



الكيمياء اللاعضوية (3)

السنة : الثالثة

القسم : الكيمياء

الاختصاص : الكيمياء التطبيقية والكيمياء البحثية



منشورات جامعة دمشق
كلية العلوم

الكيمياء اللاعضوية (3)

(كيمياء المعادن الانتقالية)

(الجزء النظري)

الدكتور

عبد المجيد البلخي

أستاذ في قسم الكيمياء

1433-1434هـ

2011-2012 م

جامعة دمشق



الفهرس

15 -	مقدمة
17 -	الفصل الأول
17 -	التناظر الجزيئي (SYMETRIE MOLECULAIRE)
18 -	1 - عملية التطابق (OPERATION IDENTITE) E
19 -	2 - عملية الانعكاس OPERATION REFLEXION σ
20 -	3 - عملية القلب أو العكس INVERSION (I)
21 -	عملية القلب أو العكس ومركز التناظر (I) في مركب SF_6
22 -	4 - عملية الدوران - انعكاس (S _N) ROTATION - RÉFLEXION
24 -	المجموعات النظامية للجزيئات GROUPES PUNCTUAL DES MOLECULES
26 -	تطبيقات التناظر APPLICATIONS DE LA SYMETRIE
27 -	الجزيئات القطبية MOECULES POLAIRES
28 -	الجزيئات الكيرالية MOECULES CHIRALS
30 -	تقاربن
33 -	الفصل الثاني
33 -	المعقدات أو المركبات والأيونات التساندية
33 -	مقدمة وتعريف:
34 -	البنى والتناظر STRUCTURES ET SYMETRIES
35 -	- التأثيرات المتبادلة الإلكترونية
36 -	أنواع التساندات:

- 1- المعقدات بالتساندات الضعيفة..... - 36 -
- 2- المعقدات رباعية التساند TETRACOORDINATION - 37 -
- 3- المعقدات خماسية التساند PENTACOORDINATION - 40 -
- 4- المعقدات سداسية التساند HEXACOORDINATION - 43 -
- تسمية المعقدات - 45 -
- 1- تسمية المرتبطات - 46 -
- 2- كتابة الأيون المعقد - 52 -
- تمارين - 58 -
- الفصل الثالث..... - 61 -
- التمائل بالتركيب (التماكب) في المعقدات الإيزوميري - 61 -
- 1- التماكب الهندسي في المعقدات سداسية التساند - 61 -
- اصطناع التماكبات - 63 -
- 2- التماكب الضوئي ISOMERIE OPTIQUE - 64 -
- الفصل الرابع..... - 69 -
- طرائق تحضير المعقدات - 69 -
- 1- تحضير المعقدات باستخدام تفاعلات الإضافة البسيطة - 71 -
- 2- تفاعلات الاستبدال Réactions de substitutions - 72 -
- تفاعلات الاستبدال للحصول على المعقدات النشيطة (LABILE) : - 74 -
- تفاعلات الاستبدال للحصول على معقدات خاملة : - 75 -
- 3- تفاعلات الأكسدة والإرجاع Réaction d'oxydo- reduction - 79 -
- 4- تفاعلات الإرجاع Réactions de réduction - 81 -
- 5- تفاعلات التفكك الحراري Réactions de dissociation thermique - 81 -
- 6- تحضير المعقدات بغياب الأكسجين - 83 -
- 7- تحضير المعقدات بتفاعل المرتبطات المتسانده - 86 -
- 8- تحضير المعقدات بفعل التحول إلى المفروق L'effet trans - 87 -

- الفصل الخامس 91 -
- استقرار المركبات التساندية 91 -
- ثوابت الاستقرار : CONSTANTES DE STABILITÉ 92 -
- تحديد ثوابت الاستقرار : DÉTERMINATION DES CONSTANTS DE STABILITÉ 93 -
- تمارين 99 -
- الفصل السادس 103 -
- الطرائق الفيزيائية لدراسة المعقدات 103 -
- ب- طيوف الأشعة تحت الحمراء وأطياف رامان 104 -
- الجزينات المهتزة ونماذج الاهتزاز 104 -
- 1- السويات الطاقة الاهتزازية: NIVEAUX D'ÉNERGIE VIBRATIONNEL 105 -
- ج- قياس التأثيرية المغناطيسية 108 -
- الفصل السابع 111 -
- الروابط في معقدات المعادن الانتقالية 111 -
- 1- نظرية رابطة التكافؤ 111 -
- أ- المعقدات مثمثة الوجوه 111 -
- ب- المعقدات المربعة المستوية 113 -
- ج- المعقدات رباعية الوجوه 114 -
- 2- نظرية الحقل البلوري THÉORIE DU CHAMP CRISTALLIN 115 -
- أ- المعقدات مثمثة الوجوه وفق نظرية الحقل البلوري 116 -
- طاقات استقرار حقل المرتبطات 121 -
- حدود الحقل الضعيف والحقل القوي 124 -
- القياسات المغناطيسية MESURES MAGNÉTIQUES 128 -
- التبادل الحراري الكيميائي CORRÉLATIONS THERMOCHIMIQUES 131 -
- ب- المعقدات رباعية التساند في الحقل البلوري 132 -
- ج- المعقدات رباعية الوجوه Les complexes tétraédrique 133 -

- د- المعقدات الرباعية والمربعة المستوية وفق الحقل البلوري - 135 -
- مفعول جان تيلر L' EFFET JAHN-TELLER - 137 -
- 3- نظرية المدارات الجزيئية (أو نظرية حقل المرتبطات) - 138 -
- ا- المعقدات ثمثة الوجوه حسب نظرية المدارات الجزيئية - 138 -
- ب- المعقدات رباعية الوجوه حسب نظرية المدارات الجزيئية - 147 -
- ج- المعقدات المربعة المستوية حسب نظرية المدارات الجزيئية
- 148 -
- الفصل الثامن..... - 151 -
- فصيلة السكندريوم ،الفصيلة الثالثة III B - 151 -
- السكندريوم Sc - 152 -
- الإيتريوم Y $Z=39$ $M=88,91$ - 154 -
- الخصائص وأهم المركبات: - 155 -
- الفصل التاسع..... - 157 -
- الأترية النادرة (RARE EARTHES(TERRES RARES) - 157 -
- لمحة تاريخية - 157 -
- انتشار الأترية النادرة في الطبيعة..... - 159 -
- الإكماش اللانثانيدي: (CONTRACTION DES LANTHANIDES) - 163 -
- الخصائص الكيميائية - 169 -
- المغناطيسية في أيونات زمرة اللانثانيدات - 170 -
- التزاوج سبين - مدار COUPLAGE SPIN- ORBITE - 173 -
- الفصل العاشر..... - 179 -
- فصيلة التيتانيوم،الفصيلة الرابعة IVB (HF, ZR , TI) - 179 -
- 1- التيتانيوم - 180 -
- 2- الزيركونيوم: - 183 -
- 3- الهافنيوم : - 184 -

- أهم مركبات فصيلة التيتانيوم - 184 -
- 1- الأكاسيد - 184 -
- 2- الهاليدات - 187 -
- 3- المركبات العضوية المعدنية COMPOSÉS ORGANO MÉTALLIQUES - 190 -
- 4- المعقدات - 191 -
- الفصل الحادي عشر - 193 -
- فصيلة الفاناديوم ، الفصيلة الخامسة VB (TA , NB , V) - 193 -
- 1- الفاناديوم - 193 -
- 2- النيوبيوم والتنتالوم - 195 -
- أهم مركبات فصيلة الفاناديوم - 197 -
- 1- الأكاسيد - 197 -
- المركبات المميزة لأملح الفانايوم - 198 -
- 2- الهاليدات - 201 -
- هاليدات الفاناديوم - 201 -
- هاليدات النيوبيوم والتنتالوم - 203 -
- 3- المعقدات - 204 -
- الفصل الثاني عشر - 207 -
- فصيلة الكروم الفصيلة السادسة VIB (CR و MO و W) - 207 -
- الملاح العامة لعناصر الفصيلة - 207 -
- وجود العناصر في الطبيعة وتحضيرها - 208 -
- أهم خصائص الكروم - 210 -
- 2- الموليبدن (أو الموليبدنيوم) وخصائصه - 211 -
- 3- التنغستن وخصائصه - 212 -
- أهم مركبات فصيلة الكروم - 214 -
- 1- الهاليدات وأكسو الهاليدات - 214 -

- 218 - 2- الأكاسيد
- 226 - - أهم معقدات فصيلة الكروم
- 229 - الفصل الثالث عشر
- 229 - فصيلة المنغنيز الفصيلة السابعة VIIB (MN و TC و RE)
- 229 - الملامح العامة لفصيلة المنغنيز
- 230 - وجود المعادن وتحضيرها وخصائصها
- 230 - 1- المنغنيز
- 231 - 2- التكنسيوم
- 232 - 3- الرينيوم
- 233 - أهم مركبات فصيلة المنغنيز
- 233 - 1- الهاليدات
- 233 - - الهاليدات الثنائية
- 234 - - الهاليدات الثلاثية
- 234 - - الهاليدات بدرجات أكسدة عليا
- 235 - 2- الأكاسيد والهيدروكسيدات
- 235 - - أكاسيد ومركبات المنغنيز
- 235 - - الأكسيد MnO (أحادي أكسيد المنغنيز)
- 236 - - الأكسيد Mn_3O_4
- 237 - - الهيدروكسيد $Mn(OH)_3$ والأكسيد Mn_2O_3 (ثلاثي أكسيد المنغنيز)
- 237 - - الهيدروكسيد $MnO(OH)_2$ والأكسيد MnO_2 (ثنائي أكسيد المنغنيز)
- 241 - - الأكسيد Mn_2O_7 (سباعي أكسيد المنغنيز)
- 242 - 3- المنغناات
- 242 - 4- فوق المنغناات
- 244 - - أهم أكاسيد ومركبات التكنسيوم والرينيوم
- 246 - 5- المعقدات
- 249 - الفصل الرابع عشر

مجموعة أو فصيلة الحديد أو الثلاثية الأولى من الفصيلة الثامنة.....	- 249 -
الملاح العامة لثلاثية الحديد	- 249 -
1- الحديد وخصائصه.....	- 252 -
خصائص الحديد	- 255 -
2-الكوبالت وخصائصه.....	- 257 -
خصائص الكوبالت	- 257 -
3-النكل وخصائصه.....	- 258 -
خصائص النكل.....	- 258 -
أهم مركبات فصيلة الحديد	- 259 -
1-الألاح.....	- 259 -
- الكبريتيدات	- 260 -
- الهاليدات الثلاثية.....	- 260 -
- الهاليدات الثنائية.....	- 261 -
2-الأكاسيد والهدروكسيدات	- 262 -
-أكاسيدالحديد.....	- 262 -
- أكاسيد الكوبالت	- 262 -
يُعرف أيضا" للكوبالت ثلاثة أكاسيد CoO , Co_2O_3 , Co_3O_4	- 264 -
- أكاسيدالنكل.....	- 265 -
- الكبريتيدات في حالتي الكوبالت و النكل	- 266 -
3- المعقدات برقم الأكسدة +2	- 267 -
1- معقدات الحديد (II) d^6	- 267 -
2- معقدات الكوبالت(II) d^7	- 272 -
3- معقدات النكل(II) d^8	- 275 -
4- المعقدات برقم الأكسدة +3	- 278 -
1- معقدات الحديد (III) d^5	- 278 -
- المعقدات الأكسجينية.....	- 281 -
2- معقدات الكوبالت(III) d^6	- 282 -

- 285 - 3- معقدات النيكل (III) d^7
- 287 - الفصل الخامس عشر/ مجموعة البلاتين
- 287 - الملامح العامة للفصيلة
- 288 - وجود المعادن وتحضيرها
- 290 - أهم الخصائص العامة لمعادن مجموعة البلاتين
- 292 - أهم مركبات عناصر مجموعة البلاتين
- 292 - 1- الهاليدات
- 295 - 2- الأكاسيد
- 297 - 3- المعقدات
- 297 - -المعقدات الهالوجينية
- 298 - -المعقدات متنوعة المرتبطات بدرجات أكسدة مختلفة
- 298 - - درجة الأكسدة $2+ (Os, Ru, Rh)$ d^6
- 299 - - درجة الأكسدة $2+ (Pt, Pd)$ d^8
- 299 - - درجة الأكسدة $3+ (Os, Ru)$ d^5
- 300 - - درجة الأكسدة $3+ (Ir, Rh)$ d^6
- 300 - - درجة الأكسدة $4+$
- 301 - - المعقدات الهيدروجينية
- 303 - الفصل السادس عشر
- 303 - فصيلة النحاس أو الفصيلة الحادية عشر XIB
- 303 - الملامح العامة للفصيلة
- 305 - تحضير المعادن
- 305 - 1 - النحاس
- 307 - 2- الفضة والذهب
- 308 - الخصائص العامة لمعادن مجموعة النحاس
- 312 - أهم مركبات فصيلة النحاس
- 312 - 1. الهاليدات

- 316 - الهاليدات برقم الأكسدة +3
- 317 - الأكاسيد والهيدروكسيدات
- 317 - الأكاسيد والهيدروكسيدات برقم الأكسدة +1
- 319 - الأكاسيد والهيدروكسيدات برقم الأكسدة +2
- 321 - الأكاسيد برقم الأكسدة +3
- 322 - بعض أملاح الحموض الأكسجينية
- 324 - 3- معقدات عناصر فصيلة النحاس
- 324 - المعقدات الهالوجينية
- 330 - مفعول المذيبات على طيوف المعقدات
- 333 - الفصل السابع عشر
- 333 - فصيلة الزنك أو الفصيلة الثانية عشرة XIIB
- 333 - الملامح العامة للفصيلة
- 337 - وجود المعادن وتحضيرها
- 337 - 1- الزنك
- 340 - 2- الكاديوم
- 340 - 3- الزئبق
- 341 - الخصائص الكيميائية لعناصر فصيلة الزنك
- 343 - أهم مركبات عناصر فصيلة الزنك
- 343 - 1- الهاليدات
- 350 - 2- الأكاسيد والهيدروكسيدات
- 353 - 3- المعقدات
- 357 - الفصل الثامن عشر
- 357 - فصيلة الأكتينيد (عناصر زمرة الأكتينيوم)
- 357 - الملامح العامة لعناصر الفصيلة
- 359 - انتشار العناصر في الطبيعة وطرائق تحضيرها وعزلها
- 360 - 1- الثوريوم Th

- 361 - 2-اليورانيوم
- 362 - 3- البلوتونيوم
- 365 - 5- الطريقة الكيميائية لفصل البلوتونيوم
- 365 - 6- فصل عناصر زمرة اليورانيوم بطريقة الانتقاء باستخدام المبادلات الأيونية
- 366 - الخصائص الفيزيائية والكيميائية
- 368 - أهم مركبات عناصر زمرة الأكتينيد
- 368 - 1- الهاليدات
- 371 - 2- الأكاسيد والهيدروكسيدات
- 374 - 3- المعقدات
- 375 - 4- التشابه في التبلور في مركبات هذه العناصر
- 376 - 5- طيوف الامتصاص
- 376 - 6- الخصائص المغناطيسية
- 378 - نماذج من أسئلة امتحانية وتمارين
- 423 - المراجع العلمية REFERENCES
- 429 - مفردات المقرر

مقدمة

يأتي ترتيب هذا الكتاب الثالث ، من كتب الكيمياء اللاعضوية وهي أربعة ومن هنا أتى اسمه اللاعضوية 3 ، حيث تم تقديم كتاب الكيمياء اللاعضوية 1 الذي يهتم بالكيمياء البنيوية لطلاب السنة الثانية ر.ف.ك ، وتلاه كتاب الكيمياء اللاعضوية 2 لطلاب السنة الثالثة بحتة وتطبيقية ويهتم بدراسة عناصر المجموعات أو الفصائل الرئيسية المتميزة بالمدارات S و P . ويأتي كتاب الكيمياء اللاعضوية 4 لطلاب السنة الرابعة كيمياء بحتة الذي يهتم بصناعة أهم المركبات اللاعضوية المصنعة محلياً وعالمياً. ندرس في هذا الكتاب الكيمياء اللاعضوية 3 العناصر الانتقالية التي تتميز بالمدارات f و d . وراعينا في اختيار موضوعات الكتاب أن تكون شاملة ، ومقنعة مع المنهاج المقرر لطلاب السنة الثالثة بفرعها التطبيقي والبحث .

نتناول في فصول هذا المقرر: التناظر الجزيئي والمعادن وتعريفها وتسميتها وتحضيرها والتماثل في أشكالها الهندسية (ما يدعى بالتماثلات) ودراستها . وأفردنا بحثاً مفصلاً عن طبيعة الارتباط فيها من خلال طرح نظريات الارتباط في هذه المعقدات . هذا وقمنا بدراسة تفصيلية للعناصر ومركباتها في كل فصيلة ، بحيث أخذت كل منها فصلاً خاصاً بها . هذا وقد ألحقنا في نهاية الكتاب مجموعة متنوعة من التمارين والأسئلة ، وأهم المصطلحات العلمية شائعة الاستعمال باللغات العربية والانكليزية والفرنسية.

أخيراً نأمل من إخواننا زملاء وطلابنا الأعزاء ، ألا يبخلوا علينا من تقديم نصائحهم ونقدمهم البناء لتتدارك الهفوات والزلات على الصعيد اللغوي والعلمي . كما ونرجو والأمل يحدونا أن نكون أوفياء لهذه الأمة لتقديم المزيد من الروافد العلمية التي ستثري مكتبتنا العربية بما هو مفيد .

المؤلف

أ.د. عبد المجيد البلخي



الفصل الأول

التناظر الجزيئي (Symétrie moléculaire)

يُعد مفهوم التناظر أساسياً في الكيمياء اللاعضوية ، لأنه يحدد الخصائص الفيزيائية للجزيئات ويعطي المؤشر الذي يمكن أن يحدث فيه التفاعل . سنعرف التناظر وعملياته وعناصره في الجزيئات . إن المفهوم الرئيسي لنظرية المجموعات ما هو إلا عمليات تناظر أي فعل ما مثل دوران زاوية ما ، بحيث تعيد الجزيء إلى نفسه دون تغير . ونأخذ على سبيل المثال دوران جزيء الماء بزاوية 180 درجة حول منصف الزاوية HOH. يشارك عادة كل عملية تناظر عنصر تناظر أو نقطة أو مستقيم أو مستوي . يعطي الجدول (1) قائمة عمليات التناظر وعناصره الموافقة . إن كل هذه العمليات تترك على الأقل نقطة من الجزيء غير متحركة ، تماماً مثل دورة الكرة التي يترك مركزها غير متحرك . يقال عن هذه العمليات: مجموعة التناظر الدقيق أو المنتظمة.

الجدول (1)

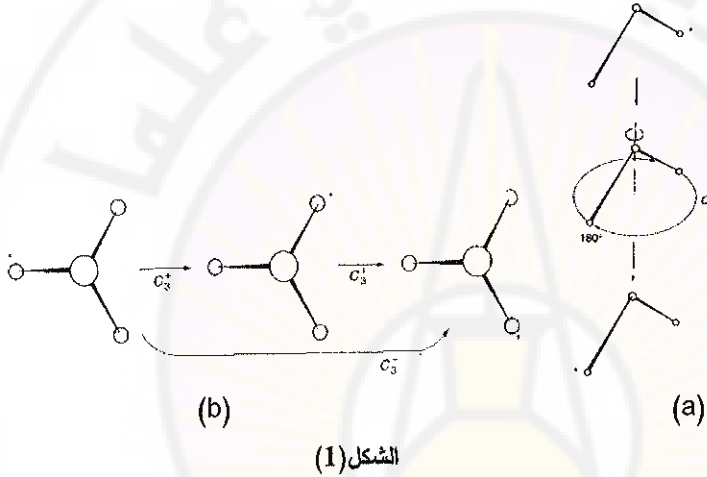
عمليات وعناصر التناظر المهمة

عناصر التناظر	عملية التناظر	الرمز الموافق
	التطابق كعنصر تناظر هو الفراغ *	E
محور تناظر من المرتبة n	دوران بزاوية $2\pi/n$	C_n
مستوي تناظر	انعكاس	σ
مركز تناظر	عكس أو قلب	I
محور دوران - انعكاس من المرتبة n †	دوران بزاوية $2\pi/n$ يتبعه انعكاساً عمودياً على محور الدوران	S_n ($S_1=6, S_2=1$)

نشرح كل عملية من العمليات:

1- عملية التطابق E (Opération identité) :

تترك هذه العملية كامل الجزيء دون تغيير. ويتمتع كل جزيء بهذه العملية ، ولا تتمتع بعض الجزيئات إلا بهذه العملية، فهي إذاً ضرورية لتصنيف كل الجزيئات وفقاً لعناصر تناظرها . إن دوران جزيء الماء بزاوية 180^0 حول منتصف الزاوية HOH ما هو إلا عملية تناظر ، تتمتع بمحور دوران (من المرتبة الثانية ، ويرمز له بـ C_2 وأحياناً بـ A_2) كما في الشكل (1) .

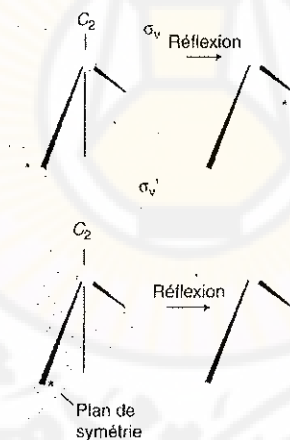


a- يمكن تدوير جزيء الماء بزاوية 180^0 حول منتصف الزاوية HOH ، ولكن الدوران بزاوية 180^0 حول C_2 هي الوحيدة التي تعيده إلى أصله دون تغيير. b- دوران من الدرجة الثالثة ومحور C_3 في جزيء النشادر. تشاركت فيه عمليتا دوران حول هذا المحور ، إحداهما بزاوية 120^0 (C_3) والأخرى بزاوية 120^0 (C_3) .

وبوجه عام ، إن الدوران من المرتبة n هو عملية تناظر إذا لم يتغير الجزيء بعد دوران $360^\circ/n$. ويكون عندها عنصر التناظر مستقيماً" ويرمز له C_n وهو محور الدوران من المرتبة n الذي تحققت حوله عملية الدوران . كذلك يتمتع جزيء النشادر (ببنية ثنائي هرم بقاعدة مثلثة) بمحور دوران من المرتبة الثالثة (C_3) ، ولكن توجد عمليتا دوران متشاركة حول هذا المحور، إحداهما باتجاه عقارب الساعة 120° (C_3^+) وأخرى باتجاه معاكس لعقارب الساعة ، بالزاوية نفسها (C_3^-) كما هو موضح بالشكل (b،1) .

2- عملية الانعكاس σ Opération réflexion

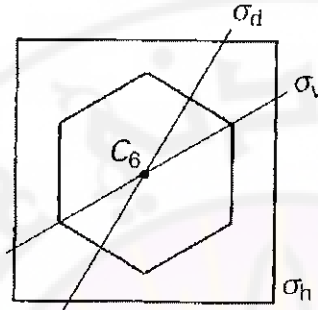
إن انعكاس جزيء الماء في أحد المستويين في الشكل (2) ما هو إلا عملية تناظر. ويكون عنصر التناظر الموافق هو مستوي المرآة أو مستوي تناظر σ . يتمتع جزيء الماء بمستويي تناظر يُقَطَّعان وفق منتصف الزاوية HOH . وبما أن هذه المستويات عمودية، أي موازية لمحور الدوران في الجزيء ، يرمز له بالحرف اللاتيني V ويرمز له σ_v و σ_v' .



الشكل (2)

يظهر هذا الشكل مستويي التناظر الشاقوليين σ_v و σ_v' لجزيء الماء مع عمليتي الانعكاس ويتقاطع المستويان وفق C_2

يتمتع أيضاً جزيء البنزين C_6H_6 بمستوي تناظر σ_h في مستوي الجزيء .
يشير الرمز h إلى أن المستوي أفقي من الأصل (horizontal) ، أي أنه عمودي على
محور الدوران الرئيسي للجزيء . يتمتع أيضاً هذا بمجموعتين من المستويات من
أصل ثلاثة مستويات تناظر تحتوي على محور المرتبة السادسة كما في الشكل (3) .



الشكل (3)

يمثل عناصر التناظر في الحلقة البنزينية حيث يوجد مستوي

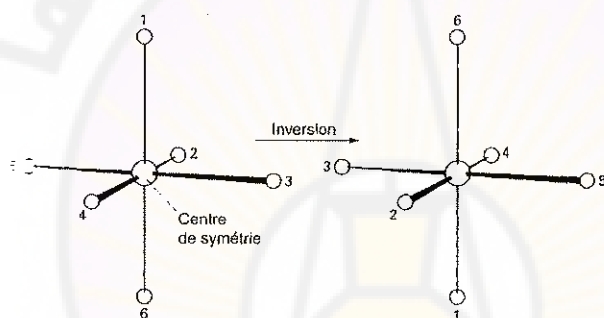
انعكاس أفقي σ_h ومستويان انعكاس شاقوليان σ_v و σ_d

تجدر الإشارة إلى أن عناصر التناظر (والعمليات المصاحبة لها) σ_v تشير
إلى المستويات التي تحتوي على ذرات الكربون C في الحلقة و σ_d تشير إلى
المستويات التي تمر عبر الروابط كربون كربون $C-C$. ويأتي d من الأصل
diédrique أي إن المستوي هو المستوي المنصف للزاوية بين محورين C_2 (أي
المحور $C-H$).

3- عملية القلب أو العكس (i) Inversion

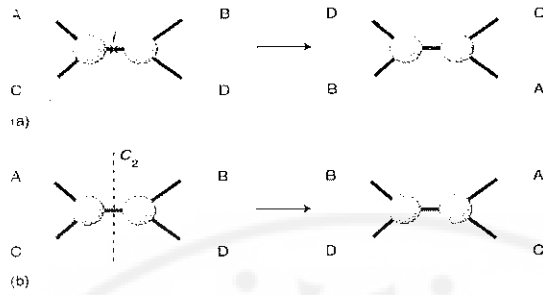
لفهم عملية القلب ، يتوجب تخيل مستقيم ما من كل ذرة إلى نقطة وحيدة ، ثم
تمديده بالطول ذاته بدءاً من هذه النقطة . إذا أخذنا كمثال CO_2 ، تكون النقطة المعنية
هي مركز الجزيء (مركز نواة الكربون C) ، وتتبادل ذرات الأكسجين حوله في
عملية القلب أو العكس هذه . يمكن أيضاً أخذ الجزيء SF_6 مثنى الوجوه ، حيث
تكون النقطة المعنية هي مركز الجزيء ، وتتبادل الذرات الواقعة على رؤوس الأقطار

المتعكسة ضمن عملية العكس أو القلب . إن عنصر التناظر هنا ، ماهو إلا هذه النقطة التي تمت من خلالها عملية العكس ، وتدعى مركز التناظر (أو مركز العكس أو القلب) وهكذا فإن مركز تناظر الجزيء CO_2 هو مركز نواة الكربون في حين أن مركز الجزيء SF_6 هو مركز نواة الكبريت . ننوه إلى أن وجود ذرة كمركز تناظر غير ضروري دائماً ، فجزيء الآزوت N_2 يتمتع بمركز تناظر يقع على منتصف الطريق بين ذرتي الآزوت . في حين أن جزيء الماء H_2O لا يتمتع مطلقاً بمركز تناظر . وهكذا لا تتمتع الجزيئات رباعية الوجوه AB_4 ، بمركز تناظر وعلى سبيل المثال لا يتمتع الجزيء $\text{Ni}(\text{CO})_4$ بأي مركز تناظر ، بالمقابل فإن إجراء عملية العكس أو القلب بالإضافة إلى دوران من المرتبة الثانية ، يؤدي أحياناً إلى النتيجة ذاتها كما في الشكل (4) .



الشكل (4)

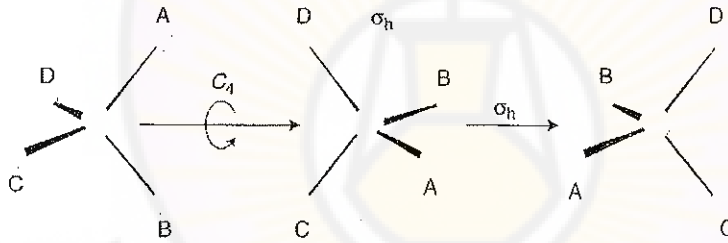
عملية القلب أو العكس ومركز التناظر (I) في مركب SF_6



يتوجب أخذ الحيلة وعدم الخلط ، حيث (a) عبارة عن عملية قلب أو عكس مع (b) دوران من المرتبة الثانية . يبدو أن إجراء العمليتين يؤدي إلى النتيجة ذاتها ، إلا أن الحالة العامة ليست كذلك.

4- عملية الدوران - انعكاس (S_n) rotation - réflexion

وهي عملية مركبة (وأكثر صعوبة لتحقيقها في الجزيء) ، تتألف من عملية دوران بزاوية ما حول محور ، يتبعها عملية انعكاس في مستوي عمودي على هذا المحور الشكل (5) .



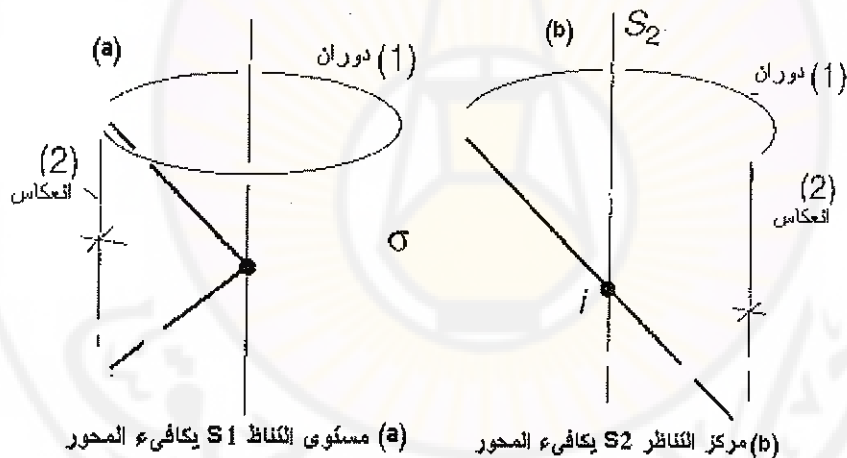
الشكل (5)

يمثل الشكل (5) محور دوران - انعكاس من المرتبة الرابعة S_4 في جزيء CH_4 رباعي الوجوه.

يمكن فعلاً تحقيق عملية دوران ، لكن تحقيق عملية دوران - انعكاس يكون صعباً ، لأنها تحول الجهة اليسرى (اليد اليسرى على سبيل المثال) إلى الجهة اليمنى (اليد اليمنى). بالعودة إلى جزيء الميثان حيث تجري أولاً عملية دوران بزاوية 90° حول المنصف المشترك لزاوية الرابطة HCH ، ثم يتبعها ثانياً انعكاس في مستوي

عمودي على هذا المحور ، يلاحظ أن عملية الدوران بزاوية 90^0 وانعكاس ليستا من عمليات التناظر . يمكن ملاحظة تحرك الجزيء بعد كل عملية من هذه العمليات ، ولكن المفعول الكلي، ما هو إلا عملية تناظر. إذا غمضت العيون عن مراقبة الجزيء حتى انتهاء العمليات ، فلا يمكن القول بأن الجزيء قد انتقل . يشار إلى هذه العملية دوران - انعكاس من المرتبة الرابعة S_4 .

وبوجه عام يكون عنصر التناظر S_n محور دوران S_n - انعكاس (حالة CH_4 هو S_4) عبارة عن تركيب محور دوران من المرتبة n ومستوى تناظر عمودي عليه . إن المحور S_1 (أي دوران 360^0) متبوعاً بانعكاس في مستوى أفقي ، يكافئ عملية انعكاس وحيدة مستوى أفقي، وهذا يعني أن S_1 و σ_h متكافئان، وعليه يُستعمل الرمز σ_h أكثر من S_1 . وكذلك يكافئ المحور S_2 بدوران 180^0 متبوعاً بانعكاس في مستوى أفقي ، عملية قلب أو عكس i كما في الشكل (6) . وعليه يستعمل الرمز i .



الشكل (6)
مراكز التناظر S_1 و S_2

المجموعات النظامية للجزيئات: Groupes punctual des molécules

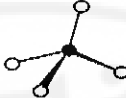
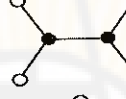
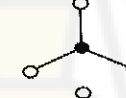
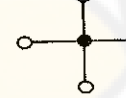
تبين أن كل جزيء ينتمي إلى مجموعة نظامية خاصة ، مما حدا بالدارسين لوضع قائمة لعناصر التناظر تقابل كل مجموعة من هذه المجموعات كما في الجدول (2) . فعلى سبيل المثال : إذا تمتع أحد الجزيئات مثل CHBrClF بعنصر تناظر التطابق فقط ، فإن قائمة هذه العناصر تحتوي فقط على عنصر التطابق E وهو ينتمي بدوره إلى المجموعة C_1 .

وعلى هذا فإن جميع المجموعات تحتوي على العنصر E . وهكذا يلاحظ أن الجزيء CHBrCl يحتوي العنصرين (σ و E) . وينتمي إلى المجموعة C_2 . من المفيد جداً التمرن لمعرفة المجموعات النظامية لبعض الجزيئات الشائعة ، فالجزيئات الخطية التي تتمتع بمركز تناظر (H_2 و CO_2 و $\text{HC}\equiv\text{CH}$) تنتمي إلى المجموعات النظامية $D_{\infty h}$. أما الجزيئات الخطية التي لا تتمتع بمركز تناظر (HCl و OCS و NNO) ، تنتمي إلى المجموعة النظامية $C_{\infty v}$. بالمقابل فإن الجزيئات رباعية الوجوه من المجموعة النظامية (T_d) وكذلك مثمثة الوجوه من المجموعة النظامية (O_h) ، تتمتع بأكثر من محور تناظر رئيسي . فيتمتع الجزيء CH_4 رباعي الوجوه ، بأربعة محاور من المرتبة الثالثة C_3 وفقاً لكل رابطة من الروابط $\text{C}-\text{H}$.

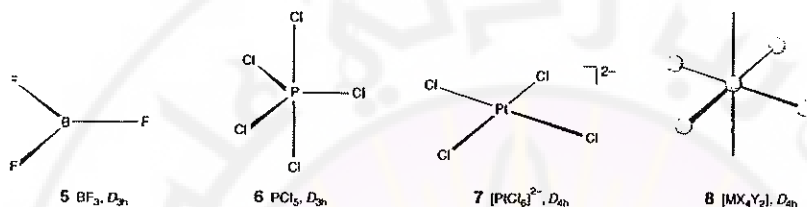
إن توزع الجزيئات في مختلف المجموعات النظامية غير متماثل ، وبالتالي تأخذ بعض المجموعات الشائعة لبعض الجزيئات ، مجموعة التناظر الضعيفة مثل C_1 و C_2 والمجموعات C_{2v} (الموافقة مثلاً لـ SO_2) والمجموعات C_{3v} (الموافقة لجزيء النشادر) والتي توافق بشكل عام الجزيئات القطبية ، بالإضافة إلى المجموعات رباعية الوجوه ومثمثة الوجوه ذات التناظرات العليا .

الجدول (2)

يبين هذا الجدول تركيب بعض المجموعات النظامية الشائعة

Groupe ponctuel	Éléments de symétrie	Forme	Exemples
C_1	E		SiBrClFI
C_2	E, C_2		H_2O_2
C_s	E, σ		NHF_2
C_{2v}	$E, C_2, \sigma_v, \sigma_v$		$\text{H}_2\text{O}, \text{SO}_2\text{Cl}_2$
C_{3v}	$E, C_3, 3\sigma_v$		$\text{NH}_3, \text{PCl}_3, \text{POCl}_3$
$C_{\infty v}$	$E, C_2, C_{\infty}, \dots, \infty\sigma_v$		$\text{CO}, \text{HCl}, \text{OCS}$
D_{2h}	$E, C_2(x, y, z), \sigma(xy, yz, zx), i$		$\text{N}_2\text{O}_4, \text{B}_2\text{H}_6$
D_{3h}	$E, C_3, 3C_2, 3\sigma_v, \sigma_h, S_6$		$\text{BF}_3, \text{PCl}_5$
D_{4h}	$E, C_4, C_2, 2C_2', 2C_2'', i, S_4, \sigma_h, 2\sigma_v, 2\sigma_d$		$\text{XeF}_4, \text{trans-MA}_4\text{B}_2$
$D_{\infty h}$	$E, C_{\infty}, \dots, \infty\sigma_v, i, S_{\infty}, \dots, \infty C_2$		$\text{H}_2, \text{CO}_2, \text{C}_2\text{H}_2$
T_d	$E, 3C_2, 4C_3, 6\sigma_d, 4S_6$		$\text{CH}_4, \text{SiCl}_4$
O_h	$E, 6C_2, 4C_3, 3C_4, 4S_6, 3S_4, i, 3\sigma_h, 3\sigma_v$		SF_6

إن الكثير من الجزيئات الخطية تنتمي للمجموعات $C_{\infty v}$ (HCl و OCS) وللمجموعات $D_{\infty h}$ (CO_2 و Cl_2) . وكذلك ينتمي الكثير من الجزيئات المستوية المثلثية (مثل BF_3) والجزيئات ثنائية الهرم بقاعدة مثلثة (مثل PCl_5) للمجموعة D_{3h} . وهكذا تنتمي الجزيئات المربعة المستوية للمجموعة D_{4h} . ويمكن أن تنتمي إلى المجموعة الأخيرة D_{4h} الجزيئات مثنى الوجوه والتي تتمتع بمرتبتين مستبدلتين متعاكستين .



شكل (7)

يوضح انتماء الجزيئات المختلفة إلى بعض المجموعات النظامية الشائعة

يوضح الشكل الأخير مثنى الوجوه من المجموعة النظامية D_{4h} أن تصنيف الجزيء ضمن مجموعة نظامية هو أكثر دقة من المصطلح العادي كأن يقال مثنى الوجوه أو رباعي الوجوه . فيمكن تجاوزاً القول بأن الجزيء مثنى الوجوه إذا كانت الزمر المحيطة بالذرة المركزية متماثلة ، ولكن لا ينتمي هذا الجزيء إلى المجموعة O_h إلا إذا كانت الزمر الست المحيطة متماثلة .

تطبيقات التناظر: Applications de la symétrie

يعد بناء وترسيم المدارات الجزيئية من أهم تطبيقات التناظر . ومع ذلك يوجد كثير من التطبيقات الأخرى لتصنيف الجزيئات ضمن مجموعات . فيمكن استعمال المجموعة لمعرفة ما إذا كان الجزيء قطبياً أو من النوع كيرال (chiral من الأصل اليوناني التي تعني اليد ، أي الجزيء الذي لا يمكن أن يتطابق مع صورته في المرآة ، وهذا ما سنشرحه لاحقاً .

الجزيئات القطبية Molécules polaires

يُعرف الجزيء القطبي أنه ذلك الجزيء الذي يتمتع بعزم كهربائي دائم . يمكن لبعض عناصر التناظر في الجزيء ، أن تلغي وجود العزم الكهربائي الدائم ، أو تمنع بعض التوجهات . فلا يكون الجزيء قطبياً إذا تمتع بمركز تناظر ، لأن وجود هذا المركز في الجزيء سيتطلب أن يكون توزيع الشحنات المتماثلة على كل النقاط التي تحتل رؤوس الأقطار ، بصورة متعكسة بالنسبة لمركز التناظر . إن مثل هذا التناظر يلغي طبعاً وجود عزم ثنائي قطب كهربائي . بالتالي ولأسباب ذاتها ، لا يمكن للعزم ثنائي القطب أن يكون عمودياً على مستوى التناظر أو محور دوران الجزيء . فعلى سبيل المثال سيتطلب مستوي التناظر وجود ذرات متماثلة من جهة وذرات من جهة أخرى من هذا المستوي ، مما يلغي وجود عزم ثنائي القطب عبر هذا المستوي . والشيء عينه ، بالنسبة لمحور الدوران الذي سيتطلب وجود ذرات متماثلة على النقاط المرتبطة بالدوران الموافق ، مما يلغي بدوره عزم ثنائي القطب العمودي على هذا المحور .

النتيجة:

- لا يمكن لجزيء ما أن يكون قطبياً إذا تمتع بمركز تناظر.
- لا يمكن لجزيء ما أن يمتلك عزم ثنائي القطب كهربائي عمودياً على مستوي التناظر.
- لا يمكن لجزيء ما أن يمتلك عزم ثنائي القطب كهربائي عمودياً على محور الدوران .
- يمكن لمحور التناظر في بعض الجزيئات أن يلغي عزم ثنائي القطب في مستوي أو محور آخر أو مستوي تناظر يلغيه في اتجاه آخر .
- يمنع عناصر التناظر هذان وجود عزم ثنائي قطب في كل اتجاهات . فعلى سبيل المثال ، لا يمكن وجود عزم ثنائي قطب في كل الاتجاهات ، عندما يمتلك الجزيء

المحور C_n أو بالأحرى المحور C_2 العمودي على هذا المحور أو عندما يمتلك هذا الجزيء مستوي تناظر σ_h العمودي على هذا المحور.

كذلك فإن كل جزيء يتمتع بالمجموعة النظامية D ، يمتلك هذه الخصائص آنفة الذكر ، أي إن كل هذه الجزيئات غير قطبية مثل الجزيء BF_3 (D_{3h}) والشيء ذاته بالنسبة للجزيئات التي تنتمي للمجموعات النظامية رباعية الوجوه (T_d) ومثمثة الوجوه (O_h) والتي تتمتع بمحاور دوران عمودية ، تكون جميعها غير قطبية . مثل (O_h) CCl_4 (T_d) و SF_6 .

الجزيئات الكيرالية Molécules chirals

لقد عرفنا آنفاً أن جزيء الكيرال ، هو الجزيء الذي لا يتطابق مع صورته في المرآة . تكون مثلاً اليد كيرال عندما تكون الصورة المرآتية لليد اليسرى هي اليد اليمنى بحيث لا يمكن معها تطابق اليدين . وإذا كان لهما زمن حياة طويل كفاية بحيث يمكن ملاحظتهما ، يقال بأن الجزيئات من هذا النوع كيرال ، فعالة ضوئياً ($optiquement active$) وهذا يعني قدرتها على تدوير مستوي الضوء المستقطب. يدعى الجزيء الكيرال وصورته المرآتية بـ ($énantiomère$) من الأصل اليوناني وتعني الثنائي. ويقوم الجزيئان (ثنائي الجزيئات) بتدوير مستوى استقطاب الضوء بالكمية نفسها ولكن باتجاهين متعاكسين .

ملاحظة : ((يكون الشعاع الضوئي طبيعياً إذا انتشرت اهتزازته في جميع المستويات التي تحتوي الشعاع . ويكون هذا الضوء مستقطباً ، إذا انتشرت اهتزازته في أحد هذه المستويات ، ويدعى هذا المستوي مستوي الاهتزاز ، ويدعى المستوي العمودي عليه مستوي الاستقطاب . ويحصل عادة الاستقطاب عندما يمر الضوء العادي عبر موشر مقطب (بلورة من إحدى المواد التي تحرف مستوى استقطاب الضوء أو يقال أن هذه المادة فعالة ضوئياً أي لها قدرة دورانية)).

إن معيار الكيرالية في نظرية المجموعات ، يكون بعدم وجود محور دوران — انعكاس (S_n) في الجزيء . أي إن الجزيء الذي يتمتع بمثل هذا محور، لن يكون

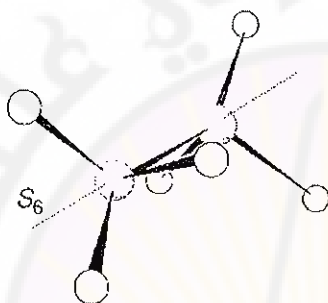
من النوع الكيرال تكون المجموعات النظامية التي تحتوي (S_n) عبارة عن D_{nh} و D_{nd} وبعض المجموعات المكعبة (بخاصة O_h و T_d) . وبالنتيجة فإن الجزيئات مثل CH_4 و $Ni(CO)_4$ التي تنتمي إلى المجموعة T_d لا تكون كيرال .

إن كون ذرة الكربون في الموقع رباعي الوجوه يقود إلى الفعالية الضوئية (كما في حالة $CHBrClF$) ، مما يسمح بالتذكير مرة أخرى بأن المعنى اللغوي لنظرية المجموعات يكون أكثر دقة من المصطلح العلمي الشائع : ينتمي الجزيء $CHBrClF$ إلى المجموعة C_1 وليس إلى المجموعة T_d ، فهو رباعي وجوه في اللغة الشائعة لكنه ليس كذلك في المعنى اللغوي لنظرية المجموعات .

تمارين

1- ماهي بنية الجزيء CH_3CH_3 مع العلم أنه يتمتع بمحور S_6 ؟

الجواب: يتوجب البحث عن بنية تترك الجزيء ظاهرياً دون تغيير بعد دوران بزاوية $60^\circ = 360/6$ متبوعاً بانعكاس ضمن مستوي عمودياً على هذا المحور ، كما في الشكل (8) حيث يتضح أن هذه البنية المنزاحة للجزيء توافق البنية بأقل طاقة ممكنة .



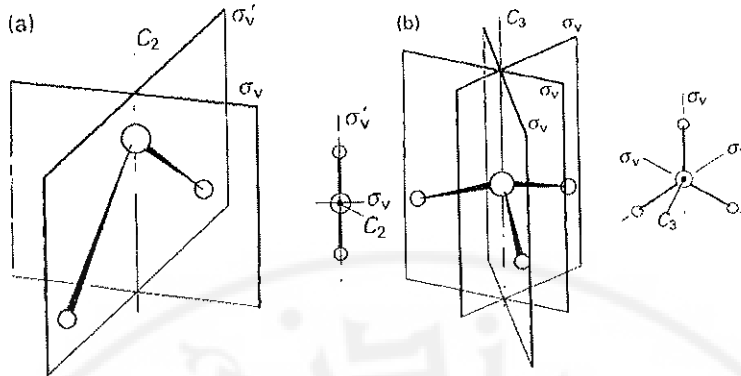
شكل (8)

1- تحقق من C_3 في أيون NH_4^+ . وكم من هذه المحاور موجودة في هذا الأيون .

الجواب: توجد أربعة محاور من هذا النوع تبعاً لكل رابطة $\text{N}-\text{H}$.

2- إلى أي مجموعة ينتمي جزيء النشادر والماء ؟

الجواب : يمكن التحقق من الجدول (2) من أن الماء يتمتع بعنصر التناظر E بالإضافة إلى محور دوران من المرتبة الثانية (C_2) ومستويين شاقوليين (σ_v) و (σ_v') . تنتمي عناصر التناظر هذه (E و C_2 و σ_v و σ_v') إلى المجموعة C_{2v} . أما النشادر فيتمتع بعنصر التناظر E أيضاً ومحور من المرتبة الثالثة (C_3) وثلاثة مستويات تناظر شاقولية ($3\sigma_v$) تنتمي عناصر التناظر هذه (E و C_3 و $3\sigma_v$) إلى المجموعة C_{3v} . ويوضح ذلك الشكل (9)



الشكل (9)

عناصر التناظر في جزيء الماء

عناصر التناظر في جزيء النشادر

3- بين فيما إذا كان جزيء الروثينوسين $\text{Ru}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ أو $\text{Ru}(\text{Cp})_2$ من الجزيئات القطبية علماً أنه عبارة عن موشور خماس حيث تأخذ ذرة الروثينيوم Ru مركز شطيرتين (سندويش sandwich) من حلقات C_5H_5 .

الجواب : يتوجب البحث عما إذا كان هذا الجزيء ينتمي إلى المجموعة النظامية D أو المكعبة ، لانعدام العزم الكهربائي الدائم في هذه الحالات ، ومن المعلوم أن الموشور الخماس ينتمي إلى المجموعة النظامية D_{5h} فالجزيء معدوم القطبية .



الفصل الثاني

المعقدات أو المركبات والأيونات التساندية

Complexes ou composés et ions de coordination

مقدمة وتعريف:

تقوم المعقدات بدور مهم جداً في الكيمياء اللاعضوية وبخاصة كيمياء عناصر المدارات d. ونُعرف المعقدات بأنها الترتيب البنوي الشائع لمجموعة من الذرات أو الأيونات أو الجزيئات المعتدلة والتي تدعى المرتبطات (مثل Cl^- و CN^- و NH_3 وغير ذلك) ، تحيط بالذرة أو الأيون المعدني المركزي لتشكل هذا المعقد أو أيونه مثل $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ حيث يكون أيون الكوبالت الثلاثي هو الأيون المعدني ، محاطاً بست مرتبطات من النشادر ، وتقوم المرتبطات بمنح الأيون المركزي زوجاً من الإلكترونات . يُستخدم التعبير عن مركب تساندي للإشارة إلى معقد معتدل أو إلى مركب أيوني تتشكل فيه على الأقل إحدى الأيونات المعقد. وهكذا فإن $[\text{Ni}(\text{CO})_4]$ و $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ يشكلان مركبات تسانديه .

