلوريد الزركونيوم. وهي بهذا تسلك سلوك حامض لويس. وتبدي هذا السلوك أيضاً في تكوينها مركبات إضافة باتحادها مع مركبات أوكسجينية مثل الكحولات والأثيرات كما يلي :



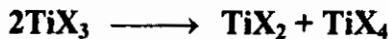
هـ - مركبات حالات التأكسد الأقل :

لفلزات هذه الطائفة جميعًا حالتا التأكسد + 3 ، + 2 ، غير أنهما تصبجان أقل استقرارًا باستمرار ابتداءً من التيتانيوم إلى الهافنيوم . إن هاتين الحالتين لعنصري الزركونيوم والهافنيوم وكذلك حالة التأكسد + 2 للتيتانيوم معروفة فقط في المركبات الصلبة. وحالة التأكسد + 3 للتيتانيوم معروفة جيدًا في المركبات الصلبة وكذلك في المحلول المائي .

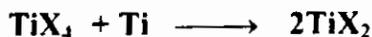
والتيتانيوم بحالة التأكسد + 3 أكثر بكثير من حالة التأكسد + 4 . وعلى العكس من Ti^{IV} يستطيع Ti^{III} من تكوين أملاح عادية للأحماض الأوكسجينية في أوساط مائية، وهذه الأملاح تشمل الفورمات والخلات والأوكزالات والكبريتات. ويستطيع Ti^{III} أن يكون مركبات الشب ذات الصيغة $M^I Ti^{III}(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$.

ومن بين مركبات التيتانيوم لحالة التأكسد + 3 التي حضرت تشمل أوكسيده Ti_2O_3 وهاليداته TiX_3 . وأن هذا الأوكسيد مادة مستقرة جدًا وخامل بالنسبة لجميع الأحماض ما عدا حامض الكبريتيك .

وتبين إن مركبات التيتانيوم المعروفة لحالة التأكسد + 2 تشمل أوكسيده وكلوريد وأبيديه فقط . حيث يحضر الأوكسيد TiO باختزال ثنائي الأوكسيد TiO_2 مع عنصر التيتانيوم في الفراغ عند درجة حرارة 1600 مئوية. وهذا الأوكسيد يذوب في حامض الهيدروكلوريك المخفف ليحرر الهيدروجين ويكون Ti^{III} . يحضر ثنائي الهاليد من ثلاثي الهاليد أما بواسطة التحلل الحراري أو بواسطة الاختزال عند درجات حرارية عالية كما يلي :



كما يحضر من اختزال رباعي الهاليد بواسطة التيتانيوم نفسه كما يلي :



وعند تسخين هذه الهاليدات تتحلل إلى الفلز رباعي الهاليد . وهي تتأكسد بسرعة في الهواء ، وتفاعل مع الأحماض محررة الهيدروجين .

طائفة الفناديوم :

وهي الطائفة VA وتشمل عناصر الفناديوم (V) والنيوبيوم (NP) والتانتالوم (Ta) حيث تحتوي أغلفة تكافئها على خمسة الكترونات تشغل (n-1)d³ns²، ما عدا النيوبيوم حيث يتخذ التركيب الالكتروني (n-1)d⁴ns². وليس لهذا الاختلاف في التركيب الالكتروني تأثير على كيمياء هذه الطائفة. وهذه العناصر تشكل المجموعة الثالثة للسلاسل الانتقالية القصيرة. يبين الجدول التالي بعض خصائص هذه الفلزات .

ويمكن أن نستخلص من هذا الجدول الملاحظات الآتية :

أولاً: - أن طاقة التأين الأول تقع ضمن المدى الاعتيادي لطاقة تأين الفلزات الانتقالية .

ثانياً: - يصعب باستمرار الحصول على حالات التأكسد الأقل ابتداءاً من الفناديوم إلى التانتاليوم. فعلى سبيل المثال أن الاختزال بواسطة الخارصين والحامض . يحول V(V) في المحلول المائي إلى V(II) ويحول Nb(V) إلى Nb(IV)، ولا يتأثر Ta(V) بهذا الاختزال .

بعض خصائص طائفة الفناديوم

الخصائص	V	Nb	Ta
الكثافة (جم / سم ³)	5.98	8.58	16.69
درجة الانصهار (م°)	1715	1950	3010
درجة الغليان (م°)	3500	5100	6000
نصف القطر الأيوني M ⁵⁺ (A°)	0.59	0.70	0.70
نصف القطر التساهمي (A°)	1.224	1.342	1.343
طاقة التأين (ev)			
الأول	6.74	6.38	7.7
الثاني	14.65	13.895	
الثالث	29.7	24.2	
الرابع	48		
الخامس	65.2		
جهد التأكسد (ev) للتفاعلات :			
$V + 4H_2O \rightarrow V(OH)_4^+ + 4H^+ + 5e$	0.253		
$2M + 5H_2O \rightarrow M_2O_5 + 10H^+ + 10e$	-	0.65	0.81
$V \rightarrow V^{2+} + 2e$	1.2	-	-
$Nb \rightarrow Nb^{3+} + 3e$	-	1.1	-

ثالثاً : إن جهود التأكسد لم تعرف بصوره مضبوطة، لأن هذه الفلترات نصبح خاملة. وعلى الرغم من أن هذه الجهود تقريبية وتظهر الفلترات وكأنها عوامل مختزلة قوية، إلا أن هذه الفلترات غير فعالة نحو الأحماض الباردة .

رابعاً : من ملاحظة أنصاف الأقطار الأيونية وجود انقطاع متميز بين خواص الفناديوم وخواص عنصرى النيوبيوم والتانتالوم اللذين يتشابهان، لكن هذا التشابه بينهما أقل وضوحاً من التشابه ما بين عنصرى الزركونيوم والهافنيوم .

خامساً : إن أنصاف الأقطار الأيونية والتساهمية لعنصرى Ta, Nb متشابهة، وتلك من إحدى نتائج الانكماش اللانثيدي. وهذه الظاهرة تفسر التشابه في كيمياء هذين العنصرين .

ألوان مركبات الفناديوم :

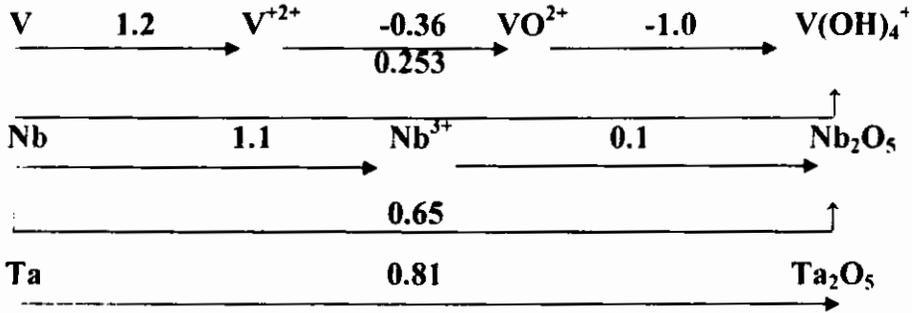
يعزى اللون الأصفر الذي يرافق حالة التأكسد +5 إلى حزمة نقل الشحنة لأن جميع اوربتالات d للفناديوم في هذه الحالة شاغرة، وتوصف حزمة نقل الشحنة بالانتقال الالكتروني $M \rightarrow L$. واللون الأزرق لمركبات V(IV) يعزى لانتقال الالكترون الوحيد في اوربتالات d بين الحالتين $2E_g \leftarrow 2T_{2g}$.

واللون الأخضر لمركبات V(III) يعزى إلى المنخفض الموجود بين حزمتي الانتقال ${}^3T_{1g} \rightarrow {}^3T_{2g}$ و ${}^3T_{1g} \leftarrow {}^3T_{1g}(P)$. أما اللون البنفسجي لمركبات V(II) فيعزى بدرجة رئيسية للانتقال ${}^4A_{2g} \leftarrow {}^4T_{2g}$.

مخطط حالات التأكسد :

نلخص العلاقات بين حالات التأكسد لهذه الفلزات في المحلول الحامضي

بالمخططات التالية :



وتبين إن اختزال V(V) في محلول حامضي يعطي بالتعاقب VO²⁺ الأزرق، و V³⁺ الأخضر V²⁺ البنفسجي. ومن مخطط حالات التأكسد يتضح إن جميع حالات تأكسد الفناديوم في المحلول المائي مستقرة نحو التجزؤ اللانسيبي . وكما يتضح من هذا المخطط أن V(V) عامل مؤكسد قوي ، ويكفي عامل مختزل معتدل (مثل SO₂) لاختزاله إلى V(IV) الذي يوجد بهيأة Vo²⁺ في المحلول المائي .

ولقد وجد إن حالة التأكسد 5+ هي الأكثر شيوعا في هذه الطائفة ، بإضافة إلى خماسي الأوكسيد التي نلاحظها في هذه المخططات يكون Nb و Ta خماسي هاليدات مع جميع الهالوجينات. والفناديوم يكون VF₅ والأوكسيد V₂O₅ والمركب VOBr₃, VOCl₃. وحالة التأكسد + 4 مهمة في الفناديوم على نحو خاص، وهي تمثل بالهاليدان VBr₄, VCl₄ ومركبات الفناديل VOCl₂ و VOSO₄ والأوكسيد VO₂. تم تشخيص الأوكسينين TaO₂, NbO₂ بصورة جيدة .

ومن أفضل ما يعرف عن هاليدات هذين العنصرين هما TaI_4 , NbI_4 .
تمثل حالة التأكسد +3 في الفناديوم بالأوكسيد القاعدي V_2O_3 . وجميع ثلاثي هاليدات الفناديوم معروفة، كما إن الأيون $V(H_2O)_6^{3+}$ يوجد في المحلول المائي. وحالة التأكسد +3 أقل أهمية لعنصري Ta و Nb غير إن بعض ثلاثي هذين العنصرين معروف .

عناصر طائفة الفناديوم :

فلزات هذه الطائفة نادرة الانتشار نسبياً في الطبيعة، وتبلغ النسب المئوية لوجودها $1.5 \times 10^{-2}\%$ (V), $2 \times 10^{-3}\%$ (NP), $2 \times 10^{-4}\%$ (Ta). ويوجد الفناديوم في خامات كثير منها خام فاندينايت $vanadinite (3Pb_3(VO_4)_2PbCl_2)$ وخام كارنوتايت $3/2 Carnotite (K(UO_2)VO_4 \cdot H_2O)$. ويوجد النيوبيوم والتانتالوم معاً دائماً في الطبيعة واهم خاماتهما خام بيوبايت $Fe(NbO_3)_2 niobite$ وخام تانتالايت $Fe(TaO_3)_2$.

وبصعب الحصول على الفناديوم بصورة نقية وذلك بسبب فعاليته العالية عند الدرجات الحرارية العالية. وبما إن أهم استعمالاته كمادة سبائكية في الفولاذ، يحضر عادة بهيئة سبيكة مع الحديد بواسطة اختزال مزيج من خماسي أوكسيد الفناديوم وأوكسيد الحديدك باستعمال فحم الكوك وقوس كهربائي .

أما تحضير عنصري Ta , Nb فيتطلب فصلهما عن بعضهما أولاً عن خاماتهما لأنهما متشابهان ، يصهر الخام مع كبريتات البوتاسيوم ومعاملة الصهيرة الباردة مع حامض الهيدروفلوريك، وبإضافة فلوريد البوتاسيوم إلى محلول يحتوي على التركيز المناسب لحامض الهيدروفلوريك يحول النيوبيوم إلى $K_2[NbOF_5]$

والتانتالوم إلى $K_2[TaF_7]$. والمركب الأخير أقل ذوبانا من سابقه وبذلك يمكن إجراء عملية فصلهما بواسطة التنبور التجزيئي. ويمكن إجراء عملية الفصل بواسطة الاستخلاص المديبي. ويحصل العنصرين من هذه المركبات بمثابة مساحيق ناعمة بواسطة التحلل الكهربائي للمعدنين $K_2[TaF_7]$, $K[NbF_7]$.

وعلى الرغم من أن هذه الفلزات يحدث لها تغير في درجات الحرارة العادية إلا أنها تتفاعل مع أغلب اللافلزات بالتسخين، فمع الأوكسجين تكون الأوكسيدات M_2O_5 ، والفناديوم يكون أيضاً VO_2 . ومع النايتروجين تكون المركبات ذات الصيغة MN وهي مركبات خالية. ومع الهالوجينات يكون عنصراً Ta, Nb المركبات MX_5 ، لكن الفناديوم يكون المركبات VF_5 مع الفلور و VCl_4 مع الكلور و VBr_3 مع البروم و VI_3 مع اليود. وتتفاعل هذه الفلزات مع الكربون لتعطي كربيدات خالية صيغتها MC أو M_2C .

وهذه الفلزات تمتص الهيدروجين، وإن كمية الهيدروجين الممتص تعتمد على درجة الحرارة والضغط. والهيدريدات الناتجة عبارة عن مركبات خالية. يقاوم الفناديوم تأثير القلويات وجميع الأحماض غير المؤكسدة (حامض الهيدروكلوريك وحامض الكبريتيك المخفف) باستثناء حامض الهيدروفلوريك.

ويذوب الفناديوم في حامض النايتريك وحامض الكبريتيك المركز والماء الملكي، والمحاليل الناتجة في عمليات الذوبان هذه تحتوي على الفناديوم بحالة التأكسد $5+$ ممثلة بالصيغة VO^{3+} أو بالصيغة $V(OH)_4^+$. ومقارنة بالفناديوم يعد عنصراً Ta, Nb أكثر خمولاً نحو تأثير الأحماض. فهما يهاجمان فقط من قبل حامض الهيدروفلوريك ليكونا معقدات الفلور كما يلي :



مركبات حالة التأكسد +5 :

أ- الأوكسيدات :

يحصل على خماسي أوكسيدات هذه الفلزات باتحاد الفلز المعين مع الأوكسجين عند درجة حرارة عالية، ويحصل عليها أيضًا بواسطة نزع الماء من أوكسيدات المتضمنة ، وخماسي أوكسيد الفناديوم يحضر بصورة خاصة من حرق مركب أمونيوم ميتافنادات NH_4VO_3 .

وتبين أن خماسي أوكسيدات هذه الفلزات قليلة الذوبان في الماء، ومحاليلها الناتجة من عملية الذوبان هذه تعد ذات تأثير حامضي. يذوب V_2H_5 في كلا المحلولين القاعدي القوي والحامضي القوي مكونًا في الأول مركبات الفنادات ومكونًا في الثاني أملاح الأوكسي التي تحتوي على أيون VO^{3+} أو أيون $V(OH)_4^+$.

وخماسي أوكسيد عنصري **Ta, Nb** أكثر مقاومة لتأثير الأحماض من خماسي أوكسيد الفناديوم، غير أنهما يذوبان في حامض الهيدروفلوريك . الفنادات **VanadTES** والنيوبات **niobates** والتانتالات **Tantalates** هي مركبات لحالة التأكسد +5 .

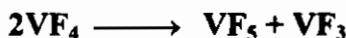
وتوجد الفنادات بصورة عامة بمثابة أملاح للفلزات القلوية ، وهي عديمة اللون عندما تكون نسبة الفلز القلوي إلى الفناديوم مساوية إلى واحد في الأقل، وملونة بلون أحمر أو قهوائي عندما تكون هذه النسبة أقل من واحد . يحصل على الصنف الأول من محاليل قاعدية أو متعادلة وهي متميئة عمومًا وتتخذ الصيغ $M_3^1VO_4$ (أورثوفنادات) و $M_4^1V_2 O_7$ (بايروفنادات) و $MIVO_3$ (ميتافنادات) .

يمكن تمثيل الميتافنادات بصورة أصح بأحدى الصيغتين $M_6^IV_4O_{13}$ أو $M_4^IV_4O_{12}$.

ب- الهاليدات :

تكون طائفة الفناديوم سلسلة من الهاليدات والأوكسوهاليدات . وتوجد الهاليدات بمثابة مركبات جزيئية بسيطة. ويكون الفناديوم خماسي فلوريد الفناديوم VF_5 فقط، ومركبات أوكسوهاليدات البسيطة والمعقدة سهلة التكون من قبل الفناديوم .

ويتم الحصول على خماسي فلوريد الفناديوم من التجزؤ اللانسي لرباعي فلوريد الفناديوم ويجرى هذا التفاعل في وعاء بلاتيني عند درجة حرارة 600 مئوية ومحيط خامل كما يلي :



ويذوب هذا الهاليد بحدوث تفاعل في عدد من المذيبات العضوية مثل الأيثر والكحول والطورلين ، وهو حساس جدًا للرطوبة معطياً VOF_3 .

ويحضر خماسي فلوريد النيوبيوم من تفاعل تبادل الهالوجين بين فلوريد بين فلوريد الهيدروجين وخماسي كلوريد النيوبيوم . أما خماسي بروميد النيوبيوم فيحضر بالتفاعل المباشر بين الفلز وبخار البروم . وتستعمل طرق مماثلة لتحضير هاليدات التانتالوم. ووجد أن هاليدات العنصرين الأخيرين تتحلل مائياً بسهولة معطية أوكسيداتهما المتمينة .

وتتحد خماسي فلوريدات هذه الفلزات الثلاثة مع أيون الفلوريد مكونة معقدات أنيونية، يلاحظ في معقدات الفلورية الحاصلة في المحلول

المائي، إنها مركبات أوكسوفلوريدات بالنسبة لعنصر الفناديوم، وهي مزيج من مركبات أوكسوفلوريدات وفلوريدات معقدة وتعد المركبات الأولى أكثر استقرارًا، ومركبات التانتالوم الناتجة تشبه مركبات النيوبيوم غير أن استقرارية الفلوريدات المعقدة أكبر من استقرارية الأوكسوفلوريدات .

ولا يمكن تحضير معقد سداسي فلوريد الفناديوم VF_6^- في المحلول المائي، غير أنه يحضر في مذيب ثلاثي فلوريد البروم من تفاعل NCl_3 وكلوريد البوتاسيوم . تتخذ معقدات الفلوريد لعنصر النيوبيوم، والصيغتين M^1NbF_6 ، $M_2^1nbF_7$ (حيث M هو عنصر قلوي) ويحصل على هذه المركبات من معقدات أوكسوفلوريدات من خلال تفاعلها مع حامض الهيدروفلوريك .

وثمة طريقة أفضل للحصول على هذه المعقدات تحول دون التلوث بمركب الأوكسوفلوريد، تتضمن اتحاد فلوريد العنصر القلوي مع خماسي فلوريد النيوبيوم في مذيب فلوريد الهيدروجين. ويتم التحكم بصيغة المركب المعقد الناتج من استعمال نسب المواد المتفاعلة اللازمة. في مركبات M_2NbF_7 يتخذ النيوبيوم عدد التاسق 7 ويتخذ المركب شكل الموشور الثلاثي ويقع أيون الفلوريد السابع قرب مركز واحد وجوه هذا الشكل .

