

دراسة مقارنة العناصر الانتقالية

- الفصل الرابع: مجموعة السكندريوم (Sc, Y, La)
- الفصل الخامس: مجموعة التيتانيوم (Ti, Zr, Hf)
- الفصل السادس: مجموعة الفناديوم (V, Nb, Ta)
- الفصل السابع: مجموعة الكروم (Cr, Mo, W)
- الفصل الثامن: مجموعة المنجنيز (Mn, Tc, Re)
- الفصل التاسع: مجموعة الحديد ومعادن البلاتين:
- الفصل العاشر: مجموعة النحاس والفضة والذهب (Cu, Ag, Au)
- الفصل الحادي عشر: مجموعة الخارصين والكاديوم والزنك (Zn, Cd, Hg)

obeikandi.com

المجموعة IIIB

مجموعة السكنديوم والليثيوم واللانثانوم والأكتينيوم

(١, ٤) مقدمة

في سنة ١٧٩٤م بينما كان قادولين يفحص منجماً حديث الاكتشاف في بكارى قرب استوكهولم وجد ما اعتقد أنه أكسيد حديد والذي أسماه العالم إكبرج فيما بعد فلز الايتريا (١٧٩٧م). لقد كان هذا الفلز في الواقع خليطاً من عدد من أكاسيد المعادن التي استخلص منها العالم مرساندر في سنة ١٨٤٣م معدن الليثيوم. كما تم استخلاص اللانثانوم كيميائياً من الهاليدات، وكذلك السكنديوم ولكن بكمية قليلة جداً وبالتالي تأخر إنتاجه إلى سنة ١٨٧٩م عندما استخلصه العالم فاس من أكسيد جديد أسماه سكانديا. وبعد ذلك أتى العالم كلت وحضر منه كمية كبيرة بعد دراسة صفاته وخواصه المشابهة مع تلك التي تنبأ بها مندليف. وفي سنة ١٩٣٧م تم تحضير معدن السكنديوم بواسطة التحليل الكهربائي لمصهور ملح الكلوريد.

أما الأكتينيوم فقد وجد في منجم لليورانوم من قبل العالم ديرين سنة ١٨٩٩م الذي يعتبر النظير المتعادل للأكتينيوم ^{227}Ac والذي يشع جسيمات بيتا (β^-) وله عمر نصفي يساوي ٢١,٧٧ سنة، وكذلك أشعة جاما المكثفة التي جعلت من الصعب دراسته.

(٢, ٤) المعادن وفرقها وتوزيعها في الأرض

يوجد الأكتينيوم طبيعياً بكميات قليلة مع خامات اليورانيوم. أما المعادن الأخرى فتعتبر نادرة ويعتقد أنها توجد بالنسب التالية $Sc = ٢٥, ٢٥ = Y, ٣١$ ، $La = ٣٥$ جزءاً من المليون في الصخور الموجودة بالأرض. وتكمن مشكلتها في استخلاصها من العناصر الأرضية النادرة الأخرى وهذه المصاحبة للأكاسيد الأيونية (Oxoanions) مثل الفوسفات والسليكات وبكمية أقل في الكربونات.

ينتشر السكندنيوم بكميات قليلة في بعض المناجم على شكل $Sc_2Si_2O_7$ وهو موجود في النرويج، وبما أن السكندنيوم ليست له أهمية تجارية كبيرة فإن الحصول عليه ليس بذي بال إلا أن هناك كمية كافية من Sc_2O_3 التي يمكن الحصول عليها أثناء استخلاص اليورانيوم كنتاج ثانوي.

يوجد كل من الليثيريوم واللانثانيوم مع عناصر اللانثانيدات، حيث يوجد الليثيريوم في مناجم اللانثانيدات الثقيلة على شكل أكسينوتيم (xenotime) و $(M^{III}PO_4)$ وفي منجم الجادولينيت (gadolinite) على شكل $(M_2^{III}M_3^{II}Si_2O_{10})$ حيث $M^{II} = Fe, Be$. أما عنصر اللانثانيوم (La) فيوجد مع مجموعة السيريوم الخفيفة ويوجد في خام مونازيت $M^{III}PO_4$ وبستناسيت $M^{III}CO_3F$.

(٣, ٤) استخدامات المعادن

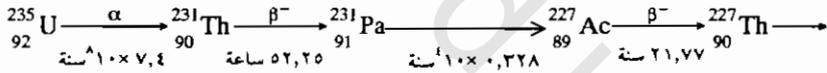
نظراً لقلّة أهمية السكندنيوم التكنولوجية فإن كمية قليلة منه يتم إنتاجها من خامات اليورانيوم والتي تحتوي على $0,٠٢\%$ من Sc_2O_3 . كما نحصل على الليثيريوم واللانثانيوم من مناجم اللانثانيدات وطريقة استخلاصها تعتمد على الفلز المستخدم، حيث يتم طحن وتهضيم الفلز باستخدام حمض هيدروكلوريك أو حمض الكبريتيك أو الصودا الكاوية (Caustic Soda) لاستخلاص أملاح هذه المعادن.

لقد كان هدف استخلاص هذه المعادن قديماً هو التنقية والتصفية فقط إلا أن بروز أهميتها النووية أدت إلى إنتاجها بكميات كبيرة خاصة في أمريكا. وبذلك تطورت

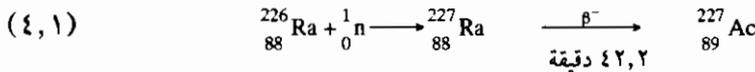
طريقة فصلها فأصبحت تتم بواسطة المبادلات الأيونية وتكوين المعقدات ثم استخلاصها بواسطة المذيبات العضوية. وقد استطاعت هذه الطريقة أن تحل محل الطريقة القديمة للاستخلاص. يتم تحضير هذه المعادن باختزال ثلاثي الفلوريد (MF_3) بواسطة معدن الكالسيوم.

لقد كان لعنصر الليثيوم في السنوات الأخيرة أهمية كبيرة في حقل الإلكترونيات حيث إنه الأساس للفسفور المستخدم في ظهور اللون الأحمر على شاشات التلفزيون. كما أن الليثيوم جرانيت ($Y_3Fe_5O_{12}$) يستخدم في صناعة الميكرويف في الرادارات. أما المركب $Y_3Al_5O_{12}$ فيستخدم بديلاً للماس الكارتيير المشهور. كما أن لليثيوم استخدامات في المفاعلات النووية الحديثة والذي لا يزال يحتاج إلى تطوير. أما أكسيد اللانثانوم فإنه يستخدم لإنتاج الزجاج ذي الجودة العالية المستخدم في المتاجر.

وقد اقترح استخدام بعض الأكاسيد الخليطة لهذه المعادن كطريقة رخيصة بديلة للبلاتين المستخدم عاملاً مساعداً في مراقبة التلوث الناجم عن عوادم السيارات. ينتج الأكتينيوم من التحلل الإشعاعي الطبيعي لعنصر الـ ^{235}U كما في المعادلة التالية:



إلا أن الطن الواحد من اليورانيوم الطبيعي يحتوي فقط على ٠,٢ مليجرام من الأكتينيوم (Ac). كما أنه يمكن إنتاجه في المفاعلات الذرية بواسطة قذف عنصر الراديوم (^{226}Ra) بواسطة النيوترونات:



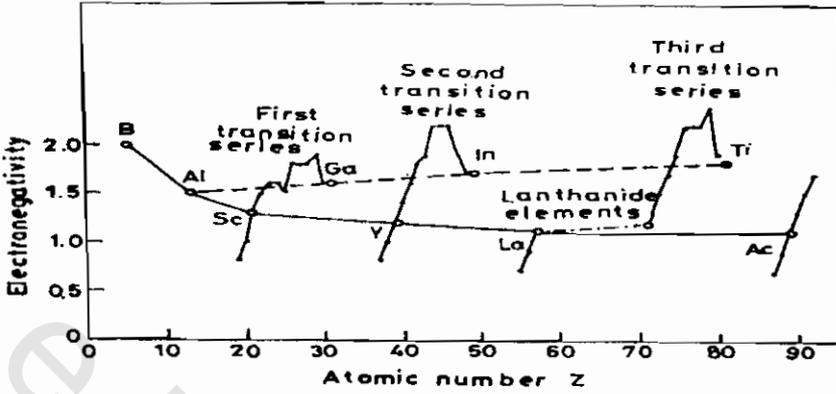
ففي كلتا الحالتين تستخدم طريقة التبادل الأيوني أو الاستخلاص بواسطة المذيبات بغية الحصول على بضعة مليجرامات قليلة من هذا المعدن.

(٤, ٤) خواص المعادن

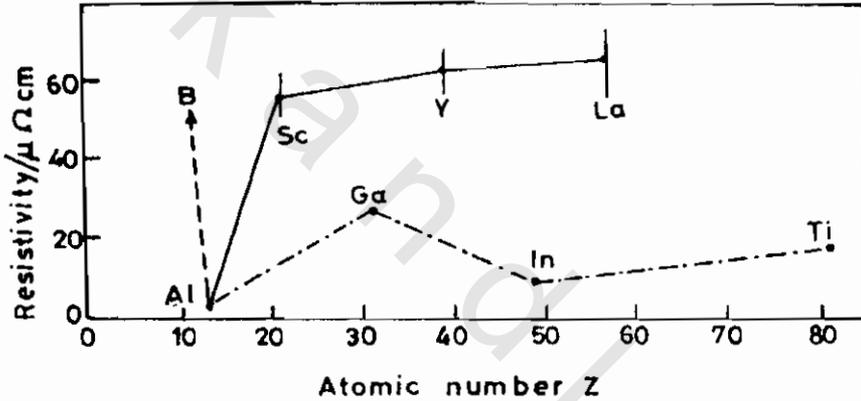
تم تلخيص خواص عناصر المجموعة IIIB في جدول (٤, ١)، حيث يوجد لكل من هذه العناصر عدد ذري فردي وكذلك عدد من النظائر المستقرة. وعناصر هذه المجموعة كلها عبارة عن معادن بيضاء لينية. ولكونها تلي مباشرة الفلزات القلوية الأرضية ذات الكهربائية الموجبة الكبيرة وتسبق العناصر الانتقالية فإن كلا من هذه العناصر أقل في الكهربائية الموجبة من المعدن الذي يسبقه في المجموعة IIA، ولكنها أكثر في الكهربائية الموجبة من العنصر الانتقالي الذي يليه. بينما تزداد الكهربائية الموجبة لهذه العناصر مع زيادة الحجم. أما الاتجاه المعاكس في السالية الكهربائية فقد تم توضيحه في شكل (٤, ١).

الجدول رقم (٤, ١). بعض خواص عناصر مجموعة IIIB.

الحواص	Sc	Y	La	Ac
العدد الذري	٢١	٣٩	٥٧	٨٩
عدد النظائر المعروفة	١	١	٢	(٢)
الوزن الذري	٤٤,٩٥٥٩	٨٨,٩٠٥٩	١٣٨,٠٩٥٥	٢٢٧,٢٧٠
البنية الإلكترونية	[Ar] 3d ^١ 4s ^٢	[Kr] 4d ^١ 5s ^٢	[Xe] 5d ^١ 6s ^٢	[Rn] 6d ^١ 7s ^٢
السالية الكهربائية	١,٣	١,٢	١,١	١,١
نصف قطر الذرة	١٦٢	١٨٠	١٨٧	-
نصف قطر الأيون	٧٤ر٥	٩٠,٠	١٠٣,٢	١١٢
$E^\circ (M^{3+} + 3e = Me) / v$	٢,٧٧٠-	٢,٣٧٢-	٢,٢٢٥-	٢,٦-
درجة الانصهار م° MP/C°	١٥٣٩	١٥٣٠	٩٢٠	٨١٧
درجة الغليان م° BP/C°	٢٧٤٨	٣٢٦٤	٣٤٢٠	٢٤٧٠
$\Delta H_{fw} / KJ mol^{-1}$	١٥,٧٧	١١,٥	٨,٥	١٠,٥
$\Delta H_{vap} / KJ mol^{-1}$	٣٣٢,٧١	٣٦٧	٤٠٢	٢٩٣
ΔH_f (أحادي الذرة) KJ mol ^{-١}	٣٧٦ (±٢٠)	٤٢٥ (±٨)	٤٢٣ (±٦)	-
g/cm ^٣ (م°٢٠) الكثافة	٣,٠	٤,٥	٦,٧	١٠,٠
المقاومة الكهربائية في درجة ٢٠ م°	٥٠-٦١	٥٧-٧٠	٥٧-٨٠	
بالميكرو أوم/سم				



الشكل رقم (١، ٤). السالية الكهربائية لعناصر المجموعة IIIB.



الشكل رقم (٢، ٤). المقاومة الكهربائية لعناصر المجموعة IIIB.

تحدث هناك اختلافات في خواص الذرات عندما تنتقل من ذرات البورون والألومنيوم في المجموعة IIIA إلى مجموعة IIIB إلا إن وجود إلكترونات d في كل الذرات لهذه المجموعة بالمقارنة مع الإلكترونات p في ذرات البورون والألومنيوم في المجموعة IIIA يبدو أثرها في بعض خواص هذه العناصر، مثل درجات الانصهار والغليان وكذلك المحتوى الحراري (الإنتالبية) المتعلقة بهذه الانتقالات كلها إذ تُبدي

زيادة متقطعة عندما تنتقل من ذرة الألومنيوم (Al) إلى ذرة Sc أكثر منها إلى ذرة الجاليوم (Ga) وهذا يوضح أن إلكترونات d ذات ظاهرة تماسكية أكثر من إلكترونات p. وهذا ناتج عن الإلكترونات التي تكوّن روابط متمركزة مع المعدن، فعناصر مجموعة السكندريوم Sc, Y, La تمتاز إذن بصيغة رص سداسي محكم (hcp) معدني مثالي وتكون مقاومتها الكهربائية أكثر من عناصر المجموعة IIIA.

(٥, ٤) تفاعلات مجموعة السكندريوم الكيميائية

يزيد النشاط الكيميائي لهذه المعادن في المجموعة IIIB من الأعلى إلى الأسفل. حيث يفقد عنصر اللانثانوم لمعانه في الهواء بسرعة ويكون الليثيريوم أقل نشاطاً، وذلك بسبب تكوّن طبقة من الأكسيد تقي المعدن من الأكسدة اللاحقة، كما أن كل هذه المعادن تحترق لتعطي أكاسيد ذات صيغة M_2O_3 . كما أنها تتفاعل مع الهاليدات في درجة حرارة الغرفة ومع اللافلزات بالتسخين وكذلك تعمل على اختزال الماء وينطلق غاز الهيدروجين H_2 .

تذوب هذه المعادن في الأحماض المخففة والأحماض المركزة لتعطي أملاحاً سهلة الذوبان بينما في الأحماض الضعيفة مثل HF، H_3PO_4 ، $H_2C_2O_4$ تعطي أملاحاً قليلة إما ذائبة أو غير ذائبة. تعتمد كيمياء هذه العناصر على حالة الأكسدة +3 وذلك ناتج عن فقد ثلاثة إلكترونات وإعطاء الأيون المائي الذي نتعرف عليه بسهولة. يعتبر كل عنصر من هذه المجموعة بداية لسلسلة من العناصر الانتقالية، وهي تشبه غالباً العناصر الانتقالية في خواصها الكيميائية.

إن عناصر المجموعة IIIB ذات حالات أكسدة عديدة وقادرة على إعطاء معقدات مع مرتبطات عديدة. أما الاختلاف الحاصل في الخواص الكيميائية لهذه المجموعة فتعود إلى الاختلاف في حجم الأيونات M^{III} الثلاثية التكافؤ. ويعتبر عنصر السكندريوم أخف عناصر هذه المجموعة وأصغرهما حجماً ويعطي معقدات أكثر ثباتاً في

محاليلها المائية وتكون متميئة وأكاسيدها ذات صفة حامضية. أما خواص الأكتينيوم واللانثانيوم فإنها تشبه خواص مجموعة الكالسيوم.

(٦, ٤) مركبات السكندريوم و الليثيريوم واللانثانيوم والأكتينيوم

(١, ٦, ٤) الأكاسيد

تأخذ أكاسيد هذه العناصر الصيغة M_2O_3 وتكون صلبة بيضاء، ويمكن تحضيرها بتفاعل المعدن مع الأكسجين. حيث إن أكسيد السكندريوم Sc_2O_3 أقل قاعدية من الأكاسيد المشابهة الأخرى فهو يشبه أكسيد الألومنيوم Al_2O_3 . يتكون عند إضافة قاعدة إلى محلول أيون السكندريوم Sc^{3+} الأكسيد المائي التالي $Sc_2O_3 \cdot nH_2O$. تملك ذرات هذه العناصر عدد تناسقياً سداسياً في المركبات (Y_2O_3, Sc_2O_3) بينما يملك أيون اللانثانيوم الثلاثي La^{III} الأكبر حجماً العدد التناسقي السداسي في درجات الحرارة العالية فقط، إلا أن المعقدات التي تحوي ٧ مرتببات تكون عادة أكثر استقراراً.

(٢, ٦, ٤) الهيدروكسيدات

يتم تحضير هيدروكسيدات هذه المعادن ذات الصيغة $M(OH)_3$ بإضافة هيدروكسيدات قلوية إلى محلول مائي لأملح المعادن تلك، حيث يمكن فصلها على شكل راسب. أما هيدروكسيدات معدن السكندريوم فيمكن إذابتها في محلول مركز من NaOH فنحصل على أيونات معقدة سالبة الشحنة كـ $[Sc(OH)_6]^{3-}$. أما هيدروكسيدات الليثيريوم واللانثانيوم فإنها تمتص غاز ثاني أكسيد الكربون لتعطي أملاح الكربونات $M_2(CO_3)_3$. يتم الحصول على أملاح أيون M^{III} المضاد للمجال (دايا مجتتيك) بإذابة أكاسيد هذه المعادن أو هيدروكسيداتهما في الحمض المناسب، كما أن هيدروكسيدات هذه العناصر تتبلمر (تتضاعف) في المحلول المائي.

(٣, ٦, ٤) الهاليدات

تذوب هالوجينات معادن مجموعة السكندريوم (IIIB) في الماء عدا الفلوريدات. لذلك تستخدم الفلوريدات في الاختبار الوصفي النوعي لهذه العناصر. فمثلاً عند مفاعلة الأيون Sc^{III} مع زيادة من F^- نحصل على المركب ScF_3 الذي يمكن إذابته بالماء فنحصل على المعقد الأيون $[ScF_6]^{3-}$ ذي الصيغة $M_3[ScF_6]$ حيث $M = K, Na, NH_4$. ويمكن تحضير الهاليدات اللامائية بالتفاعل المباشر بين المعدن والهاليدات بدلاً من تسخين الهاليدات المائية.

(٤, ٦, ٤) الهيدريدات

تتفاعل هذه المعادن مع الهيدروجين لتعطي المركبات ذات الصيغة MH_2 الجيدة التوصيل. وفي حالة هيدريد السكندريوم (ScH_2) يمكن أن يمتص كمية أكبر من الهيدروجين فتقل خاصية توصيله حتى تصبح شبيهة بفلزات القلويات الأرضية، كما يمكن أن نحصل على الهيدريد (MH_3) الأكثر ثباتاً.

(٥, ٦, ٤) الأوكسالات

يتم تحضير أوكسالات عناصر هذه المجموعة بإضافة أوكسالات المعادن القلوية إلى المحلول المائي لأملاح الأيون M^{III} ويلاحظ أن أوكسالات السكندريوم تذوب بسهولة بالماء وتكون الأيون المعقد $[Sc(C_2O_4)_2]^-$. أما أوكسالات الليثيوم فتذوب بدرجة محدودة بينما تعتبر أوكسالات اللانثانيوم شحيحة الذوبان في الماء.

(٦, ٦, ٤) معقداتها

يوجد العديد من معقدات عناصر مجموعة السكندريوم مثل الأيون المعقد $[ScF_6]^{3-}$ الذي أشرنا إليه فيما تقدم وكذلك أيونات معقدة أخرى مثل

$[Sc(bipy)_2(NCS)_2]^+$ و $[Sc(bipy)_2Cl_2]^+$ و $[Sc(DMSO)_6]^{3+}$ والتي تم تحضيرها. (تشير DMSO إلى ثنائي مثيل سلفو أكسيد Me_2SO). يملك معدن السكندنيوم في هذه المعقدات تناسقاً سداسياً إلا أن مقارنة عناصر مجموعة السكندنيوم بالمعادن الانتقالية الأخرى تظهر أن روابطها تكون أضعف في معقداتها.

وعموماً فإن اللانثانيوم يكون أقل قدرة من السكندنيوم على تكوين روابط قوية في معقداته وهذا بدوره ينعكس على ثابت الاستقرار إذا قورن بثوابت استقرار معقدات ١ : ١ لمعادن أخرى وكذلك الـ EDTA كما يوضحه الجدول رقم (٢، ٤).

إن العناصر الثلاثة (La, Y, Sc) تُكون مع الأستيل أسيتون (acac) معقدات معروفة، فنجد في حالة السكندنيوم تكون مركبات لا مائة لها الصيغة $[Sc(acac)_3]$ تأخذ شكلاً فراغياً ذا ثمانية وجوه (Octahedron). أما مع الليثيريوم فنحصل على المركب المائي $[Y(acac)_3 \cdot H_2O]$ يكون فيه الليثيريوم سباعي التناسق، وكذلك المركب $[Y(acac)_3(H_2O)_2]$ الذي يكون فيه الليثيريوم ثماني التناسق.

الجدول رقم (٢، ٤). مقارنة بعض ثوابت الاستقرار لمعقدات الأيونات الثلاثية لهذه العناصر مع EDTA.

أيون المعدن	Co ^{III}	Fe ^{III}	La ^{III}	Y ^{III}	Sc ^{III}
LogK	٣٦	٢٥,٥	١٥,٥	١٨,١	٢٣,١

ويمكن لمركبات السكندنيوم أن تتسامى دون أن تتفكك بينما تتفكك مركبات الليثيريوم واللانثانيوم عند درجة 500°C.

أهم الذرات المانحة التي ترتبط مع ذرات هذه المعادن هي ذرة الأكسجين خصوصاً في المرتبطات العديدة السن. وبالانتقال من أعلى مجموعة السكندنيوم إلى أسفلها تزداد الخاصية الأيونية في معقداتها فيصبح عدد التناسق الأعلى من ستة هو السائد. ويعتبر المركبان $[Y(NCS)_6]^{3-}$ و $[La(NCS)_6]^{3-}$ من بين العديد من المعقدات التي تملك العدد التناسقي ٦ لكل من La, Y. كما يعتبر عدد التناسق العالي شائعاً في العديد

من المركبات الثنائية العنصر كما في المركبات من النوع LaX_3 (حيث $F=X$, Cl). وفي المركبات من النوع $M(OH)_3$ حيث $(La, Y)=M$.

يظهر غالباً عدد التاسق ٨ في عنصر اللانثانيوم La وكذلك الليثيريوم Y . إذ تكون هذه العناصر معقدات مع المرتبطات التي تحوي ذرة أكسجين كذرة مانحة مثل NO_3^- , SO_4^{2-} . ففي حالة المركب $La_2(SO_4)_3 \cdot 9H_2O$ نجد نوعين من أيونات La^{III} أحدهما ترتبط بـ ١٢ ذرة أكسجين في الأيونات SO_4^{2-} بينما الأيون الآخر يرتبط بـ ٦ جزيئات ماء وثلاثة أيونات أكسجين في الأيونات SO_4^{2-} .

يتخذ المركب $[La(bipyO_2)_4]ClO_4$ شكل المكعب، حيث يشير $bipyO_2$ إلى ٢ و ٢ ثنائي البيريدين ثنائي الأكسيد.

(٧، ٦، ٤) المركبات العضوية المعدنية

بالنظر إلى التركيبة الإلكترونية لذرات هذه المعادن فليس غريباً أن تكون الرابطة π قليلة الأهمية في الارتباط الكيميائي لهذه المعادن. وهذا هو السبب في قلة عدد المركبات العضوية المعدنية لهذه المعادن. ومن أهم هذه المركبات التي تم دراستها هي مركبات سيكلوبنتادين من النوع $M(C_5H_5)_3$ التي تم تحضيرها من تفاعل MCl_3 اللامائي مع NaC_5H_5 في THF (تشير THF إلى رباعي هيدروفيوران).

تفصل هذه المركبات على شكل بلورات صلبة ثابتة في الهواء الجاف حتى الدرجة ٤٠٠ مئوية إلا أنها تتأثر بالرطوبة. كذلك أمكن تحضير المركبات من النوع $M(C_9H_7)_3$ وبمفاعلة مركبات الكلوريد للمعادن اللامائية مع $LiPh$ نحصل على مركبات حلقة متبلرة (متضاعفة) غير ثابتة في الهواء وفي بخار الماء ذات صيغة MPh_3 حيث $(Y, Sc) = M$.

لقد تم تحضير المركبات الأحادية النواة والتي تأخذ الشكل MR_3 للسكانديوم Sc والليثيريوم Y والتي تكون فيها مجموعة الألكايل R كبيرة من النوع $Me_3SiCH_2^-$ و $Me_3CCH_2^-$.

المجموعة IVB مجموعة التيتانيوم

(٥, ١) مقدمة عامة عن المجموعة والخواص الذرية
تقع عناصر هذه المجموعة على الخط الرابع للترتيب الدوري كما في الشكل رقم (٥, ١).



الشكل رقم (٥, ١). الخط الرابع للترتيب الدوري.

ويوضح الجدول رقم (٥, ١) البنية الإلكترونية لعناصر هذه المجموعة.

الجدول رقم (٥, ١). البنية الإلكترونية ونصف القطر الذري لعناصر المجموعة IVB.

العنصر وعدده الذري	نصف القطر الذري بالأنجستروم A	البنية الإلكترونية
٢٢ Ti	°A ١,٤٧	٢//٢-٦-٢//٦-٢//٢
٤٠ Zr	°A ١,٦٠	٢//٢-٦-٢//١٠-٦-٢//٦-٢//٢
٧٢ Hf	°A ١,٥٨	٢//٢-٦-٢//١٤-١٠-٦-٢//١٠-٦-٢//٦-٢//٢

لمجموعة العناصر الانتقالية -IVB- (التيتانيوم والزركونيوم والهافنيوم) البنية الإلكترونية الخارجية $d^2 n s^2 (n-1)$. وتختلف هذه العناصر عن المجموعة التي سبقتها -IIIB- بقابليتها لتكوين مركبات يكون فيها العنصر الانتقالي رباعي التكافؤ الاتحادية إضافة إلى التكافؤات الأدنى. كما نلاحظ تشابه خواص عناصر هذه المجموعة مع عناصر المجموعة الخامسة. نلاحظ من الجدول (٥، ٢) خواص ذرات هذه المجموعة.

الجدول رقم (٢، ٥). خواص ذرات المجموعة IVB.

Hf	Zr	Ti	الخواص
٧٢	٤٠	٢٢	العدد الذري
$5d^2 6s^2$	$4d^2 5s^2$	$3d^2 4s^2$	البنية الإلكترونية
-	١,٤٨	١,٣٦	نصف قطر الرابطة التساهمية بالأنجستروم (°A)
١,٥٨	١,٦٠	١,٤٧	نصف القطر الذري بالأنجستروم (°A)
٠,٨١	٠,٨٠	٠,٦٨	نصف قطر الأيون M^{4+} (°A)
٥,٥	٦,٩٥	٦,٨٣	طاقة تأين الإلكترون الأول (e.v)
١٤,٨	١٣,٩٧	١٣,٦٣	طاقة تأين الإلكترون الثاني (e.v)
-	٢٤,٠٠	٢٨,١٤	طاقة تأين الإلكترون الثالث (e.v)
-	٣٣,٨٠	٤٣,٢٤	طاقة تأين الإلكترون الرابع (e.v)
١,٦٨ -	١,٥٣ -	٠,٩٥ -	الجهد القياسي بالفولت E_0 للزوج MO^{2+}/M
١٣,٠٧	٦,٥٣	٤,٥٠	الكتلة الحجمية (جرام/سم ^٣) للكثافة
١٣,٧٠	١٤,٠٠	١٠,٦٤	الحجم الذري
م ^{٢٢٠٠}	م ^{١٨٦٠}	م ^{١٧٢٥}	درجة حرارة الانصهار المثوية (م')
-	م ^{٤٧٥٠}	م ^{٣٢٦٠}	درجة حرارة الغليان المثوية (م')

تتقارب أطوال أنصاف الأقطار الذرية وأنصاف الأقطار الأيونية لمعدني الهافنيوم والزركونيوم بالرغم من اختلاف العدد الذري الكبير لهما - وهذا ناتج عن ظاهرة التقلص اللانثاندي المرافق لامتلاء الطبقة 4f (تمتلئ في معدن اللوتسيوم Lu

وهو المعدن الذي يسبق معدن الهافنيوم مباشرة). تعتبر طاقة تأين الإلكترون الأول M^{1+} ضئيلة نسبياً مقارنة مع طاقة تأين الإلكترونات الثاني والثالث والرابع. كما لا نرى أثراً للأيون M^{4+} الصغير الحجم في المحاليل المائية بل يكون على شكل أيون موجب يحوي ذرة أكسجين MO^{2+} وحوله مرتبطات مكوناً بذلك معقدات خاصة. تشكل عناصر المجموعة -IVB- معادن حقيقية ذات شبكة بلورية سداسية متراصة لها أنصاف أقطار وحجوم متقاربة جداً وبالأخص معدني الزركونيوم (Zr) والهافنيوم (Hf). في حين تبلغ الكتلة الذرية لمعدن الهافنيوم ١٧٨,٤٩ وهي الكتلة الذرية تقريباً لمعدن الزركونيوم ٩١,٢٢. كذلك فإن كثافة الهافنيوم ضعف كثافة الزركونيوم تقريباً. أما معدن التيتانيوم Ti فتكون كثافته ضئيلة جداً ليس فقط بالنسبة للزركونيوم بل لجميع العناصر التي تسلي التيتانيوم في سلسلة العناصر الانتقالية الأولى في جدول التصنيف الدوري.

تعتبر عناصر المجموعة -IVB- من العناصر الانتقالية النموذجية فهي ذات درجات انصهار وغليان مرتفعة وهي من المعادن المختزلة القوية وذات تفاعلات بطيئة في درجات الحرارة العادية كما أنها مقاومة للتآكل في الهواء.

(٢, ٥) معدن التيتانيوم Ti

(١, ٢, ٥) وجود التيتانيوم

يشكل معدن التيتانيوم ٠,٦% من القشرة الأرضية فهو من العناصر المهمة والمنتشرة بشكل واسع، إلا أن مركبات هذا المعدن لا تتركز في مكان معين بل تختلط بالصخور السيليسية بنسب ضعيفة وتكون هذه المركبات متنوعة أهمها الإيلمينيت ($FeTiO_3$) والروتيل (TiO_2).

(٢, ٢, ٥) تعدين التيتانيوم

يعتبر معدن التيتانيوم من المعادن المهمة المستخدمة في صناعة الطائرات الحديثة لما يتمتع به من كثافة منخفضة وقساوة عالية ومقاومة ضد التآكل. إلا أن طريقة تنقيته

صعبة للغاية فاختزال أكسيد التيتانيوم (TiO_2) بواسطة الكربون غير مرضي لأنه يعطي معدن التيتانيوم ومركبات كربونية مرافقة ثابتة جداً إضافة إلى سهولة اتحاد التيتانيوم مرة أخرى مع الأكسجين بدرجات الحرارة العالية. لذلك يُلجأ في الصناعة - للحصول على معدن التيتانيوم الصافي - إلى طريقة الاختزال الحراري لرابع كلوريد التيتانيوم ($TiCl_4$) باستخدام معدن ما كمعدن المغنسيوم (Mg). وبهذه الطريقة يتم إلى إمرار تيار من غاز الكلور على الإيلمنيت ($FeTiO_3$) أو الروتيل (TiO_2) المسخن مع الكربون بدرجة $900^\circ C$ فيتشكل بخار رابع كلوريد التيتانيوم ($TiCl_4$) الذي يتحول إلى سائل عند درجة حرارة $136^\circ C$ ، يقطر السائل تقطيراً مجزئاً للحصول على $TiCl_4$ النقي.



يختزل بخار رابع كلوريد التيتانيوم تحت الضغط الجوي بواسطة المعدن Mg المنصهر بدرجة حرارة $800^\circ C$ من الأرجون إلى معدن التيتانيوم كما هو موضح في المعادلة:

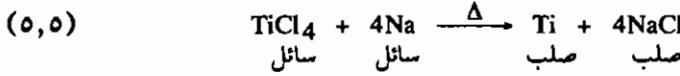


يستخلص كلوريد المغنسيوم ($MgCl_2$) المنصهر والمتبقي من وسط التفاعل عندما تبلغ نسبة معدن المغنسيوم (Mg) المستهلك 60% تحاشياً لتفاعل ثانوي لاحق قد يحصل كما في المعادلتين:



يتم هذا الاستخلاص بتبريد وسط التفاعل وسحق الكتلة الصلبة المتشكلة ميكانيكياً ثم غسل مسحوق الكتلة الصلبة بمحضر مخفف. يفصل معدن المغنسيوم (Mg) وكلوريد المغنسيوم ($MgCl_2$) عن معدن التيتانيوم من وسط التفاعل بعد ذلك بالتقطير تحت ضغط منخفض.

هناك طريقة أخرى للحصول على معدن التيتانيوم وهي اختزال رابع كلوريد التيتانيوم ($TiCl_4$) كما في المعادلة بالصوديوم المنصهر:



لتحويل جميع معدن الصوديوم إلى ملح كلوريد الصوديوم (NaCl) وبقاء كمية قليلة من رابع كلوريد التيتانيوم بوسط التفاعل ، نطرد مصهور NaCl. باستخدام غاز الأرجون تحت ضغط مرتفع ثم نبرد وسط التفاعل فنحصل على كتلة نستخرجها من إناء التفاعل ميكانيكياً ثم نعالجها بمحلول مخفف من HNO₃ ٢٪ لتتخلص من شوائبها. نصهر كتلة التيتانيوم الناتجة في بوتقة من النحاس باستخدام قوس كهربائي بجو من الأرجون ثم نبردها بتيار من الماء.

كما يمكن الحصول على معدن التيتانيوم بطريقة اليود إذ نحصل على TiI₄ الذي نفككه على سلك مسخن فنحصل على معدن التيتانيوم:



يتميز معدن التيتانيوم بصفة غير عادية تتمثل باشتعاله ذاتياً في جو من الأكسجين بدرجة الحرارة العادية وتحت ٢٥ ضغط جوي ، حيث تحترق قطعة التيتانيوم كلية نتيجة تغلغل أكسيد التيتانيوم المنصهر المتكون على سطح القطعة إلى داخل معدن التيتانيوم تاركاً سطحاً جديداً من المعدن ليتفاعل مع الأكسجين. نشاهد الشيء نفسه مع معدن الزركونيوم. أما المعادن Mg, Al, Nb, Ta فلا تبدي مثل هذه الظاهرة ، لأن أكاسيدها لا تنصهر ولا تتغلغل داخل المعدن.

يمتاز معدن التيتانيوم بخواص ميكانيكية مشابهة للفلولاذ إلا أنه صعب التصنيع كما يمتاز بالامتصاص السهل لغازي النيتروجين والأكسجين مما يجعله قاسياً جداً ، وسريع الكسر. إن مقاومة معدن التيتانيوم الميكانيكية وخفته ومقاومته للتآكل وعامل تمدده الحراري الضئيل يجعله واسع الاستعمال في صناعة الطائرات السريعة وفي الأغراض العسكرية أكثر بكثير من استخدامه في البحوث العلمية والصناعة الكيميائية.

(٥, ٣) مركبات التيتانيوم

لمعدن التيتانيوم الكثير من المركبات ذات درجات أكسدة مختلفة تتراوح من ٢ + و٤+ وسوف نأتي على ذكرها بالتسلسل.

(٥, ٣, ١) مركبات التيتانيوم الثنائية Ti^{2+}

يمكن الحصول على هذه المركبات من تأثير العوامل المختزلة القوية على مركبات التيتانيوم الرباعية Ti^{4+} .

(٥, ٣, ١, ١) كلوريد التيتانيوم الثنائي $TiCl_2$

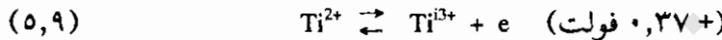
نحصل على $TiCl_2$ من اختزال $TiCl_4$ بواسطة مملغم الصوديوم كما في المعادلة:

(٥, ٣, ١, ٢) أكسيد التيتانيوم الثنائي TiO

نحصل عليه من تأثير معدن التيتانيوم على أكسيد التيتانيوم الرباعي كما في المعادلة:



تعتبر مركبات التيتانيوم الثنائية من المركبات الأيونية وهي قليلة الثبات ومختزلة قوية إذ يبلغ جهد الأكسدة والاختزال لها +٠,٣٧ فولت كما في المعادلة:



وبما أن هذه المركبات مختزلة قوية فإن كلوريد التيتانيوم الثنائي $TiCl_2$ يختزل الماء عند ذوبانه فيه ويعطي كلوريد التيتانيوم الثلاثي $TiCl_3$.

(٥, ٣, ٢) مركبات التيتانيوم الثلاثية Ti^{3+}

نحصل على هذه المركبات من الاختزال الخفيف لمركبات التيتانيوم الرباعية Ti^{4+} وهي مركبات مختزلة أيضا سرعان ما تعود إلى درجة الأكسدة الرباعية.

(١, ٢, ٣, ٥) كلوريد التيتانيوم الثلاثي اللامائي $TiCl_3$

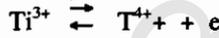
نحصل عليه من تأثير غاز الهيدروجين على كلوريد التيتانيوم الرباعي $TiCl_4$ اللامائي. وهو مركب صلب ذو لون بنفسجي يتفكك بدرجة $٧٠٠^\circ C$ إلى $TiCl_2$ و $TiCl_3$. كما أن اختزال مركبات التيتانيوم الرباعية Ti^{4+} بواسطة معدن الخارصين Zn بمحلول من حمض هيدروكلوريك HCl يعطي محلول كلوريد التيتانيوم الثلاثي $TiCl_3$ الذي يتبلور لكلوريد تيتانيوم مائي ذي تركيب: $TiCl_3 \cdot 6H_2O$ أو $[Ti(H_2O)_6]Cl_3$.

(٢, ٢, ٣, ٥) فلوريد التيتانيوم الثلاثي TiF_3

هو مركب بارامغناطيسي ذو عزم مغناطيسي $\mu_B = 1,75$ بسبب وجود إلكترون حر.

(٣, ٢, ٣, ٥) كبريتات التيتانيوم الثلاثية $Ti_2(SO_4)_3$

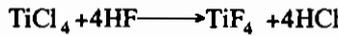
نحصل عليها من اختزال مركبات التيتانيوم الرباعية كهربائياً. لونها بنفسجي وهي من المركبات المختزلة ذات طاقة أكسدة واختزال يبلغ $+0,04$ فولت ($+0,04$ فولت):

(٣, ٣, ٥) مركبات التيتانيوم الرباعية Ti^{4+}

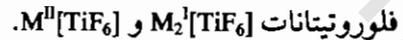
(١, ٣, ٣, ٥) الهالوجينات

نحصل على فلوريد التيتانيوم الرباعي TiF_4 من تفاعل كلوريد التيتانيوم الرباعي مع حمض هيدروفلوريك كما في المعادلة:

(١٠, ٥)



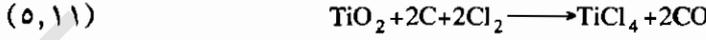
إلا أن رابع فلوريد التيتانيوم سرعان ما يعطي معقدات في المحلول على شكل



M = تشير إلى معدن أحادي أو ثنائي التكافؤ.

(٥, ٣, ٣, ٢) كلوريد التيتانيوم الرباعي $TiCl_4$

نحصل عليه من تفاعل الكربون وغاز الكلور مع أكسيد التيتانيوم الرباعي (TiO_2) أو من تأثير غاز الكلور على كربيد التيتانيوم (TiC) :



(٥, ١١)

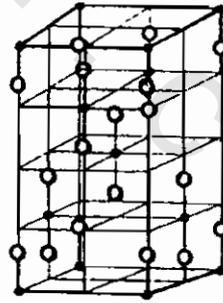
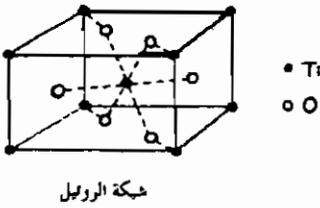
وفي وسط شديد الحموضة من حمض هيدروكلوريك (HCl) يتشكل $H_2[TiCl_6]$ الذي يتمياً بتخفيف المحلول إلى: $H_2[TiCl_{6-n}(OH)_n]$.

(٥, ٣, ٣, ٣) كبريتات التيتانيوم الرباعية $Ti(SO_4)_2$

يوجد نوع واحد حر من كبريتات التيتانيوم الرباعية $[Ti(SO_4)_2]$ سرعان ما تتحول بعد فترة إلى كبريتات التيتانيل $[TiO(SO_4)]$. أما إذا أردنا جعلها كبريتات رباعية ثابتة فيجب علينا إدخالها في معقد الصوديوم كـ: $Na_2[Ti(SO_4)_3]$.

(٥, ٣, ٣, ٤) أكسيد التيتانيوم الرباعي (TiO_2)

لأكسيد التيتانيوم الرباعي ثلاثة أشكال طبيعية هي: الروتيل وتبلور بالفئة الرباعية والأاناتاس وتبلور بالفئة الرباعية المستقيمة والبروكيت وتبلور بالفئة المعينية المستقيمة، إلا أن الشكل الشائع لهذا الأكسيد هو الروتيل كما في الشكل رقم (٥, ٢).



الشكل رقم (٥, ٢). الأشكال البلورية للأاناتاس والروتيل.

(٥, ٣, ٣, ٥) تحضير الأكسيد TiO_2

يحضر أكسيد التيتانيوم الرباعي TiO_2 في الصناعة من خام الإيلمنيت ($FeTiO_3$) الطبيعي حيث يجفف الفلز ويطحن ثم يضاف له حمض الكبريتيك المركز (H_2SO_4) بدرجة حرارة $60^\circ C$ لتأكسد ذرات الحديد الثنائي إلى كبريتات حديد ثلاثية $[Fe_2(SO_4)_3]$ وكبريتات تيتانيوم رباعية $[Ti(SO_4)_2]$ أو كبريتات تيتانيل $(TiO)(SO_4)$.
ينفصل المحلول الحاصل داخل أنبوبة فصل إلى طورين غير ممتزجين. يسخن السائل داخل أنبوبة الفصل بغية اختزال كبريتات الحديد الثلاثية إلى كبريتات الحديد الثنائية وكبريتات التيتانيوم الرباعية إلى كبريتات تيتانيوم ثلاثية $[Ti_2(SO_4)_3]$. وبالتبريد تترسب كبريتات الحديد الثنائية $(FeSO_4 \cdot 7H_2O)$ نفصلها بجهاز الطرد المركزي. نرفع درجة حرارة المحلول المتبقي لدرجة $90^\circ C$ بعد تخفيفه فيتميه المحلول ويرسب أكسيد التيتانيوم الرباعي (TiO_2) المائي. يغسل الراسب عدة مرات ثم يحرق من أجل:

١ - تخليص الراسب من جزيئات الماء.

٢ - الحصول على الشكل البلوري المراد لأكسيد التيتانيوم الرباعي (TiO_2) ويتم

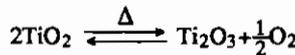
هذا بتغيير درجة حرارة الحرق.

يستخدم الأكسيد TiO_2 في الدهانات الخارجية المختلفة إذا كان من نوع روتيل ويستخدم الأكسيد TiO_2 من نوع الأناتاس في الدهانات الداخلية. يعتبر أكسيد التيتانيوم بجميع أنواعه البلورية المادة الأولية المفضلة للحصول على كلوريد التيتانيوم الرباعي $TiCl_4$.

(٥, ٣, ٣, ٦) خواص أكسيد التيتانيوم الرباعي TiO_2

ينصهر أكسيد التيتانيوم (TiO_2) عند درجة حرارة $1800^\circ C$ ويتفكك جزئياً عند الدرجات العالية من الحرارة تفككا عكسياً إلى:

(٥, ١٢)



لا يذوب TiO_2 اللامائي بالأحماض وإنما يتأثر بحمض الكبريتيك المركز وكذلك يتأثر بكبريتات الأملاح المنصهرة مشكلاً معها كبريتات تيتانيوم رباعية $[Ti(SO_4)_2]$ أو كبريتات التيتانيل $[(TiO)(SO_4)]$.

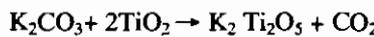
(٥، ٣، ٣، ٧) التيتانات

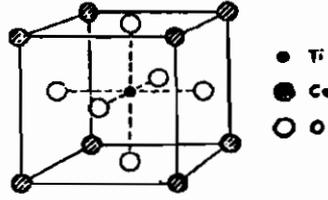
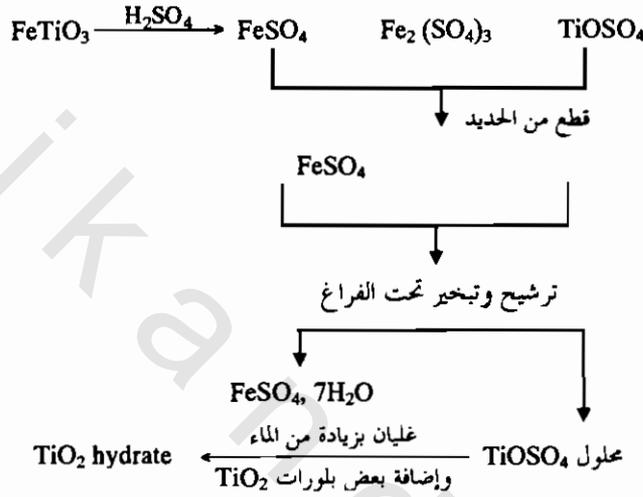
تتميه كبريتات التيتانيل $[(TiO)(SO_4)]$ بالماء المغلي معطية حمض أورثوتيتانسيك $(H_2[Ti(OH)_6])$. وبإضافة قاعدة ما إلى المحلول نحصل على ميتاتيتانات $(M_{1/2}TiO_3)$ وبيروتيتانات $(M_{2/3}TiO_5)$ ، أما أورثوتيتانات فنحصل عليها بالطريقة الجافة. يعتبر أكسيد التيتانيوم الرباعي (TiO_2) بلا ماء حمضاً ضعيفاً. يشبه في ذلك أكسيد السيليكون (SiO_2) ويشكل مع الأكاسيد المعدنية الأخرى كل سلسلة المركبات المعروفة كالسلكات التي لها البنية نفسها حيث تُظهر قياسات أشعة X ذرة التيتانيوم في مركز ثنائي وجوه محاطة بست ذرات أكسجين كما في الشكل رقم (٥، ٣).



الشكل رقم (٥، ٣). الشكل البلوري لأكسيد التيتانيوم الرباعي.

تشكل التيتانات بالصهر أو بالتفاعل في الحالة الصلبة في درجة حرارة تتراوح بين ٨٠٠ و ١٠٠٠ م. لتيتانات المعادن الثنائية التكافؤ التركيبات التالية:
بيروفسكيت: $M^{II}TiO_3$ ، $M_2^{II}TiO_4$ ، $M_3^{II}TiO_5$ ، تضع المجموعة TiO_6 في هذه التركيبات ٦، ٤، ٢ ذرة أكسجين بشكل مشترك مع المجموعة المجاورة:



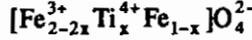
الشكل رقم (٤, ٥). بنية البيروفسكيت لـ: CaTiO_3 الشكل رقم (٥, ٥). مخطط مختصر لتحضير TiO_2 صناعيا من خام الإيلمنيت: FeTiO_3 .

توجد مركبات مشابهة لـ TiO_5 في الفناديوم والكروم والحديد والكويلت رباعية التكافؤ Co^{4+} ، Fe^{4+} ، Cr^{4+} ، V^{4+} . تدعى على الترتيب هيبوفاناتات، هيبوكرومات، هيبوكرومات، هيبوكولتات، هيبوكولتات (من أهم مركبات التيتانات المركب $\text{M}^{II}/\text{TiO}_3$) وحسب قيمة نصف قطر الأيون M^{2+} يمكننا أن نميز بنيتين:

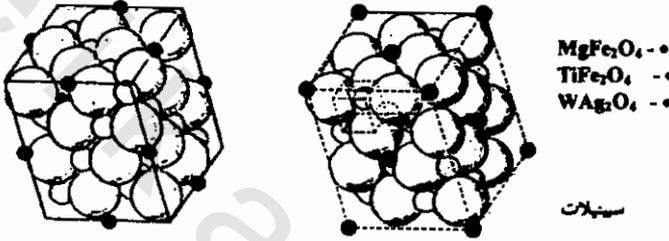
١ - إذا كانت نسبة $R_{\text{M}^{2+}} / R_{\text{Ti}^{4+}}$ صغيرة تكون بنية التيتانات مشابهة لبنية المركب FeTiO_3 المشابهة لبنية Fe_2O_3 وكلاهما يتبلوران بالفئة المعينة. نرى هذه الفئة من التبلور إذا كان الأيون M^{2+} يمثل Co^{II} ، Ni^{II} ، Mn^{II} ، Fe^{II} ، Cd^{II} ، Mg^{II} .

٢ - إذا كانت نسبة $R_{\text{M}^{2+}} / R_{\text{Ti}^{4+}}$ كبيرة تكون بنية التيتانات مشابهة لبنية المركب CaTiO_3 الذي يتبلور بالفئة المكعبة كما في الشكل رقم (٥, ٣) السالف الذكر.

نرى هذه الفئة من التبلور في $MTiO_3$ إذا كان الأيون M^{2+} يمثل Ba^{2+} ، Sr^{2+} ، Ca^{2+} . كما نجد بين أنواع التيتانات بنية موافقة للتركيب $M^{II}_2TiO_4$ تدعى سينيل حيث M^{2+} فيها يمثل Mg ، Zn ، Mn ، Co ، Fe . تشكل هذه المركبات محاليل صلبة فيما بينها أو مع مشابهات أخرى للسينيل وتعطي مركبات تيتانوماجنيتيك ذات تركيب:



$X =$ تتراوح قيمتها بين صفر وواحد صحيح.



الشكل رقم (٦، ٥). بنية سينيل لـ $MgAl_2O_4$.

(٨، ٣، ٣، ٥) بيروكسي تيتانات

تعطي أملاح التيتانيوم في وسط متعادل أو حمضي مع الماء الأكسجيني H_2O_2 محاليل ذات لون برتقالي داكن يرسب منها حمض بيروتيتانيك H_4TiO_5 :

(٤، ٣، ٥) مركبات نصف معدنية

(١، ٤، ٣، ٥) كبريتيد التيتانيوم TiS_2

نحصل عليه من تفاعل غاز H_2S مع رابع كلوريد التيتانيوم ($TiCl_4$) وهو ذو لون أحمر زاه كما في المعادلة:

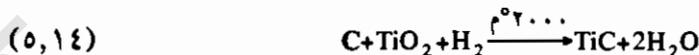


(١٣، ٥)

أما مركبات كبريتيد التيتانيوم الأخرى مثل TiS ، Ti_2S_3 فنحصل عليها من تسخين TiS_2 في جو من النيتروجين N_2 .

(٢, ٤, ٣, ٥) كربيد التيتانيوم TiC

نحصل عليه من تفاعل مسحوق الكربون الأسود مع أكسيد التيتانيوم الرباعي (TiO₂) في جو من غاز الهيدروجين H₂ في درجة حرارة ٢٠٠٠ م:

(٣, ٤, ٣, ٥) بورون التيتانيوم TiB و TiB₂

يشكل معدن التيتانيوم مع كميات لا بأس بها من البورون ودرجات حرارة عالية محاليل صلبة تعطي كلا المركبين السابقين TiB و TiB₂.

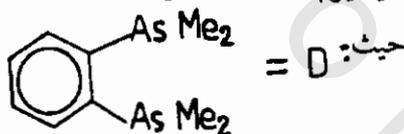
(٥, ٣, ٥) معقدات التيتانيوم

يسلك رباعي كلوريد التيتانيوم ورباعي بروميد التيتانيوم سلوك أحماض لويس، فتعطي معقدات إضافية مع المركبات الأوكسجينية والكحولات والإثيرات والمركبات الكربوكسيلية كما في المعادلة:



كما يشكل رابع كلوريد التيتانيوم العديد من مركبات الإضافة مع الفوسفين، وتكون ذات لون أحمر داكن مثل TiCl₄.2PPh₃ و TiCl₄.2PEt₃.

كما يعطي مركب أورثو فنيلين ثنائي (ثنائي مثيل الزرنبخ) مع رابع كلوريد التيتانيوم المعقدات التالية: TiCl₄D₂ ، TiCl₄D



يلاحظ في معقد TiCl₄D₂ أن للتيتانيوم ثمان مرتبطات وهو أول معقد ذي ثمان مرتبطات تم تحضيره من عناصر أول سلسلة من سلاسل العناصر الانتقالية الثلاثة.

(٤, ٥) تطبيقات معدن التيتانيوم ومركباته

(١, ٤, ٥) معدن التيتانيوم

يمتاز معدن التيتانيوم بصفات ميكانيكية ممتازة منها ضعف استطالته (تمدده) عند تحميله لثقل معين فهو أقل بكثير من الحديد أو الفولاذ ويمكن تحسين هذه الميزة المهمة إذا أدخلنا معدن التيتانيوم في خليطة مكونة من ٣٪ كروم Cr و ١,٥٪ حديد Fe حيث يتحمل هذا الخليط ١١٠ كغ/مم^٢ قبل انفصامه كما تبلغ مرونة هذه السبيكة ٩٤ كغ/مم^٢. يحتل التيتانيوم مركزاً مهماً بين المواد المستخدمة في صناعة الطائرات والسيارات. يضاف حالياً معدن التيتانيوم بكميات قليلة ١,٠٪ للفولاذ لتحسين خواصه، كما يحسن من صفات الفونت فيؤدي إلى نعومة حبيباته ويزيد من ترابطها ويجعل الجرافيت عقدي المظهر داخل الفونت.

يستخدم معدن التيتانيوم على نطاق واسع في تثبيت جزيئات الأكسجين والنيتروجين في سبائكه مع المعادن كما يستخدم في صناعة الأجهزة المستخدمة في الأجهزة الحرارية الأيونية.

(٢, ٤, ٥) مركبات التيتانيوم

(١, ٢, ٤, ٥) أكسيد التيتانيوم الرباعي TiO_2

يستخدم في الدهانات على نطاق واسع إذ يعطي لوناً أبيض أخاذاً أكثر بكثير من أكسيد الزنك (ZnO). تنتج هذه الصفة عن عامل الانكسار الممتاز لحبيبات أكسيد التيتانيوم التي تعطي انعكاساً كاملاً تقريباً للضوء الساقط عليها دون أن تمتص منه شيئاً، كما أن ثبات تركيب هذه الحبيبات في الضوء ولمدة طويلة يزيد من استخدام هذا الأكسيد.

(٢, ٢, ٤, ٥) تيتانات الباريوم $BaTiO_3$

نظراً لصفاتها المغناطيسية الكهربائية فإنها تستخدم في الصناعات الإلكترونية.

(٥, ٥) معدن الزركونيوم Zr

(٥, ٥, ١) وجود الزركونيوم

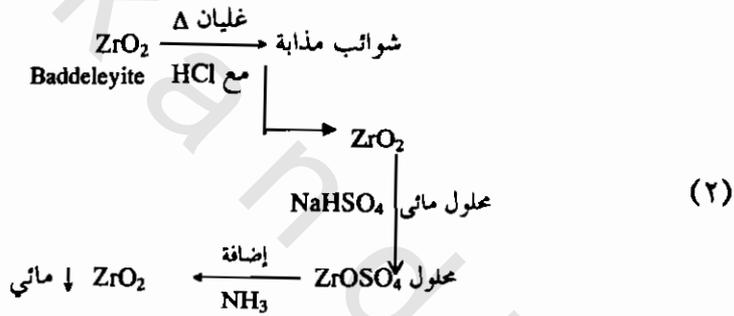
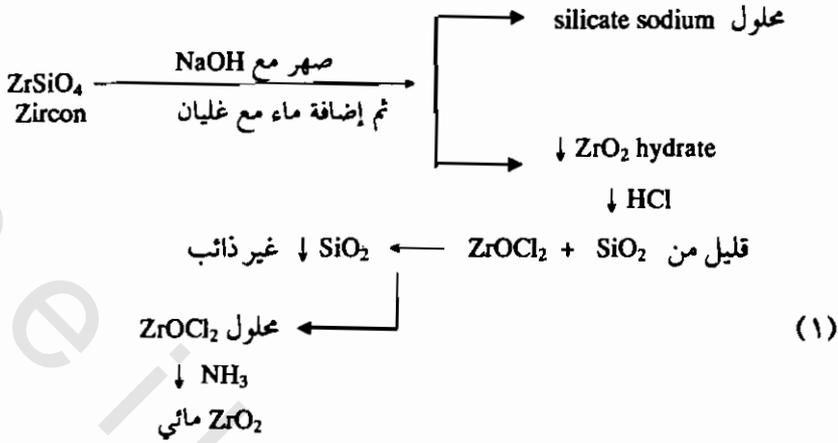
تشكل مركبات معدن الزركونيوم ٠,٢٥% من القشرة الأرضية ومن أهم مركبات هذا المعدن خام الزركون المكون من سليكات الزركونيوم (ZrSiO₄) وخام البادوليت المكون من أكسيد الزركونيوم (Zr O₂).

(٥, ٥, ٢) تعدين الزركونيوم

يعتمد تعدين الزركونيوم على معالجة خاماته بالكربون وغاز الكلور المسخنين لدرجة الإحمرار إذ نحصل على كلوريد الزركونيوم الرباعي (ZrCl₄) المشوب. نختزل كلوريد الزركونيوم هذا بمعدن المغنسيوم بعد تنقيته بإحدى الطرق المتبعة في تعدين التيتانيوم. فنحصل مثلاً على معدن الزركونيوم نقياً إذا استخدمنا طريقة يوديد الزركونيوم بعد تفكيكه على سلك مسخن (طريقة فان اركل):



يعتبر معدن الزركونيوم من المعادن الطرية الأقل قساوة من التيتانيوم. يستخدم معدن الزركونيوم حالياً وسيطاً للتخلص من آثار الأكسجين والنيتروجين في الصمامات المستخدمة في الأجهزة الحرارية الأيونية. كما يدخل في الفولاذ الخاص المستخدم في تجارب القذائف وفي السبائك التي تصنع منها الألبسة الواقية في المفاعلات النووية بسبب ضعف امتصاصه الشديد للنيترونات لذلك يعمد في الصناعة للتخلص من آثار معدن الهافنيوم (Hf) الذي قد يرافق الزركونيوم لأن امتصاص الهافنيوم للنيترونات كبير.



الشكل رقم (٧، ٥). مخطط مختصر لتحضير أكسيد الزركونيوم. (١) من خام الزركون ZrSiO_4 . (٢) من الباديليت ZrO_2 .

(٣، ٥، ٥) الخواص الفيزيائية لمعدن الزركونيوم

تبلغ كثافة معدن الزركونيوم Zr ٦,٥٣ وينصهر عند الدرجة ١٨٦٠ م°، يمتاز بخواص ميكانيكية ممتازة فهو قابل للسحب والطرق، قليل الامتصاص للنيوترونات. لذا يستخدم في مراكز الطاقة النووية على نطاق واسع.

(٤, ٥, ٥) الخواص الكيميائية لمعدن الزركونيوم

يتفاعل الزركونيوم مع العديد من العناصر ويحترق ذاتياً في الهواء معطياً كتلة معتمة بسبب حرارة تشكّل أكسيده ZrO_2 العالية، والتي تبلغ ٦٤,٥ كيلو سعر/ جزيء جرامي. يذوب الأكسجين في معدن الزركونيوم وينتج عن ذلك ذرات أكسجين سالبة كثيرة الحركة سرعان ما تترك معدن الزركونيوم وتتجه نحو القطب الموجب في مجال كهربائي عند الدرجة ١٠٠٠م كما يذوب الهيدروجين في معدن الزركونيوم، وبالتسخين يظهر طور Zr_4H على شكل مكعب مركزي الوجوه مشابه لـ Fe_4H و Pd_4H ، كما نرى ZrH و ZrH_2 .

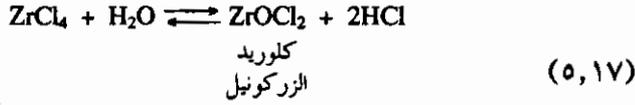
يتحد معدن الزركونيوم مع أشباه الفلزات C, N, Cl, S عند الدرجة ١٠٠٠م. لا يتأثر معدن الزركونيوم بالماء أو القواعد أو حمض النتريك البارد والحرار أو حمض هيدروكلوريك إلا أنه يتأثر بـ حمض الكبريتيك والماء الملكي وحمض هيدروفلوريك.

(٦, ٥) مركبات الزركونيوم

للزركونيوم درجات أكسدة تتراوح من ٢+ إلى ٤+ إلا أن درجة أكسدته الثابتة هي الدرجة الرباعية Zr^{4+} والمركبات المعروفة لدرجات الأكسدة هذه هي: ZrO , $ZrBr_2$, $ZrCl_3$, $ZrCl_2$. إن درجة الأكسدة الرباعية هي الأكثر انتشاراً كما أسلفنا سواء على شكل أيونات معقدة أو مركبات بسيطة أخرى (هالوجينات - أكاسيد)، وذلك لأن الأيون Zr^{4+} ذو قدرة كبيرة على تشكيل أيونات ذات كهربائية سالبة مثل $[ZrF_6]^{2-}$ ، كما نرى الأيونات الموجبة $[ZrO]^{2+}$ و $[Zr_2O_3]^{2+}$ عند تميؤ أملاح الزركونيوم المختلفة.

(١، ٦، ٥) الهاليدات

أولاً: $ZrCl_4$ ، يحضر من تأثير غاز الكلور على أكسيد الزركونيوم ZrO_2 أو سليكات الزركونيوم (زركون) بوجود الكربون أو مركبات الكربون وهي الأفضل: يتميه رابع كلوريد الزركونيوم في الماء ويعطي كلوريد الزركونيل بالشكل:



ورابع كلوريد الزركونيوم جسم صلب ذو درجة انصهار عالية. ثانياً: ZrF_4 ، يحضر من تأثير HF على ZrO_2 . يشكل فلوريد الزركونيوم الرباعي معقد فلورو زركونات $[ZrF_6]^{2-}$ غير متبلور مشابهاً لفلورو قصديرات وفلوروتيتانات.

(٢، ٦، ٥) أكسيد وهيدرات الزركونيوم

أكسيد الزركونيوم ZrO_2

مركب صلب أبيض يمتاز بعامل انكسار عالٍ ودرجة انصهار مرتفعة تبلغ 2700°C . وبعد انصهاره يصبح مقاوماً لكل الكواشف عدا حمض هيدروفلوريك والقواعد المنصهرة. له بنية معينة مستقيمة حتى الدرجة 800°C وبانخفاض درجة الحرارة تتحول بنيته إلى رباعية مستقيمة شبه مكعبة تستقر في الدرجة العادية من الحرارة في البنية الرباعية المستقيمة. تتميز هيدرات الزركونيوم بشكلها الجيلاتيني الكتلي، تذوب بالأحماض ولا تعطي مركبات مع الأكاسيد القاعدية إلا بالطريقة الجافة، وتأثيرها قاعدي أكثر منه حامضي وهذا ما يؤكد زيادة الصفة المعدنية لدى المرور من التيتانيوم إلى الزركونيوم.

(٣, ٦, ٥) الزركونات

يتحد أكسيد الزركونيوم (ZrO_2) بالحالة الصلبة أو بالصهر مع الأكاسيد المعدنية الأخرى ليعطي الزركونات ذات النموذج M_2ZrO_3 (ميتازركونات قاعدية) والنموذج M_2ZrO_4 (أورثوزركونات قاعدية). يعرف للنموذج الأول المركب $CaZrO_3$ وهو غير مبلور ويشبه $CaTiO_3$ و $CaSnO_3$.

يتحد أكسيد الزركونيوم (ZrO_2) مع أكاسيد معدنية ثلاثية التكافؤ ويعطي مركبات ذات النموذج $2ZrO_2.M_2O_3$ أو النموذج $M_2Zr_2O_7$ وهو الشائع.

(٤, ٦, ٥) أملاح الأحماض الأكسجينية

تحوي أملاح الأحماض الأكسجينية أيون الزركونيل $[ZrO]^{2+}$ ولا تحوي الأيون Zr^{4+} فهناك فوسفات الزركونيل التي تعتبر من المبادلات الأيونية الممتازة التي تستخدم لفصل القواعد عن بعضها.

(٥, ٦, ٥) مركبات نصف معدنية

(١, ٦, ٥, ٥) نتريد الزركونيوم ZrN

ونحصل عليه من التفاعل المباشر بين مركباته وهو مركب ثابت معروف.

(٢, ٦, ٥, ٥) كربيد الزركونيوم ZrC

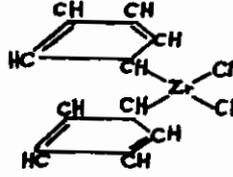
يعتبر كربيد الزركونيوم وسيطاً مهماً في تعدين الزركونيوم.

(٣, ٦, ٥, ٥) بورون الزركونيوم

يشكل الزركونيوم ثلاثة نماذج من مركبات البورون الزركونية هي : ZrB_{12} , ZrB_2 , ZrB .

(٦, ٦, ٥) معقدات الزركونيوم

يعطي الزركونيوم مع بعض المجموعات العضوية معقدات منها المعقد التالي :



Bis(cyclopentadienyl) Zirconium

الشكل رقم (٨، ٥). التركيب الجزيئي لمعقد ثنائي (سيكلوبنتاداين) الزركونيوم.

كما يعطي معقدات هالوجينية مهمة جداً مثل $(\text{NH}_4)_3[\text{ZrF}_7]$ و $\text{Na}_3[\text{ZrF}_7]$.



الشكل رقم (٩، ٥). التركيب الجزيئي للأيون المعقد $[\text{ZrF}_7]^{3-}$.

حيث تتمركز ذرة الزركونيوم بوسط منشور ذي قاعدة مثلثية تحتل رؤوسه الستة ذرات الفلور. أما الذرة السابعة فتشغل مركز أحد وجوه المنشور.

(٥، ٧) تطبيقات معدن الزركونيوم ومركباته

(٥، ٧، ١) معدن الزركونيوم

يستخدم معدن الزركونيوم كما مر سابقاً في حماية العاملين في مجال الطاقة النووية لما يتميز به من ضعف شديد لامتصاص النيوترونات كما يدخل في كثير من السبائك المعدنية وخصوصاً الفولاذ حيث يزيد من مقاومة الفولاذ للأكسدة فتصنع منه رؤوس أجهزة الاحتراق كما يزيد من مقاومة الألومنيوم للأكسدة في الأوساط المائية كما تستخدم مركبات الزركونيوم العضوية كعوامل حفازة تسمى حافزات زيغلر-ناتا (Ziegler-Natta catalysts) $(\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2)$ حيث Cp سيكلوبنتاداين.

(٢, ٧, ٥) أكسيد الزركونيوم ZrO_2

يمتاز بدرجة انصهار عالية وثابت تمدد ضعيف ، يقاوم العديد من الكواشف الكيميائية كما يمتاز بكسره الكبير للضوء.

(٣, ٧, ٥) معدن الهافنيوم Hf

(١, ٣, ٧, ٥) وجود الهافنيوم

يعتبر الهافنيوم أول عنصر يكتشف بأشعة X. يوجد معدن الهافنيوم مرافقاً لمعدن الزركونيوم في مركباته وتبلغ نسبة وجود معدن الهافنيوم في مركبات الزركونيوم (١, ٠٪- ٧ ٪) إلا أن عملية فصل الهافنيوم عن الزركونيوم صعبة للغاية بسبب التشابه الكبير بينهما وهو تشابه ناتج عن البنية الإلكترونية لكلا العنصرين وتساوي أنصاف أقطارهما الذرية والأيونية تقريبا.

(١, ٣, ٧, ٥) تعدين الهافنيوم

تشكل كلوريدات الهافنيوم والزركونيوم معقدات ثابتة جدا مع أوكسوكلوريد الفوسفور $(POCl_3)_2$ ($HfCl_4$) ، $(POCl_3)_2$ ($ZrCl_4$) وهي ذات درجات غليان مختلفة ، يعتبر هذا الاختلاف الطريقة الوحيدة المستخدمة لفصل كلا المعدنين عن بعضهما ، إذ تكون درجة غليان المعقد الأول $(POCl_3)_2$ ($HfCl_4$) أقل بخمس درجات مئوية عن درجة غليان المعقد الثاني $(POCl_3)_2$ ($ZrCl_4$). كما تستخدم طريقة التبلور المجزأ لمركبات سداسي فلور أو أوكسوكلوريد أو أكزالات الزركونيوم والهافنيوم لفصل كلا المعدنين عن بعضهما إلا أن طريقة الفصل الكروماتوجرافي أعطت أفضل النتائج في فصل المعدنين إذ بعد تمرير محاليل كلوريدات هذين المعدنين في الميثانول (CH_3OH) اللامائي (Anhydrous) عبر عمود فصل كروماتوجرافي يحوي سليكاجل السيليس كحامل وطور سائلي متحرك لحمض هيدروكلوريك HCl ١,٩ عياري مع الميثانول نحصل أولا على معدن الزركونيوم ثم الهافنيوم لأنه أكثر امتزازا على الحامل من الزركونيوم نستخلص بعد ذلك الهافنيوم بواسطة محلول حمض الكبريتيك ٧ عياري.

(٣, ٧, ٥) الخواص الفيزيائية لمعدن الهافنيوم

لمعدن الهافنيوم خواص ميكانيكية ممتازة، ويمتص النيوترونات بشكل ممتاز، تبلغ كثافته ١٣,٧٠ ودرجة انصهاره ٢٢٠٠ م.

(٤, ٧, ٥) الخواص الكيميائية لمعدن الهافنيوم

تتميز مركبات الهافنيوم ببعض الصفات المميزة عن مركبات الزركونيوم فبالرغم من أن نصف قطر الأيون Hf^{4+} يساوي تقريباً نصف قطر أيون الزركونيوم Zr^{4+} فإن أيون الهافنيوم Hf^{4+} أثقل من أيون الزركونيوم Zr^{4+} وأقل استقطابية وتشوهاً وبالتالي فإن معقدات أيون الهافنيوم الرباعية Hf^{4+} أقل ثباتاً من معقدات الزركونيوم فالأيون $[HfO]^{2+}$ أقل ثباتاً من الأيون $[ZrO]^{2+}$ ولنفس السبب نجد أن الحجم الجزئي في الحالة الصلبة لمركب ما للهافنيوم أصغر منه للزركونيوم وهذا يؤدي إلى اختلاف كبير في الكثافة الكبير لمركبات كلا المعدنين ففي المثال التالي نجد:

HfO ₂ فئة مكعبة	ZrO ₂ فئة مكعبة	
١٩,١٧	١٩,٦٥	= الحجم الجزئي
١٠,٤٣	٦,٢٧	= الكثافة

تبدي أملاح الهافنيوم صفات حرارية وصفات إذابة متقاربة كما نلاحظ اختلافاً بسيطاً في ذوبانية معقدات الزركونيوم الفلورية والنشادرية $[(NH_4)_2[ZrF_6]]$ عن معقدات الهافنيوم الفلورية والنشادرية $[(NH_4)_2[HfF_6]]$ وهذه الاختلافات تمكننا من فصل معدني الهافنيوم عن الزركونيوم.