يتكون عادة المركب من اتحاد حمض لويس Lewis (تمثله الذرة المعدنية أو الأيون المركزي) مع بعض من أسس لويس (تمثله المرتبطات) تدعى ذرة المرتبطة - أساس لويس التي تشكل الرابطة مع الذرة المركزية الذرة المانحة ، لأنها من يمنح الإلكترونات الرابطة . وهكذا فإن ذرة الأكسجين هي الذرة المانحة عندما يُستخدم جزيء الماء كمرتبطة . وتدعى الذرة المعدنية أو الأيون المركزي (حمض لويس للمعقد) الذرة المستقبلية. تجدر الإشارة إلى أن المعقدات التي تدرس هنا ، تعتمد على الذرات أو أيونات المعادن الانتقالية (عناصر المدارات d)، ولكن يمكن للأيونات المعدنية التي تتضمن مدارات S و P أن تسهم أيضاً بتشكيل المعقدات.

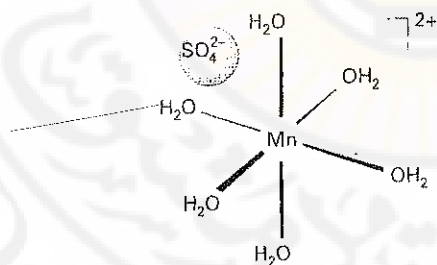
تُحدد حالياً البنى الهندسية للمعقدات ، اعتماداً على تطبيق أشعة X على بلورات هذه المعقدات ، والتي تعطي أشكالها البلورية بدقة متناهية حيث تظهر فيها الأبعاد والزوايا بين الروابط كما يمكن استخدام الطنين المغنطيسي النووي résonance magnétique nucléaire لدراسة المعقدات التي يتجاوز فيها زمن الحياة جزءاً من الميكروثانية . أما المعقدات المتمتعة بزمن حياة قصير جداً (جزء من النانو ثانية) ، فتدرس بفعل الطيف الاهتزازي الإلكتروني

.Spectroscopie vibrationnelle et électronique

البنى والتناظر : Structures et Symétries

تثبت المرتبطات مباشرة بالذرة المركزية أو بالأيون المعدني المركزي ضمن معقدات الكرة الداخلية . تتألف كرة التساند الأولى من هذه المرتبطات المثبتة مباشرة . يدعى عدد المرتبطات في كرة التساند العدد التساندي للمعقد Coördinance du complexe والذي يبدأ بالعدد 2 ويمكن أن يصل إلى 12 .

بما أن الحديد سيتركز على الكرة الداخلية للمعقد ، يتوجب عدم نسيان قدرة كاتيونات المعقدات على تشكيل مساهمة كهربائي ساكن مع المرتبطات الأنيونية (وكذلك تأثيرات متبادلة ضعيفة مع جزيئات المذيب) دون انزياح المرتبطة الأساسية كما يوضح الشكل (10)



الشكل (10)

يشير إلى المعقد $[Mn(OH_2)_6]SO_4$

يُدعى المعقد الناتج عن هذا الارتباط معقد الكرة الخارجية . يمكن لتركيز المعقد بكرة التساند الخارجية في حالة التوازن $[Mn(OH_2)_6]SO_4$ أن يتجاوز تركيز المعقد بكرة التساند الداخلية $[Mn(OH_2)_5SO_4]$ حيث تثبت المرتبطة SO_4^{2-} مباشرة على الأيون المعدني. تجدر الإشارة إلى أن معظم طرائق توازن تشكيل المعقدات لا تميز بين الكرة الداخلية والخارجية ، وإنما تظهر فقط المجموع الكلي للمرتبطات المثبتة .

لا يكون تساند الذرات أو أيونات المعادن d بدهياً اعتماداً على المركب الصلب ، لأن جزيئات المذيب والتي هي من المرتبطات ، تملأ الفراغ الحر للبنية دون أن تثبت مباشرة على الأيون المعدني . أظهرت دراسة أشعة X على سبيل المثال أن المركب $CoCl_2 \cdot 6H_2O$ يتألف من المعقد المعتدل $[Co(Cl)_2(OH_2)_4] \cdot 2H_2O$. أي أن جزيئي الماء الآخرين لم يحتلوا موقعاً تساندياً محددًا تماماً في بلورة المعقد . لذلك تدعى جزيئات المحل هذه محل الشبكة أو بمحل التبلور .

يتحدد تساند المعقد بعوامل ثلاثة :

- حجم الذرة أو حجم الأيون المركزي .
- التأثيرات المتبادلة الفراغية بين المرتبطات.
- التأثيرات المتبادلة الإلكترونية .

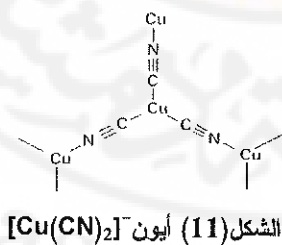
يسهم كبير أنصاف أقطار ذرات وأيونات عناصر الأدوار 5 و 6 ، بتشكيل التساندات المرتفعة لمعقدات هذه العناصر . وبالمقابل ولأسباب فراغية ، تحرص المرتبطات كبيرة الحجم على تشكيل التساندات الصغيرة . تكون التساندات المرتفعة الشائعة على يسار إحدى صفوف المدار d حيث تتمتع الذرات بأنصاف أقطار كبيرة . وتكون هذه التساندات شائعة عندما لا تملك الأيونات المعدنية إلا بضع إلكترونات في المدارات d ، مما يسمح للأيون المعدني قبول عدد أكبر من الإلكترونات القادمة من أسس لويس كما في المعقد $[Mn(CN)_6]^{4-}$. بالمقابل توجد التساندات الصغيرة نحو يمين المدار d ، بخاصة إذا كانت الأيونات غنية بالإلكترونات d ، كما في المعقد $[PtCl_4]^{2-}$.

وتكون عندها قابلية هذه الذرات ضعيفة لاستقبال الكترونات أسس لويس (وهي المرتبطات) ويمكن أيضاً للتساندات الضعيفة أن توجد إذا تمكنت المرتبطات من تشكيل روابط مضاعفة كما هو الحال في MnO_4^- و CrO_4^{2-} حيث تقوم الإلكترونات المقدمه من كل مرتبطة بمنع تثبيت مرتبطات أخرى .

أنواع التساندات:

1- المعقدات بالتساندات الضعيفة

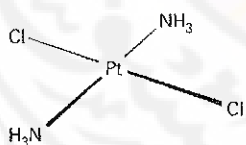
إن أفضل المعقدات المعروفة بالعدد التساندي 2 والتي يمكن أن تتشكل بالشروط العادية مخبرياً ، هي الأشكال الخطية لأيونات معادن الفصائل I_B و II_B مثل Cu^{2+} و Ag^+ و Au^+ و Hg^{2+} ، حيث يمكن أن يتشكل المعقد $[\text{AgCl}_2]^-$ من إضافة زيادة Cl^- لإذابة كلوريد الفضة الصلب في المحلول المائي . وكذلك المعقد السام $[\text{Hg}(\text{CH}_3)_2]$ الذي يتشكل في الطبيعة بفعل البكتريا على أيونات الزئبق Hg^{2+} المائية . كما تستعمل معقدات الذهب الأحادي في معالجة التهابات المفاصل ، حيث يُعتقد نشوء تأثير متبادل بين الذهب الأحادي وزمر الثيول البروتينية . وتعرف سلسلة من المعقدات الخطية للذهب الأحادي من الشكل LAuX حيث يرمز X إلى الهالوجينات و L إلى أساس لويس المعتدل مثل الفسفين R_3P المستبدل $[\text{R}_3\text{P}-\text{Au}-\text{PR}_3]^+$ أو R_2S . تتحرر المرتبطة R_2S بسهولة من المعقد $[(\text{R}_2\text{S})\text{AuCl}]$ بفعل المانح الجيد SR^{2-} . تلتقط غالباً المعقدات ثنائية التساند ، المرتبطات الإضافية لتشكيل معقدات ثلاثية أو رباعية التساند . يمكن لصيغة معقد بالتساند الثنائي لمركب صلب أن تخفي في بعض الحالات البوليمير بتساند مرتفع كما في الملح $\text{KCu}(\text{CN})_2$ الذي يحتوي على أنيون بشكل سلسلة مع ذرات النحاس ثلاثية التساند كما في الشكل (11):



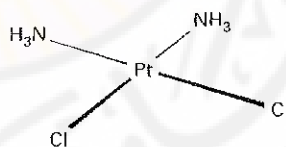
تعد التساندات الثلاثية نادرة الحدوث في معقدات المعادن d . وتتألف المركبات MX_3 (X هالوجين) من سلاسل أو شبكات بتساند مرتفع وبمرتبطات مشتركة.

2- المعقدات رباعية التساند Tétracoordination

تُعد المعقدات رباعية التساند بالتناظر رباعي الوجوه ؛ شائعة بالمقارنة مع غيرها من التساندات المرتفعة ، وتحدث بين ذرة مركزية صغيرة ومرتبطات بحجم كبير (مثل Cl^- و Br^- و I^-) ويعود ذلك إلى أن التدافع مرتبطة — مرتبطة يسهم بتفوق الفعل الطاقى على ما يمثله تشكل العدد الأكبر من الروابط معدن — مرتبطة . وتكون جميع المعقدات رباعية التساند رباعية الوجوه لعناصر المدارات S و P دون ثنائيات حرة على الذرة المركزية مثل $[BeCl_4]^{2-}$ و $[BF_4]^-$ و $[SnCl_4]$ و $[BeF_4]^{2-}$ وتكون المعقدات رباعية الوجوه الشائعة عند الذرات المعدنية من الجزء الأيسر للمدار d بأرقام أكسدة مرتفعة مثل الكرومات CrO_4^{2-} وينطبق ذلك أيضاً على معقدات الهالوجينات باستخدام الأيونات M^{2+} للجزء الأيمن لسلسلة المدارات 3d مثل $[NiBr_4]^{2-}$. أما المعقدات المربعة المستوية ، فلا تصادف إلا عند العناصر الانتقالية (وإن كان لـ XeF_4 بنية مربعة) وتطابق التشكيل d^8 . لقد تمت دراسة معقد البلاتين الثنائي رباعي التساند $PtCl_2(NH_3)_2$ والمحضر من تفاعل $PtCl_2$ بوجود النشادر وحمض كلور الماء . يمكن التنبؤ بوجود متماكب واحد Isomers في الحالة العامة MX_2L_2 إذا كان الشكل بتناظر رباعي الوجوه . لكن يوجد متماكبان إذا كان الشكل بتناظر مربع مستوي أحدهما مقرون Cis والآخر مفروق trans :



trans-[PtCl₂(NH₃)₂] معقد مفروق بوجود مرتبط كلور أو نشادر على رأسين متعاكسين



شكل (12)

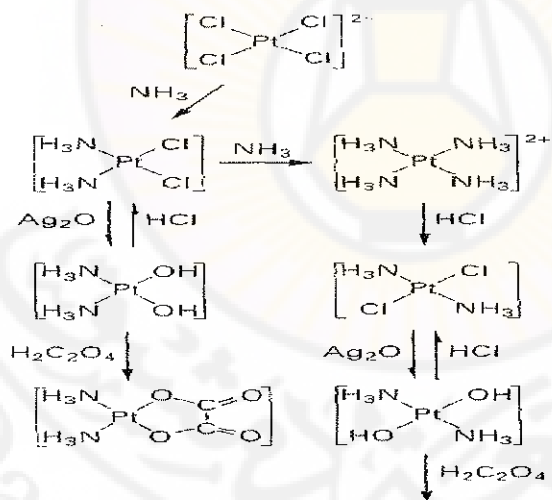
Cis-[PtCl₂(NH₃)₂] معقد مقرون بوجود مرتبط كلور أو نشادر على رأسين متجاورين

تنتج ظاهرة الإيزوميرية عن وجود ترتيب فراغي مختلف للمرتبطات من النوع نفسه على رؤوس الشكل الهندسي وتدعى بالإيزوميرات الهندسية Isométrie géométrique. ليس لظاهرة التماكب فائدة أكاديمية فقط ، وإنما فائدة طبية ، حيث تستعمل معقدات البلاتين لمعالجة بعض أنواع السرطان حيث تبين أن معقدات البلاتين الثنائي المقرون ترتبط جيداً ولمدة طويلة بقواعد ADN ليغذو أكثر فعالية .

تتشكل المعقدات رباعية الوجوه بصورة أكثر من مثيلاتها بالتساند الرباعي ، عندما تكون الذرة المركزية صغيرة أو إذا كانت المرتبطة كبيرة الحجم . وتكون شائعة في المركبات الأكسجينية التي تحتوي أكسو أنيون حول الذرة المعدنية من الجزء الأيسر للمدار d بدرجة أكسدة مرتفعة وكذلك في المعقدات الهالوجينية للأيونات M^{2+} للجزء الأيمن من سلسلة المدارات 3d .

ويمكن للمعقدات المربعة المستوية أن تبين مفعول التماثل في التركيب (أو بالمتماكبات) .

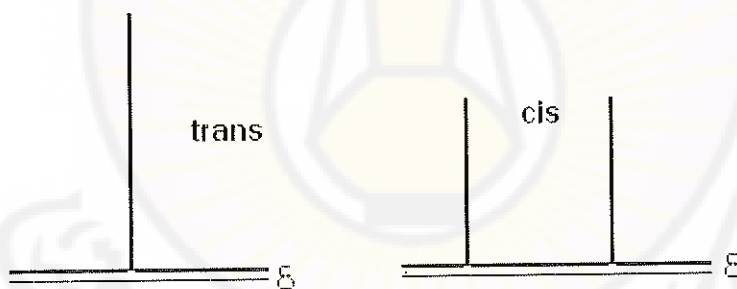
كيف يمكن التمييز بين المتماكبات باستخدام الفعل الكيميائي ؟
تجري النفاعلات لتشكيل المعقد المفروق والمقرون على النحو الآتي :



شكل (13)

يمكن تفسير ما يحدث اعتماداً على أن المتماكب المقرون يتفاعل مع أكسيد الفضة Ag_2O فاقداً أيون الكلور ، ولدى إضافة جزيء واحد من حمض الحماض $H_2C_2O_4$ يتموضع جزيء الحماضات على موضعين متجاورين للمعقد ، في حين يفقد المتماكب المفروق أيون كلور عند إضافة أكسيد الفضة متحولاً إلى المعقد الموافق لكون OH^- على طرفي القطر وأن NH_3 على طرفي القطر الآخر ، ولا يستطيع هذا المعقد الناتج أن يفقد المرتبطين OH^- بوجود جزيء واحد من حمض الحماض الذي لا يستطيع بدوره أن ينبسط أو يتمدد عبر المربع ليحسر موضعين مفروقين على شكل المربع المستوي . وهذا ما برهنت عليه الدراسة الفيزيائية باستخدام أشعة X المطبقة على بلورة هذين المتماكبين .

ويمكن باستخدام طيوف الـ RMN الكشف عن نوع الإيزومير . فيتمتع مثلاً المتماكبان من النوع المربع المستوي $[PtBrCl(PR_3)_2]$ بطيوف مختلفة من طيوف الـ ^{31}P - RMN (حيث PR_3 ثلاثي الكيل فسفين) الشكل (14) . يتميز المتماكب من النوع المفروق (A) بمجموعة وحيدة من الخطوط الطيفية لـ ^{31}P في حين يتميز المتماكب المقرون (B) بطنينين متميزين لـ ^{31}P كل منهما يشبه الطنين الوحيد في (A) .



الشكل (14)

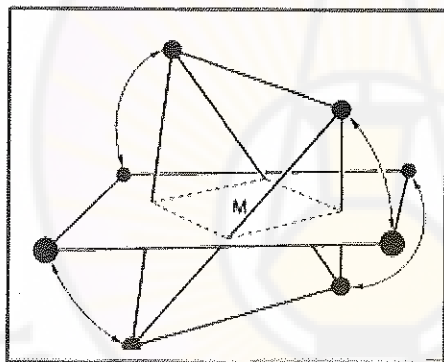
خطوط المتماكبان A و B حسب طيوف الـ ^{31}P - RMN

تنشأ المعقدات المربعة المستوية لمعادن المدارات 3d بدءاً من الأيون ، بالتشكيل الإلكتروني d^8 (مثل أيون النيكل الثنائي) مع المرتبطات القادرة على تشكيل روابط من النوع π بقبولها إلكترونات الذرة المعدنية كما هو في المعقد $[Ni(CN)_4]^{2-}$. تكون

المعقدات d^8 رباعية التساند للعناصر الواقعة في الصفين الثاني والثالث من المدار d (وهي $4d^8$ و $5d^8$) والموافقة للأيونات: Rh^+ و Ir^+ و Pd^{2+} و Pt^{2+} و Au^{3+} ؛ تقريباً" من النوع المربع المستوي دائماً: $[Au^{III}Cl_4]^-$ و $[Rh^I Cl(PMe_3)_3]$ و $[Ir^I Cl(CO)(PMe_3)_3]$ و $[Pd^{II} Cl_4]^{2-}$.

((يلاحظ بخاصة تشكل المعقدات المربعة المستوية باستخدام عناصر الصف الأول من المدار d للذرات والأيونات المعدنية بالتشكيل الإلكتروني d^8 مع المرتبطات المستقبلة للرابطة π . أما معقدات d^8 رباعية التساند لعناصر الصفين الثاني والثالث للمدار d ، فتكون تقريباً" مربعة مستوية مهما كانت طبيعة المانح π أو المستقبل π للمرتبطات .

تجدر الإشارة إلى إمكانية حصول تشوه في ترتيب رباعي الوجوه للمرتبطات إلى البنية المربعة المستوية ، وبالعكس الشكل (15) مما يدعو إلى اقتراح بنية وسطية تكون ، لا مربعة ولا رباعية الوجوه ، كما في أيون معقد $[CuCl_4]^{2-}$ ، والذي ينتج عن إذابة كلوريد النحاس في حمض كلور الماء المركز .

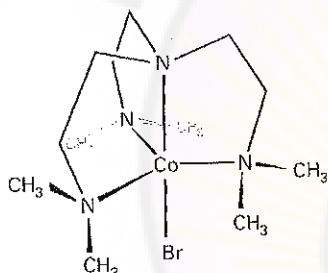


الشكل (15) تحول البنية رباعية الوجوه إلى المربعة المستوية وبالعكس حسب الأسهم

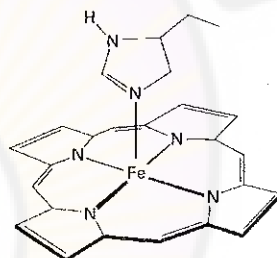
3- المعقدات خماسية التساند Pentacoordination

تُعد معقدات التساند الخماسي أقل شيوعاً من المعقدات رباعية وسداسية التساند لعناصر المدار d . تأخذ بنية المعقدات خماسية التساند شكل هرم مربع أو ثنائي هرم مثلث ومع ذلك فإن التشوهات شائعة في مثل هذه البنية الهندسية . إن الشكل الهندسي

لثنائي هرم بقاعدة مثلث تقلل التدافع بين مرتبطة – مرتبطة، ولكن الاعاقة الفراغية للمرتبطات متعددة الأسنان ، تساعد على تكوين البنية الهرمية بقاعدة مربعة . تلاحظ البنية خماسية التساند الهرمية بقاعدة مربعة في البنى البيولوجية للبورفيرين porphyrine حيث تقابل المرتبطة الحلقية البنية المربعة المستوية وحيث تثبت المرتبطة الخامسة . تمثل البنية شكل (16) المركز الفعال لميوجلوبين myoglobine وللبروتين المسؤول عن انتقال الأكسجين ، حيث يكون موقع ذرة الحديد فوق مستوى الحلقة جوهرياً لهذه الفعالية ويتشكل التساند الخماسي في بعض الحالات بفعل المرتبطات متعددة الأسنان والتي تحتوي ذرة مانحة ، يمكن لها أن تثبت على موقع محوري لثنائي هرم بقاعدة مثلثة ، وتثبت الذرات الباقية المانحة على المواقع الثلاثة الاستوائية كما في الشكل (17) .

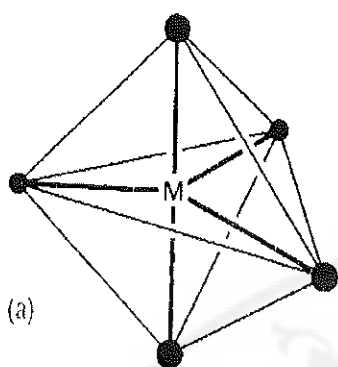


شكل (17)

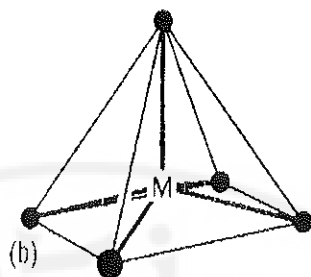


شكل (16)

تكون طاقات مختلف هندسيات المعقدات خماسية التساند ، قليلة الاختلاف فيما بينها . إن هذا التوازن المعقد يبدو واضحاً في بلورة المعقد $[Ni(CN)_5]^{3-}$ الذي يمكن أن يوجد بشكلين أحدهما هرم بقاعدة مربعة كما في الشكل (18) والثاني ثنائي هرم بقاعدة مثلثة كما في الشكل (19) .

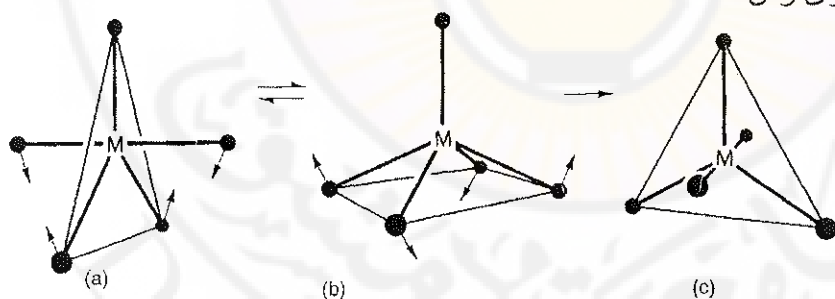


الشكل (19)



الشكل (18)

يمكن للمعقدات ثنائية الهرم بقاعدة مثلثة أن توجد في المحلول ، والتي تتمتع بمرتبطات أحادية السن ، غالباً متورمة (محتقة fluxionnel) ، بينما يمكن للمرتبطات المحورية في لحظة ما أن تصبح استوائية في لحظة أخرى : يمكن أن يحدث الانتقال للفراغية الكيميائية من شكل إلى آخر بفعل دوران بيرري الوهمي Pseudorotation de Berry كما في الشكل (20) يأخذ المعقد المعتدل $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$ شكل ثنائي هرم بقاعدة مثلثة في حالته البلورية ، في حين تبدل المرتبطات في المحلول مواقعها المحورية والاستوائية بسرعة كبيرة على مستوى زمن الـ RMN ولكن ببطء على مستوى زمن IR .



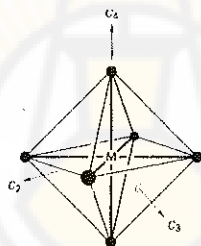
الشكل (20)

يمثل دوران بيرري الوهمي حيث يتم في (a) تشوه المعقد $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$ من ثنائي هرم بقاعدة مثلثة إلى المرحلة (b) المتماكب على شكل ثنائي هرم بقاعدة مربعة والذي يتحول إلى (c) وهو ثنائي هرم بقاعدة مثلثة ، ولكن يتحول اثنان من الكربونيل الاستوائي إلى كربونيل محوري .

4- المعقدات سداسية التساند Hexacoordination

تُعد معقدات هذا النوع من التساند أكثر شيوعاً وتطابق التشكيلات الإلكترونية d^0 و d^9 . وتكون على سبيل المثال ، معقدات أيونات سلسلة 3d ، بالتناظر مثنى الوجوه مثل $[Sc(OH_2)_6]^{3+}$ الموافق لـ d^0 و $[Cr(NH_3)_6]^{3+}$ الموافق لـ d^3 و $[Mn(CO)_6]$ بـ d^6 و $[Fe(CN)_6]^{3-}$ بـ d^5 و $[RhCl_6]^{3-}$ بـ d^6 . ويمكن لبعض عناصر المدار f أن تشكل معقدات سداسية التساند في الهاليدات . ولكن التساندات المرتفعة وبخاصة ذات العدد 8 و 9 تكون شائعة باستخدام هذه الكاتيونات كبيرة الحجم .

تأخذ معظم المعقدات سداسية التساند الأشكال الهندسية مثنى الوجوه . ويكون الترتيب المنتظم للمرتبطات في البنية مثنى الوجوه (O_h) مهماً جداً في التساند السداسي ، ليس لكونها متوفرة غالباً على شكل ML_6 فقط ، بل لأنها تعد أيضاً نقطة البدء لدراسة المعقدات الأخرى بتناظر أقل كما في الشكل (21) .

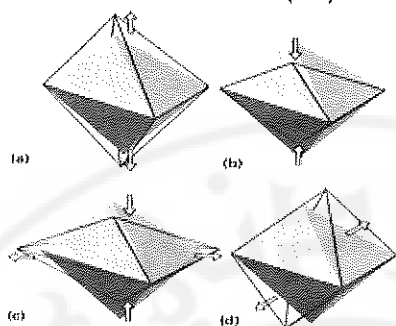


الشكل (21)

معقد مثنى الوجوه حيث تحصل التشوهات على طول المحور

يكون التشوه الأبسط بالمقارنة مع التناظر (O_h) هو البنية الرباعية tetragonal (D_{4h}) والتي تنتج عندما توجد مرتبطتان مختلفتان عن المرتبطات الأربعة الأخرى ، على المحور نفسه . كما أن التشوه الرباعي (D_{4h}) يحصل وإن كانت كل المرتبطات متماثلة في حالة التشكيل d^9 (بخاصة في معقدات النحاس) . ويحصل أيضاً التشوه الموشوري السداسي (D_{2h}) والتشوه الثلاثي (D_{3d}) . يعطي التشوه الثلاثي ولادة عائلة

كبيرة من البنى الوسيطية بين البنى مثمثة الوجوه النظامية والبنية الموشورية ثلاثية الزوايا ، كما في الشكل (22).



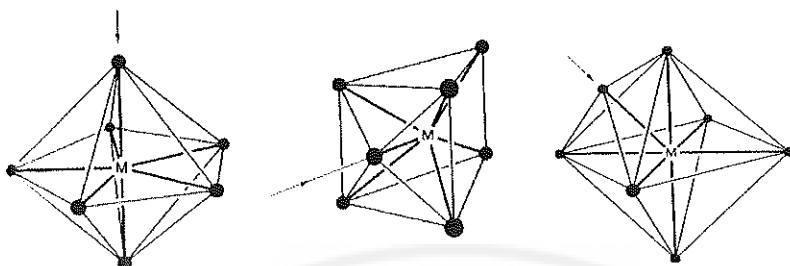
الشكل (22)

التشوهات (a) و (b) رباعيات (D_{4h}) و (c) موشوري سداسي (D_{2h}) و (d) ثلاثي (D_{3d}) من المثلث النظامي. يقود التشوه الأخير إلى الموشور ثلاثي الزاوية بفعل دوران إضافي بـ 60° درجة للوجوه التي تتضمنها الأسهم .

هذا وتلاحظ التساندات المرتفعة وإن كانت نادرة مثل المعقدات سباعية التساند والتي تظهر قليلاً عند عناصر الدور 3d ، وأكثر في المعقدات 4d و 5d حيث يمكن للذرة كبيرة الحجم أن تستقبل أكثر من ست مرتبطات مثل :

$[Mo(CNR)_7]^{2+}$ و $[ZrF_7]^{3-}$ و $[TaCl_4(PR_3)_3]$ و $[ReOCl_6]^{2-}$ و $[NbOF_6]^{3-}$

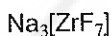
وتظهر أيونات هذه المعقدات في الشكل (23) .



الشكل (23)

بنية ثنائي هرم بقاعدة

مخمسة بتساند سباعي

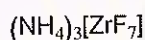


بنية مثلث موشوري مركزي

لأحد الوجوه أي تحتل

المرتبطة السبعة مركز أحد

الوجوه المستطيلة



بنية مثنى الوجوه مركزية

لأحد الوجوه في التساند

السباعي يشبه من حيث عدد

الإلكترونات ZrF_7

يمكن الإشارة إلى وجود تساندات أعلى : التساند الثماني $[\text{Mo}(\text{CN})_8]^{4-}$ و $[\text{Zr}(\text{acac})_4]$ و التساند التاسعي $[\text{Nd}(\text{H}_2\text{O})_9]^{3+}$.

تسمية المعقدات

يمكن اتباع القواعد النازمة بين الكيميائيين كلغة تواصل تُسهّل عملية التحاكي بينهم ، وهي الخطوط العريضة التي وضعتها لجنة التسمية في الاتحاد العالمي للكيمياء البحتة والتطبيقية (مع الاحتفاظ بما ينا سب عملية التعريب) :

Union international de chimie Pure et Appliquée

أو international Union of Pure and Applied chemistry

اختصاراً لتعريبها عن الانكليزية (IUPAC)

على الرغم من وجود بعض الثغرات في قواعد تسمية المركبات أو المعقدات التساندية إلا أنها تتضمن الكثير من الإيجابيات الواجب اتباعها:

1- تسمية المرتبطات

أ- تسمى المرتبطات اعتماداً على اسم العنصر الذي اشتقت منه المرتبطة بإضافة الواو (تعاادل O باللغة اللاتينية) كلاحقة إلى آخر الاسم أسوة بقاعدة التسمية الدولية ، ويمكن وضع السابقة التي تعادل الرقم أو تعريبها :

Mono(1), di;bis-(2), tri-, tris-(3) , tétra-, tétrakis-(4) ; penta-(5) hexa-(6), hepta-(7) , octa-(8) , nona-(9) , déca(10) , undéca(11) , dodéca(12).

كما يمكن الإشارة إلى نوع المرتبطة من حيث موقع التساند الذي يمكن أن يكون أحادياً ويقال أحادي السن أو ثنائي ويمكن أن يكون متعدد الأسنان.

ب- تضاف اللاحقة آتو إلى المرتبطات المشتقة من المركبات العضوية التي فقدت بروتوناً : بنزوآتو- ، (أ- كلوروفينيلاتو) ، (2-كلورو مثيل نفتلاتو). أما إذا لم تفقد المرتبطات العضوية بروتوناتها ، فإن التسمية العضوية تبقى دون تغيير .

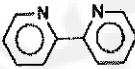
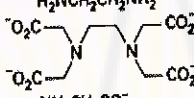
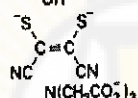
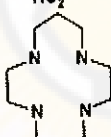
ج- تسمى الجذور CO ، NO كمرتبطات على التوالي : كربونيل و نيتروزيل عندما يتم ارتباطها بالأيون المعدني. وتعد كجزيئات معتدلة الشحنة عند حساب أرقام أكسدة المعقد أو شحنته مثل $Na_2[Fe(CN)_5(NO)]$ و $K_3[Fe(CN)_5(CO)]$.

- تسلك جذور الفحم الهيدروجينية سلوك الأيونات السالبة عند ارتباطها بالأيون المعدني المركزي (C_6H_5 جذر فنيل) مثل $[K[B(C_6H_5)_4]]$.

وأدرجنا التسميات كما وردت في النص الأصلي باللغة الأجنبية دون تعريب حيث يوضح الجدول (3) رمز الأيون واسمه كمرتبط واختصاره كمرتبط وتصنيفه بموقع التساند (M يشير إلى الموقع أحادي السن و B ثنائي السن T ثلاثي السن و Té رباعي السن و H سداسي السن ، كما يشار إلى الذرات المانحة بين قوسين) . ويمكن

إضافة بعض المرتبطات متعددة الأسنان حيث تم إزالة الشحنة الأنيون في بعضها، كما في الجدول (4)

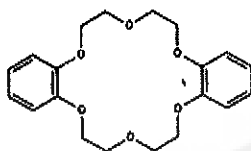
الجدول (3)

Nom	Formule	Abréviation	Classification*
Acétylacétonato	$(CH_3COCHCOCH_3)^-$	acac	B(O) M(N)
Ammine	NH_3		M(O)
Aqua	H_2O		B(N)
2,2-Bipyridine		bipy	
Bromo	Br^-		M(Br)
Carbonato	CO_3^{2-}		M(O) ou B(O)
Carbonyl	CO		M(C)
Chloro	Cl^-		M(Cl)
Cyano	CN^-		M(C)
Diéthylènetriamine	$NH(C_2H_4NH_2)_2$	dien	T(N)
Éthylènediamine	$H_2NCH_2CH_2NH_2$	en	B(N)
Éthylènediaminetétraacétato		edta	H(N,O)
Glycinato	$NH_2CH_2CO_2^-$	gly	B(N,O)
Hydruro	H^-		M
Hydroxo	OH^-		M(O)
Maléonitriledithiolato		mnt	B(S)
Nitritotriacétato	$N(CH_2CO_2^-)_3$	nta	Té(N,O)
Oxo	O^{2-}		M
Oxalato	$C_2O_4^{2-}$	ox	B(O)
Nitrito	NO_2^-		M(O)
Tétrazacyclotétradécane		cyclam	Té(N)
Thiocyanato	SCN^-		M(S)
Isothiocyanato	SCN^-		M(N)
2,2',2''-Teréthylènetriéthylamine	$N(C_2H_5)_3$	trien	Té(N)

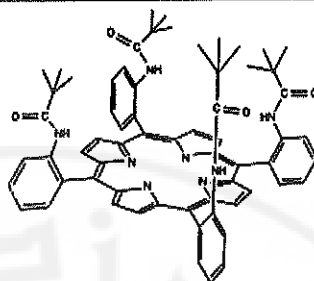
الجدول (4)

Nom Ligands bidentates*	Abréviations courantes	Structure
Acétylacétonato ou 2,4-pentanedionato	acac	
2,2' Bipyridine	2,2'-bpy souvent écrit bpy	
Oxalato	ox	
Éthylènediamine ou 1,2-éthanediamine	en	
o-Phénylènebis(diméthylarsine) ou 1,2-phénylènebis(diméthylarsine)	diars	
Glycinato	gly	
8-Hydroxyquinolinate	oxinate	
1,10-Phénantroline	phen	
Diméthylglyoximate ou 2,3-butanedione dioximate (voir tableau 2.5)	dmg	

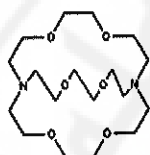
Nom	Abréviations courantes	Structure
Ligands tridentates* 2,2',6,2''-Terpyridyl	terpy	
Dithylnetriamine	dien	
1,2,3-Triaminopropene	tap	
Ligands tétradentates* Triéthylène-tétraamine	trien	
Tris(2-aminocétyle)amine	tren	
Néotriacétato	NTA	
Tris(2-diphénylarsinoéthyl)arsine	QAS	
Nom Porphyrino	Abréviations communes p; les porphyrines sont généralement nommées selon leurs substituants — ainsi, tpp = tétraphénylporphyrine, voir tableau 2.4	Structure
Phthalocyanino	pc	
Ligand hexadentate* Éthylenediaminotétracétato	EDTA	



Dibenzo-18-couronne-6
Un éther couronne avec un cycle de 18 atomes dont 6 oxygènes



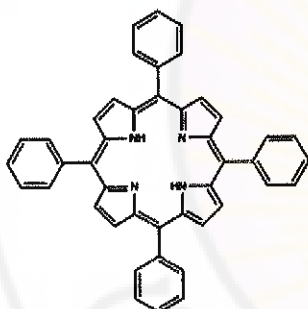
Une porphyrine en palissade



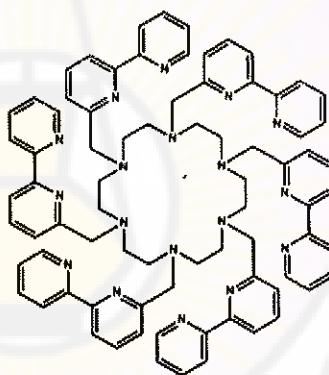
2,2,2-crypt
Un cryptant (du grec *caché*) ; les chiffres 2 indiquent le nombre d'oxygènes dans chaque chaîne N - N



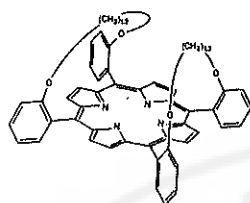
La ligande tépulschrate, qui est hexadentate (normalement, les axes du haut et du bas ne se coordinent pas)



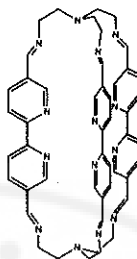
top
Tétraphénylporphyrine



Des groupements bipyrrole greffés sur une hexamine cyclique

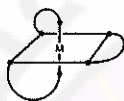


Une porphyrine en anse de panier

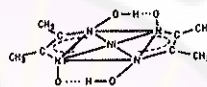


Lorsque les trois ligands bipyridine sont coiffés (deux fois) par une triamine, le ligand cage qui en résulte peut complexer simultanément trois atomes métalliques (dans cet exemple, les « chapeaux » sont essentiellement le ligand tren, tris(2-aminoéthyl)amine).

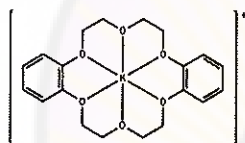
Tableau 2.5 Sélection de complexes formés par des ligands polydentates



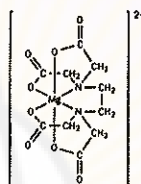
La structure générale d'un complexe $[M(\text{bidentate})_2]^{n+}$ où (bidentate) est un des ligands bidentés du tableau 2.3



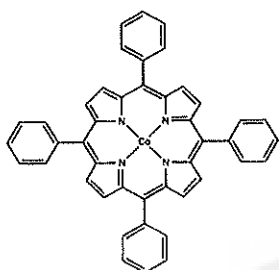
Le complexe plan-carré $[Ni(\text{dmg})_2]$; notons les liaisons hydrogène inter-ligands (également indiquées dans le tableau 2.3)



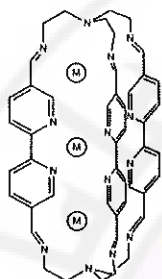
Le complexe K^+ du dibenzo-18-couronne-6



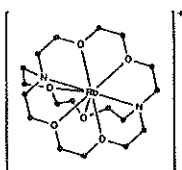
Le complexe Mg^{2+} de l'EDTA



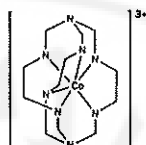
Le complexe Co^{3+} de 1pp : une des deux structures équivalentes (formes canoniques) est indiquée



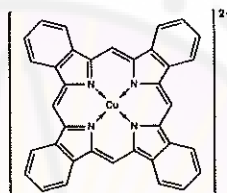
La structure cristalline du composé avec ce ligand a été déterminée, avec $\text{M} = \text{Ag}^+$



Rb^+ 2,2,2-cryptate : les atomes donneurs oxygène et azote sont indiqués, les points noirs représentant les groupes CH_2



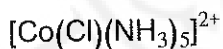
$[\text{Co}(\text{sépulchrate})]^{3+}$



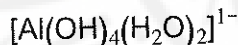
Phthalocyanine de Cu^{2+} : un complexe utilisé comme pigment bleu

2- كتابة الأيون المعقد

يتألف المعقد أصلاً من أيون معدني مركزي يحاط بالمرتبطات L المانحة للأزواج الإلكترونية (ذرات ، أيونات ، جزيئات معتدلة ..) والتي تسهم في تحديد العدد التساندي. وبالتالي توضع المرتبطات مع الأيون المركزي ضمن معقوفتين مؤلفتين من الأيون الموجب أو السالب وفقاً لنوع المرتبطات ، حيث تحسب شحنة المعقد ضمن المعقوفتين اعتماداً على المجموع الجبري لأرقام أكسدة مكونات ما هو داخل المعقوفتين:



$$q = +3 - 1 + 5(0) = +2$$



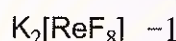
$$q = +3 + 4(-1) + 2(0) = -1$$

يُوضع المعقد السالب على اليمين كما هو متبع في الصيغة اللاعضوية والأيون الموجب على اليسار . وبالعكس يُوضع الأيون المعقد الموجب على اليسار والأيون

السالب على اليمين . يدخل الـ (التعريف على عدد أول مرتبطة موجود في صيغة أيون المعقد الموجب) ، وتبدأ التسمية بالمرتبطة داخل المعقوفتين عندما تتمتع بأكبر عدد تساندي بصرف النظر عن شحنتها .

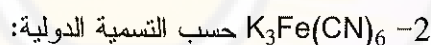
تجدر الإشارة إلى أننا قد قمنا ببعض التغيرات بالمقارنة مع ما هو متبع في التسمية الدولية ، حيث تتبع الأبجدية اللاتينية في تسمية المرتبطات المختلطة المعتدلة والسالبة بصرف النظر عن الشحنة . أما المرتبطات الأنيونية أو المعتدلة ، فتكتب تبعاً للترتيب المتزايد للتعقيد ، مما يخلق تناقضاً في التسمية الأبجدية وفقاً لاختلاف اللغة . كما يتبع في التسمية الدولية إضافة اللاحقة *ate* إلى اسم الأيون المركزي ويعطى عدد التساند للمرتبطة ضمن المعقوفتين مع الإشارة إلى رقم أكسدة الأيون المعدني بالرقم اللاتيني أحياناً أو بالرقم العربي مسبقاً بإشارة لشحنة المعقد فيما يدعى كرة التساند الداخلي .

ونسوق بعض الأمثلة وفق التسمية الدولية والمعرية:



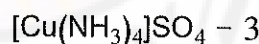
حسب التسمية الدولية حيث يشار باللاحقة *ate* إلى أيون المعدن المركزي
Octafluororhénate de potassium

أما حسب التعريب المقترح من قبلنا فنشير إلى عدد المرتبطات يليه مباشرة اسم المعدن: ثماني فلورو رينيوم ثنائي البوتاسيوم.



hexa cyanoferrate(III) de potassium

أما وفق التسمية المعربة : سداسي سيانو حديد ثلاثي البوتاسيوم.



sulfate de tétraammine cuivre(II) كبريتات الرباعي نشادر نحاس



dichlorobispyridinecuivre(II) ثنائي بريدن ثنائي

كلورور نحاس.

ويمكن الإشارة إلى المعقدات ضمن قوسين أو الإشارة إلى رقم أكسدة
العنصر المركزي برقم الأكسدة كما سبق ذكره :

tétranitratoborate(III) de sodium $\text{Na}[\text{B}(\text{NO}_3)_4]$ -5

رباعي نتراتو بور أحادي الصوديوم

$\text{K}_2[\text{OsNCl}_5]$ أو $\text{K}_2[\text{OsCl}_5\text{N}]$ -6

pentachloronitridoosmate(VI) de potassium

خماسي كلورو نتريدو أوسميوم ثنائي البوتاسيوم

$[\text{Co}(\text{NH}_2)_2(\text{NH}_3)_4]\text{OC}_2\text{H}_5$ -7

éthoxyde de diamidotétraammine cobalt(III)

ايتوكسي الرباعي نشادر ثنائي أميدو كوبالت

sulfate de pentaammineazidocobalt(III) $[\text{CoN}_3(\text{NH}_3)_5]\text{SO}_4$ -8

كبريتات الخماسي نشادر آزيدو كوبالت

bis(thiosulfato)argentate(I) de sodium $\text{Na}_3[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]$ -9

ثنائي ثيوكبريتاتو فضة ثلاثي الصوديوم

$[\text{Ru}(\text{HSO}_3)_2(\text{NH}_3)_4]$ -10

tétraamminebis(hydrogènesulfito)ruthénium(II)

رباعي نشادر مكرر أو ثنائي (كبريتيتو أحادي الهيدروجين) روثينيوم أو

رباعي نشادر مكرر (هيدروجين كبريتيتو) روثينيوم

$\text{NH}_4[\text{Cr}(\text{NCS})_4(\text{NH}_3)_2]$ -11

diamminetétrakis(isothiocyanato)chromate(III)d'ammonium

رباعي إيزو ثيو سياناتو ثنائي نشادر كروم أحادي الأمونيوم

tétraphénylborate(III) de potassium $\text{K}[\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]$ -12

رباعي فنيل بور أحادي البوتاسيوم ، حيث أشرنا هنا إلى جذر الفحم

الهيدروجيني كأنه أيون سالب.

$\text{K}_4[\text{Ni}(\text{C}_2\text{C}_6\text{H}_5)_4]$ -13

tétrakis(phényléthynyl)niccolate(0)de potassium

رباعي (فنييل ايثنيل) نيكول رباعي البوتاسيوم

tétra-carbonylbis(phényléthynyl)fer(II) $[\text{Fe}(\text{C}_2\text{C}_6\text{H}_5)_2(\text{CO})_4]$ -

14- رباعي كربونيل ثنائي (فنييل ايثنيل) حديد

يمكن الاحتفاظ بأسماء المركبات العضوية القديمة المعروفة عندما تستخدم

كمربطات:

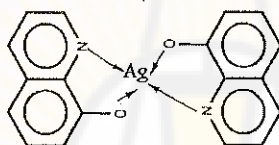
bis(2,3-butanediondioximatonickel(II) $[\text{Ni}(\text{C}_4\text{H}_7\text{N}_2\text{O}_2)_2]$ -15

ثنائي أو مكرر (2،3- بوتان ديون ثنائي اكسيماتو) نيكول

bis(2,4-pentanedionato)cuivre(II) $[\text{Cu}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2]$ -16

ثنائي أو مكرر (2،4- خماسي نيدوناتو) نحاس

Bis(8-quinoléinolato)argent(II)-17



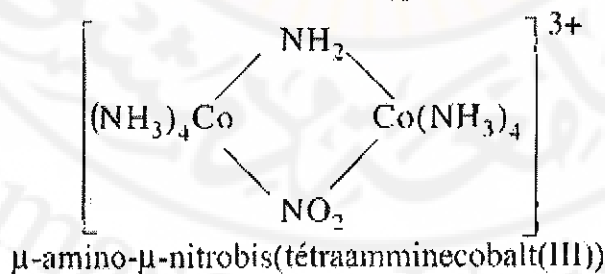
الشكل (24)

مكرر أو ثنائي (8-كينولينولاتو) فضة

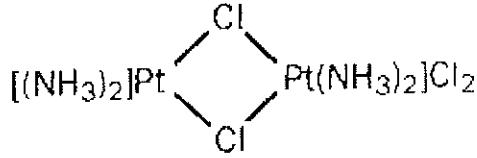
هذا وتجدر الإشارة إلى وضع السابقة μ (ميو mu) عندما تصادف زمرة أو

مرتبطة جسريه تربط بين مركزي تساند : مثل أيون معقد س μ -أمينو- μ -نترو

مكرر (رباعي نشادر كوبالت ثلاثي)

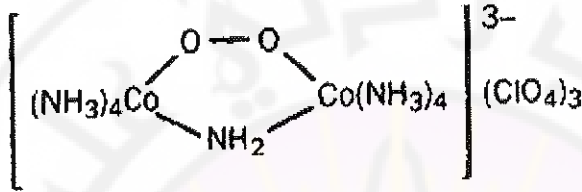


وكذلك



chlorure de di- μ -chloro-bis[diammineplatine(II)]

أو ثنائي كلوريد [ثنائي- μ -كلورو-مكرر (ثنائي نشادر بلاتين ثنائي)]

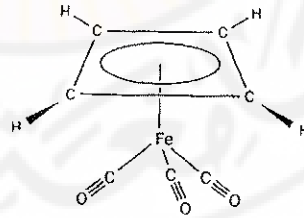
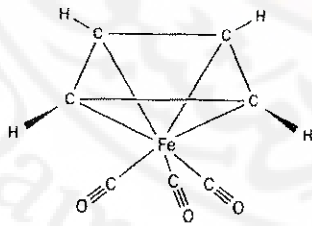


perchlorate de μ -amino- μ -peroxo-bis(tétraamminocobalt(III))

ثلاثي فوق كلورات [μ -أمينو- μ فوق أكسيد مكرر (رباعي نشادر كوبالت ثلاثي)]

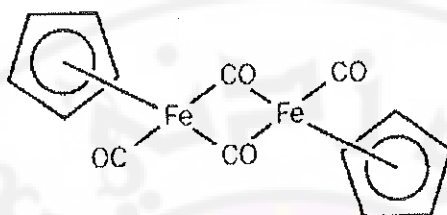
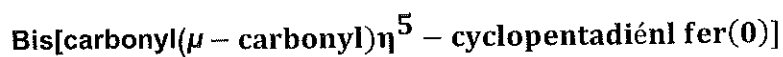
لقد رأينا إمكانية ارتباط مرتبطة بعدة ذرات معدنية ، ولكن يمكن لبعض المرتبطات أن ترتبط بعدة ذرات من ذراتها بالذرة المعدنية الواحدة ، وعندها توصف هذه الحالة بالسابقة η (إيتا) مرفوعة برقم للدلالة على عدد الذرات المرتبطة : η^1 أحادي الارتباط و η^2 ثنائي الارتباط وهكذا.....حيث يبدو تمثيلان للرابطة بين الزمر C_4H_4 أو $\text{Fe}(\text{CO})_3$ كما في معقد ثلاثي كربونيل (η^4 - حلقة بوتاديينيل) حديد صفر:

Tricarbonyl(η^4 -cyclobutadiényl)fer(0)



الشكل (25)

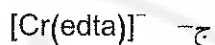
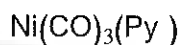
أو في معقد مكرر [كربونيل (μ-كربونيل) η^5 - حلقي بنتادينيل حديد صفر]



الشكل (26)

تمارين

سم المعقدات التالية :



الأجوبة:

أ- يحتوي المعقد الأول مرتبطتين (أنيونيتين) وأربع مرتبطات معتدلة نشادر، ويأخذ البلاتين رقم أكسدة (+4). يمكن إجراء التسمية العالمية اعتماداً على الأبجدية الأجنبية، فتكون التسمية

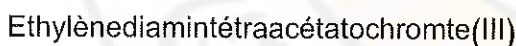


أما التسمية العربية فهي مفروق - رباعي نشادر ثنائي كلورو بلاتين

ب- تكون مرتبطة البريدين ومرتبطة الكربونيل معتدلة ودرجة أكسدة النيكل صفر، فتكون التسمية بالأجنبية $\text{tricarboylpyridinenickel(0)}$

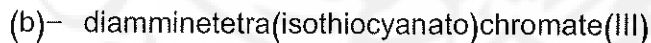
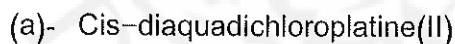
وبالعربية : ثلاثي كربونيل بيريدين نيكل .