ووجد أن المعقدات الفلوريدية لعنصر التانتالوم توجد بثلاث صيغ هي M^1TaF_6 و M^1TaF_7 و $M^1_3TaF_8$ ويتخذ التانتالوم في هذه المركبات أعداد التاسق 6,7,8 على التوالي. وإن مركبات عدد التاسق 7 هي الأكثر شيوعًا. وطريقة تحضير هذه المركبات عمومًا تشمل تفاعل خماسي الفلوريد مع حامض الهيدروفلوريك .

ج - الأوكسوهاليدات :

أمكن الحصول على أوكسوهاليدات بسيطة لعنصري Nb, V حيث صيغتها MOX_3 (حيث Br و Cl و F X =) والعنصر Ta لا يكون مركبات .

ويحضر أوكسو ثلاثي فلوريد الفناديوم $VOF_3(V)$ من تفاعل أوكسو ثلاثي كلوريد الفناديوم (V) مع حامض الهيدروفلوريك المركز. أو يحضر من أكسدة ثلاثي فلوريد الفناديوم بواسطة الأوكسجين الجزيئي عند درجات حرارية عالية . كما يلي :



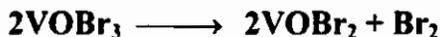
ويحضر المركبان $VOBr_3$, $VOCl_3$ من هلجنة أوكسيد (III) كما يلي :



كما يحضر من تفاعل الأوكسيد مع الهالوجين بوجود الكربون كما يلي :



والمركب VOF_3 مادة صلبة ، والمركبان $VOCl_3$ و $VOBr_3$ يوجدان في الحالة السائلة ، وهذه المركبات تتحلل بسهولة في الماء لتعطي خماسي الأوكسيد ، والمركب $VOBr_2$ غير مستقر حرارياً كما يلي :



والشكل الذي نتبناه جزيئات هذه المركبات هو رباعي السطوح المنحرف، ويحضر المركبان $NbOCl_3$ ، $NbOF_3$ بنفس طريقة تحضير المركبات المماثلة للفناديوم ، وهذان المركبان يتحللان أيضا في الماء مكونين خماسي الأوكسيد .

وأمكن الحصول على أعداد كبيرة من معقدات أوكسو هالو لهذه الفلزات. الفناديوم يكون المعقدات $M_2VO_2F_3$ ، $MVOF_5$ ، $MVOF_4$ والنيوبيوم يكون المعقدات M_4NbOF_7 ، M_3NbOF_6 ، M_2NbOF_5 المعقدات M_3TaOF_6 .

مركبات حالة التأكسد +5 :

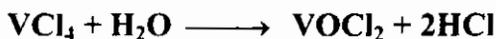
نعرف هذه الحالة للفناديوم بصورة جيدة ، وتتكون بسهولة بواسطة الاختزال المتعدل لحالة التأكسد +5. إن الأوكسيد VO_2 يحضر من خماسي الأوكسيد V_2O_5 بعدة طرق ومن أكثرها شهرة هي عملية الصهر مع حامض الأوكزاليك . وهذا الأوكسيد قابل للذوبان في كلا المحلولين الحامضي والقاعدي .

فتفاعله في محلول حامضي يعطي محاليل زرقاء تحتوي على الأيون VO^{2+} وتفاعله في محلول قاعدي يؤدي إلى تكون فنادات (IV) صيغتها $M_2^IVV_4O_9$ وهناك فنادات أخرى تشتق من حالة التأكسد +4 وهي M^IVVO_3 و $M_2^IVVO_4$ و $M_3^IVVO_5$ ، وهذه المركبات تحضر من التفاعل الحادث بين VO_2 وأوكسيدات العناصر القلوية عند درجات حرارية عالية .

ويكون الفناديوم رباعي فلوريد ورباعي كلوريد الفناديوم يحصل على المركب الأول من المركب الثاني وذلك بالتفاعل مع فلوريد الهيدروجين عند درجات الحرارة الاعتيادية. كما يلي :



أما رباعي كلوريد الفناديوم VCl_4 فيحضر بطرق مختلفة منهما من تفاعل خماسي أوكسيد الفناديوم مع رباعي كلوريد الكربون. ولهذه المركبات تركيب رباعي السطوح، وهي مركبات تتحلل في الماء معطية أوكسوهاليدات فناديوم (IV) كما يلي :

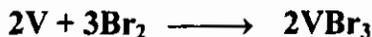


مركبات حالة التأكسد +3 :

إن حالة التأكسد هذه مهمة لعنصر الفناديوم . حيث أوكسيده V_2O_3 ذو صفات قاعدية ، وهو يذوب في الأحماض مكوناً أملاحاً تحتوي على أيون V^{3+} في أول أوكسيد الكربون عند درجة حرارة عالية. يتأكسد هذا الأوكسيد ببطئ بواسطة الهواء البارد متحولاً إلى الأوكسيد VO_2 . ويذوب V_2O_3 في حامض الهيدروكلوريك مكوناً الأملاح المنفقة .

ويكون الفناديوم (III) سلسلة متكاملة من ثلاثي الهاليدات. وجميعها مواد صلبة. يحضر VF_3 بامرار بخار HF فوق VCl_3 بدرجة حرارة 600 مئوية. أو بتسخين VF_4 في أحماض النيتروجين حيث يتجزأ VF_4 إلى VF_3 و VF_5 ويحضر VCl_3 من تسخين مسحوق الفناديوم مع ICl . أو بتسخين VCl_4 في جو من النيتروجين بدرجة حرارة 150 مئوية .

ويحضر VBr_3 بامرار البروم فوق كربيد الفناديوم بدرجة حرارة 600 مئوية. أو من معاملة مسحوق الفناديوم مع البروم عند درجة حرارة 40 مئوية. ويحضر بهذه الطريقة أيضاً المركب VI_3 كما يلي :



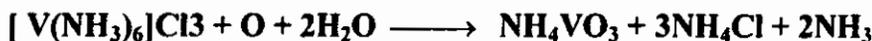
ويعرف لعنصري Nb, Ta ثلاثي الهاليدات $NbCl_3$, $TaBr_3$, $TaCl_3$,
 $NbBr_3$ يحصل علي ثلاثي هاليد من التجزؤ اللانسبي الرباعي للهاليد ، ويمكن
تحضير $NbCl_3$ أيضا من اختزال $NbCl_5$ بواسطة الهيدروجين بدرجة حرارة 400
منوية كما يلي :



وتتصف ثلاثي هاليدات الفناديوم باستثناء VF_3 ، بكونها مواد متميعة وجيدة
الذوبان في الماء وفي المذيبات العضوية ، وجميعها تكون هيدرات
مثل $[V(H_2O)_6]Cl_3$ أما VF_3 فهو لا يذوب في الماء أو في المذيبات
العضوية. يتصف المركب VCl_3 بتجزؤه اللانسبي عند التسخين إلى VCl_2 و
 VCl_4 أما VI_3 فيتجزأ إلي VI_2 و I_2 .

ويعرف للفناديوم المركبان $VOCl$ و $VOBr$ ، إذ يحضر المركب الأول
من تسخين $VOCl_2$ مع الهيدروجين، ويحضر المركب الثاني بتسخين $VOBr_2$ في
الفراغ. والمركب $VOCl$ بطئ الذوبان في الماء لكنه يذوب بسرعة في حامض
النايتريك. والمركب $VOBr$ يوجد بهيئة بلورية بشكل ثماني السطوح. وتتجزأ هذه
البلورات في الفراغ عند درجة حرارة 480 منوية معطية V_2O_3 , VBr_3 .

والمحلول المائي يحتوي على الأيون المعقد $[V(H_2O)_6]^{3+}$. يحصل على
هذا الأيون عند بلورة VCl_3 من المحلول المائي. حيث أن المركب $[V(NH_3)_6]Cl_3$
يتأكسد بواسطة الأوكسجين الرطب كما يلي :



ويكون الفناديوم معقدا متعادلاً باتحاده مع استيل اسيتون $[V(acac)_3]$ كما
يكون معقدا صيغته $[VF_3(H_2O)_3]$. يحضر المركب الأخير من إذابة V_2O_3

في حامض الهيدروفلوريك أو من اختزال V_2O_5 بواسطة محلول حامض الهيدروفلوريك. والمعقدات الأنيونية كثيرة. ومن أشهرها الفلوريدات. إذ لوحظ إن الفلزات القلوية تعطي معقدات فلوريدية صيغها $K[VF_4(H_2O)_2]$, $K_2[VF_5(H_2O)]$, $K_3[VF_6]$.

وأشكال هذه المركبات والمركبات المماثلة ثمانية السطوح. وإضافة إلى هذه المعقدات يكون الفناديوم المعقد $K_3[V(CN)_6]$ وذلك بترسيبه عند إضافة الكحول إلى مزيج يحتوي على محلول VCl_3 , KCN . الفناديوم في هذه المركبات يستعمل المدارات الهجينة d^2sp^3 . أي إن هذه المعقدات تعد من نوع ذات المدار الداخلي.

مركبات حالة التأكسد +2 :

هذه الحالة هي الأقل استقراراً من جميع حالات التأكسد السابقة ولجميع فلزات هذه الطائفة. وهذه الحالة معروفة جيداً بالنسبة للفناديوم، حيث تتصف المركبات الناتجة بأنها عوامل مختزلة قوية جداً.

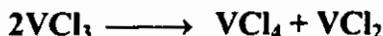


وتحدث حالة التأكسد هذه من اختزال محلول حامضي يحتوي على أيون V^{5+} وذلك بواسطة الزنك والهيئة المختزلة الناتجة توجد بهيئة الأيون $V(H_2O)^{2+}$. وتكون حالة التأكسد +2 للفناديوم ذات قدرة اختزالية عالية فهي تتأكسد بواسطة الماء محررة الهيدروجين يكون الفناديوم مركبات بسيطة مثل VSO_4 ويوجد هنا المركب متحذاً مع سبع جزيئات ماء تبلور. ويحصل على هذا المركب من محلول للفناديوم في محلول لحامض

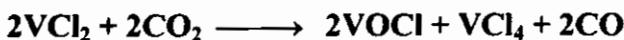
الكبريتيك. كما توجد للفناديوم في حالة التأكسد +2 أملاح مزدوجة يكونها بالاتحاد مع كبريتات الفلزات القلوية صيغتها $M_2^1SO_4 \cdot VSO_4 \cdot 6H_2O$.

وبجانب هذه المركبات هنالك مركبات بسيطة أخرى. يحضر أوكسيد الفناديوم VO بتسخين مسحوق الفناديوم مع V_2O_3 أو V_2O_5 عند درجة حرارة 1750 مئوية. وهو يتجزأ لانسبياً عند تسخينه في الفراغ إلى V_2O_3 والفناديوم.

ويوجد ثنائي كلوريد الفناديوم VCl_2 بهيأة صفائح رقيقة ذات لون أخضر فاتح. وهو مادة غير متطايرة، يحضر بإمرار تيار من غاز النايتروجين على VCl_3 في درجة حرارة 800 مئوية حيث يعاني المركب الأخير تجزؤاً لانسبياً. كما يلي :



ويمكن تقطير المركب المتطاير VCl_4 من مزيج المادتين الناتجتين . والمركب VCl_2 عامل مختزل قوي. فهو يستطيع أن يختزل CO_2 كما يلي :



ولقد حضر المركبات VBr_2 ، VL_2 ، الأول من اختزال VBr_3 والثاني من اختزال VI_3 .

ويكون الفناديوم بحالة التأكسد +2 معقدات أنيونية ومعقدات كاتأيونية . فالمعقد الكاتأيوني $[V(H_2O)_6]SO_4 \cdot H_2O$ يوجد بهيأة بلورات بنفسجية، ويحصل عليه من اختزال محلول V_2O_5 في حامض الكبريتيك بواسطة الصوديوم أو مملغم

الزنك. والمعقد الأنيوني $K_4[V(CN)_6].3H_2O$ مركب بلوري أصفر غامق يسهل أكسدته بواسطة الهواء. يحضر من إضافة محلول سيانيد البوتاسيوم إلى المحلول الذي يحصل عليه باختزال خلاص الفناديوم (III) بواسطة مملغم البوتاسيوم. ويمكن ترسيب بلورات المركب الناتج بإضافة الكحول إلى مزيج التفاعل .

طائفة الكروم :

وهي الطائفة VIA وتشمل عناصر الكروم (Cr) والمولبيدنيوم (Mo) والتنجستن (W) وتحتوي أغلفة تكافئها على ستة إلكترونات تشغل $d^5 ns^1 (n-1)$ ما عدا التنجستن الذي يتخذ التركيب الإلكتروني $d^4 ns^2 (n-1)$ لغلاف تكافئه . وهذه العناصر تشكل المجموعة الرابعة للسلاسل الانتقالية القصيرة ويبين الجدول التالي بعض خصائص هذه الفلزات .

ونستخلص من هذا الجدول الملاحظات الآتية :

أولاً: يختلف الكروم عن بقية طائفته بأن لديه حالتَي التأكسد $+2$ و $+3$ وإن حالة التأكسد $+2$ للكروم ذات قدرة اختزالية عالية جداً .

ثانياً: بغض النظر عن التركيب الإلكتروني المختلف لعنصري Mo, W فإن نصفي قطريهما الأيونيين متساويان تقريباً. وبذلك يكون لهذين العنصرين بعض الصفات الفيزيائية والكيميائية المشتركة .

ثالثاً: تعد درجات انصهار هذه الفلزات وخاصة التنجستن أعلى من درجات انصهار بقية الفلزات الانتقالية كل في سلسلة .

رابعاً: حالة التأكسد $+6$ للكروم ذات قدرة تأكسدية عالية أما بالنسبة لعنصري Mo و W فهي مستقرة جداً. وحالتا التأكسد $+2$, $+3$ للكروم لهما أهمية .

بعض خصائص طائفة الكروم

الخصائص	Cr	Mo	W
الكثافة (جم / سم ³)	7.2	10.2	19.1
درجة الانصهار م° (C)	1830	2600	3400
درجة الغليان م° (C)	2300	4800	5700
نصف القطر الأيوني M ⁶⁺ (A°)	0.52	0.62	0.65
نصف القطر الأيوني M ⁴⁺ (A°)	0.55	0.68	0.68
نصف القطر التساهمي (A°)	1.172	1.291	1.299
طاقة التأين (eV)			
الأول	6.764	7.131	7.98
الثاني	16.49	15.72	
الثالث	31		
الرابع	50		
الخامس	73		
السادس			
جهد التأكسد (eV) للتفاعلات			
Cr → Cr ²⁺ + 2e	0.91		
M → M ³⁺ + 3e	0.74	0.2	0.11
2Cr + 7H ₂ O → Cr ₂ O ₇ ²⁻ + 14H ⁺ + 12e	0.295		
Mo + 4H ₂ O → H ₂ MoO ₄ + 6H ⁺ + 6e		0.0	
W + 2H ₂ O → WO ₂ + 4H ⁺ + 4e			0.12
W + 3H ₂ O → WO + 6H ⁺ + 6e			0.09

وعلى ضوء حالة التأكسد +6 القصوى لفلزات هذه الطائفة، تعد الأوكسيدات MO_3 ذات صفات حامضية تامة ولا توجد مركبات كاتأيونية تحتوي على هذه الفلزات بحالة التأكسد هذه . تميل هذه الفلزات وبخاصة Mo , W لتكوين مركبات بوليميرية لحالة التأكسد +6. إن حالي التأكسد +4 , +5 للكروم أقل شهرة من بقية حالات التأكسد .

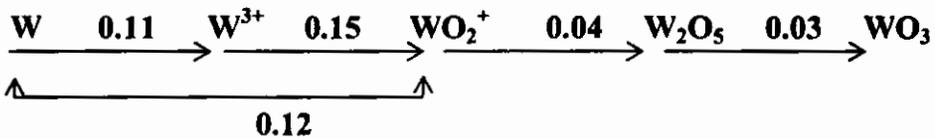
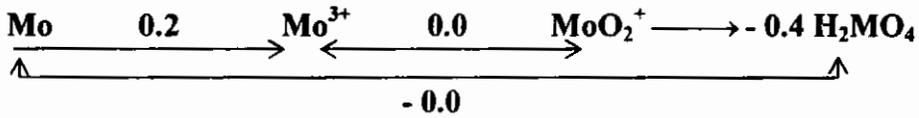
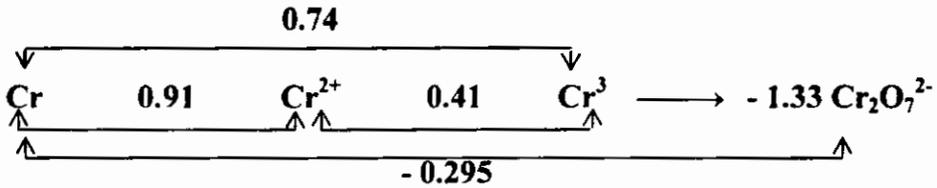
وعلى ضوء حالي التأكسد +2 , +3 للكروم تعد الأوكسيدات المشتقة من الحالة الأولى ذات صفات قاعدية تامة والأوكسيدات المشتقة من الحالة الثانية ذات صفات أمفوتيرية . يستطيع الكروم في هاتين الحالتين أن يكون مركبات متميئة بسيطة. ففي حالة التأكسد +2 يعد الكروم عاملاً مختزلاً قوياً في كلا المحلولين الحامضي والقاعدي. وفي حالة التأكسد +3 تعد مركبات الكروم في الوسط الحامض هي الأكثر استقراراً. ويستطيع الكروم من خلالها أن يكون مركبات معقدة مستقرة كاتأيونية وأنيونية .

ووجد إن حالات التأكسد الأخرى لعنصري Mo و W تشمل +3 , +4 , +5 , +2 . ولا يكون هذان العنصران بحالات التأكسد هذه مركبات كاتأيونية بسيطة باستثناء الأيون $Mo(H_2O)_6^{3+}$.