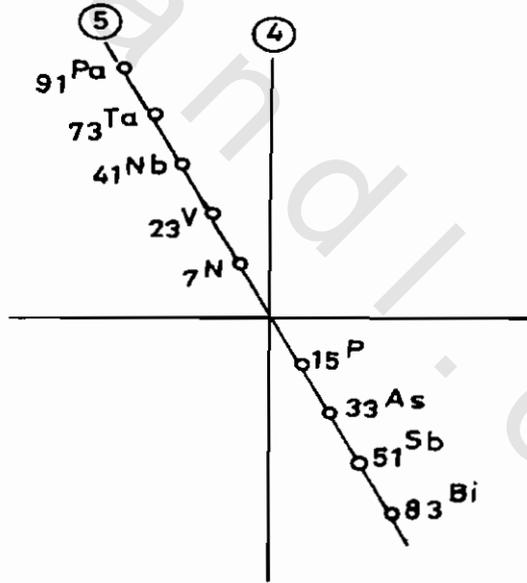
كما نلاحظ وجود معقدات أخرى للهافنيوم كالمعقد $[HfF_7] Na_3$ والمعقد $(\pi-C_2H_5)_2HfCl_2$ وهي معقدات ثابتة بالهواء.

(٨, ٥) تطبيقات معدن الهافنيوم ومركباته

لا توجد حتى الآن لمعدن الهافنيوم ومركباته أية تطبيقات عملية خاصة مهمة.

المجموعة VB مجموعة الغناديوم

(١, ٦) مقدمة عامة عن المجموعة وخواصها الذرية
تقع عناصر هذه المجموعة على الخط الخامس للترتيب الدوري كما في الشكل رقم
(١, ٦).



الشكل رقم (١, ٦). الخط الخامس للترتيب الدوري.

ويظهر التدقيق في البنية الإلكترونية لعناصر هذه المجموعة ما يلي :

العنصر وعدده الذري Z	نصف القطر الذري بالأنجستروم °A	البنية الإلكترونية
V ٢٣	°A ١,٣٤	٢//٣-٦-٢//٦-٢//٢
Nb ٤١	°A ١,٤٦	١//٤-٦-٢//١٠-٦-٢//٦-٢//٢
Ta ٧٣	°A ١,٤٦	٢//٣-٦-٢//١٤-١٠-٦-٢//١٠-٦-٢//٦-٢//٢

لمجموعة العناصر الانتقالية - VA - (الفناديوم - النيوبيوم - التنتاليوم) البنية الإلكترونية الخارجية التالية: $(n-1)d^3nS^2$ للفناديوم والتنتاليوم. أما بنية النيوبيوم الإلكترونية فهي $(n-1)d^4nS^1$. يؤدي اختلاف البنية الإلكترونية هذه لاختلاف في الخواص الكيميائية لهذه العناصر كما يوضحه الجدول رقم (١, ٦).

الجدول رقم (١, ٦). خواص ذرات المجموعة VB.

الخواص	V	Nb	Ta
العدد الذري	٢٣	٤١	٧٣
البنية الإلكترونية	$3d^34s^2$	$4d^35s^1$	$5d^36s^2$
نصف القطر الذري بالأنجستروم (°A)	١,٣٤	١,٤٦	١,٤٦
نصف قطر الأيون: M^{3+} (°A)	٠,٦٤	—	—
نصف قطر الأيون: M^{5+} (°A)	٠,٦٥	٠,٧٠	٠,٧٣
طاقة التأين I (e.v)	٦,٧٤	٦,٧٧	٧,٠٠
الجهد القياسي بالفولت E_0 للزوج M/M^{3+}	- ٥,١	—	—
الجهد القياسي بالفولت E_0 للزوج M/M^{5+}	—	- ٠,٦	- ٠,٧
الكتلة الحجمية (جرام/سم ^٣) [الكثافة]	٦,١	٦,٤	١٦,٦
الحجم الذري	٨,٣	١٠,٨	١٠,٩
درجة حرارة الانصهار المتوبة (°م)	°م ١٨٦٠	°م ٢٤١٠	°م ٢٨٥٠

إن طاقة تأين الإلكترون الأول لعناصر المجموعة VB- تقع ضمن المجال العادي لبقية العناصر الانتقالية (٦-٨ إلكترون فولت)، كما تبين طاقة الجهد القياسي لهذه العناصر أنها محتزلات قوية ولا تتفاعل مع الأحماض على البارد.

تنصف عناصر مجموعة الفناديوم بعدم الانتظام في خواصها عند المرور من معدن الفناديوم إلى معدن التتاليوم وهذه الصفة تشمل جميع المجموعات التي تأتي بعد المجموعة الرابعة IVB- فالفناديوم يختلف اختلافاً بيناً عن معدني النيوبيوم والتتاليوم المتشابهان فيما بينهما تشابهاً كبيراً في حين لا نلاحظ هذا التشابه الواضح بين معدني الزركونيوم والهافنيوم.

تعتبر معادن المجموعة الخامسة VB- من المعادن الانتقالية النموذجية فهي تتمتع بدرجات أكسدة متعددة في مركباتها المختلفة. تتبلور معادن هذه المجموعة بالفئة المكعبة المركزية. يمتاز معدن التتاليوم بكثافة عالية (نتيجة لنصف قطره الصغير) ودرجة انصهار عالية جداً (٢٨٥٠°م).

تشكل معادن مجموعة الفناديوم أيونات موجبة ملونة زاهية ذات مغناطيسية موافقة للمجال (بارامجنتيك)، يتناقص نصف قطر هذه الأيونات في المركبات ذات درجات الأكسدة المرتفعة كما تسود الرابطة الأيونية في مركبات درجة الأكسدة الدنيا (+٢) وتتناقص الرابطة الأيونية بارتفاع درجة الأكسدة لهذه المعادن (+٣، +٤). تكون أيونات معادن مجموعة الفناديوم الثلاثية والرابعة قليلة الثبات وتميل لتشكيل أيونات معقدة أكسجينية: $[V=O]$. ويزداد تشكيل الأيونات كلما ازداد العدد الذري Z لعناصر هذه المجموعة.

سندرس معدن الفناديوم وحده نظراً لخواصه المميزة والتي تختلف عن خواص معدني النيوبيوم والتتاليوم المتشابهان جداً بخواصهما.

(٢، ٦) معدن الفناديوم V

(١، ٢، ٦) وجود الفناديوم

يتبلور معدن الفناديوم بالفئة المكعبة المركزية ويبلغ نصف قطره الذري ١,٣٤

أنجستروم وكثافة ٦,١، يتناقص نصف قطره الذري عندما تزداد درجة أكسدته:

V ⁵⁺	V ⁴⁺	V ³⁺
°A٠,٥٦	°A٠,٦٤	°A٠,٨٥

يعتبر مركب الأباتيت من أهم مركبات الفناديوم إذ يحوي مركب الفناديت غير المبلور $Pb_5(VO_4)_3Cl$ ، كما يوجد مركب آخر للفناديوم هو الباترونيت ويتكون من كبريتيد الفناديوم الذي يحوي القليل من معدن الحديد والنيكل. وهناك خام آخر للفناديوم هو الكارنوتيت $[K(UO_2)VO_4 \cdot xH_2O]$ الذي يعتبر أيضاً مصدراً مهماً لمعدن الفناديوم وكذلك $Pb_5(VO_4)_3.Cl$.

(٢, ٢, ٦) تعدين الفناديوم

يستخلص معدن الفناديوم من خاماته وفق المراحل التالية:

١ - تركيز معقدات الفناديوم في خاماته الأولية بطرق فيزيائية.

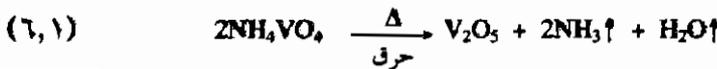
٢ - تحميص الكبريتيد.

٣ - صهر خامات الفناديوم بقاعدة مؤكسدة في فرن عاكس لكي يتحول فيه معدن الفناديوم إلى فنادات ومعدن الحديد الشائب إلى مركب حديد ثلاثي قاعدي. أما أكسيد النيكل فيبقى على حاله. تفصل الفنادات لكثافتها العالية عن الحديد والنيكل.

٤ - يطحن الخبث الحاصل نتيجة الصهر المحتوي على معدن الفناديوم ثم يفصل المجموع بشكل جيد فنحصل على محلول ميثافنادات الصوديوم $NaVO_3$ التي تفصل عن بقايا شوائب الحديد والنيكل الراسبة.

٥ - يعالج محلول ميثافنادات الصوديوم بالأمونيا فترسب ميثافنادات الأمونيوم (NH_4VO_3) الضعيفة الذوبان. أما المعادن الأخرى الشائبة التي قد ترافق معدن الفناديوم فتبقى في المحلول.

٦ - بعد عدة عمليات ترسيب لميثافنادات الأمونيوم (NH_4VO_3) تحرق ميثافنادات الأمونيوم فنحصل على خامس أكسيد الفناديوم (V_2O_5) ومعادلة التفاعل هي:



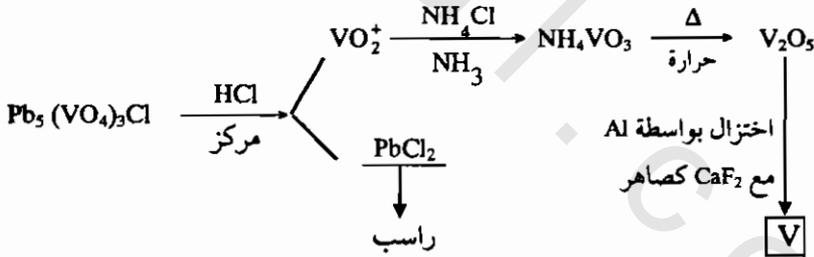
٧ - يعالج أكسيد الفناديوم الخماسي (V_2O_5) بالألومنيوم الحراري فنحصل على معدن الفناديوم الذي تبلغ نقاوته ٩٨٪ وللحصول على فناديوم أكثر نقاءً نختزل معدن الفناديوم ٩٨٪ بواسطة الكالسيوم (Ca) أو هيدريد الكالسيوم (CaH_2)، كما في المعادلة:



تعتمد الصناعة للحصول على خليط الفولاذ والفناديوم إلى خلط الخبث الذي نحصل عليه في المرحلة الثالثة مع أكسيد الحديد ثم يعالج المجموع بالألومنيوم الحراري. يمكننا تنقية معدن الفناديوم الذي حصلنا عليه بالمرحلة السابقة باختزال كلوريد الفناديوم الثلاثي (VCl_3) الذي نحصل عليه من معالجة خامس أكسيد الفناديوم (V_2O_5) بمحمض HCl المركز الحار أو من معالجة معدن الفناديوم ٩٨٪ بمحمض هيدروكلوريك المركز الحار. ثم يقطر ثالث كلوريد الفناديوم قبل اختزاله بواسطة الهيدروجين. كما يمكننا استخدام تقنية فان اركل لتنقية الفناديوم بتحويل معدن الفناديوم ليوديد ثنائي ومن ثم تسخين الناتج على سلك مسخن كما في المعادلة:



تبين المعادلة التالية طريقة استخلاص معدن الفناديوم وتنقيته:



(٦, ٢, ٣) الخواص الفيزيائية لمعدن الفناديوم

ينصهر معدن الفناديوم عند درجة حرارة 1860°C ويمتاز بصفات ميكانيكية ممتازة إذا كان نقياً، إذ يمكن تشكيله بالحالة الباردة أو الحارة بسهولة. أما إذا شابه قليل من الهيدروجين أو النتروجين أو الأكسجين فيصبح قاسياً جداً سريع الكسر. يتفاعل

معدن الفناديوم مع الكربون لينتج كريد الفناديوم الثابت (V_4C_3) ويستخدم لدعم بنية كريد الفولاذ فتزداد بذلك قساوة الفولاذ بدرجات الحرارة العالية. كما يستخدم هذا الخليط لصناعة الأدوات المستخدمة في السرعات العالية وصناعة النوابض (الزنبركات) ومواسير عوادم السيارات.

(٤, ٢, ٦) الخواص الكيميائية لمعدن الفناديوم

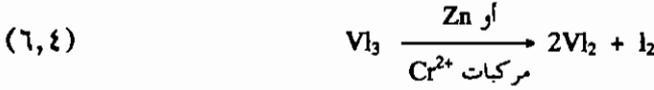
لا يتأكسد الفناديوم بدرجات الحرارة العادية ولا بالهواء، ويقاوم تأثير الماء والقواعد والأحماض غير المؤكسدة، إلا أنه يتأثر بشدة بحمض النتريك (HNO_3) والماء الملكي (HNO_3+HCl). يمتص الهيدروجين بسهولة وعند ارتفاع درجة الحرارة يتفاعل مع غاز الكلور ويعطي كلوريد الفناديوم الرباعي (VCl_4) ويعطي مع الأمونيا نتريد الفناديوم (VN) كما يتفاعل مع القواعد بالصهر.

(٣, ٦) مركبات الفناديوم لحالات الأكسدة (٢، +٣، +٤، +٥)

يذكرنا تعدد حالات أكسدة معدن الفناديوم بعنصر النتروجين والكروم والمنجنيز. للفناديوم بجميع مركباته (عدا حالة الأكسدة الخماسية) إلكترونات حرة مما يجعل مركباته ملونة ذات مغناطيسية موافقة للمجال (بارامجنتيك) ويجعل معقداته سهلة التكوين.

(٤, ٦) مركبات الفناديوم الثنائية V^{2+}

لمركبات الفناديوم الثنائية صفة أيونية واضحة وهذا يعود لنصف قطر أيون الفناديوم الثنائي V^{2+} الكبير نسبياً والقليل الشحنة. نحصل على مركبات الفناديوم الثنائية من تأثير مختزل قوي نسبياً على مركبات الفناديوم الثلاثية V^{3+} . تحضر كلوريدات ويوديدات الفناديوم الثنائية من تأثير معدن الحارصين Zn أو مركبات الكروم الثنائية Cr^{2+} على كلوريدات ويوديدات الفناديوم الثلاثية (VI_3, VCl_3) كما في المعادلة:



تعتبر هيدروكسيدات الفناديوم الثنائية $[\text{V}(\text{OH})_2]$ من القواعد القوية كما تشبه بنية أكسيد الفناديوم الثنائي (VO) أكسيد الحديد الثنائي (FeO). يعطي أيون الفناديوم الثنائي معقد كبريتات على شكل $[\text{V}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ومعقد فنادوسيانو على شكل $[\text{V}(\text{CN})_6]\text{K}_4$ غير مبلور. تمتاز جميع هذه المركبات بالألوان الزاهية البنفسجية وتعتبر مركبات مختزلة قوية.



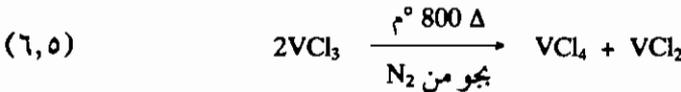
بدرجة حموضة pH = صفر

(٦, ٥) مركبات الفناديوم الثلاثية V^{3+}

يمكننا الحصول على مركبات الفناديوم الثلاثية من اختزال مركبات الفناديوم الرباعية (V^{4+}) أو الخماسية (V^{5+}) باستخدام أيون القصدير الثنائي (Sn^{2+}) أو أيون التيتانيوم الثلاثي (Ti^{3+}) أو غاز ثاني أكسيد الكبريت (SO_2).

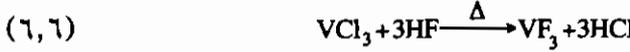
(٦, ٥, ١) الأملاح الهالوجينية

نحصل على الأملاح الهالوجينية البرومية واليودية للفناديوم الثلاثي (VBr_3) و (VI_3) من التأثير المباشر للعناصر المكونة للمركب. أما كلوريد الفناديوم الثلاثي (VCl_3) فمن تأثير غاز كلوريد الهيدروجين على معدن الفناديوم. يتفكك VCl_3 بدرجة 800°C ويعطي مركبين متلازمين هما كلوريد الفناديوم الرباعي (VCl_4) وكلوريد الفناديوم الثنائي (VCl_2) وذلك بجو من النتروجين:



وبالتقطير نحصل على رابع كلوريد الفناديوم ويبقى ثاني كلوريد الفناديوم في الوعاء.

كما يمكن الحصول على فلوريد الفناديوم الثلاثي (VF_3) بتسخين HF الجاف مع ثالث كلوريد الفناديوم (VCl_3) إذ يتم أثناءها تفاعل تبادلي بين كلوريد الفناديوم و HF:



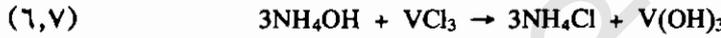
تكون ألوان محاليل هذه الهاليدات خضراء زاهية وعند تبلورها تضم إليها ستة جزئيات من الماء مكونة معقدات مائية بالشكل: $[V(H_2O)_6]Cl_3$.

(٦, ٥, ٢) كبريتات الفناديوم الثلاثية $V_2(SO_4)_3$

نحصل على هذه المركبات بالطريقة التي حصلنا بها على كبريتات الحديد الثلاثية نفسها $[Fe_2(SO_4)_3]$ وتشبه كبريتات الحديد الثلاثية إذ تدخل كبريتات الفناديوم بتركيب ملح ألم فيدعى المركب شب الفناديوم $(NH_4)_2 V_2(SO_4)_4 \cdot 12H_2O$.

(٦, ٥, ٣) هيدروكسيد الفناديوم الثلاثي $V(OH)_3$

نحصل على هذا المركب من تأثير الأمونيا على محلول كلوريد الفناديوم الثلاثي. تعد هيدروكسيد الفناديوم $V(OH)_3$ من القواعد الضعيفة جداً:



تتميه جميع أملاح الفناديوم بالماء فنجد إلى جانب الأيون V^{3+} الأيون $[VO]^+$ الذي يذكرنا بأيون الأنتيموناييل $[SbO]^+$.

(٦, ٥, ٤) أكسي هالوجينات الفناديوم الثلاثية $-VOBr$ و $-VOCl$

وهي مركبات معروفة جيداً أهمها $VOCl$ و $VOBr$.

(٦, ٥, ٥) معقدات الفناديوم الثلاثية

يعطي أيون الفناديوم الثلاثي V^{3+} معقدات هامة منها $K_3[V(CN)_6]$ وهو معقد عديم التبلور يشبه معقد الحديد الثلاثي $K_3[Fe(CN)_6]$ وكذلك الأيون المعقد $[V(NH_3)_6]^{3+}$ الذي يشبه $[Cr(NH_3)_6]^{3+}$.

(٦, ٥, ٦) أكسيد الفناديوم الثلاثي V_2O_3

لونه أسود تشبه بنيته أكسيد الحديد الثلاثي (Fe_2O_3) وأكسيد الألومنيوم الثلاثي (Al_2O_3). يلعب الأكسيد V_2O_3 دور أكسيد معدني مشابه للأكسيد Fe_2O_3 فهو يعطي مع أكاسيد المعادن الثنائية سببيلات الفناديوم $M^{n+}V_2O_4$. كما يلعب V_2O_3 دور أكسيد متردد يميل قليلاً للقاعدية أكثر منه للحامضية. تمتاز جميع مركبات الفناديوم الثلاثية بأنها مركبات مختزلة: $E = 0,4$ فولت:



لدرجة حموضة pH = الصفر.

(٦, ٦) مركبات الفناديوم الرباعية V^{4+}

يمكننا الحصول على مركبات الفناديوم الرباعية من اختزال مركبات الفناديوم الخماسية V^{5+} .

(٦, ٦, ١) هالوجينات الفناديوم الرباعية VX_4

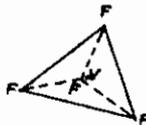
أهم هذه الهالوجينات هو رابع كلوريد الفناديوم (VCl_4) ونحصل عليه من التفاعل المباشر بين غاز الكلور ومعدن الفناديوم:



أو بالأكسدة الذاتية لثالث كلوريد الفناديوم إذ نحصل على مركبين متلازمين هما رابع كلوريد الفناديوم وثاني كلوريد الفناديوم (VCl_2):



وبالتقطير نحصل على VCl_4 وبقوى VCl_2 بالوعاء.



الشكل رقم (٦, ٢). جزيء فلوريد الفناديوم الرباعي.

كما يمكننا الحصول على رابع فلوريد الفناديوم VF_4 من تأثير غاز HF الجاف والساخن على رابع كلوريد الفناديوم VCl_4 إذ يتم أثناءها تفاعل تبادلي بين كلوريد الفناديوم و HF:



لا يوجد للفناديوم الرباعي بروميدات أو يوديدات بسبب كبر نصف قطر أيون البروميد واليوديد وكذلك صغر نصف قطر أيون الفناديوم الرباعي $V^{4+} = 0,64$ أنجستروم ($^{\circ}A$). تعتبر جزيئات VCl_4 و VF_4 رباعية الوجوه VCl_4 سائل أحمر يغلي بالدرجة $145^{\circ}C$ ويتعميه جزئياً بالوسط المائي معطياً الأيون $[VO]^{2+}$ الأزرق الذي يشبه الأيون $[ZrO]^{2+}$. يشكل $[VO]^{2+}$ العديد من الأملاح ك: VOF_2 و $VOBr_2$ و $VOSO_4$ والعديد من المعقدات مثل $[VOF_3]^{3-}$. نستنتج مما سبق أن هيدروكسيد الفناديوم الرباعي $V(OH)_4$ هو هيدروكسيد ضعيف جداً غير مبلور.

(٦, ٦, ٢) أكسيد الفناديوم الرباعي VO_2

لونه أزرق داكن له نفس بنية TiO_2 و MnO_2 و CrO_2 وهو أكسيد ذو صفات حمضية كما أنه يدخل مع الأكاسيد المختلفة في مركبات ك: $M_2^{II}V^{IV}O_4$ مثل Mg_2VO_4 التي تنتمي للسبينيلات (أكاسيد فلزية مزدوجة). تعتبر مركبات أيون الفناديوم الرباعية مختزلات ضعيفة وتكون أغلب روابطها تساهمية مشابهة لأيونات الكروم والمنجنيز والتيتانيوم الرباعية: $Ti^{4+}, Mn^{4+}, Cr^{4+}$.

(٦, ٧) مركبات الفناديوم الخماسية

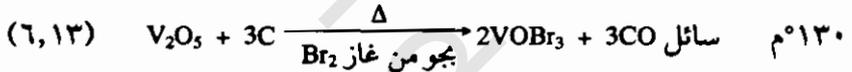
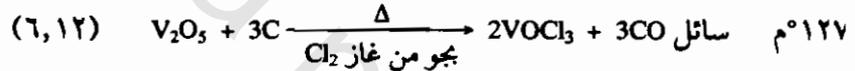
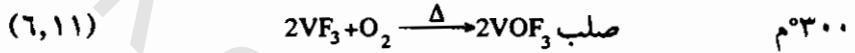
تمتاز مركبات الفناديوم الخماسية بشاتها الشديد وتعتبر المركبات الوحيدة التي نحصل منها على جميع مشتقات الفناديوم الأخرى وهي ذات روابط تساهمية.

٦, ١) مركبات الفناديوم الخماسية الهالوجينية

أهمها خامس فلوريد الفناديوم (VF_5) وهو ذو بنية تشبه PCl_5 ولا توجد له يونات أخرى بسبب صغر نصف قطر الأيون V^{5+} وكبير حجم ما تبقى من يونات.

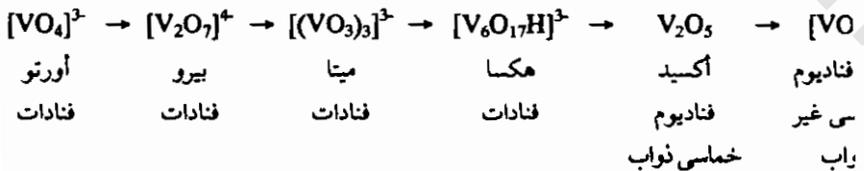
٦, ١) مركبات أكسي هالوجينات الفناديوم الخماسية

نجد العديد من هذه المركبات التي نحصل عليها من:

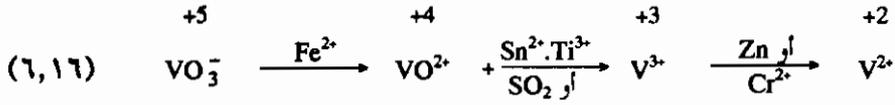


تعتبر هذه المركبات من هالوجينات الأيون $[VO]^{3+}$ ، كما يشكل الأيون $[VO]^{3+}$ د من الأملاح ك: $(VO)_2(SO_4)_3$ و $(VO)_4(P_2O_7)_3$ التي تم عزلها والتأكد من تركيبها.

ينصهر الفناديوم ومشتقاته بالقواعد القوية مثل $NaOH$ بوجود مؤكسد ما بل بذلك على أورثوفنادات الصوديوم (Na_3VO_4) التي تنميها بالماء ويعد تبلورها على بلورات من $Na_3VO_4 \cdot 12H_2O$ ، على أن تكون درجة حموضة المحلول pH من ١٢ وبإضافة حمض ما تدريجياً لمحلول أورثوفنادات الصوديوم تتشكل نات التالية:



درجات أكسدة الفناديوم :



الجدول رقم (٦, ٢). أيونات الفناديوم المهمة مع عوامل الاختزال المواقفة.

لا لون لها	زرقاء	خضراء	بنفسجية	لون المحلول المائي :
+ 1.0V	+ 0.3V		- 0.2V	جهد الاختزال :
NH_4VO_3	VOCl_2	$\text{V}_2(\text{SO}_4)_3$	VSO_4	مركبات معروفة :
	VOSO_4			
	$[\text{VO}(\text{SCN})_4]^{2-}$	$[\text{V}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$	$[\text{V}(\text{CN})_6]^{4-}$	معقدات معروفة :

الجدول رقم (٦, ٣). هاليدات وأوكسي هاليدات الفناديوم.

درجات الأكسدة	Fluorides	Chlorides	Bromides	Iodides
+٢		VCl_2		VI_2
+٣	VF_3	VCl_3	VBr_3	VI_3
	$\text{VF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	$\text{VCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	$\text{VBr}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	$\text{VI}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
+٤	VF_4	VCl_4		
	VOF_2	VOCl_2	VOBr_2	
+٥	VF_5			
	VOF_3	VOCl_3	VOBr_3	

(٦, ٨) مركبات الفناديوم نصف المعدنية

(٦, ٨, ١) كبريتيدات الفناديوم

تعرف للفناديوم عدة كبريتيدات منها VS ، V_2S_3 ، V_2S_5 . يعتبر كبريتيد V_2S_3 الأكثر ثباتاً ونحصل عليه من الاتحاد المباشر بين عنصره أو من تأثير المذيب كبريتيد

الكربون (CS_2) على خامس أكسيد الفناديوم (V_2O_5) ويتأثر غاز الهيدروجين (H_2) بدرجة $1200^\circ C$ على V_2S_3 نحصل على VS ، كما أن تسخين مزيج V_2S_3 مع الكبريت (S) بدرجة $400^\circ C$ يعطي خامس كبريتيد الفناديوم (V_2S_5) ذي الصفة الحامضية الواضحة.

(٦، ٨، ٢) نتريدات الفناديوم

نحصل على نتريد الفناديوم (VN) من تأثير غاز النتروجين على معدن الفناديوم بدرجات الحرارة العالية كما يتشكل VN_2 من تأثير هاليد الفناديوم على الأمونيا.

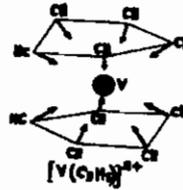
(٦، ٨، ٣) كربيدات الفناديوم

تشكل هذه الكربيدات من التأثير المباشر لعنصري هذه المركبات بدرجات حرارة عالية إلا أنها غير محددة الصيغة فقد تبدأ بـ CV وتستمر حتى تصل إلى C_3V_4 .

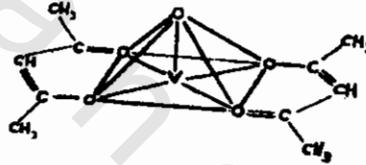
(٦، ٩) مركبات أخرى للفناديوم مع معقداته

يمتص الفناديوم كمية كبيرة من الهيدروجين قد تصل إلى ٥٠٪ إلا أن بنيته لا تتغير ولكنه يصبح هشاً سهل الكسر حتى وإن كانت كمية الهيدروجين الممتصة قليلة. يعطي معدن الفناديوم مع المجموعات العضوية مشتقات متنوعة من المعقدات المهمة كالأيون ثنائي سيكلوبنتادين الفناديوم $[V(C_5H_5)_2]Cl_2$ الذي نحصل عليه من تفاعل رابع كلوريد الفناديوم (VCl_4) مع الأيون ثنائي سيكلوبنتادين. يُظهر هذا المعقد صفات مغناطيسية موافقة للمجال (بارامجنتيك) بسبب الإلكترون الحر الوحيد الذي يمتلكه الفناديوم إذ للفناديوم ٢٣ إلكترونات في مداراته وكل حلقة من C_5H_5 تقدم له ٥ إلكترونات كما أن كل ذرة من ذرات الكلور تضع إلكترونات تساهمياً معه وعلى ذلك يصبح للفناديوم ٣٥ إلكترونات مما يجعل بنية الفناديوم أقل إلكترونات واحد عن بنية غاز الكريبتون الخامل. قد تستبدل حلقة واحدة من حلقتي سيكلوبنتادين بأربع مجموعات CO فيتشكل لدينا معقد جديد مهم هو $C_2H_5V(CO)_4$ وهو ذو مغناطيسية مخالفة

للمجال (ديايجنتيك) حيث يكون عدد إلكترونات الفناديوم في هذا المعقد $36 = 8 + 5 + 23$ مما يجعل بنيته هي نفس بنية غاز الكريبتون الخامل. وهناك العديد من المعقدات الأخرى للفناديوم تدعى شيلات مثل : $M_2[VO(OC_6H_4CO_2)_2]$ ، $M_2[VO(C_6H_4O_2)_2]$ ، $VO[acac]_2$ حيث [acac] تدل على مجموعة أسيتيل أسيتون وتكون لها البنية الفراغية التالية :



الشكل رقم (٤ ، ٦). بنية الأيون المعقد $[V(C_2H_3O)_2]^{2+}$.



الشكل رقم (٥ ، ٦). بنية معقد ثنائي أسيتيل أسيتون فناديل.

تشكل هالوجينات الفناديوم الثلاثية مركبات إضافة ١ : ٢ مع بعض مانحات الإلكترونات النيتروجينية والكبريتية مثل : $VBr_3(NMe_3)_2$ و $VCl_3(SMe_2)_2$. كما يعطي معدن الفناديوم الثلاثي معقدات الشيلات مع الأكرالات وأسيتيل أسيتون ويبروكاتيكول : $V(acac)_3$ ، $[V(C_6H_4O_2)_3]^{3+}$ ، $[V(C_2O_4)_3]^{3+}$. يُكوّن $V(acac)_3$ معقداً صلباً ذا لون أخضر ، لا يذوب بالماء إنما يذوب في العديد من المذيبات العضوية ، كما توجد معقدات سيانو ثيوسيانو للفناديوم مثل : $K_3[V(CN)_6]$ ، $K_3[V(CNS)_6]$.

تعطي درجات الأكسدة الثنائية للفناديوم مركبات معروفة كـ : $K_4[V(CN)_6]$ وكبريتات مزدوجة $K_2V(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ وهي من المركبات الشبكية التي لا تنتمي للمعقدات.

(٦, ١٠) تطبيقات الفناديوم ومركباته

يستخدم معدن الفناديوم في صناعة التعدين لما له من قوة ومثانة إذ يزيد من مقاومة المعادن لتغير شكلها. كما يزيد من قوة الفولاذ والفونت ويدخل الفناديوم مع مركبات الأسمت فيزيد من قساوتها على أن تجري إضافة الفناديوم لتلك المركبات بدرجة حرارة لا تقل عن ٦٠٠°م ليتسنى للفناديوم الانصهار. أما خامس أكسيد الفناديوم (V_2O_5) فيستخدم عامل حفز عند أكسدة غاز ثاني أكسيد الكبريت (SO_2) وحافزا في تحضير أكريلونيتريل ($CH_2=CH-CN$).

(٦, ١١) معدنا النيوبيوم Nb والتتاليوم Ta

كنا قد أشرنا فيما سبق إلى إمكانية دراسة العنصرين معاً نظراً لتشابه صفاتهما وقربهما من بعضهما في كثير من الصفات.

(٦, ١١, ١) وجود النيوبيوم والتتاليوم

يوجد معدنا النيوبيوم والتتاليوم في الطبيعة معاً والخام المشترك الذي يضمهما هو المعقد نيوبوتنتال وتركيبه $Fe[(Nb, Ta)O_3]_2$. ويمكن أن تحمل ذرة منجنيز (Mn) محل ذرة الحديد، وقد يوجد كلا العنصرين Ta+Nb في خام يحوي التيتانيوم أو العناصر الأرضية النادرة. يتبلور كلا المعدنين بالفئة المكعبة المركزية بطول $3,30 \text{ \AA}$ للنيوبيوم و $3,32 \text{ \AA}$ للتتاليوم وتكون كثافة النيوبيوم $8,4$ وللتتاليوم $16,6$ في حين تكون أنصاف الأقطار الذرية لكلا المعدنين متساوية وتساوي $1,43 \text{ \AA}$. من المعروف أن أنصاف الأقطار هذه تقل عندما تزداد درجة أكسدة هذين المعدنين فمثلاً تكون:

$$r_{Nb^{5+}} = 0,70 \text{ \AA} \text{ و } r_{Ta^{5+}} = 0,73 \text{ \AA}$$

(٦, ١١, ٢) تعدين النيوبيوم والتتاليوم

تكون عملية استخلاص معدني النيوبيوم والتتاليوم وفصلهما عن بعضهما صعبة للغاية إلا أن مبدأها يعتمد على تحويل العنصرين لأملاح الصوديوم الذوابة وهو

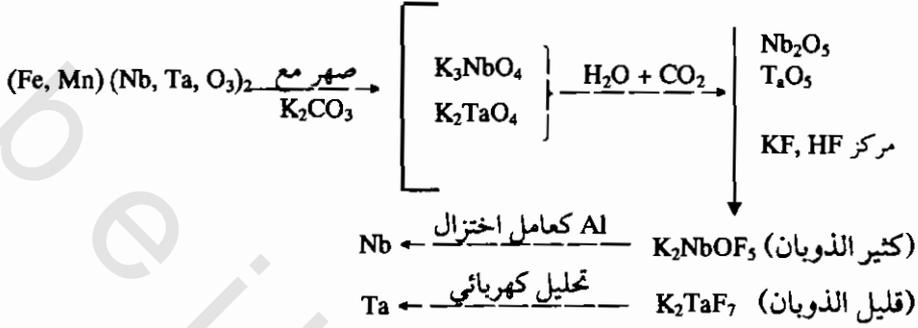
المبدأ الذي سنعمده نفسه عند فصل جميع العناصر الانتقالية. تبدأ العملية بالصهر المؤكسد للفلزات في وسط قاعدي ثم إضافة الماء الساخن فنحصل على محلول يحتوي على أيونات نيوبيات، تننالات، تيتانات، تنجستات، موليبدات في حين يبقى الحديد والمنجنيز والسيليكون مع المواد غير الذوابة، يفصل المحلول الصودي ويعالج بمحمض فنحصل على أحماض أو أكاسيد Mo, Ti, W, Ta, Nb. يعالج المجموع العام بمحلول فلوريد البوتاسيوم (KF) بوسط من حمض هيدروفلوريك HF المركز، فينصل مركب K_2NbOF_5 القليل الذوبان ويبقى مركب التنتاليوم K_2TaF_7 الذواب بالمحلول يختزل أكسي فلورونيوبات البوتاسيوم (K_2NbOF_5) بمعدن الألومنيوم (Al) فنحصل على معدن النيوبيوم (Nb)، كما يفصل معدن التنتاليوم من محلول فلوروتنتالات البوتاسيوم (K_2TaF_7) بالتحليل الكهربائي.

تضطرنا الأهمية المتزايدة لهذين المعدنين للبحث عن طرق جديدة سهلة لاستخلاصهما وفصلهما بعضهما عن بعض. فبعد الحصول على مزيج الأكاسيد الناتجة (من معالجة أملاح الصوديوم بمحمض ما) نحولها إلى كلوريدات متطايرة بمعالجتها بالكربون والكلور، فنحصل على كلوريد النيوبيوم الخماسي ($NbCl_5$) وكلوريد التنتاليوم الخماسي ($TaCl_5$) نفصلهما عن باقي الأكاسيد الأخرى بالتقطير.

أما فصل كلوريدي النيوبيوم والتنتاليوم الخماسيين ($TaCl_5-NbCl_5$) بعضهما عن بعض فيتم باستخدام عامل مختزل ما حيث يختزل كلوريد النيوبيوم بسهولة أكثر من كلوريد التنتاليوم. فمثلا نختزل $NbCl_5$ بواسطة معدن النيوبيوم إلى رابع كلوريد النيوبيوم القليل التطاير بكثير من $TaCl_5$ ، وهكذا يفصل $TaCl_5$ بالتقطير. كما يمكن اختزال الكلوريدات الخماسية بواسطة الهيدروجين.

يمكننا بطريقة الفصل الكيميائية - الفيزيائية الحصول على معادن نقية نسبيا، مما يجعل عملية البحث عن طريقة للحصول على معادن ذات نقاوة عالية عملية غير مجدية. يمكننا فصل معدني النيوبيوم والتنتاليوم بعضهما عن بعض أيضا بطريقة

الاستخلاص (سائل - سائل) لكلووريدات المعدنين في وسط من حمض هيدروكلوريك (HCl).



مخطط مختصر يبين طريقة استخلاص معدني النيوبيوم والتنتاليوم من خامات النيوبيت والتنتاليت السالفة الذكر.

(٦, ١١, ٣) الخواص الفيزيائية لمعدني النيوبيوم والتنتاليوم

(٦, ١١, ٣, ١) النيوبيوم

للنيوبيوم قساوة وسطى مما يجعله ذا خواص ميكانيكية ممتازة، وهو أقل توصيلية من معدني التنتاليوم، سهل التشكل بالعمليات الميكانيكية العادية، تبلغ درجة انصهاره المتواضعة ٢٤١٠°م.

(٦, ١١, ٣, ٢) التنتاليوم

للتنتاليوم خواص ميكانيكية ممتازة، وهو موصل جيد، يزداد هذا التوصيل كلما كان نقياً، سهل التشكل بالعمليات الميكانيكية العادية، درجة انصهاره ٢٨٥٠°م أعلى من معدني النيوبيوم.

(٤، ١١، ٦) الخواص الكيميائية لمعدني النيوبيوم والتنتاليوم

(٢، ١١، ٤، ٦) النيوبيوم

لا يتأكسد النيوبيوم بالهواء في درجة الحرارة العادية إلا أنه يتأكسد ببطء في جو من الأكسجين أو الهواء إذا ارتفعت درجة الحرارة إلى 400°C ، حيث تتشكل طبقة من أكسيد النيوبيوم تقي بقية المعدن من الأكسدة اللاحقة. يحترق معدن النيوبيوم بارتفاع درجة الحرارة في جو من الكلور، كما يتحد بالكبريت. لا يتأثر معدن النيوبيوم بالأحماض ولا بالماء الملكي لكن الحمض الوحيد الذي يؤثر فيه هو حمض هيدروفلوريك (HF) إذ يهاجمه ببطء، كما لا تؤثر فيه القواعد لكنه شديد التأثر بهيدروكسيد الصوديوم (NaOH) أو البوتاسيوم (KOH) المنصهر.

(٢، ١٢، ٤، ٦) التنتاليوم

تشبه خواص التنتاليوم الكيميائية خواص النيوبيوم لكنه يتأكسد بسهولة أكثر من النيوبيوم بالأكسجين أو الهواء، كما يفكك بخار الماء عند درجة الاحمرار. لا يتآكل كل من معدني النيوبيوم والتنتاليوم بالأوساط الحمضية، لذلك يستخدم هذان المعدنان في الصناعة كمكثفين لحمض الهيدروكلوريك عند صناعة HCl.

(١٢، ٦) مركبات النيوبيوم والتنتاليوم

تشمل مركبات المعدنين درجات الأكسدة من +٢ إلى +٥ إضافة لمركبات نصف معدنية ومعقدات.

(١، ١٢، ٦) مركبات درجات الأكسدة +٢، +٣، +٤، +٥

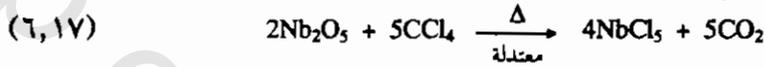
غالبية مركبات درجات الأكسدة (+٢، +٣، +٤) غير معروفة. أما المركبات

المعروفة حالياً فهي لدرجة الأكسدة الخماسية Ta^{5+} ، Nb^{5+} .

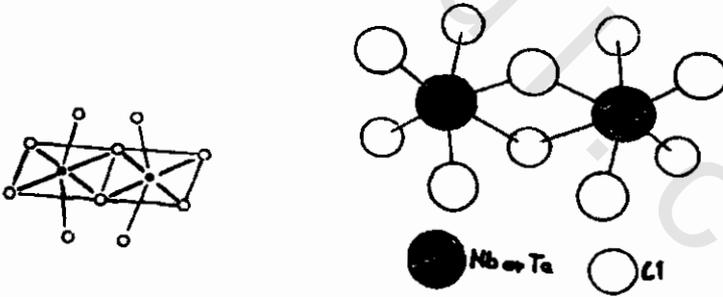
(٦, ١٢, ٢) هالوجينات معدني النيوبيوم والتنتاليوم

(٦, ١٢, ٣) الكلوريدات

يعرف لهذه المعادن كلوريدات خماسية مثل $NbCl_5$ و $TaCl_5$ التي نحصل عليها من التأثير المباشر لمركباتها أو من معالجة أكاسيد هذه المعادن بغاز الكلور (Cl_2) والكربون، أو رابع كلوريد الكربون (CCl_4):



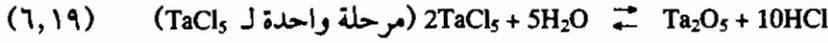
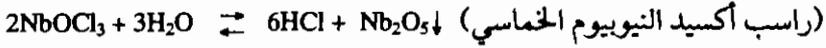
تبلغ درجات انصهار المركبين $NbCl_5$ و $TaCl_5$ ، ٢٠٨°م و ٢١١°م ودرجات غليان ٢٥٣°م و ٢٣٣°م . تعطي هذه المركبات محاليل صلبة. يفصل الكلوريدان $NbCl_5$ و $TaCl_5$ بعضهما عن بعض بالتقطير المجزأ، وهي عملية صعبة للغاية بسبب تقارب درجات انصهارهما وغليانتهما. ومع ذلك يفصلان بالحالة السائلة أو الغازية. لا يتفكك المركبان عند ذوبانهما بالمذيبات العضوية (كحول - إيثر - كلوروفورم). تتكون الجزيئات الصلبة من جزيء ثنائي M_2Cl_{10} على هيئة ثنائي وجوه مزدوج كما يرى في الشكل رقم (٦, ٦).



الشكل رقم (٦, ٦). بنية الكلوريد الخماسي على هيئة جزيء ثنائي.

تتمياً للكلوريدات الخماسية بسهولة وفق المعادلات التالية:



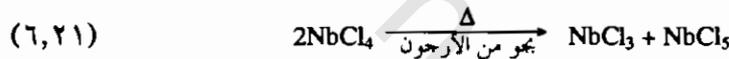


يدعى Nb_2O_5 بلا ماء حمض النيوبيك و Ta_2O_5 بلا ماء حمض التتاليك، تتم العملية نفسها مع مركبات البروم الخماسية للنيوبيوم والتتاليوم فتشكل NbOBr_3 من NbBr_5 و TaOBr_3 من TaBr_5 .

يمكننا أن نحصل على هاليدات معدن النيوبيوم ذات درجات الأكسدة الأقل من +٥ باختزال كلوريد النيوبيوم الخماسي بواسطة معدن النيوبيوم بالدرجة 400°C فنحصل على NbCl_4 كما في المعادلة:



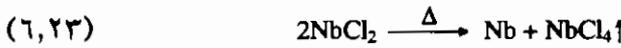
وفي جو من الأرجون (Ar) وفي درجة الحرارة نفسها يتفكك رابع كلوريد النيوبيوم لمركبين متلازمين هما:



كما يتفكك ثالث كلوريد النيوبيوم (NbCl_3) حرارياً إلى مركبين متلازمين هما:



وأخيراً يتطور مركب NbCl_2 حرارياً إلى معدن النيوبيوم الحر ورابع كلوريد النيوبيوم (NbCl_4) بالشكل:



نرى مما سبق أنه قد حدث مرور متتابع من بنية جزيئية سهلة التطاير $\text{TaCl}_5 + \text{NbCl}_5$ إلى حالات صلبة أيونية NbCl_2 ثابتة جداً. نرى لبعض درجات أكسدة النيوبيوم معقدات عديدة أهمها: $[\text{NbCl}_6]^{3-}$ و $[\text{NbOCl}_4]^{2-}$ ، درجة أكسدة +٣ ودرجة أكسدة +٤ لأيون المعدن.

كما نرى للتتاليوم المركبات الكلورية نفسها والتي تبدأ من TaCl_4 و TaCl_3 و TaCl_2 وجميعها قابلة للاختزال بالهيدروجين لتعطي معدن التتاليوم الحر.

(٤, ١٢, ٦) الفلوريدات

يعطي معدنا النيوبيوم والتنتاليوم فلوريدات خماسية NbF_5 و TaF_5 ، كما يمكنهما تشكيل معقدات مهمة هي :



ويكون الأيون المعقد $[TaF_8]^{2-}$ على شكل منشور رباعي مزدوج مقلوب كما في الشكل رقم (٦,٧).

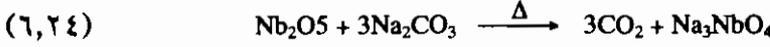


الشكل رقم (٦, ٧). بنية الأيون المعقد $[TaF_8]^{2-}$.

يثبت النيوبيوم الأكسجين بسهولة أكثر من معدن التنتاليوم ويبدو أن المجموعة NbO سريعة التشكل بسهولة.

(٥, ٢, ٦) أكاسيد معدني النيوبيوم والتنتاليوم

من أهم هذه الأكاسيد خامس أكسيد النيوبيوم Nb_2O_5 وخامس أكسيد التنتاليوم Ta_2O_5 اللذين نحصل عليهما من التأثير المباشر للأكسجين على كلا المعدنين بالتسخين أو سحب الماء من أحماض المعدنين الناتجين من تميح الكلوريدات الخماسية لكلا المعدنين (كما مر معنا قبل قليل) أو من حرق جميع مركبات المعدنين في الأكسجين. تعتبر هذه الأكاسيد Nb_2O_5 و Ta_2O_5 بلا ماء أحماضا ضعيفة تتفاعل مع الكربونات الصودية المنصهرة وتعطي أورثونيوبيات الصوديوم :



وباستخلاصها بالماء من وسط التفاعل تتحول أورثونيوبيات إلى ميتانيوبيات NaNbO_3 . يعطي النيوبيوم بسهولة أحماضا متكاثفة ك: $[\text{Nb}_2\text{O}_7]^{4-}$, $[\text{Nb}_5\text{O}_{16}]^{7-}$, $[\text{Nb}_6\text{O}_{19}]^{8-}$.

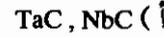
يسلك أكسيد التنتاليوم الخماسي (Ta_2O_5) سلوك أكسيد النيوبيوم الخماسي (Nb_2O_5) إلا أنه يمكن الحصول على أورثوتنتلات الصوديوم (Na_3TaO_4) دون الخوف من تحولها إلى ميتانتنتلات عند استخلاصها بالماء من وسط التفاعل. يشكل التنتاليوم متعدد التنتلات مثل $[\text{Ta}_6\text{O}_{19}]^{8-}$. لا يمكن الحصول على أكاسيد النيوبيوم والتنتاليوم ذات درجات الأكسدة الدنيا بسهولة من أكاسيدها الخماسية فهي صعبة الاختزال إلا أنه تحت ظروف خاصة يمكننا أن نحصل عليها فقد نحصل على:



(٦, ١٣) مركبات نصف معدنية للنيوبيوم والتنتاليوم

(٦, ١٣, ١) كبريدات

يعرف للنيوبيوم والتنتاليوم نوعان من الكبريدات:



تلعب هذه الكبريدات دوراً مهماً في بعض أنواع الفولاذ الخاصة.

(٦, ١٣, ٢) نتريدات

يعرف للنيوبيوم النتريد (NbN). كما أن له نتريدات إضافة غير محددة التركيب

تتراوح بين Nb_4N_3 و Nb_2N . أما التنتاليوم فله نتريد واحد هو TaN .

(٦, ١٣, ٣) كبريتيدات

يعرف للنيوبيوم والتنتاليوم عدة كبريتيدات غير محددة التركيب بدقة فنجد مثلاً كبريتيد النيوبيوم (NbS) الذي يحضر من التفاعل المباشر بين عنصرين بالتسخين. أما كبريتيد التنتاليوم (TaS₂) فيحضر من تأثير كبريتيد الكربون (CS₂) على خامس أكسيد التنتاليوم (Ta₂O₅).

(٦, ١٤) تطبيقات معدني النيوبيوم والتنتاليوم

(٦, ١٤, ١) النيوبيوم

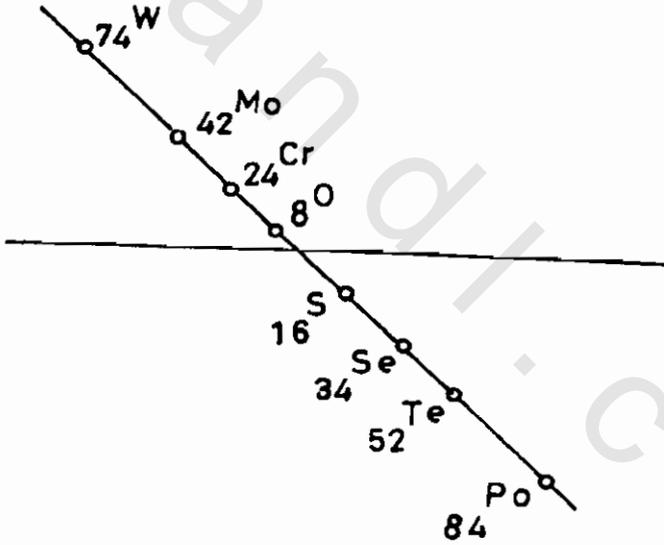
يستخدم معدن النيوبيوم في الصناعات الكيميائية لعدم تأثيره بالأحماض. ويضاف لل فولاذ بغية تثبيت الكربون داخل الفولاذ، ومنع احتواء كبريدات النيكل والكروم داخله. ونظراً لضعف امتصاصه للنيوترونات (غير منفذ للإشعاعات) فإنه يستخدم غلافاً للوقود النووي (خليط U-Mo). يقاوم تأثير الصوديوم المنصهر أو خليط الصوديوم والبوتاسيوم (Na-K) المستخدم لتبريد المفاعلات النووية، كما يستخدم الخليط Nb₃Sn سبيكة فائقة التوصيل.

(٦, ١٤, ٢) التنتاليوم

يستخدم التنتاليوم كالنيوبيوم فهو يقاوم تأثير الأحماض ويثبت الكربون داخل الفولاذ ونظراً لدرجة انصهاره العالية (٢٨٥٠م°) فإنه يستخدم في الصناعات الإلكترونية (شبكات، سخانات).

المجموعة VIB مجموعة الكروم

(٧, ١) مقدمة عامة عن المجموعة والخواص الذرية
تقع عناصر هذه المجموعة على الخط السادس للترتيب الدوري كما في الشكل رقم
(٧, ١). ويبين الجدول (٧, ١) البنية الإلكترونية لعناصر هذه المجموعة.



الشكل رقم (٧, ١). الخط السادس للترتيب الدوري.

الجدول رقم (١، ٧). البنية الإلكترونية لعناصر المجموعة السادسة.

العنصر عدده الذري نصف القطر الذري بالأنجستروم °A	Z	البنية الإلكترونية
Cr ٢٤ ١,٢٧ °A		١//٥-٦-٢//٦-٢//٢
Mo ٤٢ ١,٣٩ °A		١//٥-٦-٢//١٠-٦-٣//٦-٢//٢
W ٧٤ ١,٣٩ °A		٢//٤-٦-٢//١٤-١٠-٦-٢//١٠-٦-٢//٦-٢//٢

لمجموعة العناصر الانتقالية-VIB- (الكروم - الموليبدنيوم - التنجستن) البنية الإلكترونية الخارجية التالية $(n-1)d^5ns^1$ للكروم والموليبدنيوم و $(n-1)d^4ns^2$ للتنجستن. يختلف الكروم عن المعدنين الآخرين لأنه يشكل أيونات موجبة قليلة الشحنة Cr^{2+} و Cr^{3+} تشبه الأيونات الموجبة التي تشكلها عناصر مجموعة العناصر الانتقالية الأولى. وبالرغم من اختلاف البنية الإلكترونية للموليبدنيوم والتنجستن فإن أنصاف الأقطار الذرية والأيونية لكليهما متقاربة مما يجعل خواصهما الفيزيائية والكيميائية متشابهة تقريباً ويجعلنا ندرسهما معاً. ويبين الجدول رقم (٧، ٢) خواص ذرات هذه المجموعة.

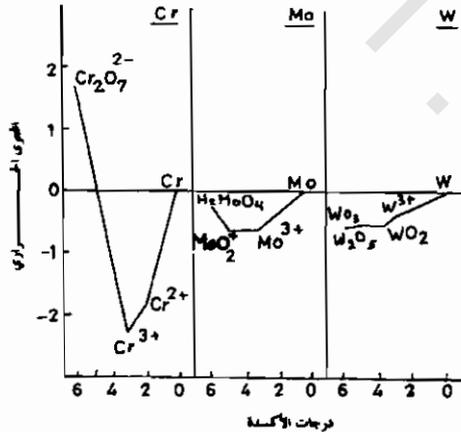
الجدول رقم (٢، ٧). خواص ذرات المجموعة السادسة VIB.

W	Mo	Cr	الخواص
٧٤	٤٢	٢٤	العدد الذري
$5d^46s^2$	$4d^55s^1$	$3d^44s^1$	البنية الإلكترونية
١,٣٩	١,٣٩	١,٢٧	نصف القطر الذري بالأنجستروم (°A)
-	-	٠,٦٤	نصف قطر الأيون M^{3+} (°A)
٠,٦٨	٠,٦٨	٠,٥٥	نصف قطر الأيون M^{4+} (°A)
٠,٦٧	٠,٦٢	٠,٥٢	نصف قطر الأيون M^{2+} (°A)
١٩,٣	١٠,٤	٧,١	الكتلة الحجمية (جرام/سم ^٣) الكثافة
٩,٥	٩,٤	٧,٣	الحجم الذري
٣٣٧٠	٢٦٢٠	١٩٢٠	درجة حرارة الانصهار المتوقعة °م
٧,٩٨	٧,١٨	٦,٧٦	طاقة التأين I (e.v)
٠,٠٥-	-	-	الجهد القياسي بالفولت E_0 للزوج M^{3+}/M

إن ظاهرة التقلص اللانثاندي المرافقة لامتلاء الطبقة f التي رأيناها في السلسلة الثالثة من العناصر الانتقالية في المجموعة IVB- و VB- تظهر واضحة من جديد في عنصر التنجستين وتمتاز عناصر مجموعة الكروم بألوانها البيضاء الفضية وليونها وهي نقية صافية، تستخدم عناصر هذه المجموعة لتحضير السبائك (الخلايط) الصناعية إذ تعطي الفولاذ خواص مميزة خاصة سنتكلم عنها في حينها. كما نلاحظ ارتفاع درجات انصهار عناصر هذه المجموعة إذ تبلغ أقصاها في معدن التنجستين الذي يعتبر واحداً من العناصر الأعلى انصهاراً في سلاسل العناصر الانتقالية.

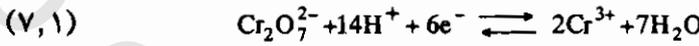
يتبلور معدن الموليبدنم والكروم α (شكل من أشكال الكروم) والتنجستين β (شكل من أشكال التنجستين) بالفئة المكعبة المركزية الوجوه. أما الكروم ذو الشكل β فيتبلور بالفئة السداسية المتراصة.

تكون طاقة تأين الإلكترون الأول في العناصر الانتقالية عادة ضعيفة، وهذا ما نراه في عناصر مجموعة الكروم إذ تفقد إلكترونها الأول بسهولة ويسر. ولو تفحصنا قيم الجهد القياسي لهذه العناصر لوجدنا أن الكروم أقوى العناصر المختزلة -0,7٠ فولت، والموليبدنيوم وأوسطها والتنجستين أضعفها. وكما رأينا في مجموعة الفناديوم فإن عناصر مجموعة الكروم تشكل طبقة لامعة من الأكسيد فوق المعدن تقيه الأكسدة اللاحقة. يُظهر الشكل رقم (٧، ٢) المحتوى الحراري لحالات الأكسدة المختلفة بين عناصر مجموعة الكروم في محاليلها المائية وبدرجة حموضة pH = الصفر.



الشكل رقم (٧، ٢). المحتوى الحراري لحالات الأكسدة المختلفة للمجموعة السادسة.

يعتبر أيون ثاني كرومات ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$) المؤكسد القوي الوحيد من بين مركبات عناصر مجموعة الكروم ذات درجات الأكسدة السادسة وهذا ما يظهر واضحا على الشكل رقم (٧, ٢). الجهد القياسي (E_0) للزوج $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} / \text{Cr}^{3+} = +1,33$ فولت بدرجة حموضة $\text{pH} =$ الصفر. تتعلق قيمة طاقة الجهد القياسي للزوج بدرجة حموضة الوسط لأن التفاعل العكسي للقطب يضم أيونات هيدروجين:



وتكون طاقة الجهد القياسي للزوج ضعيفة في الأوساط القاعدية إذ يمكننا أن نحصل على الكرومات من أملاح الكروم الثلاثي Cr^{3+} .

تعتبر أيونات الموليبدنيوم والتنجستين السادسة (W^{6+} , Mo^{6+}) مؤكسدات ضعيفة ولا نراها إلا في المحاليل المائية فقط، ولدى مقارنة أيون الكروم الثلاثي Cr^{3+} بأيونات M^{3+} للسلسلة الأولى من العناصر الانتقالية: Ti^{3+} , V^{3+} , Cr^{3+} , Mn^{3+} , Fe^{3+} , Co^{3+} نرى أن أيونات التيتانيوم والفناديوم (V^{3+} , Ti^{3+}) التي تسبق الكروم هي من الأيونات المختزلة. أما أيونات المنجنيز والحديد والكوبلت (Co^{3+} , Fe^{3+} , Mn^{3+}) التي تلي الكروم فهي من الأيونات المؤكسدة.

يمكن لأيون التيتانيوم الثلاثي (Ti^{3+}) ذو البنية الإلكترونية $3d^1$ وأيون الفناديوم الثلاثي (V^{3+}) ذي البنية الإلكترونية $3d^2$ أن يفقدا إلكترونات الطبقة $3d$ لتصبح بنيتيهما مشابهة لبنية الغاز الخامل (Ar). أما أيونات العناصر ($3d^4$) Mn^{3+} والكوبلت ($3d^6$) $[\text{Co}^{3+}]$ فتميل لاكتساب الإلكترونات لتكملة طبقتها $3d$. أما أيون الحديد الثلاثي ($3d^5$) $[\text{Fe}^{3+}]$ فتكون طبقة d نصف ممتلئة فهو إذن من الأيونات الثابتة. ولو نظرنا إلى أيون الكروم الثلاثي (Cr^{3+}) الذي يقع بين أيون الفناديوم الثلاثي (V^{3+}) والمنجنيز الثلاثي (Mn^{3+}) فسوف نراه أقل أكسدة من أيون الحديد الثلاثي (Fe^{3+})، كما تعتبر أيونات الكروم الثنائية Cr^{2+} من أقوى عوامل الاختزال في المحاليل المائية. الجهد القياسي (E_0) للزوج $\text{Cr}^{3+} / \text{Cr}^{2+} = +0,4$ فولت، وهي طاقة أقل من الطاقة اللازمة لاختزال الماء، كما أن محلول أيونات الكروم الثنائي Cr^{2+} تستطيع أن تنتزع جميع ذرات الأكسجين الموجودة في مزيج غازي.

يمكن لعناصر مجموعة الكروم (Cr, Mo, W) أن تضع إلكتروناتها الستة أثناء التفاعلات (عدا الكروم) فتشكل بذلك مركبات MF_6 كما يمكنها تشكيل MO_3 و H_2MO_4 وهي مركبات مشابهة للمركبات التي تعطيها عناصر مجموعة الأكسجين لأن لها البنية الإلكترونية نفسها أو قريبة منها، فيمكن استبدال أيون الكبريت السداسي (S^{6+}) مثلاً بأيون الكروم السداسي (Cr^{6+}) أو أيون الموليبدوم السداسي (Mo^{6+}) في الحالة الصلبة. كما أن عناصر مجموعة الكروم تشبه بقية العناصر الانتقالية المعدنية إذ تعطي جميع درجات الأكسدة المحتملة بدءاً من +٢ حتى +٥ مشكلة بذلك:

١ - أيونات ملونة بسيطة.

٢ - معقدات أمينية أو مائية (هيدرات).

٣ - مركبات نصف معدنية.

تسود بدرجات الأكسدة الدنيا (+٢) الروابط الأيونية الواضحة إلا أنها تصبح تساهمية نموذجية أو تساندية عند ارتفاع درجة الأكسدة للمعدن. أما في درجات الأكسدة المرتفعة فتكون الروابط جميعها تساهمية واضحة، حيث تصبح الصفة المعدنية ظاهرة تماماً. يملك الكروم عدداً ذرياً قريباً من الحديد والمنجنيز فهو يتميز عن الموليبدوم والتنجستين اللذين يشكلان زوجاً متشابهاً كزوج (Nb-Ta) وزوج (Zr-Hf) وزوج (Tc-Re) لذا سندرسهما معا بعد معدن الكروم.

(٧, ٢) معدن الكروم Cr

(٧, ٢, ١) وجود الكروم

يشكل معدن الكروم ٠,٠٢% من القشرة الأرضية وهو من العناصر المهمة ومن أهم مركباته خام الكروميت $[(Cr_2O_3 \cdot FeO)FeCr_2O_4]$ وخام كرومات الرصاص $(PbCrO_4)$ الذي يعتبر أقل أهمية من فلز الكروميت. يشكل معدن الكروم عديداً من المركبات الملونة ويتبلور بالفئة المكعبة المركزية الوجوه. يتناقص نصف قطر أيونه بازدياد درجة أكسدته كما يلي:

Cr ⁶⁺	Cr ⁴⁺	Cr ³⁺
A°٠,٥٢	A°٠,٥٥	A°٠,٦٥

يكون الكروم ذا الشكل β غير ثابت، ونحصل عليه أثناء ترسيب الكروم بالطريقة الكهربائية. وسبب ذلك هو تغلغل الهيدروجين في معدن الكروم المترسب أثناء عملية التحليل الكهربائي.

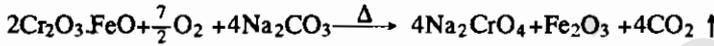
(٧, ٢, ٢) تعدين الكروم

تعتمد الصناعة عند تحضير الكروم طريقتين:

- ١ - على شكل (حديد - كروم) خلائط صناعية مهمة.
- ٢ - على شكل معدن نقي صافٍ.

نحصل على الشكل الأول بالاختزال المباشر لخام الكروميت ($Cr_2O_3 \cdot FeO$) بالفرن العالي الكهربائي (خليط Fe-Cr-C) أو بطريقة الألومنيوم الحراري. وللحصول على الشكل الثاني المعدني النقي يجب القيام بعدة عمليات كيميائية تجري على خام الكروميت وأثناءها نحصل على مركبات مختلفة للكروم وهذه العمليات هي:

- ١ - طحن خام الكروميت ($FeCr_2O_4$) ثم أكسدته بالهواء في درجة $1200^\circ C$ بفرن دوار وبوجود كربونات الصوديوم (Na_2CO_3) وأكسيد الكالسيوم (CaO) الذي يمنع التصاق المزيغ المنصهر بجدران الفرن الكهربائي حيث يتم أثناءها التفاعل التالي:



يعتبر أكسيد الحديد Fe_2O_3 أحد شوائب التفاعل. كما يتفاعل الألومينا (Al_2O_3) والسيليكا (SiO_2) فنحصل على الألومينات (AlO_2^-) وسليكوألومينات أو سليكات الصوديوم.

- ٢ - غسل الكتلة المتشكلة بالطريقة المعروفة وإذابة الكرومات والكربونات الزائدة مع قليل من الألومينات والسيليكات المرافقة. يرشح المجموع لفصل جميع المركبات غير الذوابة كأكسيد الحديد والسليكات وأكسيد الكالسيوم والكروميت غير المتفاعلة.

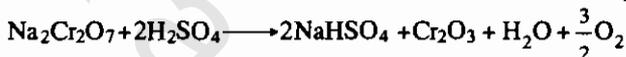
٣ - معالجة المحلول الناتج بمحضر الكبريتيك (H_2SO_4) الذي يرسب السيليكا والألومينا ويفكك كربونات الصوديوم ويحول الكرومات إلى ثاني كرومات ($Cr_2O_7^{2-}$) كما في المعادلة:



يرشح السائل الحاصل لفصل رواسب السيليكا (SiO_2) والألومينا (Al_2O_3).

٤ - ييخر سائل ثاني كرومات - كبريتات لحد معين لترسب كبريتات الصوديوم كناتج صناعي ثانوي. أما السائل المتبقي فيحوي ثاني كرومات وقليلًا من الكبريتات لذلك نعالجه بطريقتين:

(أ) إذا أردنا الحصول على أكسيد الكروم والكروم (Cr^0 , Cr_2O_3) فيجب تبخير المحلول حتى الجفاف، ومن ثم معالجة المتبقي بمحضر الكبريتيك المركز كما في المعادلة:



ثم تسخن الكتلة المتشكلة المكونة من كبريتات الصوديوم الحامضية (درجة انصهارها 180° م) وأكسيد الكروم (Cr_2O_3) (درجة انصهاره 197° م) حتى الانصهار فتشكل طبقتان منفصلتان من السائل، تفصلان عن بعضهما بآنية فصل السوائل المعروفة. وللحصول على معدن الكروم نختزل أكسيد الكروم (Cr_2O_3) بطريقة الألومنيوم الحرارية المعروفة:



يفصل معدن الكروم المصهور ويبقى أكسيد الألومنيوم (Al_2O_3) عائماً على السطح.

(ب) إذا أردنا الحصول على مركبات الكروم فيجب إبعاد كبريتات الصوديوم كلية، وعليه يجب تركيز محلول ثاني كرومات الصوديوم (فقرة ٤) ثم إضافة محلول مشبع من كلوريد البوتاسيوم (KCl) له:

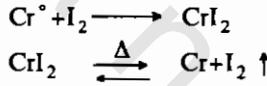


وبما أن ثاني كرومات البوتاسيوم قليلة الذوبان في وسط التفاعل فإنها تفصل بسهولة.

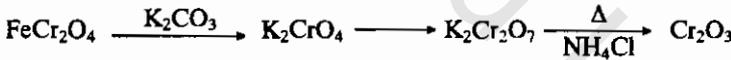
(٣, ٢, ٧) تنقية معدن الكروم

يحوي الكروم الذي نحصل عليه بهذه الطريقة بعض الشوائب كـ: Al_2O_3 نتيجة عملية الاختزال وكبريتيد الكروم الناتج عن كمية الكبريتات القليلة المتبقية، وكبريد الكروم ونتريد الكروم لذلك تصبح عملية تنقيته صعبة للغاية. لذلك تعتمد الصناعة إلى تنقيته بطريقة التحليل الكهربائي لكن هذه العملية تفضي لنوع من الكروم يدعي كروم β الذي يحتوي على كمية من الهيدروجين المتغلغل داخل المعدن المترسب على القطب السالب.

إن الحصول على معدن الكروم النقي جدا عملية صعبة للغاية ولم تستطع الصناعة الوصول إليه حتى وإن كانت الطريقة المتبعة هي طريقة المنطقة المنصهرة، وذلك لأن لمعدن الكروم ضغطا بخاريا عاليا عند نقطة انصهاره، لكن الطريقة المقبولة (نوعا ما) في الصناعة لتنقية الكروم هي طريقة فان اركل التي تعتمد على تحويل الكروم إلى مركب يودييد، ثم تفكيكه على سلك مسخن:



يمكننا تلخيص عمليات تعدين الكروم بالمخطط المختصر التالي:



(٤, ٢, ٧) الخواص الفيزيائية لمعدن الكروم

ينصهر الكروم عند درجة حرارة $1920^{\circ}C$ ويغلي عند $2300^{\circ}C$ ويبلغ ضغطه البخاري عند درجة غليانه $63,5$ مم زئبق. وله خواص ميكانيكية تتعلق بطريقة تحضيره. فالكروم المحضر بطريقة الألومنيوم الحراري والحاوي على بعض الشوائب يكون قاسيا غير موصل للكهرباء. وجميع العينات التي أمكن تحضيرها حتى الآن صعبة التشكل والصنع وهذا ما يحد من استعماله صناعيا.

أما معدن الكروم المحضر بطريقة التحليل الكهربائي بالوسط المائي فهو أيضا قاس جدا بسبب تغلغل الهيدروجين داخله والهيدروجين يجعل الكروم يتبلور بالفئة

السداسية المتراسة. والكروم النقي موصل جيد للكهرباء وهو على أية حال ذو خواص ميكانيكية ممتازة جدا.

(٥, ٢, ٧) الخواص الكيميائية لمعدن الكروم

يعتبر الكروم من المعادن الخاملة غير الفعالة في الهواء إذ يشكل طبقة رقيقة (فيلم) من أكسيد الكروم تحمي المعدن من الأكسدة اللاحقة، وهذه الطبقة هي التي تعطيه اللمعان الجذاب بعد جليها وتنعيمها. وعند رفع درجة الحرارة في جو من الأكسجين فإن عملية الأكسدة تتم ببطء، وعلى العكس من ذلك فإن الكروم يثبت النتروجين N_2 بداخله بسهولة، كما يتحد مع العديد من أشباه الفلزات B, Si, C, P, N, Te, Se, S، ويعطي مركبات نصف معدنية.

تؤثر الأحماض (HCl أو H_2SO_4) على الكروم ببطء إلا إذا كان المعدن على شكل مسحوق ناعم فإنه يتأثر بسرعة. كما يؤثر في معدن الكروم حمض النتريك ويشكل عليه طبقة رقيقة من أكسيد الكروم Cr_2O_3 تقي المعدن من التفاعل اللاحق. يشكل معدن الكروم العديد من الخلائط ليس فقط مع Fe, Ni, Co, Mn بل مع Al و U أيضا. بما أن الكروم يحتجز الأكسجين بداخله بقوة فإنه يضاف للفلولاذ ليقويه من عمليات الأكسدة والتآكل اللاحقة.