ج - يحتوي المعقد الثالث على مرتبطة سداسية السن وحيدة edta^{4-} فتكون التسمية بوجود أيون الكروم الثلاثي:

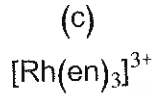
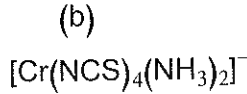
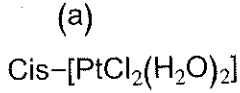


وبالعربية : إيثيلين ثنائي أمين رباعي أسيتاتو كروم.

1- اكتب صيغة المعقدات التالية :

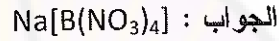


الأجوبة:

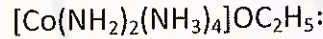


4- اكتب صيغ التسميات التالية :

- رباعي نتراتو بور أحادي الصوديوم

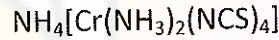


- ايثانولات أو ايتوكسيد الرباعي نشادر ثنائي أميدو كوبالت



- رباعي نشادر ثنائي هيدروجين كبريتيتو روئينيوم : [Ru(HSO₃)₂(NH₃)₄]

- رباعي إيزو ثيو سيانانو ثنائي نشادر كروم أحادي الأمونيوم:

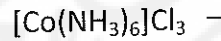


- رباعي فلورو أكسو كروم البوتاسيوم : K[CrOF₄]

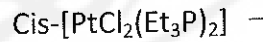
- ثلاثي كلوريد السداسي ماء كروم : [Cr(H₂O)₆]Cl₃

- أيون معقد خماسي ماء هيدروكسو ألومينيوم(II) : [Al(OH)(H₂O)₅]²⁺

5- ماهي تسميات الصيغ التالية :



ثلاثي كلوريد السداسي نشادر كوبالت



مقرون - مكرر (ثلاثي إيثيل فسفين) ثنائي

كلورو بلاتين

- $[Fe(bipy)_3]Cl_3$ ثلاثي كلوريد الثلاثي (2' , 2- ثنائي بيريدين)

حديد

- $[Co(en)_3](SO_4)_3$ ثلاثي كبريتات مكرر (ثلاثي ايثيلين ثنائي أمين)

كوبالت

- $[Cr(C_6H_5NC)_6]$ سداسي (فينيل ايزو سيانو) كروم صفر

- $[CoH(N_2)((C_6H_5)_3P)]$ ثلاثي (ثلاثي فينيل فسفين) (ثنائي

أزوت) هيدروكوبالت

- $[Pt(py)_4][PtCl_4]$ رباعي كلورو بلاتين الرباعي بيريدين بلاتين

- $[CuCl_2(CH_3NH_2)_2]$ مكرر (ميثيل أمين) ثنائي كلورو نحاس

الفصل الثالث

التماثل بالتركيب (التماكب) في المعقدات الإيزوميري

Isomerizes=Isométrie

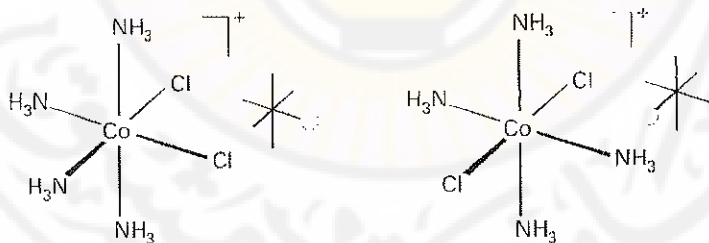
تتمتع عادة المركبات العضوية والمعقدات (بخاصة مثمثة الوجوه) بما يدعى الإيزوميري، أي تلك المركبات التي تختلف ببعض الخصائص وتتفق بالتركيب الكيفي والكمي نفسه ، أي التماثل بالتركيب الذي أدى إلى نحت التماكب كريدف للإيزوميري بالعربية.

يعود الاختلاف في الخصائص إلى البنية الفراغية ثلاثية الأبعاد ، بفعل تنوع الروابط . وتصنف التماكبات وفق تماكبات هندسية (géométrique) وأخرى ضوئية:

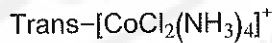
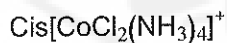
1- التماكب الهندسي في المعقدات سداسية التساند

(Isométries géométrique)

تشبه التماكبات الهندسية مثمثة الوجوه تلك المربعة المستوية . فيمكن للمرتبطتين Y في المعقد $[MX_4Y_2]$ أن تحتلا الرؤوس المتجاورة في مثن الوجوه لتعطي التماكب من النوع المقرون cis- ، أو أن تحتلا رأسين متقابلين لتعطي التماكب الآخر من النوع المفروق trans-

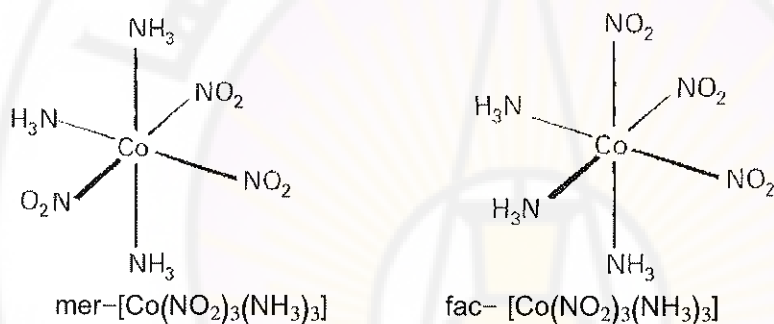


الشكل (27)



حيث يكون عزم ثنائي القطب معدوماً حيث لا يكون عزم ثنائي القطب معدوماً

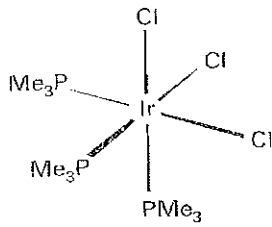
ويوجد نوع آخر من التماكبات مثمثة الوجوه في المعقدات $[MX_3Y_3]$. تقود أكسدة الكوبالت الثنائي بحضور أيون النترت و النشادر إلى معقد غير الكتروليتي أصفر اللون : ثلاثي نشادر ثلاثي نترتو كوبالت ثلاثي وهو واحد من عدة معقدات. يمكن ترتيب المرتبطات في البنية مثمثة الوجوه وفق متماكبين، تترتب في الشكل الأول المرتبطات الثلاثة X في المستوى نفسه ، وتترتب المرتبطات الثلاثة الأخرى في مستوي عمودي ، ويدعى هذا المعقد المتماكب مير (mer) من الأصل اللاتيني (mériidional) أو (mériidien) (دائرة خط الزوال) أي إن كل مجموعة مرتبطات توجد ضمن دائرة خط الزوال في الكرة المحددة . وتترتب في الشكل الثنائي ، المرتبطات الثلاثة X (أو Y) متجاورة وتحتل رؤوس وجه أحد مثلثات البنية مثمثة الوجوه ، ويدعى هذا المعقد المتماكب fac (من أصل facial) أي جبهتي أو وجهي:



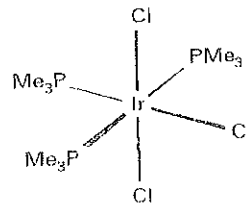
الشكل (28)

- تحديد هوية أنواع التماكبات

عندما يتفاعل المعقد المربع المستوي رباعي التساند $[\text{IrCl}(\text{PMe}_3)_3]$ حيث يرمز PMe_3 إلى ثلاثي مثيل فُسفين) ؛ مع غاز الكلور ، يتشكل متماكبان بالتساند السداسي $[\text{IrCl}_3(\text{PMe}_3)_3]$ وفق تفاعل الأكسدة المضافة. يؤدي الفحص بطيف الـ ^{31}P -RMN إلى وجود محيط من الفسفور P في أحد المتماكبين ووجود محيطين في المتماكب الآخر . وينشأ متماكبان أحدهما (mer) والآخر fac في البنية مثمثة الوجوه على شاكلة $[\text{MX}_3\text{Y}_3]$.



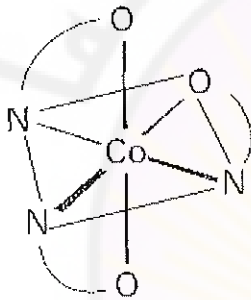
fac-[IrCl₃(PMe₃)₃]



mer-[IrCl₃(PMe₃)₃]

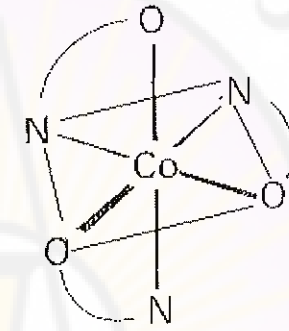
الشكل (29)

كذلك تلاحظ الظاهرة ذاتها عندما يتفاعل الأنيون أمينو غلسين $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CO}_2^-$ مع أكسيد الكوبالت الثلاثي ، حيث تتساند ذرات الآزوت والأكسجين ، ليتشكل المتماكبان fac و mer في $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{gly})_3]$:



fac-[Co(gly)₃]

متماكب مقرون



mer-[Co(gly)₃]

متماكب مفروق

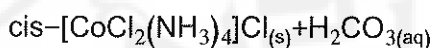
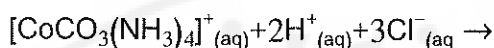
الشكل (30)

- اصطناع المتماكبات.

تتطلب صناعة المتماكبات الخاصة ، تغيرات جذرية في شروط الاصطناع ، فعلى سبيل المثال : لا يتأكسد معقد الكوبالت النشادري $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ الثابت (والناتج أصلاً من أملاح الكوبالت الثنائي بحضور المحلول النشادري) ، إلا ببطء شديد بفعل أكسجين الهواء إلى $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ ، ويمكن أن تنتج معقدات مختلفة تحتوي مرتبطة النشادر ومرتبطة أخرى عند غلي أملاح الكوبالت الثنائي في محلول نشادري بوجود أكسجين الهواء . أما إذا تم التفاعل بدءاً من كربونات الأمونيوم ،

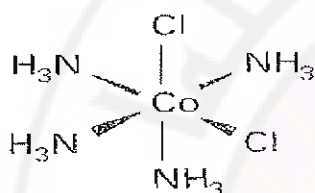
فيتشكل المعقد $[\text{CoCO}_3(\text{NH}_3)_4]^+$ حيث تدخل مرتبطة الكربونات كثنائية التساند مححلة موقعي تساند متجاورين .

هذا ويمكن تحضير المعقد $\text{cis-}[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{L}_2]$ بفعل تفكك مرتبطة CO_3^{2-} بوسط حامضي ويمكن عزل المركب البنفسجي $\text{cis-}[\text{CoCl}_2(\text{NH}_3)_4]$ في وسط من حمض كلور الماء المركز :

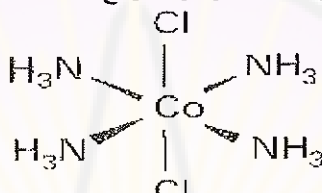


بالمقابل ينتج المتماكب الآخر الأخضر المفروق

$[\text{Co}^{\text{III}}\text{Cl}_2(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}$ بوجود مزيج من حمض الكبريت وحمض كلور ماء:



البنفسجي المقرون



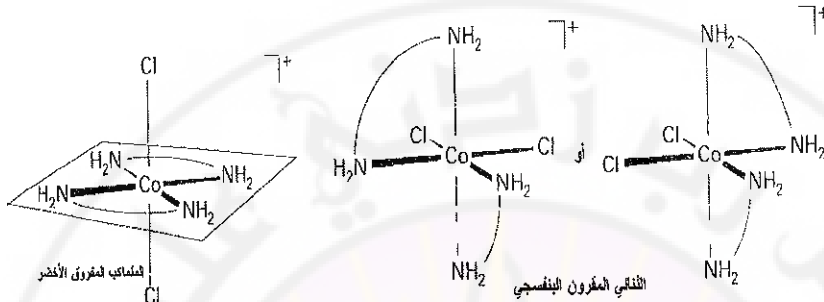
الأخضر المفروق

الشكل (31)

2- التماكب الضوئي Isomerie Optique

يُعرف التماكب الضوئي بأنه إمكانية تمثيل المعقد ببنتين غير متناظرتين إحداها خيال الأخرى في المرآة (تماماً كاليد اليمنى واليد اليسرى) وتتمتعان بزمن حياة طويلة حيث يُمكن فصلهما عن بعضهما . ويشكل المتماكبان ما يدعى بثنائي الوجود. ودُعيت بالتماكبات الضوئية؛ لأنها فعالة ضوئياً ، ولأن أحد الثنائيات يقوم بتدوير مستوى الضوء المستقطب باتجاه ، في حين يقوم الآخر بتدويره بالاتجاه المعاكس وبزاوية مماثلة تماماً . وتدعى هذه المعقدات كيرال (chiral) بحيث لا تتطابق صورتها في المرآة . تصادف التماكبات الضوئية في المعقدات مثنى الوجه ، وقليلاً في المعقدات رباعية الوجوه ، ونادراً في المعقدات المربعة المستوية .

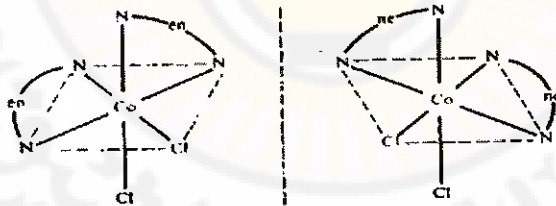
وتعد المتماكبات الضوئية الناتجة عن تفاعل أملاح الكوبالت الثلاثي مع مرتبطة
ايتلين ثنائي أمين ($H_2NCH_2CH_2NH_2=en$ ثنائية السن) مثلاً على شكل ثنائي من
المعقدات ثنائي كلورو : أحدهما بنفسجي والأخر أخضر ، وهما على التوالي المتماكب
المقرون (cis) والمتماكب المفروق (trans) لثنائي كلورو مكرر (ايتلين ثنائي أمين
كوبالت ثلاثي) $[CoCl_2(en)_2]^+$:



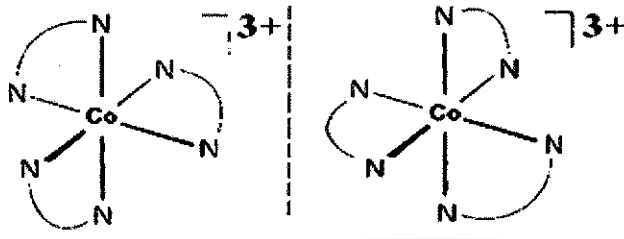
الشكل (32)

يمكن أن يستمر التفاعل السابق ليعطي أيضاً المعقد الأصفر وهو : مكرر ثلاثي
ايتلين ثنائي أمين) كوبالت ثلاثي $[Co(en)_3]^{3+}$.

يظهر من الشكل المقرون عدم إمكانية تطابقه مع صورته في المرآة وبالتالي فهو
chiral وهو فعال ضوئياً (ولاسيما أن زمن حياة هذه المعقدات كافٍ) . في حين يبدو
من الشكل المفروق إمكانية تطابقه مع صورته في المرآة ، مع وجود مستوي تناظر ،
فهو إذاً غير فعال ضوئياً ، وغير كيرال (achiral)



المتماكبان مقرونان ضوئياً للمعقد $[CoCl_2(en)_2]^+$

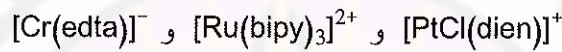


المتماكب الضوئي تشكل المعقدون $[Co(en)_3]^{3+}$

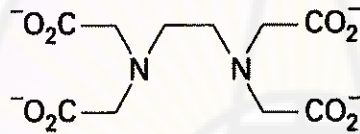
الشكل (33)

سؤال عن معرفة المتماكبات الضوئية

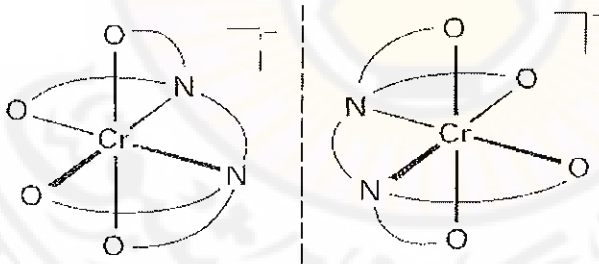
هل تتمتع المعقدات التالية بالتماكب الضوئي ؟



للإجابة : تمثل عادة مرتبطة الـ edta أو EDTA بالشكل



أي إنها مرتبطة رباعية الأسنان وتمثل بأبسط صورة لها في المعقد مثنى الوجوه مع الكروم على النحو الآتي:

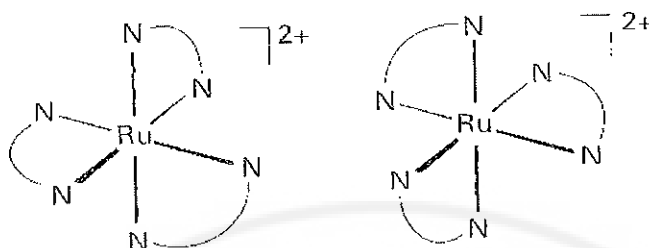


المتماكب الضوئي للمعقد $[Cr(edta)]^-$

الشكل (34)

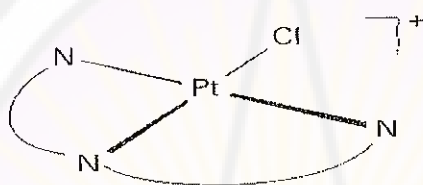
لا يوجد في هذا المعقد أي مركز ولا مستوي تناظر فهي chiraux أي تتمتع بفعالية ضوئية.

وينطبق ذلك على المعقد الثاني $[Ru(bipy)_3]^{2+}$:



الشكل (35)

في حين يتمتع المعقد التالي بمستوي تناظر. بما أن الزمرة CH_2 في المرتبطة dien غير موجودة في مستوي التناظر فهي تهتز بسرعة تحت وفوق المستوي.





الفصل الرابع

طرائق تحضير المعقدات

Méthodes de préparation des complexes

نتطرق هنا لأحدث طرائق تحضير المعقدات وأكثرها شيوعاً . ونقوم الأبحاث الحالية في تحضير المركبات والمعقدات غير العادية والمذهلة . وما ينشر منها في المجلات العلمية والدوريات المختلفة أقل بساطة من الطرائق التي سنأتي على ذكرها . وسنرى أن التفاعلات الكيميائية التي ستستخدم تعتمد على عاملين هامين : التساند ودرجة الأكسدة ، ويمكن لمربطة ثلاثية الأسنان أن تسلك سلوك مرتبطة ثنائية السن، بحيث يختلف التساند عما نتوقعه . والشئ ذاته عندما نطرح السؤال التالي فيما إذا كان المعقد $[\text{Co}(\text{NO})(\text{NH}_3)_5]^{2+}$ هو معقد الكوبالت الثنائي أم الثلاثي . إن ذلك يتوقف طبعاً على ارتباط NO من حيث كونها تمثل مرتبطة يتزواج فيها الإلكترون الأعزب مع الكترون الكوبالت في المعقد أم يمكن افتراضها كـ NO^- . إن التفاعلات التي يتزايد معها تساند مستقبلات الإلكترونات ، تدعى تفاعلات الإضافة ، في حين تدعى تفاعلات الاستبدال عندما لايتغير هذا التساند . بالمقابل يتناقص التساند في تفاعلات التفكك، أما التفاعلات التي يتغير فيها التكافؤ ، فتدعى تفاعلات الأكسدة أو الإرجاع . تصنف المعقدات اعتماداً على سرعة تفاعلات الاستبدال . فعندما تضاف زيادة من النشادر المائي إلى محلول مائي من كبريتات النحاس ، ينتقل المحلول من اللون الأزرق الشاحب إلى الأزرق الغامق ، ويتشكل بسرعة المعقد النشادري (يأخذ النشادر ، في هذا التفاعل ، مكان بعض جزيئات الماء المتساندة مع أيون النحاس) . يبين هذا التفاعل بين النشادر وأيونات النحاس، أن معقدات النحاس الناتجة تشكل عموماً معقدات نشيطة أو غير مستقرة حركياً، في حين إذا تم استبدال مرتبطة أخرى بجزيئة ماء مع أيون الكروم الثلاثي فيمكن استغراق ساعات (أو حتى أيام عند درجات الحرارة العادية) لحدوث تشكل المعقد ، فيمكن هنا التعميم ، أن أيون الكروم الثلاثي يشكل معقدات خاملة حركياً . وهنا لابد من التمييز

بين الثباتية أو الاستقرارية الحركية و الثباتية أو الاستقرارية الترموديناميكية ، حيث تتعلق الاستقرارية الترموديناميكية بتركيز أصناف المعقدات والمترابطات في حالة التوازن . أما الاستقرارية الحركية ، فتتعلق بالسرعة التي تبلغها شروط التوازن . وكما هو متوقع ، فإن تحضير المعقدات الخاملة حركياً أو النشيطة حركياً ، يحدث مشاكل مختلفة ، وبالتالي فإن أيونات العناصر الانتقالية من الدور الثاني و الثالث ، تُشكل عموماً ، المعقدات الخاملة حركياً بالمقابل تُشكل أيونات العناصر الانتقالية من السلسلة الاولى ، باستثناء الكروم الثلاثي والكوبالت الثلاثي ، المعقدات غير المستقرة حركياً ، وكذلك أيونات معادن الفصائل الرئيسية وقد أشارت بعض الدراسات إلى أن المعقدات الناتجة عن أيونات معدنية فيها أقل من ثلاثة إلكترونات في d غير مستعملة ، تكون نشيطة ، وتكون خاملة غير نشيطة إذا احتوى d على ثلاثة أو أكثر من الإلكترونات (معقدات Sc^{3+} و Ti^{3+} و V^{3+} نشيطة ومعقدات V^{2+} و Cr^{3+} و Co^{3+} و Pt^{4+} خاملة) . إن المعقدات التي تستخدم درجات أكسدة صغيرة كالمعقدات العضوية المعدنية تكون عموماً معقدات خاملة . تجدر الإشارة هنا إلى أن الخمول يرتبط مع الحركية التي ترتبط بدورها بالآلية *mécanism* . فمثلاً يمكن للمعقد العضوي المعدني الذي يتفاعل عادة ببطء ، أن يشتعل أو يتأكسد بسرعة لدى تعرضه للهواء ، مما يستدعي إذاً أخذ الاحتياطات الضرورية لإجراء التفاعلات في جو خامل لتحضير مثل هذه المركبات . وهكذا يحصل لجزء الأكسجين الغازي الذي يحمل إلكترونين أعزبين ، إذ يتفاعل بصورة مختلفة مع الكثير من العناصر والمواد الفعالة .

مما سبق نستنتج صعوبة تمثيل تقانات واضحة ومحددة لإجراء التفاعلات اللازمة لتحضير المعقدات . وسنقوم لاحقاً بالانتقال من البسيط إلى المعقد ، وإن تضمن البسيط شيئاً من المعقد . وهكذا فإن التفاعل الأول المفترض أن يكون تفاعلاً بسيطاً بين طورين غازيين بين الجزيئات ، يحتاج إلى جهاز تفريغ من الهواء لإجراء التحضير . وكذلك يمكن أن يحدث التفاعل بين أيونات النحاس ومحلول النشادر في أنبوب اختبار عادي ، إلا أن تحضير المعقد يكون صعباً على الصعيد الكيميائي .

1- تحضير المعقدات باستخدام تفاعلات الإضافة البسيطة

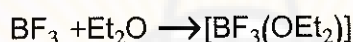
Réactions d'addition simples

تعد طريقة الإضافة بالطور الغازي الأكثر مباشرة لتحضير المعقد $[BF_3(NH_3)]$ حيث يتم تمرير تيار من الغازات المؤلفة للتفاعل ضمن وعاء مفرغ من الهواء ، يتوضع فيه الناتج كمسحوق أبيض :



وعندما يكون أحد مكونات التفاعل سائلا والآخر غازيا" عند درجات الحرارة العادية ؛ يتوجب استخدام تقانة مختلفة عما سبق.

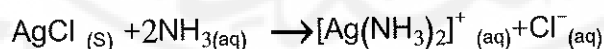
وهكذا يحضر المعقد $[BF_3(OEt_2)]$ ، بتخزين كل من الإيثر الإيثيلي C_2H_5O أو ما يدعى (ثنائي إيثيل الإيثر) وثلاثي فلوريد البور ضمن قارورة وبصورة منفصلة عن بعضهما، ومفرغة من الهواء، ثم تكثيف كل منهما في بالون مبرد بالآزوت السائل . يسخن البالون فيحدث التفاعل التالي:



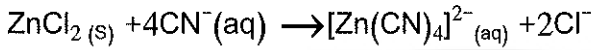
أما التفاعلات بين السوائل والأجسام الصلبة ، فتحدث بسهولة أكثر مما سبق ، بمزج محاليل المكونات في محل خامل سهل الإزالة ، حيث يتم ما بين 40 و 60 مئوية بوجود الإيثر النفطي ونرمز هنا لـ NMe_3 بثلاثي ميثيل أمين:



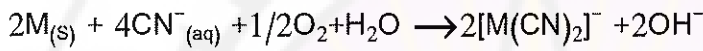
يجب تجنب ما أمكن وجود جسم صلب فعال جداً ، فيما عدا ، التفاعلات التي يمكن للراسب غير الذواب في المحلول المائي ، أن ينحل بفعل التعقيد . تحدث معظم هذه التفاعلات دون تغير في درجة الأكسدة ، كما هو واقع الحال لدى ذوبان كلوريد الفضة في المحلول المائي النشادري :



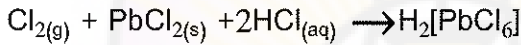
أو قد تحدث لدى إضافة زيادة من السيانيدات تؤدي إلى ذوبان الرواسب الجلاتينية (الهلامية) المتشكلة أصلاً من إضافة سيانيد قلوي إلى محلول مائي للأيونات المعـدنية:



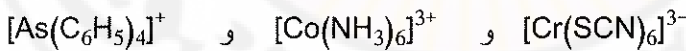
ويمكن للمركبات الصلبة أن تذوب بفعل عوامل معقدة مع تغير في درجة الأكسدة (يمكن تصنيف مثل هذه التفاعلات مع تفاعلات الإضافة البسيطة) ، حيث يقوم مثلاً الأكسجين بدور الجسم المؤكسد عند ذوبان الفضة أو الذهب في محلول مائي بحضور سيانيد قلوي (M = Ag , Au) :



لكن في معظم الحالات يكون العامل المؤكسد مختاراً بعناية ، كما هو واقع الحال لدى ذوبان PbCl_2 في محلول حمض كلور الماء المشبع بغاز كلور :



يكون المركب الناتج غير مستقر نسبياً ، إذ يتفكك وفقاً للتفاعل العكوس . ويضاف عادة في مثل هذه الظروف ما يدعى الأيون المضاد بحجم كبير نسبياً وبقدرة مقبولة ضعيفة (مثل كاتيون البيريدينيوم $\text{C}_5\text{H}_5\text{NH}^+$ الذي يضاف بشكل كلوريد) ، فيتشكل راسب أو بلورات يكون فيها ميل الكاتيون أو الأنيون النشط للتفكك ضعيفاً، وتعد الأيونات المضادة التالية شائعة الاستعمال :



2- تفاعلات الاستبدال Réactions de substitutions

تحضر معظم المعقدات التي تحتوي على العناصر الانتقالية، اعتماداً على تفاعلات الأكسدة. وتعتمد آلية هذه التفاعلات على حركية مدروسة يمكن تطبيقها على بعض التفاعلات وكما رأينا سابقاً. توجد فروق جوهرية تجريبية بين تفاعلات

الاستبدال في المعقدات غير المستقرة وتلك الخاملة . ويجري عملياً تشكل المعقدات غير المستقرة بصورة لحظية أثناء مزج المكونات ، ولا يحتاج تحضيرها إلى صعوبات عملية تذكر.

تجدر الإشارة إلى ذكر ثلاث نقاط أساسية لتحضير المعقدات اعتماداً على تفاعلات الاستبدال:

أ- صعوبة تحضير المعقدات التقليدية التي تستخدم عدة مرتبطات غير أيونية مختلفة مع الأيون المعدني المركزي ، في حين تحضر هذه المعقدات بسهولة عندما تتساند المرتبطات الأنيونية بجانب مرتبطة معتدلة.

ب- لو تم من جهة أخرى عزل أحد المعقدات بحالته الصلبة ، فإن النوع الغالب في المحلول المائي سيكون بالحقيقة مختلفاً . وهكذا يتبلور المعقد الأزرق $Cs_2[CoCl_4]$ بدءاً من المحلول المائي الزهري لمحلول الكوبالت الثنائي وكلوريد السيزيوم.

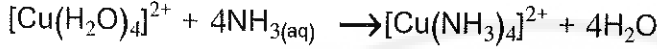
ج- لا تتمتع بعض أيونات المعقدات بذوبانية مناسبة إذا تمت بلورة محلول مائي يحتوي على كبريتات الحديد الثنائي وكبريتات الأمونيوم بالنسبة المولارية (1:1) ، ينتج مركب معروف باسم ملح مور أو كبريتات الأمونيوم و الحديد الثنائي:

$[Fe(H_2O)_6]SO_4 \cdot (NH_4)_2SO_4$. يقال عندها إن ملح مور يتمتع بذوبانية ملائمة . ومن جهة أخرى إذا تمت بلورة المحلول المائي لملاح كلوريد البوتاسيوم وكلوريد النحاس بالنسبة المولارية 1:2 (2 كلوريد البوتاسيوم و 1 وكلوريد النحاس) ، ينتج أولاً بلورات من كلوريد البوتاسيوم ، ولا يتبلور المعقد $K_2[Cu(H_2O)_2Cl_4]$ إلا بعد ذلك بحين . ويحدث الشيء ذاته لو تمت متابعة البلورة ثانية ، فإن البلورات الأولية المتشكلة ، ستكون بلورات كلوريد البوتاسيوم ، يقال حينها بأن المعقد قد برهن على تمتعه بذوبانية غير ملائمة . ولا ينتج المعقد إلا عند إضافة زيادة من ملح كلوريد النحاس .

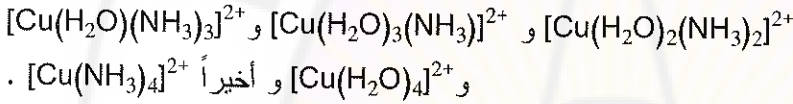
- تفاعلات الاستبدال للحصول على المعقدات النشيطة (Labile) :

1- تؤدي إضافة زيادة من النشادر إلى المحلول المائي لملح النحاس الثنائي إلى

تشكل المعقد الموافق:



نشير إلى أن البنية الهندسية للتساند الشائع في النحاس الثنائي هي بنية مثمثة الوجوه مشوهة على شكل موشور رباعي ، حيث إن المرتبطتين فوق وتحت المربع بعيدتان إلى درجة يمكن فيها إهمال الارتباط معهما . على الرغم من أن هذا التفاعل يشير إلى أن عملية الاستبدال تامة بين النشادر و الماء المتساند ، إلا أن جميع التفاعلات من هذا النوع ، تمر بمراحل بحيث تكون جميع الأشكال التالية موجودة في المحلول حتى وإن كان تركيز بعضها قليلاً



يمكن باختيار دقيق للتركيز (وباستعمال ثوابت الاستقرار التي سنأتي على ذكرها لاحقاً) ؛ أن يكون مثلاً تركيز الشكل $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{NH}_3)_2]^{2+}$ أعظمياً في المحلول . وليس مؤكداً أن المعقد الذي سيتبلور ، يحتوي على الكاتيون $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{NH}_3)_2]^{2+}$ لدى البدء بعملية البلورة (بإضافة الإيثانول مثلاً إلى المحلول لإنقاص ذوبانية الأشكال التي تعقدت).

يمكن دراسة الكثير من المعقدات النشيطة في المحاليل ، إلا أن الحصول عليها بالطور الصلب سيكون صعباً جداً ، والعكس صحيح . يتفاعل بروميد النحاسي مع أيون البروم في الإيثانول ، ليعطي محاليلاً تحتوي على الأنيون $[\text{CuBr}_2]^-$.

2- تؤدي إضافة نترات الرصاص إلى المحلول المائي لثيويوريا (thiourea)

إلى تفاعل التبادل السريع التالي:



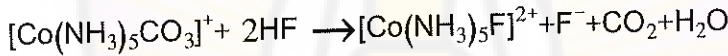
يكون هذا المعقد سداسي التساند على الرغم من وجود اعتقاد سائد بإمكانية الوصول إلى التساند الثماني . ويُلاحظ أن التفاعل السابق قد حدث مبسطاً ، لأن المحلول المائي لنترات الرصاص احتوى على الأشكال البوليميرية، ولم يحتو على الأشكال الوسيطة بين $[Pb(H_2O)_6]^{2+}$ و $[Pb(SC(NH_2)_2)_6]^{2+}$ في آن واحد

3- إذا حضر المعقد المعتدل في محلول مائي ، بدءاً من الأشكال الأيونية ، فإنه يترسب غالباً ، إلا إذا كان من النوع البوليمري . هذا ويمكن إعادة تبلوره في محلات عضوية . يترسب معقد حماضات الحديد في محلول مائي فهو غير ذواب :



- تفاعلات الاستبدال للحصول على معقدات خاملة :

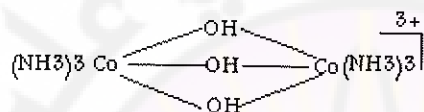
1- إن أكسدة أملاح الكوبالت الثنائي النشطة في محلول مائي يحتوي بآن واحد ، النشادر وكربونات الأمونيوم ، بفعل الغليان بوجود تيار قوي من الهواء ، يقود إلى تشكل كاتيون (خامل) $[Co(NH_3)_5CO_3]^+$. ويمكن تسخين هذا المعقد في محلول من فلوريد الهروجين عند 90 مئوية ، خلال ساعة ، ليتشكل الكاتيون $[Co(NH_3)_5F]^{2+}$:



يكون حتماً الشكل $[Co(NH_3)_5H_2O]^{3+}$ أحد الأشكال المرحلية الوسيطة لهذا التفاعل. من المدهش حقاً ، أن معقدات الكوبالت الثلاثي المحتوية أيونات الكربونات المميهة ، تفقد بسهولة نسبية ثنائي أكسيد الكربون ، ويحصل فوران لدى إضافة حمض مخفف ، بالمقابل لا يتضمن هذا التفاعل انقطاع الرابطة $Co-O$. ودلت دراسة النظائر على أن ذرة الأكسجين في الرابطة النهائية $Co-OH_2$ هي نفسها في الرابطة البدائية $Co-OCO_2$.

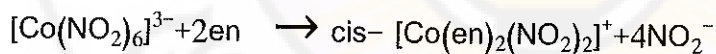
تُعد معقدات الكوبالت الثلاثي مفتاح تطوير الكيمياء التساندية ، ويمكن تحضير أملاح الكوبالت الثلاثي بدءاً من الثنائي بوجود المؤكسدات (H_2O_2 أو PbO_2 ، مع إمكانية إضافة الفحم كحفاز) والحرارة كمتغيرات . ينتج باختيار النسب المولية

(Co^{II}) $\text{NaNO}_2 : \text{NH}_3 : \text{NH}_4\text{Cl} : \text{Co}^{\text{II}}$ 3:2:1:1 واختيار الهواء كمؤكسد عند درجة الحرارة العادية) ؛ المعقد من النوع مير $[\text{Co}(\text{NH}_3)_3(\text{NO}_2)_3]$. يكون هذا المعقد أكثر ذوباناً في الماء (تتمتع المرتبطات على الأرجح بروابط هيدروجينية قوية في الماء) وهكذا يمكن فصله ، يمكن لهذا المعقد أن يتفاعل خلال يوم كامل مع حمض كلور الماء المركز، وعند درجة الحرارة العادية ، لينتقل المعقد $[\text{Co}(\text{NH}_3)_3(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}_2]^+$ مع انطلاق سحابة دخانية بلون بني لأكاسيد الآزوت. ويتفاعل بدوره المعقد النهائي مع النشادر المائي المبرد في الثلج ، ليعطي متمائر يحتوي ثلاثة جسور هيدروكسيلية :



إن التناقض بدهي بين هذه التفاعلات وتفاعلات المعقدات غير المستقرة، حيث يكون فيها التفاعل تاماً حين تميز المكونات الفعالة.

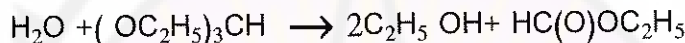
2- يُعد المثال الثاني للحصول على المعقدات الخاملة ، تفاعل سداسي نترينو كوبالت ثلاثي اليوتاسيوم بسرعة نسبية في محلول مائي مع مرتبطة إيثيلين ثنائي أمين وعند درجة حرارة 70 مئوية ، ليتشكل أيون المعقد المقرون ثنائي نيترو مكرر (إيثيلين ثنائي أمين) كوبالت ثلاثي:



يكون على الأغلب المعقد $[\text{Co}(\text{en})(\text{NO}_2)_4]^-$ هو أحد الأشكال الوسطية المتشكلة أثناء التفاعل المرحلي، ومع ذلك ، إذا تمت إزالة المذيب من المحلول حيث يكون الشكل $[\text{Co}(\text{en})_2(\text{NO}_2)_2]^+$ هو الأكثر احتمالاً، فسيكون المركب الصلب الناتج محتويًا على الأرجح أيون هذا المعقد لأنه خامل حركياً . يتوجب تجنب حضور الماء لدى تحضير بعض المعقدات ، وبخاصة المعقدات العضوية المعدنية . والمثال التقليدي في كيمياء التساند هو فعل النشادر (في حالته السائلة أو الغازية) على أملاح الكروم الثلاثي المميه . يقود هذا التفاعل إلى ترسيب معقدات هيدروكسي غير ذوابة ، وليس

إلى تشكيل المعقد $[Cr(NH_3)_6]^{3+}$. إذ يحضر هذا الأخير من تفاعل النشادر السائل وكلوريد الكروم الثلاثي اللامائي .

يمكن تحضير الكلوريدات اللامائية إما بتسخين المعدن بوجود تيار من غاز الكلور (طريقة صعبة التحكم) ، وإما بطريقة أفضل تعتمد على نزع الماء من الأملاح المميهة بتفاعل كيميائي ، بتسخين الملح بوجود كلوريد الثيونيل $SOCl_2$ (كربو الرائحة) أو ثنائي ميثوكسي بروبان $(CH_3O)_2C(CH_3)_2$ أو أورتوفورمات ثلاثي إيثيل:



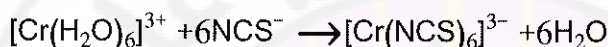
ويُعد تفاعل الأكسيد المعدني مع فحم هيدروجيني مكلور أكثر أهمية واستخداماً ، مثل سداسي كلورو بروبن $C(Cl)_2C(Cl)CCl_3$ بدرجة غليان مرتفعة ، حيث تتحول النهاية $-CCl_3$ إلى $-COCl$ أثناء التفاعل .

لا تفضل كيمياء التساند استخدام الكلوريدات ، لضعف ذوبانها ولتفاعلها البطيء . ويُعد الخيار الأفضل بين هذه الحالات ، تشكيل معقد ثابت يحرر المرتبطات ، فتحرر المعقدات

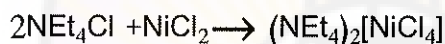
$[Ni(C_2H_5OH)_6]^{2+}$ و $[Co(C_2H_5OH)_6]^{2+}$ و $[Mg(C_2H_5OH)_6]^{2+}$ وبسهولة مرتبطاتها بعد تشكيلها باستخدام أورتو فورمات ثلاثي إيثيل كنزاع لجزيئات الماء بحضور الإيثانول كمذيب ، ويكون الأنيون ثلاثي فلورو ميثان سلفونات $(CF_3-SO_3)^-$ (ثلاثي فلات) المرتبطة الأكثر شيوعاً ، ويكون الحمض الموافق لهذا الأنيون أشد خطورة ، ويتوجب حينها أخذ الحذر أثناء استعماله . ومع ذلك يكون هذا الحمض أقل خطورة من أنيون فوق الكلورات الذي يمكن أن يدمر الأجهزة المستخدمة ، ولا سيما أن فوق الكلورات منفجرة .

بما إن عملية استبدال الأنيون ثلاثي فلات $(CF_3-SO_3)^-$ على الكوبالت ، تكون بطيئة لتحضير مقرون $[Co(en)_2(OSO_2CF_3)_2]^+$ ، ولذا يتوجب استعمال حمض ثلاثي الفليك (triflique) CF_3-SO_3H عند الدرجة 100 مئوية خلال ثلاث ساعات . عندها يتم استبدال مرتبطات أخرى بسهولة بمرتبطة ثلاثي فلاتو ضمن مذيب خامل نسبياً كالأسيتون .

ونسوق هنا بعض الأمثلة في مجال كيمياء التساند في أوساط غير مائية:
أ- يُزاح الماء من الأيون $[Cr(H_2O)_6]^{3+}$ بوجود وسط من ثيوسيانات البوتاسيوم الذي ينصهر عند 173 مئوية ، أو كمذيب عند درجة حرارة أعلى من ذلك (180م⁰):



ب- لقد رأينا امكانية استخدام كلوريد الثيونيل $SOCl_2$ بالنقطير المرتد للتفاعل مع الماء وكذلك لتحضير كلوريدات المعادن المميهة . كذلك يمكن استخدامه كمذيب لتحضير أنيون كلورو المعادن:



لا يعود كلوريد الثيونيل نافعاً عند الدرجة المرتفعة من الحرارة؛ نظراً لتفككه ببطء ولتحريره الكلور الذي يمكن أن يسهم بالتفاعل .

ج- تتفاعل معظم الأملاح مع ثلاثي فلوريد البروم ، وتعطي فلوريد المعدن بدرجة أكسدته العظمى ، أو تعطي أنيون فلورو في حالة ملح معدن قلوي . لذلك يُعد ثلاثي فلوريد البروم عاملاً مفلوراً جيداً ، إذ يتفاعل مع المعادن أو السبائك مثل سبيكة الفضة والذهب $AgAu$ (خليط 1:1) وينتج المعقد $Ag[AuF_4]$ بوجود هذا العامل المفلور .

د- يمكن تحضير المعقد $[Cl_4Re-ReCl_4]^{2-}$ من صهر $ReCl_3$ (الذي يتألف من جزيئات تتضمن مثلاً من ذرات الرينيوم) مع مصهور كلوريد ثنائي إيثيل أمونيوم (ينصهر عند 220 مئوية):

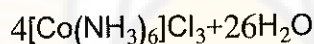
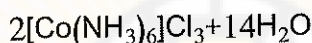
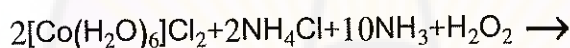


3- تفاعلات الأكسدة والإرجاع Réaction d'oxydo- réduction

تعتمد طريقة تحضير المعقدات الخاملة على اختيار أحد المعادن التي تتمتع بدرجة أكسدة متنوعة ، وأكسده أو إرجاعه بحضور إحدى المرتبطات المساندة . تستخدم هذا التقنية الشائعة لتحضير معقدات أكسالاتو(حمضاتو) الكروم الثلاثية .

إن نجاح هذه الطريقة يتعلق بعاملين، أولهما: الحصول على معقد خامل وثانيهما : أن تكون المكونات الأولية متغيرة (غير مستقرة) .

أ- لقد أشرنا سابقاً إلى بعض الأمثلة على معقدات الكوبالت الثلاثي المحضرة بتفاعلات الأكسدة و الإرجاع أثناء وصفنا لتفاعلات الاستبدال للمركبات الخاملة المتشكلة ، لكن لم نشرح تحضير معقد ثلاثي كلوريد السداسي نشادر كوبالت ثلاثي ، الذي يحضر بفعل أكسدة المحلول المائي لكلوريد الكوبالت الثنائي بالماء الأكسجيني أو الأكسجين في الوسط القاعدي من محلول الأمونيوم وكلوريده بوجود الفحم الفعال الذي يُسرّع التفاعل:

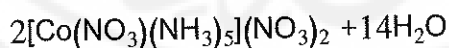


يمكن بغياب الفحم الحصول على غالبية المعقد $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})(\text{NH}_3)_5]^{3+}$ والذي

يمكن أن يتحول بفعل الأكسدة عند الدرجة العادية إلى المعقد

$[\text{Co}(\text{NO}_3)(\text{NH}_3)_5](\text{NO}_3)_2$ ضمن عملية استبدال بين NO_3^- و H_2O ، أو يتحول

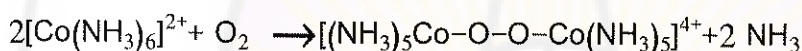
بحضور زيادة من حمض الكلور إلى $[\text{Co}(\text{Cl})(\text{NH}_3)_5]^{2+}$. يمكن للتفاعل أن يحدث كذلك من ملح النترات دون فحم فعال:



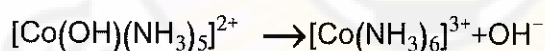
تُفسر آلية الاستبدال المرافقة لتفاعلات الأكسدة على نحو يتم فيه أولاً: استبدال النشادر بجزيئات الماء ؛ حيث تسهم بعض المرتبطات في انقاص قيمة كمون الأكسدة والإرجاع النظامي للجملة $+1,84V = Co^{3+}/Co^{2+}$ مما يجعل عملية الأكسدة أكثر سهولة بوجود مرتبطة النشادر والنترات (أي بوجود محلول مركز نشادري ونترات أو كلوريد الامونيوم) ، حيث يتم التنازل عن الإلكترون الحر في 4d لأيون الكوبالت النشادري ، لكي تصبح بنية المعقد أكثر استقراراً ؛ لأن معقدات الكوبالت الثلاثي أكثر ثباتاً من معقدات الكوبالت الثنائي بوجود المرتبطة نفسها ، على العكس من الأيونات غير المعقدة :



وكما أشرنا تغدو عملية الأكسدة بعد هذا الاستبدال أكثر سهولة ، وتزداد بفعل الفحم الفعال . قد تنشأ مركبات جسرية (في غياب الفحم وأثناء عملية الأكسدة) ، حيث يرتبط فيها جزيء الأكسجين مع أيوني المعقد $[Co(NH_3)_6]^{2+}$:



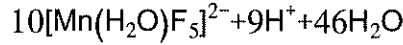
لانتقال إلى أيون المعقد النشادري الثلاثي ، لابد من تحطيم المركب الجسري باستمرار التفاعل مع النشادر. ويعتقد أيضاً أن تحطيم الروابط O—O في المركبات الجسرية قد أدى إلى تشكل أيون المعقد $[Co(OH)(NH_3)_5]^{2+}$ الذي يستمر بتفاعله مع النشادر وببطء بغياب الفحم وبسرعة أكبر بوجوده:



ب- يقوم حمض الأكساليك (حمض الحماض) وملحه المائي بإرجاع ثنائي كرومات البوتاسيوم إلى ثلاثي أكسالاتو كروم ثلاثي البوتاسيوم :



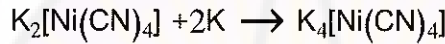
ج- يمكن الحصول على معقدات المنغنيز بدرجة أكسدة قليلة الشيع إما بإرجاع أنيون البرمنغنات (MnO_4^-) أو بأكسدة أيون المنغنيز الثنائي سداسي الماء ، وأحياناً بمشاركة الاثنين معاً كما يحدث في تحضير معقد المنغنيز الثلاثي $[Mn(H_2O)_5F]^{2-}$:



4- تفاعلات الإرجاع Réactions de réduction

تعتمد هذه التفاعلات على إرجاع أيون المعدن إلى درجة أكسدته الدنيا بمعزل عن الأكسجين ؛ نظراً لحساسية المعقد الناتجة تجاه فعل الأكسدة ، مما يستوجب حفظها بعيداً عن الهواء والحرارة.

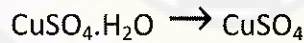
ينم لهذا الغرض إرجاع معقد رباعي سيانو نيكل ثنائي البوتاسيوم بعنصر البوتاسيوم المذاب في النشادر ، للحصول على معقد رباعي سيانو نيكل رباعي البوتاسيوم حيث ينتقل النيكل من درجة الأكسدة +2 إلى الصفر :



يمكن للمعقد الناتج أن يتأثر بالهواء ، ويمكن أن يتفاعل أيضاً مع الماء وينطلق الهيدروجين .

5- تفاعلات التفكك الحراري Réactions de dissociation thermique

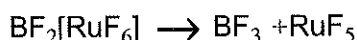
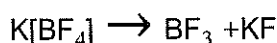
يمكن بالتسخين المراقب لبعض المعقدات أن تتشكل معقدات أخرى بفعل تحرير بعض المركبات المتطايرة . فعندما تُسخن كبريتات النحاس المائية ، تفقد على مراحل متتابعة جزيئات الماء حتى 220 مئوية ليتشكل كبريتات النحاس اللامائية :



تفقد كبريتات النحاس جزيء الماء الأول من الشبكة البلورية . ثم تبدأ فقدان جزيئات الماء الأخرى من كرة التساند الداخلية للنحاس الثنائية، ليحل مكانها ذرات أكسجين الكبريت.