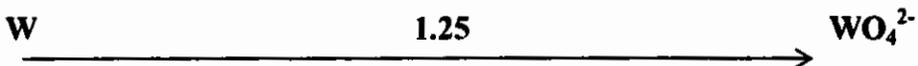
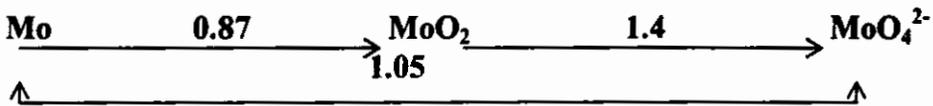
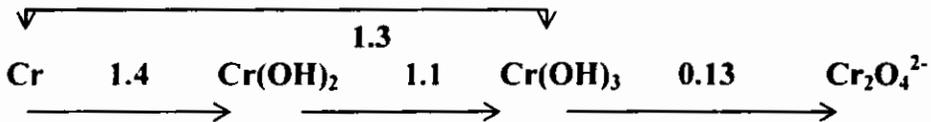
مخطط حالات التأكسد :

نلخص فيما يلي العلاقات بين حالات التأكسد لهذه الفلزات في المحلولين الحامضي والقاعدي :

1- المحلول الحامضي :



2- المحلول القاعدي :



يلاحظ أن Cr^{2+} عامل مختزل قوي في كلا المحلولين الحامضي والقاعدي فهو يتأكسد بسهولة في الهواء ويستطيع في ظروف معينة أن يختزل الماء إلى الهيدروجين كما يستطيع أن يزيل الأوكسجين كلياً من مزيج غازي. يلاحظ تأكسد Cr^{2+} إلى Cr^{3+} من خلال تبدل لون المحلول من اللون الأزرق إلى اللون البنفسجي .

عناصر طائفة الكروم :

تبلغ نسب انتشار فلزات هذه الطائفة حسب التسلسل 1.8×10^{-2} (Cr) و 7.5×10^{-4} (Mo) و $1 \times 10\%$ (W) . ونجد أن الكروم فلز أبيض صلب لماع . الخام الرئيسي للكروم يدعى كرومايت Chromite وصيغته $FeCr_2O_4$ ويتخذ تركيب البينيل. والموليبدينوم فلز أبيض ويوجد في الطبيعة بخام يسمى موليبدينايت Molybdenite صيغته MoS_2 ويوجد التنجستن في خام ولفرامايت Wolframite وهو مزيج من المركبين $MnWO_4$, $FeWO_4$.

وهذه الفلزات جميعاً تستطيع استغلال الكترولونات تكافئها لغرض تكوين روابط. وأغلبية المركبات الناتجة ملونة وغير متطايرة. وأغلب المركبات التي يكونها عنصراً Mo , W تخص حالتى التأكسد +5 , +6 . وهذه الفلزات جميعاً تكون مركبات لحالة التأكسد +2. وهذه المركبات بوليمرية وغير متطايرة. لكن المركبات التي يكونها الكروم (مثل $CrCl_2$) بسيطة ولم يعرف تركيبها .

ويكون الكروم في حالة التأكسد +3 مركبات كثيرة أمكن تشخيصها بصورة جيدة، والمركبات المماثلة التي يكونها Mo تتصف بكونها ذات قدرة اختزالية. أما مركبات التنجستن فهي قليلاً جداً ولم يتم تشخيصها بصورة مقبولة. ومن هذه الملاحظات نستنتج أن حالة التأكسد +3 هي المهمة جداً والأكثر استقراراً في

عنصر الكروم دون العنصرين الآخرين ، ولحالة التأكسد +4 نحصل على استنتاج معاكس تمامًا ، حيث إن مركبات **Mo** , **W** شخّصت بصورة أفضل بكثير من مركبات الكروم .

والكروم هو واحد من الفلزات المهمة جدًا بسبب استعمالاته الصناعية الكثيرة كفلز (مثل استعماله كمادة واقية للفولاذ أو بهيأة فولاذ غير قابل للصدأ يعزي استعماله كمادة واقية إلى فقدانه الفعالية الكيميائية عند معاملته بأحماض مؤكسدة أو أحماض مركزة) أو كأيون موجب (حالة التأكسد +6 في الأوكسيد CrO_3 وأيون $Cr_2O_7^{2-}$) ذي قدرة تأكسدية عالية .

ويحضّر الكروم بهيأة سبيكة حديد - كروم ، (سبيكة تستعمل في صناعة الفولاذ المقاوم للصدأ) وذلك باختزال خام $FeCr_2O_4$ بواسطة الكربون. وإذا ما أريد فصل الكروم عن الحديد ينبغي تحويل الخام إلى مركب كرومات قابل للذوبان (ثنائي كرومات الصوديوم) من ثم تحويل هنا المركب إلى الأوكسيد (Cr_2O_3) ، والآخر اختزال هذا الأوكسيد بواسطة الألمنيوم للحصول على فلز الكروم. وهذه العمليات نلخصها بالمعادلات الآتية :



ويذاب الراسب (بعد فصله) بالماء وتجرى عملية الترشيح ، ثم يجعل المحلول حامضياً ، وتجرى عملية البلورة للحصول على ثنائي كرومات الصوديوم القابل للذوبان كما يلي :



ويحصل على الكروم في الأغراض التحليلية أيضًا وذلك بترسيبه من محلول لحامض الكروميك أو كبريتات الكروميك باستعمال حامض الكبريتيك .

ويعد خام MoS_2 مصدرًا رئيسيًا للحصول على الموليبدنيوم الذي يستعمل لأغراض تجارية وصناعية. يحضر هذا الفلز بتحويل الخام إلى ثلاثي الأوكسيد MoO_3 ، ثم اختزال هذا الأوكسيد بواسطة الألمنيوم أو الهيدروجين أو الكربون عند درجة حرارة عالية كما يلي :



ويحضر التتجستن من اختزال خام $FeWO_4$ بواسطة الألمنيوم كما يلي :



مركبات حالة التأكسد +6 :-

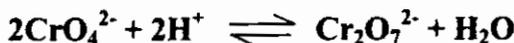
أ - الأوكسيدات :

يحصل على أوكسيد CrO_3 بمثابة راسب أحمر براق وذلك من تفاعل حامض الكبريتيك المركز مع محلول مركز أما لثنائي كرومات الصوديوم أو ثنائي كرومات البوتاسيوم .

أما الأوكسيد المماثل لكل من عنصري Mo , W فيحصل عليه من أكسدة الفلز أو أحد مركباته بواسطة الأوكسجين. والأوكسيد CrO_3 بخلاف الأوكسيدين المماثل لعنصري Mo , W يتصف بكونه غير مستقر حراريًا، فهو يبدأ بفقدان أوكسجينه إذا ما سخن إلى أعلى من درجة انصهاره، ويحصل تجزؤه على مراحل كما يلي :



وهذا الأوكسيد جيد الذوبان في الماء بخلاف أوكسيدي العنصرين الآخرين ، وهو عامل مؤكسد قوي جدًا. وذوبانه في الماء يؤدي إلى تكوين محلول أحمر يحتوي على حامض الكروميك H_2CrO_4 وحامض ثنائي كروميك $\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ وهما من الأحماض القوية. ويتم الحصول على أملاح الكرومات CrO_4^{2-} بإضافة القواعد، وتحميض الكرومات يؤدي إلى الحصول على أملاح ثنائي كرومات كما يلي :



ويتم الحصول على أملاح الموليبيدات MoO_4^{2-} من الأوكسيد MoO_3 في المحاليل القاعدية القلوية. وبازدياد حامضية محلول الموليبيدات يزداد الميل لتكوين أنيونات بوليمرية مثل الباراموليبيدات ذات الصيغة $\text{M}_4^I[\text{Mo}_8\text{O}_{26}]$. وتعرف أملاح مماثلة للتجستن تحضر بازدياد حامضية أيونات التجستات WO_4^{2-} كما يلي :



ب - الهاليدات :

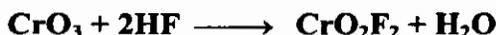
إن سداسي الهاليدات معروفة لعنصر الكروم، غير إن الموليبيدينوم يكون سداسي فلوريد فقط ، في حين إن التجستن يكون سداسي الهاليدات باستثناء سداسي الأيوديد . وتحضر سداسي الهاليدات جميعًا بالاتحاد المباشر ، وأمكن أيضًا الحصول على سداسي فلوريد التجستن من تفاعل فلوريد الانتمون SbF_3 وسداسي كلوريد التجستن ، ويحضر المركب الأخير من كلورة الأوكسيد WO_3 .

ويعد سداسي كلوريد سداسي بروميد التجسّن أقل استقراراً حرارياً من سداسي الفلوريد ، سداسي الكلوريد يتحلل قليلاً عند درجة غليانه، وسداسي البروميد على درجة من الاستقرار حتى تدفئته عند بحيث لا يمكن تقدير كثافته البخارية .

ج - الأوكسي هاليدات :

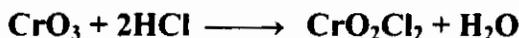
تكون هذه الفلزات وهي في أعلى حالات تأكسدها مركبات أوكسي هاليدية بسيطة ، وهي ذات خصائص جزيئية. والمركبات التي أمكن فصلها تشمل WOX_4 , $MoOX_4$, WO_2X_2 , MoO_2X_2 , CrO_2X_2 . لا يشترك اليود في تكوين هذه المركبات. يطلق على المركبات الخاصة بالكروم اسم مركبات الكروميل **Chromyl** .

ويتم الحصول على كروميل فلوريد CrO_2F_2 بشكل بلورات بنفسجية من التفاعل الحاصل بين أوكسيد CrO_3 وفلوريد الهيدروجين كما يلي :



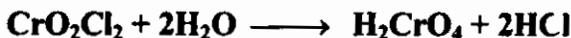
ومركب الموليبدنيوم المماثل يحضر من تفاعل فلوريد الهيدروجين مع MoO_2Cl_2 .

ويعد مركب كروميل فلوريد مادة مؤكسدة قوية جدًا. وهو أكثر فعالية من MoO_2F_2 . كروميل كلوريد سائل ذو لون أحمر غامق يتكون بحصيلة جيدة من تفاعل ثنائي كرومات الصوديوم أو أوكسيد الكروم (VI) مع حامض الهيدروكلوريك في محيط حامض الكبريتيك المركز كما يلي :



وتحضر مركبات الموليبدنيوم والتنجستن المماثلة (وكذلك WO_2Br_2) بواسطة الاتحاد المباشر للهالوجين مع ثنائي الأوكسيد عند درجات حرارية عالية. يحصل على WOX_4 ممتزجا مع المركب WO_2X_2 الأقل تطايرًا منه ، وبذا يمكن فصلهما بواسطة التقطير.

ويعد كروميل كلوريد أكثر تطايرًا وأكثر فعالية من مثيله مركبي الموليبدنيوم والتنجستن . وعلاوة على ذلك هو عامل مؤكسد أقوى منهما . يتجزأ كروميل كلوريد وموليبيديل كلوريد بواسطة الماء. كما يلي :



ويعرف لهذه الفلزات عدد من معقدات أوكسي هاليدات . فبالنسبة للكروم توجد فقط المعقدات ذات الصيغة $\text{M}[\text{CrO}_3\text{X}]$. وعلى وجه التحديد أمكن تحضير $6+$. يرجح أيضا إمكانية تكوين مركبي البرومو والأيدودو . يتخذ الأيون السالب $[\text{CrO}_3\text{F}]^-$ شكلاً رباعي السطوح .

ولعنصري W , Mo حضرت مركبات أوكسي فلورو فقط، وهي لعنصر Mo تتخذ الصيغ $\text{M}_3[\text{WO}_3\text{F}_3]$, $\text{M}_2[\text{WO}_2\text{F}_4]$, $\text{M}_2[\text{MoO}_3\text{F}_2]$ والأيون $[\text{MoO}_2\text{F}_4]^{2-}$ ذو شكل ثماني السطوح. وبالنسبة لعنصر W تتخذ هذه المركبات الصيغ $\text{M}_3[\text{WO}_3\text{F}_3]$, $\text{M}_2[\text{WO}_2\text{F}_4]$, $\text{M}[\text{WO}_2\text{F}_3(\text{H}_2\text{O})]$ ، ومركبات الصيغة الأولى هي الأكثر شيوعًا .

مركبات حالة التأكسد +5 :

أمكن تحضير المركبين $KCrOF_4$ و $AgCrOF_4$ من تفاعل ثلاثي فلوريد البروم مع مزيج يحتوي على كلوريد فلزي وأوكسيد CrO_3 . وتم تحضير مركبات أوكسي كلورو وصيغتها $M[CrOCl_4]$, ($M = K, Rb, Cs, NH_4^+$) $_2(CrOCl_5)$ (حيث M تمثل أيون بيريدينيوم) وذلك من اختزال الأوكسيد CrO_3 بواسطة محلول حامض الهيدروكلوريك المركز جدًا بوجود كلوريد فلزي وعند درجة حرارة الصفر المئوي .

كما يعرف لعنصري W, Mo أنواع متعددة من المركبات، وأكثرها مركبات أنيونية. ومن بين المركبات البسيطة أمكن تشخيص أمكن تشخيص الأوكسيد Mo_2O_5 . ويعرف هاليد بسيط واحد وهو $MoCl_5$ الذي يحضر بالاتحاد المباشر عند درجة حرارة عالية . وهو يتفاعل بشدة مع الماء، يسلك كحامض لويس باتحاده مع الأيثر مكونًا $MoCl_5 \cdot 2(C_2H_5)_2O$ ، وعند تسخين $(MoCl_5)$ يتحول إلى MoO_2Cl_2 .

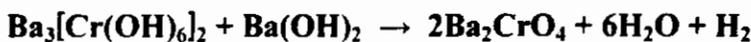
يعرف لعنصري W, Mo معقدات كثيرة. وأشهر هذه المعقدات هي معقدات الأوكسي هاليدية ومعقدات السيانيد. وصيغ هذه المركبات تشمل $M_2[MoOF_5]$ وكذلك مركبات متعددة النواة كما يلي :



مركبات حالة التأكسد +4 :

حضر عدد قليل جدًا من هذه المركبات لعنصر الكروم، فالمركب CrF_4 هو الناتج الرئيسي للتفاعل الحاصل بين الفلور وثلاثي فلوريد أو ثلاثي كلوريد

الكروم، وهذا المركب يتجزأ مباشرة في الماء. وقد تم أيضاً تحضير المركب K_2CrF_6 . ثم تم في محاليل قاعدية تحضير مركبات الكروم في حالة التأكسد +4. كما يلي :



وحضر عدد من المركبات البسيطة الأنيونية لعنصري W , Mo . ورباعي كلوريد الموليبدنيوم مركب متطاير وعند تسخينه يتجزأ إلى خماسي كلوريد وثلاثي كلوريد، تحضر رباعي الهاليدات من سداسي الكلوريد أما بالاختزال بواسطة الهيدروجين (بالنسبة للمركب WCl_4) أو بالتسخين في سائل أيوديد الهيدروجين (بالنسبة للمركب Wl_4) تحت الضغط .

ويعرف لعنصري W , Mo عدد قليل من المعقدات لحالة التأكسد +4. وفي أغلب هذه المركبات تتخذ الذرة المركزية عدد التناسق 6 كما في $K_2[Mo(SCN)_6]$, $K_2[W(OH)Cl_5]$. يكون هذان العنصران سلسلتين من مركبات السيانيد وهما $M_4[Mo(CN)_8]$, $M_4[WO_2(CN)_4]$, $M_4[MoO_2(CN)_4]$, $M_4[W(CN)_8]$.

مركبات حالة التأكسد +3 :

ووجد أن هنالك فرقان رئيسيان في كيمياء الكروم بحالة التأكسد +3 مقارنة بكيمياء عنصري W , Mo لنفس حالة التأكسد :

1- توجد كاتايونات بسيطة للكروم ولكن ليس لعنصر W ولحد ما ليس لعنصر Mo .

2- الكروم بحالة التأكسد +3 مستقر نحو التأكسد في المحلول الحامضي ، بينما عنصرا Mo و W بهذه الحالة التأكسدية يتحولان بسهولة إلى حالة التأكسد +6. حيث إن حالة التأكسد +3 ليست على السدوام متشابهة لعصري Mo , W . فالموليبدينوم يستطيع أن يكون مركبات بسيطة مثل ثلاثي الهاليدات وبعض المركبات المعقدة لكن التنجستن معروف بهيأة أملاح للحامض $H_3W_2Cl_9$.

ويلاحظ أن الميزة الرئيسية لعنصر الكروم في حالة التأكسد +3 تتمثل في ميله الشديد لتكوين مركبات معقدة، وهي ميزة يشاطرها بها عنصر الكوبلت (III) والبلاتين (IV) فقط. وعلى الرغم من أن أغلب مركبات الكروم (III) معقدة، إلا إنه يكون أيضًا عددًا كبيرًا من المركبات البسيطة .

ويتكون أوكسيد الكروم Cr_2O_3 من التجزؤ الحراري لثنائي كرومات الأمونيوم ذي الأوكسيد الممتعي $Cr_2O_3 \cdot xH_2O$. يذوب هذا الأوكسيد في محاليل الأحماض أو القواعد القوية. يعطي في المحاليل الحامضية القوية أملاح الأيون $[Cr(H_2O)_6]^{3+}$. ويعطي في المحاليل القاعدية القوية أملاح الأيون $[Cr(OH)_4]^-$.

وتبين أن جميع هاليدات الكروم معروفة باستثناء ثلاثي أيوديد الكروم. وتحضر هذه الهاليدات بالطرق التقليدية التي تشمل تفاعل الهالوجين مع Cr_2O_3 بوجود الكربون، أو بالاتحاد المباشر. وهذه الهاليدات مركبات ملونة وقليلة التطاير. وثلاثي كلوريد وثلاثي بروميد الكروم مركبات غير أيونية. يوجد المركب $CrCl_3 \cdot 6H_2O$ بثلاث صيغ أيسومرية. ويوجد أيسومران للمركب $CrBr_3 \cdot 6H_2O$ وهما $[Cr(H_2O)_6]Br_3$ ولونه للمركب بنفسجي، $[Cr(H_2O)_4Br_2]Br$ ولونه أخضر .

والمركبات البسيطة التي يكونها الموليبدنيوم هي الهاليدات والأكسي هاليدات فقط. ومن بين الهاليدات أمكن الحصول على ثلاثي كلوريد وثلاثي بسروميد الموليبدنيوم ، الأول من اختزال خماسي الكلوريد بواسطة الهيدروجين، والثاني بواسطة الاتحاد المباشر. وهذان الهاليدان خاملان نحو الماء وأغلب المذيبات العضوية، غير انهما يكونان مركبات إضافة مع البيريدين مثل المركب $\text{MoBr}_3 \cdot 3\text{py}$.

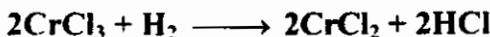
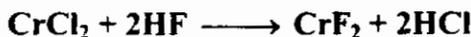
وثلاثي الكلوريد عند التسخين الشديد يتجزأ إلى ثنائي ورباعي الكلوريد. ومن الأكسي هاليدات تعرف للموليبدنيوم مركبات صيغتها $\text{MoOX} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. ومن المركبات المعقدة التي يكونها الموليبدنيوم في حالة التأكسد $3+$ هي معقداته مع الفلور $\text{M}[\text{MoF}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}]$ ومع الثايوسيانات $\text{M}_3[\text{Mo}(\text{SCN})_6]$ ومع السيانيد $\text{K}_4[\text{Mo}(\text{CN})_7 \cdot \text{H}_2\text{O}]$ ، وجميع هذه المركبات المعقدة عوامل مختزلة .