(٣, ٧) مركبات معدن الكروم

تتم دراسة مركبات الكروم المعدني وفق التقسيمات التالية:

- ١ - مركبات الكروم ذات درجات الأكسدة المختلفة (من ٢+ إلى ٦+).
- ٢ - مركبات الكروم ذات الجزيئات الكبيرة.
- ٣ - معقدات الكروم.
- ٤ - مركبات الكروم نصف المعدنية.

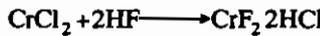
(١، ٣، ٧) مركبات الكروم ذات درجات الأكسدة المختلفة (من +٢ إلى +٦) كما رأينا سابقاً فإن بنية الكروم الإلكترونية هي $3d^5 4s^1$ ، وهي تؤدي لمركبات تتراوح درجات أكسدتها بين +٢ و+٦ بالتتابع. وخلال هذه المراحل يتضاءل نصف قطر أيون الكروم حتى يصل لأصغر قيمة له في أيون الكروم السداسي (Cr^{6+})، وتبدأ الروابط الأيونية في مركبات درجة الأكسدة الصغرى (الدنيا) للكروم وتنتهي بروابط تساهمية محضة في المركبات ذات درجات الأكسدة العليا. وبين هذين النوعين من الروابط تتدرج روابط المركبات الأخرى.

(١، ٣، ٧) مركبات الكروم الثنائية Cr^{2+}

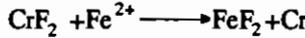
نحصل على مركبات الكروم الثنائية من اختزال مركبات الكروم الثلاثية (Cr^{3+}) أو من تفاعل المعدن مع الأحماض بمعزل عن الأكسجين.

(١، ٢، ٣، ٧) الهاليدات

نحصل على فلوريد الكروم الثنائي (CrF_2) من تفاعل معدن الكروم مع حمض هيدروفلوريك (HF) مباشرة أو من تفاعل حمض HF مع كلوريد الكروم الثنائي ($CrCl_2$) بالتبادل:



يحل أيون الحديد الثنائي بسهولة ويسر محل ذرة الكروم في مركب فلوريد الكروم الثنائي:



وهي طريقة مهمة لتنقية الكروم تدعى ONERA، والكروم الناتج يدعى كروم أونرا. يمكن الحصول على فلوريد الكروم أيضاً من تأثير مزيج $HF-NH_4F$ على معدن الكروم. يؤثر فلوريد الكروم الثنائي أنياً على قطعة الحديد المراد طليها بالكروم فتحل

ذرات الكروم محل ذرات الحديد على سطح القطعة وتشكل طبقة من الكروم اللامع بعد الجلي والتنعيم.

يعود هذا الإحلال إلى تقارب أنصاف أقطار ذرتي الحديد والكروم
 $CrCl_2 \cdot 6H_2O$ كما توجد للكروم الثاني كلوريدات منها $CrCl_2 \cdot 6H_2O$
 $CrCl_2 \cdot 6H_2O$ بالشكل $[Cr(H_2O)_6]Cl_2$ نحصل عليها من اختزال مركبات الكروم ذات درجات الأكسدة العليا.

(٢, ٢, ٣, ٧) كبريتات وخلات الكروم

توجد للكروم الثاني كبريتات على شكل $[Cr(H_2O)_6]SO_4 \cdot H_2O$ وخلات على شكل $Cr(CH_3COO)_2$.

(٣, ٢, ٣, ٧) أكسيد الكروم الثاني CrO

يتشكل نتيجة الأكسدة الذاتية بالهواء لمحلول الكروم في الزئبق وهو أكسيد قاعدي يعطي $Cr(OH)_2$. وهي قاعدة قوية. روابط جميع هذه المركبات أيونية بنيتها $3d^4$ وهي بيضاء اللون ذات مغناطيسية موافقة للمجال (بارامغنتيك):

$$\mu_B = \sqrt{n(n+2)} = \sqrt{24} = 4,9$$

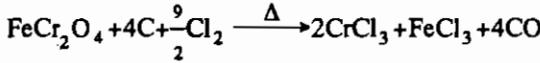
تعتبر هذه المركبات من عوامل الاختزال القوية وأيون الكروم الثاني يمكنه أن يحل محل أيون الحديد الثاني (Fe^{2+}) وأيون النيكل الثاني (Ni^{2+}) والكوبلت الثاني (Co^{2+}).

(٣, ٣, ٧) مركبات الكروم الثلاثية Cr^{3+}

تعتبر درجات أكسدة الكروم الثلاثية (Cr^{3+}) أكثر ثباتا من جميع درجات أكسدة الكروم الأخرى، وهي تعطي جميع مركبات الكروم العليا الأخرى بالتأثير الحراري. يمكننا الحصول على مركبات الكروم الثلاثية باختزال مركبات الكروم السداسية (Cr^{6+}) (أكسيد - كرومات - ثاني كرومات) بالطريقة الجافة أو الرطبة، كما يمكننا تحضيرها بالطريقة المباشرة من مركباتها.

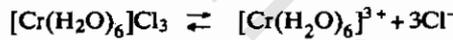
CrX₃ (٧, ٣, ٣, ١)

يعرف للكروم أربعة هاليدات CrX₃، الكلوريدات ونحصل عليها من الاتحاد المباشر لغاز الكلور مع معدن الكروم أو من تأثير غاز الكلور (Cl₂) والكربون على أكسيد الكروم الثلاثي (Cr₂O₃) أو خام الكروميت (Fe Cr₂O₄):

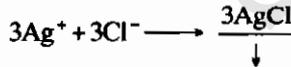


يفصل CrCl₃ عن FeCl₃ بالتسامي إذ يتسامي كلوريد الكروم بدرجة متوسطة. تبلغ درجة انصهار كلوريد الكروم الثلاثي ١٤٢٥°م ويكون ذا لون بنفسجي مزرق إذا لم يحتوي على جزيئات ماء. أما إذا كان مائيا فلونه يصبح بيا أزرق في درجة الحرارة العادية وأخضر إذا ارتفعت درجة الحرارة. يكون لون كلوريد الكروم الثلاثي بنفسجيا إذا أذيب بالماء البارد وبارتفاع درجة الحرارة يتحول إلى اللون الأخضر الزيتوني.

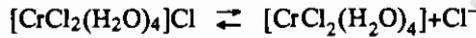
لقد درست محاليل كلوريد الكروم هذه بطريقة التوصيل الكهربائي وأظهرت الدراسة وجود أربعة أيونات في المحلول البنفسجي واثنين في المحلول الأخضر حيث يشكل المحلول البنفسجي الملح [Cr(H₂O)₆]Cl₃ الذي يتأين ويعطي أربعة أيونات هي:



يمكننا التأكد من الأيونات الثلاثة بترسيبها بواسطة أيونات الفضة:

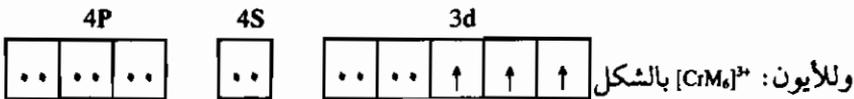


أما المحلول الأخضر فيشكل الملح [CrCl₂(H₂O)₄]Cl الذي يتأين، ويعطي أيونا فقط:



يمكننا التأكد من أيون الكلوريد الوحيد بالطريقة السابقة (بترسيبها بأيونات

الفضة). تكون البنية الإلكترونية للأيون Cr³⁺ بالشكل:

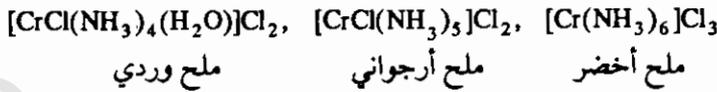


وللأيون: [CrM₆]³⁺ بالشكل

يكون للإلكترونات الثلاثة الحرة في ذرة الكروم لكلا الأيونين عزم مغناطيسي موافق للحقل يساوي :

$$\mu_B = \sqrt{3 \times 5} = 3.9$$

يؤدي جزيء الأمونيا (NH₃) دور جزيء الماء نفسه ويعطي الأملاح التالية :



(٢، ٣، ٣، ٧) أكسيد وهيدروكسيد الكروم الثلاثي

نحصل على أكسيد الكروم الثلاثي (Cr₂O₃) من حرق الأكسيد CrO₃ أو حرق راسب ملح الكروميت المائي. يكون Cr₂O₃ ذا لون أخضر براق ومقدار بريقه يعتمد على طريقة تحضيره. يتبلور بالفئة المعينية فيشبه بذلك أكسيد الألومنيوم (αAl₂O₃)، ويعطي محاليل صلبة مع αFe₂O₃ و αAl₂O₃. عندما تستبدل أيونات الكروم الثلاثية (Cr³⁺) بأيونات Fe³⁺ و Al³⁺.

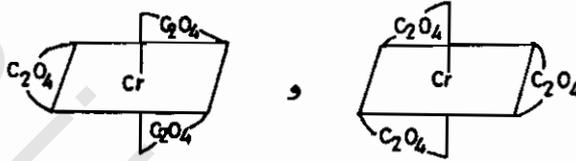
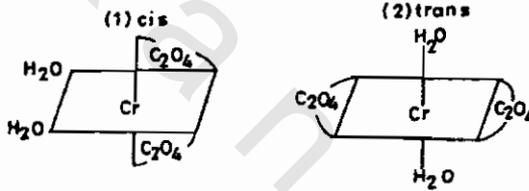
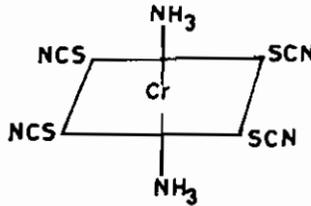
نحصل على هيدروكسيد الكروم الثلاثي [Cr(OH)₃.nH₂O] من تفاعل قاعدة ما مع ملح الكروم الثلاثي، يكون هذا الهيدروكسيد عديم التبلور متردد التأثير (قاعدتي - حمضي). تكون جميع روابط هذه المركبات تساهمية.

(٣، ٣، ٧) كبريتات الكروم الثلاثية

تتبلور كبريتات الكروم الثلاثية مع عدد متغير من جزيئات الماء [Cr(H₂O)₆]₂.(SO₄)₃.nH₂O. تعطي هذه الكبريتات عند ذوبانها بالماء أربعة أيونات ثلاثة منها كبريتات (3SO₄²⁻)، يمكننا التأكد منها بترسيبها بواسطة أيونات الباريوم (Ba²⁺)، كما يمكننا الحصول على كبريتات كروم ثلاثية خضراء تركيبها [Cr₂(H₂O)₆(SO₄)₃].nH₂O لا تعطي أي راسب مع أيونات الباريوم (Ba²⁺).

معقدات أيون الكروم الثلاثي (٧, ٣, ٣, ٤)

لأيون الكروم الثلاثي عدة معقدات معروفة منها: $H[Cr(H_2O)_2(SO_4)_2]$ و $K_3[Cr(C_2O_4)_3]$ كذلك نجد متراكب الأكزالات المهم $K[Cr(C_2O_4)_2(H_2O)_2]$ و $NH_4[Cr(NH_3)_2(SCN)_4] \cdot H_2O$ و $K_3[Cr(C_2O_4)_3]$ مهمة تشير إلى بعضها الأشكال (٧, ٣, ٤, ٧, ٥).

الشكل رقم (٧, ٣). الأيون $[Cr(C_2O_4)_3]^{3-}$ شكل d, I.الشكل رقم (٧, ٤). الأيون $[Cr(C_2O_4)_2(H_2O)_2]^{-}$ (سيس ، ترانس).الشكل رقم (٧, ٥). الأيون $[Cr(NH_3)_2(SCN)_4]^{-}$ مركبات الكروم الرباعية Cr^{4+} (٧, ٣, ٤)

تكون مركبات الكروم الرباعي قليلة العدد وتحضر من مركبات الكروم

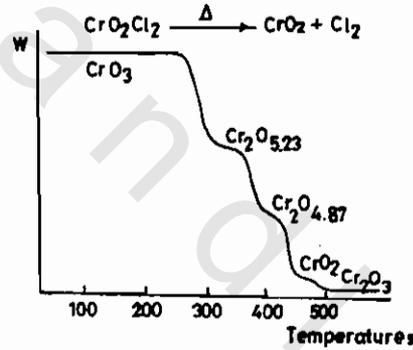
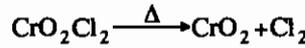
السداسية (Cr^{6+}):

(١, ٤, ٣, ٧) الهاليدات

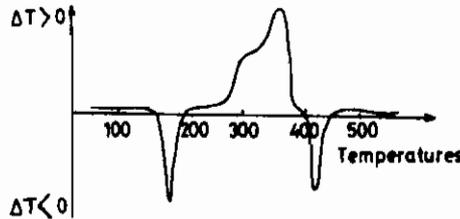
يعرف للكروم الرباعي الفلوريد والكلوريد (CrF_4) و(CrCl_4) إلا أنها قليلة الثبات أما البروميد CrBr_4 فغير موجود نظراً لكبر نصف القطر الذري للبروم وصغر نصف قطر أيون الكروم الرباعي (Cr^{4+}).

(٢, ٤, ٣, ٧) أكسيد الكروم الرباعي CrO_2

وهو من المركبات المهمة التي نحصل عليها أثناء التحول الحراري الذي يتم على أكسيد الكروم السداسي (CrO_3) لكن الطريقة المتبعة لتحضيره هي التفكك الحراري لأكسي كلوريد الكروم (CrO_2Cl_2):

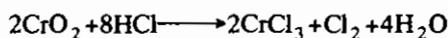


الشكل رقم (٦, ٧). منحني حراري وزني يبين تحول CrO_2Cl_2 إلى أكاسيد ذات درجات أكسدة أقل.



الشكل رقم (٧, ٧). منحني حراري تفاضلي يبين تحول CrO_2Cl_2 إلى أكاسيد ذات درجات أكسدة أقل.

وهو مركب صلب ذو لون أسود يتبلور كالروتيل TiO_2 و MnO_2 و VO_2 ذو مغناطيسية موافقة للحقل (بارا مجنثيك)، لا يتأثر بالقواعد، لكنه يؤكسد HCl إلى غاز الكلور (Cl_2) كما في المعادلة:



يتحول CrO_2 حرارياً إلى أكسيد أسود Cr_2O_3 ذي فراغات يتوضع فيها معدن الكروم.

(٧، ٣، ٥) مركبات الكروم الخماسية Cr^{5+}

هذه المركبات قليلة العدد لا يعرف من هالوجيناتها إلا الفلوريد CrF_5 لأن بقية الهالوجينات ذات أنصاف أقطار ذرية كبيرة. كما لا يوجد الأكسيد Cr_2O_5 فمنحنى التطور الحراري لأكسيد الكروم السداسي (CrO_3) السابق يعطي نوعين من الأكاسيد ذوي جزيئات عملاقة مختلفة التركيب $\text{Cr}_2\text{O}_{5.2}$ و $\text{Cr}_2\text{O}_{4.46}$ لكن توجد أملاح للكروم الخماسي مثل $\text{Ba}_3(\text{CrO}_4)_2$ و Na_3CrO_4 التي تعتبر من مشتقات حمض الكروم الخماسي (H_3CrO_4)، والذي لم يفصل من محاليله. وعلى ذلك يعتبر الأكسيد Cr_2O_5 أنهيدريد حمض الكروم (H_3CrO_4).

(٧، ٣، ٦) مركبات الكروم السداسية Cr^{6+}

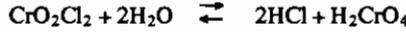
وهي أهم مركبات معدن الكروم نظراً لثبات درجة أكسدتها السداسية فهي المصدر الوحيد تقريباً لمركبات الكروم الأخرى ذات درجات الأكسدة الدنيا.

(٧، ٣، ٦، ١) الهالوجينات وأكسي هالوجينات

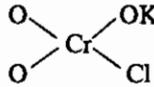
لا يوجد للكروم السداسي Cr^{6+} أي مركب هالوجيني، نظراً لصغر نصف قطر الأيون Cr^{6+} ، ولكن توجد له مركبات كأكسي هالوجينات: CrO_2Cl_2 و CrO_2F_2 سهلة التحضير، كأن يحضر كلوريد الكروم مايل من تفاعل غاز كلوريد الهيدروجين المحضر حديثاً (الوليد) مع أكسيد الكروم السداسي (CrO_3).



على أن يكون حمض الكبريتيك مركزا، وذلك لثبيت جزئيات الماء الناتجة عن التفاعل. يتميه كلوريد الكروم بالماء بسهولة ويعطي حمض الكروم (H_2CrO_4):



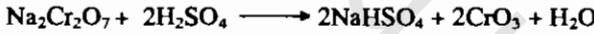
لهذا يعتبر كلوريد الكروم كلور حمض الكروم، وإذا لم تستمر عملية التمييه لنهايتها فإنه يعطي حمضا ملحه البوتاسي هو:



لم يفصل هذا الحمض، ولكن حضر ملحه. مركب كلوريد الكروميل سائل أحمر زاه يغلي عند درجة حرارة 117°C ، وهو سام جدا استخدم في الحرب العالمية الثانية غازا قاتلا.

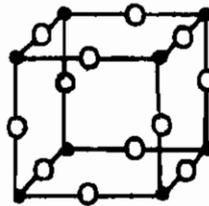
(٢, ٦, ٣, ٧) أكسيد الكروم السداسي وحمض الكروميك H_2CrO_4

نحصل على أكسيد الكروم السداسي من التأثير المباشر لحمض الكبريتيك المركز على الكرومات أو ثنائي كرومات:



وهو مركب صلب أحمر اللون ينصهر بالدرجة 197°C روابطه كلها تساهمية تشبه روابط SO_3 ، كما تشبه بنيته بنية أكسيد الروديوم (RhO_3)، حيث تحتل ذرات الكروم زوايا مكعب في حين تحتل ذرات الأكسجين منتصفات أضلاعه.

- ذرات كروم
- ذرات أكسجين

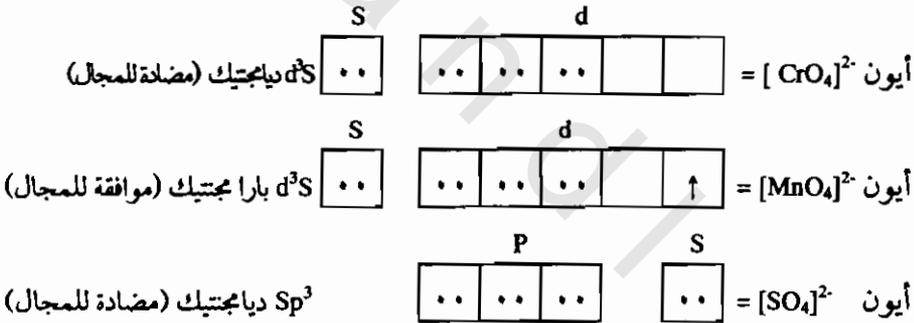


الشكل رقم (٧, ٨). بنية CrO_3 أو WO_3 .

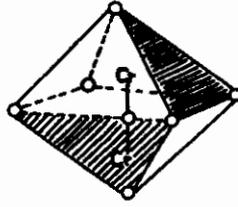
يتحول أكسيد الكروم السداسي (CrO_3) بالحرارة إلى بقية أكاسيد الكروم ذات درجات الأكسدة الدنيا عدا CrO . يعتبر CrO_3 أنهيدريد حمض الكروم (H_2CrO_4) الذي لم يفصل من محاليله، وهو من المؤكسدات القوية (مزيج سلفوكروميك). يبلغ الجهد القياسي E_0 للزوج $[\text{Cr}_2\text{O}_7]^{2-} / \text{Cr}^{3+}$ فولتا واحدا في درجة حموضة $\text{pH} = 0$.

(٣، ٦، ٣، ٧) الكرومات

يعطي حمض الكروميك (H_2CrO_4) أملاحا قاعدية تدعى الكرومات كـ Na_2CrO_4 و K_2CrO_4 وأملاح معادن ثنائية PbCrO_4 غير مبلورة كالكبريتات والمنجنات. كما أن كرومات الباريوم تعطي محاليل صلبة ذات لون أزرق تستخدم في صناعة السيراميك. يبدى الأيون CrO_4^{2-} مغناطيسية مضادة للمجال (ديامجتيك) نتيجة البنية الإلكترونية لهذا الأيون:



يمكن أن يستبدل أيون الكروم السداسي (Cr^{6+}) بأيون المنجنيز السداسي (Mn^{6+}) أو أيون التنجستين السداسي (W^{6+}) أو أيون الموليبدن السداسي (Mo^{6+}). تعطي الكرومات القاعدية في وسط حمضي أيونات الكرومات وثاني كرومات $[\text{CrO}_4]^{2-}$ و $[\text{Cr}_2\text{O}_7]^{2-}$ التي تعتبر أيونات مضاعفة لحمض ثاني كروميك ($2\text{CrO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$) الذي لم يفصل من محاليله. يشبه الأيون $[\text{Cr}_2\text{O}_7]^{2-}$ الأيون $[\text{S}_2\text{O}_7]^{2-}$ إذ يكون الأيون على شكل منشورين رباعيين متصلين بذرة أكسجين كما في الشكل رقم (٩، ٧).



○ ذرات أكسجين
● ذرات كروم

الشكل رقم (٩, ٧). بنية أيون $[Cr_2O_7]^{2-}$ وتتكون من منشورين رباعيين متصلين بذرة أكسجين.

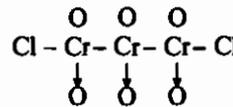
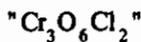
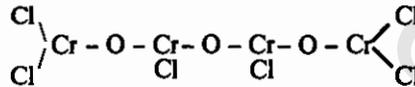
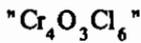
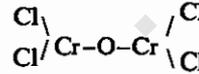
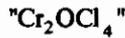
(٤, ٦, ٣, ٧) فوق الأكاسيد

يعطي تفاعل الماء الأكسجيني مع الكرومات فوق أكسي (بيروكسي) كرومات أو فوق أكسي حمض الكروم (H_2CrO_5) حسب ظروف التفاعل. إن بنية هذه المركبات لم توضح بعد إلا أنها ذات ألوان زرقاء وحمراء زاهية تستخدم للكشف عن وجود الماء الأكسجيني (H_2O_2).

(٧, ٣, ٧) مركبات الكروم ذات الجزئيات الكبيرة

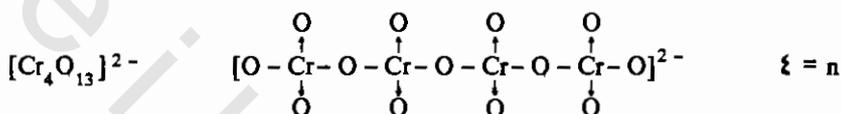
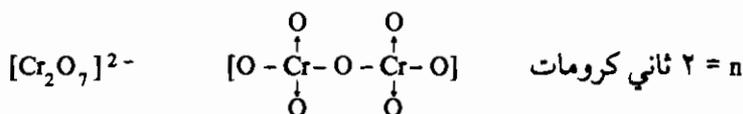
يعطي معدن الكروم الثلاثي ودرجات الأكسدة الأعلى عدة روابط تساهمية وبذلك يستطيع بناء هياكل جزئية كبيرة ك:

(١, ٧, ٣, ٧) أكسي هالوجينات



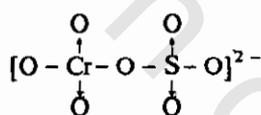
(٧, ٣, ٧, ٢) أيونات متكافئة للكروم السداسي +٦ (Cr⁶⁺)

وهي أيونات لأحماض متكافئة أو متعددة الأحماض متجانسة:



(٧, ٣, ٧, ٣) متعددة الأحماض غير متجانسة

يمكن للكبريت أن يحل محل ذرة من ذرات الكروم في أيون ثنائي كرومات فنحصل على أيون مختلط:



(٧, ٣, ٨) معقدات الكروم المعدني والأحادي (Cr³⁺ و Cr^٥)

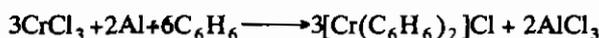
نحصل على هذه المعقدات من مشتقات الكروم المعدني (Cr^٥) أو الكروم الأحادي

(Cr³⁺).

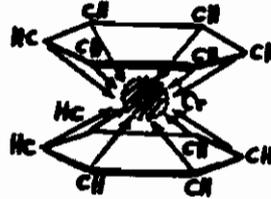
(٧, ٣, ٨, ١) بنزين الكروم

نحصل على متراكب بنزين الكروم من تفاعل كلوريد الكروم الثلاثي (CrCl₃)

مع البنزين والألومنيوم في أنبوب مغلق:

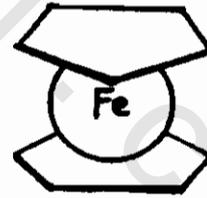
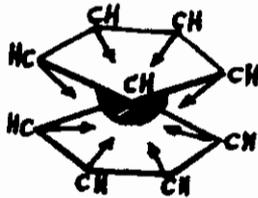


يختزل الأيون $[Cr(C_6H_6)_2]^+$ (وهو مشتق الكروم الأحادي) بواسطة الأيون $[S_2O_4]^{2-}$ فنحصل على متراكب بنزين الكروم $[Cr(C_6H_6)_2]$ الذي يكون الكروم فيه ذا درجة أكسدة صفر Cr^0 وذا بنية تشبه بنية الكريبتون الإلكترونية.



الشكل رقم (٧, ١٠). بنية ثنائي بنزين الكروم.

وكما نرى من الشكل فإن ذرة الكروم تتوضع بين مستويين عائدين لجزيئي البنزين حيث تعطي كل ذرة كربون موجودة في جزيئي البنزين إلكترون π لذرة الكروم فيتلقى الكروم بذلك ١٢ إلكترون π بالإضافة إلى ٢٤ إلكترونًا لذرة الكروم فيكون مجموع الإلكترونات لذرة الكروم ٣٦ إلكترونًا وهو عدد إلكترونات عنصر الكريبتون Kr نفسه. يكون لهذا المتراكب مغناطيسية مضادة للحقل (ديامجنتيك). كما يوجد متراكب آخر للكروم يشبه المتراكب السابق $Cr(C_5H_5)_2$ تشبه بنيته بنية الفروسين $[Fe(C_5H_5)_2]$.

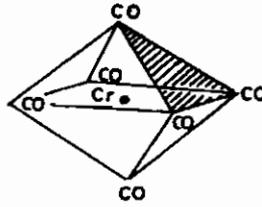


الشكل رقم (٧, ١١). بنية ثنائي (سيكلوبنتادين) الحديد (فروسين).
الشكل رقم (٧, ١٢). بنية ثنائي (سيكلوبنتادين) الكروم المعدني

فحصل على متراكب ثنائي (سيكلوبنتادين) الكروم من تأثير سيكلوبنتادين الصوديوم على كلوريد الكروم الثنائي $CrCl_2$ المذاب في رباعي هيدروفيوران.

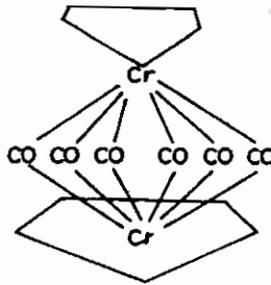
(٢, ٨, ٣, ٧) كربونيل الكروم

يمكن لذرة الكروم أن تتلقى ١٢ إلكترونًا على شكل ستة أزواج من مجموعات الكربونيل الست وتشكل بذلك مترابك كربونيل الكروم المعروف بـ $\text{Cr}(\text{CO})_6$. يحضر هذا المترابك من التفاعل التالي:



الشكل رقم (٧, ١٣). بنية معقد كربونيل الكروم.

تتوضع مجموعات الكربونيل حول الكروم على شكل ثماني وجوه، ويبلغ طول الرابطة التساهمية بين ذرة الكروم وكل ذرة من ذرات الكربون ١,٩٢ أنجستروم (Å). كما يمكن أن تتفاعل مجموعات أول أكسيد الكربون CO مع ثنائي سيكلوبنتادين والكروم وتشكل مركب إضافة على شكل $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Cr}_2(\text{CO})_6$ أو الملح $[(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Cr}]^+[\text{C}_5\text{H}_5\text{Cr}(\text{CO})_3]^-$.



الشكل رقم (٧, ١٤). بنية المترابك $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Cr}_2(\text{CO})_6$.

ويرفع درجة الحرارة يتشكل المركب $\text{Cr}(\text{CO})_6$ السالف الذكر.

(٧, ٣, ٨, ٣) مشتقات الكروم الأحادية Cr^{1+}

للكروم الأحادي مترابك معروف هو $[Cr(C_6H_6)]^{1+}$ يظهر لنا عند تحضير مترابك بنزين الكروم.

(٧, ٣, ٩) مركبات نصف معدنية

تعطي أشباه الفلزات قليلة الكهربية السالبة مع معدن الكروم مركبات دمج إذا كان نصف قطر شبه الفلز يسمح بذلك أما إذا كان نصف القطر هذا غير موافق فإنها تعطي مركبات نصف معدنية.

(٧, ٣, ٩, ١) الهيدروجين

يمكن للهيدروجين أن يندمج بالشبكة المعدنية للكروم الناتج عن التحليل الكهربائي بالوسط المائي مشكلا بذلك هيدريد الكروم CrH_3 :



(٧, ٣, ٩, ٢) الكبريت والتيليريوم (S, Te)

يؤدي الاتحاد المباشر بين الكبريت والكروم إلى CrS وهو نموذج يشبه $NiAs$ وفيه تختلف نسبة الكبريت من ٥٠٪-٥٤٪ لكل ذرة من ذرات الكروم كما يشكل التيليريوم النموذج $CrTe$ نفسه.

(٧, ٣, ٩, ٣) النيتروجين

يثبت الكروم النيتروجين بفعالية ممتازة ويعطي مركبات مختلفة التركيب يعتمد تركيبها على ظروف التجربة السائدة أثناء التفاعل إذ نحصل على CrN أو Cr_2N .

(٤، ٩، ٣، ٧) الكربون

تؤدي كبريدات الكروم الثلاثة Cr_3C_2 و Cr_7C_3 و $Cr_{23}C_6$ دورا مهما في صناعة تعدين الفولاذ الكرومي ذو النوعية الخاصة الذي يتصف بالقساوة العالية وعدم التأثر بالعوامل الجوية.

(٤، ٧) تطبيقات معدن الكروم ومركباته

(١، ٤، ٧) المعدن

لم يستخدم معدن الكروم حتى الآن كمعدن أساسي في صناعة التعدين بالرغم من خواصه الميكانيكية الممتازة وعدم تأكسده بالهواء وتوصيله الجيد إلا أن العمل به لتشكيله صعب للغاية بسبب قساوته بالرغم من أنه من أجود المعادن كمعدن مساعد للمعادن الأخرى في خلطاتها (سبائك) إذ يعطيها صفات ومميزات خاصة لا تتوافر في غيره. وكما أشرنا سابقا فإن معدن الكروم يتبلور بالفئة المكعبة المركزية كالحديد α ويضاف للفولاذ بنسبة ١٣٪ فيزيد من مقاومة الفولاذ للأكسدة اللاحقة كما أن الخليط المكون من Cr Ni Fe بنسبة ١٨ إلى ٨٪ من النيكل و ١٨٪ من الكروم من أهم الخلائط المعروفة للكروم، إذ تتبلور بالفئة المكعبة المركزية التي تمتاز بصفات ميكانيكية عالية ولا تتأكسد مع الزمن. فالعنصران الكروم والنيكل يشتركان معا في حماية ذرات الحديد من الأكسدة، كما يقاوم هذا الخليط عملية التحليل الكهربائي في الأوساط القاعدية مما يجعله واسع الانتشار في الأوساط العلمية والصناعية على حد سواء.

يتطلب تحضير هذا الخليط معدن حديد نقي لا يحوي الكربون لذلك تعتمد الصناعة إلى إضافة معدن التيتانيوم (Ti) ومعدن النيوبيوم (Nb) أو معدن التناليوم للسائل الذي يتكون منه الخليط أثناء صنعه لتخليصه من الكربون إذ تتشكل كبريدات موافقة لتلك المعادن TaC، NbC، و TiC. كما يوجد خليط مكون من النيكل والكروم (Cr Ni) يمتاز بمقاومته العالية في درجات الحرارة المرتفعة (خليط للمقاومات الكهربائية) والضغط المرتفع.

يستخدم الكروم على نطاق واسع في تلييس سطوح بعض المعادن السريعة التآكسد بالهواء كالحديد والفولاذ بغية حمايتها من الأكسدة وإعطائها اللعان والبريق الجميل. يمتاز معدن الكروم الذي نحصل عليه بطريقة التحليل الكهربائي ببريقه ولمعانه الأزرق الأخاذ بعد جليه وتنعيمه.

(٢, ٤, ٧) مركبات معدن الكروم

هناك العديد من مركبات الكروم التي تستخدم كمواد صباغة. فأكسيد الكروم الثلاثي (Cr_2O_3) يعطي اللون الأخضر اللعاب وكرومات الباريوم ($BaCrO_4$) وكرومات الرصاص ($PbCrO_4$) تعطي لون أصفر الكروم. أما المركب $Pb(Cr-Mo)O_4$ فيعطي لون برتقالي الموليدين. كما أن كرومات الخارصين ($Zn Cr O_4$) الصفراء تستخدم طبقة أساس تطلّى بها هياكل السفن إذ تعمل مادة مضادة للحشرات الطفيلية التي قد تعلق بالهيكل. أما ثاني الكرومات فتستخدم في دباغة الجلود (جلد كرومي) حيث يختزل الجلد أيون ثاني الكرومات $[Cr_2O_7]^{2-}$ فيرسب أكسيد الكروم (Cr_2O_3) داخل خلايا الجلد. يستخدم خام الكروميت ($FeCr_2O_4$) مادة مضادة للهب وهناك تجارب عديدة تجري حاليا لإدخال مادة الكروميت في دهانات المواد الخشبية للتقليل من حدوث الحرائق في البيوت.

(٧, ٥) الموليدين والتنجستين

(٧, ٥, ١) وجود معدني الموليدين والتنجستين وبنيتها

يشكل الموليدين ١٠٪ من القشرة الأرضية فهو يوجد في مركب الموليدينيت (MoS_2) وهو أهم المركبات للموليدين التي تستخدمها الصناعة للحصول على معدن الموليدين، أما التنجستين فيشكل أيضا ١٠٪ من القشرة الأرضية، ويوجد في خام الشيليت ($CaWO_4$) وخام الولفراميت المكون من مركبين الأول الفيريريت ($FeWO_4$) والثاني الهوبرنيت ($MnWO_4$). يستخدم ٩٠٪ من إنتاج العالم (١٥٠٠ طن) من معدن التنجستن لإنتاج خليط (تنجستين - فولاذ) لاستخدامه في صناعة الأدوات التي

يستخدمها العمال نظرا لمئاته وقوته، يتبلور الموليبدن والتنجستين بالفئة المكعبة المركزية ولهما أنصاف أقطار ذرية متشابهة تقريبا $1,39 \text{ \AA}$ بسبب التقلص اللانثانيدى بالرغم من الاختلاف الكبير في عدد الإلكترونات بين الإثنين. تبلغ كثافة الموليبدن والتنجستين $10,3$ ، $19,3$ بالترتيب، كما تكون أنصاف أقطار أيونات الموليبدن والتنجستين في حالات الأكسدة المختلفة على النحو التالي:

درجة الأكسدة	+1	+2	+3	+4	+5	+6
Mo	$1,13 \text{ \AA}$	$1,03 \text{ \AA}$	$0,92 \text{ \AA}$	$0,7 \text{ \AA}$	$0,68 \text{ \AA}$	$0,62 \text{ \AA}$
W	-	-	-	$0,7 \text{ \AA}$	-	-

يتبلور شكل (BW) بالفئة المكعبة المركزية الوجوه ونحصل عليه عند ترسيب معدن التنجستين بطريقة التحليل الكهربائي ثم تتحول فئة التبلور هذه إلى فئة مكعبة مركزية برفع درجة حرارة معدن التنجستين بيتا (BW).

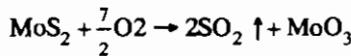
(٢، ٥، ٧) تعدين معدني الموليبدن والتنجستين

تختلف خامات كلا المعدنين. وكما مر معنا فإن خام الموليبدن الرئيسي هو الموليبدنيت (MoS_2) والخام الذي يعطي معدن التنجستين هو الولفراميت (التنجستات) المكون من مركب FeWO_4 و MnWO_4 . لكلا المعدنين طريقة تعدين واحدة بالرغم من اختلاف خاماتهما لكن درجات انصهارهما المختلفة كثيرا هي الأساس الذي نعتمد عليه في فصلهما عن بعضهما.

(١، ٢، ٥، ٧) الموليبدن Mo

نحصل على أكسيد الموليبدن السداسي من حرق خام الموليبدنيت (MoS_2) كما في

المعادلة:



وهو أكسيد متطاير لكننا نفضل إذابته بالأمونيا بغية تحويله إلى موليبدات الأمونيوم ثم بلورة الموليبدات من محلولها بعد الترشيح. نضيف للموليبدات حمضا ما فيرسب أكسيد الموليبدن (MoO_3) مرة أخرى، ثم يذاب هذا الأكسيد بإضافة الأمونيوم له فنحصل على موليبدات أمونيوم من جديد. وبعد بلورة هذه الموليبدات نحصل على موليبدات نقية ذات تركيب محدد هو: $XMoO_3 \cdot (NH_4)_2O \cdot 2H_2O$. تعد هذه الموليبدات من مركبات الجزئيات الكبيرة.

تحدد شروط التجربة (تركيز هيدروكسيد الأمونيوم، درجة الحرارة) التركيب الدقيق وشكل بلورات موليبدات الأمونيوم النهائي. أما شكل وحجم حبيبات أكسيد الموليبدن (MoO_3) فتحدده طريقة حرق موليبدات الأمونيوم، كذلك فإن شكل مسحوق الموليبدن الناتج عن اختزال MoO_3 بالهيدروجين وحجمه يحدده شكل حبيبات أكسيد الموليبدن (MoO_3) وحجمها.

ينصهر مسحوق معدن الموليبدن بفرن كهربائي بجو من الأرجون Ar ليعطي معدن الموليبدن. لا توجد تقنية صناعية خاصة لتقنية معدن الموليبدن فتقوته تعتمد على نقاوة أكسيد الموليبدن (MoO_3) الأولى الذي نحصل عليه من حرق موليبدات الأمونيوم. يختزل الأكسيد MoO_3 أحيانا بالكربون، ولكن هذه الطريقة تؤدي لتلوث معدن الموليبدن بالكربون فنحصل على كربيد الموليبدن (Mo_2C) إضافة إلى معدن الموليبدن. هناك طريقة أخرى للحصول على معدن الموليبدن النقي وذلك بتحضير مركب كلوريد الموليبدن الثلاثي ($MoCl_3$) أو متراكب الموليبدن الثلاثي $[MoCl_6] \cdot K_3$. وبالتحليل الكهربائي للمركب أو المتراكب في محلول LiCl-KCl نحصل على معدن الموليبدن.

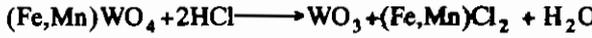
يمكننا تلخيص طريقة تحضير معدن الموليبدن بالشكل :



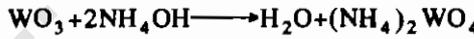
(٢, ٢, ٥, ٧) التنجستين W

هناك طريقتان للحصول على معدن التنجستين :

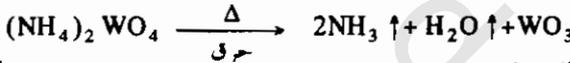
أ) طريقة حمضية: وفيها يسحق خام الولفراميت $[(Fe, Mn) WO_4]$ ثم يعالج بحمض هيدروكلوريك (HCl):



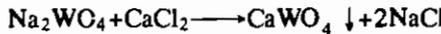
وبالترشيح نتخلص من محلول كلوريد الحديد والمنجنيز الشائي ويتبقى لدينا أكسيد التنجستين الصلب (WO_3) وبقية خام الولفراميت غير المتفاعل وكل المواد غير الذوابة. نعالج المجموع الصلب بمحلول الأمونيا فتذوب جميع الأكاسيد الحمضية وخصوصاً أكسيد التنجستين (WO_3):



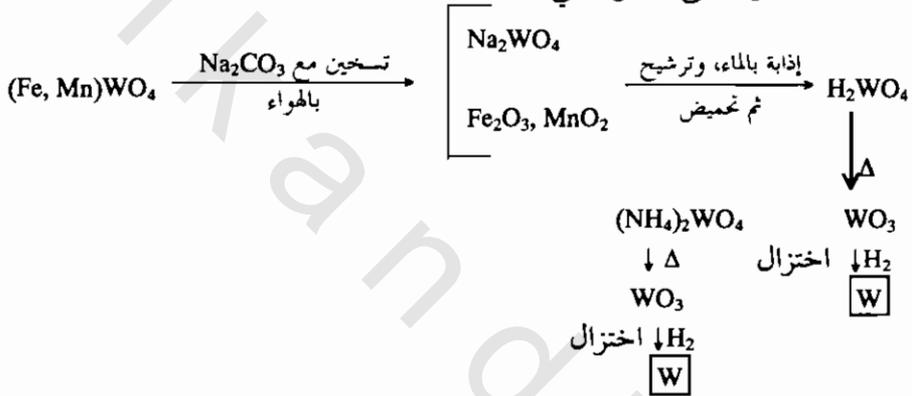
وبالترشيح تفصل جميع المركبات غير الذوابة ويبقى محلول تنجستات الأمونيوم شبه النقية، ولتنقيتها أكثر نرسب أكسيد التنجستين (WO_3) مرة أخرى بإضافة حمض ما إلى المحلول ثم نرشح الأكسيد الناتج ونغسله ثم نذيبه مرة أخرى في محلول الأمونيا. نكرر العملية عدة مرات حسب درجة نقاوة معدن التنجستن المطلوبة وفي آخر عملية نقوم ببلورة تنجستات الأمونيوم $[(NH_4)_2 WO_4]$ النقية ثم نحرقها حرارياً لنحصل على أكسيد التنجستين النقي:



ب) طريقة قاعدية: تشبه هذه الطريقة طريقة استخلاص معدن الألومنيوم من خام البوكسيت ($Al_2O_3 \cdot H_2O, Fe_2O_3 \cdot H_2O$). تبدأ هذه الطريقة بمعالجة خام الولفرامات بهيدروكسيد الصوديوم (NaOH) تحت ضغط مرتفع فتشكل تنجستات الصوديوم (Na_2WO_4) الذوابة. أما الحديد والمنجنيز فيتحولان لأكاسيد (MnO_2, Fe_2O_3) صلبة. يرشح المحلول لفصل محلول تنجستات الصوديوم عن المركبات الصلبة الأخرى (كبريتات، خام الولفرامات غير المتفاعل، MnO_2, Fe_2O_3). ينقى المحلول الحاصل بعد عدة عمليات ترسيب لتنجستات الكالسيوم ($CaWO_4$) ثم تذاب بحمض HCl:



يعالج أكسيد التنجستين WO_3 بالأمونيا ثم يبلور بشروط معينة دقيقة تتوافق وحجم بلورات تنجستات الأمونيوم المطلوبة لأنها هي التي ستعطي أكسيد التنجستين WO_3 بعد حرقها. يختزل أكسيد التنجستين السداسي بالهيدروجين فنحصل على مسحوق معدن التنجستين W. أما إذا أريد الحصول على كربيد التنجستين WC فيختزل أكسيد التنجستين WO_3 بواسطة الكربون. تتطلب الصناعة أحيانا كميات كبيرة من مركب التنجستين الحديدي (W-Fe) (Ferrotungstene) فتعمد إلى اختزال خام الولفراميت الفقير بالمنجنيز بطريقة الألومنيوم الحراري. يمكننا تلخيص طريقة تحضير معدن التنجستين على النحو التالي :



(٣، ٥، ٧) الخواص الفيزيائية لمعدني الموليبدن والتنجستين

تبلغ درجة انصهار معدني الموليبدن والتنجستين 2620°C ، 3370°C بالتتابع. وهما من المعادن القاسية والمقاومة ميكانيكيا إذ لا يتغير شكلهما بسهولة حتى في درجات الحرارة العالية وذلك بسبب ارتفاع درجات انصهارهما فهما يقاومان الاعوجاج أو الانحناء بعكس الحديد الذي يتميز بليونته عالية عند درجات الحرارة المرتفعة.

(٤، ٥، ٧) الخواص الكيميائية لمعدني الموليبدن والتنجستين

تعتبر معادن الموليبدن والتنجستين من المعادن النشطة كيميائيا إذ تتفاعل مع الأكسجين عند درجة الاحمرار وتعطي أكاسيد لا تحميه من الأكسدة اللاحقة. كما

تتفاعل مع الهالوجينات والعديد من أشباه المعادن. يعطي معدنا الموليبدنم والتنجستين خلائط مهمة جدا مع المعادن الانتقالية المجاورة لها.

يمكن تصنيف مركبات معدني الموليبدنم والتنجستين على النحو التالي:

١ - مركبات ذات درجات أكسدة متدرجة +٢، +٣، +٤، +٥.

٢ - مركبات ذات درجة الأكسدة السادسة +٦.

٣ - مركبات درجة الأكسدة صفر.

٤ - مركبات نصف معدنية.

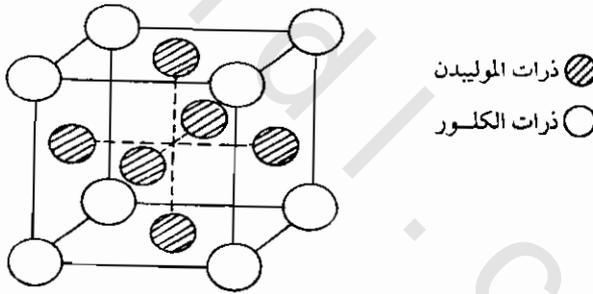
(١، ٤، ٥، ٧) مركبات درجات الأكسدة المتدرجة (+٢، +٣، +٤، +٥)

تتصف هذه المركبات بعدم الثبات إلا إذا شكلت مجموعات مترابطة:

(أ) درجة الأكسدة +٢: نجد لهذه الدرجة من الأكسدة مركبات هالوجينية

معروفة متعددة الجزئيات (بوليمرات) $(MX_2)_n$ ، غالبا ما يكون العدد n ستة كـ

$(MoCl_2)_6 = [Mo_6Cl_8]Cl_4$ و $(WCl_2)_6$.



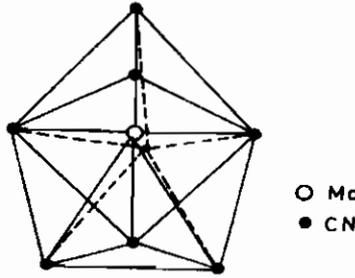
الشكل رقم (١٥، ٧). البنية الكمبية للأيون المترابك $[Mo_6Cl_8]^{4+}$ حيث تحتل منتصفات أوجهه ذرات الموليبدنم وتحتل زواياه ذرات الكلور.

(ب) درجة الأكسدة +٣: يعطي معدنا الموليبدنم والتنجستين مركبات

هالوجينية (عدا اليود) كما يعطي معدن التنجستين مشتقات مترابطة كـ: $K[WF_6]$

و $K[WCl_6]$.

جـ) درجة الأكسدة +٤ : يعطي معدنا الموليدن والتنجستين مركبات هالوجينية عديدة منها : MoF_4 ، $MoCl_4$ ، $MoBr_4$ ، WF_4 ، WOF_2 ، WI_4 ، وأكاسيد كـ : MoO_2 ، WO_2 وسيانيدات متراكبة ذات ثماني مرتبطات كـ : $K_4[Mo(CN)_8]$ و $K_4[W(CN)_8]$.

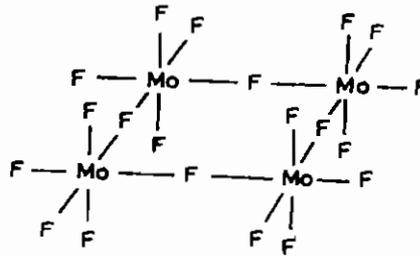


الشكل رقم (١٦ ، ٧). بنية الأيون المترابك: $[Mo(CN)_8]^{4-}$.

د) درجة الأكسدة +٥ : تخضر جميع مركبات هذه الدرجة باختزال مركبات ذات درجة الأكسدة السادسة +٦ وهي من المركبات المعروفة وتكون بنيتها ثنائية أو متعددة الجزئيات :



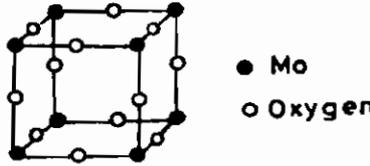
كما نجد المركبين $MoCl_5$ و WBr_5 الثابتين ونحصل عليهما من الاتحاد المباشر بين عناصرهما تحت ضغط مرتفع يكون جزيء كلوريد الموليدن الخماسي على شكل جزيء مضاعف Mo_2Cl_{10} وعند رفع درجة حرارته لدرجة غليانه ($t_b = 268^\circ C$) فإنه يصبح أحادي الجزيء $MoCl_5$. كما يكون المركب MoF_5 مكونا من أربعة جزئيات بالدرجة العادية من الحرارة :



الشكل رقم (١٧ ، ٧). بنية فلوريد الموليدن رباعي الجزئيات (بوليمر).

(٢, ٤, ٥, ٧) مركبات درجة الأكسدة +٦

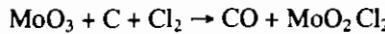
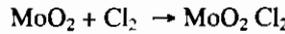
(أ) الأكاسيد: تتشكل أكاسيد معدني الموليبدين والتنجستين من احتراق المعدن في الهواء أو تسخين الأكاسيد الأخرى ذات درجات الأكسدة الدنيا أو الكبريتيدات بجو مؤكسد. لأكسيد الموليبدين بنية خاصة تشبه بنية WO_3 و CrO_3 و ReO_3 .



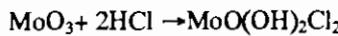
الشكل رقم (١٨, ٧). بنية أكسيد الموليبدين MoO_3 .

تختزل هذه الأكاسيد بالهيدروجين، فأكسيد الموليبدين MoO_3 يعطي باختزاله مركبين وسطين قبل الوصول للأكسيد MoO_2 البنفسجي المزرق، كما أن لأكسيد التنجستين الأصفر مركبين وسطين هما WO_2 و $W_{2.7}$ قبل الوصول للأكسيد WO_2 البني. ينصهر MoO_3 بسهولة ($T_f = 17, 5^\circ C$) ويغلي بالدرجة ($T_b = 35^\circ C$)، يتقى الأكسيد MoO_3 بالتسامي بسهولة.

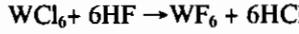
(ب) الهالوجينات: لا يوجد للموليبدين السداسي إلا MoF_6 بسبب صغر نصف قطر الأيون Mo^{6+} وكبر أنصاف أقطار أيونات الهالوجينات الأخرى، وهو هالوجين حمضي قابل للتيمه بسهولة كما توجد مركبات أوكسي هالوجينات عديدة معروفة جيدا ك: MoO_2F_2 و MoO_2Br_2 ونحصل عليها جميعا من تفاعلات إضافة الهالوجين على أكسيد الموليبدين الرباعي MoO_2 أو السداسي MoO_3 :



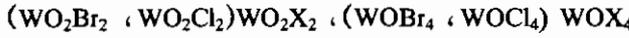
وهي هالوجينات حمض H_2MoO_4 . يؤثر غاز كلوريد الهيدروجين على أكسيد الموليبدين الثلاثي (MoO_3) ويعطي كلوريد حمض H_4MoO_5 :



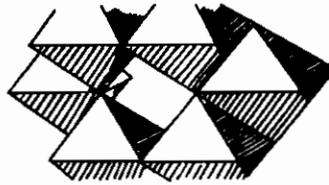
يعطي التنجستين هالوجينات سداسية كـ: WCl_6 ، WBr_6 ، WF_6 ويمكننا الحصول على كلوريد التنجستين (WCl_6) من تفاعل مباشر للكلور مع التنجستين المختزل حديثا وكذلك البروميد. أما فلوريد التنجستين فنحصل عليه من تفاعل تبادلي هالوجيني بالشكل :



وينتج عن تميؤ الكلوريدات تشكل أوكسي هالوجينات من النموذج :



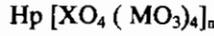
(ج) الأحماض: تعتبر الأكاسيد السداسية MoO_3 و WO_3 أحماضا ضعيفة لا مائية فعند إضافتها لقاعدة ما تشكل موليبدات M_2MoO_4 وتنجستات M_2WO_4 ، كما تعطي أملاحا مشابهة مع المعادن ثنائية التكافؤ ذات الكهربائية الموجبة مثل الكالسيوم (Ca). تمتاز هذه الأملاح بأنها غير مبلورة. تبدي الأيونات $[MoO_4]^{2-}$ و $[WO_4]^{2-}$ مغناطيسية مضادة للمجال (ديامجنتيك) ولها بنية d^3S تشبه $[CrO_4]^{2-}$. كما أن لها محاليل صلبة كـ: $PbCrO_4 - PbWO_4$ و $PbMoO_4 - PbCrO_4$. تشكل الأكاسيد MoO_3 و WO_3 أحماضا متعددة متجانسة أو غير متجانسة معروفة ، فمحاليل أحماض الموليبدات والتنجستات تحوي الأيونات $[Mo_2O_7]^{2-}$ و $[W_2O_7]^{2-}$ وهذه الأيونات تنتج بشروط خاصة أثناء تبلورها متعددة الموليبدات ومتعددة التنجستات مثل : $(NH_4)_6 Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$ ، $12WO_3 \cdot 5Na_2O \cdot 28H_2O$ أو $7MoO_3 \cdot 3(NH_4)_2O \cdot 4H_2O$ أو $[Na_{10}W_{12}O_{41} \cdot 28H_2O]$. وهي مركبات عديدة جدا نراها على شكل سلاسل زاوية كبيرة الجزيء حلقيه أو غير حلقيه ذات مجموعات ثمانية أوجه MoO_6 توضع بشكل مشترك ذراتها الأكسجينية مع مجموعتين متجاورتين.



الشكل رقم (١٩ ، ٧). ترتيب ثمانية وجوه MoO_6 في حمض ذي سلسلة مكونة من ست وحدات.

تشكل أحماض الموليبدن والتنجستين متعددات أحماض غير متجانسة تركيبها

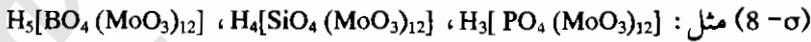
العام هو:



حيث $\text{W}, \text{Mo} = \text{M}$

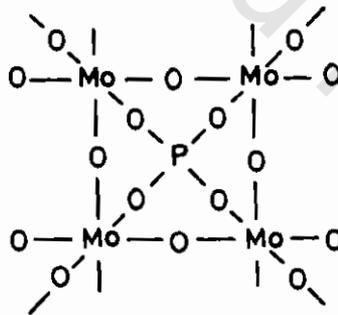
و $\text{B}, \text{Th}, \text{Hf}, \text{Zr}, \text{Sn}, \text{Ge}, \text{Ti}, \text{Si}, \text{As}, \text{P} = \text{X}$.

إذا رمزنا بـ σ لعدد الإلكترونات الخارجية للعنصر X فإن العامل P يساوي



حيث $n = 3$.

تدعى هذه الأحماض، الأحماض ١٢ وهي التي تتشكل غالبا إذ تعتمد بنيتها بالحالة الصلبة على التطور السلسلي لثمانيات الوجوه (MO_3) بدءا من المجموعة المركزية التي ترسل بكل اتجاه سلسلة من Mo-O-Mo ذو n عنصر، فعدد جزئيات MoO_3 يساوي $4n$ ، تظهر هذه الجزئيات الكبيرة سلسلة غير متجانسة من: -X-O-Mo-O-Mo-، تستخدم هذه المركبات في المعايرة الوزنية للفوسفور والمعايرة اللونية للسليكون والفوسفور بعد اختزال التنجستين لدرجة الأكسدة الرباعية (الأزرق).

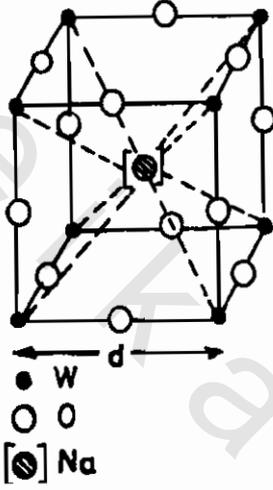


الشكل رقم (٢٠, ٧). بنية أيون فوسفو موليبدات.

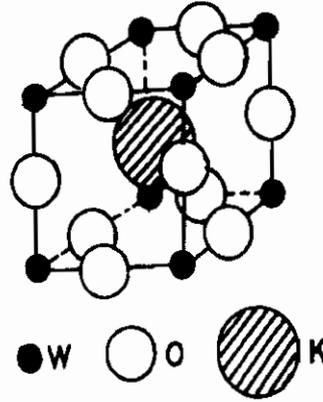
تبدي التنجستات القاعدية صفات خاصة فاخترالها بالحرارة مع معدن

التنجستين أو بالتحليل الكهربائي في حوض مليء بملح منصهر يعطي سلاسل مركبات

ذات ألوان مختلفة تبدأ بالصفراء ثم البنفسجية فالزرقاء فالبرتقالية ويكون لها بريق معدني أخاذ، وهي مركبات موصلة للكهرباء تدعى برونز التنجستين وقد سمي بهذا الاسم للونه الحيوي الجميل. أما صيغته فهي: M_xWO_3 حيث $M = Li, K, Na, X =$ ٢٥، ٠-١.



الشكل رقم (٢٢، ٧). بنية برونز التنجستين
حيث $Na = M$



الشكل رقم (٢١، ٧). بنية برونز التنجستين
حيث $K = M$

حيث في برونز التنجستين توضع ذرات المعدن القاعدي في فجوات الشبكة البلورية المكعبة (مراكز المكعبات) إذا كانت $1 = n$ أما إذا تناقصت قيمة n عن الواحد فإن عددا من مراكز المكعبات يصبح شاغرا فتقل معاملات وجوه المكعبات ويصبح لون البرونز أكثر قتامة وغير ثابت بعكس البرونز الزاهي اللون ($1 = n$) إذ يكون أكثر ثباتا.

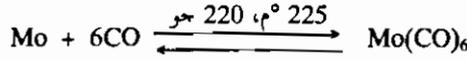
(٣، ٤، ٥، ٧) مركبات درجة الأكسدة صفر

يشكل معدنا الموليبدن والتنجستين مركبات كربونيلية كـ: $Mo(CO)_6$ و $W(CO)_6$

التي يمكن الحصول عليها من:

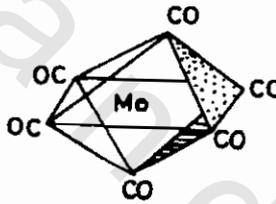
١ - التفاعل المباشر لأول أكسيد الكربون بدرجة حرارة ٢٢٥°م وضغط ٢٠٠

جوع المعدن:



٢ - من تأثير CO على كلوريد المعدن.

تتلقى ذرة المعدن في هذه المركبات ٦ أزواج من الإلكترونات من المجموعات الكربونيلية الست فتصبح بنية الموليبدن الإلكترونية مشابهة لبنية الكزنيون Xe وبنية التنجستين الإلكترونية مشابهة لبنية الرادون Rn. تتصل جزئيات الكربونيل CO الستة بأزواج الإلكترونات المتوضعة على ذرات الكربون وتترتب على شكل ثماني وجوه حول ذرة المعدن.

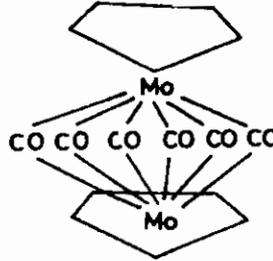


الشكل رقم (٢٣، ٧). بنية $\text{Mo}(\text{CO})_6$ (شكل ثماني الوجوه).

وهناك مركبات أخرى هي ثنائي سيكلوبنتادين كربونيل الموليبدن أو التنجستين $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Mo}_2(\text{CO})_6$ و $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{W}_2(\text{CO})_6$ فحصل عليها من تأثير سيكلوبنتادين على كربونيل الموليبدن أو التنجستين $\text{Mo}(\text{CO})_6$ ، $\text{W}(\text{CO})_6$ بالشكل:



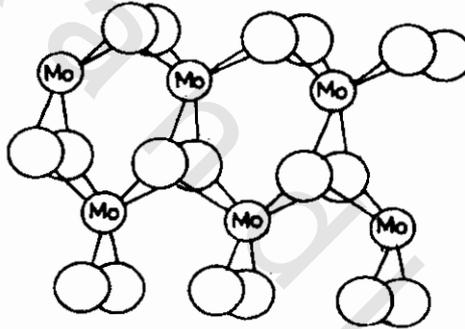
وهي مركبات ذات مغناطيسية مضادة للمجال (ديامجنتيك).



الشكل رقم (٧, ٢٤). بنية ثنائي سيكلوبنتاديئين كربونيل الموليدن أو التنجستين.

(٧, ٥, ٤, ٤) مركبات نصف معدنية

(أ) الكبريتيدات: يشكل الموليدن الكبريتيدات التالية: MoS_3 ، MoS_2 ، MoS ، نتيجة تأثير H_2S على محاليل أحماض الموليدنات.



الشكل رقم (٧, ٢٥). مواقع ذرات الكبريت في خام الموليدنيت MoS_2 .

تذوب هذه المركبات في كبريتيد الأمونيوم $[(\text{NH}_4)_2\text{S}]$ معطية ثيوموليدنات $(\text{MoS}_2) - (\text{MoS}_4)^{2-}$ (الموليدنيت) ذات شكل صفائحي كالجرافيت. يستخدم هذا الكبريتيد تحت اسم موليكون لتزيت الآلات أو الأدوات المتحركة (لتسهيل حركتها). يعطي التنجستين كبريتيدات مشابهة WS_2 ، WS_3 . قد تحمل ذرة كبريت محل ذرة أكسجين في التنجستات فنحصل من التنجستات على المركبات التالية:



ب) الكرييدات: يشكل معدن الموليبدن ومعدن التنجستين كرييدات مهمة جدا منها: W_2C ، Mo_2C ، WC ، MoC تدخل في تركيب الفولاذ فتعطيه صفات فيزيائية وكيميائية خاصة وقد يتشكل $(Fe,W)_6C$ أيضا. يمكننا أن نجمل مركبات مجموعة الكروم (كروم - موليبدن - تنجستين) في الجدولين رقمي (٧،٣) و(٧،٤).

الجدول رقم (٧، ٣). مركبات مجموعة (الكروم - موليبديوم - تنجستن).

درجات الأكسدة	Cr	Mo	W
صفر	$K_6Cr(CN)_6$ ، $Cr(C_6H_6)_2$	$Mo(dipy)_3$	$W(CO)_6$
+١	$Cr(dipy)^+$	$(\pi-C_5H_5)MoC_6H_6$	
+٢	$CrCl_2$	$Mo(diars)_2Br_2$	$W_6Cl_8^{4+}$
+٣	$Cr_2(SO_4)_3$	$MoBr_2NH_2$ ، $Mo(acac)_3$	$K_3W_2O_9$
+٤	K_2CrF_6	MoO_2 ، $Mo(CN)_8^{+}$	WBr_4
+٥	CrF_5	$MoCl_3$ ، MoF_3	WBr_5
+٦	CrO_2Cl_2 ، $K_2Cr_2O_7$	$MoOF_4$	WO_3

الجدول رقم (٧، ٤). هاليدات مجموعة الكروم (الكروم - الموليبدن - التنجستن).

درجات الأكسدة	Cr	Mo	W
+٢	CrF_2 ، $CrCl_2$	$MoCl_2$	WCl_2
	$CrBr_2$ ، CrI_2	$MoBr_2$ ، MoI_2	WBr_2 ، WI_2
+٣	CrF_3 ، $CrCl_3$	MoF_3 ، $MoCl_3$	
	$CrBr_3$ ، CrI_3	$MoBr_3$ ، MoI_3	WBr_3
+٤	CrF_4	MoF_4 ، $MoCl_4$	WF_4 ، WCl_4
		$MoBr_4$ ، MoI_4	WBr_4
+٥	CrF_5	MoF_5 ، $MoCl_5$	WCl_5
			WBr_5
+٦		MoF_6	WF_6 ، WCl_6
			WBr_6

(٧, ٥, ٥) تطبيقات معدني الموليبدن والتنجستين ومركباتهما

(٧, ٥, ٥, ١) المعادن

يستخدم معدن التنجستين وحده أو مخلوطا لصنع أسلاك المصابيح الكهربائية الداخلية بسبب ارتفاع درجة انصهاره وعدم تطايره. يضاف معدن الموليبدن والتنجستين ذو البنية α للحديد لزيادة قوته وتحمله ضد تغير شكله عند ارتفاع درجة الحرارة، كما يضاف المعدنان للفولاذ مع قليل من الكربون ليجعله مقاوما للأكسدة اللاحقة (نموذج INOX $\frac{A}{18}$) ويدخل معدنا الموليبدن والتنجستين في تركيب الفولاذ القاسي المستخدم في صناعة الأدوات التي يستخدمها العمال في الصناعات المختلفة كما يدخلان في خلطات خاصة مع النيكل والكروم والتي تستخدم في صناعة المركبات الفضائية التي تتحمل ارتفاع الضغط والحرارة.

(٧, ٥, ٥, ٢) مركبات نصف معدنية

تدخل مركبات معدني الموليبدن والتنجستين نصف المعدنية (كربيدات - بورات) القاسية جدا في تركيب قطع خاصة في جهاز صهر الزجاج وفي صناعة الفولاذ المسقي ذي القساوة العالية وفي المواد البلاستيكية المقواة.

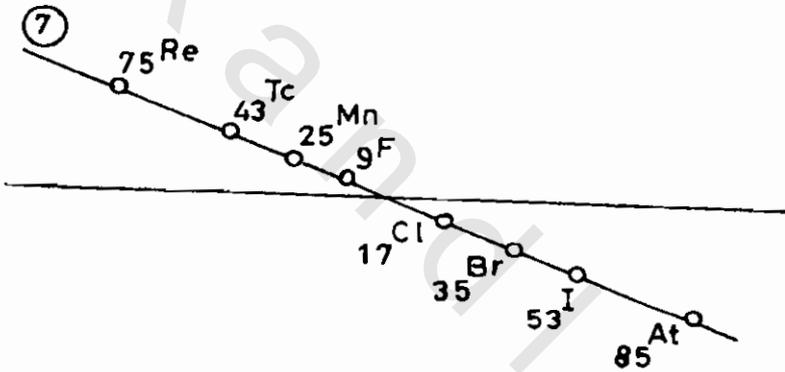
(٧, ٥, ٥, ٣) ملونات

يستخدم برونز التنجستين ومحاليل كرومات - تنجستات أو كرومات - موليبدات الرصاص في صناعة صبغات ثابتة ذات بريق أخاذ.

obeikandi.com

المجموعة VIIB مجموعة المنجنيز

(٨, ١) مقدمة عامة عن المجموعة والخواص الذرية
تقع عناصر هذه المجموعة على الخط السابع للترتيب الدوري كما يبين الشكل رقم (٨, ١). ويبين الجدول رقم (٨, ١) البنية الإلكترونية لعناصر المجموعة.



الشكل رقم (٨, ١). الخط السابع للترتيب الدوري.

الجدول رقم (٨, ١). البنية الإلكترونية لعناصر مجموعة المنجنيز.

العنصر وعدده الذري (Z)	نصف القطر الذري بالأنجستروم (A)	البنية الإلكترونية
Mn ٢٥	١,٢٦ A	٢//٥-٦-٢//٦-٢//٢
Tc ٤٣	١,٣٦ A	١//٦-٦-٢//١٠-٦-٢//٦--٢//٢
Re ٧٥	١,٣٧ A	٢//٥-٦-٢//١٤-١٠-٦-٢//١٠-٦-٢//٦-٢//٢

لمجموعة العناصر الانتقالية -VIII- (منجنيز - تكنسيوم - رينيوم) البنية الإلكترونية التالية: $(n-1)d^5s^2$ لمعدني المنجنيز والرنيوم و $(n-1)d^6s^1$ للتكنسيوم. تختلف خواص معدن المنجنيز عن معدني التكنسيوم والرنيوم المشابهين في خواصهما كثيراً وهي الملاحظة نفسها التي رأيناها أثناء دراسة عنصري النيوبيوم والتنتاليوم أو عنصري الموليبدنم والتنجستين لذلك سندرس معدن المنجنيز أولاً ثم ندرس عنصري التكنسيوم والرنيوم معاً. تعتبر معادن المنجنيز والتكنسيوم والرنيوم من المعادن الانتقالية الواضحة لكل منها صفات معدنية واضحة. تحوي بطبقتها التكافؤية سبعة إلكترونات d, s ، كما أن أكاسيدها الثنائية ثابتة جداً وأن درجة الأكسدة السباعية للمعادن الثلاثة واضحة معروفة كما في فوق المنجنات $[MnO_4]$ وفوق التكنيتات $[TcO_4]$ وفوق الرينات $[ReO_4]$.

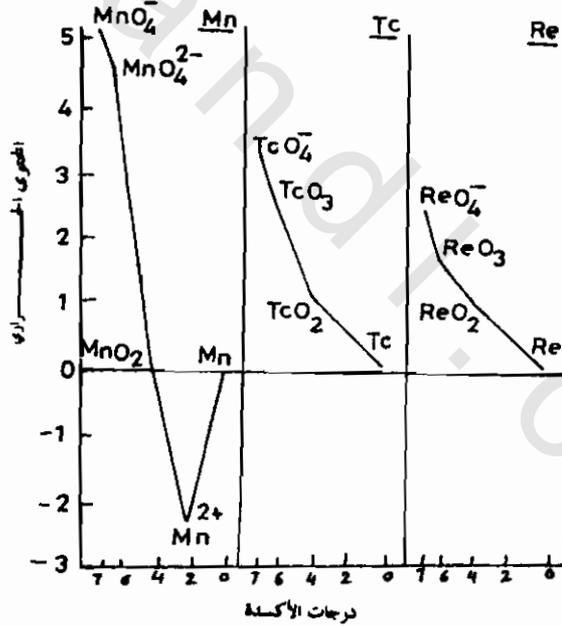
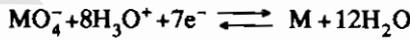
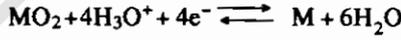
(٢، ٨) خواص ذرات المجموعة السابعة - VIII -

يوضح الجدول رقم (٢، ٨) خواص ذرات المجموعة السابعة.

الجدول رقم (٢، ٨). خواص عناصر مجموعة المنجنيز.