تُعد طريقة التسخين المحكم (تحت الفراغ) للمعقدات المماثلة طريقة الاصطناع العملية لتحضير المعقدات.

عندما يُسخن المعقد التالي عند درجة حرارة مرتفعة نسبياً، يحصل تفكك كلي:

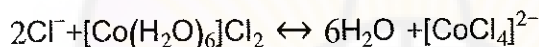


إن تسخين المعقد $[Cr(en)_3]Cl_3$ إلى الدرجة 250 مئوية يقود إلى اصطناع $cis-[Cr(en)_2Cl_2]^+$



يتوجب هنا التحكم بدرجة الحرارة للحصول على مردود أعظمي، و لا سيما أن التفاعل يتم خلال 2 إلى 3 ساعات. ويمكن بصورة مماثلة الحصول على المعقد $trans-[Cr(en)_2(SCN)_2]SCN$ بتسخين المعقد $[Cr(en)_3](SCN)_3$ عند 130 مئوية. يُلاحظ هنا تفاعلات استبدال حقيقية في الحالة الصلبة عند تسخين هذه المعقدات . ويحصل مثل ذلك عند تسخين المعقد $[Co(H_2O)_6]Cl_2$ الذي يتحول من اللون الزهري الشاحب إلى اللون الأزرق بفعل التسخين ويُدعى هذا التفاعل

الحبر السري: Réaction de l'encre sympathique



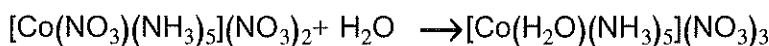
أزرق زهري شاحب

تُفسر آلية الاستبدال بأن أيونات الكلور حلت مكان جزيئات الماء التي خرجت من كرة تساند الكوبالت الداخلية عندما تعرض المعقد للتسخين بالاتجاه نحو اليمين ، ويمكن أن تحصل العملية المعاكسة أثناء العودة إلى درجة الحرارة العادية بالاتجاه نحو اليسار .

يمكن لعملية الاستبدال ، أن تتم أيضا "بالهواء عند درجة الحرارة العادية ، كما هو واقع الحال في التفاعل التالي، حيث تدخل رتبطة نترات واحدة من خارج كرة التساند ؛ وتأخذ مكان جزيء الماء :



ويحضر أصلاً هذا المعقد من إذابة ثنائي نترات الخماسي نشادر كوبالت بالماء بوجود محلول ساخن من النشادر:



يحدث أيضاً انتقال مشابه للأيونات السالبة إلى كرة التساند الداخلية في التفاعل التالي عند 250 مئوية :



يوجد نوعان من التقانات المستخدمة لدراسة تحضير المعقدات بتفاعلات التفكك الحراري.

أ- التحليل الحراري التفاضلي (Analyse thermique différentielle(ATD))
يتألف الجهاز من خليتين تحتوي إحداهما على المعقد المدروس وتحتوي الأخرى كمية مماثلة من مادة ثابتة حرارياً . تُسخن الخليتان بهدوء ، بحيث تتلقى كل منهما الكمية ذاتها من الطاقة . يبقى الفرق في درجات الحرارة بين الخليتين منعدماً ، حتى يبدأ المعقد المدروس بالتفكك . يُقاس الفرق في درجات الحرارة بعد التفكك النهائي . يُستفاد بفضل هذه التقنية قياس درجة حرارة وانتالبية التفكك الحراري للمعقد (طبعاً تحت ضغط محدد ، وغالباً الضغط الجوي) .

ب- التحليل الحراري لقياس الجاذبية

Analyse Thermogravimétrique(ATG)

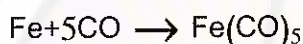
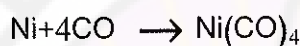
يعتمد هذا الجهاز على قياس كتلة المعقد عند ارتفاع حرارته ، ثم يقاس الفقد في الكتلة أثناء التفكك الحراري بفعل تحرر أو الفقد للمرتبطة المتطايرة بفعل الحرارة ، يمكن استنتاج الصيغة التجريبية للمركب الناتج بمعرفة المرتبطة المفقودة . يُسجل بأن واحد ، الضغط ودرجة الحرارة أثناء التفكك .

6- تحضير المعقدات بغياب الأكسجين .

لقد نوهنا سابقاً إلى ضرورة تحضير بعض المعقدات بغياب الأكسجين أو الهواء ، وبخاصة في مجال الكيمياء العضوية المعدنية ، إذ لا يمكن تحضير ملح

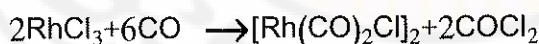
زايس Zeise بوجود الهواء $K[PtCl_3(C_2H_4)]H_2O$ و لاسيما أن الإيثن $éthène$ أو الاسيتلين يقوم بدور جو خامل . يُحضّر هذا المعقد بقرقرة الإيثن في محلول يحتوي $[PtCl_4]^{2-}$ في محلول حمض كلور الماء المركز (بوجود آثار من ملح القصدير الثنائي كحفاز) خلال بضع ساعات.

من الضروري حدوث التفاعلات وإجراؤها بصورة متتابعة بجو خامل ، كالسخين والتقطير والبلورة والترشيح والغسل ، والسبيل الأمثل لإجراء مثل هذا العمل ، استخدام علبة أو صندوق بقفازات مملوءة بجو خامل. تُعد التفاعلات التي تتضمن المعدن على شكل كتلة مصمتة أو غالباً على شكل مسحوق ناعم مدخلاً لتحضير المعقدات العضوية المعدنية مثل التفاعل :

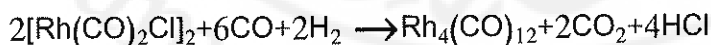


ويمكن أيضاً تحضير المعقدات بدرجة الأكسدة الصغرى للمعادن بدءاً من المعدن، فتحضر معقدات الكروم الثنائي من فعل حمض غير أكسجيني على المعدن النقي بجو خامل . يستخدم غالباً تفاعل الإرجاع لتحضير المعقدات العضوية المعدنية حيث يتمتع هنا المعدن بدرجة أكسدة دنيا.

يقوم أحادي أكسيد الكربون في تفاعلات الأكسدة بدور المرجع والمرتبطة، في آن واحد فمثلاً يمرر أحادي أكسيد الكربون على ثلاثي كلوريد الروديوم الصلب عند 100 مئوية ، فيتشكل المتماثر الثنائي $[Rh(CO)_2Cl]_2$ بجسر من الكلور ، ويتصعد في الأجزاء المبردة من المفاعل:



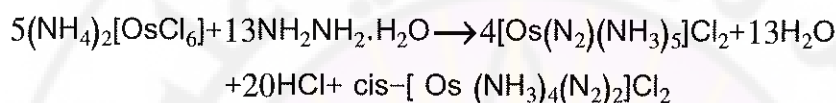
يمكن أن تقود هذه الطريقة بتفاعل الناتج مع أحادي أكسيد الكربون في الهكسان في وسط قلوي ضعيف ، إلى المعقد البلوري الأسود $Rh_4(CO)_{12}$:



تكون الجزيئات المتشكلة من $[Rh(CO)_3]_4$ عبارة عن رباعيات وجوه من ذرات الروديوم ، ترتبط فيه كل ذرة روديوم مع ثلاث أخرى روديوم وثلاث مرتبطات CO. كذلك يقوم ثلاثي فينيل فسفين triphénylphosine بدور مرجع بحضور الايثانول الساخن لكلوريد الروديوم الثلاثي ، ليتشكل ما يدعى مركب Wilkinson $[RhCl(P(C_6H_5)_3)_3]$:



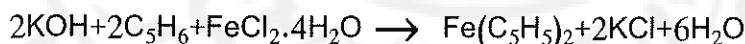
كذلك يُرجع الأنيون $[OsCl_6]^{2-}$ بالهدرازين المميّه دون استخدام مذيب إضافي ، لتتشكل معقدات بوجود جزيء واحد أو اثنين من جزيئات الآزوت N_2 المتساندة :



هذا ويضاف إلى ذلك تحضير المعقدات العضوية المعدنية ، عندما يتفاعل فحم هيدروجين مثل حلقي بنتادين cyclopentadiène مع معدن أو قاعدة قوية ، فيتشكل الأنيون الموافق مثل $[C_5H_5]^-$ حيث أن حلقي بنتادين يمتلك هيدروجين حمضي ، يفقد من خلاله البروتون ليعطي هذا الأنيون $[C_5H_5]^-$ الذي يتمتع بجلمة π عطرية . يتفاعل المركب الناتج بسهولة مع هاليدات المعادن أو الهاليدات المعدنية المعقدة وبوجود THF للتفاعل الأول التالي:



يحدث أحياناً وجود هذه المراحل في مزيج فعال ، كما في اصطناع الفيروسين :



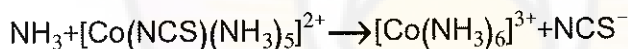
7- تحضير المعقدات بتفاعل المرتبطات المتسانده

Réactions de ligands coordonnés

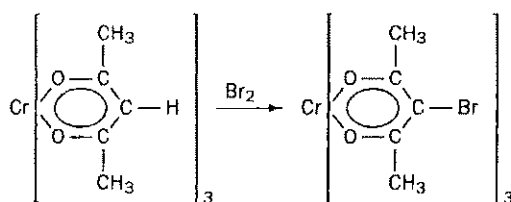
من غير المفيد القول بأن تفاعلات الاستبدال في المعقدات الخاملة تحدث عند درجات الحرارة العادية، حيث لاحظنا سابقاً أن إضافة الحمض إلى المعقد $[\text{Co}(\text{CO}_3)(\text{NH}_3)_5]^+$ بالتسخين أدى إلى انطلاق ثاني أكسيد الكربون وتشكل المعقد $[\text{Co}(\text{OH}_2)(\text{NH}_3)_5]^{3+}$ كمرحلة وسيطة . وفي الحقيقة توجد سلسلة من الأشكال الوسيطة للأشكال المحتوية $\text{Co}-\text{OH}$ و $\text{Co}-\text{OH}_2$ و $\text{Co}-\text{CO}_3$ و $\text{Co}-\text{SO}_3$ و $\text{Co}-\text{NO}_2$ وروابط أخرى مماثلة . ويُفسر هذا السلوك بأن الرابطة $\text{Co}-\text{O}$ لم تنقطع في أي من التفاعلات أو الأشكال المنوه عنها . تجدر الإشارة إلى أن الأنيون NO_2^- يقوم أيضاً بالارتباط عن طريق الأزوت ، وكما هو واقع الحال في تفاعل المعقد $[\text{Co}(\text{OCO}_2)(\text{NH}_3)_5]^+$ مع الحموض حيث تنقطع الرابطة $\text{C}-\text{O}$ وليس الرابطة $\text{Co}-\text{O}$ ؛ فإن التفاعل التالي يحدث بالآلية نفسها بوجود الحمض HNO_2 :



كما يحدث أيضاً في التفاعل التالي غير العادي والذي لم تعرف آليته في المحلول المائي بوجود الماء الأكسجيني :



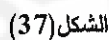
لقد تمت مناقشة تفاعلات الذرات المرتبطة مباشرة مع أيون المعدن الانتقالي المركزي ، ولكن يُوجد الكثير من التفاعلات الأخرى التي أدت إلى تغير المرتبطات على موقع التساند البعيدة . ويُعد المعقد البسيط نسبياً ثلاثي أستيل أسيتونات كروم ثلاثي $[\text{Cr}(\text{acac})_3]^{3+}$ ، المصدر المهم لدراسات مكثفة . يقود مثلاً فعل البروم في حمض الخل (acide acétique) على المعقد السابق إلى تبادل بين ذرة الهيدروجين وذرة بروم في حلقة الأستيل أسيتون .



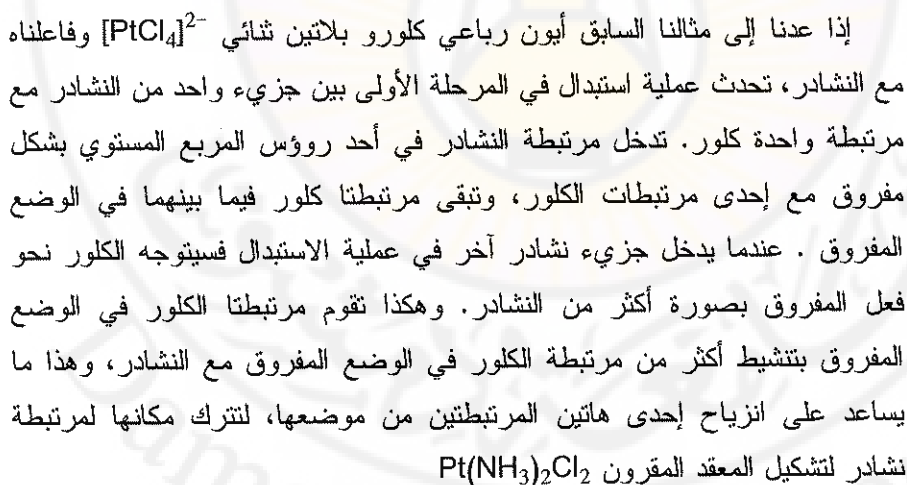
الشكل (36)

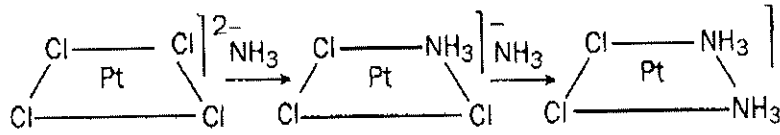
8- تحضير المعقدات بفعل التحول إلى المفروق L'effet trans

يمكن لترتيب المرتبطات حول الذرة المركزية بعد تفاعل الاستبدال أن يكون مماثلاً أو مختلفاً عما كان عليه الترتيب قبل حدوث التفاعل ، وينسحب هذا أيضاً على المعقدات الخاملة . يُعد تشكل المعقد $[\text{Cr}(\text{en})_2(\text{NCS})_2]^+$ trans- بدءاً من تسخين المعقد $[\text{Cr}(\text{en})_3]^{3+}$ مع ثيوسيانات الأمونيوم عند 130 مئوية مثلاً على ذلك . يتحول بصورة مشابهة المعقد المقرون $\text{cis}-[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}]\text{SO}_4$ إلى المعقد المفروق $\text{Trans}-[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]\text{HSO}_4$ وذلك بإضافة مزيج من حمض كلور الماء وحمض الكبريت عند الدرجة العادية من الحرارة إلى المعقد المقرون . تُعد كيمياء البلاتين الثنائي ونظرائه ، البالاديوم الثنائي والذهب الثلاثي رائعة (حيث تشكل أيوناتها المركزية المعقدات المربعة المستوية d^8) ؛ نظراً لإمكانية التنبؤ بالمعقد الناتج بالأغلبية من بين تفاعلات الاستبدال . تُحدد بالفعل صفة النشاط Labilité لمرتبطات ترتبط بالبلاتين الثنائي بفضل التوزع الذي يوجد فيه الشكل المفروق بالنسبة للمرتبطة وليس بالنسبة لطبيعة المرتبطة نفسها . على الرغم من أن مفعول trans - المفروق ، غير مفهوم تماماً ، إلا أن وظيفته ضعيفة نسبياً ، يصنف اصطناع معقدات البلاتين الثنائي وحدها . يمكن لكيمياء الفراغية (المجسمات) لنواتج تفاعلات معقدات البلاتين أن تتغير بصورة معاكسة لترتيب إضافة المكونات الفعالة . يبين الشكل (37) اصطناع مقرون Cis- ومفروق $[\text{Pt}(\text{NH}_3)(\text{NO}_2)\text{Cl}_2]^-$ trans- بدءاً من المعقد $[\text{PtCl}_4]^{2-}$ وبتغيير ترتيب المرتبطات المضافة :

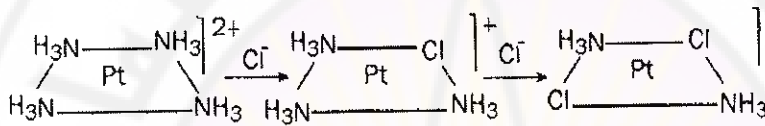


يمكن ترتيب المرتبطات وفقاً لأهمية مفعول المفروق المطبق اعتماداً على القائمة التالية لتعاقب المرتبطات ، وإن كان الغموض والجدل يكتنفان هذه القائمة:

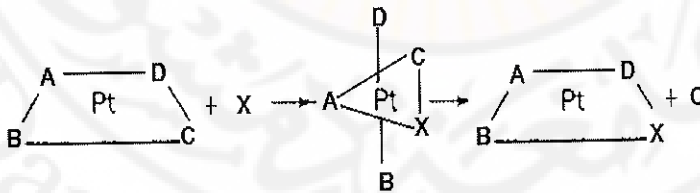




يحدث الأمر نفسه عند تفاعل أيون رباعي نشادر بلاتين ثنائي مع مرتبطتي كلور. تدخل في المرحلة الأولى مرتبطة كلور لتحل مكان مرتبطة نشادر، وتأخذ الوضع مفروق مع إحدى مرتبطات النشادر ، ويأخذ جزيئا النشادر الباقيين الوضع مفروق فيما بينهما . يقوم الكلور في الوضع المفروق مع النشادر بتنشيط جزيء النشادر ويجبره على الإزاحة ليحل محله . يتشكل إذاً المعقد المفروق $\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$ بالصورة نفسها التي رأيناها آنفاً:



يفيد مفعول المفروق في اصطناع مركبات البلاتين الثنائي ونظرائه. لتفسير فعل المفروق، يفترض أن المرتبطة الإضافية التي تدخل للاستبدال تقترب من أحد جوانب المربع المستوي وفوق المرتبطة الأقل نشاطاً والتي ستزاح متجهة نحو أسفل المربع المستوي حيث يحصل تحول إلى البنية الهندسية ثنائي الهرم بقاعدة مثلثية . يبدو أن المرتبطة التي تؤثر في فعل المفروق تتمتع بمدارات فارغة قادرة على تشكيل الروابط π . وهذا ما يفسر توضع المرتبطة التي تشكل هذه الرابطة π في وضع استوائي في المعقد الأكثر نشاطاً:



يشكل مدار d في البلاتين الذي يستخدم لتشكيل الرابطة π مع المرتبطة A مثلاً (المدار d_{xz} أو d_{yz}) ، أربعة انتفاخات تقع في مستو عمودي على مستو المعقد

الأصلي ، يتوجه انتفاخان منهما نحو الموقع التي تحتلها المرتبطات C و X في المعقد المنشط ، ويرتبط الانتفاخان الآخران مع المرتبطة A المقابلة في الوضع المفروق ، إن هذا الارتباط الأخير يُنقص كثافة الإلكترونات مما يثبت المعقد المنشط. وبالنتيجة كلما كانت الرابطة المضاعفة أقوى ، تناقصت الكثافة الإلكترونية بالاتجاهات الحرجة . وتمكنت المرتبطة الجديدة بالتوجه الأفضل نحو المفروق.

الفصل الخامس

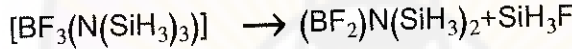
استقرار المركبات التنسيقية

Stabilité des composés de coordination

إن التأكيد على ثباتية أحد المركبات غير دقيق تماماً ؛ بسبب التفسيرات المختلفة . ومع ذلك يمكن التأكيد على أن أحد المركبات يكون ثابتاً في وسط مائي، وهذا يعني :

1- عدم وجود تفاعل مع الماء يسهم في إنقاص الأنتالبية الحرة للجملة (ويقال استقرار أو ثبات ترموديناميكي)

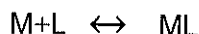
2- وجود تفاعل يسمح ببلوغ جملة أكثر استقراراً ، ولكن عدم وجود آلية جاهزة لهذا التفاعل (ويقال استقرار حركي). وعلى سبيل المثال ، يمكن للطاقة الجاهزة أن تكون غير كافية لقطع رابطة قوية، وإذا انقطعت هذه الرابطة ، يمكن أن تحل مكانها رابطة أكثر قوة منها. وهكذا يمكن لثلاثي فلوريد البور أن يشكل معقداً مستقراً بوجود ثلاثي مثيل أمين ، $[BF_3(N(CH_3)_3)]$. في حين يتشكل معقد مماثل غير مستقر ترموديناميكياً $[BF_3(N(SiH_3)_3)]$ بسبب تفاعل التفكك التالي:



يحضر المعقد أنف الذكر عند درجة منخفضة حوالي (- 80 مئوية) وبتفكك عند هذه الدرجة ببطء ، ولذلك يقال أنه ثابت حركياً . بالمقابل لا يكون نشيطاً حركياً عند درجة الحرارة العادية ، وتكون سرعة التفكك مرتفعة . وهذا ما تم إيضاحه بين المعقدات الخاملة حركياً والنشيطة حركياً ، حيث لوحظ أن طبيعة الأشكال التي تبلورت في المحاليل المحتوية على مزيج من المعقدات النشيطة ، لا تتوقف فقط على تركيز الكاتيون والمرتبطات ، بل تتوقف أيضاً على المذيب ، ودرجة حرارة التبلور، فالمعقد الأقل ذوباناً هو الأكثر احتمالاً لأن يتبلور، وإن كان قليلاً في المحلول.

ثوابت الاستقرار: constantes de stabilité

عندما يتشكل أحد المعقدات وفقاً للتفاعل التالي :

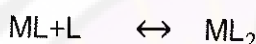


فإن ثابت توازنه: constants d'équilibre

$$K_1=[ML]/[M][L]$$

حيث تشير المعقوفتان بأن واحد إلى التركيز وإلى النوع مع إهمال شحنات كل نوع من الأنواع المشاركة في التفاعل . كما ويُفترض أن معاملات الفعالية مساوية الواحد.

بإضافة جزيء آخر من المرتبطة L إلى ML فيغدو:

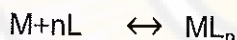


$$K_2=[ML_2]/[ML][L]$$

وبوجه عام يكون ثابت التوازن لتشكل المعقد ML_n بدءاً من ML_{n-1} :

$$K_n=[ML_n]/[ML_{n-1}][L]$$

تدعى الثوابت K_1 و K_2 و K_n ثوابت التشكل الجزيئية أو المرحلية ؛ لأن كل مرتبطة متسلسلة ، تدفع أو تزيح مرتبطة أخرى من النوع نفسه ، و تميل إلى أن تثبت مكانها. وتتناقص قيم هذه الثوابت وفقاً للترتيب $K_1 > K_2 > \dots > K_n$ يمكن التعميم في الحالة العامة:



$$\beta_n=[ML_n]/[M][L]^n$$

يُدعى β_n ثابت التشكل الكلي ، والذي يرتبط بثوابت التشكل الجزيئية أو المرحلية K_1 و K_2 و K_n بالعلاقة :

$$\beta_n=K_1 \times K_2 \times \dots \times K_n$$

وكما ازدادت ثوابت التشكل الكلي ازدادت معها ثوابت التشكل الجزئية أو

المرحلية أي:

$$\beta_1=K_1, \beta_2=K_1 \times K_2, \beta_3=K_1 \times K_2 \times K_3 \dots \dots \dots$$

يعطي الجدول (5) ثوابت الاستقرار بين مرتبطات أحادية السن وبعض أيونات المعادن عند الدرجة 25 مئوية بوجه عام ، باستثناء NH_3 عند 30 مئوية .

الجدول (5)

Ion métallique	Ligand	Constantes de stabilité
Sn^{2+}	Cl^-	$K_1 = 1,51 \quad K_2 = 0,73 \quad K_3 = -0,21 \quad K_4 = -0,55$
Pb^{2+}	Cl^-	$K_1 = 6,1 \quad K_2 = 4,6 \quad K_3 = 2,4 \quad K_4 = 2,6 \quad K_5 = -2,1$
Ni^{2+}	$\text{NH}_3 (30^\circ \text{C})$	$K_1 = 2,67 \quad K_2 = 2,12 \quad K_3 = 1,61 \quad K_4 = 1,07 \quad K_5 = 0,63 \quad K_6 = -2,1$
Cu^{2+}	$\text{NH}_3 (30^\circ \text{C})$	$K_1 = 3,99 \quad K_2 = 3,34 \quad K_3 = 2,73 \quad K_4 = 1,97 \quad K_5 = -0,09$
Mn^{2+}	F^-	$K_1 = 5,52 \quad \beta_2 = 9,04 \quad \beta_3 = 11,64 \quad \beta_4 = 13,4 \quad \beta_5 = 14,7$
Pb^{2+}	I^-	$K_1 = 1,98 \quad \beta_2 = 3,15 \quad \beta_3 = 3,81 \quad \beta_4 = 3,75 \quad \beta_5 = 3,81 \quad \beta_6 = 15,5$
Fe^{2+}	CN^-	$\beta_6 = 24$
Fe^{3+}	CN^-	$\beta_6 = 31$

تجدر الإشارة إلى أن الشكل الموافق لثوابت الاستقرار يعطي مثلاً في حالة القصدير :

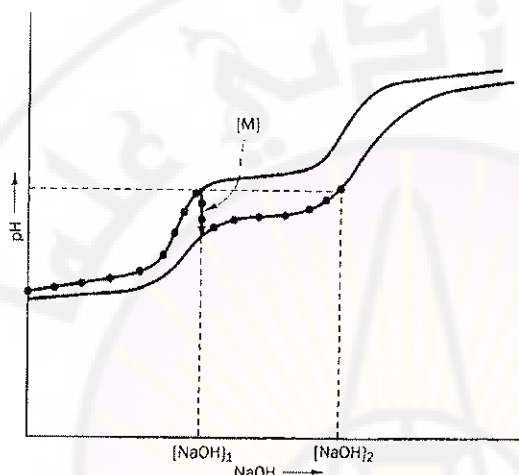
$$[\text{SnCl}^+]/[\text{Sn}^{2+}][\text{Cl}^-] = 10^{1,51} = 32,6 \text{ L.mol}^{-1}$$

تحديد ثوابت الاستقرار : Détermination des constantes de stabilité

لتحديد قيمة n ثابت من ثوابت الاستقرار ، من الضروري قياس $(n+2)$ تركيزاً مستقلاً . تسمح هذه القياسات بالحصول على تراكيز n شكلاً من الأشكال ML و $\text{ML}_2 \dots \dots \text{ML}_n$ بالإضافة إلى الأشكال M و L . وهذا يتطلب معرفة كميات M و L المستعملة أثناء القياس و معرفة n معلومة أخرى أيضاً. إذا تم تحضير أحد المعقدات بصيغته التجريبية ، فإن قياس تركيز الأشكال M و L غير المتعقدة ، سيكون كافياً لتحديد ثوابت التشكل . توجد الكثير من الطرائق لتحقيق هذه القياسات :

- طريقة التحليل الاستقطابي polarographique (عند توفر الكترود عكوس).
- طريقة القياس باستخدام جهاز PH (إذا علم ثابت الحموضة لـ HL).

وهناك الكثير من الطرائق التي قد يصل عددها إلى ثلاثين . يمكن استخدام إحدى طرائق تحديد ثوابت التشكل ، التي تفترض وجود الأشكال المختلفة H_2L و HL^- و L^{2-} لإحدى المرتبطات ، كما يفترض أيضاً وجود تنافس بين الأيون المعدني والبروتونات على L^{2-} . إذا تمت معايرة H_2L بمحلول نظامي من $NaOH$ ، فسينتج منحنى معايرة PH بدلالة الحجم المشار إليه بالنقاط السوداء على المنحنى العلوي في الشكل (38).



الشكل (38)

معايرة مرتبطة بروتونية بـ $NaOH$ للوصول إلى PH محدودة، يضاف بعدها الأيون المعدني $[M]$ مع استمرار المعايرة حتى قيمة PH السابقة

إذا أضيفت كمية محدودة ومعروفة من أيونات المعدن M ، فستحل مكان بعض أيونات الحمض H^+ . يعاير المزيج من جديد بهيدروكسيد الصوديوم ، فتنتج النقاط السوداء الممثلة على المنحنى السفلي من الشكل نفسه . يقارن الآن تركيز $[NaOH]_1$ الأول و $[NaOH]_2$ الثاني عند قيمة الـ PH نفسها المشار إليها بالنقاط المتقطعة . تتعلق الأيونات الحمضية المتحررة H^+ من إضافة الأيونات المعدنية M بكمية المرتبطات المتفاعلة مع الأيونات المعدنية M ، وهي المرتبطات التي كانت أصلاً مرتبطة بالبروتونات . يُشار إلى عدد الأيونات الحمضية الوسطية بـ n_H (وهو يساوي هنا 2 في حالة H_2L) ومنه:

$X_{n_H} = [\text{NaOH}]_2 - [\text{NaOH}]_1$ [مرتبطة L ترتبط مع M] = [أيون H^+ متحرر]
ينتج إذا :

$$[\text{مرتبطة L ترتبط مع M}] = [\text{NaOH}]_2 - [\text{NaOH}]_1 / n_H$$

إذا يكون العدد المتوسط أو الوسطي $\bar{n}$ من المرتبطات المتفاعلة مع M :

$$\bar{n} = [\text{مرتبطة L ترتبط مع M}] / [M] = [\text{NaOH}]_2 - [\text{NaOH}]_1 / n_H [M]$$

وهكذا فإن $\bar{n}$ تعبر عن الغد المتوسط من المرتبطات التي عقدت كل أيون معدني .
على الرغم من أن $\bar{n}$ تشير دائماً إلى الشكل الغالب في المحلول ، إلا أنه لا تتوفر أي
معلومات حول الأشكال الأخرى (وهكذا تشير مثلاً $\bar{n} = 3$ إلى أن تركيز الشكل
المعقد ML_3 يكون أعظماً عند بلوغ التوازن) .

تجدر الإشارة إلى امكانية التعبير عن $\bar{n}$ المرتبطة بتركيب مزيج الأيونات
المعقدة بالمعادلة التالية:

$$\bar{n} = \frac{1[\text{ML}] + 2[\text{ML}_2] + \dots + N[\text{ML}_N]}{[\text{M}] + [\text{ML}] + [\text{ML}_2] + \dots + [\text{ML}_N]} = \sum_{n=1}^N n [\text{ML}_n] / [\text{M}]_T$$

حيث يُشار إلى الأشكال المعقدة بـ ML و ML_2 ML_N و إلى $[\text{M}]_T$
بالتركيز الكلي (Totale) للأيون المعدني الذي أسهم بالتعقيد أم لم يسهم (في
المحلول).

$$[\text{M}]_T = \sum_{n=0}^N [\text{ML}_n] = [\text{M}] + \sum_{n=1}^N [\text{ML}_n] \quad \text{ومنه :}$$

$$[\text{ML}_n] = \beta_n [\text{M}][\text{L}]^n \quad \text{حيث}$$

ينتج بعد تعويض $[\text{M}]_T$ و $[\text{ML}_n]$ بما يعادلها في العلاقة $\bar{n}$ مايلي:

$$\bar{n} = \frac{\sum_{n=0}^N n \beta_n [\text{M}][\text{L}]^n}{[\text{M}] + \sum_{n=0}^N \beta_n [\text{M}][\text{L}]^n} = \bar{n} = \frac{\sum_{n=0}^N n \beta_n [\text{L}]^n}{1 + \sum_{n=0}^N \beta_n [\text{L}]^n}$$

إذا حضرت سلسلة من المحاليل ، حيث يتغير $\bar{n}$ ، وقيس التركيز $[\text{L}]$ في كل
مرة ، فسيتوجب اختيار القيم β_n و $n=1,2,\dots, N$ بصورة يحافظ معها على

العلاقة آنفة الذكر ، ولتحقيق ذلك يُرسم $\bar{n}$ بتابعية [L] ، ويُحدد β بطريقة متكررة اعتماداً على الحاسوب .

تجدر الإشارة إلى أن العلاقة السابقة لا تُظهر مباشرة العلاقة بين $\bar{n}$ و [M] ، في حين أنها كذلك، ولاسيما أن [L] يعبر عن تركيز المرتبطة الحرة ، الذي يرتبط أصلاً بتركيز [M] .

إذا قيس التركيز [M] بسهولة أكثر من التركيز [L] ؛ فستستعمل علاقة أخرى ولكن تتعلق بالسابقة:

$$\begin{aligned}\frac{[M]_T}{[M]} &= \frac{[M] + [ML] + [ML_2] + \dots + [ML_N]}{[M]} \\ &= 1 / ([M] + \beta_1[M][L] + \beta_2[M][L]^2 + \dots + \beta_N[M][L]^N) / M \\ &= 1 + \beta_1[L] + \beta_2[L]^2 + \dots + \beta_N[L]^N \\ \frac{[M]_T}{[M]} &= 1 + \sum_{n=0}^N \beta_n[L]^n\end{aligned}$$

إذا قيست في آن واحد التراكيز [M] و [L] مع ثبات التركيز الكلي $[M]_T$ وتغير التركيز الكلي للمرتبطة في كل قياس ، فستنتج علاقة تعطي سلسلة من المعادلات التي تؤدي إلى قيم β .

يمكن أيضاً استعمال طرائق ضوئية لتحديد ثوابت تشكل المعقدات ، و ثوابت استقرارها في آن واحد، وعلى سبيل المثال طريقة (JOB) المعروفة والتي تعتمد المتغيرات المستمرة les variations continues . يتم في هذه الطريقة اختيار الطول الموجي الذي امتصه المعقد المدروس (على الأغلب ضمن منطقة الضوء المرئي أو فوق البنفسجي) . تدرس في هذه الحالة عدة محاليل ، يكون فيها مجموع التراكيز $[M]_T + [L]_T$ ثابتاً وليكن C مع تغيير $[M]_T$ و $[L]_T$ ، حيث يعبر $[L]_T$ عن التركيز الكلي للمرتبطة الحرة والمرتبطة بالمعقدة ، تُرسم شدة الامتصاص (الممتصة أو ما يدعى الكثافة الضوئية) بتابعية التركيب (على الأغلب بتابعية النسبة $[L]_T / ([M]_T + [L]_T)$ أي بتابعية $[L]_T / C$ الذي يدعى α).

تطبق هذه الطريقة على مثال حيث يدرس معقد وحيد، يكون فيه التوازن:



$$(1-\alpha)c \quad \alpha c \quad 0 \quad \text{التركيز الابتدائي}$$

$$(1-\alpha-\gamma) \quad (\alpha-n\gamma)c \quad \gamma c \quad \text{التركيز النهائي}$$

يشير n إلى عدد ثابت غير معروف ، ويتوقع أن يكون صحيحاً .

تكون التراكيز عند التوازن على النحو الآتي :

$$[M] = (1 - \alpha - \gamma)c \quad \text{و} \quad [L] = (\alpha - \gamma)c$$

$$[ML_n] = \gamma c = \beta_n [M][L]^n$$

وتتغير هذه التراكيز بتابعة α ، يتم هنا البحث عن العلاقة التي من أجلها يكون

التركيز $[ML_n]$ أعظماً ، وهذا يستدعي اشتقاق كل معادلة مما سبق بتابعة α :

$$d[M]/d\alpha = -C \quad d[L]/d\alpha = C$$

$$d[ML_n]/d\alpha = \beta_n [L]^{n-1} \{ [L] d[M]/d\alpha + [M]^n d[L]/d\alpha \}$$

عندما يكون تركيز $[ML_n]$ أعظماً ، فهذا يعني أن مشتقه يساوي الصفر . ينتج

عن عملية إدخال بدلائل المشتقات في المعادلة النهائية :

$$[L](-c) + [M](nC) = 0$$

وهذا يؤدي ، بعد إبدال قيمة التراكيز $[M]$ و $[L]$ إلى العلاقة:

$$-(\alpha_{\max} - n\gamma) + n(1 - \alpha_{\max} - \gamma) = 0$$

$$\alpha_{\max} = n/1+n \quad \text{أي إن}$$

بالنتيجة ، بما أن α معروفة (من تركيب المحلول المحضر) وأن الطول الموجي

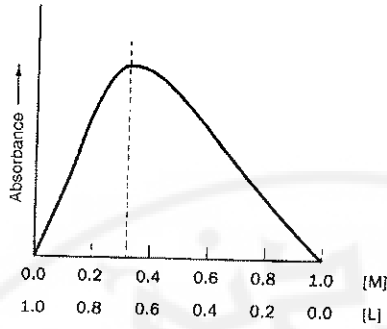
المنتخب في الضوء المرئي أو فوق البنفسجي ، والموافق لامتصاص المعقد ، فإن

النهاية العظمى في منحنى الامتصاص بتابعة α ، ستسمح بتحديد n . وبالعكس ، إذا

كان الامتصاص عند الطول الموجي المنتخب عائداً فقط إلى $[M]$ أو $[L]$ ، فإن

النهاية الصغرى للامتصاصية بتابعة α ، تعطي قيمة n . يظهر الشكل (39) منحنى

جوب (JOB) المميز للمعقد ML_2 ($\alpha_{\max} = 2/3$)



الشكل (39)

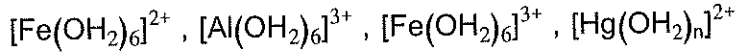
منحني (JOB) الناتج فقط عن شكل

واحد من المعقد ML_2 المتشكل من $[M]$ و $[L]$

يعود تكور قمة المنحني إلى اختيار حالة معقد قليل الاستقرار . فكلما كان المعقد مستقرًا ، كان التكور في القمة أقل ، هذا ويمكن في بعض الحالات اعتماد شكل القمة لتحديد β_n . وعندما يتشكل أكثر من معقد ، توجد عموماً قمم مكافئة في منحني (JOB) ، ولكن يصعب حينئذ تحديد ثوابت الاستقرار .

تمارين

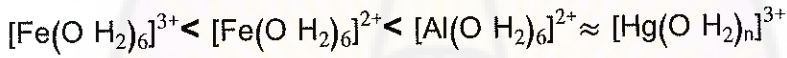
1- رتب القوة الحمضية للمعقدات التالية البسيطة :



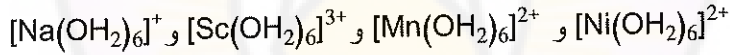
الجواب :

تتعلق القوة الحمضية في مثل هذه المعقدات بعاملين :

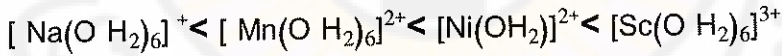
أولاً نصف القطر، وثانياً: الشحنة . وعليه فإن الحمض الأضعف هنا هو معقد الحديد الثنائي؛ بسبب صغر نصف قطره النسبي وضعف شحنته، وبالتالي فإن المعقد الموافق للشحنة $3+$ أقوى حمضية . وهذا يعني أن الحمض الأقوى هو $[\text{Al}(\text{OH}_2)_6]^{3+}$ ؛ بسبب صغر نصف قطر Al^{3+} بالمقارنة مع Fe^{3+} . أما الأيون غير العادي لمعقد الـ Hg^{2+} الذي تخرض فيه طبيعة الرابطة المشتركة انتقالاً مهماً للشحنة الموجبة نحو الأكسجين ، وبالتالي يكون ترتيب قوة الحمض على النحو :



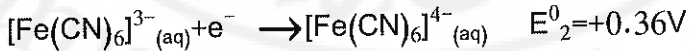
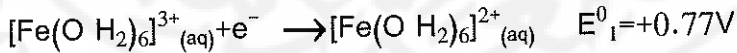
2- رتب أيضاً الأيونات التالية وفق تزايد قوتها الحمضية:



الجواب:



3- تعطى أنصاف تفاعلات الأكسدة والإرجاع للجملتين بالمعادلتين التاليتين:



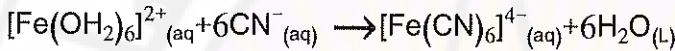
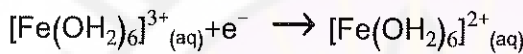
المطلوب :

أ- أي الجملتين أكثر مقاومة للإرجاع

ب- فسر ذلك

الجواب :

بما أن $E^0_1 > E^0_2$ فهذا يعني أن الجملة الثانية تقاوم أكثر فعل الإرجاع بوجود المرتبطة CN^- بالمقارنة مع الجملة الأولى بوجود المرتبطة OH_2 .
لتفسير ذلك : إن نصف التفاعل الثاني ، ما هو إلا الجمع لثلاثة تفاعلات :



إن إحلال مرتبطة الماء مكان مرتبطة السيانيذ يزيد من استقرار المعقد سداسي سيانو حديد ثلاثي أكثر من أن يزيد استقرار معقد سداسي سيانو حديد ثنائي . وهذا ما يجعل الإسهام الكلي للتفاعلين الأول والثاني يقود إلى المكونات الفعالة للتفاعل الإجمالي :



بالنتيجة: يكون المعقد سداسي سيانو حديد ثلاثي أقل تأثيراً بالإرجاع من معقد سداسي ماء حديد ثلاثي .

ونعم على ضوء ذلك: إن تشكل المعقد الأكثر استقراراً بدءاً من المعدن بدرجة أكسدة مرتفعة ، يؤدي إلى الأكسدة ، ويجعل كمون الإرجاع أكثر سالبة (بالقيمة المنخفضة) .

وبالعكس: إن تشكل المعقد الأكثر استقراراً بدءاً من المعدن بدرجة أكسدة منخفضة ، يقود إلى الإرجاع ، ويجعل كمون الإرجاع أكثر إيجابية (بالقيمة المرتفعة) .

6- إليك المعقد $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ والمعقد $[\text{Ni}(\text{Br})_4]^{2-}$ والمطلوب:

أي منهما يتمتع بكمون أكثر ايجابية عندما يتم الإرجاع إلى النيكل الحر Ni(s) .

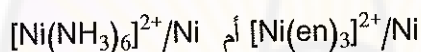
الجواب :

أصبح من المعلوم أن المعقدات السيانيديّة (بوجود مرتبطة CN^-) تجعل المعقدات الموافقة أكثر استقراراً (من الناحية الترموديناميكية) من المعقدات التي تحتوي مرتبطات البروم Br^- ، وبوجه عام لدينا:



يقال بأن المعقد أكثر استقراراً عندما تكون مقاومته على التفكك الإرجاعي مرتفعة. وبالتالي فإن المعقد $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ أكثر استقراراً وبصعب إرجاعه بالمقارنة مع $[\text{NiBr}_4]^{2-}$ ، فهو بالتالي يتمتع بكمون نظامي أكثر سالبية (أي قيمة كمون منخفضة).

5- أي من الثنائيتين التاليتين يتمتع بكمون نظامي أعلى:



الجواب:

الكمون النظامي الأعلى هو $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}/\text{Ni}$ والكمون النظامي الأكثر سالبية $[\text{Ni}(\text{en})_3]^{2+}/\text{Ni}$.



الفصل السادس

الطرائق الفيزيائية لدراسة المعقدات

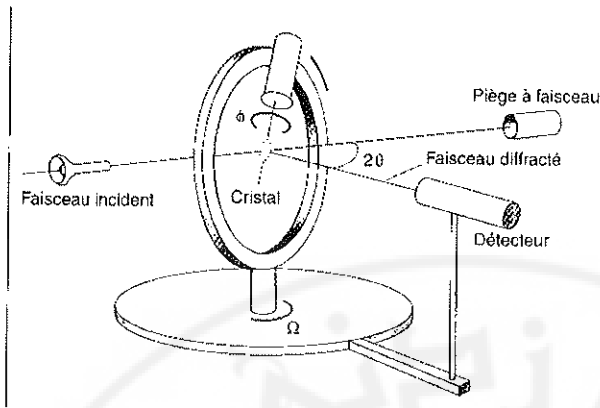
les méthodes physiques d' etude des complexes

يُوجد الكثير من الطرائق الفيزيائية التي تعمل على تحديد هوية المركب وصفاته ، والتي تُعد الأساس للتنبؤ عن إمكانية حدوث التفاعلات المختلفة . وسنذكر أهم هذه الطرائق وهي طرائق طيفية و طرائق مغناطيسية ، وانعراج أشعة X :

أ- انعراج أشعة X Diffraction des rayons X

تعد هذه الطريقة الأكثر استعمالاً وشيوعاً وأقل غموضاً في تحديد موقع الذرات في الجزيئات والأجسام الصلبة ، بصورة دقيقة ، وتقوم هذه الطريقة بدور مهم في مجال الكيمياء اللاعضوية ، بسبب التنوع الهائل لبنى المركبات في هذا المجال . فإذا كانت المعطيات الطيفية كافية لتحديد الجزيئات العضوية ، فإنها أقل فعالية لتحديد بنى وطبيعة المركبات اللاعضوية دون غموض . ويعتمد المختصون في الكيمياء اللاعضوية على المعلومات الأساسية المتعلقة بأطول وزوايا الروابط ، لتحديد طبيعة الروابط، وهذا ما تظهره دراسة انعراج أشعة X .

يتألف جهاز الانعراج كما في الشكل (40) من منبع الأشعة X بطول موجي محدد، ومن آلية معينة تسمح باستخدام بلورة وحيدة (و أحياناً مسحوق المركب المدروس) بالإضافة إلى كاشف لأشعة X . ويمكن التحكم بموقع الكاشف والبلورة عن طريق الحاسوب (الكمبيوتر) إذا تم توجيه البلورة باتجاهات مفضلة بالنسبة لأشعة X ؛ فإن هذه البلورة ستحرف (ستعرج) الأشعة X بزوايا محددة بصورة يمكن معها قياس شدة هذه الأشعة المنعرجة ، بتحريك الكاشف باتجاه الحزمة المنعرجة ، وبفضل تحكم الحاسوب، يمكن للكاشف الانتقال عبر جميع الانعكاسات ، ليقبس ويسجل الشدات الموافقة . من الشائع عادة تجميع الشدات والمواقع لأكثر من 1000 انعكاس والحصول على أكثر من 10 انعكاسات ملاحظة لكل بعد من الأبعاد البلورية للبنية المطلوب تحديدها (مواقع الذرات ومجال المواضع المشاركة بفعل التحريك الحراري).



الشكل (40) مخطط الانعراج لاشعة X

ب- طيوف الأشعة تحت الحمراء وأطياف رامان

Spectroscopie infrarouge et Raman

بما أن هذه الطرائق تعتمد أصلاً على التناظر في اهتزازات الجزيئات ، فلا بد إذاً من التطرق ولو باختصار لمثل هذه الظواهر :

إن اهتزاز الجزيئات ما هو إلا تشوه دوري طفيف بالنسبة لهندسة توازن الجزيئات . يُعد تحريض هذه الجزيئات بالأشعة تحت الحمراء (IR) أساس هذا الطيف ، كما يُعد تحريضها بفعل التصادم غير المرن مع الفوتونات في المجال المرئي وفوق البنفسجي أساس طيوف رامان Raman العالم الهندي الذي اكتشف هذه الظاهرة في السوائل عام 1928 . إن تفسير طيوف الـ (IR) ورامان تعتمد ببساطة على الأخذ بعين الحسبان تناظر الجزيئات .

الجزيئات المهتزة ونماذج الاهتزاز

Molécules vibrantes et les modes de vibration

نذكر ببعض القواعد الأساسية والعامة لاهتزاز الجزيئات من الناحية النظرية

الكوانتية:

1- السويات الطاقية الاهتزازية: Niveaux d'énergie vibrationnel

يمكن افتراض الرابطة في الجزيء كأنها نابض ، وأي استطالة لهذا النابض بمقدار x ، يؤدي إلى نشوء قوة استرجاع F أو قوة الاستطالة. تكون هذه القوة متناسبة مع الانزياح x بالمقارنة مع التوازن ، وفق العلاقة $F = -kx$ حيث يشير k إلى ثابت قوة الرابطة : كلما كانت الرابطة صلبة كان هذا الثابت كبيراً . تدعى الدقيقة المادية التي تخضع لمثل قوة الاستطالة هذه الهزاز التوافقي.

أوضحت حلول معادلة شرودنجر Schrödinger أن الطاقات المسموحة في حالة الهزاز التوافقي تعطى بالعلاقة التالية:

$$E = (v + 1/2) h \omega \quad \text{حيث} \quad \omega = \left(\frac{k}{m} \right)^{1/2} \quad \text{و} \quad h = h/2\pi$$

و $v = 0, 1, 2, 3, \dots$ وأن m الكتلة المخفضة للهزاز التوافقي . فإذا كان الجزيء المدروس ثنائي النوى غير المتجانسة ويتألف من ذرة كتلتها m_A وذرة كتلتها m_B ، فإن الكتلة المخفضة عند انزياح الذرتين أثناء الاهتزاز تعطى بالعلاقة :

$$1/m = 1/m_A + 1/m_B$$

يُعد هذا التعبير منطقياً ؛ لأن افتراض الذرة A كذرة ثقيلة مثلاً (أي أن $m_B \gg m_A$) ، يقود إلى أن الذرة B هي الوحيدة التي تنتقل بشكل واضح أثناء الاهتزاز ، وأن سويات الطاقة الاهتزازية تعود فقط إلى الكتلة الأخف m_B . إذاً يكون التردد ω مرتفعاً ؛ إذا كان ثابت القوة كبيراً (أي الرابطة صلبة) و كانت كتلة الهزاز صغيرة (أي إن الذرات الخفيفة فقط هي التي تنتقل أثناء اهتزاز الجزيء). تجدر الإشارة إلى وجود نقطتين هامتين جديرتين بالذكر تخص سويات طاقة الهزاز التوافقي.