مركبات حالة التأكسد $2+$:-

يلاحظ في حالة التأكسد $2+$ نفس الظروف التي ذكرناها عن كيمياء الكروم بحالة التأكسد $3+$ مقارنة بكيمياء عنصر Mo ، W لنفس حالة التأكسد. إذ يعرف للكروم في حالة التأكسد $2+$ عدد من المركبات البسيطة والمعقدة، غير أن أغلب هذه المركبات من العوامل المختزلة في كلا المحلولين الحامضي والقاعدي . ولا توجد مركبات بسيطة للموليبدنيوم والتنجستن باستثناء مركبات ثنائي هاليدات المعقدة .

وعند اختزال أيون Cr^{3+} وهو في الأيون $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ بواسطة التحليل الكهربائي أو بواسطة اختزاله بواسطة الزنك والأحماض المخففة يحصل على

محتثيل تحتوي على أيون Cr^{2+} . ومن هذه المحدثن أمكس فصل مركبات مثل $\text{CrCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cr}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$, $\text{CrSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. وتكصر ثنائي الهاليدات اللامائية بعدة طرق تذكر منها :



ونظراً لأن أيون Cr^{2+} عاملاً مختزلاً قوياً في كلا المحلولين الحامضي والقاعدي نتوقع أن يكون ميله لتكوين مركبات معقدة مستقرة أقل بكثير من ميل Cr^{3+} . وأهم مركبات Cr^{2+} المعقدة التي درست هي التي يكونها مع الأمونيا حيث لوحظ إن المركب CrCl_2 يمكن أن يستوعب في كرة التناسق جزيئات من الأمونيا تتراوح ما بين 6 جزيئات إلى جزيئتين . ومن المركبات الأخرى نذاكر معقداته مع أثيلين ثنائي أمين والبيريدين، ومعقدات الثاوسيانات $[\text{Cr}(\text{SCN})_6]^{4-}$ ومعقدات السيانيد $[\text{Cr}(\text{CN})_6]^{4-}$.

ومعقدات الكروم مع الأمونيا وأثيلين ثنائي أمين وأيون الثاوسيانات تعد من ذوات الأوربتال الخارجي sp^3d^2 ، وفيها يحتوي الكروم على أربعة الكترونات منفردة في اوربتالات d الداخلية (3d). غير إن معقدة مع السيانيد من المعقدات ذات الاوربتال الداخلي d^2sp^3 وفيه يحتوي الكروم على الكترولين منفردين فقط في اوربتالات 3d.

وهذه المعقدات على درجات استقرارية مختلفة في الهواء وفي المحاليل المائية. ومعقداته مع الهايدرازين مستقرة وهي تتخذ الصيغ $\text{CrCl}_2 \cdot 2\text{N}_2\text{H}_4$ و $\text{CrI}_2 \cdot 2\text{N}_2\text{H}_4$ وتتصف بعدم قابليتها للذوبان في الماء ومستقرة نحو الأوكسجين الجوي .

طائفة المنجنيز :

وهي الطائفة (VII)A وتشمل عناصر المنجنيز (Mn) والتكنيتيوم (Tc) والرينيوم (Re) وتحتوي أغلفة تكافئها على سبعة إلكترونات تشغل $(n-1)d^5 ns_2$. وهذه العناصر تشكل المجموعة الخامسة للسلاسل الانتقالية القصيرة. العنصر الأول والعنصر الأخير من هذه الطائفة يوجدان في الطبيعة. يبين الجدول التالي بعض خصائص هذه الفلزات :

بعض خصائص طائفة المنجنيز

الخصائص	Mn	Tc	Re
الكثافة (جم / سم ³)	7.21	11.5	20.9
درجة الانصهار (م°)	1247	2150	3150
درجة الغليان (م°)	2030	—	—
نصف القطر الأيوني + $M^7 (A^0)$	0.46	—	—
نصف القطر الأيوني + $M^2 (A^0)$	0.80	—	—
نصف القطر التساهمي (A^0)	1.26	1.36	1.37
<u>طاقة التأين (ev)</u>			
الأول	7.43	7.28	7.87
الثاني	15.46	14.26	—
<u>جهد التأكسد (ev) للتفاعلات</u>			
$Mn \rightarrow Mn^{2+} + 2e$	1.18	—	—
$M + 4H_2O \rightarrow MO_4^- + 8H^+ + 7e$	-0.79	-0.47	-0.34

ونلاحظ أن كثافة هذه الفلزات طبيعية بالنسبة لموقعها في الجدول الدوري ودرجة انصهار عنصرى Re , Tc عالية وإن كثافة العنصر الأخير لا تعلوها الا درجة انصهار التنجستن ، وتختلف كيمياء المنجنيز عن كيمياء عنصرى Re و Tc وإن هذا الاختلاف هو أكثر وضوحاً من الاختلاف بين العنصر الأول والعنصرين الثاني والثالث في الطائفتين $VI A$, $V A$.

وأعلى حالة التأكسد في هذه الطائفة هي حالة التأكسد $+7$ وفي هذه الحالة يعد المنجنيز عاملاً مؤكسداً قوياً في كلا المحلولين الحامضي والقاعدي. إمسا عنصرى Re , Tc في هذه الحالة فهما أكثر استقراراً. والأكاسيد M_2O_7 التي تقترن بهذه الحالة تكون ذات صفات حامضية تامة .

وتبدي عناصر هذه الطائفة حالات تأكسد متعددة أخرى وهو أمر متوقع بين طوائف الفلزات الانتقالية. وحالة التأكسد الأقل تعد مستقرة في العنصر الأول ويقل استقرارها في العنصرين الثاني والثالث، كما أن الميل لتكوين المركبات البسيطة لحالة التأكسد الأقل يكون أكبر ما يمكن لدي العنصر الأول ويتناقص هذا الميل للعنصرين الثاني والثالث .

عناصر طائفة المنجنيز :

المنجنيز عنصر منتشر في الطبيعة ويشكل 0.085% من قشرة الأرض. والتكنيتيوم لا يوجد في الطبيعة وهو عنصر ذو نشاط اشعاعي. أما الرينيوم فهو نادر الوجود ويوجد في قشرة الأرض بكمية تصل إلى حوالي $1 \times 10^{-7}\%$. وأهم خامات المنجنيز هو البارولوسايت (MnO_2) pyrolusite الذي يحصل على الفلز منه بواسطة الاختزال بالالمنيوم. وهذا التفاعل طارد للحرارة بشدة بحيث أن الأوكسيد MnO_2 يتحول إلى Mn_3O_4 الذي يختزل بعد ذلك بواسطة الالمنيوم .

ويحضر التكنيتيوم بمثابة نظائر مشعة. وذلك بقذف أوكسيد الموليبدنيوم MoO_3 بواسطة النيوترونات .

كما يوجد التكنيتيوم بكمية تصل إلى حوالي 6% من نواتج انشطار اليورانيوم -235. وأهم مصدر للرينيوم هو خام موليبدينايت الذي يحتوي على كمية من الرينيوم تبلغ حوالي $2 \times 10^{-3} \%$.

والمنجنيز عنصر فعال ويستطيع إزاحة الهيدروجين من محاليل مخففة من أحماض قوية غير مؤكسدة، ويتحول إلى حالة التأكسد +2 .



كما يكون المنجنيز محلولاً يحتوي على أيون Mn^{+2} عند تفاعله مع حامض النيتريك المركز أو حامض الكبريتيك. يؤدي اتحاده مع الأوكسجين عند درجات حرارية عالية إلى تكوين الأوكسيد Mn_3O_4 (وهو أوكسيد يتألف من $\text{Mn}_2\text{O}_3, \text{MnO}$) .

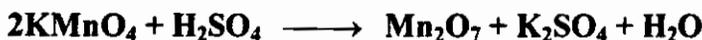
كما إن اتحاده بالكبريت يعطي MnS . واتحاده مع الكلور يعطي MnCl_2 ومع الفلور يعطي مزيجاً من MnF_2 و MnF_3 . وعند درجة حرارة 1200 مئوية يتفاعل المنجنيز بشدة مع النيتروجين مكوناً نتريد المنجنيز Mn_3N_2 . ويتكون كربيد المنجنيز بالاتحاد المباشر عند تسخين العنصرين معاً . يبدو أن الفلز في درجات الحرارة العادية غير فعال نحو الهيدروجين .

وتبين أن التكنيتيوم والرينيوم يتشابهان في سلوكهما الكيميائي. لا يتأثر كل منهما بحامض الهيدروكلوريك، غير انهما يذوبان بسهولة في حامض النايتريك مكونين حالة التأكسد 7 ($\text{HReO}_4, \text{HTcO}_4$) يؤدي حرقهما في الهواء إلى تكوين

الأوكسيد Mn_2O_4 . ويؤدي تفاعل الرينيوم مع وفر من الفلور والكلور إلى تكوين الهاليدات المتطايرة $ReCl_5$, ReF_6 على التوالي. واتحاده مع البروم يعطي $ReBr_3$. ويؤدي صهر الرينيوم مع الكبريت إلى تكوين الكبريتيد ReS_2 . والرينيوم خامل نحو الهيدروجين والنيتروجين .

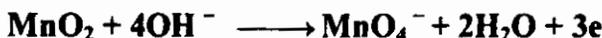
مركبات حالة التأكسد +7 :-

المركبات المعروفة لهذه العناصر في حالة التأكسد +7 هي أوكسيداتها Mn_2O_7 ومركبات مشتقة منها. ومن الملاحظ إن هذه العناصر لا تعطي مركبات هاليدية غير أن الرينيوم والمنجنيز يكونان أوكسي هاليدات. يحضر أوكسيد Mn_2O_7 من التفاعل الحاصل بين برمنجنات البوتاسيوم وحامض الكبريتيك المركز كما يلي :



والأوكسيد المماثل لكل من عنصري Tc و Re يحضر من تسخين الفلز المعنى مع الأوكسجين، وهي طريقة لا تستعمل لتحضير Mn_2O_7 لأن هذا الأوكسيد غير مستقر حرارياً. فهو يبدأ بخسارة الأوكسجين عند درجة حرارة الصفر المئوي، في حين أن أوكسيدي Tc , Re المماثلين. يمكن أن يتساميا دون أن يخسرا أوكسجينهما. وجميع أوكسيدات هذه العناصر تنوب بسهولة في الماء مكونة محاليل حامضية قوية .

توجد هذه الفلزات في الأيون السالب لأملاح تسمى برمنجنات MnO_4^- وبرتكات TcO_4^- وبرينات ReO_4^- . تحضر البرمنجنات من أكسدة أوكسيد المنجنيز أو ثاني أوكسيد المنجنيز كما يلي :



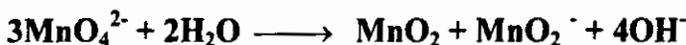
ووسط التفاعل يجب أن يكون قاعدياً معتدلاً لأن زيادة القاعدية تؤدي إلى تكوين أيون المنجنات MnO_4^{2-} . وتحضر البرينات مع معادلة محلول أوكسيده Re_2O_7 الحامضي .

ولا تكون هذه العناصر مركبات تحتوي على أيون الهاليد فقط غير أن المنجنيز والرينيوم يكونان المركبات الأوكسوهاليدية MnO_3F , ReO_3 , Br , ReO_3Cl , ReO_2F_3 , MnO_3F عند معاملة المنجنيز مع نترات البوتاسيوم في مذيب فلوريد الهيدروجين ، أو من تفاعل فلوريد الهيدروجين مع برمنغنات البوتاسيوم. وهذا المركب بحالة غاز وعديم الاستقرار. وتحضر أوكسي فلوريدات الرينيوم من تفاعل Re_2O_7 أو برينات البوتاسيوم مع الفلور المخفف بالنيتروجين .

مركبات حالة التأكسد +6 :-

أوكسيد المنجنيز MnO_3 بحد ذاته ليس له وجود، غير أن الأملاح المشتقة منه معروفة بصورة جيدة. تعرف هذه الأملاح باسم منجنات وصيغتها M_2MnO_4 .

وتحضر بصهر مزيج من الأوكسيد MnO_2 وكمية زائدة من قلوب وجود عامل مؤكسد مثل نترات البوتاسيوم أو أوكسجين الجو. وهي مركبات ذات لون أخضر غامق وتكون مستقرة فقط عندما توجد في محلول قاعدي، إذ تتجزأ في المحلول الحامضي أو المتعادل كما يلي :



وأوكسيد الرينيوم ReO_3 معروف ، وقد حضر بمثابة مادة حمراء من اختزال Re_2O_7 مع فلز الرينيوم، وهو خامل نحو الماء ونحو حامض الهيدروكلوريك ونحو القواعد المخففة. ويتأكسد بواسطة حامض النايتريك إلى حامض بررينيك .

والهاليد الوحيد المعروف لهذه الفلزات هو ReF_6 . يحصل على هذا الهاليد بمثابة غاز عديم اللون من تفاعل الرينيوم مع الفلور عند درجة حرارة 125 مئوية. وهو مركب على درجة كبيرة من عدم الاستقرارية ويستعمل كمادة مفلورة للمركبات العضوية، ويتجزأ مباشرة بواسطة الماء .

كما يعرف للرينيوم ثلاثة أوكسي هاليدات وهي ReOF_4 , ReOCl_4 و ReO_2F_2 . ولا يعرف للمنجنيز مركبات مماثلة. تحضر الأوكسي فلوريدات من التفاعل الحاصل بين الرينيوم ومزيج من الفلور والأوكسجين بين درجتى حرارة 125-300 مئوية. ويحضر الأوكسي كلوريد كلوريد من تسخين مزيج من خماسي وثلاثي كلوريد الرينيوم في الأوكسجين إلى درجة حرارة 150 مئوية .

مركبات حالة التأكسد +5 :

لم تعرف حالة التأكسد +5 للمنجنيز إلا حديثاً. وتتمثل بأيون منجنات (V) وهو MnO_4^{3-} . وطرق التحضير التي احدهما تشبه طريقة تحضير المنجنات (VI) لكنها تختلف في نسب المواد المتفاعلة، تشمل ما يلي :

- (أ) اختزال محلول البرمنجنات القاعدي بواسطة أيون الأيوديد .
- (ب) أكسدة مركبات Mn^{2+} بواسطة نترات البوتاسيوم في منصهر قاعدي .

(ج) الأكسدة الجوية لمزيج منصهر يتألف من ثنائي أكسيد المنجنيز وهيدروكسيد فلزي .

(د) التفاعل بين أيون البرمنجنات وهيدروكسيد فلزي، أما في محلول مائي أو بالحالة اللامائية عند درجة حرارة عالية .

(هـ) التفاعل بين أيون المنغنات (VI) وهيدروكسيد فلزي مناسب عند درجات حرارة عالية .

ومن المركبات التي حضرت كملح للصوديوم هو المركب $\text{Na}_3\text{MnO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$. وكملاح لامائي للبتواسيوم هو $\text{K}_3[\text{MnO}_4]$ والمركب الأخير ذو استقرار حراري يصل إلى درجة حرارة 1000 مئوية . وهذا المركب ذو لون أزرق غامق قابل للذوبان في القلويات المركزة .

والمركب ReCl_5 هو المركب الهاليدوي الوحيد الذي أمكن تحضيره لعناصر هذه الطائفة. وهو يحضر بالاتحاد المباشر ويتسامى هذا المركب في الفراغ ، وعند تسخينه مع النايترجين يتجزأ إلى الكلور وثلاثي كلوريد الرينيوم. يحترق في الهواء مكوناً ReOCl_4 , ReO_3Cl .

مركبات حالة التأكسد +4 :-

حالة التأكسد +4 معروفة لعنصري Mn و Re ، وهذه الحالة أقل شهرة لعنصر Tc وتعرف له مركبات قليلة فقط. والأكسيد MO_2 معروف للعناصر الثلاثة. فالأكسيد MnO_2 ذو الانتشار الواسع في الطبيعة ، الذي يشكل الخام الرئيسي للمنجنيز، يحضر بهيأة لامائية من حرق نترات المنجنيز.

والأكسيد TcO_2 يحضر بهيأة مائية من اختزال محلول برتكنات المائي بواسطة الزنك وحمض الهيدروكلوريك. ويحضر بهيأة لامائية من التجزؤ

الحراري لمركب برتكنات الأمونيوم. ويحصل على $\text{ReO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ باختزال محلول برينات بواسطة التحلل الكهربائي، أو يحضر من اختزال Re_2O_7 بواسطة الهيدروجين عند درجة حرارة 300 مئوية، وهذه الطريقة تعطي الأوكسيد بهيئة لامائية .

يستطيع المنجنيز في حالة التأكسد +4 أن يكون معقدات هاليدية مع الفلور والكلور صيغها $\text{M}_2[\text{MnX}_6]$ وخاصة مع الفلزات القلوية. يحصل على معقدات سداسي فلورو من تفاعل حامض الهيدروفلوريك المركز مع منجنات IV أو منجنات VI.

والتفاعل مع منجنات VI يعطي للبرمنجنات إضافة إلى معقد سداسي فلورو. يتكون بوتاسيوم سداسي كلورو منجنات IV. والتفاعل مع منجنات VI يعطي للبرمنجنات إضافة على معقد سداسي فلورو. يتكون بوتاسيوم سداسي كلور منجنات IV من تفاعل البرمنجنات مع حامض الهيدروكلوريك كما يلي :



ووجد أن رباعي الهاليد الوحيد الذي تم تحضيره لعناصر هذه الطائفة وهو ReF_4 . وهو يحضر من اختزال سداسي فلوريد الرينيوم بواسطة الهيدروجين عند درجة حرارة 200 مئوية. أن رباعي فلوريد الرينيوم قابل للذوبان في الماء حيث يتجزأ فيه مكوناً ReO_2 .

ويكون الرينيوم المعقد $[\text{ReCl}_6]^{2-}$ وذلك من تفاعل ReO_2 وحامض الهيدروكلوريك . كما يكون الرينيوم المعقدين $[\text{ReBr}_6]^{2-}$, $[\text{ReI}_6]^{2-}$ هما مركبان مستقران لا يستطيع أن يكونهما المنجنيز، وتلك شهادة على استقرارية حالة التأكسد +4 لعنصر الرينيوم مقارنة بالمنجنيز .

مركبات حالة التأكسد +3 :

وهي حالة ذات استقرارية نسبية منخفضة لكل من Re , Mn ، ولم تحضر لعنصر Tc مركبات في هذه الحالة. يحضر الأوكسيد Mn_2O_3 من حرق MnO_2 في الهواء عند درجات حرارية تقع بين 350 إلى 940 مئوية. وإذا زادت درجة الحرارة عن هذا الحد يتكون الأوكسيد Mn_3O_4 .