Re	Tc	Mn	الخواص
٧٥	٤٣	٢٥	العدد الذري
$5d^5 6s^2$	$4d^5 5s^1$	$3d^5 4s^2$	البنية الإلكترونية
١,٣٧	١,٣٦	١,٢٦	نصف القطر الذري (°A)
-	-	٠,٨٠	نصف قطر الأيون M^{2+} (°A)
٢٠,٥	١١,٥	٧,٤	الكتلة الحجمية (الكثافة) جرام/سم ^٣
٨,٨	٦,٨	٧,٤	الحجم الذري
٣١٧٠	٢١٥٠	١٢٦٠	درجة حرارة الانصهار (م°)
٧,٨٧	٧,٢٨	٧,٤٣	طاقة تأين الإلكترون الأول I_1 (e.v)
-	١٥,٢٦	١٥,٤٦	طاقة تأين الإلكترون الثاني I_2 (e.v)
-	-	١,٠٥ -	الجهد القياسي بالفولت E_0 للزوج M^{2+}/M
٠,٢٥ +	٠,٢٧ +	-	الجهد القياسي بالفولت E_0 للزوج MO_2/M
٠,٣٤ +	٠,٤٧ +	٠,٧٩ +	الجهد القياسي بالفولت E_0 للزوج MO_4/M

تعتبر كثافة عناصر مجموعة المنجنيز طبيعية تتفق وموقع كل عنصر في أدوات جدول التصنيف الدوري وتتمتع بدرجات انصهار عالية خصوصاً عنصر التكنسيوم وعنصر الرينيوم ولا يزيد على هذه الدرجات إلا درجة انصهار التنجستين (٣٣٧٠ م). تقترب قيمة طاقة تأين الإلكترون الأول والثاني لمعدن المنجنيز من طاقة تأين معدن المغنسيوم (Mg) لكن الجهد القياسي (E_0) للزوج Mn^{2+}/Mn أقل سالبية بكثير من عنصر المغنسيوم (Mg). ويعود هذا للارتفاع الكبير في درجة حرارة تسامي معدن المنجنيز. تتناسب جهد أزواج الأكسدة والاختزال للتكنسيوم والرينيوم مع التفاعلين التاليين:



الشكل رقم (٢، ٨). المحتوى الحراري لدرجات الأكسدة بالنسبة للمعدن في محلول مائي بدرجة حموضة pH = الصفر.

يبين الشكل رقم (٨،٢) المحتوى الحراري (انتالبية) بالنسبة للمعدن في محلول مائي بدرجة حموضة pH = صفر، والشيء الملحوظ هو ثبات أيون المنجنيز الثنائي (Mn^{2+}) كمؤكسد ومختزل في آن واحد، كما يرى عدم ثبات أيون المنجنيز الرباعي (Mn^{4+}) إلا في الأوساط القاعدية القوية. تتحول منجنات البوتاسيوم K_2MnO_4 فتتحول في الوسط الحمضي الضعيف كحمض الكربونيك (H_2CO_3) إلى MnO_2 , $KMnO_4$.



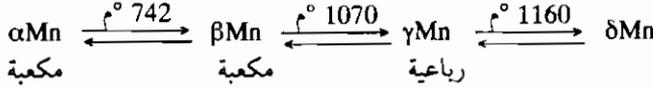
لا تعرف للتكنيتيوم أو الرينيوم أملاح مشابهة لكن درجة الأكسدة السباعية هي السائدة في مركبات Re, Tc، والأيونات الموافقة لدرجة الأكسدة السباعية تكون ذات قدرة قليلة على الأكسدة وأقل بكثير من الأيون MnO_4^- . ولا يوجد حمض فوق المنجنيز ($HMnO_4$) حراً بل بمحاليله المائية. أكاسيده Mn_2O_7 تنفكك منفجرة بعنف في درجات الحرارة فوق الصفر المئوي في حين تكون أكاسيد التكنيتيوم السباعي والرنيوم السباعي Re_2O_7 , Tc_2O_7 ثابتة جداً في الدرجات العادية من الحرارة. تعتبر عناصر مجموعة المنجنيز ذات درجة الأكسدة الأقل من +٦ و +٥ من المعادن الانتقالية فهي تشبه عناصر المجموعة الرابعة والخامسة (VB, IVB). وتعطى معادن مجموعة المنجنيز ذات درجة الأكسدة صفر و +١ معقدات عديدة وهامة وكذلك مركبات نصف معدنية. وتسود في مركبات مجموعة المنجنيز ذات درجة الأكسدة +٢ و +٣ الرابطة الأيونية وفوق تلك الدرجات يتدرج نوع الروابط من أيونية إلى تساهمية. أما في درجة الأكسدة العليا فتسود أيونات سالبة أكسجينية ذات روابط تساهمية فقط.

(٨، ٣) معدن المنجنيز Mn

تعنى كلمة منجنيز "الغامض" كما يدعى الأكسيد MnO_2 بالمنجنيز الأسود لسواد لونه، ولذا يستخدم في الدهانات و تلوين الزجاج.

(١, ٣, ٨) وجود المنجنيز

يشكل معدن المنجنيز ٠,٨٪ من القشرة الأرضية ويكون على شكل أكاسيد أهمها البيروليزيت (MnO_2) الذي يتبلور بالفئة الرابعة. وتجري على معدن المنجنيز الصلب عدة تحولات حرارية تعطى أنواعا مختلفة من المنجنيز:



نصف القطر الذري ل Mn = ١,٢٦ Å وكثافة α Mn = ٧,٤ جرام/سم^٣.
نصف قطر الأيون Mn^{2+} = ٠,٨٠ Å و Mn^{3+} = ٠,٧٠ Å و Mn^{4+} = ٠,٥٢ Å و Mn^{7+} = ٠,٣٠ Å.

نحصل على شكل γ Mn عند ترسيب معدن المنجنيز بالطريقة الكهربائية، لكنه يتحول بسرعة للشكل α Mn.

(٢, ٣, ٨) تعدين المنجنيز

للمنجنيز أكاسيد طبيعية أهمها الأكسيد MnO_2 المسمى بيروليزيت والأكسيد Mn_3O_4 وتترافق غالبا هذه الأكاسيد مع الحديد وتعتمد الصناعة في استخراج معدن المنجنيز على:

١ - تحضيره على شكل خليط حديد-منجنيز.

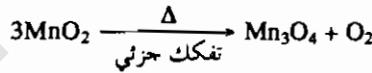
٢ - تحضيره نقيا.

(١, ٣, ٨) تحضير الخليط

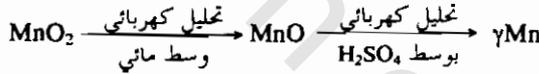
هناك نوعان من خلائط المنجنيز، النوع الأول يتكون من خليطين الأول يدعى سبيجل ويتكون من ٥٪ C و ٢٥٪ Mn و ٧٠٪ Fe. والآخر ويدعى سيليكوسبيجل ويتكون من (Fe-Mn-Si-C)، يستخدمان على نطاق واسع لتنعيم حبيبات الفوننت وتحضير الفولاذ، ونحصل على الخليطين في الفرن العالي العادي الشديد الحرارة أو الفرن العالي الكهربائي من معالجة خام المنجنيز المضاف له فلز الحديد (إذا لزم الأمر). أما النوع الآخر من الخلائط فيتكون من ٢٠٪ حديد و ٨٠٪ منجنيز ويدعى خليط فيرومنجنيز.

(٢, ٢, ٣, ٨) تحضير معدن المنجنيز النقي

يتم تحضير معدن المنجنيز النقي من خام البيروليزيت الطبيعي (MnO_2) بطريقة الألومنيوم الحراري التي تعطى معدنا ذا نقاوة متوسطة تكفى لتحضير العديد من الخلائط. أما إذا كان خام البيروليزيت نقياً فإنه لا يختزل إلا بعد تفككه جزئياً بالحرارة، ويعود ذلك إلى تفاعل MnO_2 بعنف مع الألومنيوم. أما تفاعل Mn_2O_3 مع الألومنيوم فيكون لطيفاً هادئاً:



و يختزل أكسيد المنجنيز الرباعي (MnO_2) بالتحليل الكهربائي في الوسط المائي إلى MnO ، كما نحصل على المنجنيز ذي الشكل γMn باختزال MnO_2 بالتحليل الكهربائي إلى MnO ثم يضاف محلول حمض الكبريتيك للأكسيد MnO ويعاد تحليله كهربياً فنحصل على γMn . تستخدم عادة في حوض التحليل أقطاب فولاذية غير قابلة للأكسدة (INOX):



سرعان ما يتحول الشكل γMn إلى الشكل αMn السريع العطب. ويمكن تقوية الشكل αMn بإضافة ١٪ من النحاس إليه.

وتعتمد نقاوة معدن المنجنيز على درجة العناية المتوافرة أثناء تحضير محلول التحليل. ويتم الآن فصل معدن المنجنيز من خليط حديد-منجنيز بالتقطير تحت ضغط منخفض، وهذه الطريقة من أحسن الطرق للحصول على معدن المنجنيز النقي جداً.

(٣, ٣, ٨) الخواص الفيزيائية لمعدن المنجنيز

معدن المنجنيز ذو لون بني لماع متطاير جداً ($T_f = 1260^\circ C$) وهو فيرومغناطيسي لأن المسافة بين ذرتي منجنيز ($Mn-Mn$) قصيرة نسبياً مما يؤدي إلى تزاوج غير متواز للعزوم فتظهر صفة الفيرومغناطيسية. يكون الشكل γMn لينا نسبياً بينما يكون الشكل αMn قاسياً جداً سريع الكسر، وهذه الصفة تجعله صعب التشكل والتكيف بالدقة

المتوخاة. ولذلك لا يستخدم وحده بل يضاف للفونت أو الفولاذ لتحسين خواصهما الميكانيكية.

(٤, ٣, ٨) الخواص الكيميائية لمعدن المنجنيز

تتأكسد طبقة معدن المنجنيز الخارجية بالهواء فتقى بقية المعدن من الأكسدة اللاحقة، إلا أن مسحوقه الناعم يحترق بالهواء أو الأكسجين، كما يفكك الماء عند درجة ١٠٠°م، ويتفاعل بسهولة مع غالبية أشباه المعادن، فيحترق بغاز الفلور ويعطى (MnF_2-MnF_3) وفي غاز الكلور يعطى $MnCl_2$ ، ويتحد مباشرة مع B, Si, S كما يعطى مع النتروجين نتريد المنجنيز Mn_3N_2 عند درجة ١٢٠٠°م وتؤثر أحماض H_2SO_4, HCl المخففة على المنجنيز وتعطى مركبات المنجنيز الثنائية الموافقة. ويشكل المنجنيز خلائط مع العديد من المعادن وخصوصا الانتقالية المجاورة له ذات أنصاف الأقطار القريبة من نصف قطره مثل Ni, Co, Fe. ويشكل معدن المنجنيز مع الألومنيوم Al والنحاس Cu خلائط تدعى خلائط هوسلير المعروفة (فيرومغناطيسية) بسبب قرب ذرتي المنجنيز (Mn-Mn) من بعضهما في هذه الخلائط.

(٤, ٨) مركبات المنجنيز

يمكن تصنيف مركبات المنجنيز على النحو التالي:

- ١ - مركبات ذات درجة الأكسدة (+٢، +٣، +٤، +٥، +٦، +٧).
- ٢ - مركبات درجة الأكسدة (صفر و+١).
- ٣ - مركبات نصف معدنية.

(١, ٤, ٨) مركبات درجات الأكسدة المختلفة عدا (صفر و+١)

تؤدي إلكترونات $4s^2$ للمنجنيز (عدا حالة الأكسدة صفر و+١) دورا مهما، فتعطي مركبات ذات درجة أكسدة دنيا +٢ ثم تتابع إلكترونات 3d فنحصل على

مركبات ذات درجات أكسدة متتابعة إلى أن نصل لدرجة الأكسدة السباعية +٧. يتضاءل نصف قطر المنجنيز كلما ارتفعت درجة أكسدته كما تكون روابطه أيونية واضحة عندما تكون درجة أكسدته +٢ ثم تصبح شيئاً فشيئاً تساهمية كلما ارتفعت درجة الأكسدة.

(١, ١, ٤, ٨) مركبات المنجنيز الثنائية Mn^{2+} (مركبات المنجنوز)

نحصل على مركبات المنجنيز الثنائية من اختزال مركباته ذات درجات الأكسدة العليا بالتحول الحراري لهذه المركبات:

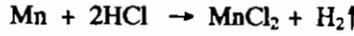
MnO: لأكسيد المنجنيز الثنائي (MnO) بنية بلورية مكعبة (نموذج NaCl) تشبه بنية FeO, NiO, وCoO. ويعطى MnO محاليل صلبة. ونحصل على MnO من التفكك الحراري لكربونات المنجنيز الثنائي ($MnCO_3$) أو الأكسالات (MnC_2O_4). ويتأكسد MnO بسهولة فيتحول إلى Mn_2O_3 بعد تسخينه في الهواء إلى درجة $300^\circ C$ وهو مضاد للفرومغناطيسي ويشبه المركبات نصف المعدنية وذلك لاختلاف تركيبه من حالة إلى أخرى وفق طريقة تسخينه. يؤدي MnO دوراً مهماً مشابهاً للحديد وأكاسيده فهو يظهر في حوض تعدين الفولاذ:



و يمنع MnO أكسدة الفولاذ بعكس FeO وذلك لذوبانه الضعيف في الطور المعدني ويشكل MnO محاليل صلبة مع FeO كما يشكل مع Fe_2O_3 السبينل فريت ($MnFe_2O_4$) التي تعطى بدورها محاليل صلبة مع السبينيلات المجاورة للمنجنيز مثل $Fe_2O_3-NiFeO_4$. $Mn(OH)_2$: نحصل على هذا الهيدروكسيد بترسيب ملح المنجنيز الثنائي بواسطة قاعدة قوية نسبياً أقوى من NH_4OH ويتأكسد $Mn(OH)_2$ في الهواء في درجة الحرارة العادية. (أ) الهالوجينات: نحصل على فلوريد المنجنيز الثنائي (MnF_2) من تأثير MnF_3 على الماء:



أما كلوريد المنجنيز الثنائي ($MnCl_2$) فنحصل عليه من تفاعل حمض هيدروكلوريك (HCl) مع معدن المنجنيز:



يتبلور $MnCl_2$ مع جزيئات الماء ليعطي معقد كلوريد المنجنيز المائي $[Mn(H_2O)_4]Cl_2$ الذي يشبه كلوريد الحديد الثنائي. ويمكن لفلوريد المنجنيز الثنائي أن يعطي أيونا معقدا بالشكل $[MnF_3]^-$.

(ب) الكبريتات: يتشكل نوعان من كبريتات المنجنيز الثنائية التي تحوي جزيئات ماء وذلك من التأثير المباشر لحمض الكبريتيك على معدن المنجنيز فالنوع الأول هو $[Mn(H_2O)_6]SO_4 \cdot H_2O$ عديم التبلور. والنوع الثاني $[Mn(H_2O)_4]SO_4 \cdot H_2O$ يشبه كبريتات النحاس $[Cu(H_2O)_4]SO_4 \cdot H_2O$ عديمة التبلور.

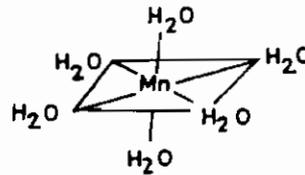
(ج) الكربونات: تتشكل الكربونات من تفاعل Na_2CO_3 مع ملح المنجنيز الثنائي (Mn^{2+}) فنحصل على $MnCO_3$ وهو غير قابل للذوبان وله بنية الكلسيت (فئة معينة) ($CaCO_3$) لأن نصف قطر الأيون Mn^{2+} صغير نسبيا.

(د) الفوسفات: تتشكل فوسفات أمينو المنجنيز الثنائي $[Mn(H_2O)_6 \cdot NH_4PO_4 \cdot H_2O]$ غير مبلورة تشبه فوسفات أمينو المغنسيوم.

(هـ) معقدات المنجنيز الثنائي Mn^{2+} : يحوي أيون المنجنيز الثنائي (Mn^{2+}) خمسة إلكترونات حرة وعزما مغناطيسيا موافقا للحقل يساوي:

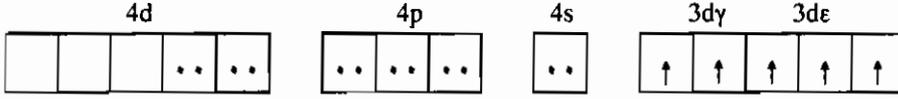
$$\mu \beta = \sqrt{35} = \sqrt{5(5+2)} = 5.92$$

ويكون محلول أيون المنجنيز ذا لون زهري وفي الحالة الصلبة يكون على شكل ثنائي الوجوه ويحتوي على ستة جزيئات ماء تحيط به.

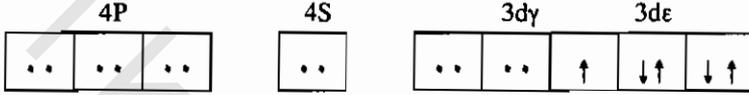


الشكل رقم (٣، ٨). بنية الأيون $[Mn(H_2O)_6]^{2+}$.

وتكون بنية الأيون الإلكترونية بالشكل :



تبقى الإلكترونات حرة دون تزاوج بسبب ضعف الحقل الكهربائي المتولد عن جزيئات الماء وعلى العكس من ذلك نرى في معقد أيون المنجنيز مع أيونات السيانيد $[\text{Mn}(\text{CN})_6]^{4-}$. إن أيونات السيانيد تولد حقلا كهربائيا قويا تتزاوج بسببه الإلكترونات الحرة فنحصل على البنية الإلكترونية التالية :



إضافة إلى عزم مغناطيسي قدره :

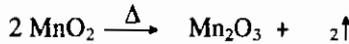
$$\mu_B 1.73 = \sqrt{3}$$

كما يشكل أيون المنجنيز الثنائي أيونات معقدة أخرى نذكر منها: $[\text{MnF}_4]^{2-}$ و $[\text{MnCl}_3]$ و $[\text{MnCl}_4]^{2-}$ و $[\text{MnCl}_6]^{4-}$ و $[\text{Mn}(\text{CN})_6]$ عديمة التبلور تشبه $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. تصعب أكسدة مركبات المنجنيز الثنائية لأن جهد الزوج $\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}^{3+} = 1.5$ فولت مما يدل على أن أيون المنجنيز الثلاثي (Mn^{3+}) عامل مؤكسد قوي.

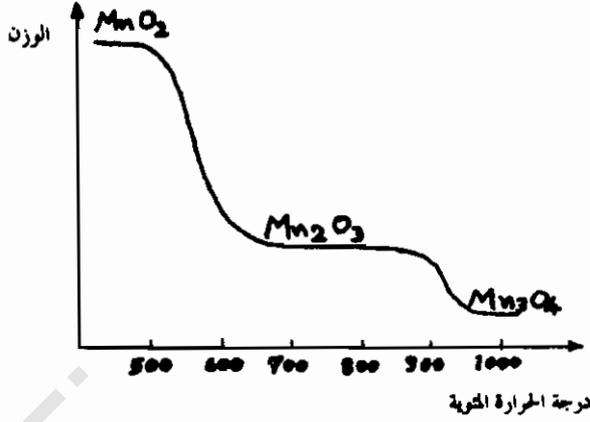
(٢, ١, ٤, ٨) مركبات المنجنيز الثلاثية (مركبات المنجنيز)

نحصل على مركبات المنجنيز الثلاثية (Mn^{3+}) من الاختزال الحراري الجزئي لمركبات المنجنيز ذات درجات الأكسدة العليا :

أ) أكسيد المنجنيز الثلاثي Mn_2O_3 : يتشكل أكسيد المنجنيز الثلاثي (Mn_2O_3) من اختزال أكسيد المنجنيز الرباعي (MnO_2) بالهواء نتيجة التحول الحراري :



يتبلور Mn_2O_3 بشكلين: الأول بالشكل المعيني α والثاني مكعبي مثل $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$. ويختزل أيون المنجنيز الثلاثي (Mn^{3+}) بسهولة إلى أيون منجنيز ثنائي (Mn^{2+}).

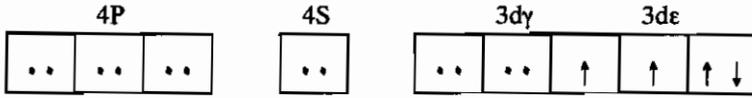


الشكل رقم (٤، ٨). منحنى وزني حراري يبين تحول MnO_2 إلى أكاسيد ذات درجات أكسدة أقل.

(ب) $Mn(OH)_3$: نحصل عليها من تسخين ملح المنجنيز الثلاثي بالهواء عند درجة $100^\circ C$ وقد يكون لها التركيب $MnO(OH)$ وهي عديمة التبلور تشبه $FeO(OH)$ و $AlO(OH)$.

(ج) أملاح أخرى لـ Mn^{3+} : ومنها فلوريد المنجنيز الثلاثي (MnF_3) ونحصل عليه من تأثير غاز الفلور (F_2) على يوديد المنجنيز الثنائي (MnI_2). كما يمكن الحصول على الأيون المعقد الفلوري $[MnF_6]^{3-}$. وتشكل هالوجينات المنجنيز الثلاثية من تأثير حمض ما على الأكسيد الثلاثي Mn_2O_3 . أما كبريتات المنجنيز $[Mn_2(SO_4)_3]$ فتدخل ضمن مركبات الألم (alum) كما نراه مع $Fe_2(SO_4)_3$.

(د) معقدات Mn^{3+} : جميع معقدات المنجنيز الثلاثي (Mn^{3+}) ملونة، وغير ثابتة، وتختزل بسرعة إلى Mn^{2+} ولذلك يعتبر الأيون Mn^{3+} من المؤكسدات القوية. ولأيون المنجنيز Mn^{3+} اللامائي عزم مغناطيسي قوي يساوي: $\mu_p = \sqrt{24} = 4.9$ وتعطي أيونات Mn^{3+} معقدات ثمانية وجوه منتظمة d^2sp^3 ولها البنية الإلكترونية التالية:



إضافة إلى عزم مغناطيسي يساوي $\mu_p = \sqrt{8}$ وأبرز تلك المعقدات هو: $K_3[Mn(CN)_6]$ غير المتبلور الذي يشبه معقد الحديد الثلاثي $K_3[Fe(CN)_6]$ وهناك معقدات أخرى فلورية ك: $[MnCl_5]^{2-}$, $[MnF_5]^{2-}$.

(٣ ، ١ ، ٤ ، ٨) مركبات المنجنيز الرباعية Mn^{4+} (منجنيت)

أكسيد المنجنيز الرباعي MnO_2 : يعطي أيون المنجنيز الرباعي مركبا واحدا هو أكسيد المنجنيز الرباعي (MnO_2) وهو معروف بالحالة الطبيعية. تتفكك نترات المنجنيز حراريا لتعطي ثاني أكسيد المنجنيز (MnO_2)، كما أن أكسدة الأكاسيد الدنيا للمنجنيز تعطي الأكسيد MnO_2 الذي يتبلور بالفئة الرباعية كنموذج الروتيل TiO_2 و VO_2 و CrO_2 التي مرت بنا سابقا. أحيانا تختلف صيغة هذا الأكسيد عن تركيبه الحقيقي وهو مضاد للفرومغناطيسي. ويتمتع الأكسيد MnO_2 بخواص كيميائية بارزة أهمها:

أ) الأكسدة: يستخدم هذا الأكسيد لصفته المؤكسدة عاملا مزيلا للاستقطاب في عمود لوكلانثية. وتعتمد فعالية أكسيد المنجنيز الرباعي (MnO_2) على صفاته الفيزيائية-الكيميائية (مثل تركيبه - سطحه - عيوب الشبكة البلورية):



ب) الصفات الحمضية: يستطيع أكسيد المنجنيز الرباعي MnO_2 المائي إزاحة CO_2 و CH_3COOH من أملاحهما. كما يشكل أملاح المنجنات مع القواعد أو القواعد الأرضية ك: $CaMnO_4$ ، Na_2MnO_4 وقد يظهر أحيانا تضاعفا لجزيئات الحمض كما في الملح الصودي $Na_2Mn_5O_{11}$ الذي ينتج عن تضاعف خمسة جزيئات من الأكسيد ($5MnO_2 \cdot H_2O$). ويتفاعل MnO_2 مع الأكاسيد القاعدية ويعطي أكاسيد مختلطة صلبة مثل: $(Mn^{4+} \cdot Mn^{2+})O_4^{2-}$ أو Mn_3O_4 من نموذج السبينيل. ويؤثر ماء الأكسجين (H_2O_2) على $KMnO_4$ و $CuSO_4$ ويعطي الراسب $CuMnO_3$. ويشكل أيون المنجنيز الرباعي أيونات معقدة عديدة معروفة $K[MnF_5]$, $K_2[MnCl_6]$, $K_2[MnF_6]$.

(٤, ١, ٤, ٨) مركبات المنجنيز الخماسية Mn^{5+}

لا يعرف لأيون المنجنيز الخماسي حتى الآن إلا مركب واحد هو هيو منجنات الصوديوم $(Na_3MnO_4 \cdot 7H_2O)$.

(٥, ١, ٤, ٨) مركبات المنجنيز السداسية Mn^{6+} (منجنات)

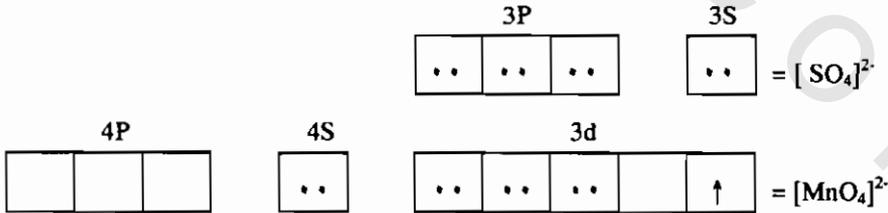
لا يعرف لأيون المنجنيز السداسي إلا مركبات المنجنات التي تعتبر أملاح الحمض H_2MnO_4 الذي لم يفصل من محاليله. كما أن الأكسيد MnO_3 غير معروف. يتفاعل مصهور الأكسيد MnO_2 مع القواعد المؤكسدة أو أملاح Mn^{2+} ليعطي أيون المنجنات $[MnO_4]^{2-}$ الذي يمكنه إنتاج الأيون Mn^{2+} و Mn^{7+} في الوسط الحمضي بسهولة:



تعطي منجنات البوتاسيوم (K_2MnO_4) مع الأحماض عدا حمض الكربونيك H_2CO_3 فوق منجنات البوتاسيوم:



تتحول محاليل منجنات القواعد الخضراء اللون إلى اللون الوردى بالوسط الحمضي بسبب تشكل فوق المنجنات. تتشابه منجنات القواعد غير المبلورة الكبريتات والكرومات. تعطي منجنات الباريوم الخضراء وكبريتات الباريوم البيضاء محلولاً أزرقاً أخذاً لمركب صيغته الجزيئية هي: $[S_{1-x}^{6+} Mn_x^{6+} Ba^{2+}]O_4^{2-}$. ولأيونات الكبريتات (SO_4^{2-}) والمنجنات (MnO_4^{2-}) بنية إلكترونية على التوالي SP^3 و d^3S والأيونان S^{6+} و Mn^{6+} يملكان البنية نفسها داخل رباعي وجوه تحتل رؤوسه ذرات الأكسجين.



يكون لأيون المنجنات (MnO_4^{2-}) عزم مغناطيسي يساوي $1.37\sqrt{3}$ μ_B بسبب وجود إلكترون حر وحيد في بنيته الإلكترونية ولقد تأكدت هذه القيمة عملياً.

(٦، ١، ٤، ٨) مركبات المنجنيز السباعي Mn^{7+} (فوق المنجنات)

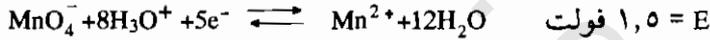
أ) الأكسيد Mn_2O_7 : نحصل عليه من تفاعل فوق منجنات البوتاسيوم ($KMnO_4$) مع حمض الكبريتيك (H_2SO_4) بالدرجة $20^\circ C$:



يمكننا تقطير السائل الأخضر الزيتوني المتشكل تحت الدرجة صفر مئوية للحصول على الأكسيد Mn_2O_7 لأن رفع درجة الحرارة إلى $10^\circ C$ يؤدي إلى انفجار الأكسيد. لا يعرف الحمض $HMnO_4$ إلا في محاليله ونحصل عليه من تميّه الأكسيد Mn_2O_7 كما يمكن الحصول على حمض فوق المنجنات ($HMnO_4$) من تأثير حمض الكبريتيك (H_2SO_4) على $Ba(MnO_4)_2$ أو تأثير حمض فلوروسيليكون على فوق منجنات البوتاسيوم $KMnO_4$:

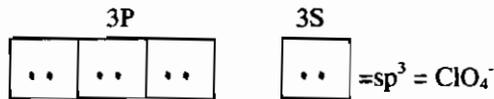


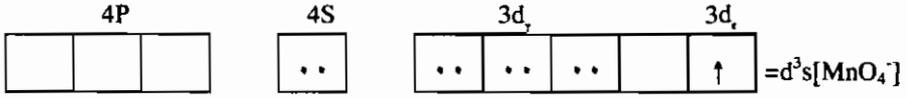
يعتبر حمض فوق المنجنات من الأحماض القوية وأملاحه صعبة التميّه لكن المؤكسدات القوية بوسط قاعدي أو متعادل أو حمضي يمكنها إمهاة هذه الأملاح.



يؤثر حمض HF اللامائي على $KMnO_4$ ويعطي MnO_3F غير المستقر.

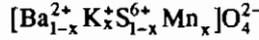
ب) فوق المنجنات: لأيون MnO_4^- مغناطيسية موافقة للحقل ضعيفة (باراجنتيك) لوجود إلكترون حر وحيد في بنية Mn^{7+} الإلكترونية، كما أن فوق المنجنات عديدة التبلور وبنيته الإلكترونية تشبه بنية فوق الكلورات NH_4ClO_4 , NH_4MnO_4 , $KClO_4$:





تتفق هذه البنية مع ما تعطيه فوق منجنات البوتاسيوم (KMnO₄) لمحلول صلب

مع Ba SO₄ :



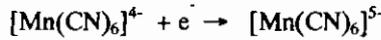
(٢, ٤, ٨) مركبات درجات الأكسدة (صفر و١+) للمنجنيز

(١, ٢, ٤, ٨) درجة الأكسدة صفر

من مركبات هذه الدرجة كربونيل المنجنيز [Mn₂(CO)₁₀] الذي يتكون من ذرتي منجنيز معدنيتين لأن العدد الذري لذرة المنجنيز فردياً ، وهو مركب أصفر يتبلور بالفئة الأحادية الميل وينصهر بدرجة ١٥٥°م وتكون روابطه تساهمية نموذجية ، حيث تتلقى كل ذرة منجنيز ١١ إلكترونات فتصل بذلك لبنية الكريبتون Kr (٣٦) ، يمتاز هذا الكربونيل بمغناطيسية مضادة للمجال (ديامجنتيك). كما نجد لهذه الدرجة من الأكسدة مركبا آخر هو Mn(CO)₅X (حيث X = هالوجين) تتلقى فيه كل ذرة Mn (١١) إلكترونات لخمس أزواج إلكترونية من مجموعات الكربونيل [CO] وإلكترون واحد تساهمي من ذرة الكلور.

(٢, ٤, ٨) درجة الأكسدة +١

نرى هذه الدرجة من الأكسدة في الأيون المعقد [Mn(CN)₆]⁵⁻ ، والذي نحصل عليه من الأيون منجنو سيانيد [Mn(CN)₆]⁴⁻ بعد اختزاله بالألومنيوم بوجود قاعدة قوية :



أو عند معالجة يوديد المنجنيز الثنائي (MnI₂) بكربيل أمين (RNC) فيتشكل الأيون [Mn(RNC)₆]³⁺ وهو من المعقدات المعروفة جيداً.

(٣، ٤، ٨) مركبات نصف معدنية للمنجنيز

يشكل المنجنيز كبقية المعادن الانتقالية مع أشباه المعادن الضعيفة الكهربائية السالبة الشائبة التكافؤ مركبات نصف معدنية خاصة ذات روابط تساهمية أو معدنية. تتعدد هذه المركبات العديدة مع معدن المنجنيز، وأغلبها ذو مغناطيسية موافقة للمجال والبعض فرومغناطيسي.

(أ) كبريت، سيلينيوم، تيلوريوم (Te, Se, S): يعطي معدن المنجنيز مع هذه العناصر مركبات من النموذج MnX (حيث X تشير لأحد أشباه المعادن السالفة الذكر). تتبلور هذه المركبات وفق نموذج $NaCl$ أو نموذج $NiAs$ أو نموذج ZnS . لكبريتيد المنجنيز MnS ثلاثة أشكال منها نموذجان يتبلوران بالفئة المكعبة (بلند) وثالث يتبلور بالفئة السداسية (ورتزيت). يؤدي كبريتيد المنجنيز (MnS) دوراً مهماً في التعدين. فالكبريت الموجود في الفولاذ يجعل الفولاذ سريع العطب نتيجة تغطية حبيبات الفولاذ بطبقة رقيقة من FeS مما يباعد بين هذه الحبيبات ويمنع تلاحمها ويوجد المنجنيز يحدث التفاعل التالي:



تتجمع حبيبات كبريتيد المنجنيز MnS بعد التبريد داخل الفولاذ على شكل عقد صغيرة إلى جانب حبيبات الفولاذ فلا تغير من نوعيته الميكانيكية ويبقى قاسياً متلاحم الحبيبات. تعرف للمنجنيز أيضاً مركبات من النموذج MnX_2 .

(ب) نتريدات: يعطي المنجنيز نتريدات من النموذج Mn_2N_3 نحصل عليها من تسخين معدن المنجنيز في جو من النتروجين (N_2). كما يوجد نتريد آخر للمنجنيز هو Mn_4N يمثل الحد الأدنى لتغلغل النتروجين في معدن المنجنيز.

(ج) كربيدات: يعطي المنجنيز مع الكربون كربيدات معروفة جيداً Mn_7C_3 , Mn_4C , Mn_3C وهي تدخل في محاليل صلبة مع محاليل كربيدات الحديد الصلبة.

(د) بورون جرمانيوم: يعطي المنجنيز مع البورون والجرمانيوم نماذج بورية أو جرمانية عديدة غير محددة التركيب.

(هـ) أنتيمون Sb: يعطي المنجنيز مع الأنتيمون Sb بدرجات الحرارة العالية مركب أنتيمونيور المنجنيز (MnSb) وهو طور شبه معدني غير منتظم ذو صفات فيرومغناطيسية، كما توجد هناك مركبات أخرى ك: MnBi, MnAs.

(٤، ٤، ٨) تطبيقات معدن المنجنيز ومركباته

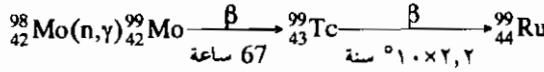
يستخدم معدن المنجنيز على نطاق واسع في صناعة التعدين، فهو يصاحب أكسيد الحديد ويدخل في تركيب الفونت جزئياً أو كلياً، كما يؤدي معدن المنجنيز دوراً مهماً في تنقية المعادن فهو يمنع أكسدة المعدن الممزوج به ويمنع الكبريت من الالتحام بالمعدن المراد تنقيته. يضاف معدن Mn للسبائك المنصهرة، كما يثبت الشكل γ Fe. يزيد المنجنيز من قساوة الفولاذ ويجعله أكثر مقاومة للكسر فيدعى عندئذ فولاذ هادفيلد إذا كانت نسبة المنجنيز في هذا الفولاذ ١٤٪، يستخدم هذا النوع من الفولاذ لصنع فكي مطارق دق المعادن كما يستخدم المنجنيز مخلوطاً مع النيكل والكروم.

(أ) خلاط المنجنيز: يدخل معدن المنجنيز في خلاطات عديدة للفولاذ والفونت والنيكل والنحاس والألومنيوم فيكسبها صفات خاصة جيدة كنا قد أشرنا إليها سابقاً.
(ب) MnO_2 : يستخدم أكسيد المنجنيز الرباعي (MnO_2) مزيلاً للاستقطاب في أعمدة لوكلانشية وفي الدهانات.

(٥، ٨) معدن التكنسيوم Tc

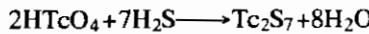
(أ) وجود معدن التكنسيوم وبنيته: يعتبر أول عنصر من العناصر التي حضرت صناعياً عام ١٩٣٧م من عنصر الموليبدنيوم وهو لا يوجد في الطبيعة إلا بنسبة ضئيلة جداً (آثار) على شكل تكنسيوم ٩٩ وهو أحد نواتج انشطار اليورانيوم U، يرى في طيف الشمس وبعض طيوف النجوم، يتبلور بالفئة السداسية ويبلغ نصف قطره الذري ١,٣٦ أنغستروم Å .

(ب) تعدين التكنسيوم: نحصل على معدن التكنسيوم من قصف معدن الموليبدن ($^{98}_{42}\text{Mo}$) بنيوترونات ذات طاقة عالية جداً إذ نعمل عملياً لتعريض معدن الموليبدن لإشعاعات المفاعل النووي لمدة طويلة من الزمن فنحصل على معدن التكنسيوم:



يشكل معدن التكنسيوم ٦,٩٩٪ من مركبات انشطار اليورانيوم النووي، فمفاعل نووي يعمل بطاقة ١٠٠ ميجاواط ينتج ٢,٥ كيلوجرام من معدن التكنسيوم يومياً، لذلك تعتبر هذه الطريقة المصدر الأساسي لهذا المعدن النفيس.

يضاف كلوريد رباعي فنييل الزرنيخ (Ph_4AsCl) للمحلول الحمضي الساخن لمركبات انشطار اليورانيوم الناتجة عن المفاعل، ثم تضاف زيادة من حمض فوق الكلوريك (HClO_4) للمحلول فنحصل على فوق كلورات كسائل جار للتكنيتات. يرشح السائل فنحصل على راسب من رباعي فنييل تكنيتات الزرنيخ ($\text{Ph}_4\text{AsTcO}_4$) وفوق كلورات رباعي فنييل الزرنيخ ($\text{Ph}_4\text{As ClO}_4$). أما السيزيوم والسترونشيوم (Cs , Sr) واللانثانيدات وبقية عناصر انشطار اليورانيوم النووي فتبقى في المحلول. نسترجع معدن التكنسيوم من مركبه بإذابة راسب فوق الكلورات في حمض الكبريتيك المركز ثم تجري تحليلاً كهربائياً على المحلول الحاصل باستخدام قطبين من البلاتين فيرسب أكسيد التكنسيوم الأسود (TcO_2). نذيب الأكسيد الرباعي TeO_2 بحمض فوق الكلوريد فيتأكسد الأكسيد TcO_2 إلى Tc_2O_7 . يستخلص أكسيد التكنسيوم السباعي (Tc_2O_7) بالتقطير ثم يستعاد بالماء. نرسب كبريتيد التكنسيوم من السائل بإمرار تيار من غاز H_2S (كبريتيد الهيدروجين) في المحلول فيتم التفاعل التالي:

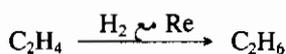
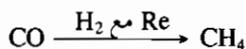


يختزل كبريتيد التكنسيوم (Tc_2S_7) بالتسخين بتيار من غاز الهيدروجين، فنحصل على معدن التكنسيوم. يمتاز معدن التكنسيوم بكثافته العالية ١١,٥ وبلونه الفضي

اللماع لكنه يعتمد بالهواء الرطب وهو كمعدن الرينيوم يحترق في جو من الأوكسجين ويعطي أكسيده السباعي (Te_2O_7). يذوب معدن التكنسيوم في حمض الكبريتيك (H_2SO_4) المركز وحمض النترك (HNO_3) لكنه لا يتأثر بحمض الهيدروكلوريك (HCl). يبدي معدن التكنسيوم ظاهرة التقلص اللانثانيدى كبقية العناصر الانتقالية، وله نصف قطر ذري وأيوني (لجميع درجات الأكسدة) يقارب معدن الرينيوم وأيوناته (لجميع درجات الأكسدة)، لذا فتفاعلات التكنسيوم الكيميائية ومركباته، تشابه تفاعلات معدن الرينيوم ومركباته وسنكتفي بذكر خواص الرينيوم ومركباته الكيميائية فقط.

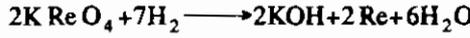
(٦, ٨) معدن الرينيوم Re

يعتبر اكتشاف معدن الرينيوم ثمرة بحوث علمية اعتمدت في أساسها على غياب عنصر من عناصر جدول التصنيف الدوري، وعلى حسابات دقيقة لخواصه الطيفية: (أ) وجود معدن الرينيوم: اكتشف هذا المعدن عام ١٩٢٥ م ممتزجاً بخامات الموليبدن وخاصة خام الموليبدنيت (MoS) بنسبة لا بأس بها، كما أن بعض الفلزات المعدنية في النرويج تحوي ٢٠ جزءاً بالمليون من معدن الرينيوم (Re). (ب) تعدين الرينيوم: يمكن الحصول على معدن الرينيوم من اختزال رينات الأمونيوم (NH_4ReO_4) بالهيدروجين بدرجة حرارة $400^\circ C$ ، كما يمكن اختزال كبريتيد الرينيوم (Re_2S_7) وكلوريد الرينيوم الثلاثي ($ReCl_3$) وأكسيد الرينيوم الرباعي (ReO_2) بسهولة. لا يستخدم معدن الرينيوم حالياً في الصناعة، بل يقتصر دوره على كونه عامل حفز في تفاعلات الهدرجة:



يمكن استخلاص معدن الرينيوم بالأكسدة القوية لفلزات الرينيوم فنحصل على أيون فوق الرينات [ReO_4] وبإضافة محلول KCl يرسب ملح فوق رينات البوتاسيوم

($KReO_4$) القليل الذويان. ينقى ملح فوق رينات البوتاسيوم بالبلورة المتتابعة، ثم يسخن الملح في جو من الهيدروجين، فنحصل على معدن الرينيوم النقي نسبياً:



يغسل مسحوق معدن الرينيوم بالماء للتخلص من هيدروكسيد البوتاسيوم. يفضل اختزال فوق رينات الأمونيوم (NH_4ReO_4) عوضاً عن فوق رينات البوتاسيوم ($KReO_4$) لأن مسحوق معدن الرينيوم الناتج عن اختزال فوق رينات الأمونيوم لا يحتاج لعملية الغسل اللاحقة. يمكن تنقية معدن الرينيوم لأكثر من ذلك باستخدام طريقة فان أركل (تفكك يوديد المعدن على سلك من المعدن الساخن).

(ج) خواص الرينيوم الفيزيائية: يصبح مسحوق معدن الرينيوم قاسياً جداً عند تغلغل الهيدروجين في شبكته البلورية، كما يصبح قليل التوصيل. يمتاز معدن الرينيوم بدرجة انصهار عالية $3170^\circ C$.

(د) خواص معدن الرينيوم الكيميائية: لا يتأكسد معدن الرينيوم المتراص بسهولة، لكنه يتأكسد ببطء بالحرارة إذا كان مسحوقاً في جو من الأكسجين، ويعطي أكسيد الرينيوم السباعي (Re_2O_7) المتطاير. يشكل معدن الرينيوم ببطء في الهواء وبدرجة الحرارة العادية حمض فوق الرينيوم ($HReO_4$). لا يتأثر معدن الرينيوم بحمض الهيدروكلوريك HCl أو HF لكنه يتأثر ببطء بحمض الكبريتيك، ويهاجمه حمض النتريك (HNO_3) بعنف مشكلاً حمض فوق الرينيوم ($HReO_4$).

(٧، ٨) مركبات الرينيوم

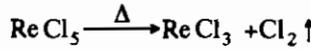
لمعدن الرينيوم المركبات التالية:

- ١ - مركبات معدن الرينيوم ذات درجات الأكسدة (من ٢ إلى ٧+).
- ٢ - مركبات معدن الرينيوم ذات درجتي الأكسدة (صفر و ١+).
- ٣ - مركبات نصف معدنية.

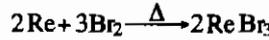
(١, ٧, ٨) مركبات معدن الرينيوم بدرجات أكسدة مختلفة

١ - درجة الأكسدة +٢: لا توجد مركبات معروفة لمعدن الرينيوم الثنائي، وهذا هو الفرق الوحيد بين معدن الرينيوم ومعدن المنجنيز.

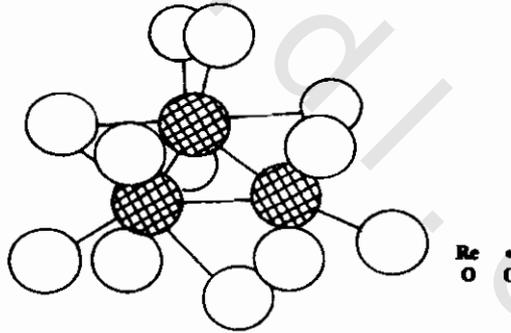
٢ - درجة الأكسدة +٣: يعرف للرينيوم الثلاثي كلوريد وبروميده (ReCl_3 و ReBr_3) إذ يمكن الحصول على الكلوريد من التفكك الحراري لكلوريد الرينيوم الخماسي ReCl_5 :



كما نحصل على بروميد الرينيوم الثلاثي ReBr_3 من تأثير البروم في معدن الرينيوم بالدرجة ٣٠٠ م°:



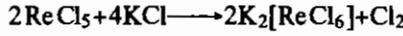
كما نرى لهذه الدرجة من الأكسدة معقدات منها الأيون المعقد $[\text{Re}_3\text{Cl}_{12}]^{3-}$ في محلول CsReCl_4 .



الشكل رقم (٥, ٨). بنية الأيون المعقد $[\text{Re}_3\text{Cl}_{12}]^{3-}$ في محلول CsReCl_4 .

٣) درجة الأكسدة +٤: تكون درجة أكسدة الرينيوم الرباعي ثابتة ومعروفة جيداً فهناك مركب فلوريد الرينيوم الرباعي (ReF_4) الذي نحصل عليه من اختزال

فلوريد الرينيوم السداسي (ReCl_6). أما ما تبقى من الهاليدات فلا توجد إلا على شكل أيونات معقدة ك: $[\text{ReCl}_6]^{2-}$:



يتشكل أكسيد الرينيوم الرباعي (ReO_2) من تسخين أكسيد الرينيوم السباعي (Re_2O_7) مع معدن الرينيوم بالدرجة 600°C أو من اختزال حمض فوق الرينيوم (HReO_4) بواسطة $\text{HCl} + \text{Zn}$. يعطي ReO_2 مع القواعد أملاح الرينينات M_2^1ReO_3 .

٤ - درجة الأكسدة +٥: يعرف لأيون الرينيوم الخماسي كلوريد ReCl_5 الذي نحصل عليه من تأثير غاز الكلور بالحرارة على معدن الرينيوم. لا يعرف للرينيوم الخماسي الأكسيد (Re_2O_5). لأيون الرينيوم الخماسي Re^{5+} ثلاثة أنواع من الأملاح: أملاح ميتارينات (M_1^1ReO_3) وبيرو ($\text{M}_2^1\text{Re}_2\text{O}_6$) وأورتو (M_3^1ReO_4).

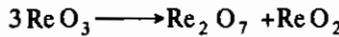
٥ - درجة الأكسدة +٦: يعرف لأيون الرينيوم السداسي فلوريد ReF_6 الذي نحصل عليه من تأثير غاز الفلور بدرجة 125°C في معدن الرينيوم، يتميه فلوريد الرينيوم السداسي على النحو التالي:



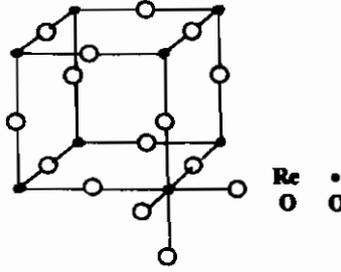
يؤثر فلوريد الرينيوم السداسي في السيليكا بالشكل:



نحصل على أكسيد الرينيوم السداسي ReO_3 من التفكك الحراري لمركبات الإضافة $\text{Re}_2\text{O}_7(\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2)$ للأكسيد Re_2O_7 ، وثنائي أوكسان ($\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$)، وبتسخين أكسيد الرينيوم (ReO_3) نحصل على أكسيدين للرينيوم ذوي درجات أكسدة مختلفة، وذلك على النحو التالي:



لأكسيد الرينيوم السداسي (ReO_3) بنية مكعبة، ويتفاعل مع القواعد القلوية لتشكيل أملاح الرينات M_2^1ReO_4 :

الشكل رقم (٦، ٨). بنية أكسيد الرينيوم السداسي ReO_3 .

٦ - درجة الأكسدة +٧:

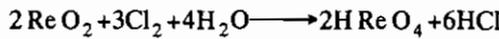
(أ) أكسيد الرينيوم السباعي Re_2O_7 : نحصل عليه من تسخين معدن الرينيوم بالهواء، أو في جو من الأكسجين، أو بتسخين أكاسيد الرينيوم الأخرى بدرجة ٢٠٠°C .

يتميز هذا الأكسيد بجسم صلب أصفر، يذوب بالدرجة ٣٠٠°C أو بالهيدروجين إلى ReO_2 .

(ب) حمض فوق الرينيوم وفوق الريتات: هناك نوعان من حمض فوق الرينيوم نحصل عليهما من الأكسيد Re_2O_7 :

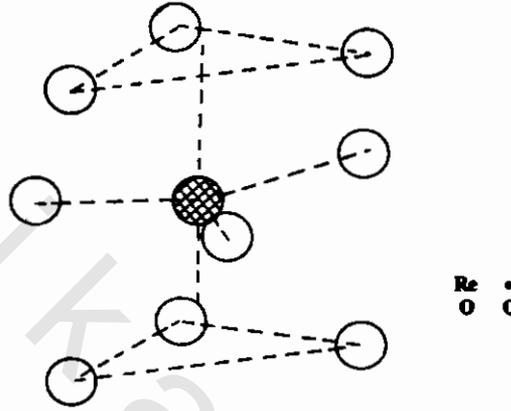


يعتبر الحمض HReO_4 وأملاحه من المركبات المهمة، نحصل على الحمض HReO_4 من الأكسدة المباشرة لأكسيد الرينيوم الرباعي ReO_2 بغاز الكلور، فنحصل على معلق الحمض في السائل:



يمتاز الحمض HReO_4 بقوته إذ يؤثر في معدن الخارصين Zn والحديد Fe والمغنسيوم Mg ويطلق الهيدروجين لكن هذا الحمض من المؤكسدات الضعيفة، ومن المختزلات القوية إذ يعطي المزيج المختزل $[\text{Re} - \text{ReO}_2]$.

تشبه فوق رينات البوتاسيوم ($KReO_4$) فوق الكلورات ($KClO_4$)، فهي قليلة الذوبان بالماء وترسب عند إضافة KCl ، أو KOH الحمض $HReO_4$. كما يرى للمركب الصلب K_2ReH_9 الأيون المعقد $[ReH_9]^{2-}$.

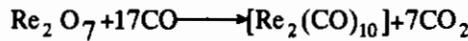


الشكل رقم (٧، ٨). بنية الأيون المعقد $[ReH_9]^{2-}$.

جـ) كبريتيد الرينيوم Re_2S_7 : لا يعتبر كبريتيد الرينيوم (Re_2S_7) من المركبات نصف المعدنية وهو ذو رابطة تساهمية، يتشكل عند غليان فوق رينات البوتاسيوم مع بيروكبريتات الصوديوم ($Na_2S_2O_7$)، أو من تأثير غاز H_2S في محلول حمضي قوي لفوق الرينات وبعد التسخين في جو من النتروجين يعطي $Re_2O_7 + ReS_2$.

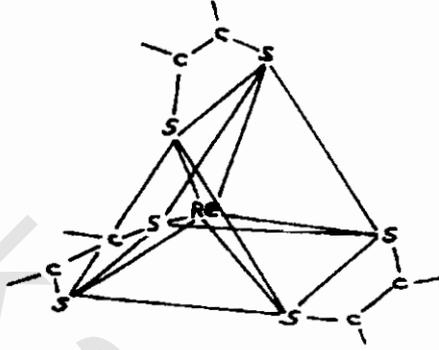
(٢، ٧، ٨) مركبات درجات الأكسدة (صفر و +١)

أ) كربونيل الرينيوم $[Re_2(CO)_{10}]$: نحصل على هذا المركب من تأثير غاز أول أكسيد الكربون على أكسيد الرينيوم السباعي (Re_2O_7) بدرجة $250^\circ C$ وضغط 300 كغ:



وهو مركب صلب ثابت في درجات الحرارة العادية، حيث تكتسب كل ذرة من ذرات الرينيوم ١١ إلكترونات من روابط مختلفة، لتصبح بنيتها كبنية الغاز الخامل الرادون ($86Rn$).

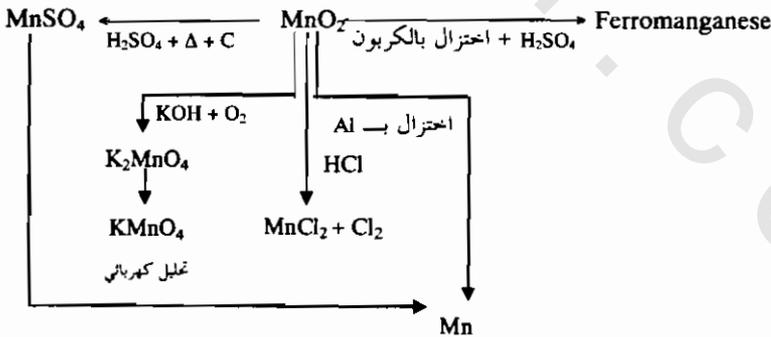
تعرف أيضاً لذرة الرينيوم معقدات أخرى كـ: $H[Re(CO)_5]$ و $[Re(CO)_5]Cl$ ، إذ ترى للرينيوم درجة أكسدة -١ و +١ وصفر. كما ترى للرينيوم معقداً آخر في الشكل (٨، ٨):



الشكل رقم (٨، ٨). بنية أيون ثنائي ثيولات ١-٢ إيثيلين الرينيوم.

(٨، ٧، ٣) مركبات نصف معدنية

من الأمثلة على المركبات نصف المعدنية ReS_2 و Re_2S_3 و Re_7B_3 . يمكن أن نجمل مركبات مجموعة المنجنيز (Re-Tc-Mn) باللوحات التالية:



مخطط تفاعلات ثاني أكسيد المنجنيز MnO_2 .

الجدول رقم (٣، أ). هاليدات مجموعة المنجنيز.

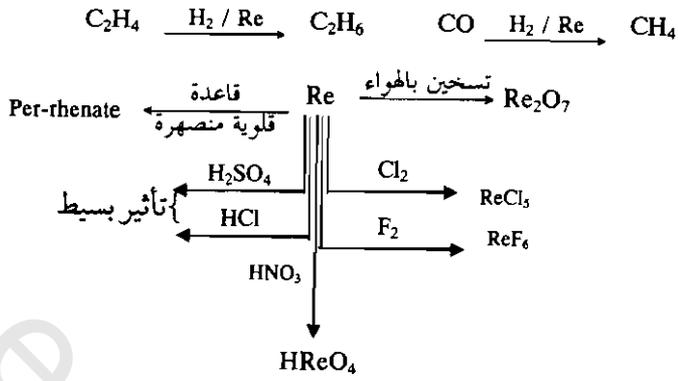
درجات الأكسدة	Mn	Tc	Re
+ 2	MnF ₂ , MnCl ₂ , MnBr ₂ , MnI ₂	—	
+ 3	MnF ₃	—	ReCl ₃ , ReBr ₃ , ReI ₃
+ 4	MnF ₄	TcCl ₄	ReF ₄ , ReBr ₄ , ReI ₄
+ 5	—	TcOBr ₃	ReF ₅ , ReCl ₅ , ReBr ₅ ReOF ₃
+ 6	—	TcF ₆ , TcCl ₆	ReF ₆ , ReCl ₆ ReOF ₄ , ReOCl ₄ , ReOBr ₄
+ 7	—		ReF ₇ ReOF ₅ ReO ₂ F ₃
	MnO ₃ F	TcO ₃ F	ReO ₃ F, ReO ₃ Cl, ReO ₃ Br

الجدول رقم (٤، أ). مركبات مجموعة المنجنيز لجميع درجات الأكسدة.

درجات الأكسدة	Mn	Tc	Re
- 1	[Mn(CO) ₅] ⁻	—	H[Re(CO) ₅]
0	Ph ₃ PMn(CO) ₄	Tc ₂ (CO) ₁₀	Re ₂ (CO) ₁₀
+ 1	Mn(CO) ₅ Cl	K ₅ Tc(CN) ₆ , Tc(CO) ₅ Cl	[Re(CO) ₅]Cl
+ 2	[Mn(H ₂ O) ₆] ²⁺	(C ₃ H ₅) ₂ Tc	Na ₃ Re(CN) ₅
+ 3	MnF ₃	[Tc(diars) ₂ Cl ₂]Cl	Re ₂ Br ₆
+ 4	MnF ₄ , MnO ₂	TcO ₂ , K ₂ TeF ₆	ReF ₄
+ 5	Na ₃ MnO ₄	TcOBr ₃	ReBr ₅
+ 6	MnO ₄ ²⁻	TcF ₆	ReO ₃
+ 7	MnO ₄ ⁻ , MnO ₃ F	TcO ₄ ⁻ , Tc ₂ S ₇	ReO ₃ F

الجدول رقم (٥، أ). أكاسيد مجموعة المنجنيز.

2+	MnO	—	—
	Mn ₃ O ₄	—	—
3+	Mn ₂ O ₃	—	—
4+	MnO ₂	TcO ₂	ReO ₂
6+	—	TcO ₃	ReO ₃
7+	Mn ₂ O ₇	Tc ₂ O ₇	Re ₂ O ₇



مخطط تفاعلات معدن الرينيوم.

obeikandi.com

المجموعة VIII مجموعة الحديد ومعادن البلاتين Iron Subgroup and Platinum Metals

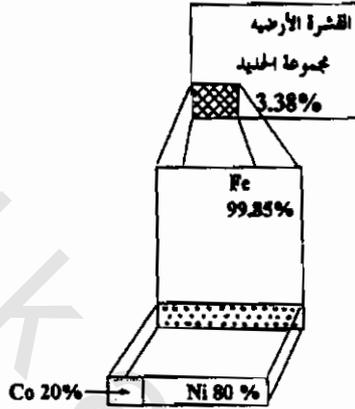
الجدول رقم (٩, ١). عناصر مجموعة الحديد و معادن البلاتين.

Group VIII		
26 Fe 55.847	27 Co 58.933	28 Ni 58.70
44 Ru 101.07	45 Rh 102.906	46 Pd 106.4
76 Os 190.2	77 Ir 192.22	78 Pt 195.09
↑ Iron triad ثلاثية الحديد	↑ Cobalt triad ثلاثية الكوبلت	↑ Nickel triad ثلاثية النيكل

(٩, ١) مقدمة

تتكون المجموعة الثامنة من تسعة عناصر هي الحديد Fe والروثنيوم Ru والأزميوم Os والكوبلت Co والروديوم Rh والإيريديوم Ir والنيكل Ni والبلاديوم Pd والبلاتين Pt، وسوف نقوم بدراستها كثلاثيات رأسية (vertical triads). كما ينبغي ملاحظة أن هذه العناصر التسعة يمكن تقسيمها إلى مجموعتين متميزتين هما مجموعة الحديد، وتشمل

Fe و Co و Ni ومعادن البلاتين وتضم العناصر الستة الباقية. ويمثل الشكل رقم (١، ٩) نسب عناصر مجموعة الحديد في القشرة الأرضية. كما يمكن ملاحظة نسبة الحديد الكبيرة جداً بالنسبة للعنصرين الآخرين Ni و Co في القشرة الأرضية.



الشكل رقم (١، ٩). نسب وجود عناصر مجموعة الحديد في الطبيعة.

(٩، ٢) الثلاثية الأولى Fe و Ru و Os The First Triad

تعتبر الثلاثية الأولى التي تضم الحديد (Fe) والروثينيوم (Ru) والأزميوم (Os) من أكثر مجموعات الجدول الدوري شيوعاً ويعزى هذا إلى أهمية عنصر الحديد، ويرمز للحديد بالرمز "Fe" المأخوذ من الاسم اللاتيني "Ferrum" وهو من أهم المعادن التي عرفها الإنسان منذ زمن بعيد، كما أن له دوراً كبيراً في التقدم الصناعي للمعادن، فقد عرف الإنسان البدائي معدن الحديد وقام باختزال خاماته بالفحم الحيواني عند درجات حرارة منخفضة وحصل على معدن مسامي تم تشكيله بالطرق عليه.

ومع بداية الثورة الصناعية تم استخدام فحم الكوك في اختزال خام الحديد، مما أدى إلى تحسين خصائص المعدن الناتج. أما من الناحية البيولوجية فإن الحديد يؤدي دوراً مهماً في نقل الأكسجين في الجسم بالإضافة إلى عمليات حيوية أخرى كثيرة تتم داخل جسم الكائن الحي. وفي مجال الكيمياء العضوية أدى اكتشاف معقد الفروسين (Ferrocene)

[Fe(η^5 -C₅H₅)₂] المحتوى على الحديد إلى تطور علم الكيمياء العضوية المعدنية للحديد وانتشاره. ويعتبر العنصران الآخران Ru و Os في الثلاثية الأولى أيضاً ذوي أهمية كبيرة ولكنهما بالطبع لا يمكن مقارنتهما بأهمية معدن الحديد. وقد تم اكتشاف هذين المعدنين في المخلفات المتبقية بعد إذابة خام البلاتين في الماء الملكي. ففي عام ١٨٤٤م اكتشف العالم الروسي كلاوس (Klaus) العنصر الأول وأسماه روثنيوم وهو اسم مأخوذ من الاسم اللاتيني Ruthenia ومعناه روسيا. وأما العنصر الثاني فقد قام باكتشافه العالم تينانت (Tennant) الذي أسماه أوزميوم وهو اسم مأخوذ من الكلمة اللاتينية "أوزم" ومعناها رائحة وذلك بسبب الرائحة المميزة والنفاذة لأكسيد الأوزميوم (OsO₄) المتطاير.

تحذير

أكسيد الأوزميوم مادة سامة متطايرة، وينبغي تجنب استنشاقها أو تعرض العين لبخارها.

(١، ٢، ٩) وجود العناصر Fe و Ru و Os في الطبيعة

يوجد كل من العنصرين Ru و Os في الطبيعة في الحالة الفلزية بنسبة ضئيلة مع معادن البلاتين الموجودة في خامات كبريتيد نيكل - نحاس بجنوب أفريقيا وكندا وفي رمال شواطئ بعض الأنهار في روسيا. ويعد هذان المعدنان من العناصر النادرة إذ أن نسبة وجودهما تقدر بحوالي Ru 0.0001 ppm و Os 0.005 ppm. بينما يعتبر معدن الحديد هو المكون الأساسي لقلب الكرة الأرضية (الذي يبلغ قطره 3500 km) كما يعد الحديد هو المكون الرئيسي في أحجار نيازك السيدرأيت (Siderite meteorites). ويمثل الحديد نسبة 0.5% من تربة سطح القمر (lunar soil)، كما يعتبر الحديد هو رابع عنصر (بعد الأكسجين والسليكون والألمنيوم) من حيث الوفرة في صخور القشرة الأرضية، وغالباً ما يوجد الحديد في صورة أكاسيد أو أملاح كربونات أو كبريتيد وأهم خاماته هي:

Haematite	(Fe ₂ O ₃)	هيماتايت
Magnetite	(Fe ₃ O ₄)	ماجنتايت
Limonite	(2Fe ₂ O ₃ .3H ₂ O)	ليمونايت
Siderite	(FeCO ₃)	سيدرايت
Pyrite	(FeS ₂)	بايرايت

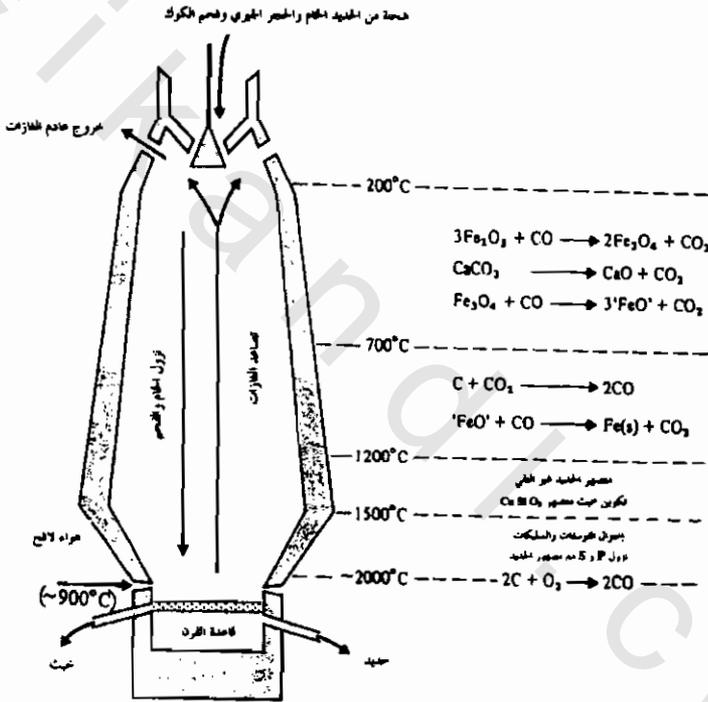
لكن خام البيرايت لا يستخدم غالباً مصدراً للحصول على معدن الحديد، وسبب ذلك هو صعوبة التخلص من الكبريت الموجود فيه. أما الخامات الأخرى فتعد مصدراً للحديد الذي يتم إذابته واستخلاقه من رواسب السليكات في صورة بيكربونات الحديدوز [Fe(HCO₃)₂] الذي يسهل أكسدته في المحلول. وعلى سبيل المثال إذا كان الوسط قلوياً أمكن ترسيب أكسيد الحديدك (Fe₂O₃) النقي من المحلول.

(٢, ٩) استخراج عناصر الثلاثية Fe و Ru و Os واستخداماتها

يتم إنتاج الحديد النقي على نطاق صغير باختزال أكسيد الحديد النقي باستخدام الهيدروجين أو "طريقة الكربونيل" وذلك بتسخين الحديد مع غاز CO تحت ضغط عال فيتكون خامس كربونيل الحديد [Fe(CO)₅] الذي يتفكك بعد ذلك عند درجة 250° C منتجاً مسحوق معدن الحديد، ويبلغ الإنتاج العالمي من الحديد 700 مليون طن سنوياً.

إن الخطوة الأولى في تحويل خام الحديد إلى صلب هي ما يحدث داخل الفرن اللافح (Blast Furnace)، الشكل رقم (٩,٢) حيث يتم اختزاله بفحم الكوك، كما يساعد الحجر الجيري على التخلص من الرمل والطفلة في صورة خبث (Slag)، ثم يصب مصهور الحديد في قوالب ليتم تشكيله حسب ما هو مطلوب، ويسمى هذا المنتج الحديد الزهر (Cast iron) الذي يحتوي على نسبة ٤٪ من الكربون بالإضافة إلى نسب قليلة من Si و Mn و P و S. ويتميز الحديد الزهر بالصلابة غير أنه قابل للكسر وبالتخلص من الشوائب اللافلزية ينتج الحديد النقي المسمى بالحديد المطاوع (wrought iron) المتميز

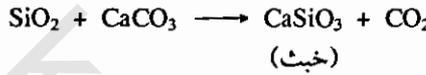
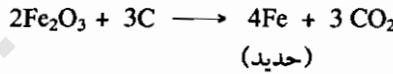
بمطواعيته ونقاوته، كما يمكن تحويل الحديد الزهر إلى صلب محتو على 0.5-1.5% من الكربون، ويتميز الصلب بأنه أرخص ثمناً من الحديد المطاوع وأكثر صلابة وقوة من الحديد الزهر، كما يتميز بإمكانية زيادة صلابته وذلك بتسخينه إلى درجة الاحمرار ثم التبريد الفجائي له، ويمكن الحصول على أنواع من الصلب متفاوتة في الصلابة وقابلية الطرق والسحب وذلك بتغيير درجة التسخين وسرعة التبريد. كما تصنع سبائك الصلب بإضافة معدن أو أكثر إلى الحديد للحصول على سبائك متميزة في الخواص الفيزيائية.



الشكل رقم (٢، ٩). الفرن اللاصفحة.

ولقد تطورت الأفران اللاصفحة المستخدمة في صناعة الحديد تطوراً كبيراً منذ القرن الثامن عشر وحتى الآن إلى أن تم حديثاً تصنيع أفران لاصفة ذات قطر يساوي

١٤ متراً وتنتج حوالي عشرة آلاف طن من الحديد يومياً. وتبدأ عملية استخلاص الحديد بشحن الفرن اللافح بمخليط من خام الهيماتايت وفحم الكوك والحجر الجيري ثم يتم إمرار تيار من الهواء الساخن من أسفل إلى أعلى، وبذلك يحترق فحم الكوك وتولد حرارة شديدة تصل إلى حوالي 2000°C في المنطقة السفلى وحوالي 200°C في قمة الفرن اللافح، ونتيجة لهذا يتم اختزال خام الحديد بينما تتحول الشوائب الرملية إلى خبث بالتفاعل مع الحجر الجيري كما يلي:



وفي قرار الفرن يطفو مصهور الخبث فوق مصهور الحديد وبذلك يتم فصلهما وجمع كل منهما من خلال فتحات جانبية في جدران الفرن، ثم يعاد شحن الفرن من أعلى بشحنة جديدة من خام الحديد لاستمرار عملية الاستخلاص، وقد تم تجميع أهم التفاعلات التي تحدث داخل الفرن اللافح في الشكل رقم (٩، ٢). وبما أن امتزاز الكبريت في مصهور الحديد من الأمور الضارة وغير المرغوب فيها فإن ذلك يمكن تجنبه بإضافة معدن المنجنيز الذي يتحد مع الكبريت مكوناً MnS الذي يتجمع في الخبث المنصهر. ويستخدم الخبث الصلب في رصف الطرق كما يستخدم الخبث المسامي في تصنيع مواد البناء مثل الركام المسامي في المباني الخفيفة وحوائط العزل الحراري وكذلك في تصنيع بعض أنواع الأسمنت (الأسمنت الحديدي).

(١، ٢، ٩) طريقة بيسيمار Bessemer process

قديماً كان الحديد المطاوع يتم إنتاجه من الحديد الزهر 1300°C وذلك بمخلط مصهور الحديد مع خام الهيماتايت بطريقة بدائية حيث يتم احتراق وأكسدة الكربون والشوائب والتخلص منهما، وكان الحديد المطاوع الناتج حينذاك يتم تحويله إلى حديد صلب على نطاق صغير وبطرق مكلفة مثل طريقة الامتصاص (Cementation Process)

بتسخين قضبان الحديد المطاوع المغموسة في مسحوق الفحم الحيواني لمدة أسبوعين عند درجة 1200°C فيتسم امتصاص الكربون ويتغلغل في قضبان الحديد، وكذلك طريقة البوتقة (Crucible process) حيث يتم صهر الحديد المطاوع مع كمية معلومة ومحسوبة من الفحم الحيواني في بوتقة. وفي منتصف القرن التاسع عشر ازدادت الحاجة إلى إنتاج الحديد وأصبحت هذه الطرق البدائية غير كافية، وفي عام ١٨٥٦م قدم العالم بيسمار (Bessemer) طريقة جديدة سميت باسمه وتشمل صب مصهور الحديد الزهر في مُحْوَلٍ أو قَلَابٍ له شكل بيضاوي ثم يتم إمرار تيار من الهواء الساخن لأوكسدة الكربون إلى غاز CO الذي يتصاعد من فوهة القلاب وبذلك تتناقص نسبة الكربون في الحديد. أما الشوائب الأخرى مثل P و S و Si فإنها تتأكسد وتتحد مع الطبقة المبطنة للقلاب مكونة خبثاً يتم التخلص منه خلال فتحة جانبية ويستخدم سمادا. وقد ساهم في نجاح طريقة بيسمار إضافة معدن المنجنيز وذلك للحد من نسبة الكبريت والأكسجين في المنتج.