تستعمل هذه الأطياف لتحديد فرق الطاقة بين مختلف الحالات الاهتزازية للجزيئات والأجسام الصلبة ، وكذلك لتحديد هوية المركبات بالمقارنة بين أطيافها وأطياف العينات القياسية ، يمكن للجزيء أو الجذور المهتزة امتصاص الأشعة تحت الحمراء. فإذا أدى هذا الامتصاص إلى حركة اهتزازية عبر مجال الجزيء أو الزمر (أو الجذور) ، تعكس التغيرات في عزم ثنائي القطب للجزيء أو للزمر ، فإن هذه

الجزئيات تتمتع بأطياف الأشعة تحت الحمراء المميزة مثل الجزئيات ثنائية النوى غير المتجانسة مثل HCl و $C=O$. في حين أن اهتزاز الجزئيات متماثلة النوى مثل الأكسجين والازوت ، لا يؤدي إلى تغيرات ملحوظة في عزم ثنائي القطب ، وبالتالي، فإن مثل هذه الجزئيات لن تعطي أطيافاً مميزة للأشعة تحت الحمراء .

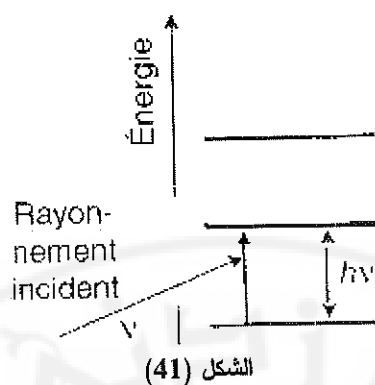
ويمكن أيضاً أن تعطي الأشعة تحت الحمراء وكذلك طيوف رامان معلومات مهمة تخص تناظر وشكل الجزئيات البسيطة وكذلك ثابت قوة الروابط .

عندما تحدث ظاهرة امتصاص الأشعة تحت الحمراء ، فإن فوتوناً من هذه الأشعة بتردد ν يُمتص ، مما يؤدي إلى نقل الجزيء إلى حالة اهتزازية مرتفعة . ولكي تحدث ظاهرة الامتصاص هذه ، ينبغي أن تكون طاقة هذا الفوتون موافقة للمسافة بين حالتَي اهتزاز للعينة . يتعلق تردد الأشعة تحت الحمراء التي يمتصها الجزيء أو الزمرة ، بعدة عوامل أهمها:

- كتلة الذرات المهتزة - ثابت قوة الرابطة - المحيط المجاور للزمرة ضمن الجزيء.

يعد العاملان الأول والثاني الأهم لتحديد تردد الأشعة تحت الحمراء الممتصة في الزمرة أو الجزيء ، ويمكن تطبيق العلاقة التي تربط فرق الطاقة بين مستويات طاقة الاهتزاز ΔE على الجزئيات متباينة النوى:

حيث يعبر k عن ثابت قوة الاستطالة في الجزيء ، ويعبر عن m عن الكتلة المخفضة للجزيء المدروس AB : $m = m_A m_B / (m_A + m_B)$. وبما أن الطاقة تعطى بالعلاقة $E = h \nu$ فبالتبديل بالعلاقة السابقة ، ينتج التردد:



الشكل (41)
الفوتون بتردد ν عند امتصاصه للأشعة تحت الحمراء

تستعمل طيوف الأشعة تحت الحمراء المحولة إلى فورييه Fourier transform infrared=FTIR) على نطاق واسع بسبب حساسيتها العالية وقدرتها على تحليل المعطيات العديدة . يستفيد جهاز المطيافية FTIR من التداخل بين شعاعين لمنبع واحد بعصاة امتصاص عريضة ، مما يسمح بالكشف عن إشارة تهتز مع الزمن ، وتتحول رياضياً وفقاً لفورييه إلى طيف امتصاص بتابعية التردد . يمكن استخدام عينات صلبة أو سائلة أو غازية أيضاً. تجهز عادة العينات الصلبة ممزوجة مع ملح بروميد البوتاسيوم KBr على شكل أقراص أو تمزج مع أحد الزيوت على شكل معلق . يعطي الطيف الناتج النسبة المنحولة بتابعية عدد الأمواج .

وهكذا تسمح دراسة طيوف الأشعة تحت الحمراء بإعطاء معلومات عن الروابط بين أيون المعدن الانتقالي والمرتبطات . إن مقارنة طيوف معقدات البولة مع الأيونات الثنائية للبلاتين والبلاديوم والنحاس والزنك والثلاثية للكروم والحديد ، تبين أن مرتبطة البولة تتساند مع البلاتين والبلاديوم الثنائيين من خلال الأزوت ، في حين تتساند مع الأيونات الأخرى من خلال الأكسجين . عندما يكون التساند عن طريق الأكسجين فإن امتصاص الأشعة تحت الحمراء يكون مماثلاً لطيف البولة ذاتها على الرغم من أن تواتر اهتزاز الرابطة C-O يكون أضعف بقليل من تواتر الاهتزازات في

المعقدات . لكن عندما يكون التساند عن طريق الآزوت ، فإن تواتر اهتزاز وتواتر التشوه في الرابطة N-H يتناقصان ، في حين يزداد تواتر الرابطة C-O ، وبالتالي فإن طيوف الأشعة تحت الحمراء للرابطة M-N في المعقدات تكون مختلفة بمجملها عن طيف البولة .

لقد بينت دراسة طيوف الأشعة تحت الحمراء لشكلي أيون المعقد $[Co(NO_2)(NH_3)_5]^{2+}$ أن الشكل الثابت هو معقد نثرو كستنائي اللون، حيث تتساند المرتبطة $(NO_2)^-$ مع الأيون المركزي (الكوبالت) عن طريق الآزوت (نثرو). في حين تتساند المرتبطة $(NO_2)^-$ مع الأيون المركزي (الكوبالت) عن طريق الأكسجين (نثريتو) لتشكيل أيون المعقد أحمر اللون $[Co(ONO)(NH_3)_5]^{2+}$. كما بينت هذه الدراسة أن أعداد موجة الاهتزاز المتناظرة وغير المتناظر للزمرة $Co-N \leftarrow O$ تبلغ القيمة cm^{-1} 1315، في حين تنحصر أعداد الموجة بين $1065 cm^{-1}$ و $1460 cm^{-1}$ في حالة الزمرة $Co-O-N=O$.

ج- قياس التأثيرية المغناطيسية

Mesure de la susceptibilité magnétique

يمكن قياس التجاذب أو التدافع بفعل الحقل المغناطيسي اعتماداً على تغير الوزن الظاهري لعينة تخضع لحقل مغناطيسي وفق طريقة ميزان غوي (balance de Gouy). ويكون هذا التغير الملحوظ في الوزن الظاهري للعينة ، عبارة عن مجموع حدين : أولهما الحد المعبر عن المغناطيسية الطردية المرتبطة بالإلكترونات العزباء وثانيهما الحد المعبر عن المغناطيسية العكسية والمشارك في كافة المركبات . ويكون بالطبع الحد المتعلق بالمغناطيسية الطردية أكبر من الحد الآخر بوجود الإلكترونات عزباء . وتكون القوة المطبقة على العينة متناسبة مع تدرج الحقل المغناطيسي . ويعطي القياس قيمة للتأثيرية المغناطيسية مع الآخذ بعين الحسبان التصحيح المعتمد للمغناطيسية العكسية باستعمال القياسات المطبقة على عينات تمتلك توزعاً إلكترونياً متجانساً لكن دون إلكترونات عزباء . ويقاس عملياً التغير في الوزن

الظاهري عندما يطبق فعل كهرومغناطيسي ، ويكون هذا التغير متناسباً مع المطواعة المغناطيسية للعينة ، التي تحدد بعدد الإلكترونات العزباء في العينة المدروسة. أما الطريقة الحديثة ، فتعتمد على قياس المطواعة المغناطيسية للعينات الصلبة اعتماداً على جهاز (SQUID) من الأصل

(Superconducting Quantum Interference Device) وهو جهاز حساس جداً يقيس مغناطيسية المادة المدروسة وهو بمثابة magnetomètre حيث تبلغ حساسيته 10^4 مرة من حساسية جهاز Gouy. يتألف جهاز (SQUID) من قسمين ، الأول يحتوي العينة المدروسة التي تحاط بمغناطيس عالي الناقلية ، يعمل تحت تأثير الحقل ، أما القسم الثاني فيحتوي الحلقة عالية الناقلية . حيث يمر منها التيار وهي مصنوعة من خلأط معدنية عالية النقاوة ، وتسمح بالكاشف عن تغيرات التدفق والحقل التحريضي ، حيث يمر التدفق المغناطيسي الكلي عبر الحلقة متحولاً إلى أجزاء كوانتية quantifié . يسمح هذا الجهاز بالقياس في مجال حراري بين 8,1 و 300 كلفن ، وفي مجال مغناطيسي من 7^- إلى 7^+ تسلا (Tesla) ، وفي مجال تردد بين 0.1 و 1500 Hz .

إن قياس العزوم المغناطيسية في المعقدات يعطي دلالة على وجود عدد الإلكترونات العزباء في المدارات d التابعة للأيون الإنتقالي في المعقدات ، إلا أن ذلك لا يسمح دائماً" باستقراء دقيق للبنية الفراغية بصورة أكيدة كما هو متوقع في البداية. فعلى سبيل المثال توقع الباحثون أن معقد ثنائي اسيتيل اسيتوناتو نيكل ثنائي، يتمتع ببنية رباعية الوجوه وبعدد تساندي أربعة، وأن نمط تهجينه sp^3 ؛ لأنه يتمتع بمغناطيسية طردية بوجود إلكترونين أعزبين في المدار d. وقد استبعدت البنية المربعة المستوية ؛ لأن مثل هذه البنية تتفق والمغناطيسية العكسية ، بالمقابل دلت أشعة X على أن البنية الموافقة هي بنية متماثرة ثلاثية بعدد تساندي 6 للنيكل.

إن هذا المثال يبين عدم وجود معيار واضح يربط بين الكيمياء الفراغية وعدد الإلكترونات العزباء، كما كان يعتقد في بداية نظرية رابطة التكافؤ الموجه. ومع ذلك يمكن الاستدلال على الترتيب الفراغي للمرتبطات من تغيرات قيم العزوم المغناطيسية

بالنسبة للقيم التي تعطيها عزوم السبين فقط. تجدر الإشارة إلى أن إسهامات العزوم المدارية في قيم العزوم المغنطيسية تكاد تكون منعدمة في المعقدات مثنى الوجوه ذات السبينات المنخفضة الموافقة للمدارات (d^6 و d^7) وكذلك في المعقدات الموافقة للمدارات (d^3 و d^5 و d^8 و d^{10}) ذات السبينات المرتفعة. في حين لا تكون هذه الإسهامات منعدمة في بعض التشكيلات الأخرى، ففي المعقدات رباعية الوجوه الموافقة للمدارات

(d^1 و d^2 و d^6 و d^7)؛

تكون الإسهامات المدارية منعدمة ، لكنها غير مهملة في التشكيلات الموافقة للمدارات (d^3 و d^4 و d^8 و d^9). أما في حالة التشكيلات ذات التناظر الأدنى، فإن الإسهامات المدارية لا يمكن أن توجد إلا في قليل من التشكيلات d^2 و d^4 ببنية هرم مربع ومستوي مربع ، وفي المعقدات ببنية ثنائي هرم بقاعدة مثلثية في d^3 و d^4 و d^5 و d^5 . مع ذلك يمكن للدراسات المغنطيسية أن تقوم بدور هام في تحديد البنى الفراغية للكثير من المعقدات اعتماداً على قيم العزوم المغنطيسية بالنسبة إلى تلك المحسوبة على أساس السبين الوحيد. فمثلاً تكون العزوم المغنطيسية في المعقدات رباعية الوجوه للنيكل الثنائي، أعلى من تلك العائدة للمعقدات مثنى الوجوه، حتى أن هذه العزوم تكون منعدمة في المعقدات المربعة المستوية.

الفصل السابع

الروابط في معقدات المعادن الانتقالية

Les liaisons dans les complexes des métaux de transition

نعتمد عادة على النظريات الثلاث المعروفة لشرح وتفسير طبيعة الارتباط في معقدات العناصر الانتقالية ، وهي نظرية رابطة التكافؤ (Théorie de la liaison de valance) ونظرية الحقل البلوري وحقل المرتبطات:

Théorie du champ cristallin et du champ des ligands

وأخيراً نظرية المدارات الجزيئية:

Théorie des orbitales moléculaires

وستناول كل نظرية على حدة للوصول إلى استكمال طبيعة الارتباط في المعقدات مع توضيح الفوارق الرئيسة بين هذه النظريات.

1- نظرية رابطة التكافؤ.

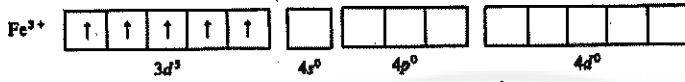
تعتمد هذه النظرية كما هو معلوم ، على التهجين أو الاتحاد الخطي بين المدارات الذرية للأيون المركزي وبين المرتبطات بتقديمها الأزواج الإلكترونية الموافقة لبنية المعقد أي للعدد التساندي الموافق ، وهذا يتطلب دراسة المعقدات الشائعة بأعدادها التساندية المعروفة : ثمثة الوجوه بالعدد التساندي 6 ورباعية الوجوه والمربعة المستوية ورباعية الأضلاع أو الزوايا (بالعدد التساندي 4).

أ- المعقدات ثمثة الوجوه.

إذا أخذنا على سبيل المثال أيون معقد سداسي سيانو حديد III وأيون سداسي ماء ، ديد III على التوالي: $[Fe(CN)_6]^{3-}$ و $[Fe(H_2O)_6]^{3+}$

بالنظر أولاً إلى البنية الإلكترونية لأيون الحديد في الحالتين حيث

تُستخدم المدارات التالية : $3d^5$ $4s^0$ $4p^0$ $4d^0$

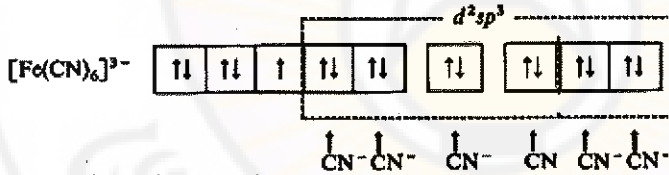


بما أن بنية المعقد هندسياً هي ثمانية الوجوه ، وأن أيون الحديد الثلاثي يضع خمسة إلكترونات غير متزاوجة في المدار d ، فلا بد من تحقيق ستة مدارات هجينة من النمط d^2sp^3 تنتج عن الاتحاد الخطي أو التغطية بين المدارات الذرية في أيون الحديد الثلاثي وهي:



يُستخدم المداران $d_{x^2-y^2}$ و d_{z^2} في التهجين؛ نظراً لتوجه الأنشطة وفق محاور الإحداثيات ، مما يجعلها قابلة للتغطية مع مدارات المرتبطات الموجهة أصلاً وفق هذه المحاور في المعقدات مئنة الوجوه .

تعتمد هذه النظرية على أن أيون المعقد $[Fe(CN)_6]^{3-}$ ، يتمتع بمغناطيسية طردية ضعيفة ، بالمقارنة مع المغناطيسية الطردية لأيون الحديد الثلاثي الحر ، مما يجعلنا نعتقد أن التوزيع الجديد يغدو على النحو التالي:



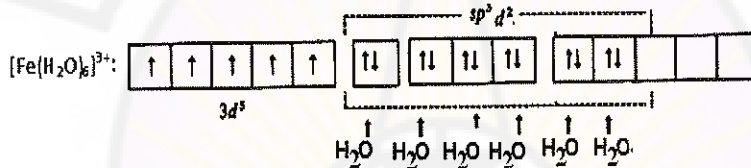
يمكن الافتراض أن كل مرتبطة CN^- تقدم زوجاً إلكترونياً ممثلاً بإشارة الضرب X ، يدخل زوجان منها المدارين d بعد أن تتكفى الإلكترونات الخمسة في السوية $3d$ على شكل زوج من الشائيات، وإلكترون أعزب في حجرة منفردة ، ويتوافق هذا التوزيع مع قاعدة هوند ، ومع قيمة منخفضة للعزم المغناطيسي المحسوب من العلاقة البسيطة:

$$M = \sqrt{n(n+2)} = \sqrt{1(1+2)} = \sqrt{3}\mu_B$$

حيث n يشير إلى عدد الإلكترونات العزباء ، $\mu\beta$ إلى واحدة العزم المغنطيسي مقدراً بالمغنتون بور .

تمت صياغة التهجين باستخدام مدارين من d الأخفض من P, S ، يقال بأن المعقد من المعقدات بمدار داخلية ، و بسببين منخفض، ونظراً لوجود عدد قليل من الإلكترونات العزباء .

بالمقابل يكون العزم المغنطيسي للمعقد $[Fe(H_2O)_6]^{3+}$ موافقاً تماماً لحالة الأيون Fe^{3+} ، بوجود خمسة إلكترونات عزباء وبعزم مغنطيسي مرتفع $M=5,92\mu\beta$ مما يوحي بأن الإلكترونات الخمسة بقيت منفردة في الحجيرات الخمسة ، مما يقتضي استعمال السويات الأعلى ، أي استخدام المدارات الخارجية $4S$ و $4P$ ومدارين من $4d$ لتحقيق النمط الضروري من التهجين الموافق للتساند مثنى الوجوه SP^3d^2 ، يقال عندها بأن المعقد بمدارات خارجية أو معقد بسبينات حرة أو معقد بسبين مرتفع:



تجدر الإشارة هنا إلى أن المدارات d المستعملة في التهجين هي نفسها $4d_{x^2-y^2}$ و $4d_{z^2}$ ، أما المدارات الأخرى التي تتوجه أنشطاتها مابين المحاور ، فتبقى خارج التهجين .

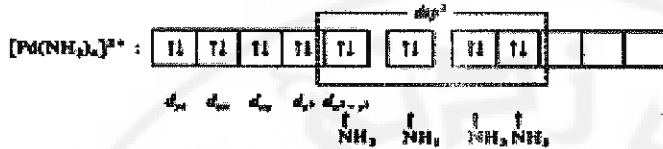
ب- المعقدات المربعة المستوية

يمكن استخدام المعالجة نفسها ، لكن باستخدام العدد التساندي 4 الموافق للمعقدات المربعة المستوية . تتميز هذه المعقدة بسبينات متزاوجة ، ويكون نمط التهجين من النوع dSP^2 . يمكن وصف هذه البنية أنها نتاج التغطية أو التهجين بين المدارات $d_{x^2-y^2}$ و S و P_x و P_y . يتحقق ذلك بتشكيل معقد بمدار d داخلي . تنطبق هذه الحالة على كل معقدات الإيونات الثنائية للبلاديوم والبلاتين بوجود أيون بينية

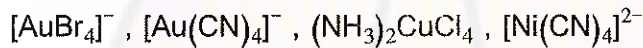
الإلكترونية $d^8(n-1)$ ، وكل المعقدات الموافقة للبنية $4d^8$ بمغناطيسية عكسية (جميع الإلكترونات متزاوجة).

يشكل أيون البلاديوم مع النشادر المعقد النشادري: $[Pd(NH_3)_4]^{2+}$ بمغناطيسية عكسية .

تفسر طبيعة الارتباط على النحو الآتي:



يمكن مصادفة هذا النمط من المعقدات المربعة المستوية بالتهجين dsp^2 في معقدات النيكل والنحاس وفضة من الشكل M^{2+} وفي معقدات الذهب الثلاثي أو الأحادي:

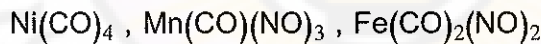


جـ- المعقدات رباعية الوجوه

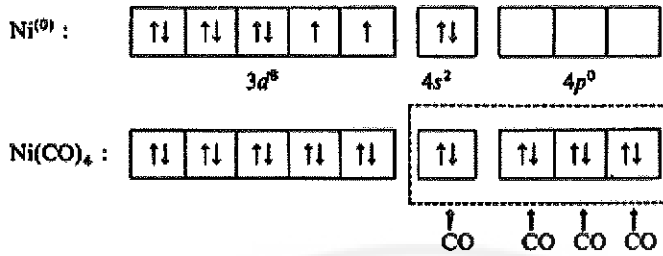
تعد المعقدات رباعية الوجوه أقل شيوعاً من المعقدات مثمثة الوجوه والمربعة المسطوية ، ويستثنى من هذه القاعدة المعقدات التالية ببنية رباعية الوجوه:

$[FeCl_4]^-$, $[CoCl_4]^{2-}$, $[CoBr_4]^{2-}$, $[CoI_4]^{2-}$, $[Co(SCN)_4]^{2-}$

وكذلك معقدات الكربونيل:



يفسر الارتباط في تشكيل مقعد رباعي كربونيل النيكل ، باستعمال أربعة مدارات هجينة من النمط sp^3 ، على افتراض أن النيكل هنا يحتفظ برقم الأكسدة صفر ، مما يقتضي على المرتبطات CO دفع زوج الإلكترونات في 4s ليحتل إحدى سويات d مما يدفع بالإلكتروني $3d^{10}$ و $3d^{10}$ على التزاوج وترك أحد المدارين لزوج الإلكترونات القادم من 4s ، وبهذا يتشكل المعقد بمغناطيسية عكسية :



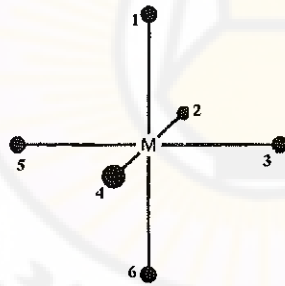
تمرين: قارن بين أيون معقد رباعي كلورو نيكل ثنائي ومعقد رباعي سيانو نيكل ثنائي ، علماً أن الأول يتمتع بمغناطيسية طردية ، في حين يتمتع الثاني بمغناطيسية عكسية .

2- نظرية الحقل البلوري *théorie du champ cristallin*

تطورت النظرية الأولى حول البنية الإلكترونية للمعقدات ؛ لتوضيح خصائص أيونات المعادن d ضمن البلورات الأيونية . دعيت نظرية الحقل البلوري ، حيث نفترض أن الثنائية الحرة التي تقدمها المرتبطة كشحنة سالبة منتظمة (أو كشحنة جزيئية سالبة لثنائي قطب كهربائي) ، تقوم بدفع إلكترونات المدارات d للأيون المعدني المركزي . يتركز هذا التقريب أصلاً على إنشطار المدارات d إلى مجموعتين ، بطاقات مختلفة ، وبذلك تستخدم هذه النظرية هذا الإنشطار إلى مجموعتين لتفسير عدد الإلكترونات العزباء للأيون والمعقدات ، وكذلك طيوها واستقرارها وخصائصها المغناطيسية . يمكن تصور هذا التقريب في نظرية الحقل البلوري ، حيث قد أهملت التأثيرات المشتركة بين المرتبطات وبين الأيون المعدني المركزي ، التي سنأخذها لاحقاً بعين الحسبان في تطوير نظرية الحقل البلوري لتصبح نظرية حقل المرتبطات . تعتمد هذه النظرية على التغطية أو التداخل بين مدارات d و مدارات المرتبطات ، لتشكيل مدارات جزيئية تمثل المعقدات . يكون الانشطار الثنائي للمدارات المشاركة ، بسبب الأيون المركزي ، هو نفسه من الناحية الكيفية في النظريتين ، إلا أن ثنائية الإنشطار، تسمح بفهم أفضل لأصل توزع الطاقات المختلفة .

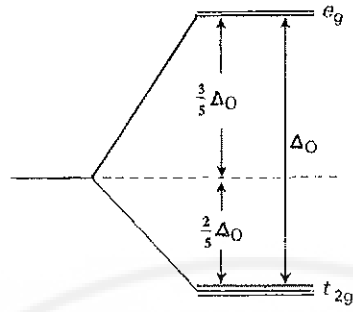
١- المعقدات مئمة الوجوه وفق نظرية الحقل البلوري

تعتمد أصلاً هذه النظرية على التجاذب الكهربائي الساكن بين الأيون المركزي المعدني الموجب، وبين المرتبطات ذات الشحنات السالبة. يحاط الأيون المعدني المركزي بست مرتبطات ، في هذه البنية مئمة الوجوه ، وتنموضع على محاور الإحداثيات الديكارتية . تحصل تأثيرات (تجاذبية) متبادلة قوية بين هذه المرتبطات والأيون المعدني المركزي ، والتي تقوم بدور مهم في ثباتية المعقد . ويضاف إلى هذه التأثيرات المهمة تأثيرات أقل أهمية، تعود إلى شدة التأثيرات المتبادلة (تدافعية) بين الإلكترونات التابعة للمدارات d والمرتبطات ، وهي تأثيرات متغيرة ؛ لاختلاف طبيعة وتوجهات المدارات الخمس . وعلى الرغم من أن هذه التأثيرات الأخيرة لاتأخذ سوى 10% من التأثيرات الكلية معدن - مرتبطة ، إلا أنها تقوم بدور مهم جداً ومؤثر في خصائص المعقدات، وستكون المحور الرئيس في دراستنا تحت هذا العنوان، وتكون هذه التدافعات هي المسؤولة عن انفصال أو انشطار سويات الطاقة. وتوضح على التتابع الأشكال (42) و (43) توزيع المرتبطات حول الأيون المعدني المركزي و انشطار سويات طاقة المدارات d في حقل بلوري مئمن الوجوه:



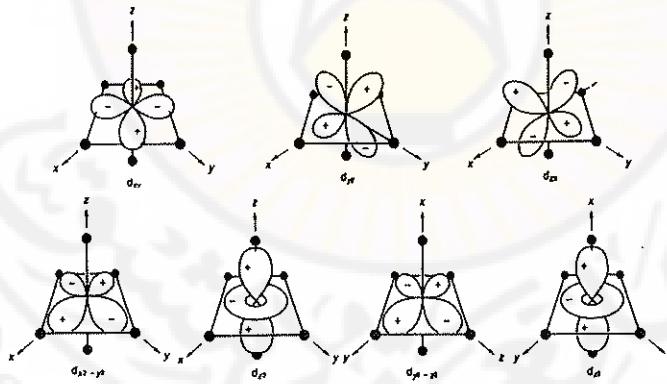
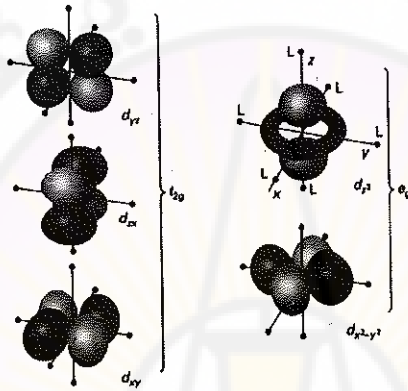
الشكل (42)

توزيع المرتبطات 1 و 2 و 3 و 4 و 5 و 6 حول كرة الأيون المركزي M



الشكل (43)

إنشطار مستويات المدارات d في حقل بلوري مئمن الوجوه



الشكل (44)

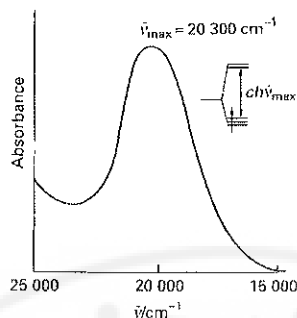
توجه أنشوطات المدارات d الخمسة في الفراغ

بالعودة إلى الشكل (42) وتصور توجه المدارات d من الشكل (44) نلاحظ أن الإلكترونات في المدارين الموجهين وفق محاور الإحداثيات ($d_{x^2-y^2}$ و d_{z^2}) تدفع بقوة بفعل الشحنة السالبة للمرتبطات المهاجمة على هذين المحورين (يمثلان مجموعة التناظر e_g في O_h كما في الشكل 43). بالمقابل تدفع بصورة أقل الإلكترونات في المدارات الثلاثة الموجهة ما بين المحاور وهي d_{xy} و d_{yz} و d_{zx} (مجموعة التناظر t_{2g} في الشكل 43). تشير نظرية المجموعات إلى أن المدارات e_g تنتردى بصورة مضاعفة أي إلى مدارين ، في حين تنتردى المدارات t_{2g} بصورة ثلاثية أي إلى ثلاثة مدارات، وهذا يقود بدوره إلى مخطط سويات الطاقة (شكل 43)، والذي يظهر المدارات t_{2g} بسويات أخفض من سويات المدارات e_g .

يُعبّر عن فرق الطاقة بين المجموعتين e_g و t_{2g} بمرتبة الترددي أو مقدار التضاعف بفعل الحقل البلوري أو حقل المرتبطات ويشار إليه بـ Δ_0 (O من Octaédrique).

تجدر الإشارة إلى أن الطاقة الوسطية تبقى ثابتة بالمقارنة مع طاقة المدارات d في حالة التناظر الكروي ، كما في حالة الذرة أو الأيون الحر.

يمكن تطبيق نظرية الحقل البلوري لفهم الخاصية الأكثر بساطة لطيف امتصاص أحد المعقدات d^1 كحالة أيون معقد $[Ti(H_2O)_6]^{3+}$. تبين نظرية الحقل البلوري أن قيمة الامتصاص الموافقة للقيمة 20300cm^{-1} تعود إلى الانتقال الإلكتروني e_g و t_{2g} (تعود هذه الرموز إلى مفهوم spectroscopique ، حيث يكتب أولاً رمز المدار الموافق لسوية الطاقة الأعلى). يمكن إذاً ربط القيمة 20300cm^{-1} بمرتبة الترددي أو مقدار التضاعف بفعل الحقل البلوري Δ_0 للمعقد.



الشكل (45)

طيف الإمتصاص الضوئي للمعقد $[Ti(H_2O)_6]^{3+}$

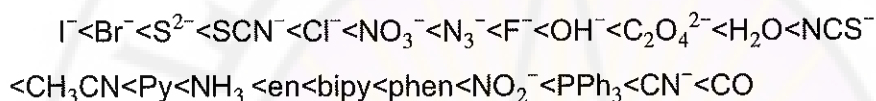
يتوجب التنويه إلى صعوبة تحديد قيم Δ_0 للمعقدات التي تحتوي أكثر من إلكترون في d ؛ لأن طاقات الانتقال لا تعتمد فقط على طاقات المدارات (التي نتمنى معرفتها)، إذ تعتمد أيضاً على طاقات التدافع بين الإلكترونات المدروسة، وهذا ويبين الجدول رقم (6) قيم Δ_0 الناتجة بفعل حقل المرتبطات للمعقدات ML_6 .

جدول (6) لقيم $\Delta_0 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$

	Ions	Ligands				
		Cl^-	H_2O	NH_3	en	CN^-
d^2	Cr^{3+}	13,7	17,4	21,5	21,9	26,6
d^5	Mn^{2+}	7,5	8,5		10,1	30
	Fe^{3+}	11,0	14,3			(35)
d^6	Fe^{2+}		10,4			(32,8)
	Co^{3+}		(20,7)	(22,9)	(23,2)	(34,8)
	Rh^{3+}	(20,4)	(27,0)	(34,0)	(34,6)	(45,5)
d^8	Ni^{2+}	7,5	8,5	10,8	11,5	

يتغير مقدار الانشطار أو مرتبة الترددي بفعل حقل المرتبطات ، بصورة نظامية بالاعتماد على طبيعة المرتبطات . يعتمد هذا الميل تجريبياً على ملاحظة بعض الانتظام الموجود في طيوف الإمتصاص التي يحصل فيها انتقال المرتبطات في المعقد . فعلى سبيل المثال يلاحظ في المعقد

$[CoX(NH_3)_5]^{n+}$ (حيث $X = I^-$ و Br^- و Cl^- و H_2O و NH_3)، انتقال اللون تبعاً للمرتبطة X حيث ينتقل اللون من البنفسجي الغامق (في حالة $X = I^-$) إلى اللون الزهري ($X = Cl^-$) إلى الأصفر (بوجود NH_3). تشير هذه الظاهرة إلى تزايد طاقة الانتقال الإلكتروني بأخفض سوية طاقية (أي تزايد Δ_0)، وذلك عندما تتغير المرتبطات وفق الترتيب المشار إليه. أضف إلى ذلك أن هذه التغيرات عامة؛ لأنه يلاحظ الترتيب ذاته للمرتبطات مهما كانت طبيعة الأيون المركزي، وبناء عليه رتبت المرتبطات في السلسلة الكيميائية الطيفية *la serie spectrochimique*، تبعاً لتزايد طاقات الانتقال عندما توجد هذه المرتبطات في المعقد، بحيث يلاحظ أن امتصاص المعقد للضوء في حالة سداسي سيانو يتوافق وسوية طاقة أكثر ارتفاعاً من تلك العائدة لحالة المعقد سداسي كلورو في حالة الأيون نفسه:



بالطبع يمكن تفسير هذه السلسلة اعتماداً على نظرية الحقل البلوري الكهربائي الساكن والروابط المشتركة σ و π . يشار بخط إلى الذرة المانحة في حالة المرتبطة متعددة الذرات.

ويمكن كذلك ملاحظة أن قيمة Δ_0 تعتمد على طبيعة الأيون المركزي، بحيث يصعب القول بوجه عام بأن مرتبطة معينة بحد ذاتها تمارس حقلاً قوياً أو ضعيفاً دون الأخذ بعين الحسبان طبيعة الأيون المركزي.

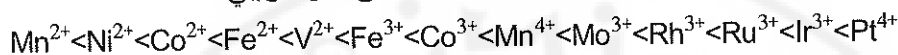
وهكذا يمكن اعتماد أهم العوامل المؤثرة في قيم Δ_0 وهي:

- 1- تزداد هذه القيم بازدياد درجة الأكسدة.
- 2- تزداد نزولاً في الفصائل من الأعلى إلى الأسفل أي بازدياد قيمة n رقم الدور.

يمكن تفسير العامل الأول بتغير رقم الأكسدة ، أي الشحنة ، إلى تناقص المسافة بين المعدن - المرتبطة ، بازدياد رقم الأكسدة (بازدياد الشحنة ، وبتناقص حجم الأيون).

أما العامل الثاني فهو يعكس امتداد المدارات 5d,4d في الفراغ بالمقارنة مع المدارات 3d .

تصنف السلسلة الكيميائية الطيفية للأيونات على نحو تقريبي:



وعليه يلاحظ كما سبق أن حضور الحقل البلوري في حالة المعقدات مثنى الوجوه ، يؤدي إلى تشكل مجموعتين من المدارات المنشطرة في سويتي طاقتين مختلفتين : السوية الأخفض، وتحمل ثلاث مدارات يرمز لها t_{2g} ، والسوية الأعلى ، وتحمل مدارين يرمز لها e_g . تعرف المسافة الفاصلة بين المجموعتين بـ Δ_0 وهي مسافة طاقة يعبر عنها باسم $10^{-1} \text{ (cm}^{-1})$ وهي تعبر عن مقلوب الطول الموجي ، وتزداد هذه المسافة الطاقةية Δ_0 (ويقال عنها مرتبة الترددي) على طول السلسلة الكيميائية الطيفية للمرتبطات، وتتغير كذلك تبعاً لطبيعة وشحنة الأيون المركزي .

طاقات استقرار حقل المرتبطات

Energie de stabilisation du champ des ligands (ESCL)

إذا كانت المدارات d الخمسة تأخذ طاقة E^0 للأيون المركزي ، وتأخذ E_1 لدى اقتراب المرتبطات ، فإن حقل المرتبطات سيؤدي (كما لاحظنا أنفاً) إلى فصل أو شطر المدارات الخمسة d (بطاقة E^0) إلى مجموعتين:

- ثلاثة مدارات d_e (أو t_{2g} رمز من نظرية المجموعات) وهي المدارات d_{xy} و d_{yz} و d_{zx} والتي تتوجه أنشوطاتها مابين المحاور y,z,x (شكل 44). ستكون إذاً هذه المدارات مستقرة بطاقة أدنى من طاقة المدارات الخمسة المتردية (dégénérée) في الأيون المركزي M^{n+} وعند تشكل المعقد ، حيث إن هذه المدارات متكافئة فيما بينها .

- ومدارين dy (أو eg أيضاً من نظرية المجموعات) وهي، $d_{x^2-y^2}$ و d_{z^2} حيث تتوجه الأنشوطات فيهما وفق المحاور Ox و Oy و Oz على التتابع ، أي وفق اتجاهات المرتبطات السالبة (شكل 44).

ينتج تتدافع أعظمي بين الإلكترونات والمرتبطات ، وستغدو هذه المدارات أقل استقراراً بطاقة أعلى من طاقات المدارات الخمسة المتردية في الأيون المركزي لدى تشكل المعقد.

إذا رمزنا بـ $\Delta\epsilon$ (أو Δt_{2g}) إلى انخفاض سويات الطاقة $E\epsilon$ عن السويات E_1 الموافقة لطاقة المدارات الخمسة في حقل المرتبطات فيكون:

$$E\epsilon = E_1 - \Delta\epsilon$$

وكذلك تأخذ المجموعة $d\epsilon$ الطاقة $E\epsilon$ والتي تُرفع عن E_1 بالمقدار $\Delta\gamma$ فيكون.

$$E\gamma = E_1 + \Delta\gamma$$

وبما أن العلاقة التي تحقق طاقات الإلكترونات d^{10} ستكون على نحو معبر:

$$6E\epsilon + 4E\gamma = 10E_1$$

فيمكن تبديل قيم $E\epsilon$ و $E\gamma$ بما يعادلها:

$$6(E_1 - \Delta\epsilon) + 4(E_1 + \Delta\gamma) = 10E_1$$

وبإبدال:

$$\Delta_0 = \Delta\gamma + \Delta\epsilon$$

$$\Delta\gamma = 3/5\Delta_0 \quad \text{و} \quad \Delta\epsilon = 2/5\Delta_0 \quad \text{ينتج أن:}$$

$$\Delta\gamma = 0.6\Delta_0 \quad , \quad \Delta\epsilon = 0.4\Delta_0 \quad \text{أو}$$

يمكن أن يكتب التعبير السابق:

$$6E_1 - 6\Delta\epsilon + 4E_1 + 4\Delta\gamma = 10E_1$$

على النحو الآتي :

$$-6\Delta\epsilon + 4\Delta\gamma = 0$$

وهذا يعني أن الجمع الجبري لتغيرات طاقة كل المدارات المشغولة مساو الصفر،

وهذا ينطبق على الحالة التي يكون فيها التأثير المتبادل بين الأيون المركزي M^{n+}

والمرتبطات L من النوع الكهربائي الساكن ، وتكون المسافة بين الشطرين كبيرة بحيث يتعذر التأثير بينهما.

وهكذا فإن طاقات المدارات t_{2g} ($d\varepsilon$) ستأخذ $E\varepsilon = E_1 - 0,4\Delta_0$ أي إنها

أقل بـ $0,4\Delta_0$ بالمقارنة مع الطاقة الوسطية للمدارات. وكذلك بالنسبة للمدارات e_g ($d\gamma$) ستكون $+ 0,6\Delta_0$. ينتج إذاً أن طاقة التشكيل الإلكتروني $(t_{2g})^{n_1}$ و $(e_g)^{n_2}$ بالمقارنة مع الطاقة الوسطى للمدارات التي تدعى طاقة استقرار حقل المرتبطات E_s أو اختصاراً (ESCL) —

Energie de stabilisation du champ des ligands حيث رمزنا بـ n_1

لعدد الإلكترونات الموزعة في المدارات الثلاثة t_{2g} و n_2 لعددتها في المدارين e_g . يمكن إذاً أن نعبر عن طاقة الاستقرار E_s بالعلاقة العامة كفرق طاقة أو ربح طاقة:

$$E_s = n_1 \Delta \varepsilon - n_2 \Delta \gamma$$

$$ESCL = E_s = \frac{\Delta_0}{5} (2n_1 - 3n_2) = (0,4n_1 - 0,6n_2) \Delta_0 \text{ أو}$$

$$\frac{4}{9} \Delta_0 \approx \Delta T \quad \text{وأن} \quad \Delta_0 \text{ وحدة}$$

يعطي الجدول (7) قيم طاقات استقرار حقل المرتبطات لمختلف التشكيلات الإلكترونية .

لاتشكل عموماً طاقة الاستقرار هذه سوى جزء من مائة من الطاقة الكلية لتشكل المعقد . ولذلك تعد طاقة الاستقرار كتغير في التأثير المتبادل الكلي بين الأيون المعدني والمرتبطات . تزداد شدة هذه التأثيرات المتبادلة بين المعدن والمرتبطة من يسار الجدول الدوري إلى يمينه، بفعل تناقص نصف القطر الأيونات M^{2+} .

هذا ويمكن لطاقة استقرار حقل المرتبطات أن تكون قياساً للطاقة الناتجة عن احتلال المدارات d بالمقارنة مع الطاقات الوسطى.

الجدول (7)

طاقات استقرار حقل المرتبطات في المعقدات ثمينة ورباعية الوجوه

d^n	أمثلة	مثمينة الوجوه		رباعية الوجوه	
		N إلكترون أعزب	ES	N إلكترون أعزب	ES
d^0	$\text{Ca}^{2+}, \text{Sc}^{3+}$	0	0	0	0
d^1	Ti^{3+}	1	0,4	1	0,6
d^2	V^{3+}	2	0,8	2	1,2
d^3	$\text{Cr}^{3+}, \text{V}^{2+}$	3	1,2	3	0,8
		Champ fort		Champ faible	
d^4	$\text{Cr}^{2+}, \text{Mn}^{3+}$	2	1,6	4	0,6
d^5	$\text{Mn}^{2+}, \text{Fe}^{3+}$	1	2,0	5	0
d^6	$\text{Fe}^{2+}, \text{Co}^{3+}$	0	2,4	4	0,4
d^7	Co^{2+}	1	1,8	3	0,8
d^8	Ni^{2+}	2	1,2	2	0,8
d^9	Cu^{2+}	1	0,6	1	0,4
d^{10}	$\text{Cu}^+, \text{Zn}^{2+}$	0	0	0	0

حدود الحقل الضعيف والحقل القوي.

لتحديد التشكيل الإلكتروني في الحالة الأساسية لمعقدات العناصر الإنتقالية d ، سنعتمد على التوزيع النسبي لسويات الطاقة $d\epsilon$ و $d\gamma$ المعتمد سابقاً.

نعتمد في توزيع الإلكترونات على مبدأ باولي Pauli ، حيث تبدأ التعبئة في المدارات الأخفض في طاقتها ، إذ يحتل كل مدار زوجاً إلكترونياً كحد أعظمي ، على أن تبدأ الإلكترونات بالتعبئة بالإلكترونات عزباء لكل مدار وهكذا.....

تحتل الإلكترونات الثلاثة الأولى $3d$ في المعقد المدروس ، كل منها في مدار من المدارات

الثلاثة t_{2g} بسبينات متوازية. تحتل مثلاً إلكترونات $\text{Ti}^{2+}(3d^2)$ و $\text{V}^{2+}(3d^3)$ المدارات الأخفض t_{2g} . وتكون طاقة استقرار معقدات هذه الأيونات:

- في حالة Ti^{2+}

$$E_s = (0,4n_1 - 0,6n_2) \Delta_0 = 2 \times 0,4 \Delta_0 = 0,8 \Delta_0$$

$$E_s = 3 \times 0,4 \Delta_0 = 1,2 \Delta_0 \quad \text{في حالة } V^{2+} -$$

أما في حالة الإلكترون الرابع الموافق للأيون $Cr^{2+}(d^4)$ ، فيمكن أن يتزوج في أحد مدارات $(t_{2g})^4$ ، ويلقى تدافعا قويا يدعى بطاقة التزاوج E_p ، وتكون طاقة استقرار المعقد الموافق هي:

$$E_s = 4 \times 0,4 \Delta_0 = 1,6 \Delta_0$$

وبما أن طاقة التزاوج E_p موجودة هنا فإن طاقة الاستقرار الناتجة ستكون :

$$E_s = 1,6 \Delta_0 - E_p$$

بالمقابل يمكن للإلكترون الرابع أن ينتقل إلى السويات (e_g) ، حيث لا توجد طاقة تزاوج ، وتكون طاقة المدار حينها أعلى من Δ_0 . وبما أن هذه الحالة تتوافق و $(e_g)^1$ و $(t_{2g})^3$ فإن طاقة الاستقرار ستساوي:

$$E_s = 3 \times 0,4 \Delta_0 - 0,6 \times 1 \Delta_0 = 0,6 \Delta_0$$

وعليه فإن التشكيل المقترح سيعتمد على القيم النسبية التالية :

$$0,6 \Delta_0 \text{ و } 1,6 \Delta_0 - E_p$$

1- إذا كان $E_p < \Delta_0$ ، أي حالة الحقل الضعيف ، فسنحصل على طاقة ضعيفة إذا توزعت الإلكترونات في المدارات الأعلى أي إن التشكيل الناتج سيكون $(e_g)^1$ و $(t_{2g})^3$.

2- إذا كان $E_p > \Delta_0$ ، أي حالة الحقل القوي ، فسنحصل على طاقة ضعيفة إذا توزعت الإلكترونات فقط في السويات الأدنى ويكون التشكيل الناتج $(t_{2g})^4$. وعلى سبيل المثال ، يكون التشكيل في الحالة الأساسية للمعقد $[Cr(H_2O)_6]^{2+}$ هو :

$(e_g)^1 (t_{2g})^3$ ، في حين يكون التشكيل الناتج في حالة المعقد $[Cr(CN)_6]^{4-}$ موافقا لـ $(t_{2g})^4$ حيث يكون المرتبط CN^- بحقل قوي نسبيا" وفقاً للسلسلة الكيميائية الطيفية.

نستنتج أن التشكيل الإلكتروني في الحالة الأساسية للمعقدات الموافقة لـ $3d^1$ و $3d^2$ و $3d^3$ لا يعاني من أي غموض ، حيث لا يوجد تنافس بين طاقة الاستقرار E_s وطاقة التزاوج E_p ، وبالتالي ستكون التشكيلات الموافقة على التتابع $(t_2g)^1$ و $(t_2g)^2$ و $(t_2g)^3$ و لكن بالمقابل سيكون التنافس موجوداً في حالة المعقدات $3d^n$ حيث $4=n$ أو 5 ؛ لأن الحقل القوي سيسمح للإلكترونات بأن تحتل السويات الأخفض (ويعطي التشكل $(t_2g)^n$) ، في حين سيسمح الحقل الضعيف للإلكترونات أن تفلت من طاقة التزاوج لتصعد إلى المدارات الأعلى ، وتغزو التشكيلات على النحو $(t_2g)^3 (eg)^1$ في حالة $n=4$ و $(t_2g)^2 (eg)^2$ في حالة $n=5$ حيث يتوافق التشكيل الأخير مع توزيع الإلكترونات على كل المدارات بسببنا متوازية .

عندما تكون التشكيلات الإلكترونية المختلفة ممكنة ، فإن الشكل الموافق لأقل عدد من السببنا الإلكترونية المتوازية يدعى المعقدات الموافقة لسببنا ضعيفة ، في حين يدعى التشكل الموافق لأكثر عدد من السببنا الإلكترونية المتوازية معقدات السببنا القوية . وهكذا فإن المعقد $3d^4$ يكزن بسببنا ضعيف ، إذا كان الحقل البلوري قوياً ، ويكون بسببنا قوي إذا كان الحقل البلوري ضعيفاً . وهذا أيضاً ينطبق على المعقدات $3d^5$. ويمكن أيضاً أن توجد التشكيلات الإلكترونية بسببنا ضعيفة و بسببنا قوية في حالة المعقدات $3d^6$ و $3d^7$. ينتج عن تطبيق حقل قوي على هذه الحالات وعلى التتابع ، تشكيلات بسببنا ضعيفة $(t_2g)^6$ (لا يوجد أي إلكترون أعزب) وتشكيلات $(t_2g)^6 (eg)^1$ (يوجد إلكترون أعزب) ، بالمقابل ينتج عن تطبيق حقل ضعيف وعلى التتابع تشكيلات بسببنا قوية $(t_2g)^4 (eg)^2$ (وجود أربعة إلكترونات عزباء) و $(t_2g)^5 (eg)^2$ (وجود ثلاثة إلكترونات عزباء) .

تعتمد قوة الحقل البلوري (مقاسة بقيمة Δ_0) وطاقة تزاوج السببنا (مقاسة بـ E_p) كلتاهما على طبيعة المعدن وطبيعة المرتبطة ، وبالتالي لا يمكن تحديد نقطة معينة بذاتها في السلسلة الكيميائية الطيفية، حيث تمر المرتبطات من سببنا قوية إلى سببنا ضعيفة. بالمقابل توجد بصورة شائعة المعقدات بسببنا ضعيفة ، في حالة

المرتبطات الموجودة في أعلى سلم السلسلة الكيميائية الطيفية مثل CN^- المرتبطة مع أيونات معادن 3d ، ويكون حقل هذا النوع من المرتبطات قوياً ، ويؤدي إلى معقدات بسببيات متزاوجة. وبالمقابل أيضاً" توجد معقدات شائعة بسببيات قوية في حالة المرتبطات الواقعة في أسفل السلسلة الكيميائية الطيفية مثل F^- و H_2O المرتبطة مع أيونات معادن 3d ، ويكون الحقل في هذه الحالة ضعيفاً ، ويؤدي إلى معقدات بسببيات قوية أو سببيات حرة أما في حالة معقدات d^n مثمثة الوجه حيث تأخذ n من 1 إلى 3 ومن 8 إلى 10 ، فإن التشكيل الإلكتروني سيكون واضحاً بدون غموض بحيث لا نستخدم معه صيغة الحقل القوي أو الحقل الضعيف.