والأوكسيد Mn_2O_3 ذو صفات قاعدية تامة، وإن معاملته مع الأحماض يؤدي إلى تكوين مركبات المنجنيز لحالة التأكسد +3 غير المستقرة التي لها ميل كبير للتجزؤ اللانسيبي إلى حالتي التأكسد +2 , +4. وعلاوة على ذلك، أن حالة التأكسد +3 يسهل اختزالها. كما يلي :



ولم يتم فصل إلا القليل من المركبات البسيطة للمنجنيز في حالة التأكسد +3 ، ومن هذه المركبات المركب $\text{MnF}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. يحضر هذا الفلور بهيأة لامائية من تفاعل أيون البرمنجنات وأحد المنجنيز (II) وحامض الهيدروفلوريك كما يلي :



وفي أغلبية مركباته، يوجد Mn^{3+} بهيأة أنيونية، ومن أمثلتها :



كما يعرف للرينيوم المركبات ReCl_3 , ReBr_3 يحضر الأول من اختزال ReCl_5 مع فلز الرينيوم عند درجة حرارة 500 مئوية، ويحضر الثاني من

التفاعل الحاصل بين Re_2O_7 المائي وحامض الهينزوبروميك أو يحضر بواسطة الاتحاد المباشر .

مركبات حالة التأكسد +2 :-

هنالك اختلاف واضح في حالة التأكسد +2 بين المنجنيز والرنيوم. فبينما تعد هذه الحالة في الأكثر استقرارًا للمنجنيز، إلا أن الرنيوم في هذه الحالة عديم الاستقرار للغاية ولم تعرف له إلا مركبات قليلة جدًا. إضافة إلى وجود Mn(OH)_2 ، MnO في الطبيعة، يحضر MnO من اختزال MnO_2 بواسطة الهيدروجين أو أول أكسيد الكربون. ويحضر Mn(OH)_2 كراسب أبيض عند إضافة قاعدية قوية إلى أحد أملاح المنجنيز (II) .

ويعرف للمنجنيز في حالة التأكسد +2 عدد كبير من الأملاح البسيطة. وأغلب هذه الأملاح ذات لون وردي ، وهي ذات قابلية عالية للذوبان في الماء باستثناء أملاح الفوسفات والكاربونات والاكوزالات والكبريتيد . الأملاح القابلة للذوبان في الماء تتبلور في المحلول بهيأة نا-رات مائية، مثل MnSO_4 الذي يمكن الحصول عليه متحدًا مع 1,2,4,5,7 جزيئة من الماء المتبلور وذلك اعتمادًا على ظروف التبلور، و MnClO_4 الذي يمكن أن يحصل عليه متحدًا مع 6 أو 4 جزيئة من ماء التبلور .

ولقد حضر للمنجنيز أعداد كثيرة من المعقدات مثل $\text{M}_4[\text{MnCl}_6]$ ، $\text{M}[\text{MnCl}_3]$ ، $\text{M}[\text{MnF}_3]$ ، $\text{M}_4[\text{Mn(SCN)}_6]$ ، $\text{M}_4[\text{Mn(CN)}_6]^-$. تتصف هذه المعقدات بسهولة تحللها المائي. ويكون المنجنيز معقدات متعادلة مع البيريدين صيغتها $\text{MnCl}_2(\text{Py})_2$.

الطائفة الثامنة - ثلاثية 3d :-

تتألف الطائفة الثامنة للجدول الدوري من تسعة فلزات تترتب بواقع ثلاثة فلزات في كل سلسلة من السلاسل الانتقالية القصيرة. وهذه الفلزات في لسلسلة الأولى تشمل **Ni, Co, Fe**، وفي السلسلة الثانية **Pd, Rh, Ru**، وفي السلسلة الثالثة **Pt, It, Os**. يمكن ترتيب هذه الفلزات حسب تسلسلها في السلاسل الانتقالية كما يلي :

Fe	Co	Ni
Ru	Rh	Pd
Os	Ir	Pt

يطلق على العناصر الأفقية الثلاثة الأولى اسم ثلاثية 3d (وفقاً لغللاف تكافؤها)، ونظراً للتشابه في السلوك الكيميائي لهذه العناصر، ويطلق على الفلزات الستة الأخيرة اسم فلزات البلاطين لأنها تماثل البلاطين في كثير من خصائصه النبيلة، ولهذا السبب يفضل بعض الكيميائيين دراسة كيمياء فلزات البلاطين بصورة مجتمعة. وإضافة إلى التشابهات الأفقية في السلوك الكيميائي لفلزات البلاطين، ويلاحظ وجود تشابهات عمودية واضحة جداً بين كل زوج من هذه الفلزات .

طائفة ثلاثية 3d- :

يحتوي غلاف التكافؤ لعناصر هذه الثلاثية ابتداءً من الحديد على 10,9,8 إلكترونات على التوالي، والتركيب الإلكتروني بنفس التسلسل هو $3d^6 4s^2$ للحديد و $3d^7 4s^2$ للكوبلت ، و $3d^8 4s^2$ للنيكل. يبين الجدول التالي بعض خصائص هذه الفلزات .

بعض خصائص فلزات ثلاثية - 3d

الخصائص	Fe	Co	Ni
الكثافة (جم - سم ³)	7.86	8.83	9.80
درجة الانصهار (°C)	1528	1490	1452
درجة الغليان (°C)	2735	3100	2840
نصف القطر الأيوني (A)	—	—	—
M ²⁺	0.76	0.74	0.73
M ³⁺	0.64	0.36	—
نصف القطر التساهمي (A)	1.165	1.157	1.149
طاقة التأين للإلكترون الأول (ev)	7.83	7.8	7.61
جهد التأكسد للتفاعل	—	—	—
M → M ²⁺ + 2e	0.277	0.277	0.250

يتضح من هذه الجدول أن هذه الفلزات تتشابه كثيرًا في تسلسل قيم درجات انصهارها ودرجات غليانها وكثافتها. كما تتشابه هذه الفلزات في حجم الأيون M²⁺ وتتشابه إلى حد ما في نصف القطر التساهمي. ويلاحظ إن طاقة التأين الأول تقع ضمن المدى الاعتيادي لطاقة تأين الفلزات الانتقالية .

وحالات التأكسد الشائعة هي 2+ , 3+ لفلزي الحديد والكوبلت و 2+ وللنيكل. ومن حالات التأكسد الأخرى التي تم التحقق منها هي 4+, 5, 6, 0.

للحديد و 4, O,1 + للكوبلت، و 4+, 3, + O,1 للنيكل. كما توجد تأكسد أخرى سالبة لعنصري الحديد والكوبلت .

عناصر طائفة ثلاثية -3d :

يشكل الحديد 4.75% من قشرة الأرض، وهو من بين الفلزات الأخرى يعد العنصر الثاني بعد الألمنيوم من حيث الانتشار. أما الكوبلت والنيكل فهما أقل انتشارًا وتبلغ نسبة انتشارهما $4.10^{-3}\%$ و $1 \times 10^{-2}\%$ على التوالي .

وأهم خامات الحديد هي هيماتايت **hamatite** (Fe_2O_3) وليمونايت **limonite** ($Fe_2O_3.H_2O$). وماغنيتايت **Magnetite** (Fe_3O_4) وسيداريت **siderite** ($FeCO_3$). وأهم خامات الكوبلت هي سمالتايت **smaltite** ($CoAs_2$) وكوبالتايت **cobaltite** ($CoAsS$). والمصدر الرئيسي للنيكل هما خاما بنتلاندايت **pentlandite** ($NiS. 2FeS$) وغارنيرايت **garnierite** (خام يحتوي على سليكات المغنسيوم والنيكل بتراكيب مختلفة). يحضر الحديد النقي كيميائيًا بعدة طرق ومنها :

- 1- بواسطة التجزؤ الحراري للمركب $Fe(CO)_5$.
- 2- اختزال أوكسيد الحديدك بواسطة الهيدروجين .
- 3- بواسطة الترسيب الكاثودي من محاليل تحتوي على أملاح الحديدوز هذا إضافة إلى الطرق الأخرى المستعملة في تعدينه على نطاق تجاري وصناعي .

وتتلخص صعوبة تحضير الكوبلت النقي كيميائيًا بصعوبة فصله عن الفلزات التي يوجد معها وخاصة النيكل. وفي أغلب طرق الفصل يزال الكوبلت عن بقية الفلزات الموجودة معه بهيأة أوكسيد، الذي يؤول إلى الكوبلت بواسطة اختزاله مع

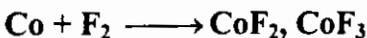
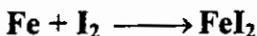
الكربون عند درجات حرارية عالية . أما طريقة تعدين النيكل فتعتمد على طبيعة الخام المستعمل والطريقة الشائعة لفصله تتضمن الحصول عليه بهيئة مركب الكربونيل $[Ni(CO)_4]$ المتطاير، وهذا بدوره يؤول إلى النيكل النقي بواسطة التجزؤ الحراري عند درجة حرارة 200 مئوية .

وتتصف هذه الفلزات الثلاثة بكونها فلزات فعالة، فهي تحرر الهيدروجين بتفاعلها مع أحماض غير مؤكسدة مثل حامض الهيدروكلوريك وتتحول إلى أملاح لحالة التأكسد +2. وتزداد صعوبة حصول هذه التفاعلات ابتداءً من الحديد إلى النيكل ، كما يتضح ذلك من ملاحظة جهود التأكسد من الجدول .

وتفقد هذه الفلزات فعاليتها الكيميائية عند تفاعلها مع عوامل مؤكسدة قوية مثل حامض النايتريك المركز وأيون ثنائي كرومات وبيروكسيد الهيدروجين، وذلك بسبب اكتساء سطح الفلز بطبقة من أوكسيده تحول دون تفاعل بقية الفلز مع العامل المؤكسد.

كما أن حامض النيتريك المخفف يحول الحديد إلى حالتي التأكسد +2 , +3 . ويحول الكوبلت والنيكل إلى حالة التأكسد +2. الحديد يتأثر بالهواء الرطب ويكتسي بطبقة من الصدأ (أوكسيد الحديديك المائي)، أما الكوبلت والنيكل فلا يتأثران بالهواء الرطب .

كما تعد هذه الفلزات فعالة أيضًا عند درجات الحرارة العالية. فعند درجة حرارة 500 مئوية يتحول الحديد إلى الأوكسيد Fe_3O_4 . وعند درجات حرارية أعلى يتحول إلى الأوكسيد Fe_2O_3 . أما الكوبلت والنيكل فيتحولان إلى الأوكسيدين NiO , Co_3O_4 على التوالي . وبتسخين هذه الفلزات مع الكبريت تعطي الكبريتيد MS. وتفاعلها مع الهالوجينات يؤدي إلى مركبات هاليدية لحالتي التأكسد +2 , +3 كما يلي :

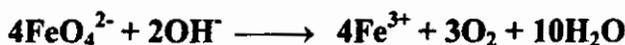


وتتحد هذه الفلزات مع أول أكسيد الكربون عند درجات حرارة عالية وتحت الضغط وتؤدي إلى المركبات الأتية على التوالي $\text{Fe}(\text{CO})_5$ و $\text{Co}(\text{CO})_8$ و $\text{Ni}(\text{CO})_4$.

مركبات حالة التأكسد +6 :-

وهي أعلى حالة تأكسد لعناصر هذه الثلاثية. تعد الحديدات (VI) [ferrate (VI)] المركبات الممثلة الوحيدة لحالة التأكسد +6 . وهي مركبات تحتوي على أيون FeO_4^{2-} . يحضر المركب K_2FeO_4 من معاملة محلول عالق لهيدروكسيد الحديدك في محلول هيدروكسيد البوتاسيوم المركز مع الكلور.

والمركب K_2FeO_4 يماثل من الناحية التركيبية المركبات K_2XO_4 حيث X قد تمثل إحدى ذرات Cr, Se, S أو Mo. يعد المحلول المائي لأيون FeO_4^{2-} عاملاً مؤكسداً قوياً، فهو في المحلول الحامضي يؤدي إلى تحرير الأوكسجين . كما يلي :



ويستطيع أيون FeO_4^{2-} أن يؤكسد الأمونيا إلى النايتروجين .

وكما ذكرنا سابقاً حول التماثل التركيبي لأيونات XO_4^{2-} فالشكل العام لأيون FeO_4^{2-} ، كما لأيونات المماثلة، هو رباعي السطوح، وأن أيون FeO_4^{2-} ذو صفات بارامغناطيسية تتفق مع وجود الكترونين منفردين في أوربتالات 3d. هذا ولم تعرف لعنصري Ni ، Co مركبات لحالة التأكسد +6 .

مركبات حالة التأكسد +5 :-

لم تعرف مركبات للحديد بحالة التأكسد +5 إلا حديثاً. فلقد حضر المركب K_3FeO_4 بحصيلة وزنية من تفاعل فوق أوكسيد البوتاسيوم KO_2 مع أوكسيد الحديدوز عند درجة حرارة 450 مئوية. ولقد أمكن التأكد من تركيبة FeO_4^{3-} . وإن خاصية البارامغناطيسية لهذا الأيون تتفق مع وجود ثلاثة الكترونات منفردة في مدارات 3d.

ويتجزأ هذا الأيون في المحلول المائي إلى الحديدات (VI) وأوكسيد الحديديك. ثم تحضير المركب KCoO_3 من تفاعل فوق أوكسيد البوتاسيوم KO_2 وأوكسيد الكوبلتوز عند درجة حرارة 300 مئوية واستعمال ضغط للأوكسجين مقداره 50 ضغطاً جويًا .

مركبات حالة التأكسد +4 :-

يستطيع الكوبلت والنيكل أن يكونا الأوكسيدين CoO_2 ، NiO_2 بهيأة مائية ولا يعرف للحديد مركب مماثل. إن الأوكسيدين CoO_2 ، NiO_2 من العوامل المؤكسدة القوية جداً. يحصل على CoO_2 من أكسدة أملاح الكوبلتوز بواسطة اليود المذاب في محلول قاعدي مركز. ويحضر NiO_2 بتأثير عامل مؤكسد قوي مثل الكلور على ملح للنيكل في محلول قاعدي، وعلى ذكر الخصائص التأكسدية العالية لهذه الأكاسيد يستطيع NiO_2 أن يحول أملاح المنجنيز (II) إلى البرمنجنات وذلك في المحلول الحامضي .

BaFeO₃ Ferrate (IV). (IV) ويعرف للحديد مركبات الحديدات (IV) والأورثوحديدات (IV) **Sr₂FeO₄ Orthoferrate (IV)** (IV) كما يعرف للكوبلت مركب الأورتوكوبالتات (IV) **Ba₂CoO₄**. تتصف هذه المركبات عموماً بتجزئها في الماء، ويذوب المركب **SrFeO₄** في الحوامض محرراً الأوكسجين ومكوّناً مركب الحديد (III) .

كما يكون الحديد بحالة التأكسد +4 معقدات كاتأيونية قليلة مثل $[Fe(S_2(NR_2)_3)]^+$ ، $[FeCl_2(diarsine)^{2+}]$ ، ويستعمل الحديد فيها المدارات الهجينة d^2sp^3 . وهي معقدات ذات صفات بارامغناطيسية ينسجم مع وجود الكترونين منفردين في مدارات **3d**. لا يكون الكوبلت والنيكل معقدات مماثلة للمعقدات التي يكونها الحديد .

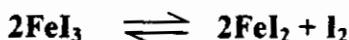
غير أنه يعرف لهذين الفلزّين مركبات ممتزجة مع فلزات أخرى مثل **3BaO. NiO₂. 9MoO₃. 12H₂O** و **3K₂O-CoO₂. 9MoO₃. 6 1/2H₂O** يكون النيكل المعقد $[NiF_6]^{2-}$ وذلك من فلورة مزيج يتألف بنسبة مولية مقدارها 2 إلى 1 من كلوريد البوتاسيوم وكلوريد النيكل **NiCl₂** على التوالي. ولقد ثبت بأن المركب $[NiF_6]^{2-}$ ذو صفات دايامغناطيسية، مما يؤيد استعمال النيكل الأوربتالات الهجينة d^2sp^3 .

مركبات حالة التأكسد +3 :

تكون هذه الفلزات أكاسيد **M₂O₃** لكن الأوكسيد اللامائي الوحيد هو **Fe₂O₃**. ويعرف للكوبلت إضافة إلى ذلك الأوكسيد **Co₃O₄** الذي يحتوي على الكوبلت بحالتي التأكسد +2 و +3 (**CoO.Co₂O₃**). ويوجد أوكسيد الحديدك في خامي هيماتايت وليمونايت ، ويمكن الحصول عليه من إزالة الماء من

الأوكسيد $Fe_2O_3 \cdot H_2O$ ويوجد في الطبيعة الأوكسيد Fe_3O_4 في خام ماجنيتايت .
وإذا ما سخن هذا الأوكسيد عند درجات حرارية تزيد عن 500 مئوية يحصل منه
على أوكسيد الحديدك Fe_2O_3 .

وتعرف للحديد سلسلة متكاملة من ثلاثي هاليدات ويعرف للكوبلت ثلاثي
فلوريد فقط، ولم تعرف للنيكل مثل هذه المركبات. لم يسن فصل FeI_3 في حالة
نقية لأنه عامل مختزل قوي ويتجزأ وفقاً للمعادلة الآتية . كما يلي :



تحضر ثلاثي هاليدات الحديد بالاتحاد المباشر، أما ثلاثي فلوريدات الكوبلت
فيحضر من تفاعل الفلور مع كلوريد الكوبلتوز. لثلاثي هاليدات الحديد في المحلول
المائي تركيب بوليمري، ولهذا أيضاً نفس التركيب البوليمري في الحالة البخارية
فوق درجات غليانها .

وهذه الهاليدات في درجات الحرارة العادية مواد صلبة ذات ألوان مختلفة .
ويعد ثلاثي فلوريد الحديد مادة غير متطايرة نسبياً وقليلة الذوبان في الماء .
ومحلوله المائي ذو قابلية توصيل كهربائي واطئة مما يؤيد التركيب البوليمري
 Fe_2F_6 .

أما ثلاثي كلوريد وثلاثي بروميد الحديد فهما من المواد المتميعة. يذوب
ثلاثي كلوريد الحديد في عدد من المذيبات العضوية، وهو في درجات
الحرارة التي تزيد عن 750 مئوية ويتخذ التركيب $FeCl_3$ وفي الدرجات الأولى
يتخذ التركيب Fe_2Cl_6 .

وتتصف حالة التأكسد $+3$ للحديد بميل شديد لتكوين المعقدات الكاتيونية
والمعادلة ذات التركيب d^2sp^3 , sp^3d^2 ، يتخذ الحديد في أغلب معقداته عدد

التناسق 6 . وفي بعض آخر التناسق 4 في المركبات ذات الشكل الرباعي السطوح. وفي هذه المعقدات يميل الحديد مع ليجاندات مختلفة وخاصة مع السيانيد والهالوجينات وعبر درات أو كسجين كثير من الليجاندات .