(٢, ٢, ٩) طريقة الموقد المفتوح Open- hearth process

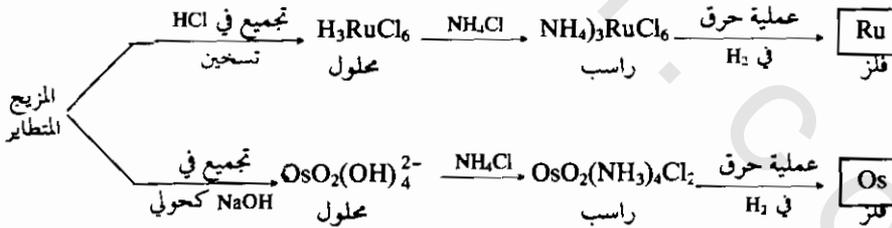
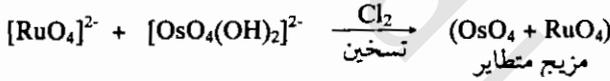
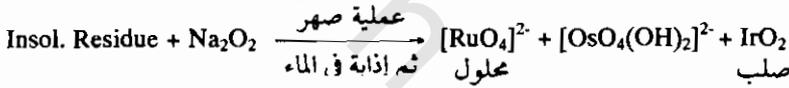
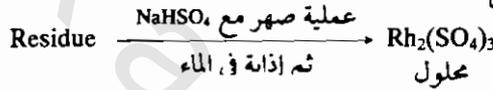
بعد نجاح طريقة بيسمار بسنوات قليلة ابتكر العالم وليام سيمنس (Siemens) طريقة تسمى "طريقة الموقد المفتوح" حيث تتم عملية الأكسدة في موقد مسطح مفتوح ويمكن تعديل الطريقة لتلائم أنواعاً مختلفة من خام الحديد (مثل الحديد الزهر والحديد المطاوع والبيماتات) باستخدام بطانة للموقد حامضية أو قاعدية وإمرار خليط من CO و CO_2 و N_2 عليه. ويمكن إيقاف التفاعلات في أي وقت حسب نوع الصلب المطلوب، وقد حلت هذه الطريقة محل طريقة بيسمار لأنها تتميز بسهولة التحكم في تركيب الصلب الناتج وكذلك للتوفير في استخدام الوقود.

(٣, ٢, ٩) طريقة الأكسجين الأساسية Basic oxygen process

بدأت هذه الطريقة في النمسا وتطورت عام ١٩٥٢م وقد لقيت نجاحاً كبيراً حتى أصبحت من الطرق الشائعة في إنتاج الصلب. وتتلخص هذه الطريقة في إمرار تيار من

غاز الأكسجين النقي على الحديد الصلب (القابل للطرق والسحب) أو على سطح مصهور الحديد الزهر داخل الفرن، وتتحول الشوائب إلى خبث يمكن التخلص منه بإمالة قليلة للقلاب.

والآن نعود إلى المعدنين الآخرين وهما الروثينيوم (Ru) والأزميوم (Os) اللذين يتم استخلاصهما من معادن البلاتين التي يمكن الحصول عليها كرواسب على الأنود في التنقية الإلكتروليتية للنikkel. وتبدأ العملية بإزالة المعادن Pt و Pd و Au من الخام بمعالجته بالماء الملحي (1:3 HNO₃-HCl)، ويلبي هذا تسخين الخام مع كربونات الرصاص ثم إضافة حامض النتريك لإذابة الفضة Ag على هيئة نترات فضة، وتبقى بعد ذلك مادة صلبة غير قابلة للذوبان تحتوي على أربعة عناصر هي Ru و Os و Rh و Ir والتي يمكن فصلها كما يلي:



ويتم الحصول على هذين المعدنين على هيئة مسحوق، ويستخدم معدن الروثينيوم لزيادة صلابة البلاتين والبلاديوم، بينما يستخدم الأزميوم في إنتاج سبائك شديدة الصلابة لتصنيع أجزاء الماكينات التي تحتاج إلى صلابة عالية مثل محاور

الدوران ، كما يمكن استخدام كلا المعدنين عوامل حفازة مثل باقي معادن البلاتين الأخرى في بعض تفاعلات الهدرجة ، لكن ارتفاع سعر هذين المعدنين يحد من استخدامهما في الصناعة على نطاق واسع.

(٣ ، ٢ ، ٩) خصائص معادن الثلاثي Os و Ru و Fe

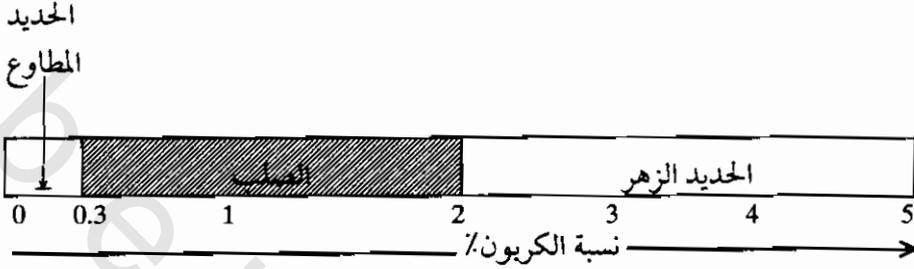
يضم جدول (٩،٢) بعض الخصائص المهمة لكل من معادن الثلاثي الأول وهي الحديد (Fe) والروثينيوم (Ru) والأزميوم (Os) ، كما يلاحظ أن عدد نظائر العنصرين الثقيلين Ru و Os أكثر من نظائر عنصر الحديد Fe.

جدول (٩، ٢). بعض خواص المعادن Os و Ru و Fe.

Fe	Ru	Os	الخواص
26	44	76	العدد الذري
4	7	7	عدد النظائر في الطبيعة
55.847	101.07	190.2	الوزن الذري
[Ar]3d ⁶ 4s ²	[Kr]4d ⁷ 5s ¹	[Xe]4f ¹⁴ 5d ⁶ 6s ²	الترتيب الإلكتروني
1.8	2.2	2.2	السالبية الكهربية
1.72	1.89	1.92	نصف قطر الذرة (Å)
7.87	7.37	8.7	طاقة التأين الأول (V)
1535	2282	3045	درجة الانصهار MP/°C
2750	4050	5025	درجة الغليان BP/°C
13.8	25.5	31.7	حرارة الانصهار $\Delta H_{fus} / K.J.mol^{-1}$
340	595	738	حرارة التبخر $\Delta H_{vap} / K.J.mol^{-1}$
7.87	12.41	22.57	الكثافة عند ٢٠°م $d/g cm^{-3}$
0.099	0.137	0.109	التوصيلية الكهربية $10^6 ohm^{-1}cm^{-1}$

وتتميز المعادن الثلاثة Fe و Ru و Os باللمعان المعدني واللون الفضي ، كما يتميز معدن الحديد النقي بقابليته للطرق والسحب أكثر من Ru و Os ، وتختلف الخواص

الفيزيائية لأنواع الحديد اختلافاً كبيراً حسب نسبة الكربون (C% wt) فيها، كما في الحديد الزهر والصلب والحديد المطاوع ويمكن توضيح ذلك فيما يلي:



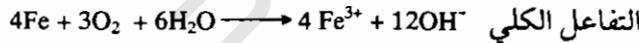
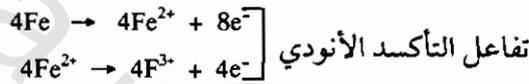
ومن ناحية أخرى تعتمد الخواص المغناطيسية للحديد على درجة نقائه، فمثلاً يعتبر الحديد النقي فرومغناطيسياً (ferromagnetic) حتى درجة حرارة تساوي 768°C (نقطة كوري)، وتعزى هذه الخاصية إلى التأثير المغناطيسي المتجمع من الإلكترونات المنفردة في ذرات الحديد المتجاورة، وكان هذه الإلكترونات تصطف جميعها في صف واحد بحيث يكون لها اتجاه الدوران المغزلي نفسه، وينشأ عن ذلك عزم مغناطيسي كبير جداً وتسمى هذه الظاهرة "الخاصية الفرومغناطيسية". أما إذا زادت درجة حرارة الحديد على نقطة كوري (Curie temperature) فإن الذرات تكتسب طاقة حرارية تؤثر في اصطفاؤها فيختل ترتيبها عما كان عليه وتبدى الذرات خاصية البارامغناطيسية العادية.

(٤، ٢، ٩) النشاط الكيميائي للمعادن Os, Ru, Fe

يتميز معدن الحديد عن العنصرين الآخرين Os و Ru بزيادة نشاطه الكيميائي فهو قابل للذوبان في الأحماض المخففة ويتحول إلى أملاح Fe^{2+} ، كما أنه يتأثر بالأحماض المؤكسدة مثل حامض النتريك وحامض الكروميك ويصاب بالخمول أو السلبية (passivation) ويعزى هذا إلى تكون طبقة عازلة غير منفذة من أكسيد الحديد على سطح المعدن تحد من نشاطه الكيميائي غير أن هذه الطبقة يمكن إزالتها بحامض HCl. ومن ناحية أخرى فإن المعدنين الآخرين Os و Ru لا يتأثران بالأحماض

غير المؤكسدة أو الماء الملحي ، ولكنهما يتفاعلا بصعوبة عند درجات الحرارة العالية مع اللافلزات ومع العوامل المؤكسدة فمثلا يمكن تحويل Os إلى OsO_4 بتأثير HNO_3 المركز. ويمكن إذابة كلا المعدنين Ru و Os بتعريضهما لأبخرة مؤكسدة مثل Na_2O_2 أو $KClO_3$ فيتحولان إلى روئينات $[RuO_4]^{2-}$ وأوزمات $[OsO_2(OH)_4]^{2-}$ التي يمكن استخلاصها بالماء ثم تعالج بالكلور والتسخين لإنتاج أكاسيد MO_4 يكون فيها المعدن ثماني التكافؤ.

ويعتبر كلا المعدنين Ru أو Os ثابتين يقاومان تأثير الرطوبة والأكسجين الجوي على عكس الحديد الذي يتعرض للتآكل والصدأ حيث يتكون $Fe(OH)_3$ أو $FeO(OH)$ ، وتعد عملية الصدأ عملية كهروكيميائية يمكن كتابتها بصورة مبسطة كما يلي :



وفي أجواء المدن الصناعية الكبرى ينتشر غاز SO_2 الذي يكون $FeSO_4$ كأحد نواتج صدأ الحديد. أما في المدن الساحلية فإن الهواء يكون مشبعاً بدقائق معلقة من الأملاح المعدنية (كالكتروليتات) تساعد على عدم توقف التفاعلات الكهروكيميائية ولا تتكون طبقة أكسيد عازلة على سطح الحديد وبذلك تستمر عملية الصدأ لفترة طويلة. إن حماية الحديد والصلب من الصدأ يمكن أن تتم بوسائل متعددة منها تغطية سطح المعدن بالطلاء أو تغطيته بمعدن آخر مثل القصدير أو الخارصين ويسمى حينئذ الحديد المجلفن (galvanized iron) ، كما يمكن معالجة المعدن بمشبطات للصدأ (inhibitors) مثل الكرومات أو الفوسفات أو الهيدروكسيدات التي تعطي طبقة عازلة متماسكة على سطح المعدن من Fe_2O_3 ، ومن الطرق المكلفة لمنع الصدأ استخدام أنود من معدن

آخر أكثر نشاطاً وفعالية من الحديد مثل Mg أو Zn الذي يتآكل بدلا من الحديد، وبذلك يتم حماية الحديد من الصدأ بتأثير الهواء (O₂) والرطوبة (H₂O). إن عدد تأكسد عنصر الحديد (+2) أو (+3) لكنه لا يصل إلى رقم المجموعة (+8) بل يصل فقط إلى (+6) في مركبات غير مستقرة يسهل اختزالها مثل [FeO₄]²⁻. أما العنصران الآخران Ru و Os فيمكن أن يصل عدد تأكسدهما إلى (+8) وهو أكبر عدد تأكسد لعنصر في الجدول الدوري، ويكون Ru⁸⁺ أقل استقراراً من Os⁸⁺. كما تتميز المعادن الثلاثة بقابليتها للتفاعل بالتسخين في الهواء حيث يتكون OsO₄, RuO₂, Fe₃O₄. ويمكن القول إن أعداد التأكسد الأكثر شيوعاً هي (+2) و(+3) بالنسبة للحديد و(+3) بالنسبة للروثينيوم و(+4) بالنسبة للأوزميوم. وفي الجدول (٩، ٣) يمكن ملاحظة أعداد التأكسد المختلفة للعناصر الثلاثة Fe, Ru, Os وبعض المركبات المناظرة لكل منها وكذلك عدد التناسق في كل مركب.

الجدول رقم (٩، ٣). أعداد التأكسد والشكل الجزيئي لبعض مركبات Os, Ru, Fe.

عدد التناسق	عدد التأكسد	الشكل الجزيئي	Fe	Ru, Os
0 (d ⁸)	5	Trigonal bipyramid	[Fe (CO) ₅]	[M(CO) ₅]
	6	Octahedral	[Fe (bipy) ₃]	_____
2 (d ⁶)	4	Tetrahedral	[Fe Cl ₄] ²⁻	RuH {N(SiMe ₃) ₂ }(PPh ₃) ₂
	6	Octahedral	[Fe (H ₂ O) ₆] ²⁺	[M (CN) ₆] ⁴⁻
	10	Sandwich	[Fe (η ⁵ -C ₅ H ₅) ₂]	[M(η ⁵ -C ₅ H ₅) ₂]
3 (d ⁵)	4	Tetrahedral	[Fe Cl ₄]	_____
	6	Octahedral	[Fe (CN) ₆] ³⁻	[M Cl ₆] ³⁻
	8	Dodecahedral	[Fe (NO ₃) ₄]	_____
4 (d ⁴)	6	Octahedral	[Fe(diars) ₂ Cl ₂] ²⁺	[MCl ₆] ²⁻
6 (d ²)	4	Tetrahedral	[Fe O ₄] ²⁻	[Ru O ₄] ²⁻
7 (d ¹)	4	Tetrahedral	_____	[Ru O ₄]
	6	Octahedral	_____	[Os OF ₅]
8 (d ⁰)	4	Tetrahedral	_____	MO ₄
	6	Octahedral	_____	[OsO ₄ (OH) ₂] ²⁻

يلاحظ في هذا الجدول أيضا وجود أعداد تأكسد كثيرة خصوصا للعنصرين الثقيلين Ru و Os ، ومن المعروف عموما في كيمياء العناصر الانتقالية أن الذرات ذات الحجم الصغير لها قابلية أو ميل ضعيف لتكوين معقدات ذات أعداد تناسقية كبيرة لأن غلاف التناسق فيها يكون صغيرا ، إلا أن ذرات المعدن Os (صغيرة الحجم) تشذ عن هذه القاعدة في حالات التأكسد العالية فهي تميل أكثر من ذرات Ru (الأكبر حجما) لتكوين مركبات ذات عدد تناسقي 6 ، وعلى سبيل المثال تمتلك ذرة Os في المركب OsO_4 غلafa تناسقيا أكبر من المركب RuO_4 بدليل أن غلاف الأول يتسع لاستقبال مزيد من المرتبطات فيعطي مثلا المعقد $[OsO_4(OH)_2]^{2-}$ على عكس المركب RuO_4 الذي لا يبدى هذا السلوك (انظر جدول ٩،٣).

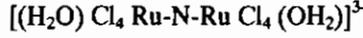
(٩، ٢، ٥) مركبات Os, Ru, Fe

(٩، ٢، ٥، ١) النيتريدات Nitrides

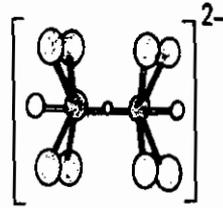
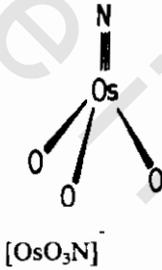
تتميز النيتريدات المعدنية بصفة عامة بالعتامة وشدة الصلابة وعدم تأثرها بالمواد الكيميائية وارتفاع درجة انصهارها ، ولذلك يستخدم بعضها في تصنيع بواتق تتحمل درجات الحرارة العالية كما يستخدم بعضها في تصنيع المزدوج الحراري (thermocouples). أما نتريد الحديد فإنه يستخدم عاملا حفازا في تفاعل فيشار-ترويش (Fischer-Tropsch) لهدرجة مركبات الكربونيل.

ويعد أيون النتريد (N^{3-}) من أهم المرتبطات الجيدة إذ أنه يعطي معقدات مع معظم عناصر السلسلة الانتقالية الأولى والثانية من الجدول الدوري ، كما يعد هذا الأيون N^{3-} من أقوى المرتبطات المانحة للإلكترونات باي (π) في معقدات النتريدو التي يتم تحضيرها إما بالتفكك الحراري لمركبات الأزيد مثل $Ru(N_3)_6$ أو بنزع بروتونات من NH_3 وتكوين معقد نتريدو مثل $[OsO_3N]^-$ ، وتحتوي مثل هذه المعقدات على الأيون $(\equiv N)^-$ كمجموعة مرتبطة بالعنصر الانتقالي حيث يقدر طول الرابطة $M \equiv N$ بحوالي 40-50 pm وهي أقصر من الرابطة $M \leftarrow N^{\ominus}$ المعتادة مما يدل على وجود رابطة ثلاثية

قوية جداً بينهما كما في المعقد $[Ru N(H_2O)_4X_4]$ ، وبالإضافة إلى هذا النوع من الترابط فإن هناك نوعاً آخر يسمى ترابط جسري خطي (linear bridging) كما في المعقد:



حيث يكون أيون النتريد هو الذرة المركزية في جزيء المعقد كما في الشكل (٩،٣).



الشكل رقم (٩، ٣). الشكل الجزيئي لبعض معقدات النتريدو.

Oxides الأوكاسيد (٩، ٢، ٥، ٢)

يمكن تلخيص أهم أكاسيد هذه المجموعة وعرضها في الجدول رقم (٩،٤).

الجدول رقم (٩، ٤). أكاسيد الحديد والروثيوم والأوزميوم.

Oxidn. State	Fe	Ru	Os
+8	---	Ru O ₄	Os O ₄
+4	---	Ru O ₂	Os O ₂
+3	Fe ₂ O ₃	----	----
	Fe ₃ O ₄	----	----
+2	FeO	---	---

يلاحظ وجود ثلاثة أكاسيد للحديد هي FeO و Fe₂O₃ و Fe₃O₄ فالأكسيد الأول FeO ذو التكافؤ الأدنى يمكن الحصول عليه بتسخين الحديد تحت ضغط جزئي منخفض

للأكسجين (O_2) كما يمكن الحصول عليه في شكل مسحوق أسود وذلك بتسخين أكسالات الحديد الثنائية بمعزل عن الأكسجين ، وعند معالجة محلول مائي يحتوي على الأيون Fe^{2+} بمحلول قلوي بمعزل عن الهواء يتكون راسب من $Fe(OH)_2$ القاعدي والقابل للذوبان في الأحماض غير المؤكسدة ويعطي أملاح Fe^{2+} . أما في حالة وجود الأكسجين فإن لون هذا الراسب يقتم بسرعة حيث يتكون أكسيد الحديد الثلاثي البني المحمر ، أما الأكسيد Fe_3O_4 فإنه يعد مزيجاً من Fe_2O_3/FeO ويمكن تحضيره بالأكسدة الجزئية للأكسيد FeO أو بتسخين Fe_2O_3 إلى درجة أعلى من $1400^\circ C$. ويوجد الأكسيد Fe_3O_4 في الطبيعة في صورة خام الماجنتايت أو حجر المغناطيس (lodestone) ، وهو مادة سوداء فرومغناطيسية لا تذوب في الماء ولا الأحماض.

أما قابليتها الكبيرة للتوصيل الكهربائي فيمكن أن تعزى إلى الانتقال الإلكتروني بين الأيونين Fe^{II} و Fe^{III} . ويتميز الأكسيد Fe_2O_3 بوجوده في صورتين هما " ألفا α " و " جاما γ " ، فعند معالجة محلول Fe^{III} بمحلول قلوي يترسب أكسيد مائي بني محمر يتحول عند تسخينه إلى درجة $200^\circ C$ إلى الأكسيد ألفا $\alpha - Fe_2O_3$ الموجود في الطبيعة في خام الهيماتايت والذي يستخدم في الأغراض التالية :

(أ) مصدراً للحصول على معدن الحديد.

(ب) صبغة (مادة ملونة).

(ج) في تحضير العقيق الأحمر (garnets) المكون من الحديد/عناصر أرضية نادرة

بنسبة $3Ln_2O_3/5Fe_2O_3$ والمستخدم مرشحاً لموجات الميكروويف في أجهزة الرادار.

(د) مادة براققة لامعة في مستحضرات التجميل (مثل الروج اللامع).

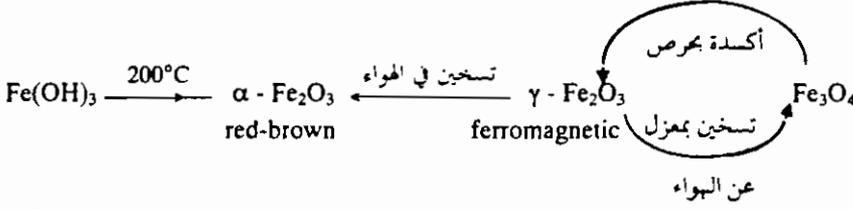
أما الأكسيد جاما $\gamma - Fe_2O_3$ الفرومغناطيسي فيمكن الحصول عليه بأكسدة

أكسيد الحديد المغناطيسي (Fe_3O_4) بمرص شديد حتى يتكون الأكسيد جاما $\gamma - Fe_2O_3$

الذي يتحول مرة أخرى إلى Fe_3O_4 عندما يتم تسخينه بمعزل عن الهواء ، أما تسخينه في

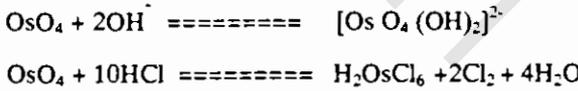
الهواء فيعطي الأكسيد ألفا $\alpha - Fe_2O_3$ ، ويمكن تليخيص كل هذه التحولات فيما

يلي :



من الجدير بالذكر أن أكسيد الحديد جاما $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (ذو الخاصية الفرومغناطيسية) يستخدم مادة مغناطيسية في صناعة شرائط التسجيل الكاسيت المغنطة. أما عنصر الروثينيوم Ru فإنه يعطي مع الأكسجين أكسيداً صلباً من RuO_2 ذي اللون الأزرق وذلك من تفاعل Ru مع O_2 عند درجة 1000°C ، ويعتقد أن اللون القائم لهذا الأكسيد يعزى إلى وجود كمية من ذرات المعدن Ru ذات تكافؤ آخر (ربما Ru^{III}) في التركيب. أما أكسيد الأوزميوم (OsO_2) الصلب ذو اللون البني فإنه يمكن تحضيره بتسخين المعدن مع غاز NO إلى درجة 650°C .

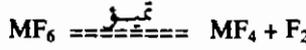
وتعد الأكاسيد الرباعية RuO_4 و OsO_4 من أهم الأكاسيد وهي صلبة وصفراء اللون وقابلة للتطاير، فالأكسيد الأول RuO_4 تبلغ درجة انصهاره 25°C بينما تبلغ درجة انصهار الثاني OsO_4 40°C ولكل منهما شكل رباعي السطوح. كما يتميز الأكسيد OsO_4 بقابليته للذوبان في المحلول القلوي وكذلك بقدرته على أكسدة الحامض HCl المركز كما يلي:



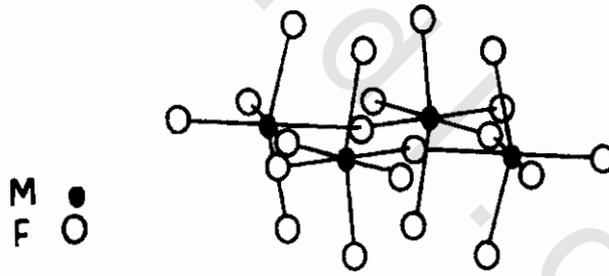
ويستخدم هذا الأكسيد OsO_4 كذلك في مجال الكيمياء العضوية في أكسدة الروابط $\text{C}=\text{C}$ إلى مركبات سيس دايل، ولكن للأسف يقل استخدامه بسبب الخطورة المحتملة منه نتيجة لسُميته الكبيرة وقابليته للتطاير وتأثيره الضار على العين. أما الأكسيد RuO_4 فهو أيضاً ذو شكل رباعي السطوح وهو أقل ثباتاً من OsO_4 وله القدرة على أكسدة حامض HCl المركز والمخفف، أما إذا تم تسخينه إلى درجة 100°C فإنه يتفكك إلى RuO_2 مع حدوث فرقة، وقد تحدث الفرقة نفسها في درجة حرارة الغرفة إذا تلامس الأكسيد الصلب مع مذيب عضوي مثل الكحول الإيثيلي.

Halides (٩, ٢, ٥, ٣)

يعطي معدن الحديد مركبات الهاليدات فقط عندما يكون عدد تأكسده +2 أو +3 بينما يعطي الأوزميوم أعلى هاليد في المجموعة وهو OsF_7 ويعد $OsCl_5$ أعلى مركب كلوريد و $OsBr_4$ أعلى مركب بروميد و OsI_3 أعلى مركب يوديد. أما المركب OsF_7 فيمكن الحصول عليه كمادة صلبة صفراء اللون وذلك بتفاعل مباشر بين المعدن Os والغاز F_2 عند درجة $600^\circ C$ وضغط $400atm$ ، وفي ظروف عملية أخف من ذلك تتكون الهاليدات OsF_6 أو RuF_6 ذات درجات الانصهار المنخفضة والتي تتما بعنف في الماء وينطلق F_2 وهاليدات متدية كما يلي :



أما مركبات خامس الفلوريد (OsF_5) و (RuF_5) فإنها ذات تركيب جزيئي متبلر يمكن كتابته في صورة أربع وحدات $[MF_5]$ مع وجود روابط جسرية تجعل كل ذرة من ذرات المعدن تبدو وكأنها محاطة بترتيب ثماني السطوح كما في شكل (٩, ٤).

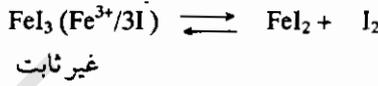


الشكل رقم (٩, ٤). تركيب متبلر خامس فلوريد Os, Ru $[M_2F_{20}]$.

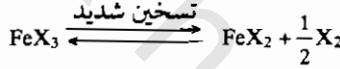
ويعد ثالث كلوريد الروثنيوم ($RuCl_3$) من أهم الهاليدات المعروفة ويمكن الحصول عليه في إحدى صورتين هما ألفا أو بيتا، فمثلا عند تسخين المعدن Ru إلى درجة $300^\circ C$ مع غاز $Cl_2 + CO$ يتكون المركب بيتا β ذو اللون البني الداكن الذي يمكن

أن يتحول إلى المركب ألفا بتسخينه مع Cl_2 إلى درجة أعلى من $450^\circ C$. أما المركب المائي $RuCl_3 \cdot 3H_2O$ فيمكن تحضيره بتبخير محلول مائي من RuO_4/HCl مع إمرار غاز HCl فيه.

والآن نعود مرة أخرى إلى الهاليدات اللامائية لمعدن الحديد +2 و +3 والتي يمكن الحصول عليها جميعاً في حالة مستقرة ماعدا FeI_3 غير الثابت بسبب تضاد الخاصية المؤكسدة لأيون Fe^{III} مع الخاصية المختزلة لأيون I^- وبذلك يتفكك FeI_3 ويتحول إلى FeI_2 كما يلي :



أما الهاليدات الأخرى للحديد فيمكن تحضيرها بتسخين المعدن مع غاز الهالوجين حيث تتكون مادة صلبة من جزيئات FeF_3 أو $FeCl_3$ أو $FeBr_3$ والتي تتفكك عند تسخينها بشدة بمعزل عن الأكسجين كما يلي :

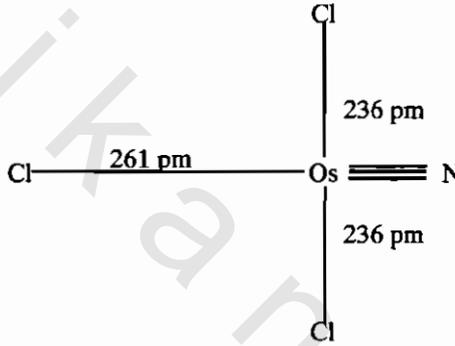


ويتميز $FeCl_3$ بقابليته للتسامي عند $300^\circ C$ ، وقد أكدت قياسات الضغط البخاري أن بخار هذا المركب يحتوي على تركيب ثنائي Fe_2Cl_6 يشبه تركيب المركب Al_2Cl_6 ، ويعد كلوريد الحديد الثلاثي من أهم هاليدات الحديد إذ أنه يستخدم مع النحاس (etching material) في تصنيع الدوائر الكهربائية المطبوعة (أكلشيه) ، كما يستخدم مادة مُخَثَّرَة (Coagulant) في معالجة مياه الشرب حيث يتحول في الماء إلى هيدروكسيد حديد III يساعد على إزالة (امتزاز) المواد العضوية والدقائق العالقة في الماء وذلك في الحالات التي تكون فيها الكبريتات $Fe_2(SO_4)_3$ غير مناسبة لمعالجة المياه.

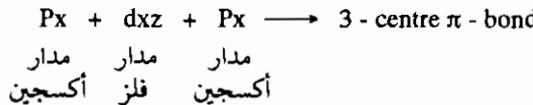
(٤، ٥، ٢، ٩) المعقدات Complexes

تعتبر معقدات عناصر هذه المجموعة Fe و Ru و Os كثيرة ومتنوعة ولذلك سوف نقوم بتقسيمها حسب أعداد تأكسد هذه العناصر فيما يلي :

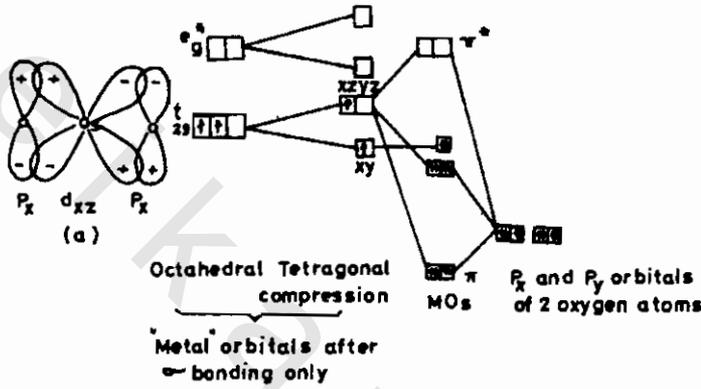
(أ) معقدات العناصر ذات عدد التأكسد VI (d^2): يعد معقد نتريدو الأوزميوم $[\text{OsNCl}_5]^{2-}$ ومعقد الأوزمايل $[\text{OsO}_2]^{2+}$ من أهم هذه المعقدات ، ويمتلك المعقد الأول شكل ثماني السطوح غير المنتظم كما يحتوي على رابطة ثلاثية $\text{Os} = \text{N}$ طولها 161 بيكومترا ويبدى المعقد تأثير ترانس (الذي سبق الإشارة إليه في نظرية المدارات الجزيئية) بمعنى أن الرابطة $\text{Cl}-\text{Os}$ في وضع ترانس مع الرابطة $\text{Os} = \text{N}$ ويبلغ طولها 261pm وهي أطول من الروابط $\text{Os} - \text{Cl}$ الأربعة الأخرى التي يبلغ طولها 236 pm مما يؤكد على قوة المرتبطة N^{3-} كما يلي :



ويعد الأنيون $[\text{OsO}_2(\text{OH})_4]^{2-}$ من أهم معقدات الأوزمايل الدايمغناطيسية والتي تحتوى على المجموعة $\text{O} = \text{Os} = \text{O}$ الخطية بالإضافة إلى أربع مرتبطات أخرى تشغل أركان مربع حول الذرة المركزية Os^{VI} . أما الخاصية الدايمغناطيسية فيمكن تفسيرها باستخدام نموذج نظرية المدارات الجزيئية مع الأخذ في الاعتبار تشوه ثماني السطوح على محور Z الذي يضم مجموعة الأوزمايل والذي يؤدي إلى انفصام المدارات e_g^* و t_{2g} ، ثم نفترض تكون (بالإضافة إلى روابط سيجمما) رابطتي باي تمتد كل منهما على الذرات الثلاث كما يلي :



إن تداخل ثلاثة مدارات ذرية يعطي ثلاثة مدارات جزيئية أحدها رابط π والثاني غير رابط n والثالث معاكس للرابط π كما في الشكل رقم (٩، ٥) وحيث إن هناك رابطتي باي فإن المدارات الجزيئية الستة المتولدة تكون $2\pi + 2n + 2\pi$ ، بينما تظل طاقة المدار الفلزي dxy كما هي دون تغير، وهنا يضطر الإلكترونان d^2 للتزواج فيه.

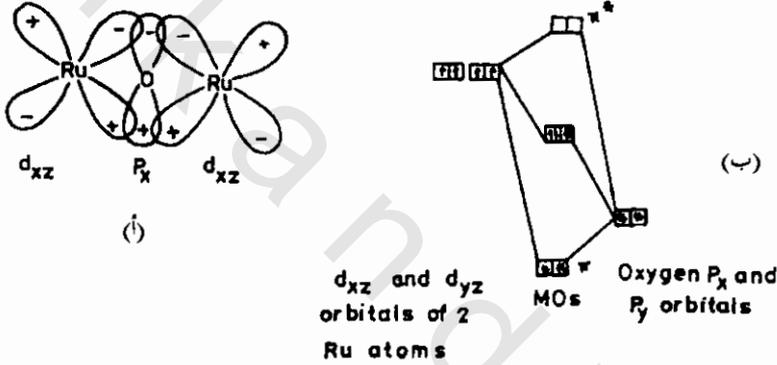


الشكل رقم (٩، ٥). مخطط المدارات الجزيئية في معقدات الأوزمايل $[OsO_2]^{2+}$.

إن مجموعة الأوزمايل $[OsO_2]^{2+}$ تشبه أيون اليورانيل $[UO_2]^{2+}$ كما تعتبر معقدات الأوزمايل ذات شكل ثماني السطوح يشغل أركانه أربع مرتبطات مثل OH^- أو هاليد أو $(C_2O_4)^{2-}$ أو NO_2^- أو NH_3 . أما معقدات الروثينيل $[RuO_2]^{2+}$ فتعتبر أقل شيوعاً وأهمها المعقد $Cs_2[RuCl_4O_2]$ الدايمغناطيسي والذي يتم تحضيره بإضافة $CsCl$ إلى محلول $conc. HCl / RuO_4$.

ب) معقدات العناصر ذات عدد التأكسد IV (d^4): تعتبر حالة التأكسد IV من أكثر حالات التأكسد ثباتاً بالنسبة لمعدن Os الذي يعطي المعقدات ذات الصيغة $[OsX_6]^{2-}$. أما معقدات الروثينوم $[RuX_6]^{2-}$ فهي أقل ثباتاً حيث يُخْتَزَل Ru^{IV} إلى Ru^{III} ، وتتميز معقدات كل من Os و Ru بأنها ذات شكل ثماني السطوح وذات لف إلكتروني منخفض يناظر إلكترونين منفردين.

ويتفاعل الأكسيد RuO_4 مع HCl في وجود KCl ويتكون المعقد $K_4[Cl_5RuORuCl_5]$ الدايمغناطيسي المحتوي على المجموعة $Ru-O-Ru$ الخطية فإذا اعتبرنا وجود هذه المجموعة على محور Z فإن الترتيب d^1_{yz} d^1_{xz} d^2_{xy} يكون هو توزيع لف إلكتروني منخفض. أما خاصية الدايمغناطيسية للمعقد فيمكن تحليلها بتكوين رابطتي باي (ذواتا ثلاثة مراكز ممتدة على الأنوية الثلاث) إحداهما تتكون من تشابك مدار الأكسجين p_x مع مداري أيوني الروثيوم d_{xz} والأخرى تتكون من تشابك مدار الأكسجين p_y مع المدارين d_{yz} على أيوني الروثيوم كما في الشكل رقم (٩، ٦).



الشكل رقم (٩، ٦). الترابط باي في المعقد $[Ru_2OCl_{10}]^{4+}$:

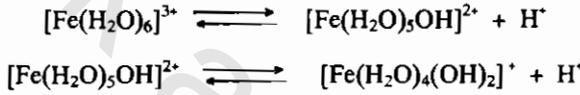
(أ) تشابك مدار الأكسجين p_x مع المدارين d_{xz} للأيونين Ru^{IV} لتكوين رابطة باي ذات ثلاثة مراكز.
(ب) مخطط المدارات الجزيئية.

ويعطي أيون Os^{IV} معقدات كبريتيتو مثل $[Os(SO_3)_6]^{2-}$ ومعقدات $[Os(bipy)Cl_4]$ و $[Os(diars)_2X_2]$ حيث $X = Cl$ أو Br أو I . أما بالنسبة لمعدن الحديد فنادرًا ما يعطي معقدات يكون فيها عدد تأكسده أكبر من III.

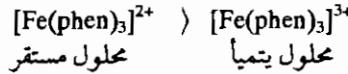
(ج) معقدات العناصر ذات عدد التأكسد III (d^5): تتميز معقدات Os^{III} و Ru^{III} بأنها ذات شكل ثنائي السطوح وذات لف إلكتروني منخفض يناظر وجود إلكترون

واحد منفرد. أما معقدات Fe^{III} فبعضها ذات لف منخفض وبعضها ذات لف عال ، كما يعطي الحديد مع معظم الأنيونات أملاحاً متبلرة تحتوي على الكاتيون $[Fe(H_2O)_6]^{3+}$. أما أحجار الشب (iron alums) فلها الصيغة $Fe_2(SO_4)_3 \cdot M_2^I SO_4 \cdot 24H_2O$ التي يمكن كتابتها في الصورة $[Fe(H_2O)_6] [SO_4]_2 [M(H_2O)_6]$ والتي تستخدم مواد كاوية في "عمليات الكي". أما أملاح الكبريتات $Fe_2(SO_4)_3 \cdot nH_2O$ فإنها تستخدم مواد مُخَثِّرة (Coagulant) في معالجة مياه الشرب ومياه الصرف الصحي والصناعي حيث يتمياً الحديد ويعطي في الماء راسباً بنياً تتعلق به الشوائب والمواد العالقة.

تمتلك أملاح الحديد III قابلية كبيرة للتميؤ في المحاليل المائية فمثلاً في أملاح البيركلورات $Fe(H_2O)_6(ClO_4)_3$ يحدث التميؤ على مراحل ينتج عنها أملاح قاعدية كما يلي :



ولكي نتجنب حدوث مثل هذا التميؤ فينبغي حفظ المحاليل عند رقم هيدروجيني (pH) منخفض ، وذلك بإضافة محلول حامض ، فمثلاً لكي يتكون المعقد الأيوني $[Fe(H_2O)_6]^{3+}$ ذو اللون البنفسجي ينبغي إضافة حامض للمحلول حتى تصل قيمة pH إلى الصفر تقريباً. ومن ناحية أخرى يتميز الحديد Fe^{III} على Cr^{III} بأنه يميل إلى تكوين معقدات أكثر ثباتاً مع المرتبطات المحتوية على ذرات أكسجين مانحة للإلكترونات ، فالأيون Fe^{III} يعطي مع المرتبطات NH_3 و $bipy$ و $phen$ (المحتوية على ذرات نتروجين مانحة) معقدات أقل ثباتاً وأكثر قابلية للتميؤ من معقدات الأيون Fe^{II} كما يلي :



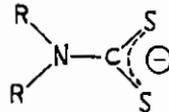
أما المرتبطات المحتوية على ذرات أكسجين مانحة ، فإنها تعطي معقدات ثابتة محتوية على الرابطة $Fe^{III}-O$ مثل تكوين المعقد القائم اللون عند إضافة محلول Fe^{III} إلى الفينول والذي يستخدم اختباراً مميزاً لهذه المواد العضوية ، وكذلك يختفي اللون الأصفر لمحلول $FeCl_3$ عند إضافة حامض H_3PO_4 نتيجة تكوين معقدات الفوسفاتو مثل $[Fe(PO_4)_3]^{6-}$ و $[Fe(HPO_4)_3]^{3-}$ وتوجد أمثلة عديدة للمعقدات المحتوية على $Fe^{III}-O$ مثل

$[Fe(acac)_3]$ و $[Fe(C_2O_4)_3]^{3-}$ لكن المعقد الأخير شديد التأثر بالضوء (photosensitive) فإذا ما تعرض للضوء يتأكسد أيون الأكسالات ويحتزل الأيون Fe^{III} وينتج عن هذا التحلل الضوئي المركب $CO_2 + FeC_2O_4$.

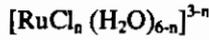
أما معقدات الحديد (Fe^{III}) مع أيون الفلوريد (F^-)، فهي ثابتة ولكنها مع أيون الكلوريد (Cl^-) والبروميد (Br^-) تكون أقل ثباتا. ومن ناحية أخرى فإن المعقد $[FeF_6]^{3-}$ له شكل ثماني السطوح. أما المعقدان $[FeCl_4]^-$ و $[FeBr_4]^-$ فلكل منهما شكل رباعي السطوح، كما يعطي الحديد (Fe^{III}) المعقد $[Fe(SCN)(H_2O)_5]^{2+}$ بلونه الأحمر الدموي المستخدم في الكشف عن أيون الحديد في التحليل الوصفي للكاثيونات.

وتعد معظم معقدات الحديد Fe^{III} ذات لف إلكتروني عال، ولا يظهر اللف المنخفض إلا في حالة المرتبطات القوية مثل bipy و phen. و CN^- الواقعة في مقدمة السلسلة الكيميائية الطيفية للمرتبطات، والتي يؤدي ارتباطها بالأيون Fe^{3+} (d^5) إلى ازدواج الإلكترونات في المعقد ذي اللف الإلكتروني المنخفض $[Fe(CN)_6]^{3-}$ ، والذي يمكن تحضيره بأكسدة المعقد $[Fe(CN)_6]^{4-}$ بماء الكلور. وجدير بالذكر أن المرتبطات مثل CN^- لها قابلية للاستبدال (labile) في المعقد الأول، مما يجعل له تأثيرا ساما على عكس المعقد $[Fe(CN)_6]^{4-}$ الذي لا يمتلك خاصية الاستبدال.

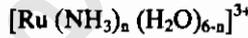
والآن سوف نستعرض باختصار الخواص المغناطيسية لمعقدات الحديد Fe^{III} ، والتي يكون بعضها ذا لف إلكتروني عال، ويساوي عزمها المغناطيسي حوالي 5.92 BM ويكون بعضها الآخر ذا لف إلكتروني منخفض، ويقارب عزمها المغناطيسي 2BM. وقد قام العالم كامبي (Cambi, 1931) بتحضير عدة معقدات لها الصيغة الجزئية العامة $[Fe(S_2CNR_2)_3]$ وتسمى ثنائي ألكايل ثنائي ثيوكارباميت الحديد III، وفيها يكون أيون الحديد محاطا بست ذرات كبريت، لأن هذه المرتبطة ثنائية الارتباط bidentate على النحو التالي:



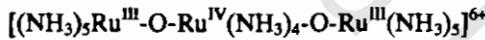
ولقد ذكرنا سابقا (في نظرية المجال البلوري) أن معقدا ما يكون ذا لف عال عندما تكون طاقة انفصام المدارات $P > \Delta_0$ (طاقة ازدواج الإلكترونات)، وإذا حدث العكس فإن المعقد يكون ذا لف إلكتروني منخفض. وفي بعض الحالات الحرجة تتساوى كل من P و Δ_0 وتعتبر المعقدات $[Fe(S_2CNR_2)_3]$ من أشهر الأمثلة لحدوث حالة تقاطع لف عال - لف منخفض (high spin/low spin crossover). أما أيون الروثينيوم (Ru^{III})، فإنه يعطي معقدات مائية سداسية التناسق مع الأيون Cl^- وتسمى معقدات كلورو-أكسو ذات الصيغة الجزيئية التالية:



حيث $n = 0$ إلى 6. كما يعطي الأيون Ru^{III} مع F^- معقدات فلورو مثل $[RuF_6]^{3-}$ ومع النشادر معقدات ذات الصيغة الجزيئية:



حيث $n = 3$ إلى 6 وإذا ما تم معالجة ملح الكلوريد $RuCl_3$ بمحلول الأمونيا المائية في الهواء يتكون معقد دايامغناطيسي ذو لون أحمر داكن في الصورة الصلبة وله الصيغة الجزيئية التالية:

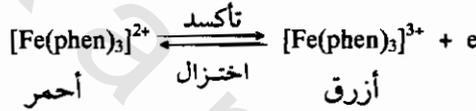


ويمكن تفسير الخاصية الدايامغناطيسية لهذا المعقد بافتراض حدوث تداخل باي بين مدارات الأكسجين ومدارات Ru وتكوّن رابطة ممتدة على خمس ذرات $Ru-O-Ru-O-Ru$ ، كما في حالة المعقد $[Ru_2OCl_{10}]^{4+}$ كما أسلفنا.

(د) معقدات العناصر ذات عدد التأكسد II (d^6): تحتوي المحاليل المائية لأملح الحديد علي الأيون $[Fe(H_2O)_6]^{2+}$ ذي اللون الأخضر الباهت الذي يوجد كذلك في الحالة الصلبة في ملح البيركلورات $Fe(ClO_4)_2 \cdot 6H_2O$ وملح الكبريتات $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ وفي ملح موهر $[(NH_4)_2SO_4 \cdot FeSO_4 \cdot 6H_2O]$ المستخدم مادة قياسية مختزلة في التحليل الحجمي، أما تميؤ هذه الأملاح فإنه يعطي محاليل غير حامضية (علي عكس تميؤ أملاح

Fe^{III} في الماء). وتعتبر معظم أملاح الحديد Fe^{II} غير ثابتة إذ أنها تتأكسد في الهواء الجوى وتتحول إلى أملاح Fe^{III} لكن قابليتها للتأكسد تعتمد على نوع الأنيون المرتبط (مثل CN^- و $C_2O_4^{2-}$ و EDTA) وكذلك على الرقم الهيدروجيني pH. فالمحاليل القلوية تتأكسد بسهولة، بينما في الوسط الحمضي تكون محاليل Fe^{II} أكثر ثباتا بالنسبة للتأكسد.

ويعطي الحديد معقدات ثماني السطوح ذات لف إلكتروني منخفض عندما يرتبط مع مرتبطات مثل phen و bipy و CN^- وتكون المعقدات الناتجة ثابتة، خصوصا عندما يكون التوزيع الإلكتروني في الحديد t_{2g}^6 . فمثلا يكون المعقد $[Fe(phen)_3]^{2+}$ ثابتا وذا لون أحمر قاتم، ويستخدم دليلا (فيروين Ferroin) في المعايرة لتفاعلات الأكسدة والاختزال بسبب التغير الملحوظ في اللون عندما يتأكسد إلى $[Fe(phen)_3]^{3+}$ كما يلي :



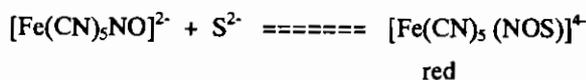
أما معقد سادس سيانو الحديدات II (حديدوسيانيد) الأصفر $K_4[Fe(CN)_6]$ فهو خامل حركيا، ولذلك فهو غير سام في الوسط القلوي والمتعادل. أما في الوسط الحمضي فإنه يتفكك وينتج HCN. كما يعطي هذا المعقد مع Fe^{III} راسبا أزرق داكنا يسمى أزرق بروسيا. ويستخدم المعقد الناتج في صناعة الحبر والبويات وطباعة الحروف الزرقاء، كما يعزي هذا اللون الأزرق إلى عملية انتقال الشحنة (Charge transfer) من الأيون Fe^{2+} إلى أيون Fe^{3+} . وفي عام ١٩٧٣ م نجحت الدراسات في تحضير بلورة منفردة (Single crystal) من هذا المعقد الذي له الصيغة الجزيئية التالية :



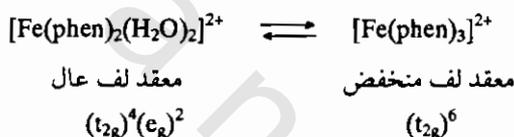
حيث $x =$ من ١٤ إلى ١٦.

ويمكن استبدال أحد أيونات CN^- في هذا المعقد بأحد المرتبطات H_2O أو CO أو NO_2^- وفي حالة استبدال CN^- بأيون NO^+ ينتج أيون النيتروبروسيد $[Fe(CN)_5NO]^{2-}$

الذي يمكن تحضيره عمليا بإضافة حامض HNO₃ 30% إلى المعقد [Fe(CN)₆]⁴⁻،
ويستخدم محلول النتروبروسيد الناتج في التحليل الوصفي للكشف عن أيون الكبريتيد
S²⁻ حيث يعطي معقدا ذا لون أحمر كما يلي:

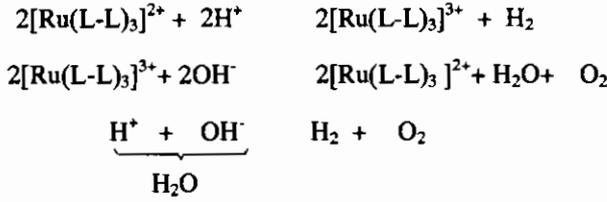


وتستخدم كبريتات الحديد II [Fe(H₂O)₆]SO₄ مع H₂SO₄ المركز في الكشف عن
أيون النترات في تجربة مشهورة تسمى "الحلقة السمراء" حيث يظهر لون بني يعزى إلى
تكوين معقد نيتروزايل الحديد [Fe(NO)(H₂O)₅]²⁺ الذي يبدو فيه أيون الحديد في حالة
التأكسد I. وتبدي بعض معقدات Fe^{II} ما يسمى بتقاطع لف عال/لف منخفض مثل
معقد الحديد مع الفينانثرولين كما يلي:



فمثلا تعتبر المعقدات [Fe(phen)₂X₂] و [Fe(bipy)₂X₂] دايامغناطيسية عند درجة
حرارة أقل من -125°C وهذا يناظر التوزيع الإلكتروني (t_{2g})⁶. أما إذا ارتفعت درجة
الحرارة إلى 75 °C فإن العزم المغناطيسي μ للمعقد يزداد بسرعة ويتعدى القيمة SBM
التي تناظر التوزيع الإلكتروني (t_{2g})⁴(e_g)² في الأيون Fe^{II}.

ويمكن الحصول على كثير من معقدات Ru^{II} باختزال كلوريد الروثنيوم RuCl₃
فنجصل على معقدات مثل [Ru(NH₃)₆]²⁺ و [Ru(en)₃]²⁺ و [Ru(bipy)₃]²⁺ و [Ru(phen)₃]²⁺
والتي تتميز بقابليتها للتأكسد، وبذلك تعتبر عوامل مختزلة. وفي السنوات الأخيرة
تركزت بعض الدراسات على تحضير معقدات تصلح للاستخدام عوامل حفازة
في التحلل الضوئي للماء بفرض تحويل الطاقة الشمسية إلى وقود هيدروجين كما
يلي:

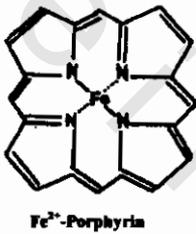


إن ثبات معقد النتروزايل $[\text{RuL}_3\text{NO}]^{3+}$ واستقراره يمثل مشكلة عملية في التخلص من النفايات في محطات الطاقة النووية. ذلك أن الانشطار النووي لليورانيوم والبلوتونيوم ينتج عنه النظير المشع ^{106}Ru ثم يتم بعد ذلك فصل اليورانيوم والبلوتونيوم عن نواتج الانشطار (مثل Ln, Sr, Cs) بالاستخلاص بالمذيب TBP (ثالث بيوتائل الفوسفات) فينتقل اليورانيوم والبلوتونيوم إلى هذا المذيب بينما تظل في الوسط HNO_3 المائي نواتج الانشطار جميعا ما عدا Ru الذي يصعب فصله والتخلص منه بسبب ترابط المذيب TBP مع معقد نيتروزايل الروثنيوم الذي يظل ذائبا في وسط المذيب العضوي.

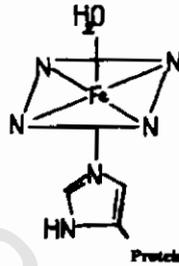
هـ) الكيمياء الحيوية للحديد

١ - دور الحديد في نمو النبات: يحتاج النبات لكي ينمو نموا طبيعيا إلى معادن كثيرة أهمها عنصر الحديد لكن Fe^{3+} يتمياً في التربة معطياً $\text{Fe}(\text{OH})_3$ غير القابل للذوبان، وبالتالي لا يستطيع النبات امتصاصه والاستفادة منه. ويؤدي نقص الحديد في النبات إلى خلل واضطراب في النمو، إذ تظهر أوراق النبات مصفرة ويؤثر هذا في إنتاج محاصيل الفاكهة مثل أشجار الموالح كالبرتقال والليمون. ويمكن معالجة هذه المشكلة الزراعية بإمداد الجذور بمحلول $\text{Fe}^{\text{III}}\text{-EDTA}$ الذائب الذي يصل إلى جذور الأشجار. وفي زراعة فول الصويا في تربة قلوية يتحول الأيون Fe^{III} إلى $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ويمكن حل المشكلة بإضافة محاليل مرتبطة مخلبية (polydentate) قادرة على إذابة الحديد الذي يحتاج إليه النبات في النمو.

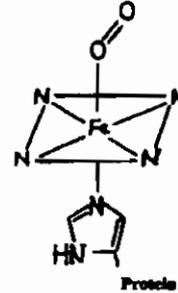
٢ - الحديد في الهيموجلوبين: في البداية يجب الإشارة إلى أهمية الهيموجلوبين في نقل الأكسجين في عمليات الأيض، حيث يتم نقل الأكسجين في الدم من الرئتين إلى أنسجة الجسم ثم يعود إلى الرئة دم غير محمل بالأكسجين، بينما يتم تخزين الأكسجين المنقول بواسطة بروتين يسمى "ميوجلوبين" بعدها يستخدم الأكسجين في عمليات الأيض داخل الجسم.



(أ)



(ب)



(ج)

الشكل رقم (٧، ٩). الشكل الجزئي للهيموجلوبين: (أ) معقد بورفيرين الحديدوز (مجموعة هيمو)، (ب) هيموجلوبين خال من الأكسجين، (ج) أوكسي هيموجلوبين..

ويسمى معقد بورفيرين الحديدوز "مجموعة الهيمو"، ويمثل أهم جزء في تركيب الهيموجلوبين، حيث يرتبط فيه أيون الحديد Fe^{3+} بأربع ذرات نتروجين بالإضافة إلى ذرة نتروجين خامسة في الهستدين المرتبط بالبروتين. أما المرتبطة السادسة فهي جزيء H_2O في حالة عدم وجود أكسجين ويسمى "هيموجلوبين خالي الأكسجين" ويتميز بلونه الأزرق المميز لدم الأوردة، فإذا حل O_2 محل H_2O فإنه يتكون "أكسي هيموجلوبين" أحمر اللون المميز لدم الشرايين.

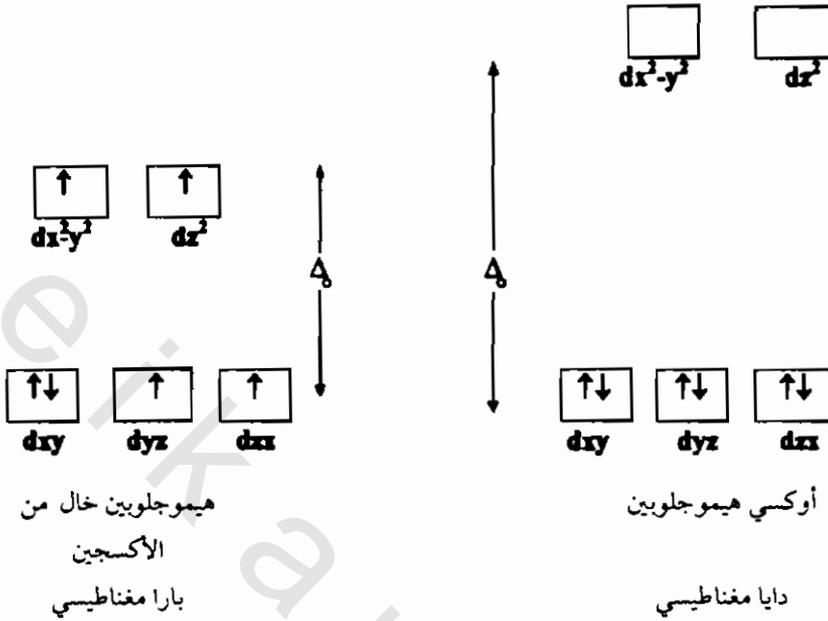
وهنا يطرح السؤال التقليدي وهو لماذا يكون أكسي هيموجلوبين معقدا

دايامغناطيسيا بينما يكون هيموجلوبين الخالي من الأكسجين معقدا بارامغناطيسيا؟

وللإجابة على هذا السؤال يجب الرجوع إلى نظرية المجال البلوري مع الأخذ في

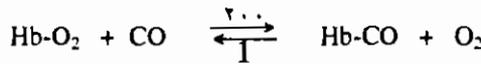
الاعتبار أن جزيء O_2 (علي عكس جزيء الماء) مرتبطة قوية التأثير في انفصام المدارات

3d في أيون الحديد Fe^{3+} . كما في الشكل رقم (٨، ٩).



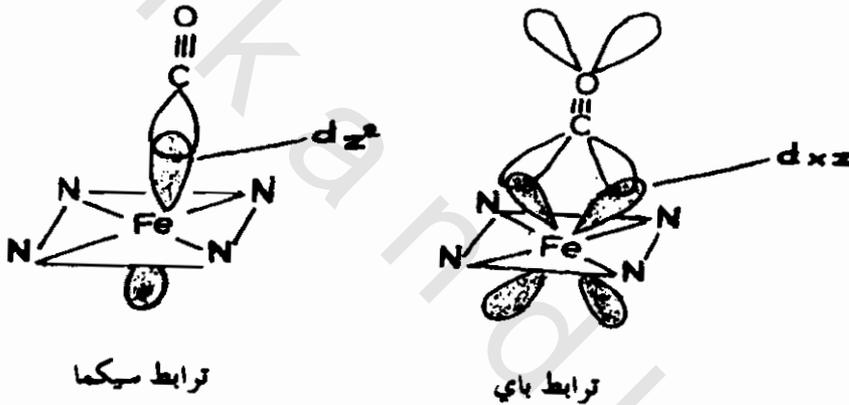
الشكل رقم (٨، ٩). انقسام المدارات 3d في الأيون Fe²⁺ في الهيموجلوبين.

والآن نطرح سؤالاً آخر عن تأثير غاز أول أكسيد الكربون في الإنسان إذا ما تم استنشاقه مع الهواء. والحقيقة أن غاز CO يعتبر مادة سامة لأنه يحل محل O₂ في معقد أكسي هيموجلوبين، ويتكون معقد أكثر ثباتاً يسمى "كربوكسي هيموجلوبين" لأن قابلية اتحاد الهيموجلوبين مع غاز CO تفوق قابليته للاتحاد مع غاز O₂ مائتي مرة تقريباً:



مما يدل على أن هذا الغاز السام يبطل مفعول الهيموجلوبين أو يفقده وظيفته في نقل O₂ من الرئة إلى خلايا الجسم ويترتب على ذلك الغيبوبة والإغماء، وربما الوفاة عندما تكون جرعة غاز CO المستنشق كبيرة.

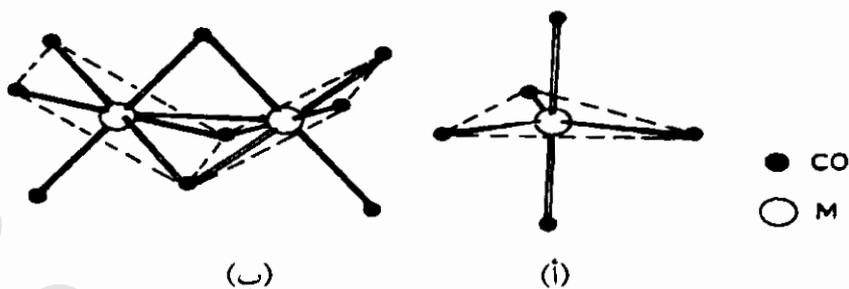
ويتميز معقد كربوكسي هيموجلوبين (Hb-CO) باستقراره. فما هو السبب في ذلك؟ إن سبب استقرار هذا المعقد يعزى إلى تكوين رابطة ثنائية بين Fe^{2+} مع ذرة كربون CO فتتكون رابطة سيجما (σ) بمنح زوج إلكترونات من ذرة الكربون إلى المدار الفارغ d_{z^2} في Fe^{2+} ، وكذلك يحدث تداخل بين المدار dxz في الحديد مع المدار الجزيئي المضاد للارتباط في $C\equiv O$ وتتكون رابطة باي (π). وبذلك تتكون رابطة ثنائية تجعل الترابط بين CO و Fe^{2+} ترابطاً قوياً جداً في كربوكسي هيموجلوبين كما في الشكل رقم (٩،٩).



الشكل رقم (٩،٩). الترابط سيجما وباي بين Fe^{2+} وبين جزيء CO.

١) المركبات العضوية المعدنية Organometallic compounds

١ - مركبات الكربونيل: تعطي ذرات هذه المعادن الثلاثة Fe و Ru و Os معقدات كربونيل سائلة ذات الصيغة الجزيئية $M(CO)_5$ ، وتتم عملية التحضير بتفاعل غاز CO مع مسحوق المعدن (في حالة Fe, Ru) أو مع رابع الأكسيد (في حالة Os) عند درجات حرارة عالية وضغط عال. وبعد المعقد $Fe(CO)_5$ مادة سامة ذات تركيب جزيئي ثنائي الهرمية المثلي مثل $Ru(CO)_5$ و $Os(CO)_5$ ، كما في الشكل رقم (٩،١٠).

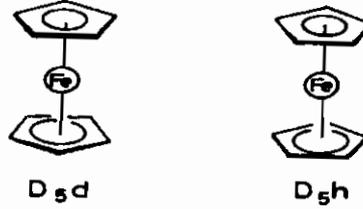


الشكل رقم (١٠، ٩). مركبات الكربونيل. (أ) $M(CO)_5$ ، (ب) $M_2(CO)_8$.

وعند إذابة المعقد $Fe(CO)_5$ في مذيبات عضوية ثم تعريضه للأشعة فوق البنفسجية تتكون بلورات برتقالية اللون متطايرة من المعقد الثنائي $Fe_2(CO)_9$ ، الذي يتكون تركيبه الجزيئي من شكل ثماني السطوح، مع وجود ثلاث مرتبطات CO جسرية فيه، كما في الشكل رقم (١٠، ٩b). وقد تم حديثاً تحضير معقدات الكربونيل مع Os وRu لكن المعقدات المتكونة لها تركيب ثلاثي $M_3(CO)_{12}$ المحتوي على ثلاث روابط فلزية M-M.

٢ الفيروسين: يسمى المركب $[Fe(\eta^5-C_5H_5)_2]$ فيروسين، ويتكون من أيون حديد مع جزئين من سيكلوبنتادايين. وبعد اكتشافه في بداية الخمسينات نقطة تحول في علم الكيمياء العضوية المعدنية. والمركب عبارة عن بلورات برتقالية درجة انصهارها 174°M ، وله ثبات حراري عند درجات حرارة أكبر من 500°M . ويمتلك هذا المعقد خاصية دايامغناطيسية يمكن تفسيرها ببساطة (طبقاً لنظرية رابطة التكافؤ) بأن الأيون Fe^{2+} (d^6) يستقبل في المدارات الستة المهجنة d^2sp^3 ستة أزواج من الإلكترونات، لأن كل جزيء من $C_5H_5^-$ يمنح ثلاثة أزواج من الإلكترونات غير المشتركة في روابط σ داخل الجزيء ويسمى هذا المركب ساندوتشا (sandwich compound) بمعنى أن دراسات التركيب الجزيئي تشير إلى وجود حلقتي سيكلوبنتادايين متوازيتين بينهما

أيون الحديد Fe^{II} كما أكدت القياسات البلورية للأشعة السينية أن الحلقتين في وضع اكليسييد (D_{5h}) وليست في وضع ستاجارد (D_{5d})، كما ساد بذلك الاعتقاد من قبل (الشكل رقم ٩، ١١).

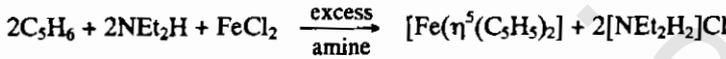


الشكل رقم (٩، ١١). تركيب الفيروسين $Fe(\eta^5-C_5H_5)_2$.

* يشير الرقم η^5 إلى عدد ذرات الكربون في المرتبطة التي تسمى Pentahapto ligand.

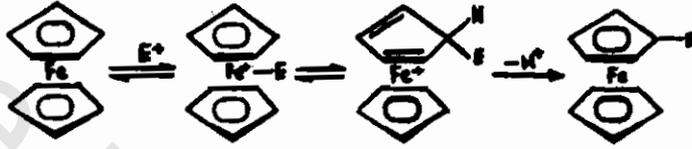
* طول الرابطة $Fe-C = 203 \pm 2 \text{ pm}$ وطول الرابطة $C-C = 139 \pm 6 \text{ pm}$

وقد وجد أن كلا من Ru و Os يعطي معقدات مشابهة وهي روثنوسين $[Ru(\eta^5(C_5H_5)_2)]$ وأوزموسين $[Os(\eta^5(C_5H_5)_2)]$ التي تمتلك التركيب الجزيئي نفسه مثل الفيروسين بمعنى أن حلقتي السيكلوبنتادايين متوازيتان في وضع اكليسييد، ويمكن تحضير الفيروسين عمليا باستخدام نتروجين قاعدي لنزع بروتون من المركب C_5H_6 كما يلي:



ويتميز الفيروسين بالثبات الحراري في الماء، وفي الهواء الجوي، ولكنه تحت ظروف خاصة يمكن أن يتأكسد إلى أيون فيروسين $[Fe^{III}(\eta^5(C_5H_5)_2)]^+$. كما تتميز حلقتا السيكلوبنتادايين بالخاصية الحلقية (aromaticity) في تفاعلاتها. فمثلا يصعب حدوث هدرجة للفيروسين، ولا يتفاعل كسائر الداينز تفاعل ديلز-ألدر ولا النترتة ولا الهلجنة، بسبب تأكسده إلى أيون الفيروسين، لكن الفيروسين يتفاعل تفاعل فريدل-كرافت، حيث يتم استبدال أيون H^+ بمجموعة إلكتروفيل E^+ تظهر في المركب الناتج.

وتبدأ خطوات التفاعل بارتباط المجموعة E^+ بذرة الحديد، يلي ذلك انتقالها إلى الحلقة C_5H_5 ثم خروج الأيون H^+ الذي تم استبداله. ويمكن تلخيص هذه الخطوات كما يلي:



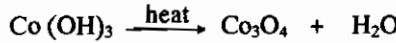
أما الروثينوسين والأوزموسين فيمكن أن يحدث لهما التفاعلات نفسها بدرجة أقل من الفيروسين. ويبدو أن سبب ذلك هو انخفاض فاعليتهما نتيجة لكبر الحجم الذري لهذين المعدنين Os, Ru.

(٣, ٩) الثلاثية الثانية Co, Rh, Ir The second triad

يعد العنصران الروديوم Rh والإيريديوم Ir من المعادن النادرة، إذ يبلغ الأول حوالي 0.0001 والثاني 0.001 من القشرة الأرضية ومع أن معدن الكوبلت أكثر وفرة إذ يبلغ 29 ppm فإنه يعتبر من حيث ترتيب الوفرة العنصر الثلاثين في القشرة الأرضية، وأقل عناصر السلسلة الانتقالية الأولى شيوعاً. ويوجد معدن الكوبلت في خامات أسمالتايت $CoAs_2$ وكوبلتايت $CoAsS$ ولينايت Co_3S_4 . وتوجد أهم هذه المصادر في أفريقيا وكندا وأستراليا وروسيا. أما معدنا الروديوم والإيريديوم فيوجدان في معادن البلاتين، وأهم الخامات التي تحتوي على المعدن الأول Rh هي خامات كبريتيد-نحاس-نيكل (في جنوب أفريقيا وكندا)، وتحتوي على نسبة 0.1% من Rh. أما الإيريديوم فيمكن الحصول عليه من خامات أوزميريديوم (المحتوية على 50% Ir) أو إريديوزميوم (المحتوية على 70% Ir) في ألاسكا وجنوب إفريقيا.

(١، ٣، ٩) استخلاص المعادن و استخدامها

تتم في البداية عملية تجميع الخام للتخلص من بعض الشوائب في صورة خبث. يلي ذلك إضافة حامض الكبريتيك إلى المتبقي من الخام، فلا يذوب النحاس وإنما يذوب كل من Fe و Co و Ni، ثم يتم ترسيب الحديد باستخدام الجير بينما يتم ترسيب الكوبلت باستخدام هيوكلوريت الصوديوم كما يلي:



ثم يلي ذلك اختزال أكسيد الكوبلت بتسخينه مع الفحم النباتي أو الألومنيوم، وبذلك يمكن الحصول على معدن الكوبلت كما يلي:

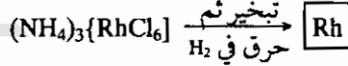
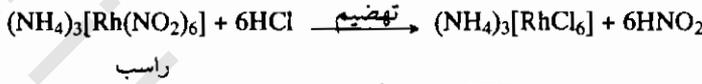
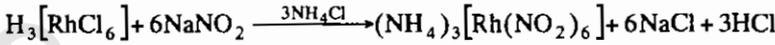
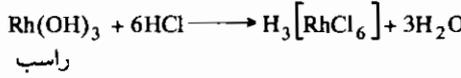


أما الكوبلت النقي فيمكن الحصول عليه من التحليل الكهربائي لمحلول مائي يحتوي على كبريتات الكوبلت الثنائي مع كبريتات الأمونيوم.