يلاحظ الآن في معقدات أيونات المعادن الانتقالية للمدارات 4d و 5d أن قيم مرتبة الترددي Δ_0 مرتفعة جداً بالمقارنة مع Δ_0 التابعة لمعقدات أيونات معادن المدارات 3d ، وهذا يقود إلى معقدات بتشكيل إلكتروني مميز بحقل بلوري قوي ، وبسببيات ضعيفة ، كما هو واقع الحال في المعقد $[RuCl_6]^{2-}$ الموافق للمدار 4d بالتشكيل الإلكتروني $(t_{2g})^4$ ، ويتوافق مع حقل بلوري قوي على الرغم من أن مرتبة الكلور تأتي في أسفل السلسلة الكيميائية الطيفية ، وهذا ما يحدث بدوره مع المعقد $[Ru(Ox)_3]^{3-}$ بالتشكيل الإلكتروني $(t_{2g})^5$ بسببيات ضعيفة، في حين يكون المعقد $[Fe(Ox)_3]^{3-}$ بالتشكيل الإلكتروني $(e_g)^2 (t_{2g})^3$ بسببيات قوية ؛ لأن الحديد ينتمي للمدار 3d في حين أن عنصر الروثينيوم ينتمي للمدار 4d .

نستنتج أخيراً أن التشكيل الإلكتروني في الحالة الأساسية لمعقد ما ، يعكس القيم النسبية لمقدار التضاعف أو ما يدعى بانشطار المدارات أو اختصاراً Δ_0 بفعل حقل المرتبطات وبفعل طاقة تزاوج الإلكترونات . وتكون المعقدات الموافقة لـ d^n مع n من 4 إلى 7 ، بسببيات قوية بوجود الحقل الضعيف ، وبسببيات ضعيفة بفعل الحقل القوي . وبالمقابل فإن معقدات المعادن 4d و 5d تكون دائماً بسببيات ضعيفة .

القياسات المغناطيسية Mesures magnétiques

إن التمييز التجريبي بين المعقدات بسببناات مرتفعة و منخفضة ، يعتمد أساساً على الصفات المغناطيسية لهذه المعقدات ، فيقال معقدات بمغناطيسية عكسية ، إذا كان لديها ميل للابتعاد عن الحقل المغناطيسي المطبق ، بالمقابل يقال معقدات بمغناطيسية طردية (متوازية) (paramagnétique) إذا انجذبت باتجاه هذا الحقل. ويمكن التمييز بين الصفات تجريبياً ، اعتماداً على طريقة قياس التأثيرات المغناطيسية (susceptibilité) المنوه عنها سابقاً. تعود عادة أهمية المغناطيسية الطردية لماده ما إلى عزمها ثنائي القطب المغناطيسي ، أي كلما كان العزم ثنائي القطب المغناطيسي للمعقد كبيراً ، كانت المغناطيسية الطردية للعينة مهمة.

يعطي العزم الزاوي المداري والعزم الزاوي للسبين في حالة الذرة الحرة ولادة العزم المغناطيسي الذي يسهم في نشوء المغناطيسية الطردية . عندما تنتمي الذرة أو الأيون إلى المعقد ، يمكن حذف كل العزوم الزاوية المدارية ؛ بسبب التأثيرات المتبادلة بين الإلكترونات ومحيطها غير الكروي . بالمقابل يبقى العزم الزاوي للسببناات الإلكترونية، الذي يعطي ولادة المغناطيسية الطردية للسبين الوحيد والذي يميز الكثير من معقدات المعادن الانتقالية d. ويعبر حينها عن العزم المغناطيسي للسبين الوحيد M لمعقد ما، على أنه العدد الكوانتي للسبين الكلي معبراً عنه بوحدة المغنتون بور اختصاراً (μ_B) .

$$M=2[S(S+1)]^{1/2} \mu_B$$

حيث μ_B ما هو إلا المقدار الفيزيائي المشتق من العلاقة :

والمعروفة بالمغنتون بور

$$\mu_B = \frac{eh}{2me} = 9,274 \times 10^{-24} \text{ J.T}^{-1}$$

تتحول علاقة العزم المغناطيسي إلى الشكل:

$$M= [n(n+2)]^{1/2} \mu_B$$

بافتراض أن لكل الكترون عدد كوانتي بسبين $n/2$ ، وفي حالة n الكترون ، فإن لها

$$S=n/2$$

يمكن إذاً من خلال قياس العزم المغنطيسي لمعقد ما له المدار d تحديد عدد الإلكترونات العزباء الموجودة في أيون هذا المعقد، وبذلك يمكن تمييز المعقدات ذات السبينات القوية عن الضعيفة . وهكذا تسمح القياسات المغنطيسية للمعقدات الموافقة لـ d^6 ، بتمييز التشكيلات الإلكترونية الموافقة للسبينات القوية $(t_{2g})^4 (e_g)^2$ ($n = 4$) والعزم $M=4.99$ مغنتون بور) عن تلك الموافقة للسبينات الضعيفة بالتشكيل $(t_{2g})^6$ ($n=0$ و $S=0$ و $M=0$).

يعطي الجدول (8) قيم العزوم المغنطيسية للسبين الوحيد الموافق للتشكيل الإلكتروني $(t_{2g})^n (e_g)^m$ ، في الحالتين التجريبية المقاسة والنظرية المحسوبة لمعقدات $3d$.

يلاحظ أن القيم التجريبية للعزوم المغنطيسية لمعقدات $3d$ (وبعض معقدات $4d$) قريبة من تلك المحسوبة على أساس السبين الوحيد، ويمكن بالتالي استنتاج - وبدقة - عدد الإلكترونات العزباء، واستنباط التشكيل الإلكتروني للحالة الأساسية للمعقد. فعلى سبيل المثال يكون أيون المعقد $[Fe(H_2O)_6]^{3+}$ بمغنطيسية طردية وبعزم تجريبي 6.3 مغنتون بور. بالنظر إلى الجدول السابق (8)، يلاحظ أن هذه القيمة موافقة لخمس إلكترونات، مما يتيح لنا بالتنبؤ بالتشكيل الموافق لهذه القيمة $(t_{2g})^3 (e_g)^2$.

الجدول (8)

العزوم المغنطيسية المحسوبة والتجريبية للسبين الوحيد

Ion	n	S	μ/μ_B	
			المحسوب	تجريبي
Ti^{3+}	1	$\frac{1}{2}$	1.73	1.7-1.8
V^{3+}	2	1	2.83	2.7-2.9
Cr^{3+}	3	$\frac{3}{2}$	3.87	3.8
Mn^{3+}	4	2	4.90	4.8-4.9
Fe^{3+}	5	$\frac{5}{2}$	5.92	5.9

نتيجة: يمكن استعمال القياسات المغنطيسية لتحديد عدد الإلكترونات الموافقة للسبينات الحرة غير المتزاوجة لمعقد ما، وتحديد التشكيل الإلكتروني الموافق.

تمرين:

استنتج التشكيل الإلكتروني إذا علمت أن العزم المغنطيسي لمعقد أيون الكوبالت الثلاثي هو 4 مغنتون بور.

الجواب :

بما أن أيون الكوبالت الثلاثي يتميز بـ d^7 فله التشكيل الإلكتروني:

$$(t_{2g})^5 (e_g)^2 \text{ بسبين قوي، يتفق والعزم } 3.87 \text{ مغنتون بور}$$

$$(t_{2g})^6 (e_g)^1 \text{ بسبين ضعيف، يتفق والعزم } 1.7 \text{ مغنتون بور}$$

نستنتج إذا أن التشكيل الموافق سيكون بسبين قوي $(t_{2g})^5 (e_g)^2$.

تمرين: يبلغ العزم المغنطيسي في أيون معقد سداسي إيزوثيوسياناتو منغنيز ثنائي، القيمة 6.06 مغنتون بور ، فما هو التشكيل الإلكتروني الموافق؟ .

الجواب :

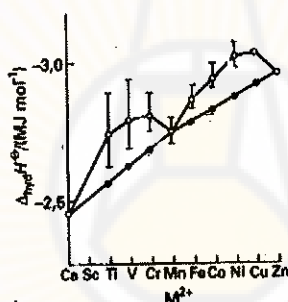
بما أن أيون المعقد $[Mn(NCS)_6]^{4-}$ فالمنغنيز ثنائي بـ d^5 وله التشكيل الأول $(t_{2g})^3 (e_g)^2$ وله العزم الموافق لخمسة إلكترونات عزباء بقيمة 5.9 مغنتون بور، فهو يوافق التشكيل بحقل ضعيف. أما التشكيل الثاني فهو $(t_{2g})^5 (e_g)^0$ بعزم يوافق الكترون واحد فقط بقيمة عزم محصور بين 1.7 و 1.8 بحقل ضعيف.

لقد تم تفسير التشكيلات الإلكترونية للمعقدات اعتماداً على العزم المغنطيسي وفق نظرية السبين الوحيد ودون تدخل العزم المداري الذي يمكن أن يرفع من قيمة العزم المغنطيسي على أساس السبين الوحيد، فعلى سبيل المثال يمكن أن يكون العزم المغنطيسي لأيون معقد سداسي سيانوحديد ثلاثي 2.3 مغنتون بور وهو وسط بين قيمة العزم على أساس السبين الوحيد وهي 1.7 مغنتون بور والقيمة 2.8 مغنتون بور الموافقة لوجود الكترونين أعزبين ، مما يقود إلى أن نظرية السبين الوحيد قد أخفقت هنا ، ولا بد من افتراض تدخل العزم المداري الزاوي، ولإظهار هذا العزم لابد من

إيجاد مدار فارغ أو نصف ممتلئ بطاقة قريبة من طاقة المدارات المشغولة بالالكترونات عزباء . يسمح هذا الافتراض باستعمال هذا المدار حيث تتحرك الإلكترونات ضمن المعقد مما يؤدي الى نشوء عزم مغنطيسي مداري يسهم في قيمة العزم المداري الكلي . يمكن بوضوح ملاحظة الاختلاف بقيم العزم على أساس السبين الوحيد في حالة المعقدات بسبينات قوية $3d^6$ و $3d^7$.

التبادل الحراري الكيميائي *corrélations thermochimiques*

يسمح مفهوم طاقة استقرار حقل المرتبطات بشرح التغيرات غير المنتظمة لأنتالبية إماهة أيونات المعادن الانتقالية $3d$ الشكل (46) . يُلاحظ أولاً تزايد منتظم خطي ممثلاً بالنقاط السوداء، يمثل القوة المتزايدة للرابطة بين المرتبطات H_2O والأيون المركزي ؛ بسبب تناقص نصف القطر الأيوني في الدور الثالث من اليسار إلى اليمين، ثم يلاحظ ثانياً وجود تحديبين على شكل موجتين لأنتالبية الإماهة بالنسبة للخط المستقيم الأول، وهذا يعكس تغير طاقة استقرار حقل المرتبطات .



الشكل (46)

تغير أنتالبية إماهة الأيونات M^{2+} ($3d$)

لقد توضح لنا حين تم حساب طاقة استقرار المعقد E_s أن هذه الطاقة تزداد من d^1 إلى d^3 ، ثم تتناقص فوراً حتى d^5 ثم تعود لتزداد حتى d^8 ، وقد تصل إلى d^9 كحالة خاصة .

حسبت النقاط السوداء الموضحة على الشكل السابق (46) بطرح طاقة الاستقرار Es في حالة السبين القوي من $\Delta H(hyd)$ باستخدام قيم Δ_0 من جدول طاقات استقرار حقل المرتبطات . يلاحظ أن طاقة الاستقرار قد حسبت بدءاً من المعطيات الطيفية مع الأخذ بعين الحسبان طاقة الرابطة للمرتبطات في حالة المرتبطات المدروسة .

تمرين: لاستعمال طاقة الاستقرار مع الأخذ بعين الحسبان الخصائص الحرارية الكيميائية.

تشكل الأكاسيد MO التساند مثنى الوجوه مع الأيونات المعدنية ، وتتمتع بطاقات شبكية مبينة على النحو الآتي: (والمطلوب توضيح هذه التغيرات بتابعية طاقة الاستقرار Es)

CaO	TiO	VO	MnO	
3460	3878	3913	3810	KJ/mol

إن الميل العام في المدار d هو تزايد الطاقة الشبكية بدءاً من $CaO (d^0)$ حتى $MnO (d^5)$ ، كلما تناقص نصف القطر الأيوني ، علماً أن طاقة استقرار Ca^{2+} و Mn^{2+} منعدمة . بما أن O^{2-} مرتبطة بحقل ضعيف ، فإن طاقة استقرار $TiO (d^2)$ تساوي $0.8 \Delta_0$ و $VO (d^3)$ تساوي $1.2 \Delta_0$ من جدول طاقات الاستقرار . نستنتج أن القيم المرتفعة في قيم الانتالبية الشبكية في TiO و VO إنما يعود إلى طاقة استقرار حقل المرتبطات .

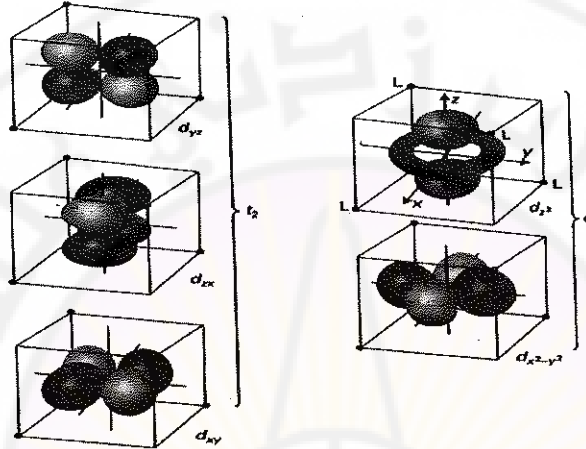
ب- المعقدات رباعية التساند في الحقل البلوري:

Les complexes tétracoordinés

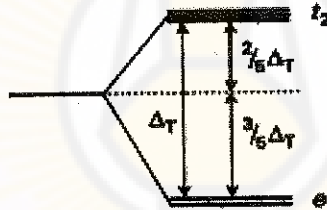
تأتي المعقدات رباعية الوجوه والمربعة في المرتبة الثانية بعد المعقدات مثمثة الوجوه من حيث شيوعها . يمكن إجراء التطبيقات نفسها التي تمت مناقشتها على المعقدات مثمثة الوجوه اعتماداً على نظرية الحقل البلوري مع الأخذ بعين الحسبان الاختلاف في طاقة المدار d .

ج- المعقدات رباعية الوجوه Les complexes tétraédrique

يشطر أو يقسم الحقل البلوري رباعي الوجوه المدارات d إلى مجموعتين ، إحداهما مضاعفة (متردية) إلى مدارين والأخرى متردية إلى ثلاث مدارات ، كما في الشكل (47). يمكن توضيح توزيع سويات طاقة المدارات المستعملة في الشكل (48) لتطبيق مبدأ البناء لتحليل وتفسير المعقدات رباعية الوجوه وفق نظرية الحقل البلوري.



الشكل (47)



الشكل (48)

يؤدي تطبيق الحقل البلوري رباعي الوجوه على مجموعة المدارات d إلى إنشطارها إلى مجموعتين: المجموعة e من مدارين أقل توجهاً نحو المرتبطات وبطاقة أقل. والمجموعة t_2 من ثلاثة مدارات متوجهة نحو المرتبطات وبطاقة أعلى

حيث تحتل المدارات الثلاثة المتردية t_2 السويات الطاقة الأعلى ، في حين تحتل المجموعة المضاعفة المتردية e السوية الطاقة الأدنى .

يمكن أن نشرح هذا الاختلاف في توزيع الطاقات اعتماداً على توجه المدارات d في الفراغ لدى اقتراب المرتبطات منها . يتوجه المداران e ما بين موقع المرتبطات وشحناتها السالبة، و بعبارة أخرى ، تهاجم المرتبطات هنا ما بين المحاور، أي لا تتوجه نحوها مباشرة مما يجعلها أكثر استقراراً (بطاقة أقل) . بالمقابل فإن المدارات الثلاثة t_2 تتوجه مباشرة نحو المرتبطات ، وتحمل السويات الطاقية الأعلى . يضاف إلى الاختلاف الأول ، أن مقدار التضاعف ΔT لحقل المرتبطات لمعقد رباعي الوجوه أقل من Δ_0 ، كما هو متوقع لمعقد يتمتع بعدد أقل من المرتبطات $\Delta_0 > 1/2 \Delta T$ ، وهذا ما يصعب تفسيره ، وينتج أن المعقدات الشائعة والتي سنتناولها هي المعقدات رباعية الوجوه بحقل ضعيف كما في الجدول.

الجدول (9)

جدول يمرتبة انتردي ΔT للمعقدات رباعية الوجوه

المعقد	$\Delta T / \text{cm}^{-1}$
VCl_4	9010
$[\text{CoCl}_4]^{2-}$	3300
$[\text{CoBr}_4]^{2-}$	2900
$[\text{CoI}_4]^{2-}$	2700
$[\text{Co}(\text{NCS})_4]^{2-}$	4700

تحسب طاقة استقرار المعقدات رباعية الوجوه على نحو مماثل لمثلث الوجوه. إذا رمزنا بـ Δt_2 إلى فرق أو ارتفاع السوية E_{t_2} عن السوية الطاقية E_1 للمدارات الخمسة فيكون:

$$E_{t_2} = E_1 + \Delta t_2$$

وبالمثل إذا رمزنا بـ Δe إلى انخفاض السوية E_e عن السوية E_1 فيكون :

$$E_e = E_1 - \Delta e$$

وعلى غرار ما حصل في المعقدات مثلثة الوجوه نستنتج أن :

$$\Delta e = \frac{3}{5} \Delta T \quad , \quad \Delta t_2 = \frac{2}{5} \Delta T$$

وعليه فإن طاقة استقرار المعقد رباعي الوجوه E_{s_T} تعطى بالعلاقة :

$$Es_T = n_1 \Delta e - n_2 \Delta t_2$$

حيث n_1 عدد الكثرونات السوية e و n_2 عددها في السوية t_2
نبدل فنحصل على :

$$Es_T = n_1 \times \frac{3}{5} \Delta T - n_2 \times \frac{2}{5} \Delta T$$

ومنه

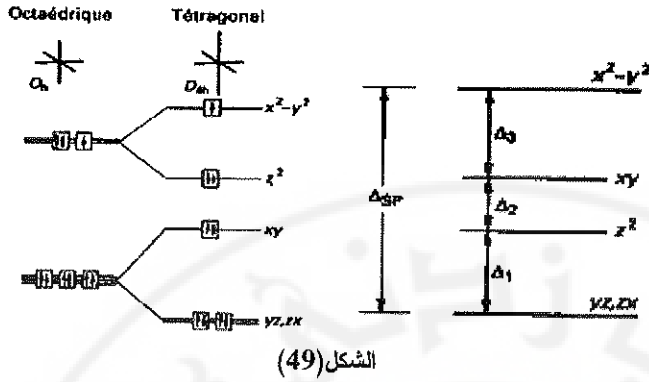
$$Es_T = \Delta T \times \frac{1}{5} (3n_1 - 2n_2)$$

د- المعقدات الرباعية والمربعة المستوية وفق الحقل البلوري

complexes tétragonaut et carrés plans

يمكن أن يشكل النحاس $d^9(II)$ معقدات سداسية التساند ، تبتعد عموماً عن التناظر الطبيعي O_h ، وتعاني غالباً من تشوه نحو رباعي موشوري ، وينسحب الأمر أيضاً على المعقدات الموافقة لـ d^7 بحقل بلوري ضعيف التي تعاني كذلك من التشوه ، ولحسن الحظ ليست بالمعقدات الشائعة .

من الممتع أن نأخذ البنية مثمثة الوجوه كمنطلق لشرح البنية سداسية التساند والتي تتمتع بهندسة مشوهة تتجه نحو الهندسة المربعة المستوية . إن التشوه الحاصل في بنية رباعية موشورية يتفق تماماً مع استطالة تتبع المحور Oz (الموافق لابعاد المرتبطات على هذا المحور) يقابله انكماش وفق المحاور Ox و Oy ، مما يؤدي بدوره إلى انقاص طاقة المدار $eg(dz^2)$ ورفع طاقة المدار $t_{2g}(dz^2-y^2)$.



(A)

(B)

تأثير التشوه ضمن بنية رباعية موشورية في
(إنكماش وفق المحاور Ox و Oy واستطالة على Oz
(في طاقة المدار d (تعبئة الإلكترونات في معقد d^9)

توزع مستويات طاقة المدارات
في البنية المربعة المستوية

ينتج مما سبق أن وجود الكترول أو الكترولين أو ثلاثة في المدارات e_g (كما
في d^7 و d^8 و d^9) سيعزز التشوه في بنية رباعية موشورية. على سبيل المثال المعقد
الموافق لـ d^9 و لتشكيل الإلكترون $(t_{2g})^6(e_g)^3$ ، يؤدي مثل هذا التشوه إلى
تحريض الاستقرار لزوج إلكترون وعدم استقرار لإلكترون واحد. ويمكن إذا التنبؤ
بتشوه مماثل ، عندما يوجد الكترول أو اثنين أو ثلاثة الكترولونات في المعقد؛ لأن كل
حالة تشوه توافق خفض الطاقة الكلية .

يمكن للتشوه الحاصل في المعقد d^8 بسبب قوي $(t_{2g})^6(e_g)^2$ أن يكون مهماً
لإجبار الإلكترونين الأعزبين $(e_g)^2$ على التزاوج في المدار d_{z^2} . ويمكن لهذا التشوه
أن يذهب بعيداً لإبعاد المرتبطات كلياً على المحور Oz ، وتشكيل المعقدات d^8
المربعة المستوية كما في المعقدات $Rh(II)$ و $Ir(I)$ و $Pt(II)$ و $Au(III)$ و $Pd(II)$.

يعود شيوع المعقدات المربعة المستوية لعناصر الأدوار $4d^8$ و $5d^8$ إلى القيم المرتفعة لمقادير الانقسام أو الإنشطار بفعل حقل المرتبطات ، مما يؤدي إلى استقرار مرتفع لحقل المرتبطات في المعقدات بسببونات منخفضة . بالمقابل ، تكون معقدات المعادن $3d$ رباعية الوجوه (مثل المعقد $[NiX_4]^{2-}$ حيث X أيون هالوجين) ، ويعود ذلك إلى أن مقادير الإنشطار بفعل حقل المرتبطات تكون عموماً منخفضة جداً . لا تكون طاقة استقرار المعقدات هنا (ESCL أو اختصاراً E_s) مرتفعة جداً ، إلا إذا كانت المرتبطة في أعلى ترتيب السلسلة الكيميائية الطيفية ، وهذا يحرض عندها إمكانية تشكل المعقدات المربعة المستوية مثل $[Ni(CN)_4]^{2-}$.

نتيجة :

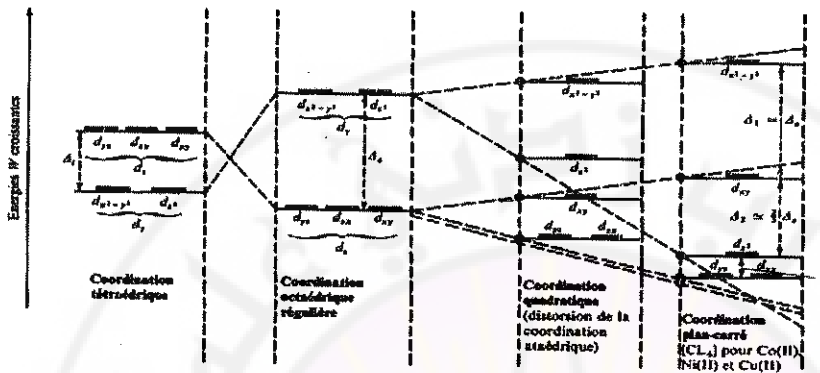
يمكن التنبؤ بتشوه المعقدات إلى البنية الرباعية $tetragonal$ أو $quadratique$ عندما يحتوي المعقد 1 أو 2 أو 3 إلكترونات في السوية e_g . ويمكن لمعقدات $4d^8$ و $5d^8$ أن تتشوه وتصل إلى البنية المربعة المستوية .

- مفعول جان تيلر Jahn-Teller effect L'

إن التشوه في المعقدات ببنية رباعية والموصوفة آنفاً ، ماهو إلا حالة خاصة من مفعول جان-تيلر. إذا كان التشكيل الإلكتروني في الحالة الأساسية لمعقد غير خطي يمثل حالة انشطار أو تردى في المدارات، فإن المعقد الموافق سيعاني من تشوه لكي يرفع التردى ويصل إلى الطاقة الأدنى.

يعاني المعقد مثنى الوجوه الموافق لـ d^9 من تردى المدارات، لأن المدارات $e_g(d_{x^2-y^2})$ و $e_g(d_{z^2})$ تتمتع بالطاقة ذاتها ، ولأن الإلكترون الأعزب يمكن أن يحتل إحدى هاتين السويتين دون تمييز بالاختلاف بين سويات طاقة هذين المدارين، وتستصل طاقة المعقد الناتجة إلى القيمة الأدنى من سوية المعقد غير المشوه وهكذا يتردى المعقد مثنى الوجوه d^8 ؛ لأن الإلكترونات يمكن أن تحتل المدار $e_g(d_{x^2-y^2})$ والمدار $e_g(d_{z^2})$ بصورة مختلفة، ويمكن بسببونات

متزاوجة. ويمكن أن يحصل عندها التشوه في البنية الرباعية مما يرفع من ترددي المدارات بحيث يحتل المدار d_{z^2} السوية الأدنى الموافقة للتشكيل الإلكتروني $d^2 z^2$ كما يتضح ذلك في الشكل (50)



شكل (50)

تشوه جان - تيلر من مثنى الوجوه الى الرباعي وثم إلى المربع المستوي

3- نظرية المدارات الجزيئية (أو نظرية حقل المرتبطات)

Theorie des orbitales moléculaires ou Théorie du champ des ligands

تعد نظرية الحقل البلوري نموذجاً تصورياً بسيطاً يمكن استخدامه لتفسير الطيف والمعطيات الحرارية الكيميائية بالاعتماد على القيم التجريبية لمرتبة الترددي Δ_o . ولكن بالنظر عن قرب ، نلاحظ أن هذه النظرية غير كاملة ؛ لأنها تفترض أصلاً المرتبطات على أنها شحنات منتظمة أو ثنائية قطب ، ولا تأخذ بعين الحسبان تداخل أو تغطية المدارات بين المعدن وهذه المرتبطات .

1- المعقدات مثنى الوجوه حسب نظرية المدارات الجزيئية

1- الروابط σ

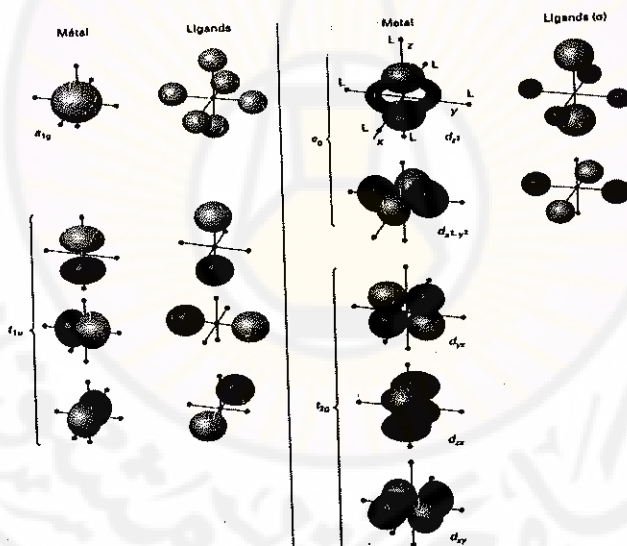
نتصور هنا وفق نظرية حقل المرتبطات وفي المعقدات مثنى الوجوه أن كل مرتبطة تتمتع بمدار تكافؤ واحد يتجه نحو الأيون المركزي ، ويتمتع كل واحد من هذه

المدارات بتناظر موضعي σ بالمقارنة مع المحور $M - L$. ويمكن أن نأخذ على سبيل المثال الجزيئات H_2O أو NH_3 أو F^- كمرتبطات .

تُسهّم في تشكيل المعقدات ثمينة الوجوه لأيونات عناصر الدور الأول الانتقالية تسعة مدارات تكافؤ، وتنقسم بالتناظر إلى أربع مجموعات كما في الشكل (51) والموضحة في الجدول (10) :

الجدول (10)

التردي	رموز التناظر	مدارات الأيون المعدني
1	a_{1g}	S
3	t_{1u}	P_x, P_y, P_z
3	t_{2g}	d_{xy}, d_{yz}, d_{zx}
2	e_g	$d_{x^2-y^2}, d_{z^2}$



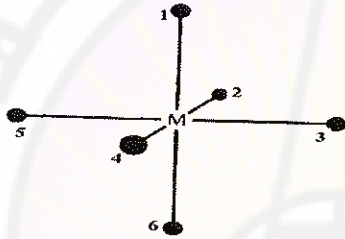
الشكل (51)

اتحاد التناظر المقترح للمدارات σ التابعة للمرتبطات في المعقدات ثمينة الوجوه

تُسهّم المدارات الست S , d_z^2 , $d_{x^2-y^2}$, P_x , P_y , P_z في التغطية مع مدارات التكافؤ المرتبطات في توجيه إنشوطاتها وفق محاور الإحداثيات ، لتشكيل الروابط σ . في حين توجه انشوطات المحاور d_{zx} , d_{yz} , d_{xy} وفق منصفات المحاور لتشكيل الروابط π .

إذا افترضنا هنا للتبسيط المعقد $[Ti(H_2O)_6]^{3+}$ حيث يوجد إلكترون واحد في d^1 والموافق للأيون المركزي Ti^{3+} .

لنتصور أن الأيون المركزي M^{n+} محاط بست مرتبطات هنا H_2O تقدم كل منها مداراً σ ومركمة كما يلي .



يمكن ان تتشكل ستة اتحادات خطية بالتناظر المقترح مع ستة مدارات σ المرتبطات :
أولاً: الاتحاد بين ستة مدارات σ لجزيء الماء مع المدار $4s$ لأيون Ti^{3+} :

$$a_{1g} : \sigma_1 + \sigma_2 + \sigma_3 + \sigma_4 + \sigma_5 + \sigma_6$$

ثانياً: الاتحاد بين ستة مدارات σ لجزيء الماء مع المدارات: $4P_z$, $4P_y$, $4P_x$:

$$t_{1u} : \sigma_1 - \sigma_3 , \sigma_2 - \sigma_4 , \sigma_5 - \sigma_6$$

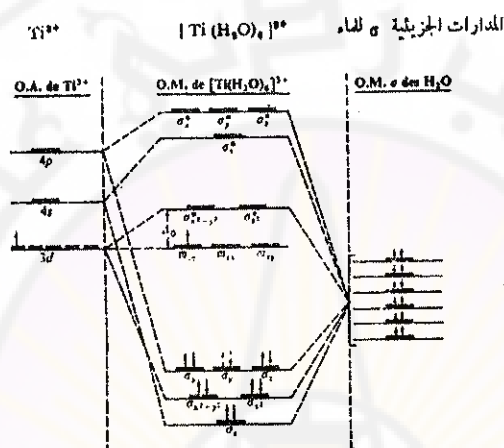
ثالثاً: الاتحاد بين ستة مدارات σ لجزيء الماء مع المدارين: $3d_z^2$, $3d_{x^2-y^2}$ ، وينتج عنها المجموعة e_g وهي :

$$e_g : \sigma_1 - \sigma_2 + \sigma_3 - \sigma_4 , 2\sigma_6 + 2\sigma_5 - \sigma_1 - \sigma_2 - \sigma_3 - \sigma_4$$

بما أن مرتبطة الماء مانحة سيئة لإلكترونات π ، فإن المدارات الذرية d_{xy} , d_{yz} , d_{zx} تكون مدارات غير رابطة في حالة المعقد المدروس، وبالتالي فإن المدارات

الجزئية المتشكلة منها ذات الطاقة نفسها ستكون متردية ، ويرمز لها بـ ω وهي ω_{xy} و ω_{yz} و ω_{zx} .

تكون مدارات التكافؤ للمرتبطات وفي معقدات المعادن أكثر استقراراً من المدارات الذرية للذرة المعدنية المركزية. ومن جهة أخرى تكون مرتبة الطاقة المتزايدة للمدارات الذرية للمعادن الانتقالية وفقاً لـ $nd < (n+1) S < (n+1) P$



شكل (52)

مخطط الطاقات النسبية للمدارات الجزيئية لأيون $[Ti(H_2O)_6]^{3+}$

يبين مخطط الطاقات السابق وجود ثلاث مجموعات للمدارات الجزيئية الرابطة:

$$(\sigma_s), (\sigma_{x^2-y^2}, \sigma_z^2), (\sigma_x, \sigma_x, \sigma_y, \sigma_z)$$

وثلاث مجموعات للمدارات الجزيئية المضادة للربط :

$$(\sigma_s^*), (\sigma_{x^2-y^2}^*, \sigma_z^2^*), (\sigma_x^*, \sigma_x^*, \sigma_y^*, \sigma_z^*)$$

ويوجد بينهما ثلاثة مدارات غير رابطة وهي ω_{xy} , ω_{yz} , ω_{zx} أقل استقراراً

من المدارات الجزيئية الرابطة، ولكنها أكثر استقراراً من المدارات الجزيئية المضادة للربط.

تتوزع الأزواج الإلكترونية القادمة من المرتبطات (الماء) بالإضافة إلى الكترون d^1 الموافق للنتيتانيوم الثلاثي، في المدارات وفق الرمز المداري على النحو:

$$(\sigma_s)^2 (\sigma_{x^2-y^2}^2 = \sigma_z^2)^4 (\sigma_{x,y,z})^6 (\omega_{xy, yz, zx})^1$$

نتيجة:

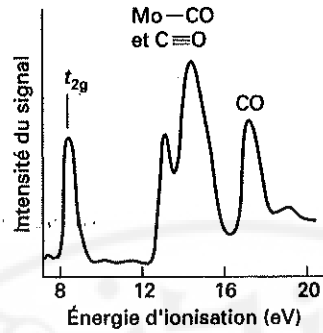
يكون العزم المغنطيسي الموافق لأيون المعقد مساوياً 1.73 مغنتون بور حيث تتوافق مع القيمة التجريبية 1.75 . يبين كذلك مخطط الطاقات النسبية أن المدارات الجزيئية σ تتوضع بالقرب من سويات طاقات جزيئات الماء، ويعود ذلك إلى كبر استقرار المدارات الجزيئية σ لهذه الجزيئات بالمقارنة مع المدارات الذرية للمعدن.

بالمقابل تتوضع المدارات غير الرابطة ω والمضادة للربط $(\sigma_{x^2-y^2}^2, \sigma_z^2)$ بالقرب من سويات طاقات المدار الذري للمعدن $d(n-1)$.

يمكن إذاً تفسير طيف الامتصاص اعتماداً على الانتقال $d-d$ بفعل تهيج الإلكترون في السوية $\omega(d)$ إلى السوية الأعلى المضادة للربط $\sigma^*(d)$ والتي تبعد عن الأولى بفرق طاقي يعادل مرتبة الترددي وهي في مثالنا الراهن: $\Delta_0 \sim 20000 \text{ cm}^{-1}$. كما نستنتج أن نظرية رابطة التكافؤ لا تستطيع تفسير طيف امتصاص الأيونات المعدنية المعقدة، نظراً لعدم احتوائها على المدارات المضادة للربط والمدارات غير الرابطة، ولا تتميز بتضاعف المدارات بفعل الحقل البلوري.

تمرين : استخدم الطيف الفوتوالكتروني للحصول على معلومات حول المعقد $[\text{Mo}(\text{CO})_6]$ أي تحديد طاقات المدارات الجزيئية للمعقد.

الحل : بالنظر إلى الشكل (53) الذي يبين الطيف الفوتوالكتروني لهذا المعقد في الحالة الغازية بوجود (He II) (30.4 nm)



الشكل (53)

الطيف الفوتوإلكتروني للمعقد $[\text{Mo}(\text{CO})_6]$

تقدم المرتبطات CO اثني عشر إلكترونًا تحتل المدارات الجزيئية الرابطة بالتشكيل:

$$(\sigma_s)^2 (\sigma_x^2 - y^2 = \sigma_z^2)^4 (\sigma_{x,y,z})^6 \quad \text{أو} \quad (a_{1g})^2 (e_g)^4 (t_{1u})^6$$

$$\text{أو} \quad (a_{1g})^2 (t_{1u})^6 (e_g)^4$$

على الرغم من أن الموليبدن يتمتع برقم الأكسدة صفر، إلا أنه يقدم ستة إلكترونات بالتكافؤ الإضافي، تتوزع مع إلكترونات التكافؤ للمرتبطات على المدارات الرابطة المبينة أعلاه والمدارات غير الرابطة والتي يشار إليها أحياناً بـ t_{2g} أي (ثلاثية). وبما أن المرتبطة CO بحقل قوي فيمكن أن يكون التشكيل الإلكتروني للمعقد بسبب منخفض على النحو:

$$(\sigma_s)^2 (\sigma_x^2 - y^2 = \sigma_z^2)^4 (\sigma_{x,y,z})^6 (\omega_{x,y,z})^6$$

$$(a_{1g})^2 (t_{1u})^6 (e_g)^4 (t_{2g})^6$$

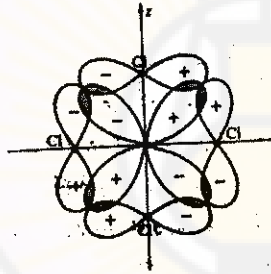
إن المدارات الثلاثة t_{2g} توافق ذرة الموليبدن بأصغر طاقة تأين (8 eV) وتوافق أول نهاية عظمى. أما مجموعة طاقة التأين حول القيمة (14 eV) فهي على الأرجح عائدة إلى المدارات الرابطة σ الموافقة لـ Mo—CO. ومع ذلك فإن القيمة (14

(eV) قريبة من طاقة تأين CO نفسه ، وتأتي إذاً مختلف النهايات العظمى (عند هذه القيمة) من المدارات الرابطة لـ CO .

2- الروابط π

لم نتطرق حتى الآن إلا إلى التأثيرات المتبادلة بين σ معدن - مرتبطة . أما إذا تمتعت المرتبطات في أحد المعقدات $[ML_n]$ بالمدارات ذات التناظر الموضعي π بالمقارنة مع المحور M-L (كما هو واقع الحال في مرتبطة أحد الهالوجينات الذي يقدم مدارين إضافيين) ، فيمكن لهذه المدارات أن تشكل مدارات جزيئية رابطة π ومضادة للرابطة π^* مع مدارات المعدن .

تحصل التغطية جانبياً بين كل مدار من مدارات المعدن d_{xy}, d_{yz}, d_{zx} (لتكن d_{π}) مع أربع مدارات تابعة للمرتبطة L (مثل Cl^-) من أصل 12 مدار ذري موجودة أصلاً في ست مرتبطات ، ويتشكل اثنا عشر مداراً جزيئياً من النوع الرابط كما في الشكل (54)

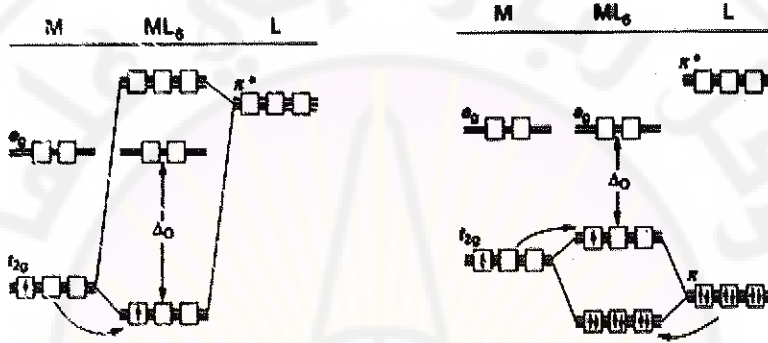


الشكل (54)

تغطية أحد مدارات الأيون المعدني هنا (d_{yz}) مع أحد مدارات المرتبطة Cl^- وهو (P) ينتقل جزء من شحنة الأيون Cl^- إلى المعدن في المدار الجزيئي الرابط ، ويقال عندها وجود رابطة π : مرتبطة ← معدن أو مرتبطة π - مانحة = $Ligand\pi-donneur$.

يجب التنويه إلى أن سويات طاقة المدارات π التابعة للمرتبطات أخفض من سويات طاقة مدارات d للمعدن ، وتكون المدارات π للمرتبطة ممثلة غالباً بالإلكترونات ، في حين تكون ممثلة جزئياً في مدارات d للمعدن. وتؤدي بالتالي

التغطية بين مدارات المرتبطات π ومدارات المعدن إلى المدارات الجزيئية الرابطة التي تحتل مستويات طاقةية أخفض من سوية طاقة مدارات المرتبطات ، وإلى المدارات الجزيئية المضادة للربط بسوية طاقةية أعلى من سوية طاقة المدارات d للمعدن . وتقوم عندها الأزواج الإلكترونية الحرة للمرتبطات بملء المدارات الجزيئية الرابطة ، في حين تقوم إلكترونات المدارات d للأيون المركزي بملء المدارات الجزيئية المضادة للربط ، وكما كانت المرتبطات π - مانحة قوية ، يؤدي ذلك إلى رفع قيمة Δ_0 كما في الشكل (55) :



الشكل (55)

تقوم المرتبطات π - المستقبلة برفع Δ_0 تقوم المرتبطات π - مانحات بخفض Δ_0 بالمقابل يوجد نوع آخر من المرتبطات والتي يقال عنها مرتبطة π - آخذة أو مرتبطة π - مستقبلة = π -accepteur Ligand و يقال عنها كذلك الرابطة π معدن- مرتبطة وهي المرتبطات التي تمتلك مدارات ممثلة بسويات طاقةية عموماً أقل من مدارات t_{2g} للمعدن ، ولكنها تملك أيضاً مدارات π وقابلة للامتلاء. إن المدارات π - المستقبلة أو الآخذة توافق غالباً المدارات المضادة للربط والفارغة في المرتبطات الأصلية كما هو واقع الحال أصلاً في الجزيئات CO حيث توجد المدارات الجزيئية المضادة للرابطة π^*y و π^*z مثلاً فارغة أثناء تشكل الجزيء CO . وتكون سويات طاقة هذه المدارات أعلى من سوية طاقة المدارات d للمعدن. يمكن أن تسلك المرتبطات CN^- و NO السلوك ذاته لـ CO . إن المدار π^* الفارغ على سبيل

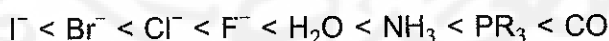
المثال في الجزيء CO يتموضع غالباً فوق ذرة الكربون ، ويتمتع بتناظر ملائم للتغطية أو التداخل مع مدارات المعدن t_{2g} . بالمقابل يتموضع المدار الرابط π والممتلئ فوق ذرة الأكسجين الأكثر كهربائية سالبة . ينتج أن الصفة π - مانحة في الجزيء CO ستكون ضعيفة جداً ، وأن الصفة الغالبة في معظم معقدات الكربونيل ستكون عموماً " π - المستقبلية".

بما إن المدارات π - المستقبلية في أغلب المرتبطات تتمتع بسويات طاقة أعلى من تلك العائدة للمعدن ، وتشكل المدارات الجزيئية التي تعود إليها المدارات الرابطة t_{2g} بصفة مدارات معدنية d ولكن بسوية طاقة أقل من سوية المدارات d نفسها . وتكون النتيجة النهائية لهذه التداخلات π - المستقبلية زيادة مرتبة الترددي Δ_o . يمكن الآن وضع تصور لدور التأثيرات المتبادلة لـ π . إن ترتيب المرتبطات في السلسلة الكيميائية الطيفية يعود إلى مدى شدة الإسهام في الرابطة M-L σ . تموضعت مثلاً CH_3^- و H^- في أعلى سلسلة الطيف كيميائي ، لأنهما قويتان σ - مانحات . ومع ذلك ، كلما كان للرابطة π معنى ، ازداد تأثيرها في Δ_o : تقوم مرتبطة π - مانحات بانقاص Δ_o ، وبالمقابل تقوم المرتبطة π - آخذات (أو مستقبلات) برفع قيمة Δ_o الشكل (53). ولهذا السبب تكون المرتبطة CO (π - آخذة قوية) ، وتحتل عندها أعلى السلسلة الكيميائية الطيفية وبالمقابل تحتل المرتبطة OH^- (π -مانحة قوية) أسفل سلسلة الطيف كيميائي . ويمكن القول إذاً إن ترتيب السلسلة الكيميائية الطيفية يتأثر قطعاً في π (مع بعض الاستثناءات) وعليه تتغير Δ_o على النحو الآتي:

-تزايد قيمة Δ_o

π - آخذة < π بدون تأثير < π - مانحة ضعيفة < π - مانحة

وهذه بعض المرتبطات الممثلة لهذا التغير:



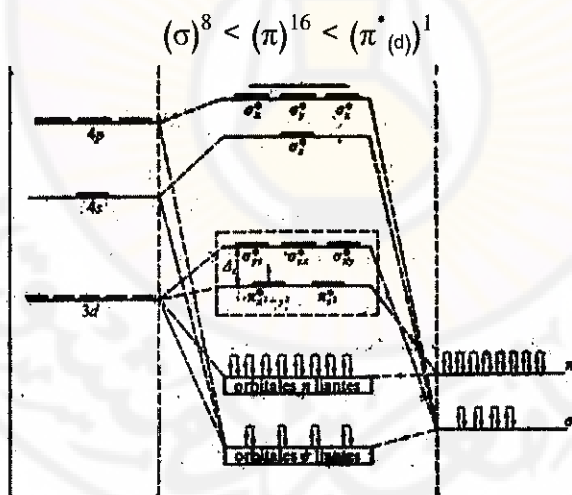
π - آخذة < π بدون تأثير < مانحة - π ضعيفة < مانحة - π

ب- المعقدات رباعية الوجوه حسب نظرية المدارات الجزيئية

Coordination tétraédrique

سنطبق المناقشة هنا على رباعي كلورو فاناديوم (IV) الموافق لـ d^1 ، حيث يكون أيون الفاناديوم في المركز محاطاً بأربعة أيونات كلورو تحتل رؤوس رباعي الوجوه ضمن البنية الأساسية المكعبة . تقوم هنا المدارات الذرية للأيون المركزي $4s$ و $4p$ وكذلك $3d_{xy}$, $3d_{yz}$, $3d_{zx}$ بتشكيل المدارات الجزيئية σ و σ^* بسبب التوجهات المتطابقة لهذه المدارات ، أما المدارات الباقية $3d_z^2$, $3d_{x^2-y^2}$ فتدخل في تشكيل المدارات الجزيئية π و π^* .

يبين الشكل (56) مخطط الطاقة النسبية للمدارات الجزيئية للمعقد VCl_4 مع اختصار تداخل مدارات المرتبطات σ مع المدارات الذرية للمعدن الموافقة ، لتشكيل المدارات الجزيئية الرابطة σ ، وكذلك اختصار المدارات الجزيئية الرابطة من النوع π . يوضح الجزء المرسوم والمنقط ضمن الإطار التشابه مع ما لاحظناه في نظرية الحقل البلوري ، وندون هنا الرمز الموافق للجزء VCl_4 في حالته الأساسية .



الشكل (56)

مخطط الطاقة النسبية للمدارات الجزيئية في المعقد VCl_4

إن وجود الكثرين واحد أعزب في بنية المعقد VCl_4 ، $\pi^*(d)^1$ ، يظهر صفة المغنطيسية الطردية الضعيفة. وأي امتصاص للضوء بما يعادل

$$\frac{1}{\lambda} = 9000 \text{ cm}^{-1} = \Delta_t \quad \text{سيحرض انتقال هذا الإلكترون من السوية } \pi^*(d) \text{ إلى السوية } \sigma^*(d) .$$

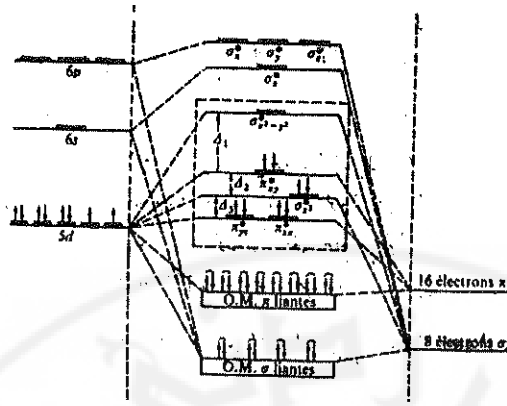
ج- المعقدات المربعة المستوية حسب نظرية المدارات الجزيئية

Coordination plan-carré

يُعد أيون رباعي كلورو بلاتين ثنائي من أهم الأمثلة على هذا النوع من المعقدات المربعة المستوية . إن مدارات التكافؤ لأيون المعدن (وهي $5d_{z^2}$, $5d_{x^2-y^2}$ و $6s$ و $6p_x$ و $6p_y$ و قليلاً $6p_z$) المسهمة مع المدارات σ للمرتبطات تشكل المدارات الجزيئية الرابطة σ والمضادة للربط ، وإن المدار الأكثر عرضة للهجوم من قبل المرتبطات الأربعة ، هو المدار $5d_{x^2-y^2}$ الذي يتداخل مع المدارات σ لهذه المرتبطات ويؤدي إلى المدار الجزيئي المضاد للربط $\sigma^*_{x^2-y^2}$ ، أما المدار $5d_{z^2}$ فيبعد أصلاً ضعيف التأثير ، باستثناء حلقته حول المحور oz حيث يؤدي تداخله مع المدارات σ للمرتبطات إلى $\sigma^*_{z^2}$.