إما ميل الحديد للتناسق مع الأمونيا والأمينات الأخرى منخفض نسبيًا، إلا في الحالات التي تؤدي إلى تكوين حلقات كيلبيتيّة كالحلقات التي يكونها EDTA وفينانثرولين وبابيريديل .

والكوبلت بحالة الأكسدة +3 يكتسب استقرارية كبيرة بتكوينه للمعقدات يتخذ في أغلب هذه المعقدات عدد التناسق 6 وفي البعض الآخر عدد التناسق 4. وفي أغلب المعقدات ذات التناسق السداسي تستعمل المدارات الهجينة d^2sp^3 ، إلا في معقداته قليلة مثل $(COF_6)^{3-}$ فهو يستعمل المدارات الهجينة sp^3d^2 .

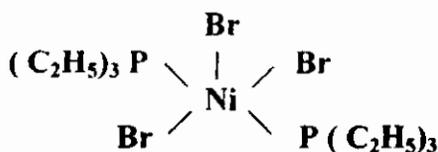
وأكثر المعقدات استقرارًا هي تلك التي يكونها عبر التناسق مع ذرات النايتروجين، وخاصة في المعقدات الكيلبيتيّة. فمع الأمونيا يعطي المعقد $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ ومع اثليين ثنائي أمين يعطي المعقد $[Co(en)_3]^{3+}$. كما يعطي معقدات كاتأيونية أخرى تتخذ الصيغ $[Co(NH_3)_4Cl_2]^+$ ، $[Co(NH_3)_4(H_2O)_2]^{3+}$ ، $[Co(NH_3)_5H_2O]^{3+}$ ، $[Co(NH_3)_2(H_2O)_2Cl_2]^+$.

ومعقدات السيانو هي معقدات أنيونية معروفة بصورة جيدة وهي تتخذ الصيغة $[Co(CN)_6]^{3-}$. المعقد $[Co(acac)_3]$ من المعقدات المتعادلة .

ونجد أن النيكل بحالة الأكسدة +3 يكون المعقد $2(C_2H_5)_3P$ ، $NiBr_3$ وذلك من أكسدة المركب $2(C_2H_5)_3P$. $NiBr_2$ ذي الشكل المربعي المستوى بواسطة

البروم . يتخذ النيكل في هذا المركب عدد التناسق 5 ولقد أعطى له شكل الهرم المربعي استنادًا إلى عزم ثنائي القطب (2.5 D) المقيس .

ولقد دلت القياسات المغناطيسية على عزم مغناطيسي لهذا المركب يتفق مع إلكترون منفرد واحد. وهذا الإلكترون المنفرد إما أن يوجد في مدار $3d$ (المدارات الهجينة المستعملة هي dsp^3) أو يرقى إلى أحد مدارات $4p$ (المدارات الهجينة في هذه الحالة هي d^2sp^2). والشكل الآتي يوضح تركيب هذا المركب .



يكون النيكل أيضًا معقدات ثمانية السطوح مستقرة مع مركب أورثو - بس (داي مثيل أرسينو) بنزين *o-bis (dimethylarsino) benzene* الذي يكتب اختصارًا *diarsine*. وصيغة أن تركيب هذه المعقدات هو d^2sp^3 ، حيث يرقى الإلكترون المنفرد إلى أوربتال $5s$. وهذه الترقية تسهل أكسدة Ni(III) إلى Ni(IV) .

مركبات حالة التأكسد +2 :

تكون هذه الفلزات جميعًا أكسيدات لحالة التأكسد +2 وهي تحضر من حرق الأملاح الأوكسجينية NiCO_3 , CoCO_3 , FeC_2O_4 بمعزل عن الهواء وهيدروكسيدات هذه الفلزات معروفة أيضًا وهي تحضر من معاملة الأملاح المناسبة في محلول قاعدي. ويعد أكسيد الحديدوز FeO قاعديًا بالدرجة الأولى وكذلك هيدروكسيد الحديدوز (Fe(OH)_2) . فهما يذوبان الأحماض مكونين أيون

الحديد يوز المائي $[Fe(H_2O)]^{2+}$ الذي يعد المصدر الرئيسي لكثير من الأملاح المتبلورة. يذوب هيدروكسيد الحديدوز في محلول هيدروكسيد الصوديوم المركز معطياً المركب $Na_4[Fe(OH)_6]$ ، الذي يمكن بلورته من المحلول.

ويتأكسد هيدروكسيد الحديدوز عند تركه بالهواء ليعطي أوكسيد الحديد المائي . وهيدروكسيد الكوبلتوز $Co(OH)_2$ يتأكسد ببطء في الهواء مكوناً أوكسيد الكوبلتيك المائي . كما أن هيدروكسيد الكوبلتوز يذوب في الأحماض المخففة مكوناً أيون الكوبلتوز المائي $[Co(H_2O)_6]^{2+}$.

إن الحديد بحالة التأكسد $2+$ وكذلك النيكل بصورة خاصة خاصة يكونان كثيراً من المركبات المعقدة المستقرة. وأن الكثير من المركبات المعقدة للكوبلت غير مستقرة وبصورة خاصة نحو التأكسد. تعد معقدات الحديد (II) مع الليجانداات الكيليتية مثل المعقد $[Fe(o-phen)]^{2+}$ أكثر خمولاً نحو تفاعلات التعويض من المعقدات التي تكونها الليجانداات البسيطة.

ولا يمكن أن يعزي خمول المركبات إلى التأثير الكيليتي لأن معقدات كيليتية مثل $[Fe(C_2O_4)_3]^{4-}$ أو $[Fe(en)_3]^{2+}$ فعالة جداً نحو تفاعلات التعويض. ويعد معقد السيانيد $[Fe(CN_6)]^{4-}$ من مركبات الحديد القليلة جداً التي تتصف بخمولها النسبي .

يلاحظ أن أغلب معقدات الحديد بحالة التأكسد $2+$ هي ذات تناسق سداسي. وإضافة إلى ذلك يكون الحديد معقدات ذات تناسق رباعي مثل $[Fe(acac)_2]$.

والكوبلت بحالة التأكسد $2+$ ميال للتناسق مع الليجاندا من خلال ذرات النيتروجين. ومن المعقدات التي يكونها مع الأمونيا تتخذ الصيغ $[Co(NH_3)_6]^{2+}$ و

$[\text{Co X}_2(\text{NH}_3)_4]$ وهذه ذات تناسق سداسي، والمعقد $[\text{CoX}_2(\text{NH}_3)_2]$ ذو تناسق رباعي ويتخذ شكل المربع المستوى .

ووجد أن المعقدات التي يكونها الكوبلت من خلال تناسقه مع ذرات الأوكسجين قليلة ومن أمثلتها $[\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{2-}$, $[\text{Co}(\text{CO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$, $[\text{Co}(\text{acac})_3]^-$. تتصف هذه المعقدات بكونها حساسة جدًا نحو التأكسد وإذا ما أريد تحضيرها ينبغي منع اتصال مزيح التفاعل بالأوكسجين .

ويعرف للكوبلت أيضًا معقدات مع الهاليدات والسيانيد والثاوسيانيد . وإضافة وفر من أيون السيانيد إلى أحد أملاح الكوبلت (II) تؤدي إلى تكوين معقد السيانيد $[\text{Co}(\text{CN})_5(\text{H}_2\text{O})]^{3-}$. إن هذا المركب في المحلول ذو صفات بارامغناطيسية تتفق مع موجد الكترون منفرد واحد .

وفي الحالة الصلبة يعد ذا صفات ديامغناطيسية مما يشير إلى اتخاذ هذا المركب في الحالة الصلبة تركيبًا دايمريًا. تعد معقدات الكوبلت (II) ذات التناسق السداسي والتناسق الرباعي من معقدات الأوربتال الخارجي .

وإن أكثر معقدات النيكل استقرارًا هي المعقدات التي يكونها وهو في حالة التأكسد $+2$. وفي معقداته يتخذ عددي التناسق 4,6 يلاحظ أن بعض معقدات عدد التناسق 4 هي ذات صفات بارامغناطيسية تتفق مع إلكترونين منفردين في أوربتالات $3d$. وهذه المركبات ذات لون أخضر أو أزرق. يستعمل النيكل في هذه المعقدات المدارات

الهجينة sp^3 . ومن أمثلة هذه المركبات $[Ni(NH_3)_4]^{2+}$, $[Ni(acac)_2]$, $[Ni(en)_2]^{2+}$. لا شك أن الشكل الذي تتخذه هذه المركبات هو الشكل الرباعي السطوح .

والمركبات ذات التناسق الرباعي والصفات الدايمغناطيسية هي عادة حمراء اللون أو صفراء . يستعمل النيكل فيها المدارات الهجينة dsp^2 وتتخذ شكل المربع المستوى. ومن الأمثلة نذكر معقد النيكل المشهور مع ثنائي ميثيل جلايسو كسيم (DMG) ذي الصيغة $[Ni(DMG)_2]$ وكذلك المعقد $[Ni(CN)_4]^{2-}$ أن المعقدات ذات التناسق السداسي للنيكل هي أكثر عددًا من مركبات التناسق الرباعي .

ومن المعقدات البارامغناطيسية نذكر $[Ni(en)_3]^{2+}$, $[Ni(NH_3)_6]^{2+}$ ، $[Ni(bipy)_3]^{2+}$. وهذه المركبات عادة ذات لون أزرق أو أخضر وأحيانًا ذات لون وردي. تتفق بارامغناطيسية هذه المركبات مع وجود الكترنين منفردين في مدارات $3d$ وهي تتبنى المدارات الهجينة sp^3d^2 .

يعرف النيكل معقد دايمغناطيسي واحد يتخذ النيكل فيه التناسق السداسي وهو معقد $[Ni(diarsine)_3]^{2+}$ ويعتقدان الأوربتالات الهجينة المستعملة من قبل النيكل هي أوربتالات d^2sp^3 . يظهر أن الإلكترونين المنفردين الموجودين أصلاً في أوربتالات $3d$ قد رقيا إلى أوربتال $5s$.

وعلى العموم ، تعد معقدات النيكل (II) مع الأمونيا وأثيلين ثنائي أمين والأوكزالان والسيانيد فعالة نسبيًا نحو التعويض بليجانادات أخرى . ومن ناحية أخرى تعد المعقدات مثل $[Ni(o-phen)_3]^{2+}$, $[Ni(bipy)_3]^{2+}$ خاملة نسبيًا نحو تفاعلات التعويض .

الطائفة الثامنة - فلزات البلاطين :-

يتضح التصرف النبيل لهذه الفلزات من مقارنة جهد التأكسد للتحويل $M \rightarrow M^{2+} + 2e$ مع جهد التأكسد لنفس التحويل لفلزات ثلاثية 3d، إذ يلاحظ أن فلزات ثلاثية 3d أكثر فعالية كيميائية بكثير من فلزات البلاطين. والفرق الواضح بينهما أيضًا هو قدرة وجود مركبات بسيطة لفلزات البلاطين (باستثناء مركبات قليلة للبلاديوم بحالة التأكسد +2) مقارنة بالمركبات البسيطة لفلزات ثلاثية 3d .

تشكل هذه الفلزات ثلاثيتين وهما 4d (فلزات Pd, Rh, Ru) وثلاثية 5d (فلزات Pt, Ir, Os). تميل هذه الفلزات لإظهار حالات تأكسد متعددة وإن الميل لبلوغ أعلى حالة تأكسد يتناقص بازدياد العدد الذي في كلتا الثلاثيتين. وإن أعلى حالة تأكسد +8 تلاحظ لعنصري Os, Ru فقط .

وأكثر حالات التأكسد شيوعًا للعناصر بصورة منفردة هي (+2, +3) لعنصر Ru و (+3) لعنصر Rh, (+2, +4) لعنصر Pd, (+4, +6, +8) لعنصر Os و (+3, +4) لعنصر Ir و (+2, +4) لعنصر Pt .

وعلى الرغم من التشابهات الأفقية في السلوك الكيميائي الذي يلاحظ لفلزات البلاطين، إلا أن التشابه العمودي في السلوك بين كل فلزين (4d , 5d) يكون أكثر وضوحًا. ولهذا السبب سندرس كيمياء هذه الفلزات بشكل ثنائيات ضمن الإطار العام وهذه الثنائيات هي Pt, Pd, Ir, Rh, Os, Rh. وفيما يلي جدول بعض خصائص فلزات البلاطين :

بعض خصائص فلزات البلاطين

الخصائص	Ku	Rh	Pd	Os	Ir	Pt
الكثافة (جم / سم ³)	12.30	12.42	12.03	22.7	22.65	21.45
درجة الانصهار (م)	2400	1966	1555	2700	2454	1774
درجة الغليان (م)	4200	3900	3170	4600	4500	3800
نصف القطر الأيوني (A ^o)						
M ²⁺	0.81	0.80	0.85	0.88	0.92	0.96
M ³⁺	0.72	0.72	0.74	0.78	0.80	0.83
نصف القطر التساهمي (A ^o)	1.241	1.247	1.278	1.755	1.260	1.290
طاقة تأين الإلكترون الأول (ev)	7.5	7.7	8.3	8.7	9.2	8.8
جهد التأكسد (ev) للتفاعلات						
M → M ²⁺ + 2e			-0.987			-1.2
M → M ³⁺ + 3e		-0.8			-1.15	

عناصر الطائفة الثامنة - فلزات البلاطين :-

إن نسبة انتشار فلزات البلاطين في الطبيعة قليلة جداً، إذ تبلغ نسبة وجود البلاطين في قشرة الأرض % 5×10^{-7} والبلاديوم % 1×10^{-6} . وتبلغ حوالي % 1×10^{-7} لكل من الفلزات الأخرى، وهذه الفلزات غالباً ما توجد بهيأة فلزات

معاً أو بهيأة سبائك أو ممتزجة مع خامات فلزات أخرى كالححاس والفضة والذهب والحديد والنيكل. والروثينيوم والأوسميوم عنصران رماديان تغلب عليهما الطبيعة الهشة. ولكن الروديوم والأيريديوم فلزان صلدان نوا لون أبيض، لكن الروديوم قابل للسحب والأيريديوم هش وذو قابلية للسحب واطنة. البلاديوم والبلاتين فلزان نوا لون أبيض لماع وهما أكثر طراوة من بقية فلزات البلاتين الأخرى .

يحصل على جميع فلزات البلاتين بمثابة مسحوق أسود ناعم وذلك من اختزال مركباتها أما في المحلول أو في الحالة الصلبة. وفي هيئة المسحوق الناعم تمتلك هذه الفلزات وبخاصة البلاديوم والبلاتين قابلية امتصاص للهيدروجين عالية جداً. فعلى سبيل المثال يستطيع البلاديوم عند درجات الحرارة الاعتيادية امتصاص كميات من الهيدروجين يتراوح حجمها ما بين 350 إلى 850 مرة من حجم الفلز نفسه .

الروثينيوم والأوسميوم :

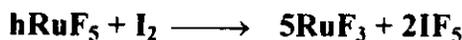
1- لم يتأكد بصورة جيدة تكوين الروثينيوم والأوسميوم بحالة التأكسد $2+$ مركبات بسيطة. ولقد تبين أنهما يوجدان بحالة التأكسد هذه في جزيئات عملاقة مثل ثنائي كبريتيد الروثينيوم RuS_2 وثنائي كبريتيد الأوسميوم OsS_2 . وهناك دليل ضعيف على وجود المركب $RuCl_2$ الناتج من اختزال المركب $RuCl_3$.

وتبين أن حالة التأكسد $2+$ معروفة للروثينيوم بصورة جيدة في المركبات المعقدة ذات التناسق السداسي مثل $[Ru(bipy)_3]Cl_2$ الذي يحضر بالاتحاد المباشر بين $RuCl_3$ وبايريديل، حيث يختزل $Ru(III)$ ويتكون المعقد المطلوب.

وكذلك حضرت للروثينيوم معقدات مع الأمونيا وكذلك مع ثلاثي بيريديل. وتتصف هذه المعقدات باستقرارية كبيرة وهي تقاوم تأثير الحوامض والقواعد، كما تقاوم التجزؤ الحراري. وقد حضر للروثينيوم معقد السيانو $[\text{Ru}(\text{CN})_6]^{4-}$. يبدو أن المعقدات الكاتأيونية للأوسميوم بحالة التأكسد +2 نادرة جدا .

غير أن معقداته الأنيونية تشبه المعقدات التي يكونها الحديد لنفس حالة التأكسد إن جميع المعقدات التي يكونها الروثينيوم والأوسميوم ذات صفات دايا مغناطيسية وهي من نوع المعقدات ذات الأوربتال الداخلي (d^2sp^3) .

2- يعد المركب RuCl_3 أهم مركب للروثينيوم بحالة التأكسد +3. وهو يحضر من تفاعل الكلور مع الفلز عند درجة حرارة 450 مئوية. أو يحضر من تبخير محلول لرباعي أكسيد الروثينيوم في حامض الهيدروكلوريك وإمرار تيار من غاز كلوريد الهيدروجين. وبجانب هذا المركب يعرف للروثينيوم جميع ثلاثي الهاليدات الأخرى. يحضر ثلاثي فلوريد الروثينيوم من تفاعل خماسي فلوريد الروثينيوم مع وفسر من اليود عند درجة حرارة 150 مئوية كما يلي :



وحالة التأكسد +3 غير شائعة لعنصر الأوسميوم غير أن ثلاثي كلوريد الأوسميوم معروف بهيأة بوليمرية، وإن عدداً من المعقدات الأنيونية معروف أيضاً .

ونجد أن المعقدات الأمينية والمعقدات الهاليدية أشهر ما يعرف لحالة التأكسد +3 للروثينيوم. المعقدات الأمينية تشمل $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_3\text{X}_3]$, $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_4\text{X}_2]^+$, $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{X}]^{2+}$, $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$

وهذه المعقدات ، وخاصة المعقدات الثلاثة الأخيرة خاملة بالنسبة لتفاعلات التعويض عن الأمونيا، وأفضل ما يمكن التعويض عنه في المركب الأول هو جزيئة أمونيا واحدة فقط.

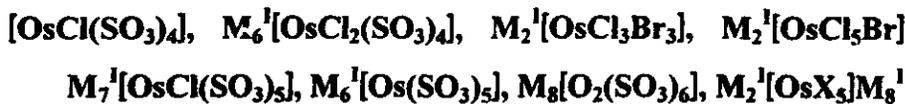
وللمعقدات الأمينية خصائص بارامغناطيسية تتفق مع وجود الكترون واحد في اوربتالات 4d. تتكون المعقدات الهاليدية للروثينيوم مع الكلور والبروم فقط. وتتخذ صيغاً تتراوح بين $(RuX_4)^-$ و $(RuX_7)^{3-}$. يعرف للأوسميوم معقدات مثل $[Os(NO_2)_5]^{2-}$ $[OsCl_6]^{3-}$ ، إضافة إلى المركب البسيط $Os(NO_3)_3$.