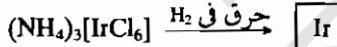
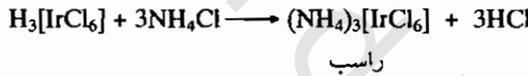
يصل الإنتاج العالمي إلى آلاف الأطنان من معدن الكوبلت. تستخدم نسبة كبيرة منه في إنتاج الكيماويات اللازمة لصناعة الخزف، وكذلك إنتاج الصبغات الزرقاء اللازمة لصناعة الحبر والبويات، كما تستخدم بعض مركبات الكوبلت عوامل حفازة في تفاعلات الهدرجة أو نزع الهيدروجين في التفاعلات العضوية. وحيث إن للكوبلت خاصية الفرومغناطيسية، فإنه يستخدم في تصنيع المغناطيسات القوية والدائمة في سبيكة معروفة تسمى أليكو (Al-Ni-Co) والتي لها قوة مغناطيسية أكبر بكثير من مغناطيس الحديد الصلب. أما سبيكة ستيليت (Stellite) فتتكون من W-Cr-Co وتتميز بالصلابة الشديدة حتى عند درجات الحرارة العالية، ولذا تستخدم في تصنيع آلات القطع الصلبة، وفي صمام آلات الاحتراق الداخلي والتربينات.

أما المعدنان الآخران Ir, Rh فيمكن الحصول عليهما من معادن البلاتين بعد إذابة Au, Pd, Pt في الماء الملكي وإذابة Ag في صورة ملح نترات وبعد ذلك تبقى مادة صلبة

يتم صهرها مع ملح NaHSO_4 ثم يضاف إليها الماء لإذابة الروديوم في صورة $\text{Rh}_2(\text{SO}_4)_3$ الذي نحصل منه على المعدن كما يلي :



والآن نعود إلى المادة الصلبة المتبقية التي لم تذوب في الماء ، والتي يتم صهرها مع Na_2O_2 ثم إضافة الماء إلى الناتج لإذابة كل من Ru و يبقى IrO_2 مادة صلبة يمكن إذابتها في الماء الملكي ، ثم تحويلها إلى معقد غير ذائب كما يلي :



ونظرا لندرة هذين العنصرين فإن استخداماتهما تكون محدودة. فمثلا يستخدم العنصر Ir (مثل الأوزميوم) في تصنيع سبائك شديدة الصلابة وفي تصنيع الأقطاب Pt/Ir المعمرة التي تستخدم في طائرات الهليكوبتر. أما معدن الروديوم (Rh) فإنه يستخدم عاملا حفازا في التفاعلات الحفزية ، كما تستخدم معقدات Rh مع الفوسفين عوامل حفازة في تفاعلات الهدرجة.

(٢, ٣, ٩) خصائص الفلزات Ir, Rh, Co

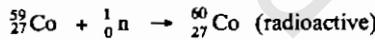
يلخص جدول (٩,٥) أهم خصائص المعادن Ir, Rh, Co، ويلاحظ أن فلز

الإيريديوم هو أكبر المعادن كثافة علي عكس الاعتقاد الذي كان سائدا من قبل بأن فلز الأوزميوم هو أكبر المعادن كثافة.

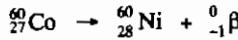
الجدول رقم (٥، ٩). بعض خواص الفلزات Ir, Rh, Co.

Ir	Rh	Co	الخواص
[Xe]4f ¹⁴ 5d ⁷ 6s ²	[Kr]4d ⁸ 5s ¹	[Ar]3d ⁷ 4s ²	التوزيع الإلكتروني
2.2	2.2	1.8	السالبية الكهربية
135.5	134	125	نصف قطر الذرة (pm)
2443	1960	1495	درجة الانصهار
22.61	12.39	8.90	الكثافة (g/cm ³)
26.4	21.6	16.3	حرارة الانصهار (ΔH _{fus} (KJ/mole)

ويتميز الكوبلت بأنه معدن صلب ذو لون أبيض مزرق، كما يتميز (مثل Ni, Fe) بالخاصية الفرومغناطيسية ويوجد للكوبلت نظير واحد هو ⁵⁹Co وعند قذفه بالنيوترونات يتحول إلى النظير ⁶⁰Co المشع كما يلي:



ويتميز النظير المشع ⁶⁰Co بالتحلل الإشعاعي بيتا حيث يتحول إلى النظير ⁶⁰Ni غير المشع كما يلي:



ويعتبر النظير ⁶⁰Co مصدرا لأشعة بيتا وأشعة جاما، ولذا يستخدم في مجال علاج الأورام الخبيثة. أما المعدنان Ir و Rh فهما يتميزان أيضا بالصلابة أكثر من الكوبلت. ويوجد في الطبيعة نظير واحد للروديوم، ونظيران للإيريديوم وهما ¹⁹¹Ir بنسبة 37.3% و ¹⁹³Ir بنسبة 62.7%.

(٣، ٣، ٩) النشاط الكيميائي للمعادن Ir, Rh, Co

يعتبر معدن الكوبلت أقل نشاطا من الحديد فلا يتأثر بالأكسجين الجوي في درجات الحرارة العادية، ولكن عند تسخينه يتأكسد في البداية إلى Co_3O_4 ، فإذا استمر التسخين إلى 900°C يتكون CoO . ويتميز الكوبلت بقابليته للذوبان ببطء في الأحماض المعدنية المخففة مثل HCl و H_2SO_4 ، ويحل محل الهيدروجين الذي يتصاعد ثم يتكون ملح Co^{2+} . أما حامض HNO_3 فإنه يصيب المعدن بحالة خمول *Passivity* ويتفاعل المعدن الساخن مع الهالوجينات ومع اللافلزات ماعدا H_2 ، N_2 . يتفاعل المعدن Ir, Rh الساخن ببطء مع الأكسجين والهالوجينات ولكن المعدنين لا يتأثران بالأحماض، ولذا يتم استخلاصهما بصهر المعدن مع أحد الأملاح الصلبة كما سبق الإشارة إلى طرق الاستخلاص. ويضم الجدول رقم (٩، ٦) أمثلة عديدة لمركبات المعادن في حالات تأكسد مختلفة.

الجدول رقم (٩، ٦). أعداد التأكسد والشكل الجزيئي لبعض مركبات Ir, Rh, Co.

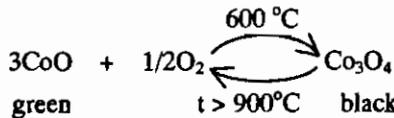
oxidn no.	coord no.	shape	Co	Rh/ Ir
0 (d^9)	6	octahedral	$\text{Co}_2(\text{CO})_8$	$\text{M}_4(\text{CO})_{12}$
1 (d^8)	4	square	—	$[\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3]$
	4	square	—	$\text{Ir}(\text{CO})\text{Cl}(\text{PPh}_3)_2$
	6	octahedral	$[\text{Co}(\text{bipy})_3]^+$	—
2 (d^7)	4	square	$\text{Co}(\text{phthalocyanine})$	$\text{RhCl}_2\{\text{P}(\text{o-Me C}_6\text{H}_4)_3\}_2$
	4	tetrahedral	$[\text{CoCl}_4]^{2-}$	—
	6	octahedral	$[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$	$[\text{Rh}_2(\text{O}_2\text{CMe})_4(\text{H}_2\text{O})_2]$
	8	dodecahedral	$[\text{Co}(\text{NO}_3)_4]^{2-}$	—
3 (d^6)	6	octahedral	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$	$[\text{MCl}_6]^{3-}$
4 (d^5)	6	octahedral	$[\text{CoF}_6]^{2-}$	$[\text{MCl}_6]^{2-}$
5 (d^4)	6	octahedral	—	$[\text{MF}_6]^-$
6 (d^3)	6	octahedral	—	$[\text{MF}_6]$

ويلاحظ أن أعلى عدد تأكسد هو +6 (أقل من حالة الثلاثي الأول Os, Ru, Fe) وتعتبر حالات التأكسد +2, +3 أكثر حالات التأكسد شيوعاً بالنسبة للكوبلت، فيوجد في المحلول المائي معقد $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$. أما المعقد $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ فهو عامل مؤكسد لا يلبث أن يختزل بسرعة إلى Co^{2+} ، ويؤكسد الماء ويتصاعد غاز O_2 ، ولذا فإن معقدات الأيون Co^{3+} محدودة خصوصاً مع المرتبطات المحتوية على ذرات نتروجين مانحة للإلكترونات. كما تتميز تلك المعقدات بأنها ديامغناطيسية ذات الترتيب الإلكتروني t_{2g}^6 بسبب قوة المجال البلوري بين المرتبطات والأيون Co^{3+} . أما في المعقدات $[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, $[\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ فإن مقدار انفصام المدارات 4d, 5d يكون أكبر من حالة الكوبلت. وبناء على ذلك فإن أهم أعداد التأكسد للعنصرين Ir, Rh هو +3 (وليس +2).

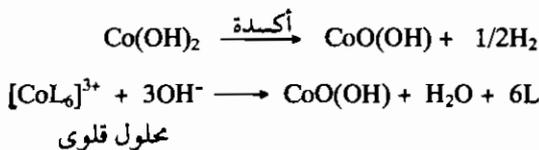
Ir, Rh, Co (٩, ٣, ٤) مركبات

Oxides (٩, ٣, ٤, ١) الأكاسيد

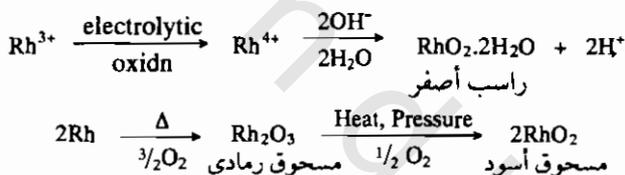
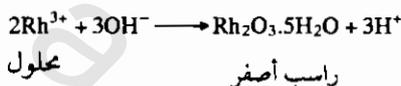
يعتبر CoO (مسحوق أخضر زيتوني) هو الأكسيد الوحيد لمعدن ثنائي التكافؤ، ويمكن تحضيره بالتسخين الشديد للمعدن في الهواء أو تسخين الهيدروكسيد أو الكربونات أو النترات بمعزل عن الهواء. ويعتبر الأكسيد CoO مستقراً في الهواء في درجة حرارة الغرفة ودرجات أعلى من 900°C . أما إذا تم تسخينه عند درجة 600°C مثلاً فإنه يتحول إلى الأكسيد الأسود Co_3O_4 الذي يمكن كتابته صيغته في صورة $(\text{Co}^{\text{II}}\text{Co}_2^{\text{III}}\text{O}_4)$. ويمكن تلخيص ذلك كما يلي:



كما تؤدي أكسدة الهيدروكسيد $\text{Co}(\text{OH})_2$ إلى تكوين مادة ذات لون بني داكن تعطي بعد تجفيفها عند 150°C أكسي هيدروكسيد الكوبالت III كما يلي:



أما الأكسيد Rh_2O_3 الرمادي اللون والذي يعد الأكسيد الوحيد الثابت للروديوم فيمكن الحصول عليه إما بتسخين المعدن مع O_2 حتى درجة 600°C ، أو بتسخين الملح الصلب RhCl_3 أو $\text{Rh(NO}_3)_3$. أما إذا أضيف محلول قلوي إلى محلول ملح Rh^{III} فإنه يتكون راسب أصفر من $\text{Rh}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ وكذلك إذا أجريت أكسدة الكتروليتية لـ Rh^{III} ثم أضيف إليه محلول قلوي يتكون راسب أصفر من $\text{RhO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ لا يمكن نزع الماء منه. أما الأكسيد RhO_2 اللامائي فيمكن تحضيره بتسخين Rh_2O_3 في جو من الأكسجين وتحت ضغط عال. ويمكن تلخيص هذه التفاعلات كما يلي :



أما الأكسيد IrO_2 الأسود فهو الأكسيد الوحيد المعروف للإيريديوم، ويمكن الحصول عليه بتسخين المعدن في الأكسجين أو بإضافة محلول قلوي إلى $[\text{IrCl}_6]^{2-}$ ثم نزع الماء من الراسب الناتج. والمشكلة التي تواجهه من يقوم بإجراء هذه التفاعلات هي وجود بعض ذرات المعدن غير المتفاعلة في الأكسيد IrO_2 . أما الأكسيد Ir_2O_3 فيمكن الحصول عليه بحرق الملح K_2IrCl_6 مع ملح Na_2CO_3 . إلا أن هذا الأكسيد غالباً ما يكون غير نقي، ويتأكسد بسرعة إلى ثاني أكسيد الإيريديوم IrO_2 .

Halides (٢, ٤, ٣, ٩) الهاليدات

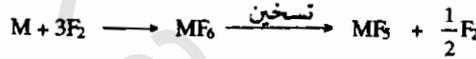
يمكن تقسيم هاليدات المعادن Ir, Rh, Co إلى ثلاث مجموعات رئيسية باستثناء ثالث فلوريد الكوبلت CoF_3 :

(أ) فلوريدات IrF_n, RhF_n حيث $n < 4$.

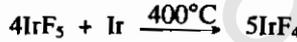
(ب) ثالث هاليد IrX_3, RhX_3 .

(ج) ثاني هاليد الكوبلت CoX_2 .

وتوجد الفلوريدات IrF_6, RhF_6 في الحالة الصلبة، وتتميز بقابليتها للتطاير وعدم الثبات الحراري، ويمكن تحضيرها مباشرة من المعدن بتفاعله مع غاز الفلور F_2 ، ويؤدي التحلل الحراري لها إلى تكوين فلوريدات IrF_5, RhF_5 كما يلي:



أما رابع الفلوريد RhF_4 أحمر اللون فيمكن تحضيره من $RhBr_3$ مع BF_3 ، بينما يتم تحضير IrF_4 باختزال IrF_5 بكمية مناسبة من معدن الإريديوم الأسود كما يلي:



أما الهاليدات IrX_3, RhX_3 فهي أكثر الهاليدات استقراراً. ويمكن الحصول عليها في صورة لامائية من تفاعل المعدن نفسه مع الهالوجين. وتتميز هذه الهاليدات بضعف فاعليتها وعدم قابليتها للذوبان في الماء. ويمكن الحصول على هاليدات مائية مثل $RhF_3 \cdot 6H_2O$ من المحاليل المائية المحتوية على الأيون $[Rh(H_2O)_6]^{3+}$. أما الملح المائي $RhCl_3 \cdot 3H_2O$ فهو أشهر هاليدات الروديوم، ويتم تحضيره بتسخين الفلز Rh مع KCl وإمرار غاز Cl_2 ثم استخلاص المركب الناتج بالماء، ثم إضافة KOH إليه لترسيب Rh_2O_3 الذي يمكن إذابته في HCl ثم التبخير حتى الجفاف ليعطي ملح الكلوريد المائي $RhCl_3 \cdot 3H_2O$. أما ثالث الفلوريد IrF_3 اللامائي فيتم تحضيره باختزال IrF_6 مع Ir. وأما الهاليدات $IrBr_3, IrCl_3$ فيتم تحضيرها بتسخين المعدن مع غاز Cl_2 أو Br_2 . وعند إذابة

الأكسيد Ir_2O_3 في حامض HCl ينتج ملح الكلوريد المائي $IrCl_3 \cdot 3H_2O$ القابل للذوبان في الماء ويعتبر هذا الملح نقطة البداية في تحضير الكثير من مركبات الإيريديوم. ويعتبر ثالث فلوريد الكوبلت CoF_3 البني اللون عاملاً مؤكسداً قوياً ينتج من تفاعل غاز F_2 مع $CoCl_2$ عند درجة حرارة $250^\circ C$ وهو حالة خاصة لثالث هاليد الكوبلت، أما باقي الهاليدات فكلها تمتلك الصيغة CoX_2 . فمثلاً يتم تحضير الملح CoF_2 اللامائي بتسخين $CoCl_2$ مع HF، وأما $CoCl_2$ و $CoBr_2$ فيمكن الحصول عليهما بتفاعل الهالوجين مع المعدن Co الساخن. ويتم تحضير ملح اليوديد CoI_3 بتفاعل HI مع المعدن الساخن وتسمى كل هذه الطرق بالطرق الجافة المستخدمة في تحضير الأملاح CoX_2 اللامائية التي تذوب في الماء معطية محاليل حمراء اللون تحتوي على $[Co(H_2O)_6]X_2$ ، كما يمكن الحصول على مثل هذه المحاليل بإذابة المعدن Co نفسه أو أكسيده، أو ملح الكربونات في الحامض HX المناسب. ويستخدم كلوريد الكوبلت ($CoCl_2$) دليلاً كاشفاً في السليكاجيل المجففة، فعندما يتعرض الملح اللامائي إلى الرطوبة يتحول لونه الأزرق إلى اللون الأحمر القرنفلي للملح المائي. كما يستخدم المحلول المائي لهذا الملح في الحبر السري فيكون لون الكتابة على الورق أحمر باهتا لا يكاد يرى بالعين المجردة، وعند تسخين الورقة يصبح الملح $CoCl_2$ لامائياً، وتظهر الكتابة باللون الأزرق واضحة.

(٩, ٣, ٥) معقدات Ir, Rh, Co

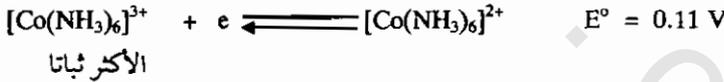
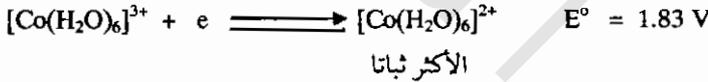
(٩, ٣, ٥, ١) معقدات العناصر ذات عدد التأكسد IV (d^5)

توجد هذه المعقدات في حالة مستقرة فقط مع الأيون Ir^{IV} ، فمثلاً تعتبر الأملاح $[IrX_6]^{2-}$ كلها ثابتة ومستقرة. ويمكن الحصول على المعقد $[IrF_6]^{2-}$ باختزال المركب $[IrF_6]^-$. كما يمكن تحضير المعقد $[IrCl_6]^{2-}$ بأكسدة المركب $[IrCl_6]^{3-}$ بالكلور، ويسمى المعقد الناتج سداسي كلورو إريديات IV ويضم التوزيع الإلكتروني $(t_2g)^5$. بمعنى أنه يحوى إلكترونات واحداً منفرداً، ويكون عزمه المغناطيسي $\mu = 1.73$ إلا أن قياسات العزم المغناطيسي تعطى عزمًا أقل من 1.73، ويقل العزم المقاس بزيادة درجة الحرارة. وقد

ساعد على تفسير ذلك قياسات طيف رنين اللف الإلكتروني (ESR) للمعقد $(\text{NH}_4)_2[\text{IrCl}_6]$. وقد أمكن تفسير التركيب الدقيق لطيف هذا المعقد باعتبار أن الإلكترون المنفرد في المدار $(t_{2g})^5$ يقضي ٨٠٪ فقط من وقته على الأيون Ir^{4+} ويقضي ٢٠٪ من وقته بالتساوي على المرتبطات الست 6Cl^- المحيطة بأيون الإريديوم. وقد كان هذا هو أول إثبات تجريبي على انتشار السحابة الإلكترونية من ذرة عنصر انتقالي على أجزاء المعقد أو المرتبطات المحيطة به.

(٢, ٥, ٣, ٩) معقدات العناصر ذات عدد التأكسد III(d⁶)

تأخذ هذه المعقدات شكل ثماني السطوح، وتكون ذات لف إلكتروني منخفض بترتيب $(t_{2g})^6$. ويعتبر كبر قيمة الطاقة الفاصلة Δ من أهم عوامل استقرار هذه المعقدات. ويبدى المعقد $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ خصائص اللف الإلكتروني المنخفض إلا أنه عامل مؤكسد قوى، أي أنه غير مستقر سرعان ما يختزل إلى $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ في الوسط المائي، ولذلك يندر وجود أملاح مائية من Co^{III} مما يدل على أن كبر قيمة Δ ليس هو العامل الوحيد المؤثر على استقرار عدد التأكسد III وإنما هناك عامل آخر وهو جهد الاختزال E° للأيونين $\text{Co}^{III}/\text{Co}^{II}$ والذي يختلف باختلاف المرتبطات كما يلي:

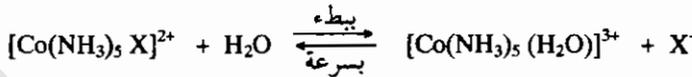


وهذا يعنى صعوبة تأكسد Co^{2+} إلى Co^{3+} في وجود H_2O وسهولة التأكسد في وجود NH_3 ، ويساعد أيضا على هذا التأكسد زيادة الرقم الهيدروجيني pH نتيجة تكوين الهيدروكسيد طبقا للمعادلة التالية:



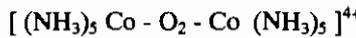
ويتم الحصول على معقدات Co^{III} خلال عملية أكسدة Co^{II} تحت ظروف مناسبة إما

بإمرار تيار من الهواء أو إضافة محلول مائي من H_2O_2 . فالمعقدات $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ و $[Co(NH_3)_4X_2]^+$ و $[Co(NH_3)_5X]^{2+}$ (حيث $X = Cl^-$ أو Br^- أو NO_3^-) يمكن تحضيرها بأكسدة الخليط المائي NH_3 , NH_4X , CoX_2 وتعتبر هذه المعقدات ثابتة حركيا إذ يصعب استبدال المرتبطة X بمرتبطة أخرى كما يلي :

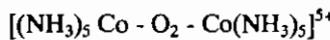


ولذا يستغرق تفاعل الاستبدال هذا فترة طويلة تصل إلى عدة ساعات أو عدة أيام حتى يتم الاستبدال.

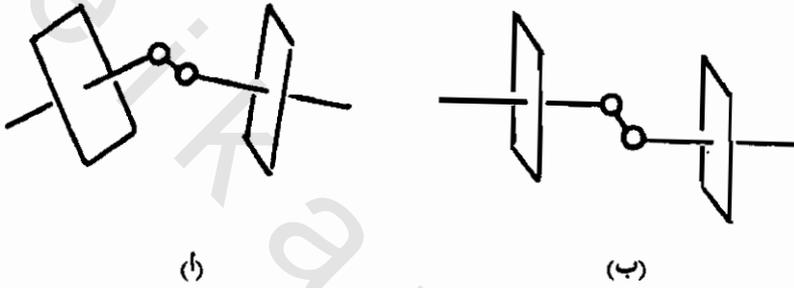
ويعتبر الأيون NO_2^- من أهم المرتبطات إذ أنه يتحد مع Co^{3+} ويعطي معقدا معروفا يسمى كوبلتي نيتريت الصوديوم $Na_3[Co(NO_2)_6]$ برتقالي اللون ويستخدم محلوله المائي في التحليل الوزني لأيون K^+ على هيئة $K_3[Co(NO_2)_6]$ الذي يمكن أن يتفاعل مع F_2 منتجا معقدا آخر هو $K_3[CoF_6]$ الذي يعتبر معقدا متميزا للكوبلتي لأنه المعقد الوحيد سداسي هالو، ولأنه المعقد الوحيد البارامغناطيسي إذ يقدر عزمه المغناطيسي بحوالي $5.8 BM$ عند درجة حرارة الغرفة. أما المعقد $[Co(CN)_6]^{3-}$ فهو دايا مغناطيسي ومستقر مثل $[Fe(CN)_6]^{4-}$ ويحوى الترتيب الإلكتروني $(t_2g)^6$ ، ولذا فهو مادة غير سامة بسبب استقراره الحركي. وعند تحضير معقد يحتوي على Co^{III} و NH_3 بأكسدة Co^{II} في محلول مائي من الأمونيا يتكون مركب وسيط صلب بنى اللون يمكن كتابة صيغته الجزئية كما يلي :



وهو معقد دايا مغناطيسي يحوى أيون Co^{III} ومجموعة بيروكسو O_2^{2-} ويتميز بالاستقرار في وجود محلول مركز من الأمونيا، أما في الوسط الحامضي فإنه يتفكك إلى Co^{II} ، O_2 . وعند معالجة هذا المعقد بعامل مؤكسد مثل $S_2O_8^{2-}$ فإنه يتحول إلى معقد آخر أخضر اللون بارامغناطيسي ($\mu = 1.7 BM$) يمكن كتابة صيغته الجزئية كما يلي :



ويحتوى الشكل الجزيئي للمركب الوسيط (البنّي) على المجموعة Co-O-O-Co التي لها الشكل الفراغي نفسه كما في الجزيء H-O-O-H (شكل ١٢، ١٩). أما بالنسبة للمعقد الثاني (الأخضر)، فقد أكدت قياسات ESR أن ذرتي الكوبلت متكافئتان فيه كما بينت قياسات الأشعة السينية أن المجموعة Co-O-O-Co مستوية الشكل وأن طول الرابطة O-O يقارب طولها في السوبر أكسيد O_2^- ، وبناء على ذلك فإن هذا المعقد يحوى أيوني Co^{III} مرتبطين بجسر سوبر أكسيد كما في الشكل (١٢، ٩ب):



الشكل رقم (١٢، ٩). الرابطة O_2 الجسرية في معقدات الكوبلت.

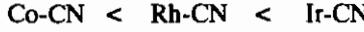
(أ) جسر O_2^{2-} بيروكسو.

(ب) جسر O_2^- سوبر أوكسو.

وباستثناء معقدات Co^{III} الخضراء المحتوية على سوبر أكسيد ومعقدات الفلورو الزرقاء $[Co F_6]^{3-}$ ، $[Co F_3(H_2O)_3]$ فإن باقي معقدات الكوبلت الثلاثي (Co^{III}) تكون ذات لف إلكتروني منخفض $(t_2g)^6$ و بالتالي فهي جميعا دايا مغناطيسية.

أما معقدات Rh^{III} فيمكن الحصول عليها من المركب $RhCl_3 \cdot 3H_2O$ ويتم تحضير معقدات Ir^{III} من المركب $(NH_4)_3[IrCl_6]$ ، وتتميز جميع هذه المعقدات بالخاصية الدايا مغناطيسية وشكل ثماني السطوح، ولها الترتيب الإلكتروني $(t_2g)^6$. كما تتميز معقدات الأمين مع كل من Ir^{III} ، Rh^{III} بالاستقرار والحمول الحركي الذي تترتب عليه صعوبة استبدال إحدى مرتبطات NH_3 الموجودة في المعقد. وأما أيون السيانيد فيعطى معقدات

ثابتة مع كل من المعادن الثلاثة في الصورة $[M(CN)_6]^{3-}$. وقد دلت قياسات ثوابت قوة الروابط (التي تم الحصول عليها من أطيف امتصاص الأشعة تحت الحمراء) على أن قوة الرابطة M-C تزداد بالترتيب التالي:



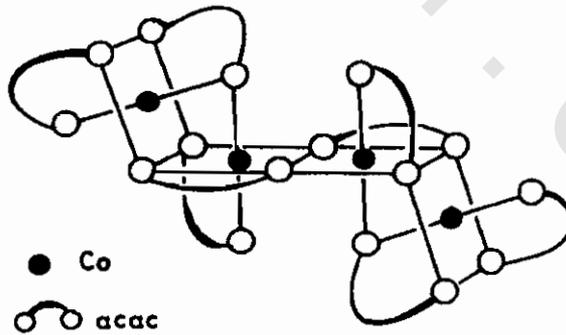
وعلى الرغم من وجود أوجه كثيرة للتشابه في خواص المعادن الثلاثة فإن هناك أيضا أوجه اختلاف. فمثلا تتفاوت الأيونات $Ir^{3+}, Rh^{3+}, Co^{3+}$ في قابليتها للاختزال ففي الوسط المائي يسهل اختزال المعقد $[Co(H_2O)_6]^{3+}$ إلى $[Co(H_2O)_6]^{2+}$. أما المركب $[Rh(H_2O)_6]^{3+}$ والمركب $[Ir(H_2O)_6]^{3+}$ فهما مستقران ولا يسهل اختزالهما، على عكس الكوبلت الثلاثي.

(٣، ٥، ٣، ٩) معقدات العناصر ذات عدد الأكسدة II (d^7)

تعتبر حالة الأكسدة II من أهم حالات الأكسدة المستقرة بالنسبة للكوبالت. أما بالنسبة للمعدنين الآخرين Rh^{II}, Ir^{II} فنادرًا ما يعطيان معقدات ثابتة مع المرتبطات المختلفة، ولذلك يعتبر عدد الأكسدة II قليل الأهمية بالنسبة لمعقداتهما. أما الأيون Co^{II} فيعطي معقدات كثيرة وعلى سبيل المثال يعطى مع أيون الخلات مركبا أحمر اللون له الصيغة الجزيئية $(MeCOO)_2Co \cdot 4H_2O$. أما هيدروكسيد الكوبلت $[Co(OH)_2]$ فهو متردد بمعنى أنه يذوب في الأحماض، وكذلك في محلول قلوي مركز معطيا محلولًا أزرق يحتوي على الأيونات $[Co(OH)_4]^{2-}$. وبالنسبة لقابلية معقدات Co^{II} للتأكسد إلى Co^{III} ، فقد تم الإشارة إليها سابقًا وملخصها أن هذا التأكسد لا يحدث إلا في وسط قلوي (ذي رقم هيدروجيني عال) وفي وجود مرتبطات قوية. أما إذا كان الوسط غير قلوي وكانت المرتبطات غير قوية (ليست في مقدمة السلسلة الطيفية الكيميائية) فإن تحضير معقدات Co^{II} يتم بسهولة، ولا يحتاج إلى احتياطات خاصة لتفادي الأكسدة

وعندئذ يتم الحصول على معقدات لها شكل ثماني السطوح وذات لف إلكتروني عال $(e_g)^2(t_{2g})^5$. أما المعقدات ذات اللف الإلكتروني المنخفض فيمكن الحصول عليها مع مرتبطات قوية مثل CN^- ، وبذلك يكون الترتيب الإلكتروني $(e_g)^6(t_{2g})^0$ ، ويسهل تأكسد هذه المعقدات إلى $[Co(CN)_6]^{3-}$. وقد تم حديثا الحصول على معقدات Co^{II} مع ثلاثي البيريدين بصيغتها الجزيئية $[Co(terpy)_2]X_2 \cdot nH_2O$ والتي يحدث فيها اتزان لف عال-لف منخفض، وفي هذه الحالة يتأثر العزم المغناطيسي المقاس بعوامل أخرى مثل الإنارة الإلكترونية والحرارية.

وتحتوي المحاليل المائية غالبا على المعقد الأيوني القرنفلي اللون $[Co(H_2O)_6]^{2+}$ الذي يتفاعل مع المرتبطات الثنائية المحتوية على نتروجين مثل إيثيلين ثنائي الأمين (en) وثنائي البيريدين (bipy) وفينانثرولين (phen) ويعطى معقدات ثمانية السطوح $[Co(L-L)_3]^{2+}$ وهي أكثر استقرارا بالنسبة للتأكسد من المعقد سداسي الأمين $[Co(NH_3)_6]^{2+}$. أما مرتبطة الأستيل أسيتون الثنائية (acac) فتعطي معقدا برتقالي اللون ذا شكل ثماني السطوح $[Co(acac)_2(H_2O)_2]$ الذي عندما تنزع منه جزيئات الماء يتحول إلى رباعي الجزيئية (tetrameric) ذي الصيغة الجزيئية $[Co(acac)_2]_4$ والذي يكون فيه كل أيون Co^{2+} في مركز ثماني السطوح كما في الشكل (٩، ١٣).



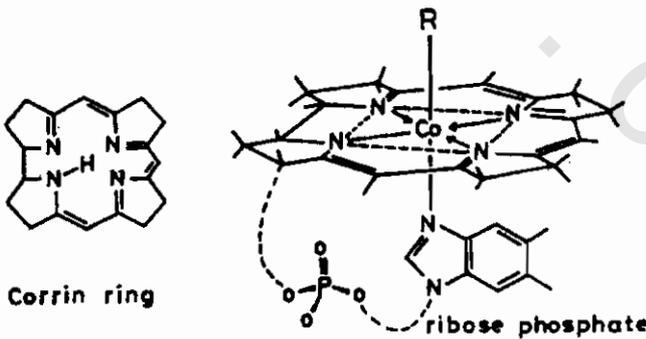
الشكل رقم (٩، ١٣). التركيب الترامر $[Co(acac)_2]_4$.

(٤, ٥, ٣, ٩) الكيمياء الحيوية للكوبلت

لوحظ في أواخر القرن الثامن عشر إصابة كثير من الأغنام والماشية بمرض الهزال، وذلك في دول كثيرة مثل بريطانيا ونيوزيلاندا وأستراليا. وقد ظن العلماء في بادئ الأمر أنها أعراض أنيميا ناشئة عن نقص الحديد في الجسم، ولذا قام البيطريون بمحاولة ناجحة وهي معالجة الحيوانات المريضة بأملح الحديد. وفي عام ١٩٣٠ تم اكتشاف السبب الحقيقي لنجاح التجربة وهو وجود نسبة صغيرة من الكوبلت كشوائب في أملاح الحديد إلا أن دور الكوبلت في العلاج لم يكن معروفا حتى ذلك الحين. وقد تبينت الحقيقة بعد ذلك عندما تم استخلاص فيتامين ب_{١٢} من الكبد، وظهر تأثيره الناجح في حالات الأنيميا التي تصيب الماشية والأغنام.

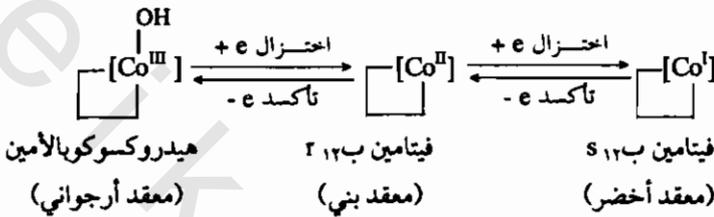
وقد أصبح الآن معروفا في مجال الكيمياء الحيوية أن فيتامين ب_{١٢} هو إنزيم مرافق coenzyme يدخل في تفاعلات حيوية كثيرة داخل الجسم تؤدي في النهاية إلى تكوين كرات الدم الحمراء.

إن هذا الإنزيم المرافق (فيتامين ب_{١٢}) ما هو إلا معقد كوبلت ثماني السطوح بني اللون دايا مغناطيسي، يمكن تخيل تركيبه الجزيئي، كما في الشكل رقم (٩، ١٤).



الشكل رقم (٩، ١٤). التركيب الجزيئي لفيتامين ب_{١٢}.

يلاحظ في الشكل (٩، ١٤) أن غلاف تناسق الكوبلت يشبه إلى حد كبير الحديد في الهيموجلوبين. ففي كلا المعقدين يكون العنصر الانتقالي مرتبطاً بأربع ذرات نتروجين في مربع مستو بالإضافة إلى ذرة نتروجين خامسة في جزيء الإيميدازول. أما الفارق الجوهرى بينهما فهو ارتباط الحديد بجزيء O_2 في الهيموجلوبين وارتباط الكوبلت بذرة كربون (σ -bonded carbon) في فيتامين ب_{١٢}. أما بالنسبة لحالة تأكسد الكوبلت، فإن له ثلاث حالات تأكسد مختلفة ومتغيرة، يمكن تلخيصها كما يلي :



لكن ميكانيكية التفاعلات البيولوجية التي يدخل فيها فيتامين ب_{١٢}، وكذا طبيعة تفاعلات الأكسدة والاختزال لا تزال غير معروفة بدقة حتى الآن، ولا تزال تجرى الأبحاث العلمية للتوصل إليها. وكل ما أردنا الإشارة إليه في هذه الفقرة هو إبراز أهمية معقدات الكوبلت بوصفها عناصر انتقالية في مجال الكيمياء الحيوية.

(٩، ٤) الثلاثة الثالثة Pt, Pd, Ni The third triad

(٩، ٤، ١) وجود المعادن Pt, Pd, Ni في الطبيعة

يعتبر معدن النيكل العنصر الثاني والعشرين من حيث الوفرة في القشرة الأرضية (99 ppm). كما يعد المعدن السابع بالنسبة لوفرة العناصر الانتقالية. ويوجد معدن النيكل في خام جارنيرايت $(Ni, Mg)_6Si_4O_{10}(OH)_8$ وخام نيكل - فيراس - ليمونايت $(Fe, Ni)O(OH).nH_2O$ الموجود في كوبا، وكذلك خام بنتلاندايت $S_8(Fe, Ni)$ الذي يحتوي فقط على % 1.5 Ni مع الحديد والنحاس والكوبلت وغيرها. ويوجد هذا الخام في كندا وروسيا وجنوب أفريقيا. أما معدنا البالاديوم Pd والبلاتين Pt فهما أكثر ندرة من النيكل وتقدر وفرتهما بحوالي 0.015 ppm للبالاديوم و0.010 ppm للبلاتين في

القشرة الأرضية. ويوجد هذان المعدنان مع معادن البلاتين، وكذلك في صورة كبريتيد أو زرنيخيد في خامات كبريتيد الحديد والنحاس والنيكل الموجودة في كندا وجنوب أفريقيا.

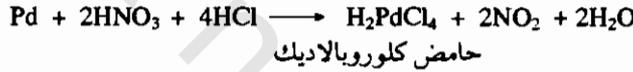
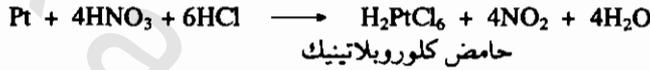
(٢، ٤، ٩) استخلاص المعادن Pt, Pd, Ni واستخداماتها

سنبداً باستعراض طريقة استخلاص معدن النيكل من خام الكبريتيد الذي يتم تركيزه في البداية بعملية الطفو، ثم الفصل المغناطيسي (من الشوائب غير المغناطيسية). ويتبع ذلك ما يسمى "الخام المركز" الذي يضاف إليه السليكا، ثم يتعرض لعملية التحميص والانصهار، بغرض خفض تركيز الكبريتيد والحديد فيه. حيث يتحول كبريتيد الحديد إلى أكسيد حديد ثم إلى سليكات حديد يتم التخلص منها على هيئة خبث. ثم يترك الخام ليبرد لعدة أيام حتى يتصلب هذا الخام المحتوي على كل من Cu_2S و Ni_3S_2 وبعد ذلك يتم تسخينه مع $NaHSO_4$ وفحم الكوك، فينتج مصهور الملح Na_2S الذي يذيب كبريتيد النحاس في الطبقة العليا بينما يظل مصهور كبريتيد النيكل طبقة سفلى سوداء اللون. وبعد تبريد الطبقتين يمكن فصل الطبقة السفلى وتحويل كبريتيد النيكل بالتحميص إلى أكسيد النيكل، الذي يمكن استخدامه كما هو في صناعة الصلب أو اختزاله بالكربون. وتستخدم طريقة التحليل الكهربائي في استخلاص Ni حيث يوضع أنود النيكل غير النقي في مواجهة كاثود من النيكل النقي، ويوضع بين القطبين محلول مائي والكتروليت من $NiSO_4$ و $NiCl_2$ ، ويحدث أثناء التحليل الكهربائي ذوبان للنيكل من الأنود ثم ترسبه على الكاثود بنسبة نقاء تصل إلى 99.9%.

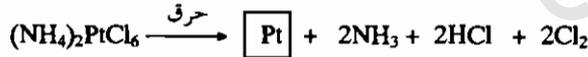
ويبلغ الإنتاج العالمي من معدن النيكل حوالي ٧٥٠ ألف طن سنوياً، يستخدم بعضها في إنتاج السبائك المعدنية، وصناعة "الصلب النيكلية" (nickel steel) الذي كان يستخدم طلاء للدروع لقوة صلابته. أما الفولاذ الصامد (stainless steel) فهو يحتوي على نسبة تصل إلى 8% Ni. وقد سبقت الإشارة إلى صلب أليكو (Alnico steel) المكون من Al-Ni-Co، والمستخدم في صناعة المغناطيس الدائم عند الحديث عن معدن

الكوبلت. ومن السبائك المشهورة أيضا فضة النيكل أو الفضة الألمانية (German silver) والتي يوحي اسمها إلى احتوائها على معدن الفضة، ولكنها في الواقع تتكون من $5-35\%Zn + 55-65\%Cu + 10-30\%Ni$ ، وتغطي هذه السبيكة بطبقة من الفضة بالطلاء الكهربائي (electroplating)، وتستخدم في صناعة أدوات المائدة (tableware) مثل الملاعق وغيرها. أما معدن العملات الفضية فيتكون من نحاس (Cu) 80% ونيكل (Ni) 20%، وتتكون سبيكة النيكل كروم من 60%Ni و40%Cr.

والآن نتقل إلى استخلاص كل من البالاديوم (Pd) والبلاتين (Pt) من الخامات المحتوية على معادن البلاتين. فبعد طحنها وتحميصها والفصل المغناطيسي لها يتم الحصول على "الخام المركز" الذي يعالج بالماء الملكي (HNO₃+HCl 1:3) الذي يذيب كلا من Au , Pt , Pd كما يلي :



فإذا ما أضيف محلول FeCl₂ يترسب الذهب ثم يتم فصله من المحلول، بينما يظل البلاتين ذائباً في صورة H₂PtCl₆ والبالاديوم في صورة H₂PdCl₄. وبعد ذلك يضاف محلول NH₄Cl فيترسب البلاتين في صورة (NH₄)₂PtCl₆، وبذلك يتم فصله عن البالاديوم الذائب. فإذا ما تم حرق هذا الراسب في بوتقة، فإنه يتحول إلى بلاتين كما يلي :



أما المحلول المحتوي على البالاديوم في صورة H₂PdCl₄ فيضاف إليه زيادة من محلول NH₄OH ثم حامض HCl فيترسب المعقد [Pd(NH₃)₂Cl₂] الذي يتم حرقه للحصول على معدن البالاديوم النقي كما يلي :



ويبلغ الإنتاج العالمي من معادن البلاتين حوالي ٢٠٠ طن سنويا، منها حوالي ٩٠ طنا من المعدن Pt، ونسبة أقل من المعدن Pd. وكلا المعدنين يستخدم عاملا حفازا في التفاعلات الكيميائية. فمثلاً يستخدم Pd في تفاعلات الهدرجة وتفاعلات نزع أكسدة الأمونيا، لإنتاج حامض النتريك، وفي أكسدة الغازات العضوية الضارة المنبعثة من عادم السيارات، وكذلك في الصناعات الكيماوية، وصناعة الزجاج، وصناعة الأقطاب الكهربائية والتلغراف الكهربائي، والبواتق البلاتينية المستخدمة في التحليل الكيميائي، بالإضافة إلى إنتاج أنواع كثيرة من الحلي.

(٣، ٤، ٩) خصائص المعادن Ni و Pd و Pt

يوضح الجدول رقم (٩،٧) الخواص الفيزيائية المهمة للمعادن الثلاثة، وهي النيكل والبالاديوم والبلاتين، والتي تتميز بوجود نظائر كثيرة لها في الطبيعة. كما تتميز باللمعان المعدني واللون الفضي وكثافتها العالية وقابليتها للسحب والطرق. كما يمكن الحصول عليها على هيئة مسحوق ذي دقائق صغيرة، مما يجعلها عوامل حفازة نشيطة. فمثلا يتم الحصول على مسحوق البلاتين الأسود، بإضافة الكحول الإيثيلي إلى محلول PtCl_2 في وجود KOH ثم تسخين المزيج أو تدفئته.

الجدول رقم (٧، ٩). بعض خواص المعادن Ni و Pd و Pt.

الخاصية	Pt	Pd	Ni
العدد الذري	78	46	28
عدد النظائر	6	6	5
الوزن الذري	195.08	106.42	58.69
الترتيب الإلكتروني	$[\text{Xe}]4f^{14}5d^96s^1$	$[\text{Kr}]4d^{10}$	$[\text{Ar}]3d^84s^2$
السالية الكهربائية	2.2	2.2	1.8

تابع الجدول رقم (٧، ٩). بعض خواص المعادن Pt وPd وNi.

Ni	Pd	Pt	الخاصية
1.24	1.37	1.38	نصف قطر الذرة A°
0.48	0.61	0.62	نصف قطر الأيون M(IV)
0.69	0.86	0.80	نصف قطر الأيون M(II)
1455	1552	1769	درجة الانصهار $^\circ\text{م}$
17.2	17.6	19.7	حرارة الانصهار $\Delta H_{\text{fus}} / \text{KJ mol}^{-1}$
8.91	11.99	21.41	الكثافة g/cm^3
0.101	0.101	0.102	التوصيلية الكهربائية $10^6 \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$

(٤، ٤، ٩) النشاط الكيميائي للمعادن Ni وPd وPt Chemical Reactivity

تتميز هذه المعادن الثلاثة Ni وPd وPt، بقدرتها على مقاومة التآكل في الهواء الجوي (atmospheric corrosion)، عند درجات الحرارة العادية. وعند تسخين معدن النيكل في الهواء فإنه يفقد بريقه ولمعانه. وعندما يكون في صورة مسحوق ناعم، فإنه يتأكسد ويشعل تلقائياً (pyrophoric)، عند تعرضه للهواء الجوي، ولذا ينبغي تداوله بحرص. كما يتفاعل النيكل الساخن مع بعض اللافلزات مثل B وSi وP وS والهالوجينات بالإضافة إلى قابليته للتأكسد في وجود بخار الماء. وكذلك ذوبانه في الأحماض المعدنية وخصوصاً HNO_3 المخفف. أما HNO_3 المركز فإنه يصيب النيكل بحالة خمول (passivity)، كما أنه لا يتأثر بالصودا الكاوية، ولذا يستخدم في صنع الأواني المستخدمة في إنتاج هيدروكسيد الصوديوم NaOH.

أما معدن البالاديوم فإنه يتأكسد بتأثير كل من O_2 و F_2 و Cl_2 عندما يكون ساخناً إلى درجة الاحمرار. كما يتميز بقابليته للذوبان ببطء في الأحماض المؤكسدة. أما معدن البلاتين فهو أكثر خمولا، وأقل تأثراً من البالاديوم بالأحماض، ما عدا الماء الملكي. وينصح بعدم تسخين مركبات تحتوي على B أو Si أو P أو As أو Bi أو Pb أو Sb في بوتقة من البلاتين تحت ظروف مختزلة، وذلك لأن هذه العناصر تتفاعل

مع البلاتين، مكونة نواتج ذات درجات انصهار منخفضة، مما يؤدي إلى تلف البوتقة.

ومن ناحية أخرى فإن المعادن الثلاثة Ni و Pd و Pt تتميز بقابليتها لامتناسص الهيدروجين (H_2)، وخصوصاً معدن البالاديوم. ويضم الجدول رقم (٩،٨) مركبات مختلفة لهذه المعادن الثلاثة، ويلاحظ أن أكبر عدد أكسدة هو +6، والذي يصل إليه عنصر البلاتين في المركب PtF_6 . أما المعدنان الآخران Ni و Pd، فأعلى عدد أكسدة يصلان إليه هو +4. كما يعتبر العدد +2 أكثر أعداد الأكسدة شيوعاً، بالنسبة لـ Ni و Pd. أما أهم أعداد أكسدة البلاتين فهي +2 و +4 في معظم مركباته التناسقية.

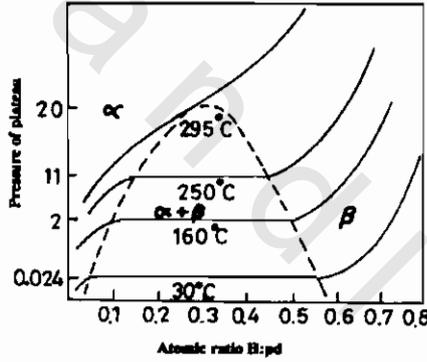
ويلاحظ أيضاً في الجدول رقم (٩،٨) أن أعداد تناسق المعادن الثلاثة Ni و Pd و Pt في المعقدات ليست كبيرة، فنادرًا ما تتعدى 6 كما يلاحظ أن للأيون Ni^{II} أعداد تناسق متعددة في معقدات ذات أشكال جزيئية مختلفة. وقد يتكون المعقد $[NiL_4]$ في المحاليل بشكليين مختلفين في حالة اتزان، وهما المربع المستوي ورباعي السطوح. أما الأيونان Pd^{II} و Pt^{II} فإن معقداتهما $[PdCl_4]^{2-}$ و $[PtCl_4]^{2-}$ تكون غالباً ذات شكل مربع مستو. وينبغي ملاحظة أنه في المحاليل المائية يوجد النيكل في صورة معقد أكوو $[Ni(H_2O)_6]^{2+}$ ، بينما يوجد البالاديوم في صورة معقد أكوو $[Pd(H_2O)_4]^{2+}$. أما أيون البلاتين فإنه لا يعطي معقدات أكوو في الوسط المائي.

(٩، ٤، ٥) مركبات المعادن Ni و Pd و Pt

سبقت الإشارة إلى خاصية هذه المعادن الثلاثة Ni و Pd و Pt، وقابليتها لامتناسص الهيدروجين الجزيئي (H_2). وتشير نتائج الدراسات التجريبية إلى عدم وجود دلائل قوية على إمكانية تكوين هيدريدات محددة مع كل من معدن النيكل والبلاتين على عكس البالاديوم، الذي يعطي هيدريدات محددة مع الهيدروجين.

Pd/H₂ System H₂/Pd نظام (٩, ٤, ٥, ١)

لقد جذب هذا الموضوع اهتمام العلماء منذ عام ١٨٦٦ م، حين أعلن العالم جراهام أنه عند تبريد معدن البالاديوم الساخن، فإنه يكون قادراً على امتصاص كمية من غاز الهيدروجين تصل إلى 935 ضعف حجم المعدن نفسه. فإذا ما تم تسخينه مرة أخرى، فإن غاز الهيدروجين (H₂) يتصاعد وينفصل عن المعدن. ويمكن القول إنه كلما يتم امتصاص H₂ تتناقص توصيلية معدن البالاديوم، حتى يصبح نصف موصل (semiconductor) عندما يصير التركيب PdH_{0.5}، أي بنسبة 2:1 ويتميز معدن البالاديوم باحتفاظه بمرونته، مهما زادت كمية الهيدروجين الممتصة فيه. ففي البداية يتم امتصاص H₂ امتصاصاً كيميائياً (Chemisorption) على سطح المعدن، فإذا ما زاد ضغط الغاز فإن جزيئات H₂ تدخل إلى الشبكة الفلزية، حيث يتكون ما يسمى بهيدريد α وهيدريد β ، كما في الشكل رقم (٩, ١٥).



الشكل رقم (٩, ١٥). منحنيات التركيز والضغط في النظام H₂/Pd.

تضم المنطقة المظلمة هيدريدات $\alpha + \beta$

أما طبيعة الترابط بين جزيئات H₂ وذرات المعدن Pd، فهي لا تزال غير معروفة بدقة، سوى أن جزيئات الهيدروجين لها قدرة كبيرة على الحركة والانتشار بسرعة داخل هذا المعدن. ولا يحدث ذلك مع الغازات الأخرى، ولذلك تستغل هذه الظاهرة في فصل غاز الهيدروجين من خليط من الغازات الأخرى. فإذا ما أردنا تجنب تكوين

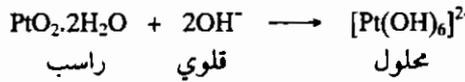
الهيدريد β ، فينبغي الاحتفاظ بدرجة حرارة النظام H_2/Pd فوق 300°M ، كما هو واضح في الشكل رقم (٩، ١٥).

(٩، ٤، ٥، ٢) الأكاسيد Oxides

تعطي عناصر هذه المجموعة نوعا واحدا من الأكاسيد، وهي PdO و PtO_2 و NiO . وعلى سبيل المثال يصعب الحصول على الأكسيد NiO بتسخين المعدن في جو من الأكسجين، حيث يكون تحول المعدن إلى أكسيد تحولاً غير كامل، ولذا يفضل تحضيره بتسخين الهيدروكسيد $Ni(OH)_2$ ، أو ملح الكربونات أو النترات، فيتكون NiO في صورة مسحوق أخضر، وهو بطبيعته قاعدي أي قابل للذوبان في الأحماض. أما تسخين معدن البالاديوم مع الأكسجين فينتج عنه الأكسيد PdO الأسود، الذي يتفكك عند درجة حرارة أعلى من 900°M ، كما يتميز بعدم قابليته للذوبان في الأحماض (ليست له طبيعة قاعدية). وعند إضافة محلول قلوي إلى الأيون Pd^{IV} في وسط مائي يتكون راسب أحمر قائم متغير التركيب سهل الاختزال (أي أنه عامل مؤكسد)، إذ أنه يفقد بعض ذرات الأكسجين في درجة حرارة الغرفة، وعند تسخينه إلى 200°M فإنه يتحول تماماً إلى الأكسيد PdO . أما أكسيد البلاتين فلا يمكن الحصول عليه في صورة مستقرة بإضافة قلوي إلى المحلول المائي المحتوي على الأيون Pt^{II} ، لأن الراسب الأسود $Pt(OH)_2$ يتأكسد بسرعة في الهواء الجوي، ويتحول إلى أكسيد مائي غير مستقر ذي صيغة جزئية غير محددة:



أما إذا أضيف محلول قلوي إلى محلول مائي من $PtCl_4$ فإن ثاني أكسيد البلاتين المائي الذي يتميز بأنه متردد بطبيعته يترسب، بمعنى أنه يذوب عند غليانه في زيادة من محلول قلوي مركز، معطياً معقد سداسي هيدروكسو كما يلي:



فإذا ما تم تسخين ثاني أكسيد البلاتين المتردد، فإنه يفقد جزيئات H_2O المرافقة له، ويتكون الأكسيد اللامائي PtO_2 الأسود الذي له ثبات حراري فقط حتى درجة حرارة 650°M ، بعدها يتفكك إلى عناصره.

Halides (٣, ٥, ٤, ٩)

يضم الجدول رقم (٩,٨) أهم هاليدات عناصر هذه المجموعة. ويلاحظ أن البلاتين هو المعدن الوحيد الذي يكون مركبات سادس فلوريد PtF_6 ، وخامس فلوريد $(PtF_5)_4$ ، ويمكن الحصول على كل منهما بتسخين المعدن Pt مع غاز F_2 . ويتميز المركب الأول بأنه مادة صلبة قابلة للتطاير، وقليلة الاستقرار، وسهلة الاختزال (عامل مؤكسد قوي). أما خامس فلوريد البلاتين، فإن له تركيباً جزيئياً متبلمراً وهو $(PtF_5)_4$ ، ويتميز بالنشاط الكيميائي. وعند تفككه يعطي كلا من رابع الفلوريد وسادس الفلوريد كما يلي:



الجدول رقم (٩, ٨). هاليدات Ni و Pd و Pt.

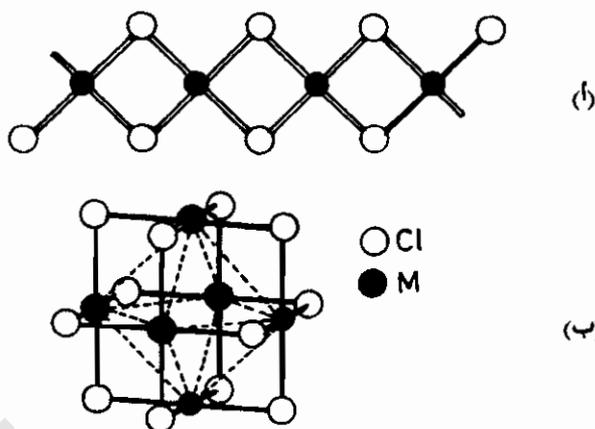
Oxid. no	Fluorides	Chlorides	Bromides	Iodides
+6	Pt F ₆ dark red	—	—	—
+5	Pt F ₅ deep red	—	—	—
+4	Pd F ₄ brick red Pt F ₄ yellow brown	Pt Cl ₄ red brown	Pt Br ₄ brown black	Pt I ₄ brown black
+3		Pt Cl ₃ green black	Pt Br ₃ green black	Pt I ₃ black
+2	Ni F ₂ yellow Pd F ₂ pale violet	Ni Cl ₂ yellow α-Pd Cl ₂ dark red α-Pt Cl ₂ olive green	Ni Br ₂ yellow Pd Br ₂ red black Pt Br ₂ brown	Ni I ₂ black Pd I ₂ black Pt I ₂ black

ويتميز البلاتين بقابليته لتكوين رابع هاليد مع كل الهالوجينات. ويتم تحضير PtF_6 بتفاعل BrF_3 مع $PtCl_2$ عند درجة ٢٠٠°م. ويتميز رابع الفلوريد الناتج بأنه يتمياً

بعنف في الماء. أما معدن البالاديوم، فلا يعطي رابع هاليد إلا مع الفلوريد فقط، ويكون المركب PdF_4 ذا لون أحمر، كما في الجدول رقم (٩,٨).

أما مركبات ثالث الهاليد $PtCl_3$ و $PtBr_3$ و PtI_3 فهي جميعاً مواد ديامغناطيسية. وقد بينت الدراسات التجريبية أن كلا من هذه الهاليدات يحتوي على Pt^{II} و Pt^{IV} ، وهذا يفسر سبب الخاصية الديامغناطيسية لهذه المواد. أما مركبات ثاني الهاليد NiX_2 فهي معروفة، كما في الجدول رقم (٩,٨). ويمكن تحضيرها بالتفاعل المباشر بين معدن النيكل والهالوجين. وتتميز المركبات الناتجة بقابليتها للذوبان في الماء معطية المعقد الكاتيوني $[Ni(H_2O)_6]^{2+}$ ، الذي يمكن تبلره والحصول عليه في الحالة الصلبة. كما يمكن تحضير محاليل NiX_2 بطريقة أخرى، وهي إذابة $Ni(OH)_2$ في حامض هيدروهاليك HX المناسب. أما ثاني الفلوريد NiF_2 فيمكن تحضيره بتفاعل الملح $NiCl_2$ مع غاز F_2 عند درجة 350° م ويكون مركب الفلوريد الناتج شحيح الذوبان في الماء، ويتبلر في صورة $NiF_2 \cdot 3H_2O$.

يمكن الحصول على فلوريد البالاديوم PdF_2 البارامغناطيسي بالغليان راد (reflux) للمعقد $Pd^{II}[Pd^{IV}F_6]$ مع SeF_4 . وتعزى الخاصية البارامغناطيسية للأيون Pd^{II} إلى الترتيب الإلكتروني $(e_g)^2 (t_{2g})^6$. أما ثاني الكلوريد $PdCl_2$ ، فيمكن تحضيره بتفاعل المعدن مع غاز Cl_2 . وتوجد هذه المركبات في صورتين هما ألفا α وبيتا β . أما α - $PdCl_2$ فهو مادة حمراء ذات تركيب جزيئي متبلر (الشكل رقم ١٦، ٩)، حيث يحيط بكل أيون Pd^{II} أربع مرتبطات Cl في شكل مربع مستو. ويعتبر α - $PdCl_2$ مادة متميعة، ويعد محلولها المائي نقطة البداية في دراسة كيمياء التناسق للأيون Pd^{II} . أما β - $PdCl_2$ فله شكل جزيئي متبلر Pd_6Cl_{12} إذ يحاط كل أيون Pd^{II} بأربع مرتبطات في شكل مربع مستو (الشكل رقم ١٦، ٩ب).

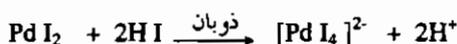
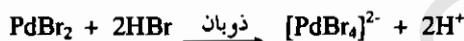


الشكل رقم (١٦، ٩). التركيب الجزيئي لكل من: (أ) α -PdCl₂ (ب) β -PdCl₂ و β -PtCl₂.

أما α -PtCl₂ الأخضر، فإنه لا يذوب في الماء، بل يذوب في HCl معطياً المعقد الأنيوني $[PtCl_4]^{2-}$ كما يلي:



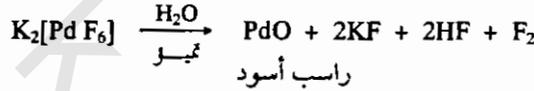
أما β -PtCl₂ فله الشكل الجزيئي للمركب β -PdCl₂ نفسه. وكما هو موضح بالجدول (٩، ٨) فإن للبالاديوم هاليدات أخرى، وهي PdBr₂ الأحمر و PdI₂ الأسود. ويمكن تحضير الأول بتفاعل المعدن مع Br₂ وتحضير الثاني بإضافة محلول يوديد I إلى محلول PdCl₂ المائي. ويتميز هذان المركبان بعدم قابليتهما للذوبان في الماء، ولكن يذوبان في حمض هيدروهاليك HX كما يلي:



Complexes (٩، ٤، ٥، ٤)

(أ) معقدات العناصر ذات عدد التأكسد IV (d⁶): يأخذ هذا النوع من المعقدات شكل ثماني السطوح، ويتميز بالخاصية الدايمغناطيسية إذ يمتلك أيون العنصر الانتقالي

الترتيب الإلكتروني⁶(t_{2g}). لكن معقدات Ni^{IV} و Pd^{IV} أقل استقرارا من معقدات Pt^{IV}. فعلى سبيل المثال يعتبر المعقد K₂[NiF₆] عاملا مؤكسدا قويا، فيؤكسد الماء ويتصاعد غاز O₂. أما معقدات النوع [Ni^{IV}L](ClO₄)₂ (حيث H₂L = أوكزيم سداسي الارتباط)، فهي مستقرة فقط عندما تكون تحت ضغط منخفض، أو في جو مفرغ (vacuum). أما إذا تعرضت للهواء الرطب، فإنها سرعان ما تختزل. ومن أشهر معقدات الأيون Pd^{IV} سداسي كلورو البالاديت [PdCl₆]²⁻ الذي يتكون عند ذوبان المعدن في الماء الملحي. لكن الأيون Pd^{IV} يميل دائما إلى الاختزال إلى Pd^{II}، ولذلك يتمياً المعقد [PdF₆]²⁻ في المحلول المائي، ويتكون الأكسيد المائي PdO.xH₂O، كما يلي:



أما معقد سداسي كلورو البالاديت [PdCl₆]²⁻، ومعقد سداسي بروموالبالاديت [PdBr₆]²⁻ فكل منهما يختزل في المحلول المائي، ويتحول إلى معقد رباعي هالو البالاديت [PdX₄]²⁻ مع تصاعد غاز الهالوجين X₂ كما يلي:



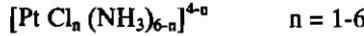
ومن ناحية أخرى، فإن معقدات Pt^{IV} تتميز بالثبات الديناميكي الحراري (thermodynamically stable)، والخمول الحركي (kinetic inertness). ويمكن كتابة صيغتها الجزيئية كما يلي:



حيث X = F أو Cl أو Br أو I أو CN أو SCN؛ NH₃ = L أو مركب أميني.

ويعتبر المركب التناسقي K₂[PtCl₆] من أشهر مركبات البلاتين Pt^{IV} الذي يمكن الحصول عليه تجارياً. كما يعتبر حامض كلوروبلاتينيك H₂[PtCl₆] (الذي يتكون من ذوبان المعدن في الماء الملحي) هو نقطة البداية في كيمياء البلاتين Pt^{IV} الرباعي التكافؤ.

أما الطريق إلى كيمياء البلاتين Pt^{II} الثنائي التكافؤ فيبدأ بترسيب المركب $K_2[PtCl_6]$ ثم اختزاله بالهيدرازين إلى المركب $K_2[PtCl_4]$ الذي يحتوي على الأيون Pt^{II} . أما معقدات كلوروأمين بلاتين IV ذات الصيغة الجزيئية :

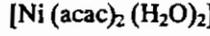


فقد حظيت باهتمام كثير من الباحثين في مجال كيمياء التناسق. وقد استخدمها العالم فرنر (Werner) في دراساته للتوصل إلى طبيعة الروابط التناسقية، وأشكال ثماني السطوح حول الأيون Pt^{IV} . ومن ناحية أخرى فإن هذا الأيون Pt^{IV} يميل إلى الارتباط بالمرتبطة المحتوية على ذرات مانحة مثل OH^- والأستيل أسيتون (acac). أما المرتبطة المحتوية على ذرات S أو Se أو P أو As، فإنها تميل إلى منح الأيون Pt^{IV} إلكترونات، واختزاله إلى الأيون Pt^{II} . ويمكن التنبؤ بهذا من خلال ملاحظة قيم السالبة الكهربية لهذه العناصر ومقارنتها، حيث إنها أقل من النتروجين والأكسجين، وبالتالي فهي أكثر قدرة على منح إلكترونات، واختزال الأيون Pt^{IV} .

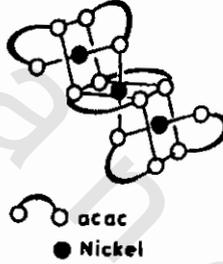
(ب) معقدات العناصر ذات عدد الأكسدة II (d^8): يعتبر رقم الأكسدة II أهم أرقام أكسدة هذه المجموعة من العناصر الانتقالية. وقد حظيت معقدات Ni^{II} و Pd^{II} و Pt^{II} باهتمام كبير في مجال الكيمياء الفراغية والكيمياء الحركية وميكانيكية التفاعلات. ولذلك سوف نستعرض معقدات كل عنصر على حدة.

١ - معقدات Ni^{II} : إن ثبات مركبات Ni^{II} وعدم ثبات أعداد الأكسدة الأخرى يدل على عدم إمكانية دخول الأيون Ni^{II} في تفاعلات أكسدة واختزال. أما أملاح النيكل في الوسط المائي فتحتوي جميعها على المعقد الكاتيوني الأخضر $[Ni(H_2O)_6]^{2+}$ الذي يبقى في المحلول إذا لم توجد معه مرتبطة قوية تحل محل جزيئات H_2O . أما عدد تناسق الأيون Ni^{II} فنادرا ما يتعدى 6. وتأخذ معقداته شكل ثماني السطوح (إذا كان عدد التناسق 6) أو شكل المربع المستوي (إذا كان عدد التناسق 4). وتتكون المعقدات الثمانية السطوح من إحلال ست مرتبطة مثل NH_3 , en , $Phen$, NCS^- , NO_2^- وثنائي ميثيل أكسيد الكبريت $(Me_2S=O)$ DMSO. ويتفاعل الأيون Ni^{II} كذلك مع الأستيل

أستيون مكونا معقدا ثماني السطوح محتويا على جزيئي H_2O ، وجزيئي (acac). ويمكن كتابة صيغته الجزيئية كما يلي:



وعند محاولة نزع جزيئات الماء من هذا المعقد تحدث عملية بلمرة ينتج عنها تكوين مركب ثلاثي الجزيئية $[Ni(acac)_3]$ ، يمكن ملاحظة تركيبه الجزيئي في شكل (٩، ١٧) حيث ترتبط بعض ذرات الأكسجين بذرتي Ni^{II} ، ومن ثم تسمى مثل هذه الذرة "الذرة الجسرية" وبناء على ذلك يحاط كل أيون Ni^{II} بست ذرات مانحة في شكل ثماني السطوح.



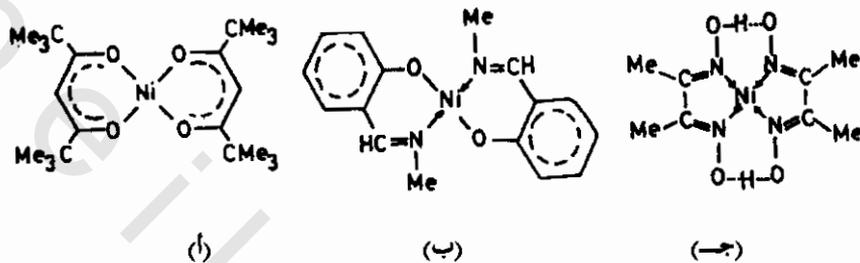
الشكل رقم (٩، ١٧). الشكل المتبلر للمعقد $[Ni(acac)_3]$.

يقدر العزم المغناطيسي المقاس لهذا المعقد بحوالي 3.2 BM، وهو يناظر وجود إلكترونين منفردين، أي أن عدد الكم المغزلي $S = 1$ طبقا للمعادلة التالية:

$$\mu = 2 \sqrt{S(S+1)}$$

ويظل هذا العزم المغناطيسي كما هو عند تبريد المعقد حتى درجة $-193^\circ C$ ، فإذا ما استمر التبريد أكثر من ذلك، فإن العزم المغناطيسي يزداد حتى يصل إلى 4.1 BM عند درجة $-268.7^\circ C$. وتعزى هذه الزيادة إلى الخاصية الفرومغناطيسية الناشئة عن الازدواج الفرومغناطيسي للإلكترونات $(t_{2g})^6$ في أيونات Ni^{II} في الجزيئات $[Ni(acac)_3]$ المتجاورة في المادة الصلبة. أما إذا تم استبدال المجموعة CH_3 في الأستيل أسيتون

بمجموعة أخرى مثل CMe_3 (أيزوبوتائل)، فإن ذلك يمنع حدوث بلمرة بمعقد النيكل الناتج الذي يظل في صورة أحادية $[\text{Ni}(\text{Me}_3\text{C-CO-CH}_2\text{-CO-CMe}_3)_2]$ ، كما في شكل (١٨، ١٩).

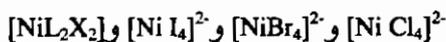


الشكل رقم (١٨، ٩). معقدات ذات شكل مربع مسطح.

(أ) $[\text{Ni}(\text{Me}_3\text{-acac})_2]$ ، (ب) $[\text{Ni}(\text{Me-Salicyl})_2]$ ، (ج) $[\text{Ni}(\text{DMGH})_2]$

إن كثيرا من معقدات النيكل Ni^{II} تأخذ شكل المربع المستوي، ومنها معقد رباعي سيانو نيكليت $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ الأصفر، والمعقد $[\text{Ni}(\text{N-Me salicylaldehyde})_2]$ الأحمر، شكل رقم (١٨، ٩ب)، ومعقد ثنائي ميثيل جلايوكسيم $[\text{Ni}(\text{Dimethylglyoxime})_2]$ ، شكل رقم (١٨، ٩ج)، الذي يتكون في صورة راسب أحمر يستخدم في التحليل الوزني لأيون النيكل (Ni^{II}).

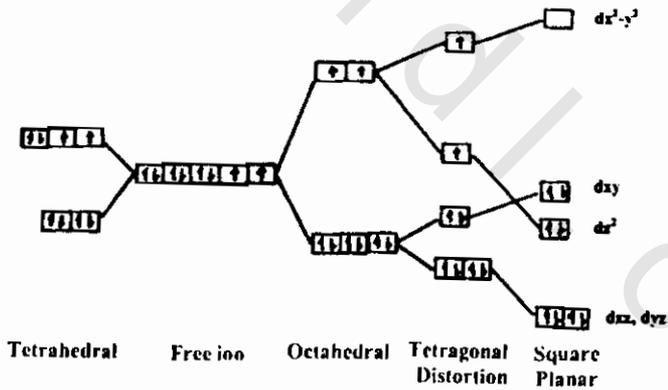
ويعطي أيون Ni^{II} بعض معقدات ذات شكل رباعي السطوح، لكنها أقل شيوعا من المعقدات ذات شكل المربع المستوي. ومن أمثلة هذا النوع معقدات رباعي هالونيكلت II مثل :



حيث $\text{X} =$ أيون هاليد و $\text{PR}_3 = \text{L}$ أو AsR_3 أو OPR_3 أو OAsR_3 . ومن ناحية أخرى، فإن معقدات النيكل ذات شكل رباعي السطوح تتميز بدرجات اللون الأخضر إلى الأزرق، بينما تأخذ المعقدات ذات شكل المربع المستوي درجات اللون الأحمر إلى

الأصفر، مما يدل على اختلاف أشكالها الجزيئية. لكن الاعتماد على اللون لا يكفي للتفريق بين أنواع معقدات النيكل وتمييزها، ويمكن الرجوع إلى الخواص المغناطيسية. فقد وجد من القياسات العملية للعزم المغناطيسي أن معقدات Ni^{II} ذات شكل ثماني السطوح، وشكل رباعي السطوح تكون بارامغناطيسية، بينما تكون معقدات المربع المستوي دايمغناطيسية. ويمكن تفسير ذلك بالرجوع إلى نظرية المجال البلوري، فيكون التوزيع الإلكتروني هو $(e_g)^6(t_{2g})^0$ في معقدات ثماني السطوح، و $(e)^4(t_2)^4$ في معقدات رباعي السطوح. وكلا النوعين يحتوي على إلكترونين منفردين، على عكس معقدات المربع المستوي التي يكون فيها التوزيع الإلكتروني $(d_{xy})^2(d_{z^2})^2(d_{xz})^2(d_{yz})^2$. (انظر الشكل رقم ٣، ٢٦)، ولذلك يكون هذا النوع من المعقدات دايمغناطيسيا.