أما المدارات الذرية الأخرى $5d_{xy}$ و $5d_{zx}$ و $5d_{yz}$ فإنها تتداخل جانبياً مع π للمرتبطات لتشكل المدارات الجزيئية المضادة للربط π^*_{zx} و π^*_{yz} و π^*_{xy} .

يبين الشكل (57) مخطط الطاقات النسبية للمدارات الجزيئية في أيون معقد رباعي كلورو بلاتين ثنائي ، حيث جمعت المدارات الجزيئية الرابطة σ بسوية واحدة وبالقرب من المدارات الذرية لمرتبطة الكلور ، في حين تموضعت المدارات σ^*_z و σ^*_x و σ^*_y في أعلى المخطط .



الشكل (57)

مخطط الطاقات النسبية للمدارات الجزيئية في أيون معقد رباعي كلورو بلاتين ثنائي

يبين الجزء المرسوم والمنقط داخل المخطط تطابق نظرية الحقل البلوري ونظرية المدارات الجزيئية ، وتكون الحالة الأساسية الموافقة لأيون المعقد على النحو:

$$(\sigma)^8 < (\pi)^{16} < (\pi_{yz,zx}^*)^4 < (\sigma_{z^2}^*)^2 < (\pi_{xy}^*)^2$$

ويفسر ذلك بأن أيون البلاتين يقدم $(5d^8)$ ثمانية إلكترونات ، هي من يحتل المدارات الجزيئية المضادة للربط : $(\pi_{yz,zx}^*)^4$ و $(\sigma_{z^2}^*)^2$ و $(\pi_{xy}^*)^2$. في حين تقدم المرتبطات الأربعة ثمانية إلكترونات تسهم في الروابط σ ، بالإضافة إلى ستة عشر إلكترونًا ، تسهم في تشكيل الروابط π ، وتتموضع الروابط الجزيئية الرابطة هذه σ و π بالقرب من مستويات المدارات σ و π للمرتبطات .

يتبين أن هذا المعقد يتمتع بمغناطيسية عكسية ، مما يتوافق مع تزاوج الإلكترونات في المدارات الجزيئية المضادة للربط .

تجدر الإشارة إلى أن معظم الأيونات الموافقة لـ d^8 ، تميل إلى أن تشكل المعقدات المربعة المستوية ، ومن النادر جداً ما يسهم البلاتين والبلاديوم (II) بتشكيل المعقدات مثمثة الوجوه.

نلخص بأن نظرية المدارات الجزيئية ربطت بين Δ وفرق الطاقة بين المدارات الجزيئية المضادة للربط σ^* و π^* أو ω وأن Δ_t أخفض من Δ_0 و Δ_c ويعود ذلك إلى أن المدارات d لأيون المعدن لم تستخدم في الروابط σ القوية حيث أسهمت المدارات 4s و 4p تشكيل الروابط σ القوية ، في حين شكلت المدارات $3d_{xy}$ و $3d_{yz}$ و $3d_{zx}$ الروابط σ الضعيفة كما في VCl_4 . بالمقابل أسهمت المدارات d في الروابط σ القوية لتشكيل المعقدات مثمثة الوجوه والمربعة المستوية . ومع ذلك فإن Δ_c أكبر من Δ_0 ، ويعود ذلك إلى التأثير الضعيف للمدارين d_{yz} و d_{zx} في مرتبطين فقط في المعقد المربع المستوي بدلاً من أربع مرتبطات في حالة المعقد مثنى الوجوه .

الفصل الثامن

فصيلة السكنديوم ، الفصيلة الثالثة IIIB

تتنتمي هذه الفصيلة إلى الدور الرابع ، وتأتي مباشرة بعد فصيلة المعادن القلوية الترابية ، وتفتح هذه الفصيلة المدار $3d$ لتشكل مع غيرها معادن المجموعة d التي تختلف بقساوتها عن عناصر الفصيلتين المجاورتين من المعادن القلوية والقلوية الترابية ، وهذا ما يجعلها أكثر مقاومة على الأكسدة بفعل الهواء ، مما يسهل عملية استخدامها في الكثير من الصناعات الشائعة كالحديد والنحاس والتيتانيوم التي تستخدم في صناعة السيارات والبناء ، على نطاق واسع . ونضيف الاختلاف الثاني عن عناصر المجموعة S ، بتميزها بمجال واسع من درجات الأكسدة ، وبقدرتها على تشكيل المركبات التساندية والمركبات العضوية المعدنية وغير ذلك....

تضم فصيلة السكنديوم العنصر المسمى باسمها (Scandium, Sc, $Z = 21$) وعلى الإيتريوم (Yttrium , Y , $Z = 39$) ، بالإضافة إلى عناصر اللانثانيدات ، بدءاً من اللانثانيوم وحتى العنصر الرابع عشر اللوتسيوم Lu (أو اللوتيتيوم) ، وكذلك عناصر مجموعة الأكتينيوم Ac التي تضم أيضاً أربعة عشر عنصراً . سنتناول هنا دراسة عنصري السكنديوم والإيتريوم ، ثم سنفرد لكل من زمري اللانثانيدات Ln والأكتينييدات Ac دراسة خاصة على حدة .

تتمتع هذه الفصيلة ببنية خارجية $3d^1 4s^2$ و $4d^1 5s^2$ ويغلب عليها رقم الأكسدة $+3$ ، وبهذا تُشبه إلى حد كبير بخصائصها ، عناصر مجموعة Ln وهذا ما أدى إلى تصنيفها في الفصيلة ذاتها . كما وتشبه من جهة أخرى العناصر القلوية الترابية المجاورة ، من حيث تماثل بنية أيوناتها المماثلة لبنية الغازات النادرة التي تسبقها في الدور ، وإن كانت أيوناتها تتمتع بشحنة موجبة كبيرة مما يجعل غلافها الإلكتروني أكثر انكماشاً ، وهذا ما يفود إلى صفات معدنية أقل بالمقارنة مع القلوية الترابية وإلى تشكل مركبات من طبيعة ملحية واضحة

تزداد الصفات القاعدية من السكنديووم مروراً باللانثانيدات حتى الأكتينيدات وتزداد معها الفعالية الكيميائية (أي الكهربائية الموجبة).

تتميز عناصر هذه الفصيلة بخصائص مغناطيسية طردية لوجود الإلكترون الأعزب في المدار d .

Sc السكنديووم

$$Z=21 , m=44,96$$

يأتي هذا الاسم من Scandinavia ويلفظ SKAN-di-em وقد اكتشفه العالم السويدي Fredrik Nilson عام 1879 . لا تتعدى نسبة انتشاره في القشرة الأرضية 25ppm ويتموضع غالباً مع فلزات اوخامات اليورانيوم ، وأهم فلزاته:

Thortveitite الذي يحتوي على 45% من السكنديووم على شكل أكسيده Sc_2O_3 حيث يتموضع مع الإيتريوم $(Sc,Y)(Si_2O_7)$ وكذلك فلز Euxenite الذي يتضمن العديد من العناصر : $(Y,Ca,Er,La,Ce,U,Th)(Nb,Ta,Ti)_2O_6$

والفلز المثل على ذلك هو $Sc(Nb)_2O_6$. وكذلك فلز الكوليبيكيت Kolbeckite الذي مازال قيد الاستثمار $ScPO_4 \cdot 2H_2O$ والفلز الآخر Bazzite الذي يتمثل في الصيغة $Be_3(Sc,Al)_2Si_6O_{18}$.

من أفضل تطبيقاته الصناعية خليطته مع الألومنيوم باسم MiG-29 أو MiG-21 حيث يدخل السكنديووم بنسبة تتراوح بين 0,1% و 0,5% ، وتستعمل مثل هذه الخلطات في المركبات الفضائية . كما ويدخل السكنديووم في صناعة المعدات الرياضية وفي صناعة المصابيح شديدة التوهج ، حيث يدخل ثلاثي يودييد السكنديووم مع بخار الزئبق .

يبلغ الإنتاج العالمي ما يقارب 2 طن بالسنة على شكل ثلاثي أكسيده الذي يتحول إلى 15 كغ بالسنة كمعدن . يأخذ السكنديووم المظهر الفضي ، وله العديد من النظائر حوالي 13 نظيراً وهي غير ثابتة باستثناء واحد منها . وتبلغ درجة إنصهاره 1541 م⁰

وكتافته 2,44 غ/سم³ ، أما طاقة تأينه الاولى فتبلغ 6,561 إلكترون فولطاً ، أما طاقة تأينه الثالثة فتصل 24,80 إلكترون فولطاً وهي من المرتبة نفسها لطاقة تأين عناصر اللانثانيدات Ln .

لايعد السكندريوم من المعادن الفعالة ، وهو خفيف ، وغير سام ، ويتفاعل مع الأكسجين ليشكل الأكسيد الموافق . لا يتفاعل مع القواعد ، إلا أنه يتفاعل مع حمض كلور الماء ، وكذلك مع حمض الآزوت .

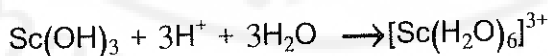
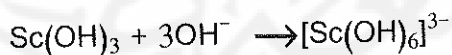
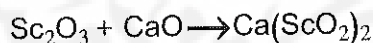
يغلب على مركبات السكندريوم وجود الأيون Sc^{3+} ويمكن مقارنته بأنصاف أقطار الأيونات التالية مقدراً بالانغستروم:

Al^{3+}	Sc^{3+}	Y^{3+}	La^{3+}	Lu^{3+}
53,5	74,5	90,0	103,2	86,1

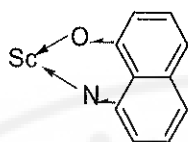
حيث يبدو واضحاً صغر نصف القطر الأيوني بالمقارنة مع العناصر Ln ، وهذا ما يكسب أيون Sc^{3+} قدره مقبلة أكبر من مثيلاته ، مما يساعد على تشكيل المعقدات بسهولة ، حيث أمكن تشكل المعقد K_3ScF_6 بسهولة .

تعد طريقة التحليل الكهربائي للمزيج $LiCl, KCl, ScCl_3$ من أفضل الطرائق للحصول على السكندريوم نقياً ، حيث يتموضع على الكاثود المؤلف من الزنك ، حيث يشكل معه خليطة Zn-Sc ويفصل السكندريوم عن الزنك بالتبخير ، حيث يتبخّر السكندريوم بسهولة أكثر .

يُعد الأكسيد Sc_2O_3 وهيدروكسيده من المركبات المذبذبة ويغلب عليها الصفة الحمضية الضعيفة:



تنوب هاليدات السكندسيوم بسهولة في الماء ، باستثناء ثلاثي فلوريده الذي يذوب بزيادة من أيون الفلوريد لتشكيل $[\text{ScF}_6]^{3-}$. يمكن للسكندسيوم أن يشكل معقدات مخلبية من طبيعة مشتركة مع الاستيل اسيتون والأكزين (هيدروكسي - 8 كينولين) :



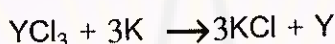
الإيتريوم Y $m=88,91$ $Z=39$

اكتشف عنصر الإيتريوم عام 1794 بفضل Johann Godolin ومصدر الاسم Ytterby مدينة سويدية ويلفظ Itriam/it-ree-am ، وينسب إلى هذه المدينة العديد من عناصر الأتربة النادرة كما سنرى ذلك لاحقاً.

يستخدم هذا العنصر في صناعة الرادرات ويدخل في صناعة بعض ألوان التلغزيون الملون وفي صناعة الليزر. يدخل في صناعة الكثير من الخلائط ؛ لتقوية الألومنيوم والمغنزيوم وفي صناعة الخلائط مع الحديد $\text{YIG} = \text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ التي تدخل في صناعة فلاتر الميكرويف ، وكذلك مع الألومنيوم $\text{YAG} = \text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ وهي خليطة تتميز بقساوة عالية تضاهي قساوة الماس ، ويضاف الخليطة $\text{Y}_3(\text{Fe,Ga})\text{O}_{12}$ التي تتميز بخصائص مغناطيسية عالية . كما يدخل الإيتريوم في صناعة أنصاف النواقل عالية النقل عند الدرجات المرتفعة نسبياً من الحرارة مثل $\text{YBCO} = \text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ وهي مؤلفة من (Yttrium barium copper oxide) . ينتشر الإيتريوم بنسبة ضئيلة في الطبيعة لا تتجاوز 31ppm من القشرة الأرضية ، ويوجد في فلزاته مرافقاً لفلزات عناصر الأتربة النادرة Ln حتى أنه يندرج غالباً معها أكثر من إدراجه مع السكندسيوم . أهم فلزاته: فسفات الإيتريوم $\text{YPO}_4 =$ اكزينوتيم (Xenotime) والمونازيت $(\text{Ce,La,....})\text{PO}_4 =$ (monazite) .

يتصف الإيتريوم بصفات معدنية ناعمة بمظهر فضي أبيض وله البنية الإلكترونية $[\text{Kr}]4d^1 5s^2$ وهو بهذه البنية يميل إلى أن يتشابه مع عناصر الأتربة النادرة ، لاسيما

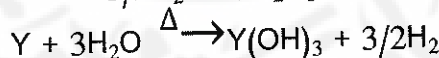
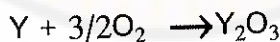
وأن مركباته أشبه بمركبات العنصرين الثقيلين من هذه العناصر وهما الديسپيروزيوم Dy و الهولميوم Ho . يتميز كذلك بمغناطيسية طردية ، وكهربائية سالبة تصل إلى 1,22 وفق سلم باولينغ ، وكثافة 4,472 غ/سم³ ، ودرجة إنصهاره 1526 مئوية . يصعب فصل هذا العنصر عن عناصر الأتربة النادرة ، وأفضل الطرائق لهذا الغرض تعتمد على إذابة الأكسيد Y₂O₃ في حمض الكبريت ثم بقطر جزئياً ويفصل بالكروماتوغرافيا بالتبادل الأيوني بإضافة حمض الحمض الذي يرسب بدوره حمضات الإيتريوم ، التي تتحول هي إلى الأكسيد الموافق بالحرارة بجو من الأكسجين ، ثم يمرر فلوريد الهيدروجين للحصول على فلوريد الإيتريوم الذي يُرجع بسهولة أكثر من حالة الأكسيد ، بوجود خليطة كالسيوم ومغنيزيوم للحصول على المعدن النقي . هذا وكان التفاعل التالي أول طريقة عام 1828 لعزله:



بلغ الانتاج العالمي حوالي 600 طناً عام 2001 ويقدر الاحتياطي العالمي حوالي 9 مليون طنًا.

الخصائص وأهم المركبات:

يُعد الإيتريوم النقي ثابتاً تجاه فعل الهواء ، و لاسيما إذا كان مصمتاً (غير مجزء) نظراً لخاصيته السلبية ، الناتجة عن تشكل طبقة الأكسيد كطبقة حماية من استمرار التفاعل لكن تجزئة المعدن تجعله أكثر فعالية مع الهواء ، ويمكن عند حوالي 400 مئوية أن يتفاعل مع الأزوت ليعطي النتريد الموافق YN . كما ويتفاعل مع الماء بالحرارة ليشكل الهيدروكسيد الموافق والهيدروجين :



ويمكن أن يتشكل الأكسيد الموافق:



يتفاعل ببطء مع حمض الآزوت المركز (15مول) وحمض كلور الماء (6 مول). ويتفاعل أيضاً مع الهالوجينات (فلور وكلور وبروم) عند 200 مئوية ليتشكل الهاليد بدرجة الأكسدة $3+(YX_3)$. تعد المركبات : فلوريده وهيدروكسيده وحماضاته من المركبات الذوابة في الماء ، في حين تذوب المركبات: بروميده وكلوريده ونتراتيه وكبريتاتيه . يُعد الأيون Y^{3+} غير ملون في المحلول المائي نظراً لغياب الإلكترونات العزباء في d و f .

الفصل التاسع

الأتربة النادرة (rare earthes/Terres rares)

لمحة تاريخية

تدعى الأتربة النادرة rare earth على أنها مجموعة أكاسيد متشابهة منتشرة في التربة أي في الأرض، ويقال عنها أحياناً "العناصر الأرضية النادرة، على غرار المعادن القلوية الترابية، وتنسب عناصر الأتربة النادرة إلى هذه الأكاسيد. وهي عناصر دعت قديماً «المعادن الترابية النادرة» مع أنها ليست كلها نادرة، إذ إن بعضها أكثر انتشاراً في الطبيعة من الرصاص، وقد احتفظت بتسميتها هذه مع أنها تصنف اليوم باسم العناصر اللانثانيدية نسبة إلى أول عناصرها وهو اللانثانيوم La كما يشار إليها أحياناً باسم العناصر الانتقالية الداخلية. وقد وسمت قبل بداية القرن التاسع عشر بالندرة وارتفاع الثمن نظراً لصعوبة استخراجها وتحضيراتها، إذ لم تكن تسترعى اهتمام إلا قلة من العلماء لم يكن عددهم يتجاوز في العالم آنذاك مئتي عالم، ونظراً لتطبيقاتها المتنوعة، تضافرت الجهود تدريجياً، وازداد توجه الأنظار إلى هذه الأتربة لسر أغوار عناصرها ومركباتها على الصعيد التجريبي إذ توفرت الكثير من طرائق الفصل السهلة نسبياً بغية فصل بعضها عن بعض من جهة وتحضيرها ، وتبيان خواصها الفيزيائية والكيميائية من جهة أخرى.

تنتمي عناصر الأتربة النادرة إلى إحدى فصائل المعادن الانتقالية في الجدول الدوري للعناصر، وتعود أسماؤها إلى عدة مسميات أصلها لاتيني منها أسماء مدن وأسماء علماء وغير ذلك... وهي فصيلة السكندنيوم اختصاراً (Sc(Z=21) من الأصل اللاتيني Scandia (نسبة إلى أسكاندينافيا) التي تضم أيضاً على عنصر الإتريوم Y(Z=39) نسبة إلى قرية إترابي في السويد، ولهما بنية إلكترونية خارجية $ns^2(n-1)d^1$ ثم يليهما عنصر اللانثانيوم La(Z=57) من الأصل اللاتيني Lanthanein بمعنى المختفي، والذي تنتسب إليه جميع عناصر زمرة اللانثانيدات اختصاراً بـ Ln ، ويأتي بعده أربعة عشر عنصراً، أولها السيريوم Cerium على

اسم الكوكب القزم سيريس، ثم البرازيوديوميوم Praeseodymium من كلمتين التوأم "didymos" و "pasios" الشبيه بالأخضر من اليونانية، ويليه النيوديوميوم Neodymium وهو كذلك من كلمتين التوأم "didymos" والجديد "nens"، وبعده البرومثيوم Promethium على اسم العملاق جالب النار للبشر، ثم الساماريوم Samarium على اسم سمارسكي بيخوفتش مكتشف الخام النادر سمارسكيت، ويليه الأوروبيوم Europium على اسم قارة أوربا، و الغادولينيوم Gadolinium تكريماً لاسم العالم يوهان غادولين مكتشف عناصر الأتربة النادرة (1750-1852). ثم عنصر التربيوم Terbium نسبة إلى القرية السويدية التي ينسب إليها عدد لا بأس به من هذه العناصر (إتربيي)، يليه الدسبروزيوم Dysprosium من الأصل اليوناني "dysprositos" بمعنى صعب الحصول عليه، وبعده الهولميوم Holmium نسبة إلى مدينة ستوكهولم هولميوم التي ولد فيها أحد مكتشفي العنصر "Holmia"، ثم عنصر الإربيوم Erbium منسوباً أيضاً إلى القرية السويدية ذائعة الصيت إتربيي وإليها ينسب العنصر ما قبل الأخير أيضاً "الإتربيوم Ytterbium"، وعنصر التوليوم Thulium نسبة إلى الأرض الأسطورية تول، وأخيراً اللوتيتيوم Lutetium أو ما يُعرف بالفرنسية اللوتيسيوم Lutécium على اسم مدينة لوتيتيا المعروفة حالياً بباريس. تتميز جميع هذه العناصر بافتتاح المدار الجديد f حيث تبدأ بعنصر اللانثانيوم ببنية الكترونية خارجية متضمنة هيكل العنصر النادر الزينون Xenon اختصاراً (Xe)، $La:[Xe]4f^0 5d^1 6s^2$ ويليه مباشرة أربعة عشر عنصراً تشكل بمجملها الدور السادس كما يشير الجدول (1). توحى البنية الإلكترونية الخارجية لعنصر اللانثانيوم بأن التعبئة اللاحقة ستتم بإضافة الإلكترونات إلى المدار d، إلا أن ذلك لن يحدث، إذ تبدأ التعبئة في المدارات 4f بصورة متزايدة بالإلكترون واحد لكل عنصر بدءاً من السيريوم (Cerium) $Ce:[Xe]4f^1 5d^1 6s^2$ وبما أن طاقة المدار 5d تقارب إلى حد ما طاقة المدار 4f؛ فيمكن أن يذهب إلكترون المدار $5d^1$ إلى المدار $4f^2$ بحيث يمكن أن يأخذ السيريوم البنية $Ce:[Xe]4f^2 5d^0 6s^2$ عوضاً عن البنية السابقة، وكذلك يذهب إلكترون المدار $5d^1$ إلى المدار $4f^3$ في عنصر البرازيوديوميوم Pr، ويحدث الشيء

نفسه عند تعبئة عنصر التربيوم ($Z(\text{Tb})=65$) ببنية $[\text{Xe}]4f^8 5d^1 6s^2$ أوببنية $[\text{Xe}]4f^9 5d^0 6s^2$. ويُستثنى عنصرا الغادولينيوم ($Z(\text{Gd})=64$) الموسوم بالبنية نصف المشبعة الأكثر استقرارا $[\text{Xe}]4f^7 5d^1 6s^2$ ، وعنصر اللوتيتيوم أو اللوتيسيوم ($Z(\text{Lu})=71$) ببنية مشبعة أكثر استقرارا $[\text{Xe}]4f^{14} 5d^1 6s^2$.

انتشار الأتربة النادرة في الطبيعة

على الرغم من أن هذه العناصر تنتشر بوفرة أكثر من غيرها كما أسلفنا، إلا أن بعض فلزات هذه العناصر تتركز في بعض الخامات، ويقل تركيزها في مواقع أخرى مما يسبب صعوبة في طريقة استخراجها وفصل بعضها عن بعض، مما سبب في ندرتها على الصعيد الصناعي، حتى أن أقلها انتشارا " في القشرة الأرضية وهو عنصر الثوليوم (Tm) يوازي من حيث وفرته في الطبيعة عنصر اليود (باستثناء عنصر البروميثيوم Pm الذي لا ينتشر في هذه الخامات، وإنما يحضر كنتاج لانشطار عنصر اليورانيوم 235).

يعد فلز المونازيت $\text{Monazite } (\text{Ln, Th})\text{PO}_4$ وهو مزيج مختلط من أورثو فسفات عناصر زمرة اللانثانيدات وعنصر الثوريوم من زمرة الأكسينيدات نسبة إلى عنصر الأكسينيوم، المنبع الرئيس لاستخراج العناصر الأولى من زمرة اللانثانيدات وكذلك لاستخراج الثوريوم، وينتشر في العديد من دول العالم مثل أستراليا والبرازيل والصين ويعد الفلز الثاني من الفوسفات وهو الزينوتيم Xenotime وهو أيضا " من نوع أورثو فوسفات كمنبع أساس لاستخراج عنصر الإيتريوم Y والعناصر الثقيلة، ويضاف إلى ذلك فلز الغادولينيوم $\text{Fe Be}_2 \text{Y}_2 \text{Si}_2 \text{O}_{10}$ وكذلك فلز الباستنازيت Bastnasite وهو فلورو كاربونات العناصر النادرة $(\text{Ln})\text{FCO}_3$ كمنتج ثانوي في فلزات الحديد لتحضير العناصر الأولى $(\text{Ce, La, Y})\text{CO}_3\text{F}$ الذي يتوفر في الصين و الولايات المتحدة الأمريكية.

الجدول (11)

التشكيل الإلكتروني لأيون Ln^{3+}	التشكيل الإلكتروني Ln	الرمز والعدد الذري	اسم العنصر
$4f^0$	$4f^0 5d^1 6s^2$	$57La$	اللانثانيوم Lanthanium
$4f^1$	$4f^1 5d^1 6s^2$	$58Ce$	السيريوم Cerium
$4f^2$	$4f^3 5d^0 6s^2$	$59Pr$	البرازيوديوميوم Praeseodymium
$4f^3$	$4f^4 5d^0 6s^2$	$60Nd$	النيوديوميوم Neodymium
$4f^4$	$4f^5 5d^0 6s^2$	$61Pm$	البرومثيوم Promethium
$4f^5$	$4f^6 5d^0 6s^2$	$62Sm$	الساماريوم Samarium
$4f^6$	$4f^7 5d^0 6s^2$	$63Eu$	الأوروبيوم Europium
$4f^7$	$4f^7 5d^1 6s^2$	$64Gd$	الغادولينيوم Gadolinium
$4f^8$	$4f^9 5d^0 6s^2$	$65Tb$	التربيوم Terbium
$4f^9$	$4f^{10} 5d^0 6s^2$	$66Dy$	الدسبروزيوم Dysprosium
$4f^{10}$	$4f^{11} 5d^0 6s^2$	$67Ho$	الهولميوم Holmium
$4f^{11}$	$4f^{12} 5d^0 6s^2$	$68Er$	الإربيوم Erbium
$4f^{12}$	$4f^{13} 5d^0 6s^2$	$69Tm$	التوليوم Thulium
$4f^{13}$	$4f^{14} 5d^0 6s^2$	$70Yb$	الإتربيوم Ytterbium
$4f^{14}$	$4f^{14} 5d^1 6s^2$	$71Lu$	اللوتيتيوم Lutetium
التشكيل الإلكتروني لأيون Ln^{3+} يتضمن دائما البنية $5d^0 6s^0$. ويدعى العنصر الأخير بالفرنسية اللوتيسيوم Lutécium			

وتتميل العناصر اللانثانيدية إلى التوضع في الفلزات التي تتبلور أخيراً على السطح بدءاً من المُهْل (الصهارة) magma، نتيجة لكبر أيوناتها، ولذا تصادف في ضرب من حجر الصوان هو البغماتيت pegmatite .

احتلت الهند والبرازيل حتى أعوام الخمسينات المرتبة الأولى في إنتاج فلزات الأتربة النادرة إلى أن بدأت جنوب أفريقيا بالإنتاج حتى مطلع الثمانينات، ثم اتجهت الأنظار إلى مونايت في ولاية كاليفورنيا وإليها ينسب فلز المونايت $(Ln,Th)PO_4$. وتعد الصين حالياً من أهم دول العالم في إنتاج وتصدير خامات وعناصر ومركبات الأتربة النادرة، إذ يصل إنتاجها إلى ما يقارب 97% من الإنتاج العالمي وبخاصة عنصر الديسبروزيوم Dysprosium، وتعد مقاطعة هوبي الصينية من أهم المناجم لإنتاج هذه الخامات. وتجدر الإشارة هنا إلى أن الصين بدأت بفرض قيود صارمة على تصدير الأتربة النادرة وبخاصة تلك المستخدمة في الصناعة الإلكترونية والسيارات الكهربائية.

دخلت الأتربة النادرة في المضمار الصناعي وعلى نطاق واسع جداً في السنوات الأخيرة الماضية حيث شملت معظم الصناعات الأساسية. وقد عرف أول مزيج معدني لانتانيد مع السيريوم المسوق تجارياً باسم mischmetal المستعمل في صناعة الفولاذ كمصايد أو لإزالة الشوائب (مثل الأكسجين والهيدروجين والكبريت والزرنيخ وغير ذلك...) المسببة في خفض المقاومة الميكانيكية للفولاذ. وكذلك فولاذ السيريوم لتصنيع أحجار بعض القذاحات المستعملة في عمليات الإشعال، كما أن بعض أكاسيد السيريوم تدخل في عمليات تلوين الزجاج. وتدخل أيضاً في صناعة أنصاف النواقل الكهربائية عالية النقل عند الدرجات المرتفعة من الحرارة و تصنيع بطاريات السيارات الكهربائية لتخزين الكهرباء لوقت لاحق Ni-MH (نيكل هيدريد معدن لانتانيد عوضاً عن الرصاص والكادميوم الملوثين للطبيعة)، والأجهزة الإلكترونية البصرية (الليزر والمناظير الليلية وعدسات الكاميرات)، وأجهزة الأشعة المهبطية (المستخدمة مثلاً في أجهزة التلفاز)، والمغناط المتراصة، والمعدات الحربية القتالية، والبطاريات النووية، وفي صناعة الزجاج بقرينة انكسار عالية، وتدخل في مجال

الحفازات في مصافي النفط وفي أفران التنظيف الذاتي، كما ويدخل الأكسيد Y_2O_3 في صناعة الخلائط المعدنية، لتعزيز مقاومتها للتآكل عند الحرارة المرتفعة.

تشابه عموماً خصائص عناصر زمرة اللانثانيدات بصورة مدهشة، على العكس من التغيرات الحاصلة في خصائص كل سلسلة من سلاسل العناصر الإنتقالية d و تتمتع معظم عناصر هذه الزمرة في مركباتها برقم أكسدة +3 يوافق تماماً من الناحية الإلكترونية هيكل عنصر الزينون، ويستثنى عنصر السيريوم الذي يمكنه أن يتأكسد من Ce^{3+} ببنية $[Xe]4f^15d^06s^0$ إلى Ce^{4+} ببنية خارجية $[Xe]4f^05d^06s^0$ أكثر استقراراً، وكذلك عنصر الأوروبيوم Eu الذي يمكنه أن يرجع من Eu^{3+} ببنية $[Xe]4f^65d^06s^0$ إلى Eu^{2+} ببنية خارجية أكثر استقراراً $[Xe]4f^75d^06s^0$ ، وهذا ما يستدعي فصلهما كيميائياً عن غيرهما من عناصر اللانثانيدات. أما فصل الأيونات الأخرى Ln^{3+} ، فيعتمد على طرائق متنوعة نلخص أهمها:

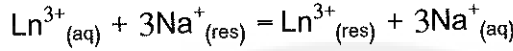
- طريقة الفصل بين طورين سائل - سائل متعدد المراحل حيث تنتوزع الأيونات بين طور مائي وطور عضوي قادر على تشكيل معقدات مع هذه الأيونات.

- طريقة الكروماتوغرافيا بالتبادل الأيوني، حيث يوضع محلول أيونات اللانثانيدات في أعلى عمود التبادل الكاتيوني (Cationic) المشبع أصلاً بأيون الصوديوم (من نوع بولي ستيرين سلفونات الصوديوم). تتبادل الأيونات Ln^{3+} بإزاحة أيونات الصوديوم، مشكلة عصابة من أيونات اللانثانيدات المثبتة أعلى عمود التبادل الكاتيوني لإنزال هذه الأيونات من العمود وفصلها. يمرر بعدها وبيطء في العمود محلول من مرتبطة أنيونية (Anionic) مثل (استيرات لاكتات أو 2-هيدروكسي إيزوبوتيرات).

تقوم هذه المرتبطات الأنيونية بتشكيل معقدات مع أيونات عناصر زمرة اللانثانيدات Ln^{3+} . بما أن هذه المعقدات تتمتع بشحنة موجبة أقل من الشحنة البدائية Ln^{3+} ، فإنها تتجذب بصورة أقل قوة نحو الريزين الموجود في عمود التبادل، من هذه الأيونات متحولة إلى المحلول.

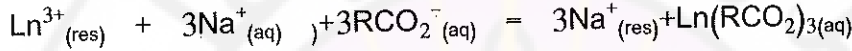
يمكن تلخيص التوازن الحاصل بين كاتيونات ريزين التبادل الأيوني وبين المعقدات المعتدلة أو الأيونية في المحلول على النحو التالي:

- يتم أولاً الانزياح بفعل تبادل Ln^{3+} بأيونات الصوديوم في العصابة الموجودة في عمود التبادل الأيوني:



- يتشكل المعقد لدى إضافة محلول المرتبطة إلى عمود التبادل، ويمكن أن يكون معتدل الشحنة أو مشحوناً بشحنة سالبة.

- للحفاظ على التعادل الكهربائي في ريزين عمود التبادل الأيوني تأخذ كاتيونات الصوديوم مكان المعقدات اللانثانيدية المعتدلة أو سالبة الشحنة:



- ترتبط الكاتيونات الأصغر حجماً Ln^{3+} بالمرتبطات الأيونية ، بحيث تستخرج أولاً.

تعد طريقة الكروماتوغرافيا من أفضل الطرائق المتبعة للحصول على المعادن بدرجة عالية من النقاوة. ويمكن اللجوء إلى طريقة التحليل الكهربائي لمصهور هاليدات اللانثانيدات للحصول على المعادن النقية أو خليط بينها.

الإنكماش اللانثانيدي: (Contraction des Lanthanides)

يلاحظ كذلك أن الانتظام في خصائص أيونات عناصر زمرة اللانثانيدات يختل ، وتظهر بعض أرقام أكسدة غير نموذجية عندما يحصل أحد الأيونات على طبقة فرعية فارغة $4f^0$ أو نصف ممتلئة $4f^7$ أو ممتلئة $4f^{14}$ ، كما لاحظنا ذلك في السيريوم الذي يتحول بفعل الأكسدة إلى الأيون الثلاثي ، ثم يتأكسد بدوره بموكسد قوي إلى السيريوم الرباعي وهذا ما حدث مع عنصر الأوروبيوم لدى إرجاعه من الثلاثي إلى الثنائي . على الرغم من أن عناصر زمرة اللانثانيوم تتشابه فيما بينها ، وتصنف كزمرة أو كسلسلة وحدها ، إلا أن بعض خصائصها تتغير بصورة ملحوظة، ويعود هذا

الاختلاف الطفيف في خصائص عناصر زمرة اللانثانيوم إلى ما يدعى بالانكماش اللانثانيدي (Contraction des Lanthanides) . ويقصد بذلك التناقص المنتظم والهام في نصف القطر الأيوني $r_{Ln^{3+}}$ أو حجم الأيونات بازدياد العدد الذري لهذه العناصر . إذ يتناقص نصف القطر الأيوني من 1.06 أنغستروم لدى اللانثانيوم La^{3+} ، إلى 0.85 أنغستروم في حالة أيون اللوتيسيوم Lu^{3+} العنصر الأخير في هذه السلسلة . ومن الجدير بالاهتمام أن مثل هذا الانكماش سينتكر في كل سلسلة من سلاسل العناصر الانتقالية ، و إن كان ذلك أقل أهمية من الانكماش لدى عناصر اللانثانيدات .

يقدر هذا التناقص بـ 18% (أي إن نصف قطر أيون اللانثانيوم أكبر بنحو 0.18 أنغستروم من نصف قطر أيون الإتربيوم Yb^{3+}). يعزى هذا التناقص إلى فعل الحجب الإلكتروني غير الكامل والذي يحجب به إلكترون "إلكترونا" آخر في المدار ذاته. فعند الانتقال من أول عنصر حتى آخر عنصر، يزداد كل من الشحنة النووية المؤثرة Z_{eff} ويزداد عدد الإلكترونات في المدار $4f$ بمقدار إلكترون لكل عنصر، مما يؤدي إلى تناقص منتظم في حجم المدار f .

إن لهذا الانكماش أهمية بالغة سواءً أكان ذلك على صعيد عناصر زمرة اللانثانيوم ذاتها ، أم على صعيد عناصر الفصائل المجاورة . يبدو أن التناقص في حجم الأيونات يكون منتظماً من أيون اللانثانيوم La^{3+} إلى أيون اللوتيسيوم Lu^{3+} ، و لكن بالمقابل تكون التغيرات في أنصاف الأقطار المعدنية غير منتظمة . وقد تم استنتاجها من بنى المعادن الموافقة والتي تأثرت فيها البنية الإلكترونية الخارجية بالرابط المعدنية .

كذلك فإن تغيرات الحجم الذري تكون غير منتظمة ، واستنتجت أيضاً من الخصائص البنيوية.

ويوضح الجدول الآتي تغيرات أنصاف الأقطار الأيونية لعناصر زمرة اللانثانيدات :

جدول (12) أنصاف الأقطار الأيونية لعناصر زمرة اللانثانيدات

اسم العنصر	الرمز والعدد الذري	نصف قطر الأيون $\text{Ln}^{3+}(\text{A}^0)$ $r_{\text{Ln}^{3+}}$
اللانثانيوم Lanthanum	^{57}La	1.06
السيريوم Cerium	^{58}Ce	1.03
البرازيوديميوم Praeseodymium	^{59}Pr	1.01
النيوديميوم Neodymium	^{60}Nd	1.00
البرومثيوم Promethium	^{61}Pm	0.98
الساماريوم Samarium	^{62}Sm	0.96
الأوروبيوم Europium	^{63}Eu	0.95
الغادولينيوم Gadolinium	^{64}Gd	0.94
التربيوم Terbium	^{65}Tb	0.92
الدسبروزيوم Dysprosium	^{66}Dy	0.91
الهولميوم Holmium	^{67}Ho	0.89
الإربيوم Erbium	^{68}Er	0.88
التوليوم Thulium	^{69}Tm	0.87
الإتربيوم Ytterbium	^{70}Yb	0.86
اللوتيتيوم Lutetium	^{71}Lu	0.85

يقود هذا الانكماش إلى تغيرات ملحوظة في خصائص هذه العناصر وخصائص العناصر المجاورة ويمكن أن نذكر أهم هذه التأثيرات التي يحدثها هذا الانكماش :

- يؤدي إلى تزايد أنتالبية الإمالة بحيث يشمل كل أيونات هذه السلسلة، وهذا يؤدي بدوره إلى تعويض ما يدعى بالحلقة (Solvatation) و التأين في حلقة بورن

وهابر (Born-Haber)، في حالة تشكل الأيونات المميّهة، مما يجعل كمونات الأكسدة والإرجاع النظامية متقاربة نسبياً، وهذا ماثوكد القدرة المرجعة القوية لعناصر زمرة اللانثانيدات:

$$(E^0\text{La}^{3+}/\text{La}=-2.38, E^0\text{Lu}^{3+}/\text{Lu}=-2.30)$$

- يؤدي هذا الانكماش أيضاً إلى تقلص أنصاف أقطار أيونات المعادن المجاورة والواقعة في أسفل الفصائل التابعة للعناصر الإنتقالية (d). إذ يلاحظ هذا الأثر في عناصر فصيلة السكندريوم (Sc, Y, La)، وكذلك في الفصيلة الرابعة وهي فصيلة التيتانيوم (Ti, Zr, Hf)، حيث جعل هذا الانكماش مثلاً نصف قطر أيون الهافنيوم Hf^{4+} الواقع في أسفل الفصيلة الرابعة مقارباً لنصف قطر أيون الزركونيوم الذي يعلوه مباشرة Zr^{4+} . إن نصف قطر أيون اللانثانيوم أكبر بنحو 0.18 أنغستروم من نصف قطر أيون الإتربيوم. فلولا وجود عناصر زمرة اللانثانيدات بعد عنصر اللانثانيوم وقبل بلوغ الهافنيوم Hf الفصيلة الخامسة، أي لولا هذا الانكماش اللانثانيدي؛ لكان من المتوقع أن يكون نصف قطر أيون الهافنيوم أكبر بنحو 0.20 أنغستروم من نصف قطر الزركونيوم Zr^{4+} . لكن الانكماش الكلي يبلغ نحو هذه القيمة مما يلغي هذه الزيادة المتوقعة، وهذا ما جعل أنصاف أقطار هذين الأيونين متقاربين وهما على التوالي: 0.81 أنغستروم و 0.80 أنغستروم، وهذا أدى بدوره إلى تشابه الكثير من خصائصهما الكيميائية واختلاف هذه الخصائص عن خصائص الكروم الذي يحتل رأس الفصيلة السادسة هذه. وتحدث مثل هذه الظاهرة في حالة عنصري النوبيوم Nb والتنتالوم Ta الواقعين في فصيلة الفاناديوم (V, Nb, Ta) أي الفصيلة الخامسة، حيث يتشابه التنتالوم (نصف قطر أيونه Ta^{5+} نحو 0.73 أنغستروم) بخصائصه مع النوبيوم (نصف قطر أيونه Nb^{5+} 0.70 أنغستروم)، أكثر من تشابهه مع الفاناديوم نصف قطر أيون الفاناديوم V^{5+} نحو 0.56 أنغستروم، وهكذا دواليك....

- وتحدث كذلك ظاهرة الانكماش في حالة عنصري التنغستن والموليبدن الواقعين في أسفل فصيلة الكروم أي الفصيلة السادسة (Cr, Mo, W) من فصائل العناصر

الانتقالية، فعلى الرغم من أن التشكيل الإلكتروني في كل من الكروم Cr والموليبدين Mo متماثل ، إلا أن صفات الموليبدين (نصف قطر أيونه Mo^{6+} نحو 0.62 أنغستروم) (صفات مركباته أقرب إلى صفات التنغستن W و صفات مركباته (نصف قطر أيونه W^{6+} نحو 0.67 أنغستروم) ، إذ تقتارب أنصاف الأقطار المعدنية والأيونية (نصف قطر أيون الكروم Cr^{6+} نحو 0.52 أنغستروم)، لاسيما وأن تأثير الانكماش اللانثانيدي مازال قائما" هنا ، مما يقرب ذلك بدوره من خصائص هذين العنصرين ومركباتهما . يختلف هنا الكروم عن العنصرين الآخرين بقدرته على تشكيل الأيون الثنائي والثلاثي ، فهو بذلك يشبه بخصائصه عناصر السلسلة الأولى من العناصر الانتقالية . تشبه فعالية هذا المعدن إلى حد كبير فعالية الموليبدين ، إلا أن تفاعله مع الكلور والبروم غالبا" ما يؤدي إلى سداسي كلوريد أو سداسي بروميد التنغستن .

- يؤدي هذا التناقص إلى جعل العناصر الواقعة في أسفل فصائل العناصر الإنتقالية أقل كهربائية موجبة وأقل فعالية من العناصر الواقعة فوقها، وإلى تقارب خصائص هذه العناصر مع العنصر الذي يعلوها مباشرة أكثر من تشابه العنصر الأول مع الثاني للعناصر الانتقالية (على العكس من الظاهرة الملحظة في عناصر المجموعات الرئيسة التي تزداد فيها الكهربائية الموجبة والفعالية من أعلى الفصائل إلى أسفلها). حتى أن ظاهرة تغيرات هذه الفعالية في الفصيلة الواحدة تبدو جلية في فصيلة النحاس ، إذ نلاحظ تناقص الفعالية من النحاس وحتى الذهب مرورا" بالفصيلة في هذه الفصيلة ، وإن كان أثر الانكماش اللانثانيدي بعيدا" إلى حد ما.

- يلاحظ كذلك أن الانتظام في خصائص أيونات عناصر زمرة اللانثانيدات، يختل وتظهر بعض أرقام أكسدة غير نموذجية عندما يحصل أحد الأيونات على طبقة فرعية فارغة $4f^0$ أو نصف ممتلئة $4f^7$ أو ممتلئة $4f^{14}$ ، كما لاحظنا ذلك في السيريوم الذي يتحول بفعل الأكسدة إلى الأيون الثلاثي ، ثم يتأكسد بدوره بموكسد قوي إلى السيريوم الرباعي وهذا ما حدث مع عنصر الأوروبيوم لدى إرجاعه من الثلاثي إلى الثنائي .

تتلون أيونات هذه العناصر، حيث تظهر طيوف المعقدات في حالتها الصلبة ، عصابات امتصاص ضيقة ومميزة جدا" بالمقارنة مع تلك العائدة لعصابات الامتصاص للعناصر الانتقالية d.

ترتبط هذه الطيوف بالانتقالات الإلكترونية f-f. إن ضيق عصابات طيوف أيونات العناصر اللانثانيدية ، وكذلك قلة حساسيتها تجاه طبيعة مرتبطات التساند ، إنما يعود إلى المدارات f التي تتمتع بأبعاد شعاعية أصغر بكثير من أبعاد المدارات 5s و 5p الممتلئة. كما تتمتع الأيونات ذات الـ n إلكترونات "أعزبا" في السوية 4f بطيف امتصاص مماثل لطيف الأيونات التي تمتلك (n-14) إلكترونات" في هذه السوية، فعلى سبيل المثال يكون الأيون $Yb^{3+}(4f^{13})$ عديم اللون تماما" مثل أيون $Ce^{3+}(4f^1)$ في حين يكون أيون $Tm^{3+}(4f^{12})$ باللون الأخضر على غرار الأيون $Pr^{3+}(4f^2)$ وكذلك تشابه لون الكريم للأيون $Dy^{3+}(4f^9)$ بلون الأيون $Sm^{3+}(4f^5)$ وهكذا دواليك، باستثناء أزواج الأيونات التالية المتماثلة إلكترونيا" ولكنها مختلفة لونها":

$Pm^{3+}(4f^4)$ زهري اللون ، في حين يكون لون الأيون المماثل له إلكترونيا" (إلكترون أعزب) اللون الأصفر $[Ho^{3+}(4f^{10})]$.

و كذلك $[Nd^{3+}(4f^3)]$ الأزرق البنفسجي، في حين يكون لون الأيون المماثل له إلكترونيا" (إلكترون أعزب) اللون الزهري $[Er^{3+}(4f^{11})]$.

تتصف معظم الأيونات Ln^{3+} بمغناطيسية paramagnetic طردية (أومتوازية) باستثناء الأيونات الموافقة لـ $4f^0$ حيث تكون المغناطيسية عكسية كما في حالة La^{3+} و Ce^{4+} و $4f^{14}$ كما في حالة Lu^{3+} , Yb^{2+} .

تفسر الخصائص المغناطيسية للأيونات Ln^{3+} بافتراض أن إلكترونات الطبقة الفرعية 4f فيها لا تتأثر إلا قليلا" بفعل المرتبطات عند تشكل المعقدات، ويعود ذلك إلى أن هذه الإلكترونات تتوارى في عمق الذرة أي إنها محجوبة عن تأثير المرتبطات، وبالتالي فإن العزوم المغناطيسية لهذه الأيونات تعود إلى سبينات الإلكترونات وإلى حركة المدارات، أي إلى تزاوج ما يدعى سبين- مدار L+S ، أي إلى مجموع عزوم اللف الزاوي للإلكترونات S والعزم الزاوي المداري L ، وكذلك العزم الزاوي الكلي J . ترتبط هذه المقادير بعلاقة العزم المغناطيسي الفعال $\mu_{eff} = g\sqrt{J(J+1)}\mu_B$ حيث يعبر

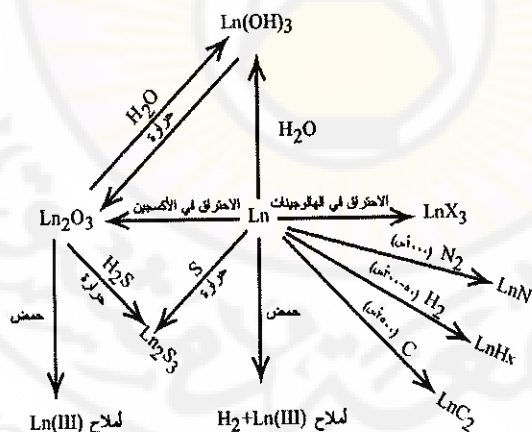
المقدار g عن ثابت انشطار أو انفصام السويات للعالم لاندي Landée حيث سنأتي على شرح ذلك بالتفصيل لاحقاً:

$$g=1+[J(J+1)+S(S+1)-L(L+1)/2J(J+1)]$$

الخصائص الكيميائية

تشبه العناصر الأولى منها الكالسيوم في خواصه الكيميائية، فهي فعالة كيميائياً وبخاصة بازدياد الحرارة، ولكن هذه الخواص تتبدل كلما ازداد العدد الذري فيها شيئاً فشيئاً حتى تقارب خواص الألومنيوم. ومع ذلك فإن جميع عناصرها تكون هيدروكسيدات أيونية صيغتها العامة $Ln(OH)_3$ ، وهي أقل أساسية من هيدروكسيد الكالسيوم، لكنها أكثر أساسية من هيدروكسيد الألمنيوم، وتتفكك كربوناتها ونتراتهما بالحرارة في الأكاسيد الموافقة بسهولة أكبر مما هي في أملاح الكالسيوم الموافقة. وتتلخص الخصائص الكيميائية لعناصر هذه الفصيلة بالمخطط التالي:

تتحدد درجات انصهار هذه العناصر بين 824° س في الإتريبوم Yb و 1652° س في اللوتسيوم Lu. ومع أنها تُعدُّ من المعادن إلا أنها ليست على درجة عالية من الجودة في صفاتها الميكانيكية وفي نقلها الحراري والكهربائي. وهذه العناصر ذات لون أبيض فضي، وتبقى الثقيلة من هذه العناصر لامعة في الدرجات العادية من الحرارة، أما الخفيفة منها فلا تلبث أن تكسوها طبقة من الأكسيد.



تفاعلات العناصر اللانثانيدية، يرمز بـ Ln للذرة اللانثانيدية

إن أكاسيد الزمرة اللانثانيدية (Ln_2O_3) ثابتة جداً حرارياً، وهي تكون في درجات حرارة عالية وتتميز بمقاومتها الشديدة للحرارة refractory وتتناقص أنصاف أقطارها الأيونية من السيريوم (Ce^{3+}) إلى اللوتسيوم (Lu^{3+}) وهكذا يصبح $\text{Ce}(\text{OH})_3$ أقوىها أساسية و $\text{Lu}(\text{OH})_3$ أضعفها أساسية.