4- حالة التأكسد +4 غير شائعة لعنصر الروثينيوم والمركبات التي يكونها قليلة جداً إذا ما قورنت بمركبات الأوسميوم في حالة التأكسد +4 المفضلة لديه. يحضر الأوكسيد OsO_2 من اختزال OsO_4 . يتصف RuO_2 بفعاليتيه الكيميائية الواطنة وهو يختزل بواسطة الهيدروجين أما OsO_2 فيمكن اختزاله بواسطة الهيدروجين أو أكسدته بواسطة الهواء

إن الهاليد المعروف للروثينيوم في حالة التأكسد +4 هو $RuCl_4 \cdot 5H_2O$. أما هاليدات الأوسميوم فتشمل OsF_4 , $OsCl_4$, OsI_4 . يحضر OsF_4 ممتزجاً مع OsF_6 وذلك من تفاعل الأوسميوم مع الفلور. ويحضر $OsCl_4$ بواسطة الاتحاد المباشر عند درجات حرارية عالية. أما OsI_4 فيحضر من تبخير مطول OsO_2 المائي في حامض الهيدروأبيديك .

أما المعقدات الهاليدية التي يكونها الروثينيوم بحالة التأكسد +4 مع الكلور أو البروم فيتخذ أغلبها الصيغتين $[RuX_6]^{2-}$, $[RuX_5OH]^{2-}$. ولكن عنصر الأوسميوم فيكون معقدات كثيرة أغلبها أنيونية وذات تناسق سداسي وذات صفات بارامغناطيسية تستغل فيها الأوربتالات الهجينة d^2sp^3 .

وأغلب معقدات الأوسميوم تحتوي على مجموعة SO_3 أو ذرات الهيدروجين أو كليهما معاً. والصيغ الآتية أمثلة على هذه المركبات :



4- حالة التأكسد +5 غير معروفة لعنصر الأوسميوم. والمركبات الوحيدة المعروفة للروثينيوم بهذه الحالة التأكسدية تشمل المركب RuF_5 والمعقدات المشتقة منه. يحضر RuF_5 بواسطة الاتحاد المباشر عند درجات حرارية عالية. وهذا المركب يعاني تجزؤاً في الماء ويعد الأوكسيد RuO_4 من بين نواتج التجزؤ.

والمعقدات المعروفة صيغتها $M^I[RuF_6]$ حيث M تمثل أحد عناصر البوتاسيوم والروبيديوم والسيزيوم تحضر هذه المعقدات من تفاعل الفلور مع مزيج يحتوي على ثلاثي هاليد الروثينيوم وكلوريد الفلز القلوي عند درجة حرارة 350 مئوية .

5- حالة التأكسد +6 معروفة لعنصري Ru , Os ، وقد لاحظنا إنها معروفة أيضاً بالنسبة للحديد [حديدات (VI)]. يُطلق اسم روثينات (VI) على مركبات الروثينيوم، وباسم أو سميات (VI) على مركبات الأوسميوم. والصيغة العامة لهذه المركبات هي K_2MO_4 . إن حالة التأكسد +6 معروفة أكثر بالنسبة لعنصر الأوسميوم. يعرف لعنصر الأوسميوم عدد كبير من المركبات وهي تشمل الأوسمات $M_2^I OsO_4$ ومعقدات أنيونية تتخذ الصيغتين

$$. M_2^I(OsO_3X_2), M_2^I[OsO_2X_4]$$

ويعد الأوسميوم العنصر الوحيد من بين فلزات البلاتين في تكوينه معقدات تحتوي على النايتروجين تدعى نايتريلوهاليدات تتخذ هذه المعقدات الصيغتين

$$. M_2^1[OsNK_3], M^1[OsNX_4]$$

6- حالة التأكسد +7 لم تعرف لفلزات البلاتين، إلا بدرجة محدودة فقط وذلك لعنصر الروثينيوم. وهي تتمثل بالصيغة $M[RuO_4]$. تحضر هذه المركبات من أكسدة أملاح الروثينيوم $M_2[RuO_4]$ في محلول قاعدي بواسطة الكلور .

7- حالة التأكسد +8 معروفة لعنصر الأسميوم وهي تتمثل بالأوكسيد OsO_4 والمركبات المعقدة المشتقة منه. أما بالنسبة لعنصر الروثينيوم فهي معروفة فقط في الأوكسيد RuO_4 .

ويعد الأوكسيد OsO_4 الناتج النهائي لأكسدة الأوسميوم أو أحد مركباته بواسطة الأوكسجين أو بواسطة عوامل مؤكسدة أخرى مثل حامض النايتريك المركز الساخن أو حامض الكبريتيك المركز الساخن .

الروديوم والأيريديوم :

إن مركبات الروديوم والأيريديوم ، على غرار مركبات الكوبلت ، تكتسب استقراريتها من خلال تكوين المعقدات. لا يوجد لهذين الفلزين مركبات أيونية بسيطة أو مركبات تساهمية بسيطة ثنائية العنصر مع أي من العناصر الكهروسالبة مثل الأوكسجين والكبريت والفلور أو الكلور .

ف نجد أن مركباتها الثنائية العنصر هي إما معقدة أو تشكل جزيئات عملاقة. فإن وجدت مركبات بسيطة ثنائية العنصر فهي تعزي بالدرجة الأولى لفلز

الاييريديوم في حالة التأكسد +4 أو حالة التأكسد +6 وأن أكثر حالات التأكسد استقرارا لهذين الفلزين هي +3 للروديوم و +3, +4 للايريديوم. وفيما يلي نستعرض باختصار المركبات المعروفة لهذين الفلزين في حالات التأكسد المختلفة .

1- إن المركبات الثنائية العنصر الوحيدة المعروفة للروديوم في حالة التأكسد +2 هما الأوكسيد Rho وثنائي الكلوريد $RhCl_2$ ، وحتى هذان المركبان يشك في وجودهما لانهما على درجة كبيرة من عدم الاستقرار. تكتسب حالة التأكسد +2 استقراريتها من خلال تكوين المعقدات وخاصة مع البيريدين أو ثلاثي أرسين مثل $[Rh(AsR_3)_4X_2]$, $[Rh(py)_6]X_2$.

يحضر المركب الأول من اختزال ثلاثي هاليد الروديوم بواسطة حامض الهايبوفوسفوروز بوجود البيريدين بكمية وافية. ويحضر المركب الثاني من تفاعل ثلاثي هاليد الروديوم ومسحوق الفلز وثلاثي أرسين بوجود الهايبوفوسفوروز كعامل مختزل يعرف للايريديوم المركب IrS وثنائي الهاليدات وعدد قليل جدًا من المعقدات مثل $K_4[Ir(CN)_6]$.

2- تشمل المركبات البسيطة للروديوم في حالة التأكسد +3 أوكسيد الروديوم بهينتين لامائية $Rh_2O_3 \cdot 5H_2O$. وتعرف له أيضًا جميع ثلاثي الهاليدات وهي تحضر بواسطة الاتحاد المباشر. ثلاثي فلوريد الروديوم وكذلك ثلاثي كلوريد لا يذوبان في الماء ولا في الحوامض.

ويمثل الشكل البلوري لثلاثي كلوريد الروديوم وحدات من أشكال ثمانية السطوح تشكل تركيبًا ثلاثي البعد غير محدود، وفي كل وحدة من هذه الوحدات تتناسق ذرة الروديوم مع ست ذرات كلور. يوجد ثلاثي كلوريد الروديوم بهيأة

أخرى. إذ عند تبخير الأوكسيد $Rh_2O_3 \cdot 5H_2O$ المذاب في حامض الهيدروكلوريك يحصل على المركب $RhCl_3 \cdot 4H_2O$.

3- حالة التأكسد +4 للروديوم نادرة جدًا ويتوفر دليل على ذلك بمثابة مركب متطاير وذلك من تفاعل الروديوم مع الفلور عند درجة 50 مئوية إن مركبات الأيريدوم لحالة التأكسد هذه فتشمل أوكسيد وهاليداته من المعقدات الأنيونية .

ويحضر الأوكسيد IrO_2 من تفاعل الفلز مع الهواء عند درجة حرارية عالية. وقد حضرت هاليداته مع الفلور والكلور وهي مركبات غير مستقرة. وأهم معقداته هي تلك التي يكونها مع الهالوجينات ولها الصيغة $M_2[IrX_6]$.

البلاديوم والبلاتين :

التشابه في السلوك الكيميائي بين هذين الفلزين واضح أكثر مما عليه بين فلزي الروثينيوم والأوسميوم أو بين فلزي الروديوم والأيريدوم. يتصف البلاديوم والبلاتين في مركباتهما البسيطة والمعقدة لحالتي التأكسد +2 , +4، غير أن حالة التأكسد الأخيرة للبلاتين تعد أكثر استقرارًا مما للبلاديوم .

1- المركبات البسيطة الشائعة للبلاديوم في حالة التأكسد +2 تشمل أوكسيده PdO وكبريتيده PdS ونتراتيه $Pd(NO_3)_2$ وكبريتاتيه $PdSO_4$. لا يتأثر البلاديوم بالهواء عند درجات الحرارة الاعتيادية غير أنه يعطي الأوكسيد PdO عند درجات الحرارة الحمراء.

وهذا الأوكسيد غير قابل للذوبان في جميع الحوامض. يختزل هذا الأوكسيد بواسطة الهيدروجين عند درجات الحرارة الاعتيادية. ويحضر الكبريتيد PdS

بواسطة الاتحاد المباشر بواسطة التسخين، أو يحضر بترسيبه من أحد أملاح البلاتيوم البسيطة مثل $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ بواسطة كبريتيد الهيدروجين .

تحضر هاليدات البلاتيوم PdX_2 أما بواسطة الاتحاد المباشر عند درجات الحرارة العالية (PdCl_2) أو بواسطة تفاعل حامض الهيدروفلوريك مع نترات البلاتيوم (PdF_2). ويحضر PdBr_2 بواسطة الاتحاد المباشر بوجود حامض النايتريك .

والمركب PdF_2 ذو خصائص أيونية في حالته الصلبة ويتألف من وحدات ثمانية السطوح. أما المركب PdCl_2 فيتألف من سلسلة غير محدودة من وحدات PdCl_4 وكل وحدة هذه الوحدات تتخذ شكل المربع المستوى .

ومركبات البلاتين البسيطة لحالة التأكسد +2 تشبه إلى حد كبير جدًا مركبات البلاتيوم المماثلة. يحضر الأوكسيد PtO بالاتحاد المباشر عند درجة حرارة 440 مئوية وضغط من الأوكسجين مقداره 10 جوي. ولهذا الأوكسيد تركيب بلوري يشبه تركيب PdO . يحضر هيدروكسيد البلاتين $\text{Pt}(\text{OH})_2$ من تفاعل هيدروكسيد البوتاسيوم KOH مع محلول المركب $\text{K}_2[\text{PtCl}_4]$ في جو خامل .

وتحضر هاليدات البلاتين بطرق تشبه طرق تحضير هاليدات البلاتيوم. جميع هاليدات البلاتين غير قابلة للذوبان في الماء. يذوب PtCl_2 في حامض الهيدروكلوريك مكونًا المعقد الحامضي $\text{H}_2[\text{PtCl}_4]$.

ومعقدات البلاتيوم والبلاتين بحالة التأكسد +2 تتخذ شكل المربع المستوى. وتستعمل المدارات الهجينة d_{sp}^2 . وهي معقدات دايامغناطيسية.

حيث إن معقدات البلاتين أكثر استقرارًا نسبيًا من معقدات البلاديوم، وتعد خاملة نحو تفاعلات التعويض. يكون البلاديوم مع الهالوجينات ومجموعة السيانيد ومجموعة النايترو معقدات صيغتها $M_2[PdX_4]$. ويكون مع الأمونيا نوعين من المعقدات $[Pd(NH_3)_2X_2]$, $[Pd(NH_3)_4]X_2$.

وعلى غرار البلاديوم، يكون البلاتين بحالة التأكسد +2 معقدات مع الهالوجينات صيغتها $M_2[PtX_4]$ ، وكذلك يكون معقدات أمينية. وأفضل ما يعرف من معقداته الأنيونية هي معقدات الكلورو ومشتقاتها. تحضر هذه المعقدات من تفاعل $PtCl_2$ مع محلول قاعدي يحتوي على كلوريد فلز قوي .

ويعرف من معقداته الأمينية ثلاثة أنواع وهي $[Pt(NH_3)_4]X_2$, X , $[Pt(NH_3)_3X]$, $[Pt(NH_3)_2]$ ، إضافة إلى أنواع المعقدات المذكورة أعلاه، يكون البلاديوم والبلاتين معقدات تحتوي على مجموعات عضوية مثل R_2S . ومجموعات ثلاثي فوسفين R_3P أو ثلاثي أرسين R_3As .

2- تعرف مركبات بسيطة وقليلة نسبيًا للبلاديوم بحالة التأكسد +4. وهذه المركبات تشمل الأوكسيد والكبريتيد. والبلاتين هو الآخر يكون مثل هذه المركبات، غير أنه يكون أيضًا سلسلة متكاملة من رباعي هاليدات .

ويكون البلاديوم معقدات هاليدية مع الكلور أو البروم صيغتها العامة $M_2[pdX_6]$. ويكون أيضًا معقدات أخرى مثل $[pd(py)_2Cl_2]Cl_2$. والمعقدات الشائعة للبلاتين سداسية التناسق. وأنواعها الرئيسية تشمل الأمينات والمعقدات الهالوجينية ومن أمثلة هذه المعقدات $K[Pt(NH_3)Cl_5]$, $[Pt(NH_3)_6]Cl_4$.

والمعقدات الواقعة بين هذين النوعين . ومعقداته الهالوجينية تشمل $[PtCl_6]^{2-}$, $[Pt(NH_3)_2Cl_4]$. ويكون البلاتين أيضاً معقدات مع أمينات أخرى مثل CH_3NH_2 وأثيلين ثنائي أمين .

وتشكل طائفة النحاس فلزات النحاس والفضة والذهب وهذه الفلزات بمثابة الطائفة IB من الجدول الدوري. تحتوي أغلفة تكافؤ هذه الفلزات على الكترونات تتوزع حسب التركيب الالكتروني $(n-1)d^{10}ns^1$.

ولقد ذكرنا في الأول مبررات اعتبار هذه الفلزات ضمن الفلزات الانتقالية. فالنحاس بحالة $2+$ يعد من العناصر الانتقالية بسبب تركيبه الالكتروني $3d$. والفضة في حالة التأكسد $2+$ تعد أيضاً ولنفس السبب من الفلزات. وكذلك الحال بالنسبة للذهب في حالة التأكسد $3+$. يعد من الفلزات .

من الجدول التالي نلاحظ ما يلي :

1- من ملاحظة جهود التأكسد وكذلك التركيب الالكتروني نجد أن حالة التأكسد $1+$ ممكنة بهذه الفلزات الثلاثة، غير أنها أكثر شيوعاً بالنسبة للفضة .

2- وبلاحظ أيضاً أن أكسدة فلز النحاس مباشرة إلى أيون Cu^{2+} تفضل على أكسدة النحاس إلى Cu^+ . كما أن أكسدة الذهب إلى أيون Au^{2+} تفضل على أكسدة الذهب إلى أيون Au^+ . لكن أكسدة الفضة إلى أيون Ag^+ تفضل على أكسبتها إلى Ag^{2+} .

3- يمكن أن يعزي السلوك النبيل للفضة أو للذهب بصورة خاصة إلى جهود التأكسد السالبة الكبيرة .

والفضة بحالة التأكسد $2+$ تعد عاملاً قوياً نظراً لنزعتها الشديدة للتحويل إلى حالة التأكسد $1+$.

بعض خصائص فلزات طائفة النحاس

الخصائص	Cu	Ay	Au
الكثافة (جم / سم ³)	8.94	10.50	19.32
درجة الانصهار (°C)	1083	960.5	1063
درجة الغليان (°C)	2325	1950	2600
نصف القطر الأيوني (A°)			
M ¹⁺	0.93	1.21	1.37
M ²⁺	0.72		
نصف القطر التساهمي (A°)	1.35	1.53	1.50
طاقة التأين (ev)			
الأول	7.724	7.574	9.22
الثاني	20.287	21.48	20.5
الثالث		36.10	
جهد التأكسد (ev) للتحويلات			
M → M ¹⁺ + e	-0.521	-0.799	-1.68
Cu → Cu ²⁺ + 2e	-0.337		
Au → Au ³⁺ + 3e			-1.50
Cu ⁺ → Cu ²⁺ + e	-0.153		
Ag ⁺ → Ag ²⁺ + e		-1.98	

4- النحاس بحالة الأكسدة +1 وكذلك الذهب غير مستقر في المحلول المائي ، ويعاني كل منهما تجزؤاً لا نسبياً. يتضح ذلك من ثابت التوازن الكبير لكل من التحولين التاليين :



وإذا ما كتبنا معادلة التجزؤ اللانسيبي لأيون Ag^+ وفق المعادلة



ويتأكد لنا استقرارية حالة الأكسدة +1 للفضة من خلال عدم نزعة أيون Ag^+ للتجزؤ اللانسيبي (لاحظ ثابت التوازن السالب الكبير مقارنة بثابتي التوازن للتحويلين اللذين يسبقانه) .

عناصر طائفة النحاس :

النحاس فلز أحمر اللون قابل للطرق والسحب. يهاجم من قبل الأوكسجين عند درجة الحرارة الحمراء متحولاً إلى الأوكسيد CuO وعند درجة حرارة 1100 مئوية يتحول إلى الأوكسيد Cu_2O . والفضة فلز أبيض رمادي قابل للطرق والسحب. ولا يهاجم من قبل الأوكسجين. أما الذهب فلز أصفر اللون قابل للطرق والسحب لا يتأثر بالهواء .

ورغم الانتشار الواسع لهذه الفلزات في الطبيعة إلا أن وجودهما في قشرة الأرض يشكل على التوالي هو 7×10^{-3} (Cu), 1×10^{-5} (Ag), $5 \times 10^{-7}\%$ (Au) . وهذه الفلزات غالباً ما توجد حرة إضافة إلى وجودها ممتزجة مع خامات فلزية أخرى .

لا يتأثر النحاس ببخار الماء أو بواسطة الأحماض غير المؤكسدة، لكنه يتفاعل مع الكبريت ومع الهالوجينات ومع حامض الكبريتيك المخفف بوجود الهواء ومع حامض الكبريتيك المركز الساخن ومع حامض النايتريك مخففاً ومركزاً .