والآن نحاول الإجابة عن السؤال المطروح، وهو لماذا تكون معظم معقدات Ni^{II} ذات شكل مربع مستو مستقر مع أن الترتيب الإلكتروني المتماثل $(e_g)^6(t_{2g})^0$ لا يتعرض لتأثيرات يان-تيلر. ومن ثم كان من المتوقع أن تأخذ المعقدات شكل ثماني السطوح المنتظم، بدلا من المربع المستوي؟.

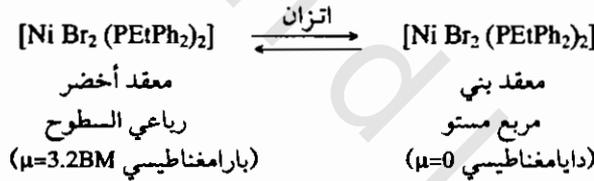


الشكل رقم (٩، ١٩). انقسام مدارات d في الأيون $Ni^{II}(d^8)$ في معقدات رباعي السطوح وثمانى السطوح والمربع المستوي.

وللإجابة عن هذا السؤال ينبغي الرجوع إلى الشكل رقم (٩، ١٩)، الذي يوضح أن الإلكترونات الثمانية في معقدات المربع المستوي تشغل أربعة مدارات

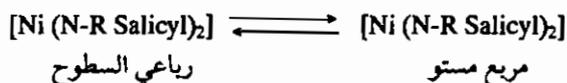
منخفضة الطاقة ، ويبقى المدار dx^2-y^2 خاليا. وبذلك تكون المعقدات ذات شكل المربع المستوي أكثر استقرارا من شكل رباعي السطوح ، وشكل ثماني السطوح ، خصوصا عندما تكون المرتبطات قوية ، ويكون انفصام المدارات Δ كبيرا. كأن يرتبط الأيون Ni^{II} مثلا بأيونات CN^- ، وبذلك يكون المعقد $[Ni(CN)_6]^{2-}$ ذا شكل مربع مستو ، وليس رباعي السطوح ، ولا ثماني السطوح $[Ni(CN)_6]^{4-}$.

إن التنبؤ بأشكال معقدات النيكل الثنائي أمر ليس سهلا ، لأن العوامل التي تحدد الشكل الجزيئي لهذه المعقدات -مثل الإعاقفة الفراغية والتوزيعات الإلكترونية- قد تتضاد بعضها مع بعض. فالمعقدات $[Ni(PR_3)_2X_2]$ تكون دايامغناطيسية ، وذات شكل مربع مستو عندما $R=X$ ، ويمكن أن تكون بارامغناطيسية ذات شكل رباعي السطوح عندما $R=Ar$ و $Cl=X$. فإذا كانت المجموعات R بعضها ألكايل وبعضها الآخر أرايل فإنه يحدث توازن في المحلول لإمكانية التشكل التوافقي (conformational isomerism). فتكون بعض جزيئات المعقد بارامغناطيسية ذات شكل رباعي السطوح ، وبعضها الآخر دايامغناطيسية ذات شكل مربع مستو في حالة اتزان كما يلي :



فإذا ما تم الحصول على هذا المعقد في الحالة الصلبة ، وقمنا بقياس العزم المغناطيسي له ، فإننا نحصل على قيمة لـ μ وسط بين الصفر وبين $3.2BM$ ، لأن المادة التي نقوم بقياس عزمها المغناطيسي ما هي إلا خليط من نوعين (2 isomers) من الجزيئات مختلفة في الشكل والخواص المغناطيسية. ومن ثم تعتبر معقدات النيكل Ni^{II} ذات سلوك شاذ (anomalous) يمكن تلخيصه في ثلاثة أنواع من الاتزانات الكيميائية كما يلي :

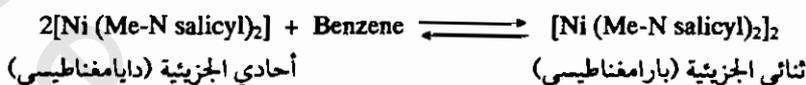
(أ) اتزان مربع مستو - رباعي السطوح :



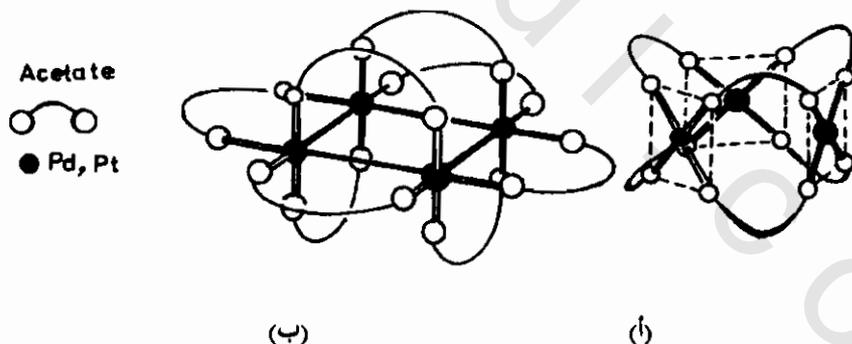
(ب) اتزان مربع مستو - ثماني السطوح :



(ج) اتزان مونومار - دايماير :



٢ - معقدات Pd^{II} , Pt^{II} : تتميز هذه المعقدات بأن لها شكل مربع مستويا، وخاصة دايامغناطيسية. كما يعطي كل من Pd^{II} , Pt^{II} معقدات قليلة مع المرتبطات المحتوية على ذرات أكسجين مانحة للإلكترونات مثل $[\text{Pd}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ ، ومركبات الخلات المتبلمرة $[\text{Pd}(\text{OOCMe})_2]_3$ و $[\text{Pt}(\text{OOCMe})_2]_4$ ، والتي يمكن ملاحظة أشكالها الجزيئية في شكل (٩،٢٠).

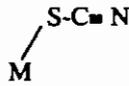


الشكل رقم (٩، ٢٠). التركيب الجزيئي لخلات البلاتين والبلاديوم المتبلمرة.

(أ) $[\text{Pd}(\text{OOCMe})_2]_3$ حيث يكون Pd^{II} في مركز مربع مستو.

(ب) $[\text{Pt}(\text{OOCMe})_2]_4$ حيث يكون Pt^{II} في مركز ثماني السطوح.

كما يعطي كل من Pd و Pt معقدات ذات شكل مربع مستو مثل $[PdX_4]^{2-}$ ، و $[PtX_4]^{2-}$ مع الأنيونات $X = Cl$ و Br و I و SCN و CN . ويمكن فصل هذه المعقدات في الحالة الصلبة في صورة معقدات ثنائية النواة مثل $[M_2 Br_6]^{2-}$ و $[M_2 I_6]^{2-}$ ، والتي يكون فيها أيون الهاليد جسريا وأيون Pd^{II} و Pt^{II} في مركز مربع مستو. أما في حالة المعقدات $[Pd(SCN)_4]^{2-}$ و $[Pt(SCN)_4]^{2-}$ ، فإن أيون المعدن يكون مرتبطا بذرة الكبريت S المكتسبة للإلكترونات باي (π -acceptor) ، كما يلي :



نظام غير خطي

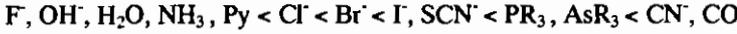
أما في المعقدات $[M(PR_3)_2(SCN)_2]$ و $[M(AsR_3)_2(SCN)_2]$ المحتوية على مرتبطات قوية في سحب إلكترونات π ، فإن الأيون M^{2+} يفقر للكثافة الإلكترونية ، ولذلك يرتبط مع أيون الثيوسيانات من الجهة الأخرى أي بذرة النتروجين N بسبب الإعاقه الفراغية للمرتبطات PR_3 أو AsR_3 في جزئي المعقد كما يلي :



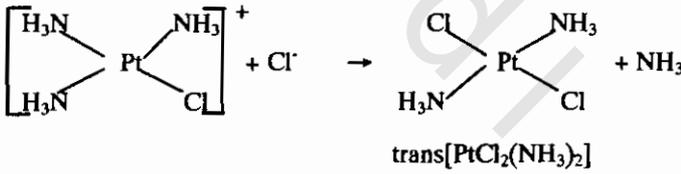
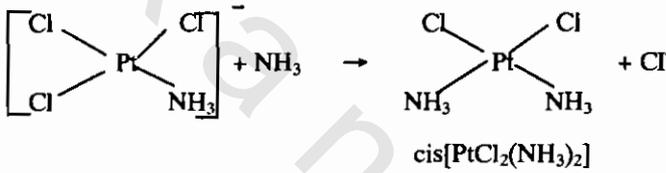
نظام خطي

وقد كانت معقدات الأمونيا مع الأيون Pd^{II} و Pt^{II} أولى المعقدات التي عرفت قديما للبالاديوم والبلاتين. فقد قام العالم ماجنوس (G. Magnus, 1828) بتحضير أول معقد أمونيا مع البلاتين بإضافة NH_3 إلى محلول مائي من $PtCl_2$ ، ليتكون المعقد $[Pt(NH_3)_4]Cl_2$ والمعقد الأخضر $[PtCl_4][Pt(NH_3)_4]$ الذي يسمى "ملح ماجنوس". وكان الأمر غريبا في البداية ، إذ كيف يكون الملح الأخضر مكونا من كاتيون $Pt(NH_3)_4^{2+}$ عديم اللون وأنيون $PtCl_4^{2-}$ أحمر اللون. والواقع أن التركيب البلوري لهذا الملح يتكون من كاتيونات وأنيونات متراسة ، وكلها ذات شكل مربع مستو. وتكون المسافة بين أيونات البلاتين Pt-Pt حوالي 325 pm فقط فيؤثر بعضها في بعض ، وينتقل الامتصاص الإلكتروني d-d من منطقة الضوء الأخضر عند 500 nm (حيث يكون الأنيون $PtCl_4^{2-}$ أحمر) إلى منطقة الضوء الأحمر عند 650 nm (حيث يكون ملح ماجنوس أخضر).

وقد لوحظ أنه عند استبدال إحدى المرتبطات NH_3 في المعقد $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_3\text{X}]^+$ بمرتبطه أخرى X فإن المرتبطة الجديدة تختار موضعاً محددًا يعتمد على طبيعة المرتبطة ترانس (trans) بالنسبة لهذا الموضع المختار وتسمى هذه الظاهرة "الظاهرة ترانس". وقد أمكن ترتيب المرتبطات ترتيباً تصاعدياً كما يلي:



حسب قدرتها على جعل المرتبطة الجديدة X تدخل في موضع ترانس بالنسبة لها. فإذا ما قارنا المرتبطتين NH_3, Cl^- فإننا نجد من الترتيب السابق أن Cl^- أكثر قدرة على جعل المرتبطة الجديدة تشغل موضع ترانس بالنسبة لها طبقاً "للتأثير ترانس" الذي كان ولا يزال له دور مهم في تحضير المركبات التناسقية. ولناخذ بعين الاعتبار التفاعلين التاليين:



فإضافة جزيئين من NH_3 إلى المعقد $[\text{PtCl}_4]^{2-}$ وإضافة أيونين Cl^- إلى المعقد $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ لا يعطي الناتج نفسه من ناحية التركيب الفراغي. إذ ينتج من التفاعل الأول أيزومار سيس، وينتج من التفاعل الثاني أيزومار ترانس والسبب هو "التأثير ترانس".

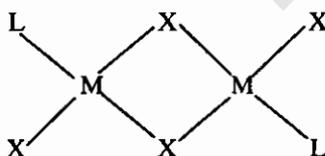
وقد تزايد الاهتمام بمعقدات البلاتين أكثر وأكثر، عندما اكتشف العالم روزنبرج (Rosenberg, 1969) قدرة المعقد سيس $[\text{PtCl}_2(\text{NH}_3)_2]$ على وقف نمو الأورام الخبيثة. كما أوضحت الدراسات بعد ذلك فاعلية المعقد $[\text{PtCl}_2(\text{en})]$ في علاج

بعض أنواع السرطان، ولذلك تسمى مثل هذه المعقدات "معقدات مضادة للأورام" (anti-tumour). ومن الغريب أن الأيزومارات ترانس للمعقدات نفسها ليست لها فاعلية ضد الأورام، على عكس الأيزومارات سيس. لكن ميكانيكية التفاعل الذي يتم به وقف نمو خلايا الأورام وانقسامها غير معروفة حتى الآن. ويعتقد أن بعض جزيئات DNA الموجودة في خلايا الجسم تشترك بذرات مانحة في تفاعلات تكوين معقدات يترتب عليها منع انقسام خلايا الأورام.

ويعطي أيون البلاتين Pt^{II} معقدات مستقرة أيضا مع المرتبطات المحتوية على ذرات فوسفور مانحة (مثل الفوسفين PR_3) أو ذرات زرنيخ مانحة (مثل الأرسين AsR_3)، ويمكن كتابة صيغتها الجزيئية كما يلي:



وقد دلت قياسات عزم ذي القطبين " μ " لمعقدات Pd^{II} أنها جميعا من النوع ترانس، حيث $\mu = 0$. أما معقدات البلاتين فبعضها يأخذ الشكل سيس، وبعضها يأخذ الشكل ترانس. وإذا ما تم غليان الفوسفين أو الأرسين في الكحول مع محلول PdX_2 أو PtX_2 فإنه تتكون معقدات ثنائية (دايمار) ذات الصيغة $[MLX_2]_2$ ، وعزم ذي القطبين المقاس لها يساوي صفرا، مما يدل على أنها ذات شكل ترانس متماثل كما يلي:



(٩, ٤, ٥, ٥) المركبات العضوية المعدنية Organometallic compounds

يعتبر المركب $[Pt(C_2H_5)_2Cl_2]_2$ هو أول مركب عضوي معدني تم اكتشافه، ويحتوي على هيدروكربون غير مشبع مرتبط بذرة معدن. وقد تم اكتشافه بواسطة العالم الدنماركي زايس (Zeise) عام ١٨٢٧ م، ثم قام بعد ذلك بتحضير الملح

مركب كربونيل، فقد تم تحضيره عام ١٨٨٨ م بواسطة العالم موند (Mond). أما ميثيل البلاتين فقد قام بتحضيره العالم بوب (Pope) عام ١٩٠٧ م ضمن مركبات الألكايل للسلسلة الانتقالية الأولى. وفيما يلي عرض سريع لأهم المركبات العضوية المعدنية لمجموعة ثلاثي النيكل:

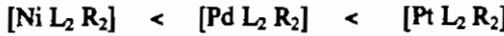
أ) المركبات ذات الروابط سيجما: يمكن تقسيم هذه المركبات إلى نوعين هما مركبات بلاتين Pt^{IV} ، والتي عرفت منذ بداية هذا القرن، وتضم المجموعة $\{PtMe_3\}$ المستقرة، ومركبات M^{II} ، والتي تضم المعقد $[ML_2R_2]$ حيث المرتبطة $L =$ الفوسفين والمرتبطة $R =$ ألكايل أو أريل. ففي النوع الأول يكون الأيون Pt^{IV} في مركز شكل ثماني السطوح. فكيف يحدث ذلك؟

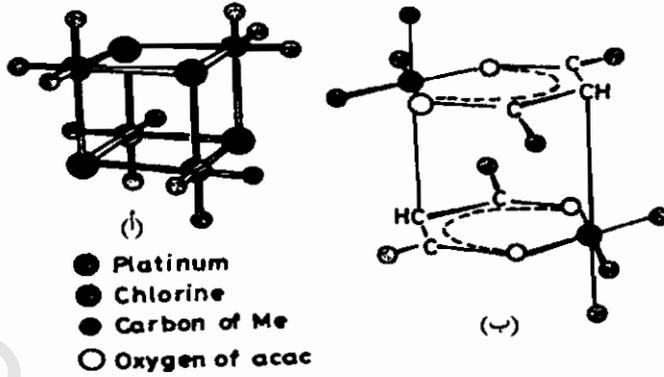
في الحقيقة يتم تحضير كلوريد البلاتين ثلاثي الميثيل طبقا للمعادلة التالية:



فعند معالجة كلوريد البلاتين بكاشف جرينيارد ($MeMgCl$) الذائب في البنزين يتكون المركب $[PtMe_3Cl]$ ويتبلر في صورة رباعية، $[Pt Me_3Cl]$ ، يمكن ملاحظته في شكل (٢١، ١٩) حيث توجد ذرات Pt الأربع في أركان شكل مكعب، وتكون كل ذرة من Cl جسرية ثلاثية (triple bridging). أما في المركب $[PtMe_3(acac)]_2$ الدائم فتكون المرتبطة (acac) متصلة بالبلاتين من خلال ذرتي الأكسجين والكربون، كما في شكل (٢١، ٩).

أما مركبات الفوسفين (النوع الثاني) ذات الصيغة الجزئية $[ML_2R_2]$ ، فيمكن الحصول عليها مع الأيونات الثنائية Ni^{II} و Pd^{II} و Pt^{II} للمعادن الثلاثة. كما يمكن ترتيب هذه المركبات حسب استقرارها كما يلي:





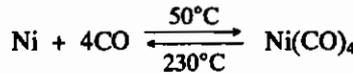
الشكل رقم (٢١، ٩). الشكل الجزيئي لمركبات Pt^{IV} .

(أ) الترامار $[PtMe_3Cl]$. مركب رباعي الجزيئية.

(ب) الدايمار $[PtMe_3(acac)]_2$. مركب ثنائي الجزيئية.

أي أنه في مركبات البلاتين Pt^{II} تكون الرابطة سيجما $R-Pt$ من أقوى الروابط لا بالنسبة للبالاديوم والنيكل فقط، بل بالنسبة لسائر العناصر الانتقالية التي ترتبط بروابط سيجما.

(ب) مركبات الكربونيل: إذا أخذنا بعين الاعتبار قاعدة الثمانية عشر إلكتروننا (18 e-rule)، فإننا نتوقع أن يؤدي التوزيع الإلكتروني $d^8 s^2$ للعناصر Ni و Pd و Pt إلى تكوين مركبات كربونيل ذات الصيغة الجزيئية $[M(CO)_4]$. وقد تم اكتشاف المركب $[Ni(CO)_4]$ عام ١٨٨٨ م، وهو مركب سائل عديم اللون (درجة انصهاره حوالي $-19^\circ C$)، وهو سام جدا، ويوجد في شكل رباعي السطوح. وقد استخدم العالم موند Mond عام ١٨٩٩ م هذا المركب للحصول على معدن النيكل النقي، وذلك بتفاعل النيكل غير النقي مع غاز CO، وتكوين المركب المتطاير $[Ni(CO)_4]$ طبقا للمعادلة التالية:



ثم يتم إمرار هذا المركب (في الحالة الغازية) عند درجة حرارة $230^\circ C$ على أقراص من النيكل النقي، فيترسب معدن النيكل بنسبة نقاء تصل إلى 99.95%.

ولا يعطي أي من معدني البالاديوم والبلاتين مركبات مستقرة من رباعي الكربونيل، ولكن تعطي هاليدات كربونيل ذات الصيغة $[M^{II}(CO)_2Cl_2]$ ، والتي تكون مستقرة مع البلاتين وغير مستقرة مع البالاديوم، ولا تتكون مطلقاً مع عنصر النيكل.

المجموعة IB النحاس والفضة والذهب

(١٠, ١) مقدمة

تعرف هذه العناصر بمعادن العملة (Coinage metals)، وذلك لاستخداماتها لهذا الغرض. وهي أقدم المعادن التي عرفت بالنسبة للإنسان. وكلها كانت تستخدم عملة، إذ تم استخدام الذهب عملة في مصر منذ حوالي ٣٤٠٠ سنة قبل الميلاد. وكان يُشكل من الذهب صفائح ذهبية لاستخدامها في أغراض عدة، وهو معدن جميل يعبر عن الغنى والمقدرة، ويمتلكه الأفراد الميسورون.

لقد تم اكتشافه في الشرق الأوسط منذ ٣٥٠٠ سنة قبل الميلاد، وفي سنة ٣٠٠٠ قبل الميلاد تم إضافة القصدير له، للحصول على برونز أشد صلابة. هذا وقد تم اكتشافه في مناجمه الأصلية منذ ٣٠٠٠ سنة قبل الميلاد في أسبانيا. ولذلك أصبح عملة، مهمة وخاصة في دول البحر الأبيض المتوسط.

(١٠, ٢) التصنيف الدوري والكيمياء العامة لهذه الفلزات

وضعت فلزات النحاس والفضة والذهب في المجموعة IB في الجدول الدوري المطبوع على الصفحات الأخيرة من هذا الكتاب. ولقد تم وضعها في التقسيمات الأولى في مجموعة فرعية انتقالية من المجموعة الأولى. مع أنها لا تشترك مع فلزات الأقلية إلا في قدرتها على تكوين مركبات عديمة اللون أحادية التكافؤ.

تدل جميع خواص النحاس على وجوب وضعه في نهاية السلسلة الانتقالية مع الفضة والذهب. تتمتع هذه الفلزات بريق معدني مميز، يمكن صقلها جيداً، وهي

تقاوم العوامل الجوية، ولها قابلية للطرق والسحب، وكذلك تعتبر موصلات جيدة للحرارة والكهرباء، وتنصهر عند درجة حرارة 1000°C . ويقع النحاس والفضة والذهب في نهاية السلسلة الكهروكيميائية.

تشابه النظم الإلكترونية لذرات النحاس والفضة والذهب، الجدول رقم (١٠، ١) إذ أن لجميعها إلكترون واحد في الغلاف الخارجي، وثمانية عشر إلكترونًا في الطبقة ما قبل الأخيرة، وتكون كل الفلزات نوعين من المركبات.

الجدول رقم (١٠، ١). بعض خواص كل من النحاس والفضة والذهب.

الخواص	Cu	Ag	Au
العدد الذري	٢٩	٤٧	٧٩
عدد النظائر الطبيعية	٢	٢	١
الوزن الذري	63.546 (± 0.003)	107.8682 (± 3)	196.9665
التكوين الإلكتروني	[Ar]3d ¹⁰ 4s ¹	[Kr]4d ¹⁰ 5s ¹	[Xe]4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6s ¹
السالبية الكهربية	١,٩	١,٩	٢,٤
نصف القطر الذري (بيكومتر)	١٢٨	١٤٤	١٤٤
نصف قطر الأيون	-	-	٥٧
في حالة الأكسدة الخماسية	-	-	٨٥
في حالة الأكسدة الثلاثية	٥٤	٧٥	-
في حالة الأكسدة الثنائية	٧٣	٩٤	-
في حالة الأكسدة I	٧٧	١١٥	-
طاقة التأين كيلو جول/مول			
الإلكترون الأول	٧٤٥, ٣	٧٣٠, ٨	٨٨٩, ٩
الإلكترون الثاني	١٩٥٧, ٣	٢٠٧٢, ٦	١٩٧٣, ٣
الإلكترون الثالث	٣٥٧٧, ٦	٣٣٥٩, ٤	(٢٨٩٥)
درجة الانصهار $^\circ\text{C}$	١٠٨٣	٩٦١	١٠٦٤
درجة الغليان $^\circ\text{C}$	٢٥٧٠	٢١٥٥	٢٨٠٨
ΔH_{fus} KJmol ⁻¹	١٣, ٠	١١, ١	١٢, ٨
ΔH_{vap} KJmol ⁻¹	٣٠٧ (± ٦)	٢٥٨ (± ٦)	٣٤٣ (± ١١)
KJmol ⁻¹ أحادي الذرة ΔH غاز	٣٣٧ (± ٦)	٢٨٤ (± ٤)	٣٧٩ (± ٨)
الكثافة (20 $^\circ$) جم/سم ^٣	٨, ٩٥	١٠, ٤٩	١٩, ٣٢
المقاومة الكهربائية في درجة حرارة 20°C ميكرو أوم/سم	١, ٦٧٣	١, ٥٩	٢, ٣٥

(١, ٢, ١٠) مركبات أحادية التكافؤ

حيث تستخدم ذرة العنصر الإلكتروني الوحيد الموجود في طبقاته الخارجية، لتكوين رابطة التكافؤ الأحادية.

(١٠, ٢, ٢) مركبات عديدة التكافؤ

حيث يستخدم فيها كل من النحاس والفضة إلكترونين، وفي حالة الذهب ثلاثة إلكترونات لتكوين رابطة تكافؤ ثلاثي.

(١٠, ٣) المعادن: وفرتها وأماكن انتشارها

توجد المعادن الثلاثة في القشرة الأرضية بالنسب التالية: (٦٨ جزءاً في المليون للنحاس، و٠,٠٨ جزء في المليون للفضة، و٠,٠٠٤ جزء في المليون للذهب). يوجد النحاس على شكل كبريتات وأكاسيد، أو كربونات. وأهم مناجمه هي المكونة من البيريت $CuFeS_2$ ، والتي تحتوي على ٥٠٪ من النحاس والكالكوسيت (Chalcocite) Cu_2S والكوبريت Cuprite (Cu_2O_2) والمالكيت $Cu_2CO_3(OH)_2$. وتوجد هذه الخامات في شمال وجنوب أمريكا وأفريقيا وروسيا.

يوجد النحاس الطبيعي النقي بجانب البحيرات لكن أكثره يوجد في بعض المناجم. توجد الفضة بنسبة قليلة في المناجم على شكل كبريت، وتتميز بالمعادن والبريق وتدعي الأرجنتيت (Ag_2S). كما توجد الفضة الطبيعية في بعض المناجم مع مركبات أخرى لكنها قد تتحول إلى $AgCl$ تحت تأثير الماء والأملاح، وهذا النوع من مركبات الفضة يوجد في تشيلي وجنوب ويلز، لكن من أهم الدول القديمة المنتجة للنحاس هي أسبانيا ثم روسيا. أما الآن فأهم الدول المنتجة له هي المكسيك وكندا وأمريكا وأستراليا.

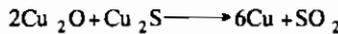
يعتبر الذهب من الفلزات القليلة المتناثرة هنا وهناك مع بعض المركبات كالكلورات والنترات على شكل عروق بين الصخور الاستحالية.

كما تحتوي مياه البحار على 1×10^{-3} جزء بالمليون من الذهب، لكن هذه النسبة قليلة لا تشكل مردوداً اقتصادياً جيداً، وأغلب مخزون العالم من الذهب موجود في الصخور الرسوبية منذ العصور القديمة، والذي نجده في جنوب أمريكا، كما تم اكتشافه في سيبيريا وفي أمريكا وجنوب ويلز الجديدة، وكذلك أستراليا وشمال غرب كندا.

(١، ٣، ١٠) استخلاص المعادن واستخدامها

(١، ٣، ١٠) النحاس

يحضر النحاس من أكاسيده باختزالها بواسطة الفحم، كما أنه يحضر بكمية أكبر من كبريتاته التي تحتوي على فلز الحديد، إذ يؤخذ حوالي ٢٥٠ طناً، ويركز إلى حوالي (١٥-٢٠٪ نحاس). تضاف السليكا إلى النحاس المركز، ثم يسخن في فرن تحت ضغط منخفض وبدرجة حرارة تصل إلى 1400°C ، وعندما ينصهر FeS يتحول إلى الأكسيد بشكل أسرع من Cu_2S وهكذا. وبإضافة السليكا التي تُكون مع الحديد طبقة، يتوضع أسفلها كبريتيد النحاس والحديد FeS، Cu_2S . يوضع السائل بعد ذلك في محلول يحوي السليكا، ويمرر تيار من الهواء خلال المخلوط، فيعمل على تحويل المتبقي من FeS إلى FeO ثم إلى الفلز. بينما الـ Cu_2S يتحول إلى Cu_2O ثم إلى فلز النحاس وفق المعادلات التالية:



تتم تنقية النحاس بالطريقة الإلكتروليتية، وذلك بمخلطه مع القطب الموجب، ثم يفصل النحاس من محلول التحليل الكهربائي المكون من CuSO_4 على هيئة شريحة نحاس نقية (القطب السالب). أما الشوائب والتي تعتبر مصدراً مهماً لـ Au، Ag فتتجمع بالقرب من القطب الموجب (المصعد) على هيئة رواسب.

يبلغ الإنتاج السنوي للنحاس حوالي ١٨ مليون طن. وأهم المنتجين له في سنة ١٩٨٠م الولايات المتحدة وتشيلي وكندا وزامبيا. كان يستخدم النحاس قديماً في العملة بعد خلطه بالقصدير، ومع الزنك (Cu-Zn). أما في الوقت الحالي فيستخدم في صناعة الموصلات الكهربائية.

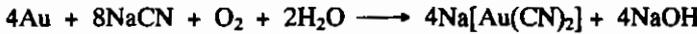
(٢، ١، ٣، ١٠) الفضة

نحصل علي الفضة في الوقت الحالي ناتجاً ثانوياً في مصانع النحاس والرصاص والزنك. إذ تتم عند إنتاج النحاس بطريقة التحليل الكهربائي التي مر ذكرها سابقاً معاملة المواد المترسبة على القطب السالب بمحضر الكبريتيك (H_2SO_4) الحار، فتتحل بعض من المعادن المذكورة ثم تسخن مع مادة تساعد على صهر المعادن مثل CaO أو السليكا، للتخلص من المعادن الأخرى. ثم يحلل المتبقي تحليلاً كهربائياً في محلول النيتريت للحصول على الفضة بصورة نقية (٩٩٪).

لقد أنتج سنة ١٩٨٠م حوالي ١٠,٠٠٠ طن من الفضة في المكسيك والاتحاد السوفيتي (السابق) وبيرو والولايات المتحدة وأستراليا وبولندا. تستخدم الفضة في إنتاج الأفلام الفوتوغرافية والحلي وطلاء المرايات، وكذلك البطاريات ذات النوعية الممتازة ذات التركيب Ag-Zn-Ag-Cd.

(٣، ١، ٣، ١٠) الذهب

استخلص الذهب قديماً بكميات قليلة من سواحل الأنهار، نظراً لكثافة الذهب العالية، والتي تساوي (١٩,٣ جم/سم^٣) مقارنة بكثافة الرمل التي تساوي ٢,٥ جم/سم^٣. أما حديثاً فيتم استخلاصه من الصخور التي تحويه بنسبة (٢٥ جزءاً بالمليون) إذ يتم تعميمها بالطحن، ثم يستخلص منها الذهب بملغمته مع الزئبق، أو بمعالجته بمحلول مخفف من السيانيد. وبعدها يتم ترسيبه بإضافة مسحوق الزنك (Zn) إليه.



تستخدم طريقة التحليل الكهربائي أيضا لإنتاج الذهب النقي بنسبة ٩٩,٩٪. يبلغ إنتاج العالم السنوي من الذهب حوالي ١٢٠٠ طن.

(٢, ٣, ١٠) الخواص الفيزيائية لذرات هذه العناصر

لقد تم تلخيص بعض الخواص المهمة لهذه العناصر في جدول (١, ١٠)، حيث يملك الذهب نظيرا واحدا فقط والوزن الذري مسجل بكل دقة لـ Ag, Cu إذ أن كلا منهما يملك نظيرين، وهناك اختلاف بسيط في وفرة هذه المعادن.

يشبه التركيب الإلكتروني الخارجي لهذه العناصر التركيب الإلكتروني للعناصر Hf, Zr, Ti. لكنه أشدها في السالبية الكهربائية إذ تبلغ ساليته الكهربائية 2.4، وهي تساوي السالبية الكهربائية للسيلينيوم (Se)، والقريبة من سالبية الكبريت واليود. تأخذ الألفة الإلكترونية قيما عدة، ولكن القيمة المثلى لهذه العناصر (بوحدة kJmol^{-1}) تكون ٨٧ للنحاس، و٩٧ للفضة و١٩٣ للذهب مقارنة بـ ٨٧ للهيدروجين، و١٤٣ للأوكسجين و٢٩٦ لليود.

إن البنية الإلكترونية لـ Au^- هي $d^{10}s^2$ ، وهي تشبه بنية الأيونات الهالوجينية s^2p^6 . ويمكن الحصول على هذه المعادن (Au, Ag, Cu) بشكل نقي. يكون للنحاس لون أصفر، وللفضة لون أبيض. أما الذهب فذو لون أصفر براق. تستخدم هذه الألوان للتعرف على هذه العناصر وتمييزها بعضها عن بعض في أغلب الأحيان.

(٣, ٣, ١٠) التفاعلات الكيميائية لمجموعة العملة

اعتبر التصنيف القديم لمجموعة النحاس (Au, Ag, Cu) فرعا من المجموعة المحتوية على الفلزات القلوية alkali، وذلك لتشابه تركيبها الإلكتروني ($d^{10}s^1$) مع تركيب الفلزات القلوية (p^6s^1). فهي تتشابه في الخواص التي تعتمد على الشكل الفراغي

(Stoichiometries) لمركباتها ذات درجة الأكسدة +1 إذ أن الإلكترونات الموجودة في مدار d ذات قوة حجب للنواة (تجاه إلكترونات التكافؤ في المدار s) أكثر من حجب الإلكترونات الموجودة في المدار p. ونتيجة لذلك، فإن طاقة تأين الإلكترون الأول أقل في معادن العملة عنه في عناصر الأتلاء.

لعناصر العملة كثافة عالية، وفعالية قليلة. وهي شحيحة الذوبان في الأمونيا، بينما تكون المعادن القلوية أكثر نشاطا وأكثر ذوبانا.

تكون معادن النحاس والفضة والذهب سلسلة من السبائك مع المعادن الأخرى، وقد أدت هذه السبائك دورا مهما في التطور التكنولوجي، خلال السنوات الأخيرة.

يتناقص نشاط هذه الفلزات من أعلى مجموعة النحاس إلى أسفلها، حيث نجد أن الذهب يشبه البلاتين في خموله.

كل معادن مجموعة النحاس ثابتة في الهواء الجاف، وفي درجة حرارة الغرفة، لكن النحاس يميل إلى تكوين الأكسيد (Cu_2O) عند التسخين، ويتأثر بالكبريت والهالوجينات.

تتأثر الفضة بالكبريت، فتتشكل عليها طبقة سوداء من Ag_2S عند تعريضها لجو من بخار الكبريت. وهذا ما يحدث مع النحاس عند تعرضه للظروف نفسها. بينما لا يتفاعل الذهب مباشرة مع الكبريت. وعلى العموم فإن تفاعل هذه الفلزات لا يتم إلا بوجود عامل مؤكسد. كما تؤثر الأحماض المؤكسدة بمعزل عن الهواء في هذه المعادن وتذويبها، إذ يذوب النحاس والفضة في حمض H_2SO_4 وكذلك HNO_3 ، بينما لا يذوب الذهب (Au) إلا في الماء الملكي. كما تذوب هذه الفلزات في محلول السيانيد بسهولة.

(٤, ١٠) مركبات النحاس والفضة والذهب

تشكل عناصر مجموعة النحاس كبريدات من النوع M_2C_2 (مثل الأستايلدات)، التي يمكن الحصول عليها بإمرار غاز الأسيتلين C_2H_2 عبر محلول نشادري للنحاس أو

الفضة، وهي مركبات قابلة للانفجار. وبمعالجة الأستيلين الطبيعي بواسطة حمض مخفف لأيونات النحاس والفضة تتكون أزيدات شديدة الانفجار، لاحتوائها على المركب MN_3 الذي ينتج من تفاعل محلول الأمونيا مع أكسيد المعدن.

لا تتفاعل هذه المعادن بسهولة، مع H_2 ، ولكن يمكن الحصول على راسب بني من CuH عند تفاعل حمض الفوسفوريك (H_3PO_4)، مع كبريتات النحاس ($CuSO_4$).
 (أ) الأكاسيد: يعتبر كل من الأكسيد Cu_2O الأحمر اللون، و CuO الأسود اللون من أهم أكاسيد النحاس. ويمكن الحصول عليهما عند تسخين النحاس في الهواء، أو الأكسجين. إذ يتكون CuO في درجات الحرارة العالية، وهو يتمتع بدرجة انصهار عالية تساوي 1230° درجة مئوية.

كما نحصل على من التفكك الحراري للكربونات القاعدية والهيدروكسيدات والنترات للنحاس، يختزل أكسيد النحاس (CuO) بسهولة إلى نحاس بواسطة الهيدروجين أو أول أكسيد الكربون عند درجة 300° م ويستخدم كعامل مؤكسد في التحليل العضوي الدقيق للكربون والهيدروجين:

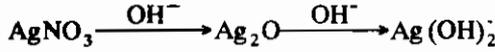


يؤدي ضعف ميل الفضة والذهب للتفاعل مع الأكسجين إلى تكوين أكاسيد أقل ثباتاً بالتسخين من أكاسيد النحاس:



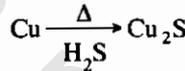
نحصل على أكسيد الفضة البني Ag_2O في محلوله، بإضافة قلوي ما إلى محلول ملح AgI ، أو $AgOH$ أو $AgNO_3$ ، وهو أكسيد لم يتم فصله في الحالة الصلبة. يختزل أكسيد الفضة (Ag_2O) إلى فضة بتسخينه عند درجة حرارة أعلى من 160° م.

يتكون أكسيد الفضة الأسود (AgO) عند معالجة Ag_2O ، أو أي مركب من مركبات الفضة بأيون البيرسلفات ($S_2O_8^{2-}$). وقد أظهرت دراسة المغناطيسية المضادة (دايا مغنتيك) لهذا الأكسيد، أنه يتكون من Ag^{II} و Ag^{III} . يتميز Ag_2O_3 ، ليعطي مركباً بنياً $Ag_2O_3 \cdot H_2O$ كما أن إضافة زيادة من الماء تؤدي إلى تكوين الهيدروكسيد الأيوني:



(ب) الهيدروكسيدات: يتم الحصول علي راسب أزرق فاتح من هيدروكسيد النحاس $\text{Cu}(\text{OH})_2$ ، بإضافة القلويات إلى محلول مائي للأيونات Cu^{II} . يذوب هيدروكسيد النحاس في الأحماض بنسبة قليلة، لكنه كثير الذوبان في القلويات المركزة، فنحصل علي محلول أزرق غامق من $[\text{Cu}(\text{OH})_4]^{2-}$ كما يعطي في الأمونيا أيونا أزرق من $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$.

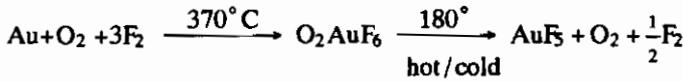
(ج) الكبريتيدات: تكون الكبريتيدات كلها سوداء أو قريية من اللون الأسود، ذات تركيب M_2S أي تكون ثابتة مع المعادن في حالة الأكسدة الأحادية كـ Cu_2S ، إذ تبلغ درجة انصهارها 1130°C . ويمكن الحصول عليها عند تسخين النحاس في بخار كبريت أو غاز H_2S ، فيتشكل Cu_2S على شكل راسب غروي لزج وفق التفاعل التالي:



كما يتشكل في المحلول المائي المركب $\text{Cu}^I \text{Cu}^{II}(\text{S}_2)\text{S}$. كما نحصل على كبريتيد الذهب (Au_2S) من تفاعل H_2S مع محلول مائي ليوديد الذهب (AuI). كما يمكن تحضير المركب Au_2S_3 بامرار H_2S خلال محلول بارد من AuCl_3 الإيثيري. يمتزل كبريتيد الذهب Au_2S_3 بسهولة إلى المعدن بإضافة الماء إليه.

(د) الهاليدات: وجد أن الذهب هو العنصر الوحيد من هذه المجموعة الذي يستطيع أن يكون خماسي الهاليد. أما النحاس فهو الوحيد الذي يعطي ثنائي الهاليد باستثناء AgF_2 . هذا وقد تمت جدولة هذه الهاليدات في جدول رقم (٢، ١٠).

يكون المركب فلوريد الذهب الخماسي (AuF_5) غير مستقر، وهو على شكل مركب متضاعف (بوليمر) مخالف للمجال (دايا مغناطيسي) أحمر غامق نحصل عليه من تسخين $[\text{AuF}_6]$ مع $[\text{O}_2]$ تحت ضغط منخفض، ثم تقطير الناتج على قطعة من الذهب كما في المعادلة.



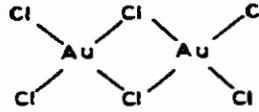
يتفكك AuF_5 إلى فلوريد ذهب ثلاثي بمعالجته بفلوريد الزنون في محلول لا مائي من حمض الهيدروفلوريك (HF) بدرجات حرارة منخفضة، لكننا نلاحظ أثناء هذا التفكك تشكل معقد على شكل بلورات صفراء من $[\text{Xe}_2\text{F}_3][\text{AuF}_6]$:



الجدول رقم (٣، ١٠). هاليدات مجموعة النحاس.

حالة الأكسدة	الفلوريدات	كلوريدات	بروميدات	يوديدات
+5	AuF_5 أحمر اللون	—	—	—
+3	AuF_3 أصفر برتقالي يتسامى عند 300°C .	AuCl_3 أحمر	AuBr_3 أحمر بني	—
+2	CuF_2 أبيض (785°) AgF_2 بني	CuCl_2 بني مصفر (630°)	CuBr_2 أسود (498°)	—
+1	—	CuCl أبيض (422°)	CuBr أبيض (504°)	CuI أبيض (606°)
	AgF أصفر (435°)	AgCl أبيض (455°)	AgBr أصفر فاتح (430°)	AgI أصفر (566°)
	—	AuCl أصفر ($d > 420$)	—	AuI أصفر
	Ag_2F أخضر مصفر ($d > 100^\circ$)	—	—	—
$+\frac{1}{2}(0,+1)$				

يشكل الذهب الثلاثي (Au^{III}) مع الهاليدات مركبات هاليدية ثلاثية تكون فيها الجزيئات ثنائية الذرة المعدنية كالكلووريدات والبروميديات، وهي مركبات صلبة ذات ألوان بنية محمرة يتم تحضيرها مباشرة من عناصرها، وهي على شكل جزيئات مستوية في الحالة الصلبة والغازية. أما يوديد الذهب الثلاثي AuI_3 فلم يتم فصله بعد، والمثال التالي يبين شكل جزيء كلوريد الذهب الثلاثي ثنائي الذرة المعدنية:



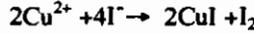
الشكل رقم (١٠، ١). جزيء كلوريد الذهب Au_2Cl_6 .

إذا سخن المركبان Au_2Cl_6 أو Au_2Br_6 ، فإنهما يعطيان أولاً مركبات أحادية الهالوجين AuX ، ثم الذهب المعدني الحر.

يعتبر كلوريد الذهب Au_2Cl_6 من أهم المركبات المعروفة للذهب، وهو يذوب في حمض الهيدروكلوريك ليعطي الأيون الثابت $[AuCl_4]^-$ وعند معالجته بواسطة غاز الفلور F_2 ، فإنه يعطي AuF_3 .

لا يعرف للذهب الثنائي أي هالوجين لكن الفضة تعطي الفلوريد الثنائي AgF_2 الذي يتم الحصول عليه بتسخين الفضة في غاز الفلور. يمتاز فلوريد الفضة بثباته حرارياً، وهو عامل مفلور جيد يستخدم لفلورة المركبات الهيدروكربونية.

هـ) هاليدات النحاس الأحادي Cu^I : تخضر مركبات النحاس الأحادي من النوع CuI ، $CuBr$ ، $CuCl$ البيضاء اللون بسهولة، إذ يخضر كلوريد النحاس $CuCl$ من اختزال محلول النحاس الثنائي في حمض هيدروكلوريك مع فلز النحاس، أو ثنائي أكسيد الكبريت. يخفف المحلول الناتج بكمية كبيرة من H_2O فيرسب كلوريد النحاس الأحادي ($CuCl$). أما الفلوريد فغير معروف عند درجة الحرارة العادية. يرسب يوديد النحاس الأحادي (CuI) عند إضافة أيونات اليوديد إلى محاليل أملاح النحاس الثنائية:



يحاط أيون النحاس بأيونات الهالوجين في مركباته الهالوجينية الصلبة مكونا مركبا ربايعيا مستويا، تذوب هذه الهاليدات في الماء كما تذوب في محاليل المعقدات ذات المرتبطات NH_3 أو $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ أو CN^{-} أو Cl^{-} . تحتوي محاليل كلوريد النحاس الأحادي CuCl في حمض الهيدروكلوريك المركز على الأيونات التالية: $(\text{CuCl}_4^{2-}, \text{CuCl}_3^{2-}, \text{CuCl}_2^{-})$ إذا كان لأيون الكلوريد (Cl^{-}) تركيز معين.

يمكن تحضير معقدات هاليدات النحاس الأحادية من جزيئات مانحة، وذلك بالتفاعل المباشر أو باختزال محاليل هاليدات النحاس الثنائية. وتكون هذه المعقدات ذات جزيئات متضاعفة (متبلمرة) كما في معقد الأزوميثان $(\text{CuCl})_2 \text{MeN} = \text{NMe}$.

نحصل على فلوريد الفضة الأحادي (AgF) من إذابة أكسيد الفضة (Ag_2O) في محلول حمض الهيدروفلوريك، وبتخفيف المحلول ترسب بلورات فلوريد الفضة AgF . أما هالوجينات الفضة الأخرى فيمكن الحصول عليها من إضافة محلول الهالوجين الموافق X^{-} إلى محلول نترات الفضة (AgNO_3) أو أي مركب للفضة الأحادية. تصنف هالوجينات الفضة بحساسيتها للضوء، لذلك تستخدم في التصوير الفوتوغرافي.

للذهب مركبات هالوجينية أحادية مثل AuCl , AuBr ، وهي تتشكل من تسخين هالوجينات الذهب الثلاثية إلى حوالي 150° درجة مئوية. أما AuI فيتشكل من تسخين الذهب واليود في درجة حرارة عالية. تتفكك هذه الهاليدات جميعها وتعطي المعدن الحر.

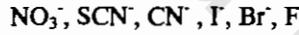
(٥, ١٠) حالة الأكسدة الثلاثية

(أ) النحاس: إن مركبات النحاس ذات درجة الأكسدة الثلاثية غير شائعة، ويسهل اختزالها، وقد أصبحت هذه المركبات مهمة لدخولها في بعض العمليات البيولوجية.

يمكن الحصول على المعقد K_3CuF_6 بتفاعل F_2 مع $\text{CuCl} + 3\text{KCl}$ وهو من المعقدات التي يمكن اختزالها بسهولة، وهو المركب الوحيد ذو المغناطيسية الموافقة

للحقل (بارامغنتيك). أما مركبات النحاس الثلاثي الأخرى فهي ذات مغناطيسية معاكسة للحقل (ديامغنتيك)، وتكون على شكل مربع مستو، كما هو متوقع للكاثيونات التي تشبه Ni^{II} . وعليه تكون البنية الإلكترونية هي d^8 كالمعقد الثنائي برومو ثنائي ثيو ثنائي (سيانو البيوتيل) النحاسيك $[CuBr_2(S_2CNBu_2)]$ الذي يمكن الحصول عليه بتفاعل (CuS_2CNBu_2) مع Br_2 في CS_2 . أما المركب من النوع $MCuO_2$ (حيث $M = فلز قلوي$)، فنحصل عليه بتسخين M_2O مع CuO في جو من الأكسجين. تشبه مركبات الفضة الثلاثية (III) مركبات النحاس (III)، فمعقدات الفضة الثلاثية ثابتة، ويمكن الحصول عليها من أكسدة Ag^+ بأيون فوق الكبريتات $S_2O_8^{2-}$ ، كما يمكن تحضير المركب $K[AgF_4]$ بفلورة مخلوط من $AgNO_3 + KCl$ بالتسخين عند درجة $30^\circ C$.

(ب) الذهب: تعتبر حالة الأكسدة الثلاثية للذهب أفضل حالة أكسدة إذ يشبه أيون الذهب الثلاثي أيون البلاتين الثنائي (Pt^{II}) في تركيبته الإلكترونية. يتم الحصول على أيون الذهب الثلاثي بإذابة المركب Au_2Cl_6 في حمض HCl المركز وبعد تبخير HCl نحصل على المركب $HAuCl_4 \cdot 4H_2O$ ، وبذلك نحصل على الأيون $[AuCl_4^-]$. كما أن هناك مركبات عديدة للذهب تحوي الأيون $[AuX_4^-]$. تشير X للأيونات التالية:

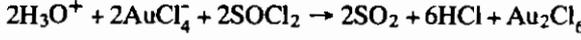


(ج) أكاسيد الذهب: يعتبر الأكسيد Au_2O_3 هو الأكسيد الوحيد المعروف، كذلك يمكن الحصول على المركب $Au_2O_3 \cdot nH_2O$ بإضافة قاعدة ما إلى $AuCl_4^-$ وهو عبارة عن مركب بني يتحلل بالتسخين إلى Au و O_2 و H_2O .

(د) الهيدروكسيدات: يعتبر هيدروكسيد الذهب الثلاثي حمضا ضعيفا، ويذوب في القواعد القوية معطيا الأيون $Au(OH)_4^-$.

(هـ) الهاليدات: يتم تحضير فلوريد الذهب الثلاثي بفلورة Au_2Cl_6 في درجة $300^\circ C$ ، وهو مركب مكون من بلورات صفراء. يتفكك إلى معدن الذهب في درجة $500^\circ C$. أما الكلوريد والبروميد فإنهما يكونان بلورات حمراء نحصل عليها من

التفاعل المباشر بين الهالوجين والذهب ، ولكن أفضل طريقة لتحضير Au_2Cl_6 هي التالية :



توجد هذه الهاليدات ثنائية الذرة في الحالة الصلبة والغازية ، وتذوب في الماء. أما في محلول HX فيتكون الأيون $[AuX_4]$. يعتبر كلوريد الذهب الثلاثي $[AuCl_4]$ من المركبات المؤكسدة القوية ، والذي يختزل إلى معدن الذهب Au. تم تحضير العديد من المعقدات الموجبة مع الأمينات الأحادية السن (مثل NH_3) والمتعددة الأسنان كثنائي البيريدين (bipyridine). كما يمكن تحضير معقدات مع الفوسفين (PH_3) والأرسين $[(AsH_3) arsines]$.

يعطي أيون الذهب الثلاثي الأيون المعقد $[AuI_2(diams)_2]^+$ النادر ذا الشكل الثماني الوجوه حيث يبلغ عدد التناسق فيه أعلى من ٤ الذي يمكن اختزال أيون الذهب فيه إلى ذهب أحادي التكافؤ بسهولة ويسر.

(٦ ، ١٠) حالة الأكسدة الثنائية

تقل أهمية هذه الحالة من الأكسدة عندما يزيد العدد الذري في المجموعة إذ أن النحاس الثنائي أكثر الحالات استقرارا في المحلول المائي ، حيث تكون بنيته الإلكترونية d^9 في مركباته البسيطة ، وكذلك في معقداته.

لمركبات النحاس الثنائية أعداد تناسقية رباعية أو خماسية أو سداسية ذات أشكال هندسية مثالية قد يحدث عليها تشوهات نتيجة اختلاف أطوال الروابط والزوايا في هذه البلورات.

(أ) هاليدات النحاس: يعتبر فلوريد النحاس الثنائي (CuF_2) من المواد الصلبة البيضاء المتميعة ، أما الكلوريد فيكون ذا لون أصفر والبروميد ذا لون أسود. أما اليوديد فلا يمكن تحضيره بسبب اختزال Cu^{2+} بأيونات اليوديد.

تتكون بنية CuCl_2 البلورية من سلسلة لا نهائية من جزيئات CuCl_4 المسطحة مع ذرتين من الكلور تنتمي إلى سلاسل أخرى، لتكمل المحيط الرباعي الزوايا الذي يتكون من استطالة ثماني السطوح حول كل ذرة نحاس.

يتكون المركب $(\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O})$ من مستوى رباعي يتشكل من ذرتي كلور حول ذرة النحاس وجزيئين من H_2O مع ذرتي كلور إضافيتين تكملان بنية ثماني السطوح المشوه.

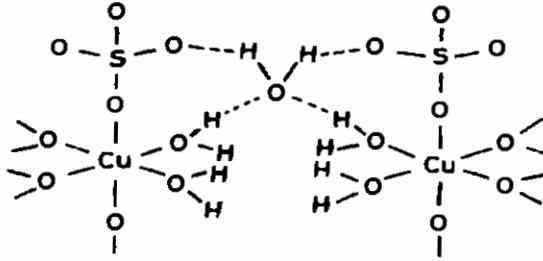
(ب) الهيدروكسيدات: نحصل على هيدروكسيد النحاس الثنائي $[\text{Cu}(\text{OH})_2]$ الأزرق من إضافة محلول هيدروكسيد الفلز القاعدي على محلول النحاس الثنائي المائي ويتركة جانبا، يزرق لونه أكثر حتى يصبح اللون أسود بالدرجة 30° بسبب فقده لجزيئات الماء وتحوله إلى أكسيد CuO .

يسلك هيدروكسيد النحاس المركز سلوك المركبات المترددة معطيا محاليل زرقاء غامقة من هيدروكسيدات النحاسات (II)، وفي الأمونيا يتكون الأيون الأزرق الغامق $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$.

(ج) نترات النحاس (II): توجد نترات النحاس اللامائية $[\text{Cu}(\text{NO}_3)_2]$ على شكل معقد ذي بنية معقدة إذ ترتبط أيونات النحاس بشبكة لا نهائية من أيونات النترات. يمكن أن تتسامى نترات النحاس تحت ضغط منخفض دون أن تتفكك. كما نجد جزيئات $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ غير المترابطة في الحالة الغازية، حيث تشكل ذرات النحاس أعدادا تناسقية رباعية مع ذرات الأكسجين في مجموعة النترات الثنائية المخلب.

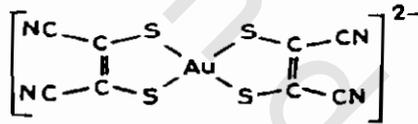
أما المركب $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ فيكون ذا لون أزرق يذوب في الماء ويتبلور من المحاليل المائية.

(د) كبريتات النحاس (II): تحوي كبريتات النحاس الثنائية خمسة جزيئات ماء $(\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O})$ حيث يرتبط فيها النحاس مع أربعة جزيئات من الماء في مستو وتكمل رباعيات الزوايا بذرتي أكسجين من أيونات الكبريتات. أما الجزيء الخامس فيتوسط المجموعة بواسطة الرابطة الهيدروجينية، كما في الشكل رقم (٢، ١٠).



الشكل رقم (٢، ١٠). مخطط يمثل جانبا من بنية المركب $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.

يعرف للذهب الثنائي خليط من مركبات الذهب الأحادي والثلاثي ، فنجد كبريتاته بالشكل $\text{Au}^{\text{I}}\text{Au}^{\text{III}}(\text{SO}_4)_2$ ومعقداته الكلورية بالشكل $\text{Cs}_2[\text{Au}^{\text{I}}\text{Cl}_2]\text{Au}^{\text{III}}\text{Cl}_4$.
ويبين شكل (٣، ١٠) بنية معقد الذهب الثنائي $[\text{Au}(\text{S}_2\text{C}_2(\text{CN})_2)_2]^{2-}$.



الشكل رقم (٣، ١٠). معقدات الذهب الثنائي مع مركبو مالميو نيتريل.

وهو ذو عزم مغناطيسي (في درجة للحرارة العادية) يساوي 1.85BM ، كما أن معقداته تتأكسد بسهولة إلى Au^{III} في المحلول. يشكل المركب المعروف لـ Ag^{II} مربع مستو (Square planar) وهو ذو مغناطيسية موافقة للحقل (بارا مجناتك) $\mu = 1.7-2.2\text{BM}$ وهو ما نتوقعه للأيون المشابه Cu^{II} .

نحصل على العديد من المعقدات مع الأمينات عديدة الحلقة عند أكسدة أملاح الفضة الأحادية Ag^{I} بواسطة الأيون $[\text{S}_2\text{O}_8]^{2-}$ في المحلول المائي ، وفي وجود المرتبطة المناسبة من الأمين. كالمركبين $[\text{Ag}(\text{py})_4]^{2+}$ ، $[\text{Ag}(\text{bipy})_2]^{2+}$ الثابتين ، وبعض المركبات

الأخرى التي تحوي مرتبطات فيها ذرات N-، O- المانحة للإلكترونات مثل البريديين والكربوكسيلات.

يمكن الحصول على كبريتات النحاس البيضاء (CuSO_4) من تسخين كبريتات النحاس المائية ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)، كما يمكن الحصول على بلورات المركب $\text{CuSO}_4 \cdot 4\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ الأزرق الغامق من إشباع محاليل كبريتات النحاس الثنائي بالأمونيا المركزة، ولهذا المركب شكل هرم مربع تحتل مركزه ذرة النحاس.

لخلات وكربوكسيلات النحاس الثنائي بنية ثنائية الذرة، يمكن بلورتها من محلولها المائي، كما أن للخلات البنية $[\text{Cu}(\text{OCOCH}_3)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

يعطي النحاس الثنائي (Cu^{II}) أكبر عدد من المركبات الكيميائية المعروفة إذ يشكل معظم الأملاح البسيطة ما عدا I^- ، CN^- ، إذ يعطي معها مركبات متكافئة كـ CuI_2 الذوب في الماء. تذوب جميع أملاح النحاس في الماء، وينشأ لون محلول كبريتات النحاس عن الأيونات $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ ، والتي يتم بلورتها كهيدرات المحلول المائي.

تعتبر كبريتات النحاس ذات جزئيات الماء الخمسة أفضل أملاح أيون النحاس الثنائي ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)، إذ تستخدم علاجاً لحماية المحاصيل كالبطاطس من الآفات الزراعية وفي تنقية الماء، ولتحضير معظم مركبات النحاس.

تشكل بلورة كبريتات النحاس الخماسية جزئيات الماء ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) من أربعة جزئيات ماء على شكل مربع مستو (square-planar) حول أيون النحاس الثنائي Cu^{II} ، وذرتي أكسجين من الأيون SO_4^{2-} مكونة ثماني وجوه منتظماً. أما جزيء الماء الخامس (كما ذكر سابقاً) فيرتبط برابطة هيدروجينية مع جزيء ماء مرتبط بأيون الكبريتات. وبالتسخين المتدرج لكبريتات النحاس تفقد جزئياته المائية تدريجياً، فتصبح ثلاثية ثم أحادية عند درجة الحرارة 200°C .

لقد باءت محاولات تحضير نترات النحاس الثنائية اللامائية بالفشل، وذلك لتفككها إلى نيتريت بسيط أو إلى أكسيد، لكنه أمكن الحصول على نترات النحاس الثنائية ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$) بإذابة معدن النحاس في محلول إيثيل أستات لثاني أكسيد النيتروجين

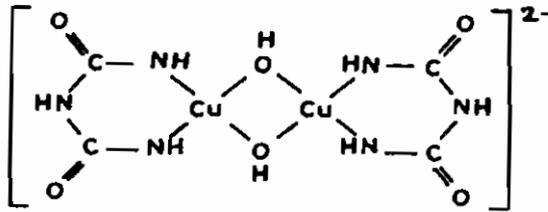
$[(2NO_2)N_2O_4]$ ، إذ يتشكل الجزيء $Cu(NO_3)_2 \cdot N_2O_4$ ، ويتسخينه لفوق الدرجة 100°C متخلص من N_2O_4 .

أهم أعداد التناسق بالنسبة لـ Cu^{II} هي 6,5,4، ويكون الشكل الهندسي لها المربع المستوي أو الرباعي الأوجه، بينما ثماني الوجوه لا يتكون بسهولة.

يتم تحضير المركب $Cu(NH_3)_4SO_4 \cdot XH_2O$ بإضافة الأمونيا إلى محلول النحاس الثنائي Cu^{II} في الإيثانول. وإذا تمت بلورته في محلول الأمونيا ذي الكثافة 0,088 فإننا نحصل على خماسي الأمين البنفسجي المزرق لكن الجزيء NH_3 الخامس يفقد بسهولة. أما سداسي الأمين فيمكن الحصول عليه من الأمونيا المخففة، وهذا المركب يتم حفظه في محلول الأمونيا. يشبه البيريدين والأمينات الأحادية الأخرى الأمونيا، والتي تكون فيها الذرة المانحة عبارة عن ذرة النيتروجين مثل الإيثيلين ثنائي الأمين (en)، وثنائي البيريدين.

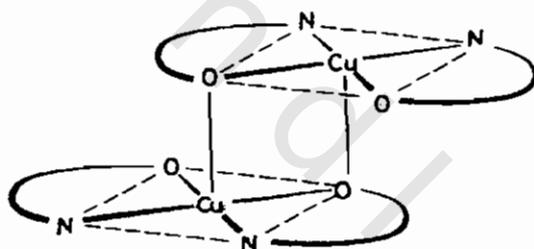
هناك العديد من المعقدات ذات عدد الارتباط الخماسي مثل $[Cu(bipy)_2]^+$ ، وهي تأخذ شكلا هرميا ثنائيا ثلاثي الأوجه (trigonal bipyramids).

كما يوجد العديد من المركبات الحلقية التي تكون فيها الذرة المانحة هي N مثل فيثالوسيانين (Phthalocyanine)، وهي معقدات لها شكل مربع مستو (square planar)، كمعقد النحاس. يتفاعل مركب البيوريت $[HN(CONH_2)_2]$ في محلول قلوي مع كبريتات النحاس، ليعطي مركبا بنفسجيا (Violete) كما بالشكل (٤، ١٠):



الشكل رقم (٤، ١٠). معقد النحاس الثنائي مع البيوريت.

يستخدم هذا التفاعل لاختبار وجود البيوريت، بإضافة مادة غير معروفة إلى محلول هيدروكسيد الصوديوم المركز مع قليل من كبريتات النحاس (CuSO_4) يكشف لنا وجود البروتين أو أي مركب آخر يحوي رابطة ببتيدية، وذلك عند ظهور اللون البنفسجي. يكون النحاس الثنائي معقدات ثابتة مع ذرة الأكسجين (O) المانحة كـ: $[\text{Cu}(\text{acac})_2]$ الذي يمكن ترسيبه وبلورته من محلول مائي. كذلك نحصل على معقدات النحاس مع حمض الطرطريك الذي يستخدم في كاشف فهلنج. تكون المرتبطات التي تحتوي على خليط من الموانح كـ: O و N مثل قواعد شيف (Schiff-bases) على درجة كبيرة من الأهمية، وذلك لأنها لا تعتبر فقط مثالا جيدا للشكل المربع المستوي، بل لأنها تعطي في الحالة الصلبة الشكل الهرمي ذا القاعدة المربعة عن طريق اشتراك ذرتي معدن، كما في الشكل رقم (١٠، ٥).



الشكل رقم (١٠، ٥). شكل تخطيطي يوضح ارتباط النحاس الثنائي مع قواعد شيف على شكل هرم ذي قاعدة مربعة.

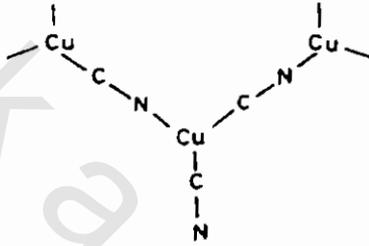
(١٠، ٣، ٤، ٤) حالة الأكسدة I (d^{10})

يكون المحلول المائي للنحاس الأحادي غير مستقر إذ يتحول إلى النحاس الثنائي

بالشكل:



كما أوضحت دراسات حديثة له أنه في درجة ٢٥°م يكون وجود الأيونات الشائبة والأحادية للنحاس معا $[Cu^I]$ و $[Cu^{II}]$ كبيرا. يمكن تثبيت حاله أكسدة النحاس الأحادية بإدخاله في مركبات قليلة الانحلال أو معقدات ذات مرتببات تملك ذرات مانحة من النوع π مثل ثنائي البيريدين والفينول. وتأخذ معقدات النحاس شكل رباعي الأوجه (tetrahedral) كما في المعقدات $[Cu(CN)_4]^{3-}$, $[Cu(Py)_4]^+$ و $[Cu(L-L)_2]^+$. وكما في $K[Cu(CN)_2]$ التي تكون في الحالة الصلبة ذات شكل مثلث مستو مثل $[Cu(CN)_2]$ الذي يكون على شكل سلسلة متضاعفة (متبلمرة)، كما في الشكل رقم (٦, ١٠).

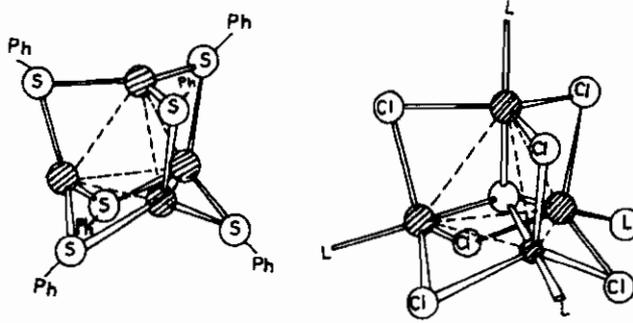


الشكل رقم (٦, ١٠). سلسلة من أيونات Cu^+ مرتبطة بين أيونات CN^- مكونة من الأيون $[Cu(CN)_2]$ في المعقد $K[Cu(CN)_2]$.

تعتبر معقدات النحاس الأحادي (Cu^I) المتبلمرة من المعقدات المعروفة وأهمها النوع $[CuXL]_n$ حيث X تشير إلى هالوجين ول إلى فوسفين أو أرسين وهي لا تحوي رابطة معدنية M-M وتأخذ الشكل التالي:



أما الشكل الرباعي الأوجه والذي يحوي أربع ذرات نحاس، فقد وجد في معقدات عدة مثل $[Cu_4(SPh)_6]^{2-}$ حيث تكون الذرة المانحة ذرة كبريت S تعمل بوصفها جسرا بين زوايا رباعي الأوجه. أما في المركب $[Cu_4OCl_6(OPPh_3)_4]^{4-}$ فيعمل فيه أيون الكلوريد (Cl) جسرا بين زوايا رباعي الوجوه وذرة الأكسجين التي تتوسط هذا الرباعي كما نراه في الشكل رقم (٧, ١٠).

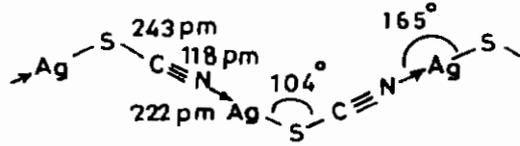


الشكل رقم (٧، ١٠). معقدات النحاس الأحادي $[Cu_4OCl_4L_4]^+$ و $[Cu_4(SPh)_4]^{2+}$.

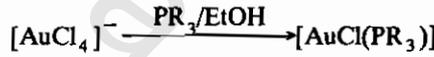
(أ) الفضة: تعتبر درجة أكسدة الفضة الأحادية (+1) أكثر درجات أكسدة الفضة استقراراً، حيث تكون الفضة أملاحاً مع معظم الأيونات السالبة باستثناء النيتريت والبيوكلوريت والفلوريد، وذلك لميل أيون الفضة الأحادي (Ag^+) للارتباط بالأكسجين، ومعظم هذه الأملاح لا تذوب في الماء. يعطي ثنائي الهيدريت في المحلول المائي الأيونات $[Ag(H_2O)_2]^+$.

يكون عدد التناسق السائد للفضة الأحادية هو ٢، في حين يكون عدد تناسق النحاس ٤. تكون الفضة الأحادية عدداً من المعقدات المستوية مع مرتببات تحوي ذرات مانحة مثل S, P, N المهمة. يعود ذوبان مركبات كلوريد الفضة ($AgCl$) إلى تشكيل الأيون المعقد $[Ag(NH_3)_2]^+$.

يتشكل الأيون المتضاعف (المتبلر) $[M(CN)_2]^-$ عند معالجة الفلز بواسطة السيانيد. (تشير M إلى كل من الذهب والفضة) إذ يشكل سيانيد الفضة ($AgCN$) بلمراً خطياً بالشكل $(Ag-C \equiv N \rightarrow Ag-C \equiv N \rightarrow)$. أما في حالة المركب $AgSCN$ فلا يكون خطياً بسبب التهجين sp^3 الذي يجبر المركب على أخذ الشكل المتعرج. ولأنها لا تستطيع تكوين معقدات مستوية، فإنها تعتمد على تكوين بلمر. أما المركبات ذات عدد التناسق الأكثر من ٢ فيمكن أن تكون معقدات ذات شكل رباعي الوجوه المنتظم، كما في الأيون المعقد من النوع $[Ag(L-L)_2]^+$ ، حيث تشير L-L إلى مرتببات متعادلة.

الشكل رقم (٨ ، ١٠). معقد أيون الفضة من النوع $[Ag(SCN)_2]$.

يكون المركب $[AgI(PPh_3)_4]$ ذو عدد التناسق الرباعي ، وهاليدات الأرسين $[AgXL_4]$ على شكل سلسلة مستوية ، كما وجد أن كلا من أيونات الذهب والفضة (Ag, Au) تشكل بسهولة معقدات ذات عدد تناسق ثنائي ، كما في الأيون المعقد $[Ag(CN)_2]$. تفضل الفلزات اللينة تكوين معقدات ثابتة مستوية مع ذرات مانحة ثقيلة (لينة) مثل S, P, As ، حيث يمكن الحصول على معقدات ثابتة على شكل مستو عندما يختزل ثلاثي الفوسفين أيون الذهب الثلاثي (Au^{III}) في الإيثانول :



يتكون كلوريد الذهب الأحادي من تسخين Au_2Cl_6 إلى درجة $160^\circ C$ ، ويكون على شكل مسحوق أصفر يتفكك في درجة الحرارة العالية ، ويتحلل بواسطة الماء ، ويكون على شكل سلسلة مستقيمة من $Cl-Au-Cl$.

(٥ ، ٣ ، ١٠) المركبات العضوية المعدنية للنحاس والفضة والذهب

يتم تحضير مركبات النحاس العضوية ، الأليفاتية والأروماتية بتأثير LiR أو كاشف جرينيارد في هاليدات النحاس الأحادية $Cu(I)$ كما يلي :



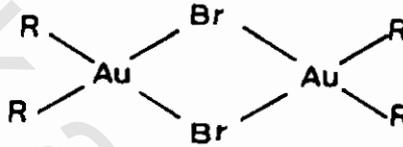
حيث يكون المركب $CuMe$ متضاعفا (بلمر) صلبا ينفجر عند تركه ليحجف في الهواء. أما المركب $CuPh$ فيكون أبيض ومتبلورا وأكثر استقرارا ، ولكنه يتأثر بالهواء والرطوبة. تكون مركبات الفضة الألكيلية والأروماتية غير مستقرة حراريا ، ويتم تحضيرها بمعاملة $AgNO_3$ مع رباعي الألكيل ورباعي الأريل للرصاص :



أما الذهب فإنه يشبه البلاتين في تكوينه لعدد من روابط سيجمما σ ، ويتفاعل مع كاشف جرينيارد كما مر معنا في النحاس، ليعطي مركبا صلبا عديم اللون من R_2AuX :

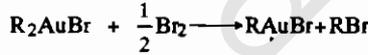


لا يذوب في الماء ولكنه يذوب في المذيبات العضوية وهو عبارة عن ثنائي الذرة المعدنية، إذ يشكل أيون الهالوجين جسراً كما في الشكل رقم (٩، ١٠).

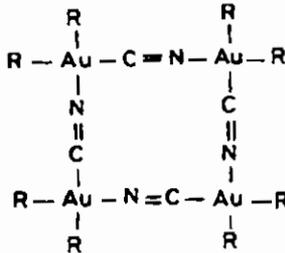


الشكل رقم (٩، ١٠). معقد الذهب الناتج من تفاعل جرينيارد.

يتفاعل R_2AuBr مع الهاليدات، لتعطي مشتقات حمراء اللون:



وكذلك مع السيانيد ليعطي جزيئا رباعي الذرة المعدنية مستويا، كما في الشكل رقم (١٠، ١٠).



الشكل رقم (١٠، ١٠). معقد ذهب رباعي الذرة مع أيون السيانيد.

لا تتشكل مركبات الأريل Aryl من تفاعل غرينارد، ولكنها تخضر من إذابة هاليدات المعدن في المركبات الهيدروكربونية الأروماتية، فالمركب $ArAuCl_2$ الأصفر اللون نحصل عليه من إذابة $AuCl_3$ في المركبات الهيدروكربونية الأروماتية بالشكل:



أما المركبات الكربونيلية الأحادية الذرة المتعادلة لهذه الفلزات، فلا نحصل عليها عند درجة الحرارة العادية، لكننا نحصل على مركبات هاليدات الكربونيل للنحاس والذهب غير الثابتة من النوع $[M(CO)Cl]$ من إمرار غاز CO عبر محلول MCl في HCl أو NH_3 .

كما نحصل على المركبات العضوية لتلك المعادن، من تفاعل هاليد المعدن مع السيكلوبنتادايين C_5H_6 و CuO و PEt_3 المنحلة في إثير البترول، فنحصل مثلا على المركب $[Cu(\eta^1-C_5H_5)(PEt_3)]$ وبالطريقة نفسها على المركب $[Au(\eta^1-C_5H_4Me)(PPh_3)]$.

المجموعة IIB

الزئبق - الكاديوم - الزئبق (2, 4, 6)

(١، ١١) مقدمة عامة عن عناصر المجموعة، ووضعها في الجدول الدوري تتبع هذه المجموعة مجموعة النحاس والفضة والذهب، وتملك إلكترونين في المدار s- حيث إن البنية الإلكترونية هي $(n-1)d^{10}ns^2$. نجد بعضا من خواص هذه المعادن في الجدول رقم (١١، ١)، وعند التدقيق في البنية الإلكترونية لعناصر هذه المجموعة يظهر ما يلي:

يكون المدار d في Cu, Ag, Au ممثلًا بالإلكترونات، ومن المحتمل أن يخسر إلكترونًا أو اثنين من إلكتروناته، ليعطي أيونا أو أيونا معقدا في حالات الأكسدة الثنائية والثلاثية II أو III. أما في حالة هذه المجموعة IIB التي تشمل Zn, Cd, Hg فلا يحدث هذا إذ لا نلاحظ درجة أكسدة أعلى من $(2+)$. ولا يحدث التكافؤ $(2+)$ في الحالات التالية:

- ١ - الرابطة الأحادية بين أيون فلز وأيون فلز آخر M_2^{2+} كالأيون Hg_2^{2+} الثابت.
- ٢ - أيونات الزئبق وهي في حالة الأكسدة الجزئية الواضحة $(Hg^{0.33+})$.
- ٣ - معقد الزئبق Hg^{3+} الذي يمتلك حياة قصيرة حيث إن حالة التأين الثالثة تكون عالية، ومعادلة الطاقة والتكوين الشبكي عادة مستحيلة.

الجدول رقم (١، ١١). بعض الخواص لمعادن الزنك والكاديوم والزنق.

Hg	Cd	Zn	الخواص
٨٠	٤٨	٣٠	العدد الذري
٧	٨	٥	عدد النظائر الطبيعية
٢٠٠,٥٩١	١١٢,٤١	٦٥,٣٨	الوزن الذري
[Xe] 4f ^{١٤} 5d ^{١٠} 6s ^٢	[Kr]4d ^{١٠} 5s ^٢	[Ar] 3d ^{١٠} 4s ^٢	الشكل الإلكتروني
١,٩	١,٧	١,٦	السالية الكهربية
١٥١	١٥١	١٣٤	نصف القطر الذري pm
١٠٢	٩٥	٧٤	نصف قطر الأيون الثاني M ²⁺ pm
١١٩	-	-	نصف قطر الأيون الأحادي M ¹⁺ pm
١٠٠٧	٨٧٦,٥	٩٠٦,١	طاقة تأين الإلكترون الأول kJ mol ⁻¹
١٨٠٩	١٦٣١	١٧٣٣	طاقة تأين الإلكترون الثاني kJ mol ⁻¹
٣٣٠٠	٣٦٤٤	٣٨٣١	طاقة تأين الإلكترون الثالث kJ mol ⁻¹
+٠,٨٥٤٥	-٠,٤٠٣٠	-٠,٧٦١٩	E _٥ = للزوج M ²⁺ /M بالفولت
-٣٨,٩	٣٢٠,٨	٤١٩,٥	درجة الانصهار المثوية
٣٥٧	٧٦٥	٩٠٧	درجة الغليان المثوية
١٣,٥٣	٨,٦٥	٧,١٤	الكثافة جرام/سم ^٣ عند الدرجة ٢٥°م
٩٥,٨	٧,٥	٥,٨	المقاومة عند الدرجة ٢٠°م (ميكروم)

تشكل هذه المعادن مركبات يكون فيها المدار d ممتلئاً بالإلكترونات، لذلك فإنها تعتبر عناصر غير انتقالية، لكننا نعتبرها عناصر انتقالية، كما اعتبرنا فصيلة النحاس التي قبلها (Cu, Au, Ag). تكون عناصر هذه المجموعة أقل صلابة وأقل درجة انصهار، كما أن Cd و Zn يعتبران أكثر إيجابية من العناصر الانتقالية القريبة، والإلكترونات مدارات d لهذه العناصر ذات قدرة على تشكيل معقدات خاصة مع الأمونيا والأمينات وأيونات الهالوجين والسيانيد. يرجع عدم تكون رابطة dπ بين المعدن والمرتبطة بسبب انخفاض طاقة d، ولا نشاهد معقدات للكربونيل والنيتروسايل مع هذه العناصر.

تكون الخواص الكيميائية للزنك والكاديوم متشابهة، ولكنها تختلف عن خواص Hg، فالمركبان $Zn(OH)_2$ ، $Cd(OH)_2$ ذوا تأثير حمضي، في حين يكون المركب $Hg(OH)_2$ ذا تأثير قاعدي. أما كلوريدا كل من الزنك والكاديوم فيكونا مركبين أيونيين، في حين يعطي $HgCl_2$ شبكة جزيئية.

يعتبر الزنك والكاديوم من المعادن الموجبة، لكن الزئبق أكثر إيجابية منهما، وتكون أيونات الزنك والكاديوم الثنائية (Cd^{+2} ، Zn^{+2}) مترددة الخواص، بينما لا يسلك أيون الزئبق (Hg^{+2}) السلوك نفسه. كما يستطيع الأيون Hg^{2+} تشكيل معقدات أكثر استقرارا من الأيونات Cd^{+2} ، Zn^{+2} .

(٢، ١١) الشكل الكيميائي الفراغي Stereo-Chemistry

لقد تم تلخيص الأشكال الفراغية التي تتخذها مركبات مجموعة الزنك في حالة الأكسدة الثنائية M^{2+} بالجدول رقم (٢، ١١)، حيث لا نرى في حالة الزنك والكاديوم اللذين يملكان مدارات d ممتلئة أي تأثير للمرتبطة على ثبات المركب. إن احتمال تأثير حجم أيون الكاديوم الثنائي (Cd^{+2}) يجعل أيون الكاديوم ذا تناسق سداسي أكثر من الأيون Zn^{+2} . يتبلور أكسيد الزنك (ZnO) على شكل شبكي يكون فيه أيون Zn^{+2} محاطا بأربعة أيونات من الأكسيد، مشكلا بذلك رباعي سطوح منتظما، بينما يكون أكسيد الكاديوم (CdO) غير متبلور على شكل ملح صخري. كما يتبلور كلوريد الزنك ($ZnCl_2$) على شكل رباعي وجوه، بينما يكون كلوريد الكاديوم ($CdCl_2$) على شكل ثماني وجوه. يكون لمجموعة الزنك (Hg, Cd) في معقداتها عدد ارتباط رباعي وخماسي والخماسي أكثر شيوعا. أما بالنسبة للزنك فإن عدد ارتباطه في مركباته اثنان في الغالب.

(٣، ١١) معدن الزنك Zn: وجوده واستخلاصه

يشكل معدن الزنك والكاديوم حوالي 10^{-1} من القشرة الأرضية، ولقد عرف معدن الزنك منذ القدم، وذلك لسهولة الحصول عليه.

الجدول رقم (٢، ١١). الشكل الكيميائي لمركبات الزنك والكاديوم والزنك ثنائية التكافؤ.

عدد الارتباط	الشكل الهندسي	المثال
٢	خطي	$Zn(CH_3)_2, HgO, Hg(CN)_2$
٣	مستو	$[Me_3S]^+ HgX_3^-, [MeHg\ bipy]^+$
٤	رباعي السطوح	$[Zn(CN)_4]^{2-}, ZnCl_2(s), ZnO$
٤	مستو	$[Cd(NH_3)_4]^{+2}, HgCl_2(OAsPh_3)_2$
٤	مستو	$[Bis(glycyl)Zn]$
٥	مربع مستو	$Zn(acac)_2 \cdot H_2O$
٥	Tbp	$[Zn(SCN)tren]^+$
٦	ثماني السطوح	$[Zn(NH_3)_6]^{+2}, [Hg(en)_3]^{+2}$
٧	ثنائي الهرم خماسي	$[Zn(H_2dapp)(H_2O)]^{+2}$
٧	الزوايا	$Cd(quin)(H_2O)(NO_3)_2$
٨	منشور مربع القاعدة	$[Hg(NO_2)_4]^{2-}$
٨	ذو الاثني عشر وجها	$(Ph_4As)_2 Zn(NO_3)_4$

يستخلص معدن الزنك غالبا من مركباته الكبريتية، ويتم ذلك بطريقتين حسب تركيزه في الصخر، وذلك إما بالترسيب أو الصهر والحرق، باستخدام غاز ثاني أكسيد الكبريت (SO_2) الناتج عن صناعة حمض الكبريتيك، ثم يعالج أكسيد الزنك الناتج (ZnO) بواسطة حمض الكبريتيك المخفف، وبعدها يتم تحليل كبريتات الزنك ($ZnSO_4$) المتشكلة كهربائيا على مهبط من الألومنيوم فنحصل على معدن الزنك النقي الذي تبلغ نقاوته ٩٩,٩٥%:

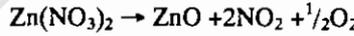
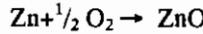


يستخدم معدن الزنك لأغراض عدة منها تكوين طبقة على سطوح المعادن بنسبة ٤٠-٣٥%، ويتم عملية تكوين هذه الطبقة بعدة طرق منها غمس المعادن في مصهور الزنك أو بطريقة إلكتروليزية أو الرش بالزنك السائل، أو تسخين المعدن مع

مسحوق الزنك، أو بطلائه بدهان يحتوي على مسحوق الزنك، كما أن كمية كبيرة من معدن الزنك تستخدم في صناعة البطاريات الجافة، إذ أن الزنك والكربون هما العنصران الشائعان لصنع هذه البطاريات.

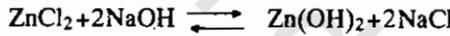
(١, ٣, ١١) مركبات الزنك

أ) الأكاسيد: يتشكل أكسيد الزنك ZnO من تسخين معدن الزنك أو نترات الزنك أو كربوناته حرارياً وفق المعادلات التالية:



كما تنتج أنجزة الأكاسيد من تحلل الألكيلات بالحرارة.

ب) هيدروكسيد: يحضر هيدروكسيد الزنك $[\text{Zn}(\text{OH})_2]$ بإضافة كمية مكافئة من محلول هيدروكسيد الصوديوم إلى أحد أملاح الزنك:



وهيدروكسيد الزنك مركب جيلاتيني أبيض قليل الذوبان في الماء، إذ تبلغ ذوبانيته 10^{-17} وفق المعادلة التالية:



يمكن تخفيف هيدروكسيد الزنك عند الدرجة ٨٥ مئوية، كما يذوب بسهولة في زيادة من القواعد القلوية ليعطي أيون الزنكات ذات التركيب $[\text{Zn}(\text{OH})_3\text{H}_2\text{O}]^{-1}$ ، أو $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{-2}$ إذا كانت درجة حموضة المحلول (pH) عالية. عند إضافة NH_3 إلى محلول هيدروكسيد الزنك $[\text{Zn}(\text{OH})_2]$ يتكون الأيون المعقد الموجب $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$.

ج) كبريتيد الزنك ZnS: يعتبر كبريتيد الزنك (ZnS) المصدر الأساسي لمعدن الزنك، وهو بلورات عديمة الذوبان في الماء، ويتشكل في درجة الحرارة العالية إذ

تشكل ذرة الزنك رباعي سطوح مع أربع ذرات كبريت (S)، في حين ترتبط كل ذرة كبريت بدورها مع أربع ذرات زنك (Zn) مكونة بذلك رباعي سطوح أيضا. يكون كبريتيد الزنك (ZnS) النقي أبيض كـ ZnO، ونحصل عليه من تفاعل كبريتات الزنك مع كبريتيد الباريوم:



يذوب كبريتيد الزنك (ZnS) في الأحماض بسهولة معطيا غاز كبريتيد الهيدروجين (H₂S) في حين يكون تفاعل احتراق هذا الكبريتيد قليل الفعالية، لذا يستخدم في دهانات لعب الأطفال، فهو أقل ضررا عند استنشاقه.

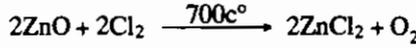
(د) الهاليدات: تعرف للزنك هاليداته الأربعة، وهي ذات صفات مبينة بالجدول رقم (١١، ٣)، حيث تسود الرابطة الأيونية في مركب فلوريد الزنك (ZnF₂) أكثر من هاليدات المعادن الأخرى.

الجدول رقم (١١، ٣). هاليدات (يوديدات، بروميدات، كلوريدات، فلوريدات) الزنك والكاديوم والزنك موضعا ألوانها ودرجة انصهارها.

يوديدات	بروميدات	كلوريدات	فلوريدات
ZnI ₂	ZnBr ₂	ZnCl ₂	ZnF ₂
أبيض (446 - 700°)	أبيض (394-702°)	أبيض (275-756°)	أبيض (872-1500°)
CdI ₂	CdBr ₂	CdCl ₂	CdF ₂
أبيض (388°-717)	أصفر (566-863°)	أبيض (568°-980°)	أبيض (1049-1748°)
HgI ₂	HgBr ₂	HgCl ₂	HgF ₂
أصفر محمر (257-351°)	أبيض (238-318°)	أبيض (280-303°)	أبيض (>645°)
Hg ₂ I ₂	Hg ₂ Br ₂	Hg ₂ Cl ₂	Hg ₂ F ₂
أصفر ويتسامى عند درجة ١٤٠ مئوية	أبيض (Suble 345°)	أبيض (>383°)	أصفر (>570°)

نحصل على كلوريد الزنك (ZnCl₂) من تأثير حمض الهيدروكلوريك على فلز الزنك أو أكسيد الزنك أو كربوناته. وبعد تبخير المحلول نحصل على سائل ثقيل القوام

يرسب منه كلوريد الزنك أحادي الهيدرات ($ZnCl_2 \cdot H_2O$). أما كلوريد الزنك اللامائي، فيتم الحصول عليه من تأثير غاز الكلور في الزنك أو أكسيد الزنك عند درجة ٧٠٠م:



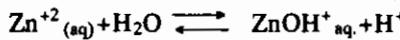
كما نحصل على كلوريد الزنك من إمرار غاز كلوريد الهيدروجين على معدن الزنك، أو تبخير محلول كلوريد الزنك الأحادي في تيار من غاز كلوريد الهيدروجين (HCl). أما إذا بخر محلول كلوريد الزنك حتى الجفاف بمعزل عن غاز كلوريد الهيدروجين فإن هيدروكسي كلوريد الزنك $[Zn(OH)Cl]$ يتشكل. وكلوريد الزنك اللامائي مادة بيضاء سهلة التميع، لها ميل شديد لامتصاص بخار الماء، وبالتالي فإنها تستخدم عامل امتصاص للماء، ومادة حافظة في الكيمياء العضوية. تجدر الإشارة إلى أنها أكثر هاليدات الزنك ماصة للرطوبة (hygroscopic).

(٢, ٣, ١١) الأملاح الأكسجينية Oxo Salts

تذوب أملاح النترات والكبريتات والكبريتيت والبيركلورات والخلات لمعدن الزنك والكاديوم، مشكلة أيونات الزنك والكاديوم الثنائية (Cd^{+2}, Zn^{+2})، التي تشبه أيونات المغنيسيوم الثنائي (Mg^{+2}). كما أن العديد من أملاح الزنك والكاديوم تشبه في تبلورها أملاح الماغنسيوم مثل:

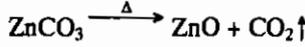


تشكل الأيونات M^{2+} المائية أحماضا قوية، ومحاليلها المائية تتميه بالشكل:



(أ) خللات الزنك: نحصل على خللات الزنك من تقطير الخللات الطبيعية تحت ضغط منخفض مع معدن الزنك $Zn_4O(OCOCH_3)_6$ ، وتأخذ الشكل البلوري نفسه لخللات البريليوم، وهي تتميه بسهولة بالماء.

(ب) كربونات الزنك: تتشكل كربونات الزنك من إضافة محلول بيكربونات الصوديوم إلى أحد محاليل أملاح الزنك، وهي عبارة عن مسحوق أبيض عديمة الذوبان في الماء، وتفقد ثاني أكسيد الكربون بالتسخين الخفيف، لتعطي أكسيد الزنك:



(٤، ١١) الكاديوم Cd

توجد مركبات الكاديوم في الصخور بنسبة $2 \times 10^{-10} \%$ ، وخصوصا في الصخور التي تحتوي على مركبات الزنك. يفصل الكاديوم عن الزنك بالتقطير أو الترسيب من محلول الكبريتات بواسطة بخار الزنك Zn:



يكون الكاديوم في مناجمه على شكل كبريتيد الكاديوم (CdS)، وتكون نسبة الخام في هذه المناجم قليلة. ونتيجة للتشابه الكيميائي والتماثل البلوري بينه وبين الزنك، فإنه يحدث إحلل لكلا المعدنين في الصخور التي تحوي الزنك.

يتفاعل الكاديوم بسهولة مع الأحماض التي لا تحتوي على الأكسجين، مطلقا الهيدروجين، ومعطيا الأيونات المقابلة. لا يتفاعل الكاديوم مع القواعد لعدم ثبات أيونات الكاديوم، كما أنه يتفاعل بسهولة بالتسخين مع الأكسجين ليعطي أكسيد الكاديوم. يستخدم الكاديوم لطلاء بعض المعادن بالطرق الكيميائية، ويصهر مع بعضها الآخر لتكوين سبائك، وكذلك تصنع منه قضبان التحكم في المفاعلات الذرية بسبب قدرة نظير الكاديوم ^{113}Cd على امتصاص النيوترونات الحرارية الناتجة عن المفاعل.

تفاعل المعادن الثلاثة الزنك والكاديوم والزنبيق (Hg, Cd, Zn) مباشرة مع الهاليدات ومع اللافلزات مثل P, Se, S، كما يشكل معدنا الزنك والكاديوم العديد من السبائك الخاصة والمهمة صناعيا.

(١، ٤، ١١) مركبات الكاديوم

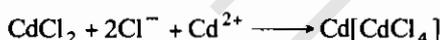
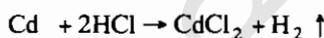
أ) الأكاسيد والهيدروكسيدات: يتكون أكسيد الكاديوم (CdO) عند تسخين معدن الكاديوم في الهواء، أو من تفكك كربوناته (CdCO₃) أو نترات Cd(NO₃)₂. وبخار أكسيد الكاديوم سام جدا ومتعدد الألوان. تتدرج ألوانه بين الأخضر والبني فالأسود.

وهذه الألوان ناتجة عن اختلاف شبكته البلورية. لا تتفكك هذه الأكاسيد في درجات الحرارة العالية.

يفصل هيدروكسيد الكاديوم من محاليل أملاحه بإضافة القواعد إليها، وتتصف هيدروكسيدات مجموعة الزنك بذوبانيتها الضعيفة، إذ تبلغ ذوبانية هيدروكسيد الكاديوم $[Cd(OH)_2] \cdot 10^{-4}$ ، لكنه يذوب في الأحماض المخففة وفي محلول NH_4Cl ، كما أنه قليل الذوبان في المحاليل القلوية. يعتبر هيدروكسيد الكاديوم قاعدة أقوى من هيدروكسيد الزنك $[Zn(OH)_2]$ ، ويتفكك عند درجة حرارة 470° كلفن.

(ب) الهاليدات: يشكل الكاديوم مع جميع الهاليدات أملاحا ذات خواص موضحة في الجدول رقم (١١،٣). وكما رأينا في معدن الزنك، فإن فلوريد الكاديوم مركب ذو روابط أيونية CdF_2 ، لذلك يملك درجتي انصهار وجليان عاليتين، كما أن هاليدات مجموعة الزنك لا تتحلل كليا، وبالتالي فهي إلكتروليات ضعيفة.

يعطي الكاديوم مع حمض HCl كلوريد الكاديوم $(CdCl_2)$ الذي من المفروض أن يتفكك إلى أيونات Cd^{2+} وأيونات $2Cl^-$ ، لكن هذه الأيونات سرعان ما ترتبط مع جزيئات كلوريد كاديوم جديدة غير متأينة، لتعطي معقدا رباعيا هو كلوريد الكاديوم وفق المعادلتين التاليتين:



(ج) نترات الكاديوم: يتم تحضير نترات الكاديوم من إذابة فلز الكاديوم في

حمض النيتريك HNO_3 ، فتتكون نترات الكاديوم المائية $[Cd(NO_3)_2 \cdot 4H_2O]$:



(د) كبريتات الكاديوم: توجد كبريتات الكاديوم في بعض المناجم، كما يمكن

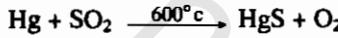
تحضيرها من تسخين أكسيد الكاديوم والكبريت، أو بإضافة H_2S إلى محلول حمض ضعيف لأيونات الكاديوم الثنائي (Cd^{2+}) . يتكون عند إذابة معدن الكاديوم في حمض

الكبريتيك المركب التالي $CdSO_4 \cdot 2\frac{2}{3}H_2O$.

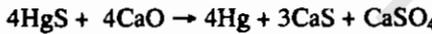
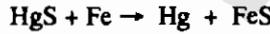
هـ) سيانيد الكاديوم: يتفاعل أيون الكاديوم الثنائي مع محلول سيانيد البوتاسيوم (KCN)، فنحصل على راسب أبيض من سيانيد الكاديوم $[Cd(CN)_2]$ ، الذي يذوب في زيادة من KCN مكونا معقدا بوتاسيا ريعيا اسمه رابع سيانيد الكاديوم $K_2[Cd(CN)_4]$. تشبه مركبات الكاديوم مركبات الزنك في خواصها بسبب تشابه الخواص الكيميائية بين الزنك والكاديوم.

(١١، ٥) الزئبق Hg

يشكل معدن الزئبق ١٠×٥ ٪ من القشرة الأرضية (lithosphere). ويوجد في صورة كبريتيد الزئبق (HgS)، حيث يستخلص معدن الزئبق الحر (Hg) بعد قطع الصخر ثم طحنه وتركيزه باستخدام مذيبات مناسبة، ثم التسخين بالهواء للدرجة ٦٠٠ م، فيتحول الزئبق إلى بخار الزئبق. ويتكثفه نحصل على معدن الزئبق السائل. يتم بهذه الطريقة إنتاج ما يقرب من ثمانية آلاف طن سنويا:



كما يتم تحضيره من تسخين مسحوق الصخور التي تحويه مع مسحوق الحديد، أو أكسيد الكالسيوم كما يلي:



وبعد تمرير الهواء خلال هذا الخليط تتحول المعادن الموجودة مثل Pb, Zn, Cu, Fe إلى أكسيد، إذ يمكن التخلص منها بسهولة، ثم ينقى معدن الزئبق بالتقطير تحت ضغط منخفض.

(١١، ٥، ١) استخدامات الزئبق

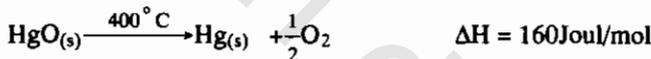
يستخدم معدن الزئبق في مقاييس الضغط ($١٠ \times ١,٣$ ملم) في درجة ٢٠ م. كما يستخدم في مصابيح الزئبق التجارية، وفي العديد من الأجهزة العلمية مثل

الثيرمومترات. يذوب في كل المذيبات سواء كانت قطبية أو غير قطبية. له قابلية عالية للتطاير، كما أنه سام جدا، لذلك يجب حفظه في إناء جيد الإغلاق، لأن الزئبق يتطاير بسهولة من محلوله المائي المخفف وحتى من محاليل أملاحه، بسبب اختزالها السهل بقليل من المادة المختزلة، وبتسخين الزئبق يتشكل بخار الزئبق الأحادي الذرة.

تتفاعل معادن الزنك والكاديوم بسهولة مع الأحماض غير المؤكسدة (non-oxidizing acids)، مطلقة الهيدروجين، ومعطية الأيونات المقابلة، بينما يكون تفاعل الزئبق تفاعلا خاملا مع الأحماض اللا أكسجينية. تذوب أملاح الزئبق في القواعد القوية.

(٢, ٥, ١١) مركبات الزئبق

يتفاعل الزئبق مع الأكسجين في درجة حرارة الغرفة معطيا أكاسيد ثابتة عدا (HgO)، حيث يتم ارتباط الذرتين ببطء. يسرع هذا الارتباط برفع درجة الحرارة إلى ٣٠٠م، ويبدأ المركب بالتفكك ليعطي معدن الزئبق الحر عند الدرجة ٤٠٠م:



ولقد أشير قديما إلى قدرة الزئبق على امتصاص الأكسجين من الهواء، وتكوينه لأكسيد الزئبق النقي.

(٣, ٥, ١١) الزئبق الأحادي (I): يبدو أن الزئبق يشكل أيونات من النوع Hg_2^{2+} في أملاح الزئبق الأحادي (I) إذ تتشكل هذه الأيونات الموجبة من ذرتي زئبق $\text{Hg}^+ - \text{Hg}^+$. إن الدلائل التجريبية التي تظهر بنية هذا الأيون بالشكل Hg_2^{2+} هي التالية:

١ - باستخدام البيل الكهربائي:

إذا كانت لدينا خلية للتحليل مقسومة لقسمين بواسطة حاجز مسامي:

(أ) إذا وضعنا في القسم الأول نترات الزئبق الأحادي بتركيز ٠,٠٠٥ جزيئي في محلول حمض النتريك تركيزه ٠,١ عياري.

(ب) وإذا وضعنا في القسم الثاني نترات الزئبق الأحادي بتركيز ٠,٠٥، جزئياً في محلول حمض النتريك تركيزه ٠,١ عياري. فإن القوة المحركة الكهربية لهذه الخلية تبلغ ٠,٠٢٩ فولت في الدرجة ٢٥°م. وبما أن علاقة نرنست في هذه الحالة هي التالية:

$$E = \frac{RT}{nF} \log \frac{a_1}{a_2}$$

فإنه بالتعويض بالمعطيات السابقة فيها نحصل على:

$$E = \frac{RT}{nF} \log \frac{0,05}{0,005} = \frac{0,059}{n}$$

$$0,029 = \frac{0,059}{n}$$

$$n \approx 2$$

إن الشحنة n التي يقدمها الأيون الموجب والمسؤولة عن التفاعل على المسارين تبلغ ٢، وهكذا فإن الأيون الموجب يجب أن يكون مشحوناً بشحنتين موجبتين. ٢ - تمييز مركبات الزئبق الأحادي (I) بمغناطيسية مضادة للمجال (ديامغنيك) سواء كان ذلك في الحالة الصلبة أم في المحلول، في حين يتمتع الأيون Hg^+ - لو وجد - بالكثرون حر وحيد في التركيب $5d^{10}6s^1$.

٣ - بينت دراسة الأشعة السينية، المطبقة على كلوريد الزئبق الأحادي (I) ذي البنية الرباعية الأوجه، أن البلورة الأحادية تحوي الوحدات الأساسية المولفة من $Cl-Hg-Hg-Cl$.

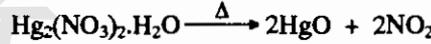
٤ - لا يعطي الأيون الموجب البسيط أي خطوط في طيف رامان، لأنه لا يملك طاقة اهتزاز. لكن طيوف رامان لأملح الزئبق الأحادي (I) بينت وجود خط طيفي يعود للأيون الموجب الذي يشير إلى إمكان اهتزاز الأيون الموجب $[Hg-Hg]^{2+}$ ، وبالتالي إلى وجود ذرتي زئبق.

٥ - إن تغيرات التوصيل الكهربائي لأملح الزئبق الأحادي (I) بدلالة التركيز تشبه تغيرات التوصيل للإلكتروليات المكونة من أيونات ثنائية الشحنة.

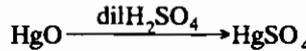
يتضمن إذن أيون Hg_2^{2+} وجود رابطة بزوج إلكتروني. إن هذا النوع من الروابط معدن - معدن شائع الحدوث خاصة في المعقدات العضو معدنية، إذ نجد في المعقد $Mn_2(CO)_{10}$ ، والأيون المعقد $[Ni_2(CN)_6]^{4-}$

(٤, ٥, ١١) مركبات الزئبق الثنائي التكافؤ

أ) أكسيد الزئبق الثنائي HgO : يتكون أكسيد الزئبق الثنائي (HgO) على هيئة راسب أصفر، عندما تضاف قاعدة ما (OH^-) إلى نترات الزئبق $[Hg(NO_3)_2]$ على البارد. وراسب أحمر عند إضافة محلول ساخن من Na_2CO_3 إلى محلول نترات الزئبق، كما أنه يحضر بتسخين نترات الزئبقوز والذئبيك:



أو بتفاعل مباشر بين الأكسجين والزنك في درجة $300-350^\circ C$ ، ويصبح أحمر بلوريا بتسخينه في محلول K_2HgI_4 القاعدي. يختلف المركبان الأحمر والأصفر بعضهما عن بعض في كيفية توزيع ذرات الأكسجين بين ذرات الزئبق، ويكون للمركب شكل متعرج بزاوية تقرب من 109 درجات، وبطول رابطة (O-Hg) تبلغ $203, 82^\circ$ أنجستروم، أو بزاوية تقترب من 179 درجة، وبطول رابطة (O-Hg) يبلغ $203, 82^\circ$ أنجستروم. يتفاعل HgO الأحمر مع حمض H_2SO_4 المخفف و يعطي كبريتات الزئبق $HgSO_4$:



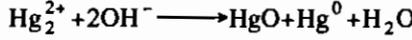
يدوب أكسيد الزئبق في الماء. أما الهيدروكسيدات، فهي ضعيفة الذوبان في الماء:

$$K_p = [Hg^{+2}][OH^-]^2 / [Hg(OH)_2] = 1.8 \times 10^{-22}$$

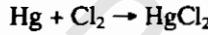
ب) كبريتيد الزئبق: يمكن تحضير كبريتيد الزئبق HgS من إضافة محلول كلوريد الزئبق $HgCl_2$ إلى محلول H_2S ، فنحصل على مركب أسود يترسب من المحلول المائي:



من الصعب تحضير أكسيد أو كبريتيد أو سيانيد الزئبق الأحادي الذرة. وقد جرت محاولات عدة لفصل هذه المركبات لكن نواتج التفاعل كانت تكوين مركب من الزئبق الثنائي (Hg^{2+})، والمعدن الحر Hg^0 ، كما هو موضح في المعادلة:



(ج) هاليدات الزئبق: لقد تمت الإشارة إلى هاليدات الزئبق في الجدول رقم (١١،٣). إذ يتم الحصول على فلوريد الزئبق (Hg_2F_2) بمعالجه Hg_2CO_3 بمحلول مائي من حمض هيدروفلوريك (HF) وهو مركب ذواب في السماء لكنه يتميه إلى أكسيد الزئبق الأسود، الذي يعتبر مزيجاً من Hg ، HgO . وهو ملح أيوني ناتج عن حمض ضعيف وقاعدة ضعيفة، ولدى مقارنة فلوريد الزئبق والهاليدات الأخرى للزئبق نجد أن تلك الهاليدات لا تذوب في السماء، لذا يمكن ترسيبها من المحلول المائي للمركب $Hg_2(NO_3)_2$ ، وذلك بإضافة أيونات الهالوجين الموافق X^- . أما كلوريد الزئبق ($HgCl_2$) فيتم تحضيره بالتفاعل المباشر بين الكلور والزئبق:



وهو مركب مبلور ويبلغ طول الرابطة فيه $Hg-Cl$ طول الرابطة نفسه $Hg-Cl$ في المركب $HgCl_2$. تحاط ذرة الزئبق في المركب $HgBr_2$ بست ذرات Br مكونة شبكة بلورية تكون فيها ذرتان اثنتان من ذرات البروم الست أقرب إلى ذرة الزئبق من الأربع الأخرى. بينما في المركب HgI_4 يكون الشكل الفراغي له رباعي الوجوه (Tetrahedral).
تفكك هاليدات الزئبق من النوع Hg_2X_2 إلى $Hg + HgX_2$ ، ويعتبر Hg_2I_2 أكثرها تفككا.

(د) أملاح الزئبق الأكسجينية: تعتبر أملاح النترات والكبريتات وفوق الكلورات من الأملاح القوية التآين، وهي تتميه بسهولة مكونة هيدروكسيد الزئبق الذي يعتبر قاعدة ضعيفة لذلك لا بد من تميض محاليل هذه الأملاح لتبقى ثابتة.

يتم تحضير المركب $Hg(NO_3)_2$ بإذابة الزئبق في حمض النيتريك المركز الساخن

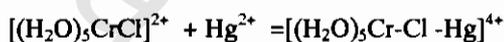
(HNO_3) طبقاً للمعادلة:



وهو يتأين بسهولة في الماء مكونا $\text{Hg}(\text{NO}_3)_3^-$ و HgNO_3^+ و Hg^{2+} . وإذا كان تركيز أيونات النترات (NO_3^-) عاليا يتكون المعقد $[\text{Hg}(\text{NO}_3)_4]^{2-}$.

وتعزى أهمية كربوكسيلات وثلاثي فلوروخلات الزئبق لكونها تستطيع أن تهاجم الهيدروكربونات غير المشبعة، ويمكن الحصول على هذه الكربوكسيلات من إذابة أكسيد الزئبق (HgO) في حمض الخليك الساخن ثم بلورة المحلول الناتج. يذوب ثلاثي فلوروخلات في البنزين والأسيتون ورباعي هيدروفيوران (THF). بينما تذوب الخلات في الماء والكحولات.

وهناك أملاح أخرى مثل الأوكسالات والفوسفات تذوب في الماء مكونة أيون الزئبق الثنائي (Hg^{2+}) الذي يستخدم عاملا مساعدا في تحضير بعض المعقدات مثل $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_5\text{X}]^{2+}$:

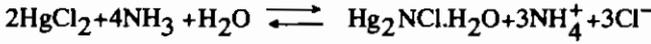
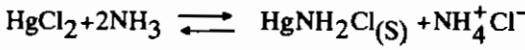
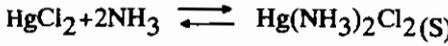


(٥, ٥, ١١) معقدات الزئبق

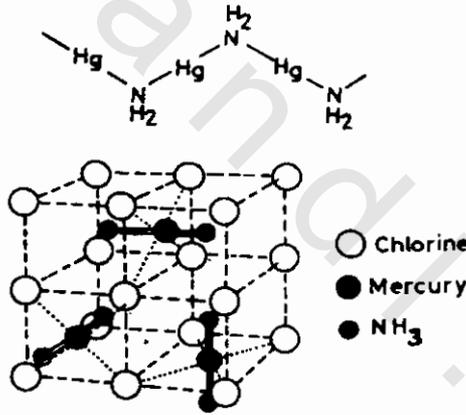
أشرنا سابقا إلى عدد من هذه المعقدات، إذ يمكن لأيون الزئبق الثنائي (Hg^{2+}) تكوين معقدات عديدة التناسق. حيث تكون المعقدات ذات الروابط الثنائية خطية. أما المعقدات ذات الروابط الأربعة، فتكون على شكل رباعي وجوه منتظم. كما أن المعقدات ذات الروابط الثماني تكون على شكل ثماني أوجه منتظم (وهي أقل شيوعا). أما المعقدات ذات الثلاث أو الخمس الروابط فهي قليلة العدد لكنها معروفة. تعتبر المعقدات المتكونة مع المرتبطات التي تحوي ذرات مانحة ك: S, P, N, C أهم معقدات الزئبق.

(٦, ٥, ١١) بعض مركبات الزئبق مع النيتروجين

هناك ثلاثة مركبات معروفة، ناتجة عن تفاعل الزئبق مع الأمونيا، ويعتمد تحضير كل واحد منها على ظروف التفاعل، حيث تكون النواتج $\text{Hg}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$ ، و HgNH_2Cl و $\text{Hg}_2\text{NClH}_2\text{O}$ وفق المعادلات الآتية:



يمكن التحكم في النواتج بالاعتماد على تركيز NH_3 وأيون NH_4^+ ، حيث يتم فصل المركب ثنائي الأمين $\text{Hg}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$ من محاليل كلوريد الأمونيوم المركزة، وهو مركب أبيض صلب. وفي محلول مخفف من NH_3 وعدم وجود NH_4^+ يتكون الأمين HgNH_2Cl . ويتم فصل المركب $\text{Hg}_2\text{NCl} \cdot \text{H}_2\text{O}$ بمعالجة المركب $\text{HgNOH} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ بواسطة حمض الهيدروكلوريك. ويكون ثنائي الأمين على شكل ثماني السطوح (شكل ١١، ١)، بينما الأمين على شكل سلاسل $\text{Hg}-\text{NH}_2-\text{Hg}-\text{NH}_2$ ، حيث تكون الروابط بين ذرة الزئبق وذرة النيتروجين $\text{N}-\text{Hg}-\text{N}$ مستقيمة. أما الروابط حول النيتروجين، فتكون على شكل هرم رباعي، وأيونات الكلوريد تتوضع بين السلاسل كما يلي:



الشكل رقم (١، ١١). الشكل البلوري للمركب $\text{Hg}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$ يوضح مجموعة $\text{NH}_2-\text{Hg}-\text{NH}_2$ على استقامة واحدة بداخل شبكة من أيونات الكلوريدات.

يؤثر محلول الأمونيا في مركبات الزئبق العضوية مثل $\text{C}_6\text{H}_5\text{HgCl}$ ، فيعطي مشتقات الأمين $(\text{C}_6\text{H}_5\text{Hg})_2\text{NH}_2^+$ ، وهي مشتقات أيونية بطبيعتها.

(٦، ١١) مركبات الزنك والكاديوم والزئبق العضوية

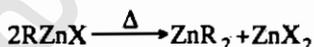
تعتبر مركبات الزنك العضوية مهمة، لأنها أول المركبات العضوية المعدنية التي تم تحضيرها، وقد تم اكتشافها بواسطة العالم فرانك بند (Frankbnd) سنة ١٨٤٩ م، وأدى ذلك إلى التطور الحاصل الآن في الروابط الكيميائية.

تعتبر المركبات العضوية لمجموعة الزنك من النوع R_2M , RMX معروفة ما عدا $BuCdCl$. ولقد تم فصل المركبات من النوع R_2Cd .

أما الألكيلات من النوع $RZnX$, R_2Zn فيتم تحضيرها بالطريقة المباشرة، وذلك بتسخين Zn مع RX الساخن في جو من ثاني أكسيد الكربون أو النيتروجين (N_2 أو CO_2) الخاملين:



ثم يقطر المركب ثنائي الألكيل (ZnR_2):



يتم هذا التفاعل بصورة أفضل عندما يكون الهالوجين المستخدم هو اليود $X=I$. يفصل ثنائي الأريل (Diaryls) بشكل جيد من المركبات العضوية المناسبة للبورن، أو المركبات العضوية للزئبق كما في المعادلة:



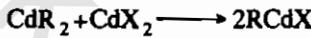
تتكون المركبات من النوع ZnR_2 بروابط تساهمية، مكونة سوائل غير قطبية، أو مواد صلبة ذات درجات غليان منخفضة، الجدول رقم (٤، ١١). تكون أحادية الذرة في المحلول، وترتبط على شكل جسور مستوية $C-Zn-C$ مع ذرة الزنك وتتأثر بالهواء، كما أن المركبات ذات الأوزان الجزيئية الصغيرة منها سهلة الاحتراق مطلقاً بأمثلة ZnO . تشبه تفاعلات هذه المركبات مع الماء والكحولات والأمونيا تفاعلات كواشف غرينارد، لكنها أقل نشاطاً منها، وتختلف عنها في عدم تأثرها بسغاز ثاني أكسيد الكربون، وبالتالي يمكن تحضيرها في وسط مشبع بهذا الغاز.

الجدول رقم (٤، ١١). مقارنة لبعض المركبات العضوية المعدنية للزنك والكاديوم والزرنيق.

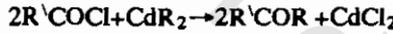
R	Zn MP/°C درجة الانصهار	BP/°C درجة الغليان	Cd MP/°C درجة الانصهار	درجة غليان BP/°C	Hg MP/°C	درجة غليان BP/°C
Me	-29.2	46	-405	105	-	92.5
Et	-28	117	-21	64° (14 mm Hg)	-	159
Ph	107	280	173	-	121,8	204

(mm Hg) يتسامى

تخضر المركبات العضوية للكاديوم من تفاعل كاشف غرينارد المناسب مع هاليدات الكاديوم، كما في المعادلتين التاليتين:



تبدو هذه المركبات أقل استقرارا عند رفع درجة الحرارة عن مركبات الزنك، وأقل حساسية للأكسجين. تفيد هذه المركبات في تحضير كيتونات من كلوريدات الأحماض كما في المعادلة:



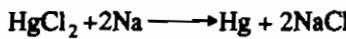
ولا يستخدم كاشف غرينارد هنا، لأنه قد يتفاعل مع الكيتون الناتج. وقد وجد أن كل مركبات الكاديوم والزنك تتفاعل بسهولة مع المركبات التي تحوي هيدروجينات فعالة مثل الكحولات:



(٧، ١١) مركبات الزرنيق العضوية

عرف العديد من المركبات العضوية للزرنيق، وذلك نظرا لأهميتها البيولوجية. فهناك النوع R_2Hg ، RHgX ، وهي شبيهة بمركبات الزنك والكاديوم. ويتم تحضير

R_2Hg ، RHgX من تأثير مملغم الصوديوم في المركب الهالوجيني RX :



ويتم تحضيرها من تفاعل كاشف غرينارد مع $HgCl_2$ في مذيب رباعي هيدروفيوران THF على البارد:



كما يمكن تحضيرها من تفاعل مع HgX_2 مع الهيدروكربونات الموافقة:

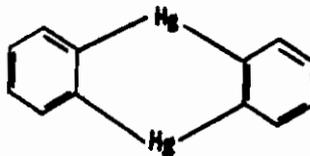


تكون المركبات من النوع HgR_2 ، $RHgX$ على شكل بلورات صلبة ذات درجات انصهار منخفضة أو سائلة، وهي سامة جدا، الجدول رقم (٤، ١١).

وتعتمد خواص مركبات الزئبق على طبيعة X ، حيث تكون روابط تساهمية مع الزئبق إذا كانت $X = Cl^-$ ، Br^- ، I^- ، CN^- ، SCN^- ، or OH^- ، ويصبح المركب تساهميا غير قطبي، وأكثر ذوبانية في المذيبات العضوية من الماء. وإذا كانت $X = SO_3^{2-}$ or NO_3^- فإن المركب يصبح أيونيا وشيها بالأملح مثل $[RHg]^+NO_3^-$. وفي حالة $X = I^-$ or SCN^- تتشكل المعقدات الأيونية $RHgI_2^-$ and $RHgI_2^{2-}$.

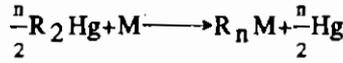
تكون معقدات الزئبق مع ثنائي الألكيلات وثنائي الأريلات غير قطبية ومتطايرة، وسامة وغير ملونة، ولا تتأثر بالهواء، ويرجع ذلك إلى صغر قطبية الرابطة $Hg-C$. وقد وجد أنها تتأثر بالضوء والحرارة.

تترابط كل المركبات من النوع R_2Hg و $RHgX$ على شكل سلاسل خطية. ويبدو أنها تشكل وحدات مستوية من $R-Hg-X$ أو $R-Hg-R$ تنشأ من التهجين sp للمعدن، كما يتطلب أحيانا حدوث تضاعف (بلمرة) للمحافظة على هذا الاستواء كما في أورثو فينيلين الزئبق (*o*-Phenylene mercury). الشكل رقم (٢، ١١).

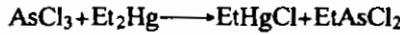


الشكل رقم (٢، ١١). أورثو فينيلين الزئبق.

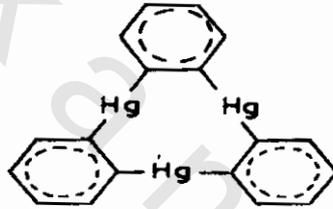
تكمن فائدة مركبات الزئبق ثنائي الألكيل، وثنائي الأريل في أهميتها في تحضير مركبات عضوية أخرى بالتبادل مثل:



يستمر التفاعل حتى النهاية مع Li، Ca، Sn، Ga، Al، Zn، Se، Bi، Sb، Pb، Te، لكنه يصبح انعكاسيا مع In، Tl، Cd، كما قد تحدث ألكلة جزئية للهاليد بالشكل:



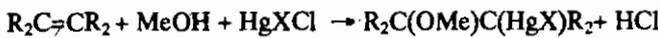
كما قد ترتبط مركبات الزئبق العضوية الحلقية بعضها مع بعض فتشكل ثلاثيا حلقيا، كما في الشكل رقم (٣، ١١).



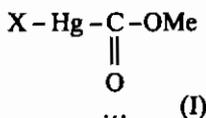
الشكل رقم (٣، ١١). مركبات زئبق عضوي حلقية.

لمركبات الزئبق العضوية ميل قليل للارتباط مع موانع إلكترونية، فنجد عددا من المركبات غير عادية ذات ثلاث روابط (3-coordination) معروفة جيدا، ولا تتوافق مع نموذج التهجين sp. من بين هذه التفاعلات المفيدة والكثيرة الاستعمال تلك التي تتشكل من امتصاص محاليل أملاح الزئبق المذابة بالميثانول للأولفينات، وخصوصا خلاص الزئبق. فقد وجد أن النواتج ليست معقدات ترتبط برابطة π، وإنما مركبات ترتبط برابطة سيجمما:

وللحصول على الألكين مرة أخرى يحمض المحلول بواسطة HCl كما في المعادلة:



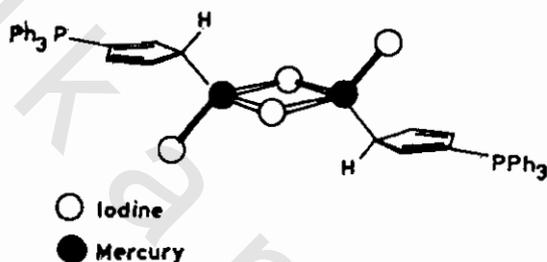
يمتص محلول من Hg^{II} في إيثانول مجموعة CO، ليعطي المركب (I) الذي يرتبط برابطة سيجمما:



وتتأثر مركبات الزئبق خماسية الحلقة والمحتوية على رابطة π بالضوء مثل:



كما تؤكد دراسة الأشعة السينية للمركب $[\text{Hg}(\eta^1\text{C}_5\text{H}_4\text{PPh}_3)\text{I}_2]_2$ وجود رابطة من النوع σ سيكما بين ذرة الكربون وذرة الزئبق، كما في الشكل رقم (١١، ٤).



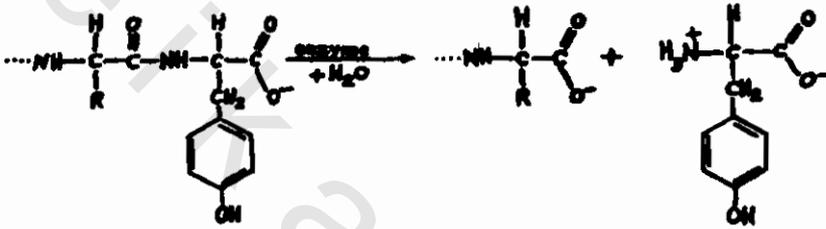
الشكل رقم (١١، ٤). الشكل الفراغي للمركب $[\text{Hg}(\eta^1\text{-C}_5\text{H}_4\text{PPh}_3)\text{I}_2]_2$.

(١١، ٨) الأهمية البيولوجية والبيئية لمجموعة الزنك

يعتبر معدن الزنك من المعادن المهمة بيولوجيا، بينما لا يوجد للكاديوم والزرئبق أي دور بيولوجي سوى أنهما من بين المعادن السامة. فجسم الإنسان البالغ يحوي ٢ جم من الزنك. نجد أيضا إنزيمات في معظم خلايا جسم الإنسان تحتوي على الزنك، مثل كاربوكسي بيتايديز-A- وكاربونيك أنهيدريز.

(أ) إنزيم كاربوكسي بيتايديز A: يحفز تحلل الرابطة الببتيدية الطرفية في البروتينات أثناء عملية الهضم، وله وزن جزيئي يتراوح بين حوالي ٣٠,٠٠٠ و ٣٥٠,٠٠٠. ويحوي ذرة الزنك ذات التناسق الرباعي مع ذرتي نيتروجين من الهستيدين، (وكاربوكسي أكسجين) من الجلوتامات، وأخيرا مع جزيء ماء.

أما ميكانيكية (عمل) الإنزيم، فلم نحسم بصورة نهائية حتى الآن، ولكن الخطوة الأولى التي تتم هي إبدال جزيء الماء المتصل بالإنزيم بمجموعة البيتيد الطرفية، وهذا يجعلها في حالة استقطاب. وينتج عن ذلك أن يكون على ذرة الكربون شحنة موجبة، مما يجعله عرضة للهجوم النيوكليوفيلي، هذا الهجوم الذي يتم بواسطة (-OH) من جزيء الماء متبوعاً بإعادة الترتيب، ثم كسر الرابطة بين الكربون والنيتروجين في الرابطة البيتيدية (C-N). يمكننا توضيح تركيب الإنزيم بالشكل رقم (١١، ٥).



الشكل رقم (١١، ٥). تركيب إنزيم كاربو كسي بتايديز.

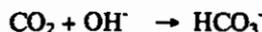
(ب) إنزيم الكربونيك أنهيدريز: لقد اكتشف إنزيم الكربونيك أنهيدريز في النباتات والحيوانات، وهو على أشكال ثلاثة متصلة ومتقاربة وجدت في خلايا الدم الحمراء للثدييات، حيث تحفز اتزان التفاعل التالي:



يظهر تفاعل الهدرته أثناء أخذ الدم لـ CO₂ من خلايا النسيج. بينما يحدث تفاعل انتزاع الماء عندما يتحرر CO₂ في الرئتين. فالإنزيم يزيد من سرعة (معدلات) هذه التفاعلات بمعدل مليون مرة.

يتراوح الوزن الجزيئي للإنزيم بين ٢٨,٠٠٠ و ٣٠,٠٠٠. وجزيء الإنزيم كروي الشكل، ويحوي ذرة زنك متصلة بجزيء البروتين، الذي يحوي عدداً من جزيئات الماء. تتناسق ذرة الزنك مع ثلاث ذرات نيتروجين إيميدازول من الهستيدين ومع جزيء ماء. تفاصيل عمل الإنزيم كما أسلفنا لم نحسم بعد، ولكن يبدو أن الماء

المتناسق يتأين إلى (Zn-OH) وOH⁻ النيوكليوفيلي عندئذ تتفاعل OH⁻ مع كربون جزئيء ثاني أكسيد الكربون المثبتة بروابط هيدروجينية إلى ذرتي الأكسجين فتشكل البيكربونات [HCO₃]:



يتم التفاعل في درجة حموضة عالية (pH)، لأن عمل الإنزيم يتطلب وسطا مناسباً، فهو يساعد على تفكك جزيء الماء الذي يتم في درجة حموضة pH=7. يعتبر الكاديوم (Cd) ساما جدا، ويتراكم في جسم الإنسان في الكليتين والكبد. وامتصاصه واستنشاقه المستمر، حتى ولو بكميات صغيرة جدا يؤدي إلى تعطيل عمل الكليتين، وكذلك يعمل بالارتباط مع مجموعة SH- في سستين البروتينات، مما يؤدي إلى تثبيط عمل إنزيمات الزنك بإزاحته لذرة الزنك من الإنزيم.

للزئبق سمية معروفة منذ القدم، واستخدام كلوريد الزئبقيك بوصفه سما معروف. كما أن استخدام أملاح الزئبق في إنتاج اللباد للقبعات والغبار الناتج عن ذلك في الورش المنتجة للباد السيئة التهوية يؤدي إلى اضطراب الأعصاب المعروفة باسم رعشات القبعي (tiatter's shakes).

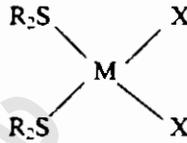
وللزئبق ضغط بخاري سام، يسبب الصداع والرجفة والتهاب المثانة وفقد الذاكرة. وأوضح مثال على ذلك حالة الفريد ستوك، إذ سبب استعماله الثابت للزئبق في أنابيب التفريغ المستخدمة في دراسات هيدريدات البورون والسليكون المشكلات الصحية له على مدى سنوات طويلة، وذلك بناء على ما نشره ستوك في عام ١٩٢٦م، إذ أشار إلى وجوب الاحتراس والحذر والتهوية الجيدة عند استعمال مركبات الزئبق أثناء العمل.

(٩، ١١) معقدات مجموعة الزنك

(أ) الزنك^{II}: يعتبر أيون الزنك الثنائي (II) أيونا أكثر حمضية من الأيون Hg²⁺ أو Cd²⁺، فهو يشبه أيون المغنيسيوم (Mg²⁺) في تكوينه لمعقدات ثابتة مع الموانح التي تحوي ذرة الأكسجين كذرة مانحة، كما في بيتا ثنائي الكيتون (β-diketones). وهذه

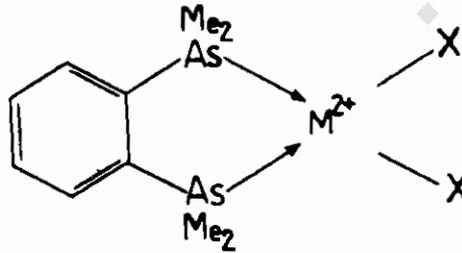
المعقدات عادة ما ترتبط مع الزنك مشكّلة رباعي وجوه. كذلك فإن خلات الأسيتون أحادي الهيدريت $[Zn(acac)_2 \cdot H_2O]$ تكون خمس روابط مع ذرة الزنك، حيث يترتب الأكسجين حول ذرة الزنك في أركان ثنائي هرم ثلاثي الزوايا. أما العدد التناسقي السداسي فهو غير شائع في معقدات الزنك.

ب) الكادميوم" والزنق": تعطي هذه الأيونات أحماضا لينتة (Softacids) أكثر من الأيون Zn^{2+} ، وبالتالي فإنهما يكونان روابط قوية مع الكبريت والفوسفور أكثر من الأكسجين والنيروجين، كما أن ثنائي الهاليد للمعادن الثلاثة تشكل مركبات مع الثيواثيرات (thioethers):



حيث $R =$ ألكيل ، $M = Zn, Cd, Hg$ و $X =$ هالوجين.

تكوّن ثنائي هاليدات هذه الفلزات ماعدا الفلوريدات معقدات مع Phenylenebisdimethylarsin، وهي متعادلة حيث ترتبط ذرة الفلز على شكل رباعي أوجه مع ذرتي الزرنيخ وذرتي الهالوجين. كما أن ثنائي هاليدات الزنق تكون جسورا مع استبدال ذرات الفوسفور والزرنيخ.



تشكل أملاح مجموعة الزنك مع الأمينات معقدات موجبة رباعية الوجوه ذات صيغة $[M(NH_3)_4]^{2+}$. كما أن أملاح الزنق الثنائية تكون مع ثنائي الأمين معقدات

مستوية. أما أملاح الزنك والكاديوم، فتشكل مع سداسي الأمين ثماني وجوه منتظما $[M(NH_3)_6]^{2+}$. كما أن مرتبطة الإيثيلين ثنائي أمين تعطي مع هذه الفلزات ثماني وجوه أيونيا منتظما بالشكل $[Men_3]^{2+}$. يعطي الزئبق قليلا من المعقدات، وذلك يرجع إلى أن Hg^{2+} يكون رابطة قوية مع معظم الموانح، ولذلك لا يتناسب الأيون Hg^{2+} ونواتج التفاعل مع الزئبق الأحادي I. والممانح يكون معقدا مع أيون الزئبق الثنائي (Hg^{2+}). كما أن الأنيلين يعطي معقدا ثابتا أيونيا $[Hg(NH_2Ph)_2]^{2+}$

obeikandi.com

المراجع

- 1- A. Michel Et J. Benard (1984). *Chimie Minerale Masson et Editeurs* 4 en Edition (Paris).
- 2- F. Albert Cotton and Geoffrey Wilkinson (1980). *Advanced Inorganic Chemistry*. Fourth Edition, John, Wiley & Sons, United States of America.
- 3- H.G. Uerin (1986). *Chimie Mineral Dunod Inorganique Flammarion* 1er Edition (Paris).
- 4- N.N. Greenwood and A. Earnshaw (1989). *Chemistry of the Elements*. Pergamon press Ltd. England.
- 5- Therald Moeller (1982). *Inorganic Chemistry Modern Introduction*, John Wiley and Sons United States.
- 6- R.B. Heslop et P.L. Robinson (1987). *Chimie Inorganique Flammarion* 1er Edition (Paris).
- 7- M. Tournier, (1971). *Chimie Tom (1) Vuiber* (Paris).
- 8- F. Mathey, A. Sevin, (1991). *Introduction Ala Chimie Moleculaire Des Elements De Transition*. Ellipses (Paris).
- 9- G.S. Manku, (1984). *Theoretical principles of Inorganic Chemistry*. University, of Delhi, Teta Mc Graw-Hill publishing Company Ltd.
- 10- W.L. Jolly, (1980). *Modern Inorganic Chemistry*. University of California, Mc Graw-Hill Book Co.
- 11- D.W.A. Sharp, (1972). *Organic Chemistry*, Series one. Volume 5, Transition Metal -Part 1, Volume editor D.W. A. Sharp, University of Glasgow, Butterwoths. univ. Park Press.
- 12- D.G. Cooper, (1974). *Chemical Periodicity*. Birkenhead College of Technology, John Murray.
- 13- I. J. Sallomy, (1986). *Coordination Chemistry*. University of Mosul.

- 14- L. Pauling, (1960). *The Nature of the Chemical Bond*. 3rd ed., Cornell Univ., Ithaca, N.Y.

ob
eika
ndi
.com

ثبت المصطلحات

أولاً: عربي - إنجليزي



Coupling	ازدواج
Cement	أسمنت
Addition	إضافة
Adsorption	امتزاز
Absorption	امتصاص
Anion	أيون سالب
Cation	أيون موجب
Attained	أدرك
Contraction	انكماش
Degeneracy	انحلال
Extraction	استخلاص
Electron	إلكترون
Fission	انشطار
Fusion	اندماج
Hydration	إمالة
Isomer	أيزومير
Oxidation	أكسدة

Reduction	اختزال
Polarization	استقطاب
Probability	احتمال
ب	
Paramagnetic	بارامغناطيسي
Crystal	بلورة
Structure	بنية
Crucible	بوتقة
Intermetallic	بين فلزي
ت	
Corrosion	تآكل
Photolysis	تحلل ضوئي
Dilution	تخفيف
Compactness	تراص
Frequency	تردد
Filtration	ترشيح
Structure	تركيب
Concentration	تركيز
Efflorescence	تزهير
Covalent	تساهمي
Dispersion	تشتيت
Alternation	تعاقب
Multiplicity	تعددية
Decay	تفكك (إشعاعي)
Ageing	تقادم

Covalency	تكايفو
Pyrolysis	تكسير حراري
Calcination	تكلس
Hydrolysis	تميو
Deliquescence	تميع
Hybridization	تهجين
	ثا
Inhibited	ثبط
Octahedral	ثمانى الأوجه
Couple	ثنائى (زوج)
Diatomic	ثنائى الذرة
Doublet	ثنائية
	جا
Graphite	جرافيت
Particle	جسيم
Potential	جهد
Adjacency	جوار - تجاور
	حا
Catalyst	حافز
Critical	حرج
Catalysis	حفز
Intrinsic	حقيقي
Diffraction	حيود
	خا
Ore	خام

Inert		خامل
Slag		خبث
Properties		خصائص
	د	
Internal		داخلي
Hydrophobic		دفع للماء
Particle		دقيقة مادة
	ذ	
Vibration		ذبذبة
Control rod		ذراع تحكم
Atom		ذرة
Dodecahedral		ذو الإثني عشر وجها
	ر	
Bonding		رابط
Bond		رابطة
Compactness		رصص
Foil		رقائق
	ز	
Angular		زاوي
	س	
Liquid		سائل
Alloy		سبيكة
Stoichiometric		ستوكيومترى
Hexagonal		سداسى
Surface		سطح

Lanthanide Series

سلسلة اللانثانيدات

Filament

سلك الإضاءة

ش

Impurity

شائبة

Metalloid

شبه فلز

Charge

شحنة

Cleavage

شطر

Gangues

شوائب فلزية

ص

Pigment

صبغة

Cladding

الصفيحة

Polishing

صقل

Solid

صلب

Fusion

صهر

Formula

صيغة

ض

Antiferromagnetism

ضد الفرومغناطيسية

Double

ضعف

ط

Exothermic

طارد للحرارة

Energy

طاقة

ع

Magnetic Moment

عزم مغناطيسي

Metallurgy

علم المعادن

Perpendicular

عمودي - متعامد

Element

عنصر

Default

عيب تشوه

ع

Irreversible

غير انعكاسي

Amorphous

غير متبلور

Asymmetric

غير متماثل

Nonbonding

غير مرتبط

ها

Cavity

فجوة

Ferro magnetism

الفرومغناطيسية

Dialysis

فصل المواد القروية غير الذائبة - ديلسة

Activity

فعالية - نشاط

Metal

فلز

Metallic

فلزي

Disorder

فوضى - عدم ترتيب

ها

Combustibility

القابلية للاحتراق

Polarizability

قابلية الاستقطاب

Alpha emitters

قاذفات ألفا

Base

قاعدة

Basic

قاعدتي

Crust

قشرة صلبة

Electrode

قطب

Polar

قطبي

ك

Detector

كاشف (جهاز)

Reagent

كاشف (محلول)

Abundance	كثرة
Detection	كشف
ل	
Non bonding	لا رابط
Non-stoichiometric	لاستوكيومتري
م	
Internuclear	ما بين النوى
Diamond	ماس
Endothermic	ماص للحرارة
Hygroscopic	ماص للرطوبة
Donor	مانح
Homonuclear	متجانس النوى
Amphoteric	متعدد
Polynuclear	متعدد النوى
Deliquescent	متميع
Crystalfield	مجال بلوري
Adjacent	مجاور
Hetero nuclear	مختلف النوى
orbital	مدار
Compact	مدمج
Ligand	مرتبطة
Compound	مركب
Mixture	مزيج
Porous	مسامي
Acceptor	مستقبل - مكتسب
Plane	مستوى

Polished	مصقول
Antibonding	مضاد للارتباط
Complex	معقد - متراكب
Absorption cross section	المقطع العرضي للامتصاص
Equivalent	مكافئ
Amalgam	مملغم
Back donation	منح عكسي
Hybrid	مهجّن
Mono chromator	مُوحدّ اللون
Electron affinity	ميل إلكتروني
	ن
Co-ordination	نسق - تناسق
Artificial radio activity	النشاط الإشعاعي الصناعي
Array	نظام - ترتيب
	ط
Halogen	هالوجين
Halide	هاليد
Hybrid	هجين
Hydration	هدرنة - تميؤ
Pyramidal	هرمي
Hydride	هيدريد
	و
Abundance	وجود - كثرة
Monochromatic	وحيد اللون

ثانياً: إنجليزي - عربي

A

Absorber	ماص
Absorption	امتصاص
Absorption coefficient	معامل الامتصاص
Absorption cross section	المقطع العرضي للامتصاص
Abundance	وجود كثرة
Acceptor	مستقبل - مكتسب
Actinide series	سلسلة الأكتينيدات
Activation	تنشيط
Activity	فعالية نشاط
Addition	إضافة
Adjacent	مجاور
Adsorption	امتزاز
Affinity	ميل (قابلية)
Alloy	سبيكة
Alpha emitters	قاذفات جسيمات ألفا
Alternation	تعاقب - تناوب
Amalgam	ملمغم
Amorphous	غير متبلور

Amphoteric	متعدد
Amplitude	سعة
Angular	زاوي
Anion	أيون سالب أنيون
Anode	مصعد
Anti bonding	مضاد للارتباط
Anti ferromagnetic	مضاد للمغناطيسية الحديدية
Array	نظام - ترتيب
Artificial radioactivity	النشاط الإشعاعي الصناعي
Asymmetric	غير متماثل
Atom	ذرة
Attained	أدرك نال
B	
Base	قاعدة
Basic	قاعدي
Beta decay	تفكك بيتا (انحلال)
Bombarding particle	جسيم القذف
Bond	رابطة
C	
Calcination	تكلس (حرق) تفكك بالحرارة
Catalyst	حافز (عامل مساعد)
Cathode	مهبط (قطب سالب)
Cation	أيون موجب كاتيون
Cement	أسمنت
Charge	شحنة

Cladding	الصفیحة
Cleavage	انشطار
Coefficient	معامل
Combination	تركيب (اتحاد)
Combustibility	القابلية للاحتراق
Compact	متراص (مدمج)
Compactness	تراص (دمج)
Complex	معقد (متراكب)
Compound	مركب
Concentration	تركيز
Confined	مقيد - محدد
Consumed	مستهلك
Contraction	انكماش - تقلص
Control rod	ذراع تحكم
Coolant	مبرد
Coordination	تساند - تناسق
Corrosion	تآكل
Couple	ثنائي (زوج)
Coupling	ازدواج
Covalency	تكافؤ مشترك - تساهم
Covalent	تكافؤ
Critical	حرج
Crucible	بوتقة (جفنة)
Crust	قشرة صلبة
Crystal	بلورة
Crystalfield	مجال بلوري

D

Daughter nuclei	النواة الوليدة
Default	عيب (تشوه)
Degeneracy	انحلال
Deliquescent	متميع
Detection	كشف
Detector	كاشف
Dialysis	فصل المواد الغروية عن المواد الذائبة فيها - الديليسة
Diamond	ماس
Diatomic	ثنائي الذرة
Diffraction	حيود
Diffuse	يتتشر
Dilution	تخفيف
Discontinuities	توقف
Disorder	فوضى (غير مرتب)
Dispersion	تشتيت - انتشار
Dissipated	تبدد (تشتت)
Dodecahedral	ذو الاثنى عشر وجهاً
Donor	مانح
Double	مضاعف (ثنائي)
Doublet	ثنائية

E

Effective mass	الكتلة الفعالة
Elasticity	مرونة
Electrode	قطب

Electron	إلكترون
Electron affinity	ألفة إلكترونية (ميل إلكتروني)
Element	عنصر
Element	عنصر
Endothermic	ماص للحرارة
Energy	طاقة (قدرة)
Equivalent	مكافئ
Exothermic	طارد للحرارة
Extraction	استخلاص
F	
Family	مجموعة - زمرة
Ferromagnetism	المغناطيسية الحديدية
Filament	سلك الإضاءة
Filtration	ترشيح
Fission	انشطار (انقسام)
Floating	تعويم (طفو)
Formation	تكوين
Formula	صيغة
Frequency of Vibration	تردد التذبذب
Fusion	انصهار - اندماج
G	
Gangues	شوائب فلزية
Graphite	جرافيت
H	
Halide	هاليد

Halogen	هالوجين
Heteronuclear	متغاير النوى (مختلف النوى)
Hexagonal	سداسي
Hybrid	مهجّن (هجين)
Hybridization	تهجين
Hydration	إمالة (هدرنة)
Hydride	هيدريد
Hydrolysis	تيمؤ
Hygroscopic	ماص للرطوبة (جاذب للماء)
I	
Impurity	شائبة
Inert	خامل
Inhibited	ثبط (مثبط)
Insertion	حشر (إدخال)
Intermetallic	بين فلزي
Internal	داخلي
Internuclear	ما بين النوى
Interstice	حشري (الحشر الفراغي)
Intrinsic	حقيقي (أصلي)
Irreversible	غير انعكاسي
Isomer	أيزومر - متشكل
L	
Laminating rolling	رقائق مصفحة
Lancuna	فجوة
Ligand	مرتبطة - ليجاند

Liquefaction		إسالة
Liquid		سائل
Localisation		تمركز (تموضع)
	M	
Macrostructure		بنية كبيرة
Magnetic Moment		عزم مغناطيسي
Magneto-crystalline		مغنتية التبلور
Metal, Metallic		فلز - فلزي
Metalloids		شبه فلز
Metallurgy		علم المعادن
Mixture		مزيج (مخلوط)
Monochromatic		وحيد اللون (متحد اللون)
Monochromator		موحد اللون
Monoclinic		أحادي الميل
Monocrystal		بلورة أحادية
Multiplicity		تضاعفية (تعددية)
	N	
Nonbonding		غير مرتبط
Non-stoichiometric		لا أستوكيومتري (غير متفق مع التكافؤ)
	O	
Octahedral		ثمانى الأوجه
Orbital		مدار - فلك
Orthorhombic		أحادي الميل
Oxidation		أكسدة
	P	
Paramagnetic		بارا مغناطيسي

Particle	دقيقة مادية (جسيم)
Perpendicular	عمودي (متعامد)
Perupheric	سطحي (خارجي)
Photolysis	تحليل ضوئي
Pigment	صبغة
Plane	مستوى
Polar	قطبي
Polarity	استقطابية (قطبية)
Polarizability	قابلية الاستقطاب
Polarization	استقطاب
Pole	قطب
Polished	مصقول
Polynuclear	متعدد النوى
Porous	مسامي
Potential	جهد
Probability	احتمال
Projection	مسقط
Propagation	انتشار
Properties	خواص (خصائص)
Pyramidal	هرمي
Pyrolysis	تكسير حراري