والأمونيا في المحلول المائي وبوجود الهواء تذيب النحاس مكونة محلولاً أزرق اللون يحتوي على المركب $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4](\text{NO}_2)_2$. إن محلولاً مركزاً لمادة سيانيد البوتاسيوم يذيب النحاس مع تحرير الهيدروجين .

الفضة بالحالة السائلة تذيب الأوكسجين بمقدار يساوي عشرين مرة بقدر حجم الفضة عند درجة انصهارها، وعند التصلب يطرد الأوكسجين المذاب. تتفاعل الفضة مع الهالوجينات عند درجة الحرارة العالية، كما تتفاعل مع الأوزون والكبريت. والفضة أقل عرضة للتأثر بالأحماض غير المؤكسدة من النحاس.

وتذوب الفضة في حامض الكبريتيك المركز الساخن، وتذوب في حامض النايتريك ذي التركيز المعتدل. ولا تتأثر الفضة بالأمونيا أو بالمحاليل القاعدية الأخرى. ولا تتفاعل مع محلول سيانيد البوتاسيوم. وتتفاعل مع الهالوجينات، وتتفاعل مع محلول سيانيد البوتاسيوم بوجود الأوكسجين .

مركبات حالة التأكسد +3 :

لم تعرف للنحاس مركبات بسيطة بحالة التأكسد +3. ويمكن أن تكتسب هذه الحالة التأكسدية للنحاس نوعاً من الاستقرارية من خلال تكوين معقدات أنيونية مثل $[\text{CuF}_6]^{3-}$ ، $[\text{Cu}(\text{IO}_6)_2]^{7-}$. يحضر المركب الأول بتسخين مزيج يتألف من فلوريد البوتاسيوم وفلوريد النحاس مع الفلور بدرجة حرارة 250 مئوية. أيدت القياسات المغناطيسية $[\text{CuF}_6]^{3-}$ ذو صفات بارامغناطيسية تتفق مع إلكترونين منفردين في

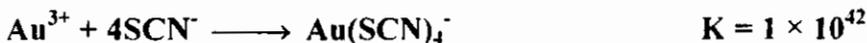
مدارات $3d$. وهذا يعني أن المدارات الهجينة المستعملة في مدارات sp^3d^2 . أما المركب $[Cu(IO_6)_2]^{7-}$ فهو ذو صفات دايامغناطيسية .

ووجد أن مركبات الفضة بحالة التأكسد $+3$ نادرة جدًا، ذلك لأن جهد تأكسد تحول الفضة إلى أيون Ag^{3+} سالب كبير جدًا. والمركبات المعروفة قليلة جدًا وتحضر تحت ظروف خاصة، ومن أمثلتها $K_7[Ag(IO_6)_2]$ وتدل القياسات المغناطيسية أن مثل هذه المركبات ذات صفات دايامغناطيسية.

وتم الاستدلال كذلك على المركبين $KAgF_4$, $CsAgF_4$ وهما يحضران من تفاعل أحد أملاح Ag^+ مع ملح لفلز قلوي إمرار تيار من غاز الفلور. هذان المركبان دايامغناطيسيان والمدارات الهجينة فيهما هي مدارات dsp^2 .

أما الذهب في حالة التأكسد $+3$ يكون مركبات بسيطة ثنائية العنصر، وذلك بالاتحاد المباشر مع الأوكسجين (Au_2O_3) ومع الكبريت (Au_2S_3) ومع الهالوجينات (AuX_3). إن استقرارية الهاليدات تتناقص بازدياد العدد الذري للهالوجين، والطريقة العامة لتحضير $AuCl_3$, $AuBr_3$ هي الاتحاد المباشر. ويحضر AuI_3 بمثابة راسب أخضر من تفاعل $AuCl_3$ محلول أيوديد البوتاسيوم. ويحضر $AuBrF_6$ الذي يتجزأ إلى AuF_3 عند درجة حرارة 180 مئوية .

يميل الذهب بحالة التأكسد $+3$ لتكوين معقدات أنيونية وقليل من المعقدات الكاتأيونية. وفي المعقدات الأنيونية يتبنى عدد التناسق $+4$ وتتخذ مركباته شكل المربع المستوي وهي يستعمل فيها المدارات الهجينة dsp^2 . ومن أمثلة هذه المركبات نذكر $[Au(SCN)_4]$, $K[AuI_4]$, $K[AuCl_4]$, $K[AuBr_4]$, $K[Au(CN)_2Cl_2]$, $K[Au(CN)_4]K$. تتصف هذه المعقدات باستقرارية كبيرة . فعلى سبيل المثال، نلاحظ ثوابت التكوين العالية الآتية :



غير أن بعض معقداته مثل $[\text{AuF}_4]^-$ ، $[\text{Au}(\text{NO}_3)_4]^-$ قليلة الاستقرارية وتتجزأ في المحلول المائي .

وتتمثل معقدات الذهب الكاتأيونية بمعقداته مع الأمونيا $[\text{Au}(\text{NH}_3)_4]^{3+}$ وأثيلين ثنائي أمين $[\text{Au}(\text{en})_2]^{3+}$ وثلاثي أرسين $[\text{Au}(\text{diars})_2]^{3+}$. وفي هذه المعقدات أيضا يتبنى الذهب عدد التناسق 4 .

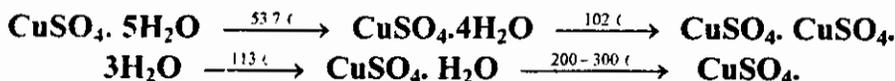
مركبات حالة الأكسدة +2 :-

إن هيدروكسيد النحاس $\text{Cu}(\text{OH})_2$ أكثر قاعدية من أوكسيده CuO ، وكلاهما يذوب في الأحماض ليعطي الأملاح المنققة. وإضافة إلى ذلك ، يعد هيدروكسيد النحاس ذا صفات أمفوتيرية. فهو يذوب في المحاليل القاعدية القوية مكوناً مركبات مثل $\text{Na}_2[\text{Cu}(\text{OH})_4]$. جميع الهاليدات النحاس مستقرة باستثناء فلوريده CuF_2 .

وتحضر هذه الهاليدات بواسطة الاتحاد المباشر عند درجات حرارة عالية. كما تحضر أيضاً من تفاعل الحامض الهالوجيني المعين مع أحد أملاح النحاس أو أوكسيده أو هيدروكسيده. يمكن تمييز هذه الهاليدات مع ألوانها، ففلوريد النحاس أبيض اللون وكلوريد النحاس أصفر قهوائي وبروميد النحاس أسود اللون .

ويعرف للنحاس عدد من أملاح الأحماض الأوكسجينية مثل نترات النحاس وكبريتات النحاس. تتبلور نترات النحاس من المحلول المائي مع ست جزيئات من

ماء التبلور $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ وتفقد جزءا من ماء تبلورها بعد درجة حرارة 26 مئوية لتعطي $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. أما كبريتات النحاس فتتبلور من المحلول المائي مع خمس جزيئات البلور. تفقد بعض ماء تبلورها عند درجات حرارية مختلفة كما يأتي :



ويكون النحاس بحالة التأكسد +2 معقدات كاتأيونية مع الأمونيا والأمينات والبريديين. والمثال المشهور هو المعقد $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ ذو اللون الأزرق الغامق ، الذي يتكون من تفاعل أحد أملاح النحاس مع الأمونيا في المحلول المائي. كما يكون معقدات سداسية التناسق مع الأمونيا والأمينات مثل $[\text{Cu}(\text{en})_3]^{2+}$ ، $[\text{Cu}(\text{en})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$ ، $[\text{Cu}(\text{en})(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ ، $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$.

كما يكون النحاس أيضا معقدات متعادلة وأخرى أنيونية مع عدد من الليجاندات مثل الثايوسيانات والكلايسينات والأوكزالاات والثارثارات وأيونى الكلوريد والبرومييد. تتخذ معقداته الهاليدية الصبغ الوضعية CsCuCl_3 ، CsCuBr_3 ، $\text{K}_2\text{CuCl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ، KCuCl_3 .

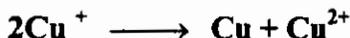
يتألف المركب الأخير من سلاسل أنيونية غير متناهية تمثل بالصيغة $(\text{CuCl}_3)_n^{n-}$. وفي كل وحدة من هذه الوحدات يتخذ النحاس شكل المربع المستوى. أما المركب $\text{K}_2\text{CuCl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ فيتألف من الوحدات $[\text{CuCl}_2(\text{H}_2\text{O})_2]$.

ويعرف للفضة بحالة التأكسد +2 المركبان AgF_2 ، AgO ، والمركب الأخير عامل مؤكسد قوي جدًا ويعده من المواد المفلورة القوية جدًا. كما يعرف للفضة عدد

من المعقدات الكاتايونية غالباً، مثل المعقد S_2O_8 , $[Ag(Py)_4]S_2O_8$ ، حيث X تمثل أحد أيونات $[Ag(dipy)_3]X_2$, $[Ag(dopy)_2]X_2$ وكذلك المعقدات $[Ag(o-phen)_2]X_2$ حيث X تمثل أحد أيونات ClO_4^- , ClO_3^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , HSO_4^- , ClO_3^- , NO_3^- .

مركبات حالة التأكسد +1 :

النحاس بحالة التأكسد +1 يكون مركبات غير مستقرة في المحلول المائي ويعاني فيها تجزؤاً لا نسبياً وفق المعادلة التالية :



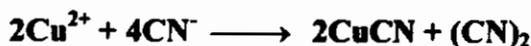
غير أن حالة التأكسد هذه تكتسب استقرارية عن طريق تكوين المعقدات في محاليل لامائية والمركبات غير القابلة للذوبان في الماء، التي أمكن تحضيرها تشمل أوكسيده Cu_2O و هاليداته مع الكلور والبروم واليود، وسيانيده وكبريتيده . يحضر الأوكسيد Cu_2O باختزال أحد أملاح النحاس لحالة التأكسد +2 بواسطة عامل مختزل معتدل مثل الهيدرازين في محلول قاعدي قوي.

ويحضر كلوريد النحاسوز $CuCl$ في محلول حامض الهيدروكلوريك وذلك من تفاعل كلوريد النحاسيك ومسحوق النحاس بمثابة عامل مختزل. وبنفس الطريقة يحضر بروميد النحاسوز كما يلي :

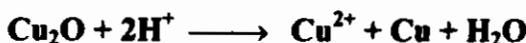


ويمكن اختزال أيون النحاس Cu^{2+} بواسطة ثاني أوكسيد الكبريت بوجود أيون SCN^- ، وتلك هي طريقة تحضير المركب $CuSCN$. يحضر أيودييد

النحاسوز من اختزال أيون Cu^{2+} بواسطة أيون الأيوديد نفسه . ويحضر سيانيد النحاسوز من اختزال أيون Cu^{2+} بواسطة أيون السيانيد نفسه كما يلي :



ونرى أن أكسيد النحاسوز Cu_2O ذو خصائص قاعدية. يتفاعل مع الأحماض الهالوجينية مكوناً هاليدات النحاسوز. أما تفاعله مع الأحماض الأوكسجينية المخففة فيؤدي إلى تجزؤ لانسيبي كما يلي :

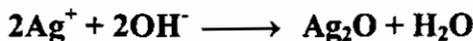


ونجد أن أيون النحاسوز Cu_+ يكون عددًا من المعقدات مع أيونات الهاليد ومع أيون السيانيد وأيون الثايبوسيانات. كما يكون معقداته مع الأمونيا والثايبوريا وثلاثي الفوسفين. وإن عدد التناسق المألوف لهذا الأيون هو 4. وإلى حد ما يتخذ ما يتخذ عددي التناسق 3,2 .

وإن المركبات ذات التناسق الرباعي ذات أشكال رباعية السطوح ومن أمثلتها المركبان $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CsNH}_2)_2]\text{Cl}, \text{K}_3[\text{Cu}(\text{CN})_4]$. والمركب البلوري ذو الصيغة الوضعية K_2CuCl_3 يتألف من سلاسل أنيونية $(\text{CuCl}_3)_n^{2n-}$ تتألف من وحدات رباعية السطوح. وفي كل وحدة تترسب ذرات الكلور في أركان رباعي السطوح وكل شكل رباعي السطوح يشترك بذرتي كلورو مع الأشكال المجاورة .

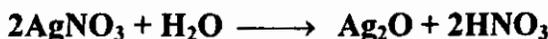
وللفضة بحالة التأكسد +1 مركبات كثيرة جدًا بسيطة ومعقدة. وكثير من مركباتها البسيطة قليل أو غير قابل للذوبان في الماء. ومن أملاحها الذائبة نترات

الفضة وفلوريدها وكلوراتها وبركلوراتها. ومن الأملاح القليلة الذوبان في الماء كبريتات الفضة نتريةا وخلاتها. ويترسب أوكسيد الفضة Ag_2O عند إضافة قاعدية قوية إلى أحد أملاح الفضة كما يلي :



ووجد أن هذا الأوكسيد ذو خصائص قاعدية، وهو سريع الذوبان في الأحماض وهاليدات الفضة باستثناء فلوريد الفضة، غير قابل للذوبان في الماء ويحضر فلوريد الفضة من تفاعل حامض الهيدروفلوريك مع أوكسيد الفضة .

أما بقية هاليدات الفضة فتحضر بواسطة تبادل الجذور، وهي سريعة التأثير بالضوء حيث تتجزأ وتعاني اختزالاً إلى عنصر الفضة. تعد نترات الفضة من أهم أملاح الفضة، وهي تحضر من تفاعل الفضة مع حامض النايترك ويجري بعد ذلك بلوراتها من المحلول المائي. يعد محلولها المائي متعادل من حيث التأثير كما يلي :



وذلك بسبب تكون الأوكسيد Ag_2O ذي الخصائص القاعدية القوية، وحامض النايترك .

ونجد أن أيون Ag^+ يكون معقدات مع الأمونيا والبيريدين والثايورييا والهالوجينات، وأيون الهيدروكسيد. ومن أمثلة هذه المعقدات ، $Ag(CN)_2^-$ ، $Ag(OH)_2^-$ ، $AgCl_2^-$ ، $Ag(NH_3)_2^+$. إن هذه المعقدات ذات شكل خطي تكون الفضة مع الثايواسيت أميد معقدًا صيغته $[Ag(SCNH_2CH_3)_4]Cl$ وهو معقد

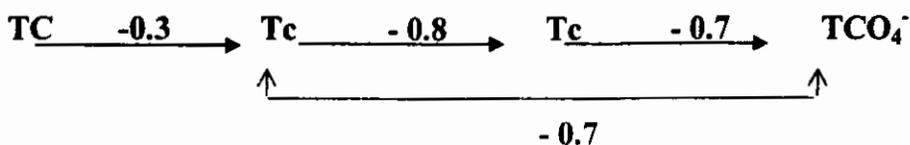
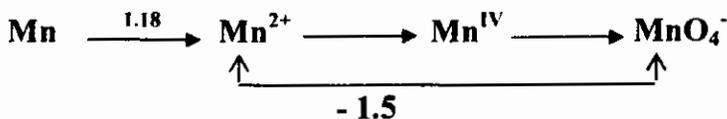
رباعي السطوح. والفضة أيضًا رباعية التناسق في المعقدات البلورية ذات الصيغ
الوضعية $(\text{NH}_3)_2\text{AgI}_3$, K_2AgI_3 , Cs_2AgCl_3 .

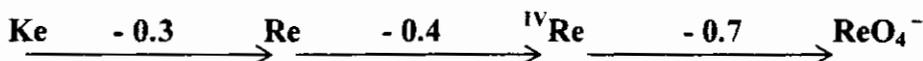
وتتألف هذه المعقدات من الوحدات الرباعية السطوح. تشارك كل
وحدة من هذه الوحدات بذرتي هالوجين مع الوحدات المجاورة، وتنتج من ذلك
سلاسل أنيونية صيغتها $[\text{AgX}_3]_n^{2n-}$.

ولقد عرف الذهب بحالة الأكسدة $+1$ المركبات البسيطة
 AuCN , Au_2S , AuI , AuBr , AuCl . ويعرف له أيضًا عدد من المعقدات
مثل $\text{Na}_3[\text{Au}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]$, $\text{K}[\text{Au}(\text{CN})_2]$.

" الأسئلة "

- 1- ما هي أهم حالات التأكسد لعنصري التيتانيوم والفناديوم. قارن بين استقرارية حالات التأكسد المتشابهة .
- 2- قارن بين استقرارية حالات التأكسد المختلفة لعنصر الكروم .
- 3- ما هو سلوك أيون ثنائي كرومات في كل من المحلولين الحامضي والقاعدي ؟
- 4- ما هو سلوك أيون البرمنجنات في كل من المحلولين الحامضي والقاعدي ؟
- 5- ما هو سلوك أيونات المنجنات في كل من المحلولين الحامضي والقاعدي ؟
- 6- قارن بين سلوك الأكاسيد البسيطة لعناصر السلسلة الانتقالية الأولى .
- 7- قارن بين سلوك الأكاسيد في أعلى حالات تأكسد عناصر السلسلة الانتقالية الألى .
- 8- ما هي مبررات اعتبار فلز النحاس من الفلزات الانتقالية ؟
- 9- ما هي السمات التركيبية للأكاسيد Mn_2O_7 , Mn_3O_4 , MnO_2 , CrO_3 , CrO_2 , TiO_2 ؟.
- 10- ما هي الأيسومرات الممكنة للمعقد $[\text{Co}(\text{en})_2(\text{SCN})_2]^+$ أعط اسم كل منها .
- 11- لديك جهود التأكسد الآتية في الوسط الحامضي



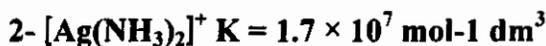
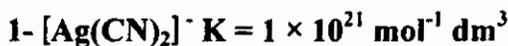


(أ) ما هي حالة التأكسد التي يعاني بها أحد هذه العناصر تجزؤ لانسبياً ؟

(ب) أي الأكاسيد MO_4^- هو العامل المؤكسد الأقوى ؟

(ج) هل يستطيع الزنك أن يزيح المنجنيز من أحد أملاح Mn^{II} ؟.

12- لديك المعلومات الآتية :



ما هي الليجانادات التي يسهل إزاحتها بواسطة الليجاندا الأخرى ؟

NH_3 تراح بواسطة CN^- وذلك لأن ثابت تكوين المركب 1 أكبر بكثير من ثابت

تكوين المركب 2. إن المركب 1 أكثر استقراراً من المركب 2 .

13- يسهل الحصول على Mn^{2+} من اختزال حالات التأكسد الأعلى في محيط

حامضي، ولكن يصعب أكسدة Mn^{2+} علل ذلك. ((بسبب غلاف d نصف

الممتلئ في Mn^{2+} .