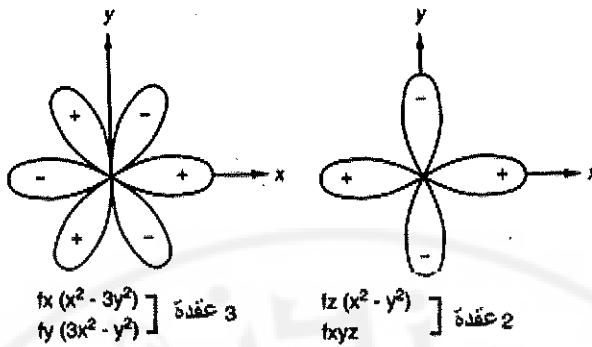
وينفرد السيريوم عن باقي أترابه بتفاعلين لم يظهرهما في الشكل، يتحد في أحدهما مع الفلور ليكون CeF_4 ويتحد في الثاني مع الأكسجين ليعطي CeO_2 .

أما أملاح العناصر اللانثانيدية فعديمة الانحلال في الماء، وهي تشبه أملاح العناصر القلوية الترابية مع اختلاف طفيف فيما يتعلق بملح الكبريتات المنحل.

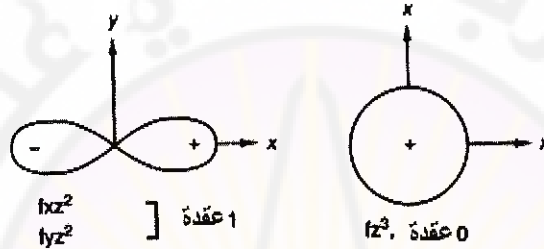
المغناطيسية في أيونات زمرة اللانثانيدات

تجدر الإشارة إلى التنويه إلى أشكال المدارات في الفراغ من جهة أولى ، وإلى كمية الحركة الزاوية الكلية من جهة ثانية، لتعيين الحدود الطيفية الموافقة لأيونات عناصر اللانثانيدات ، ثم لحساب العزوم المغناطيسية لهذه الأيونات.

بما أن الطبقة الخارجية لهذه الأيونات تتمتع بالمدار f ، حيث تكون إلكتروناته محمية بالطبقة $5d6s$ ، وبالتالي غير حساسة تجاه محيطها الجزيئي . وهكذا فإن انشطار المدار f بفعل الحقل البلوري سيكون ضعيفاً جداً بالمقارنة مع ما لاحظناه في انشطار المدار d . وهذا يعني أن معقدات هذه الأيونات ستكون في حقل ضعيف أي بسببين قوي . وكذلك فإن الطيوف الإلكترونية للمعقدات تشبه تماماً طيوف الأيونات الحرة التي تلاحظ في طيوف اللعان أو البريق (الشرارة) . تأخذ المدارات f الأشكال الهندسية المبينة في الشكل (58 a) والشكل (59b).



الشكل (58a) الأشكال الهندسية للمدارات d



الشكل (59b) الأشكال الهندسية للمدارات d

يفضل هنا استعمال كثافة الشحنات في حالة الدوران ؛ لأنها مشاركة لكمية الحركة الزاوية التي اتضح أنها مكتمة. يكون الارتباط بين كثافة الشحنات الساكنة والديناميكية (الحركية) وكمية الحركة الزاوية بسيطاً؛ لأنه يرتبط بعدد المستويات العقدية للمدارات الساكنة على طول المحور Z . يمكن تصور خضوع الأيون الحر لحقل كهربائي ضعيف يسمح بتعريف المحور OZ في الجزيء. يشير الشكل (59ba) إلى وجود مدارين f هما $f_x (x^2 - 3y^2)$ و $f_y (3x^2 - y^2)$ يظهر عليهما ثلاثة مستويات عقدية تحتوي المحور OZ ولهما الأعداد الكوانتية لكمية الحركة الزاوية $(3-)$. ويضاف إلى ذلك المدارات الساكنة f_{xyz} و $f_z(x^2 - y^2)$ التي يمتلك كل مدار منها مستويين عقديين يحتويان المحور OZ ، ولهما الأعداد الكوانتية لكمية الحركة الزاوية $(2-)$ و $(2+)$. في حين يتمتع كل مدار من المدارات f_{yz^2} و f_{xz^2} بمستوى عقدي واحد وبالأعداد الكوانتية $(1-)$ و $(1+)$. وأخيراً المدار الساكن $f_z(2x^2 - 3y^2 - 3z^2)$ الموافق للعدد الكوانتي لكمية الحركة الزاوية صفر . وبما

أن هذه الكمية معدومة فهو من التوابع الساكنة. يمكن الآن أن نبحث عن الحالات الإلكترونية الأساسية لكل أيونات اللانثانيد الثلاثية (إن مايطبق على أيونات اللانثانيد، ينسحب تماماً على زمرة الاكتينيدات) . نحن نعلم أن مثل هذه الحالات توافق الحقل الضعيف بسبينات مرتفعة ، أي الموافقة للعدد الأعظمي من الإلكترونات f العزباء . وهذا يعني أن الإلكترونات f تحتل ما أمكن من المدارات المختلفة. وهنا يمكن استخدام مفهوم كثافة الشحنة الدوارة ، بحيث تصنف المدارات بتابعية كمية الحركة الزاوية، مما يجعل هذا المفهوم أكثر عملياً. . لناخذ على سبيل المثال التشكيل الإلكتروني f^2 الموافق لوجود إلكترونين . تبقى الإلكترونات بسبب التدافع الإلكتروني بعيدة ما أمكن عن بعضها بعض ، وتحتل عندها أكبر عدد ممكن من المدارات المختلفة. وهكذا نوزع كل إلكترون في المدار الذي يتمتع بأكبر كمية حركة زاوية شاغرة. وهذا يعني أن أحد الإلكترونات f^2 سيحتل المدار الموافق لكمية الحركة الزاوية $3+$ في حين يحتل الإلكترون الثاني المدار الموافق لكمية الحركة الزاوية $2+$ ، وتصبح عندها كمية الحركة الزاوية الكلية $2+3=5$. يتوافق عدد كمية الحركة الزاوية الكلية مع رموز الحدود الطيفية المعروفة :

كمية الحركة الزاوية الكلية: 0 1 2 3 4 5 6 7 8
 رمز الحدود الطيفية: S P D F G H I J K

وهكذا نستنتج أن الحد الطيفي الموافق لأيون بالتشكيل f^2 هو H ، وبما أن الزوج الإلكتروني غير متزاوج ، فهذا يعني أن الحد الطيفي هو 3H . نناقش المسألة ذاتها بحالة f^3 حيث يحتل الإلكترون الثالث المدار الموافق لكمية الحركة الزاوية $1+$ لتصبح كمية الحركة الزاوية الكلية $6+$ وهذا يتفق والحد الطيفي 4I . وباستمرار التعبئة نصل إلى تلخيص النتائج في الجدول (13) الذي يبين التفاصيل.

الجدول (13)

يمثل الحالة الأساسية للأيونات الثلاثية لعناصر
زمرة اللانثانيدات والحدود الطيفية الموافقة.

أيون	التشكيل الإلكتروني	الغزوم الزاوية المدارية	الغزوم الزاوية المدارية الكلية	الحدود الطيفية للحالة الأساسية
La^{III}	f^0	—	0	$1S$
Ce^{III}	f^1	3	3	$2F$
Pr^{III}	f^2	3, 2	5	$3H$
Nd^{III}	f^3	3, 2, 1	6	$4I$
Pm^{III}	f^4	3, 2, 1, 0	6	$5I$
Sm^{III}	f^5	3, 2, 1, 0, -1	5	$6H$
Eu^{III}	f^6	3, 2, 1, 0, -1, -2	3	$7F$
Gd^{III}	f^7	3, 2, 1, 0, -1, -2, -3	0	$8S$
Tb^{III}	f^8	3^4	3	$7F$
Dy^{III}	f^9	3, 2	5	$6H$
Ho^{III}	f^{10}	3, 2, 1	6	$5I$
Er^{III}	f^{11}	3, 2, 1, 0	6	$4I$
Tm^{III}	f^{12}	3, 2, 1, 0, -1	5	$3H$
Yb^{III}	f^{13}	3, 2, 1, 0, -1, -2	3	$2F$
Lu^{III}	f^{14}	3, 2, 1, 0, -1, -2, -3	0	$1S$

التزاوج سبين - مدار Couplage Spin- orbite

إن التزاوج (أو المزوجة) بين السبينات والمدارات ، ما هو إلا عبارة عن
تزاوج بين المغناطيسية المدارية (كأنها ملفات مغناطيسية لولبية) والمغناطيسية السبينية (كأنها
قضبان ممغنطة).

يوجد فعلاً ارتباط بين المدارات في حالة الدوران ، أي المغناطيسية من النوع
اللولبي، وكمية الحركة الزاوية. إن جملة >> يتمتع الإلكترون بسبين ذاتي >> تعادل
التأكيد >> أن الإلكترون يتمتع بكمية حركة زاوية ذاتية >> . إن كمية الحركة الزاوية
هي ميزة أو صفة تتعلق بأن واحد بمغناطيسية السبين وبالمغناطيسية المدارية . إن التأكيد
على >> التزاوج بين كمية الحركة الزاوية للسبين وكمية الحركة الزاوية المدارية ،

يقود إلى كمية الحركة الزاوية الناتجة>> والتي تعادل>> التزاوج بين مغناط السبين والمغناط المدارية ضمن ظاهرة التزاوج سبين - مدار>> .

نفترض على سبيل المثال التشكيل الإلكتروني f^1 حيث يتمتع هذا الإلكترون الوحيد بكمية حركة زاوية $1/2 \pm$ ، وهذا يوافق كمية حركة زاوية عظمى $3+$ ، تقود إلى الحد الطيفي 2F إذا جمعنا بين هاتين الكميتين للحركة الزاوية ، فلا ينتج سوى نتيجتين بالرمز J ($J = 3 \pm 1/2$) أي $7/2$ و $5/2$. وهكذا فإن التزاوج سبين - مدار يشطر أو يقسم الحالة الأساسية 2F_2 (لأيون السيريوم الثلاثي الموافق لـ f^1) إلى سويتين هما $^2F_{7/2}$ و $^2F_{5/2}$ ويعبر J عن الجمع بين كميات الحركة الزاوية المدارية والسبين $J = L + S$. ويمكن أن نعبر عن J بأنه ناتج التأثير المتبادل بين النوعين من المغناط . إن الترتيب الأخفض طاقة يتفق مع اقتراب القطب الشمالي لمغناطيس من القطب الجنوبي لمغناطيس آخر. ويكون الحد $^2F_{5/2}$ هنا الحالة الأكثر استقراراً. وفي الحالة العامة للذرات تتضمن كمية الحركة الزاوية m ، تردياً أو انشطاراً إلى $(2m+1)$ سوية . ونحصل من هذه العلاقات على عدد مرات التردى ، فمثلاً تتردى توابع السبين الموافقة لـ $S = 1/2$ ، مرتين ($2 \times 1/2 + 1 = 2$) ، وأيضاً تتردى توابع السبين S مرة واحدة عندما تأخذ كمية الحركة الزاوية المقدار صفر، وكذلك تتردى التوابع P الموافقة لكمية الحركة الزاوية 1 ثلاث مرات . ويمكن أن نطبق ذلك على التوابع J حيث تتردى ثماني مرات عندما يأخذ $7/2$ وست مرات عندما يأخذ $J = 5/2$ ، ويصل مجموع التوابع إلى 14 .

توؤل المسألة في النهاية لطرح السؤال التالي في تشكيل الحد الطيفي ألا وهو ماهي السوية سبين - مدار الواجب اتخاذها لتصبح السوية الأساسية ؟

لقد أجبنا عن هذا السؤال في الحالة الموافقة لـ f^1 حيث كانت القيمة الأصغر لـ J هي الموافقة للحالة الأساسية . وتكون هذه النتيجة عامة للنصف الأول من سلسلة أيونات عناصر اللانثانيدات . في حين تغدو الحالة الأساسية في النصف الثاني هي الموافقة للقيمة العظمى لـ J ، وعلى ما يبدو لن نكون أمام تفسير منصف . ويظهر

الجدول (14) السويات الإلكترونية الأساسية لأيونات زمرة اللانثانيدات وكذلك الأكتينيدات ، حيث نلاحظ في f^7 أن الجمع للإسهامات الكمية لكمية الحركة الزاوية المدارية يكون منعماً ، في حين لا يكون كذلك في حالة جمع السبينات ، حيث لا يوجد مزوجة سبين - مدار

يتوجب هنا تحديد الحالة الأساسية ، والأخذ بعين الحسبان جميع التأثيرات المتبادلة الموافقة لسويات الطاقة الأعلى بفعل الحقل المغنطيسي . تخضع عندها هذه الحالة الأساسية المصححة لاضطراب الحقل المغنطيسي الذي يقوم بفصل الحالة الأساسية إلى عدة سويات، والتي تُشغل حرارياً وفق مبدأ بولتزمان Boltzman .

لقد رأينا العامل الهام الذي يحدد السوية الطاقية للحالة الأساسية هو المقدار $L + S$ أي مجموع القيم الفردية أحادية الإلكترون J ، حيث $J = L + S$. كما رأينا أيضاً في نموذج السبين الوحيد أن العزم المغنطيسي في حالة المغنطيسية الطردية (البارامغنطيسية) الجزئية، يعطي بالعلاقة .

$$\mu_{\text{eff}} = \sqrt{4S(S+1)}$$

وبإبدال J بـ S في الحساب ، يغدو نموذج J الوحيد في العلاقة الجديدة التي تحولت فيها المساواة في العلاقة السابقة إلى علاقة التناسب:

$$\mu_{\text{eff}} \propto \sqrt{J(J+1)}$$

إذ يكفي معرفة عدد الإلكترونات الفردية غير المتزاوجة، وتقسيمه على اثنين . ولكي تصبح علاقة التناسب مساواة ، ينبغي إدخال المعامل g ثابت لاندي (Landé) :

$$g = 3/2 + [S(S+1) - L(L+1)]/2J(J+1)$$

$$g = 1 + [J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)]/2J(J+1)$$

الجدول (14)

السويات الإلكترونية الأساسية

التشكيل f	الأيون	الحالة الأساسية	الحالة المثارة بأقل طاقة
0	La ^{III} , Ac ^{III}	¹ S ₀	—
1	Ce ^{III} , Th ^{III}	² F _{5/2}	² F _{7/2}
2	Pr ^{III} , Pa ^{III}	³ H ₄	³ H ₆ , ³ H ₅
3	Nd ^{III} , U ^{III}	⁴ I _{9/2}	⁴ I _{11/2} , ⁴ I _{13/2} , ⁴ I _{15/2}
4	Pm ^{III} , Np ^{III}	⁵ I ₄	⁵ I ₆ , ⁵ I ₈ , ⁵ I ₇ , ⁵ I ₉
5	Sm ^{III} , Pu ^{III}	⁶ H _{5/2}	⁶ H _{7/2} , ⁶ H _{9/2} , ⁶ H _{11/2} , ⁶ H _{13/2} , ⁶ H _{15/2}
6	Eu ^{III} , Am ^{III}	⁷ F ₀	⁷ F ₁ , ⁷ F ₂ , ⁷ F ₃ , ⁷ F ₄ , ⁷ F ₅ , ⁷ F ₆
7	Gd ^{III} , Cm ^{III}	⁸ S _{7/2}	—
8	Tb ^{III} , Bk ^{III}	⁷ F ₆	⁷ F ₅ , ⁷ F ₄ , ⁷ F ₃ , ⁷ F ₂ , ⁷ F ₁ , ⁷ F ₀
9	Dy ^{III} , Cf ^{III}	⁶ H _{13/2}	⁶ H _{15/2} , ⁶ H _{11/2} , ⁶ H _{9/2} , ⁶ H _{7/2} , ⁶ H _{5/2}
10	Ho ^{III} , Es ^{III}	⁵ I ₆	⁵ I ₇ , ⁵ I ₈ , ⁵ I ₉ , ⁵ I ₄
11	Er ^{III} , Fm ^{III}	⁴ I _{15/2}	⁴ I _{13/2} , ⁴ I _{11/2} , ⁴ I _{9/2}
12	Tm ^{III} , Md ^{III}	³ H ₆	³ H ₅ , ³ H ₄
13	Yb ^{III} , No ^{III}	² F _{7/2}	² F _{5/2}
14	Lu ^{III} , Lr ^{III}	¹ S ₀	—

ومنه نجد علاقة العزم :

$$\mu_{\text{eff}} = g \sqrt{J(J+1)}$$

يساوي g في صيغة السبين الوحيد القيمة 2، أو ، 4 تحت الجذر .

يعطي الجدول (15) مقارنة بين قيم العزم المغناطيسي المحسوب والملاحظ تجريبياً لأيونات زمرة اللانثانيدات ، حيث يلاحظ في هذا الجدول توافق تام بين القيمتين ، باستثناء بعض الحالات :

الجدول (15)

قيم العزم المغنطيسي المحسوب والتجريبي لأيونات اللانثانيدات

الأيون	θ	المحسوب μ_B	التجريبي μ_B
La^{III}	1	0,0	0,0
Ce^{III}	6/7	2,54	2,5
Pr^{III}	4/5	3,58	3,5
Nd^{III}	8/11	3,62	3,6
Pm^{III}	3/5	2,68	—
Sm^{III}	2/7	0,84	1,5
Eu^{III}	1	0,0	3,4
Gd^{III}	2	7,94	8,0
Tb^{III}	3/2	9,72	9,3
Dy^{III}	4/3	10,63	10,6
Ho^{III}	5/4	10,60	10,4
Er^{III}	6/5	9,59	9,5
Tm^{III}	7/6	7,57	7,4
Yb^{III}	8/7	4,54	4,5
Lu^{III}	1	0,0	0,0



الفصل العاشر

فصيلة التيتانيوم، الفصيلة الرابعة IVB (Hf, Zr, Ti)

تأخذ هذه الفصيلة بعد السكنديويم الترتيب الثاني لعناصر المعادن الانتقالية ، أو الفصيلة الرابعة ، بعد البوتاسيوم و الكالسيوم والسكنديويم.

اشتمل هذه الفصيلة على عنصر التيتانيوم (Titanium ,Ti , Z= 22) وبالترتيب الإلكتروني $[Ar]_{18} 3d^2 4s^2$ ، وعلى عنصر الزيركونيوم $[Kr]_{36} 4d^2 5s^2$ وببنية إلكترونية مشابهة (Zirconium ,Zr , Z = 40) ، وأخيراً عنصر الهافنيوم (Hafnium , Hf , Z = 72) وبالترتيب الإلكتروني $[Xe]_{54} 4f^{14} 5d^2 6s^2$.

وقد ألحق بهذه العناصر العنصر المسمى حديثاً رذرفورد يوم Rf (Rutherfordium) . يغلب على هذه العناصر رقم الأكسدة +4 ، مع استبعاد كل درجة أكسدة أدنى من ذلك في حالتي الزيركونيوم والهافنيوم ، ضمن القاعدة الشائعة التي تعم على نحو عام: يزداد ثبات التكافؤات العظمى هبوطاً في الفصيلة ، ويتناقص ثبات التكافؤات الدنيا، وهذا ما يؤدي إلى تناقص الصفة الحمضية، وتزايد الصفة الأساسية بالترتيب نفسه. نلاحظ بالمقابل في حالة التيتانيوم بعض المركبات بأرقام الأكسدة +2 ، +3 .

يتدخل هنا تأثير الانكماش اللانثانيدي لجعل من أنصاف الأقطار المعدنية والأيونية لكل من الزيركونيوم والهافنيوم مقاربة جداً.

تمتع هذه العناصر بطاقات تأين صغيرة نسبياً ، في حين تبلغ طاقات التأين الرابعة قيمة كبيرة ومع ذلك فإن الأيونات الصغيرة الموافقة لرقم الأكسدة +4 والموافقة للمركبات M(IV) لا توجد حرة . كذلك فلا وجود للأيونات M^{4+} في المحاليل المائية لأنها تعاني من فعل الحلمة لتعطي أملاح التيتانيل والزيركونيل:



تتصف عناصر هذه الفصيلة بصفات معدنية واضحة ؛ لارتفاع درجات انصهارها وجليانها، وتُعد من المرجعات القوية ، لكنها غير فعالة عند الدرجات العادية من الحرارة، فهي تقاوم فعل التآكل.

1-التيتانيوم

اكتشف هذا العنصر عام 1791 حيث يُعد من العناصر واسعة الانتشار في الطبيعة (0.6 % من القشرة الأرضية . وتوجد عادة فلزاته المعروفة مثل الروتيل TiO_2 والإلمينيت FeTiO_3 . .

تعتمد الكثير من الصناعات على التيتانيوم ومركباته ، فيدخل ثنائي أكسيد TiO_2 في الحفازات الضوئية Photocatalyst ، وفي الأصبغة ، وفي الدهانات وفي تركيب معجون الأسنان ، وفي صناعة الورق . وكذلك يدخل المعدن في صناعة العديد من الخلطات المعدنية : مع الحديد والفاناديوم والموليبدنيوم (أو الموليبدن) ، وغير ذلك من العناصر . وهو يدخل في صناعة الطائرات كمعدن خفيف (أقل كثافة من الزيركونيوم ومن جميع العناصر في الدور الرابع). (كثافته حوالي 4.506 غ/سم³ في حين هي للزيركونيوم 6.53 غ/سم³ ولل hafnium 13.07 غ/سم³) . لكن بالمقابل تكون درجة انصهاره (1668 م °) وهي أقل من أقرانه .

يتصف التيتانيوم بمغناطيسية طردية، وهو مقاوم للتآكل على غرار البلاتين .

تعتمد طريقة تحضيره صناعياً على طريقة Kroll : وهي بتمرير غاز الكلور على الروتيل أو الإلمينيت بوجود الكربون ، لتحويله إلى رباعي كلوريد التيتانيوم ما بين 800 - 900 مئوية .



يتكثف بخار رباعي كلوريد وينحول إلى سائل (درجة غليانه 136 م °) بالتقطير المجزأ. يُرجع رباعي الكلوريد تحت الضغط الجوي بمصهور المغنزيوم ما بين 800-1000 م ° ، وبجو خامل من الأرجون :



ويمكن أن يجري التفاعل الأول مع الإلمينيت عند 900 م°:



هذا وقد اكتشفت في التسعينات طريقة حديثة لتحضير التيتانيوم في جامعة كامبرج Cambridge تعتمد على التحليل الكهربائي للأكسيد المسحوق بوجود أنود من الكربون وبوجود كلوريد الكالسيوم مابين 900-1100 م° ويلخص التفاعل التالي عملية التحليل الكهربائي:



لا يمكن الحصول على التيتانيوم عند الدرجات العالية من الحرارة بعملية الإرجاع الحراري ، نظراً لشدة تفاعله مع الأكسجين عند هذه الدرجة.

يوجد 50 نوعاً من التيتانيوم منها 31 نوعاً معترفاً به من قبل الـ ASTM

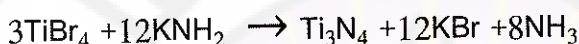
American Society for Testing and Materials

يتصف معدن التيتانيوم بسلوك لا تعهده المعادن الأخرى ، فعندما يُكسر، ويتعرض سطحه المكسور لتوه لجو من الأكسجين ، يشتعل تلقائياً عند 25 جو وعند الحرارة العادية ، ويمكن استمرار التفاعل تلقائياً حتى الاحتراق التام . لكن بالمقابل يُعد التيتانيوم ثابتاً تجاه الأكسجين في حالته المصمتة وعند الحرارة العادية ، بفعل تشكيل طبقة الأكسيد الواقية .

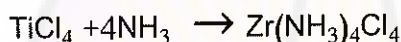
يتفاعل مع الماء عند الدرجة 1000 م° ويطلق الهيدروجين . كما يتفاعل مع الأكسجين عند الحرارة المرتفعة ليشكل TiO_2 (حوالي 1200 م°) . ويحترق مع الأزوت عند 800 م° ليشكل النتريد TiN الذي يعادل بفساوته الحجر الكريم (الياقوت الأزرق = لازورد = Saphir) أو الياقوت الأحمر (Rubis) ، إذ تبلغ قساوته في سلم Mohs (9). ويمكن أن يتشكل النتريد Ti_3N_2 والذي يتفكك بدوره إلى TiN

والآزوت. يتفاعل التيتانيوم مع الكلور عند 550 م° ويعطي $TiCl_4$. كما يتأثر التيتانيوم في حمض الكبريت المخفف ، وحمض كلور الماء الساخن (يشكل $TiCl_3$). هذا وتسلك معادن الفصيلة الأخرى السلوك ذاته ، إلا أنها لا تذوب في الحموض المعدنية . هذا ويساعد وجود الأيونات F^- على ذوبان معادن الفصيلة ، لتشكيل أملاح التيتانيوم الثلاثي وأملاح الزركونيوم والهافنيل $ZrOCl_2$ و $HfOCl_2$. في حين يقاوم التيتانيوم فعل الأسس.

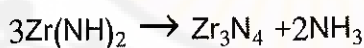
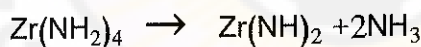
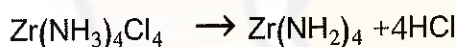
ويمكن تحضير النتريد Ti_3N_4 من تفاعل رباعي بروميد التيتانيوم مع أميد البوتاسيوم بوجود النشادر السائل :



أما Zr_3N_4 فيُحضّر من التفاعل التالي :



ثم بتعريض الناتج لحرارة 230 مئوية ينتج رباعي أميد الزركونيوم الذي يتفكك إلى ثنائي إميد الزركونيوم ، وبتعريض هذا الأخير إلى حرارة 350 مئوية ينتج النتريد Zr_3N_4 وفقاً لما يلي :



2- الزيركونيوم:

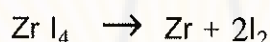
ينتشر في الطبيعة بنسبة أقل بكثير من التيتانيوم ، ويوجد غالباً مرافقاً لفلزات الهافنيوم على شكل سيليكات الزيركونيوم والهافنيوم $\text{SiO}_4 (\text{Hf,Zr})$ ويدعي Zr SiO_4 بالزيركونيوم Zircon و يوجد في الطبيعة على شكل ثنائي أكسيد الزيركونيوم (الباديليت).

تعتمد طريقة تحضير هذا المعدن على طريقة Kroll ، ثم يُعالج رباعي الكلوريد بالمغنزيوم أو بالصوديوم وبالحرارة العالية بجو من غاز الأرجون.

تُعد الطريقة البودية من أفضل الطرائق للحصول على المعدن النقي عند الحرارة العالية ، حيث يعالج المعدن باليود عند 500°C :

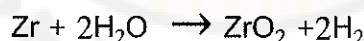


ثم يُعرض الناتج لدرجة 1700°C حيث يتفكك وفق التفاعل:



وتجدر الإشارة هنا إلى أن هذه المعالجة تتم مع الهافنيوم .

يتصف الزيركونيوم بلون أبيض رمادي ، وهو أكثر طراوة من التيتانيوم ويُعد مصيدة أكسجين وآزوت من الفولاذ ، ومن الصمامات الحرارية ، ومن الخلائط المستعملة لتلييس المعادن المستخدمة كوقود في المفاعلات النووية ؛ نظراً لتمتعه بفعالية ضعيفة لالتقاط النيوترونات ، على العكس من الهافنيوم الذي يتمتع بفعالية أعلى على التقاطها. يتفاعل الزيركونيوم مع الماء عند الحرارة العالية :



يتأكسد بالهالوجينات ويحترق بوجود الأكسجين ، ويقاوم فعل الأسس المركزة ، ويتصف عموماً بخصائص قريبة جداً من خصائص الهافنيوم . يتأثر بالحموض

المعدنية بحضور الفلورين CaF_2 . ينصهر عند الدرجة 1855 م° في حين ينصهر الهافنيوم عند 2233 م° .

3- الهافنيوم :

لا يختلف الهافنيوم عن قرينه الزركونيوم من حيث انتشاره في الطبيعة ، إذ يوجد مرافقاً له في السليكات كما نوهنا آنفاً . كما أنه لا يختلف بخصائصه وتطبيقاته ، باستثناء أن الهافنيوم يُستخدم في صناعة مساري المصابيح الإلكترونية ؛ نظراً لارتفاع درجة انصهاره وشدة إشعاعه للإلكترونات ، ويستعمل أكسيده في صناعة الزجاج بقرينة مرتفعة.

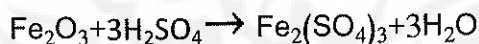
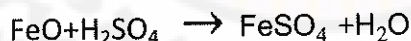
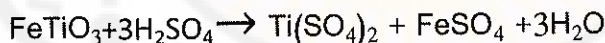
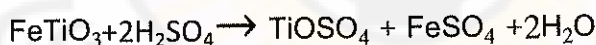
أهم مركبات فصيلة التيتانيوم

1- الأكاسيد

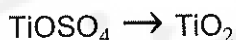
MO_2 - تُعد أكاسيد وهيدروكسيدات هذه الفصيلة مذبذبة ، وإن كانت الصفة الأساسية هي الغالبة ، وتزداد من التيتانيوم إلى الهافنيوم وما ينطبق على هذه الأكاسيد، ينسحب على هيدروكسيداتهما.

تحضر الأكاسيد TiO_2 و ZrO_2 صناعياً لاستعمالها في صناعة الأصبغة البيضاء.

- يحضر ثنائي أكسيد التيتانيوم ، بإذابة الفلز FeTiO_3 بحمض الكبريت ما بين 150 - 200 م° بوجود الهواء ليشكل المزيج $\text{TiOSO}_4, \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3, \text{FeSO}_4$ الذي يؤدي إلى تشكل الأكسيد وفق التفاعلات التالية:

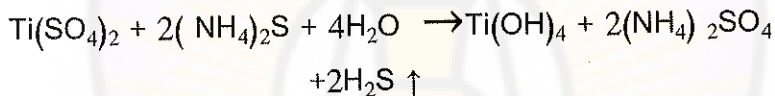
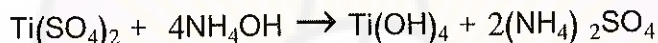
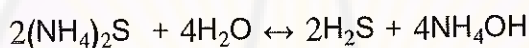


يعالج الناتج بقطع من الحديد لتحويل الحديد الثلاثي إلى ثنائي على شكل كبريتات الحديد الثنائي ، ثم يُبخّر الناتج بمعزل عن الهواء حيث نحصل على بلورات من $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ تُرشح وتغزل . يبقى في الرشاحة TiOSO_4 يعالج أكسو كبريتات التيتانيوم بالغليان وزيادة من الماء مع إضافة بلورات من الأكسيد TiO_2 لزيادة فرص تبلور أكسيد التيتانيوم :

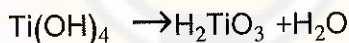


يتصف ثنائي أكسيد التيتانيوم بقدرته على العكس الحراري ، ويتلون باللون الأبيض إذا كان بالبرودة ، ويمكن أن يتحول إلى اللون الأصفر بالحرارة وله ثلاث بنى بلورية مختلفة (الروتيل الرباعية والأناز الموشورية والبروكيت المعينية المستقيمة الورقية) . ينصهر الروتيل عند 1855 م° .

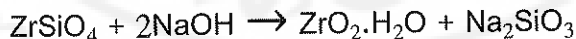
يمكن أن يترسب هيدروكسيد التيتانيوم بفعل كبريتد الأمونيوم:



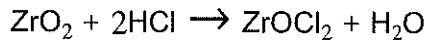
ثم ينفكك الهيدروكسيد وفقاً لما يلي :



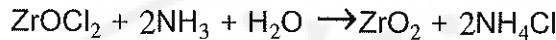
- أما ثنائي أكسيد الزركونيوم فيُحضر لصناعة الخزف الأبيض وللصباغ الأبيض، بصهر الزركون (سليكات الزركونيوم) وهيدروكسيد الصوديوم وغلي الناتج، فتنشكّل سليكات الصوديوم وثنائي أكسيد الزركونيوم المميّهة وفق التفاعل الرمزي التالي:



تتحول السليكات بالغليان إلى السيليس SiO_2 عديم الذوبان ويُعزل بالترشيح . ثم يعالج أكسيد الزركونيوم بحمض كلور الماء :

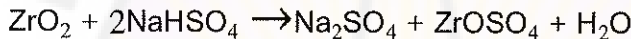


ثم يُعالج الناتج بمحلول نشادري:

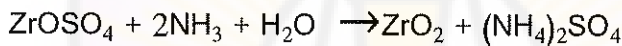


يكون الأكسيد الناتج مميهاً .

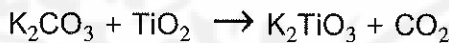
أما إذا كان الفلز هو البادلييت (ZrO_2) فيُعالج بحمض كلور الماء مع الغليان للتخلص من الشوائب ، حيث يُصهر بعدها مع كبريتات الصوديوم الحامضية مع إضافة الماء:



يُعالج الناتج بمحلول نشادري كالسابق :



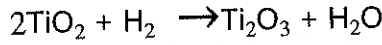
وتُحضر عادة أكاسيد عناصر الفصيلة المميهة بإضافة أساس قلوي إلى أحد محاليل الأملاح M(IV) . تذوب هذه الأكاسيد في الحموض. إذا سخنت هذه الأكاسيد تغدو عديمة الذوبان . يمكن للأكسيد TiO_2 المميه أن يذوب في الأسس القلوية المركزة لأنه أكثر الأكاسيد ذبذبة، ويعطي $\text{M}_2\text{TiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ببنية غير محددة ، ويمكن أن تنتج كذلك من تسخين كربونات قلوية مع TiO_2 لتعطي ما يُدعى أكاسيد معقدة :



يختلف ZrO_2 بكونه أكثر أساسية ولذلك فهو عديم الذوبان في الأسس القلوية ، وينسحب الأمر ذاته على HfO_2 .

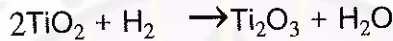
- الأكسيد الثلاثي للتيتانيوم Ti_2O_3

هذا وتجدر الإشارة هنا إلى وجود أكاسيد التيتانيوم بدرجة الأكسدة +2 (TiO) و +3 (Ti_2O_3) ويُحضر الأكسيد الثلاثي وفقاً لما يلي :

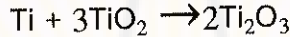


وبزيادة الضغط ينتج الأكسيد TiO بصيغة لاستوكيومترية.

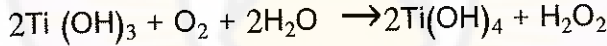
كما يمكن تحضير Ti_2O_3 بتسخين TiO_2 بوجود مزيج من الهيدروجين وبخار $TiCl_4$ عند الدرجة 1000 م° :



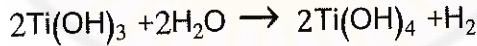
أو بإرجاع TiO_2 بمعدن التيتانيوم عند 1600 م°:



ينتج الهيدروكسيد الموافق لهذا الأكسيد من إضافة هيدروكسيد قلوي إلى أيون التيتانيوم الثلاثي ، ويتأكسد بسهولة بأكسجين الهواء ويتحول الأكسجين إلى الماء الأكسجيني:



لذا يتصف هذا الهيدروكسيد بقدرته على تفكيك الماء بمعزل عن الهواء:



2- الهاليدات

أ-الهاليدات الرباعية

تُحضر أولاً الفلوريدات الرباعية من فعل فلوريد الهيدروجين السائل اللامائي على الكلوريدات ، فيُحضر مثلاً رباعي فلوريد التيتانيوم وفق التفاعل التالي:



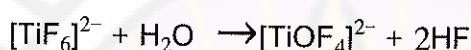
وكذلك من تفاعل الكلوريدات مع ثلاثي فلوريد البور:



يمكن لرابعي فلوريدات العناصر الصلبة بيضاء اللون أن تشكل معقدات صلبة وثابتة مثل :



يمكن للأيون المعقد الناتج أن يعاني من فعل الحلمة:



- ثانياً تُحضّر رباعي كلوريدات صناعياً وفق التفاعل المنوه إليه لتحضير رباعي كلوريد التيتانيوم أو من التفاعل التالي الذي يحدث في أنبوب من البيركس عند 500 م°:

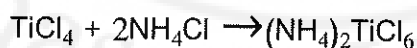


يكون رباعي كلوريد التيتانيوم سائلاً عديم اللون يدخل عند تعرضه للهواء الجوي أما رباعي كلوريد الزركونيوم والهافنيوم ، فهي مركبات صلبة أحادية التماثل في الحالة البخارية.

تُعاني هذه الكلوريدات من فعل الحلمة كما نوهنا إليها سابقاً :



ويمكن أن تتشكل المعقدات مع رباعي كلوريد الأمونيوم بوجود حمض كلور الماء المركز :



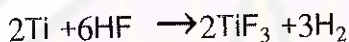
- أما البروميديات واليوديدات الرباعية ، فتُحضر إما من التفاعل المباشر أو بطرائق غير مباشرة مثل التفاعل التالي عند الدرجة العادية من الحرارة :



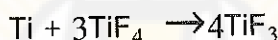
تكون بعض الهاليدات الرباعية ملونة ، مثل $TiBr_4$ الأصفر و TiI_4 البني المحمر . وتنصهر عند الدرجات قليلة الارتفاع .

ب- الهاليدات الثلاثية

- يمكن تحضير ثلاثي فلوريد التيتانيوم من معالجة المعدن بفلوريد الهيدروجين :



أو من مفاعلة رباعي فلوريد التيتانيوم مع المعدن ضمن وعاء من معدن النيكل وبجو من غاز خامل مثل الأرجون عند 550 مئوية خلال أربع ساعات ، ثم تُرفع الحرارة إلى 800 مئوية ولمدة ثمان ساعات :



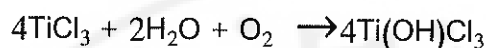
كما يُحضر هذا الفلوريد من تمرير مزيج غازي من الهيدروجين وفلوريد الهيدروجين بمعدل 1:4 عند 700 مئوية خلال خمس ساعات على رباعي هيدريد التيتانيوم.

- أما ثلاثي كلوريد وبروميد فيُحضّران من الإرجاع الحراري لرباعي هاليديهما بالمعدن عند 600 مئوية في حالة الكلوريد ، وعند درجة أقل في حالة البروميد:



يُعد ثلاثي كلوريد التيتانيوم من أهم هاليدات الفصيلة ، ويتبلور على غرار ثلاثي كلوريد الكروم مع ست جزيئات ماء، وله اللون الأخضر والبنفسجي .

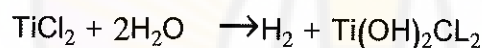
يشكل مع كلوريد الرينيوم والسيزيوم المعقدات من الشكل M_2TiCl_5 ، لون بلوراتها خضراء في حين أن لون أملاحها بنفسجية ، ويعود تغير اللون إلى عدد جزيئات الماء المتساندة . يكون ثلاثي كلوريد التيتانيوم أكثر أقرانه ثباتاً في المحاليل المائية ، فهو يحتاج إلى أبسط مؤكسد (أكسجين الهواء) ليتحول في المحلول المائي إلى :



في حين يتأكسد ثلاثي هاليدات الزركونيوم وثلاثي بروميد الهافينيوم بفعل الماء ، متحولاً إلى درجة الأكسدة +4 .

ج- الهاليدات الثنائية

- يُحضّر أولاً ثنائي كلوريد التيتانيوم بإحداث تفريغ (دون مسرى) عبر مزيج من رباعي الكلوريد والهيدروجين تحت ضغط منخفض . يكون الكلوريد الثنائي النقي مسحوقاً بلون بني غامق، وقابل للاشتعال التلقائي ، ويحرر الهيدروجين بتفكيكه الماء :



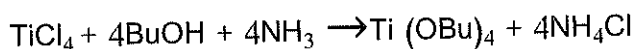
ويمكن أن يشكل الكلوريد الثنائي معقدات من الشكل $MTiCl_3$ و M_2TiCl_4 ، عندما يتفاعل مع هاليد أحد المعادن القلوية .

- أما البروميد الثنائي للتيتانيوم ، فيُحضّر من البروميد الرباعي بالمعدن ذاته .
- في حين تنتج البروميدات واليوديدات الثنائية للزركونيوم والهافينيوم من إرجاع الهاليدات الرباعية الموافقة بالهيدروجين .

3- المركبات العضوية المعدنية Composéés organo métalliques

على العكس من الجرمانيوم والقصدير والرصاص ، فإن معادن هذه الفصيلة لا تشكل الرابطة σ القوية بين المعدن - كربون . وأفضل المركبات العضوية هنا هي

مشتقات حمض أورثو التيتانيوم الذي يحتوي الروابط $Ti - O - C$ حيث يتضح أنها ليست بمركبات عضوية معدنية حقيقية . يمكن لرباعي كلوريد التيتانيوم أن يؤثر في الأغوال الأولية بوجود النشادر لتعديل حمض كلور الماء المتشكل :



حيث يتشكل أورثو تيتانات الألكيل . يمكن أيضاً لرباعي كلوريد الزيركونيوم أن يؤثر في الأغوال .

يبين المركب المركب العضوي المعدني الصلب $C_6H_5(TiOph)$ وجود الرابطة $\sigma (Ti - C)$ ، ويحضر من فعل فنييل الليثيوم على أورثوتيتانات الايزوبريل .

لا تشكل عناصر هذه الفصيلة الكثير من المركبات العضوية المعدنية التي تتضمن الروابط σ ، إلا أنها وعلى غرار باقي المعادن الانتقالية ، تشكل مركبات عضوية معدنية بوجود الروابط π ، مثل ثنائي كلور مكرر (حلقي بنتادينيل) تيتانيوم

$TiCl_2(\pi - C_5H_5)_2$ الذي يتمتع بمغناطيسية عكسية ويتلون باللون الأحمر الغامق . يحضر هذا المركب من تفاعل رباعي كلوريد التيتانيوم مع C_5H_5Na بوجود رباعي هيدروفران. هذا وتوجد المركبات الموافقة في حالة باقي العناصر مثل المركبات الثابتة : $(\pi - C_5H_5)_2ZrBr_2$ و $(\pi - C_5H_5)_2HfCl_2$

4- المعقدات

تسلك الكلوريدات والبروميديات (باستثناء الفلوريدات كحموض لويس) ، إذ تعطي المعقدات الموافقة مع ضم المركبات الأكسجينية وبخاصة الأغوال والايثرات والمركبات الكربوكسيلية .

كما تشكل عناصر هذه الفصيلة مركبات مخلبية مع المانحات الأكسجينية مثل استيل اسيتون، فيحاط مثلاً أيون الزيركونيوم في الأيون المعقد رباعي حمضاتو(اكسالاتو) زيركونيوم (IV) $[Zr(C_2O_4)_4]^{4-}$ بالإثنى عشر سطحاً المتشكلة من ذرات الأكسجين.

تُعرف أيضاً المعقدات التي تحتوي مرتبطات ثنائية السن مع ذرات مانحة غير
الاكسجين فتشكل الكلوريدات الرباعية لعناصر الفصيلة مع المرتبطة اورتوفينيلين
مكرر (ثنائي ميتيل الزرنيخ) والتي يرمز لها بـ D لتسهيل كتابة المعقد الناتج
بالشكل MCl_4D_2 حيث يكون العنصر المعدني ضمن التساند مثنى الوجوه . يمكن
للزركونيوم والهافنيوم أن يشكلوا المعقدات من الشكل Na_3MF_7 التي تحتوي الايون
 $[MF_7]^{3-}$ ضمن ثنائي هرم بقاعدة خمسة الزوايا.

الفصل الحادي عشر

فصيلة الفاناديوم ، الفصيلة الخامسة VB (Ta , Nb , V)

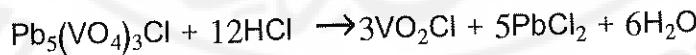
تأخذ هذه الفصيلة الترتيب الخامس ، وبهذا فهي تتمتع برقم الأكسدة +5 من رقم الفصيلة ومن البنية الخارجية العامة d^3ns^2 (n-1) أو في حالة الفاناديوم :
(Vanadium , V , Z= 23) وبالترتيب الإلكتروني $[Ar]_{18} 3d^3 4s^2$

أو لعنصر النيوبيوم (Niobium , Nb, Z = 41) وبنيتيه الإلكترونية $[Kr]_{36} 4d^3 5s^2$ وأخيراً عنصر التنتالوم (Tantalum , Ta, Z =73) وبالترتيب الإلكتروني $[Xe]_{54} 5d^3 6s^2$. وقد ألحق حديثاً العنصر دوبيونيوم (Dubnium , Db, Z =105) . تقع قيم طاقات التأين الأولى بين 6 و8 إلكترون فلت ، وتعد هذه العناصر مرجعات قوية ، وهي لا تتفاعل عموماً مع الحموض الباردة .

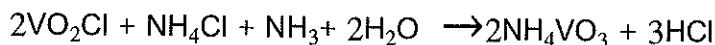
يلاحظ انقطاع واضح جداً بين خصائص الفاناديوم وما هو عليه في العنصرين الآخرين حيث يتشابه النيوبيوم كثيراً مع التنتالوم ، ومع ذلك فإن عناصر هذه الفصيلة هي عناصر انتقالية نموذجية ، كما يتضح ذلك من تنوع أرقام أكسدة العناصر في مركباتها .

1- الفاناديوم

اكتشف عام 1801 وينتشر في الطبيعة بنسبة أكثر مما هي عليه في حالة النحاس ، وتبلغ هذه النسبة في القشرة الأرضية حوالي 0.02% . يبلغ عدد فلزاته حوالي 65 نوعاً ، ولكن القليل منها فقط قابل للاستثمار بسبب بعثرة هذه الفلزات . وأهم هذه الفلزات الباترونييت (VS_4) والفانادينيت Vanadinite ($Pb_5(VO_4)_3Cl$) والكارنوتيت ($K_2(UO_2)_2(VO_4)_2 \cdot 3H_2O$) . ويُعد الفانادينيت من أهم منابع الفاناديوم والذي يُحضر من معالجة هذا الفلز بحمض كلور الماء المركز :



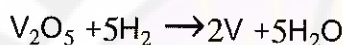
ثم يلي ذلك معالجة اكسو كلوريد الفاناديوم بمحلول نشادري بوجود كلوريد الأمونيوم:



يتفكك ميتا فانادات الامونيوم بالحرارة :



يمكن إرجاع خماسي أكسيد الفاناديوم إما بمعدن الألومينيوم بوجود فلوريد الكالسيوم أو بوجود الهيدروجين أو بوجود المغنزيوم ، بالحرارة :



يمكن الحصول على الفاناديوم عالي النقاوة بإرجاع أكسيده الخماسي بمعدن الكالسيوم وبحضور كلوريد الكالسيوم الذي يقوم بصهر أكسيد الكالسيوم الناتج :

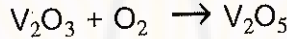
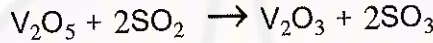


هذا ويصعب عادة الحصول على معدن الفاناديوم نقياً بالإرجاع الحراري ؛ نظراً لتفاعله بالحرارة مع الآزوت والأكسجين . وتُعد الطريقة البودية من أفضل الطرائق للحصول على المعدن بنقاوة عالية جداً . يتلون المعدن باللون الفضي ، وينصهر عند الدرجة 1910 م° في حين ينصهر النيبويوم عند 2410 م° أما التنتالوم، فينصهر عند 2850 م° . يعطى الفاناديوم مع الكربون بالحرارة ، كربيد المعدن V_4C_3 وهو ثابت حرارياً ، لا يذوب أو لا يتأثر الفاناديوم بحمض كلور الماء ، في حين يتفاعل معه فلوريد الهيدروجين . بالمقابل يؤثر حمض الكبريت المركز الساخن وحمض الآزوت في الفاناديوم . ولكن لا يتأثر في محاليل الأسس المركزة ولكن يتأثر الفاناديوم بمصهور هذه الأسس القلوية وتتشكل الفانادات :



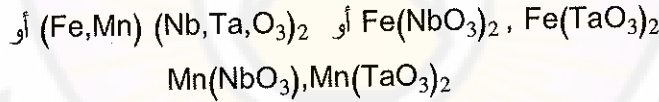
يمكن لغاز كلوريد الهيدروجين أن يؤثر في الفاناديوم مع انطلاق الهيدروجين .
يتحد بالحرارة مع الأكسجين لتشكل الأكسيد الخماسي ، ومع الكلور ليعطي VCl_4 ومع الآزوت VN .

من أهم تطبيقات الفاناديوم في صناعة الفولاذ ، أنه يدخل على شكل خلاط فيرو فاناديوم لتنقية الفولاذ وتحسين قساوته عند الدرجات العالية من الحرارة ولمقاومة الصدأ ، كما يدخل مع الفولاذ لصنع الأدوات التي تعمل بسرعات عالية جداً ، ولصنع صمامات العوادم ، واسطوانات مكابس الآلات البخارية . كما تدخل مركبات الفاناديوم في الكثير من الصناعات مثل الدهانات والسيراميك وفي الوساطة ، حيث يقوم خماسي أكسيده بدور مهم في صناعة ثلاثي أكسيد الكبريت :

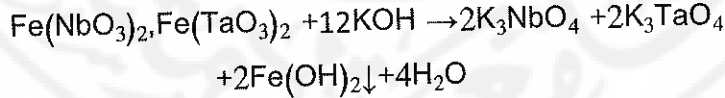


2- النيوبيوم والتنتالوم

يُعد هذان العنصران نادري الانتشار في الطبيعة ، ويوجدان في المراقد ذاتها على شكل مزيج من نيوبات وتنتالات الحديد والمنغنيز :



تعتمد طريقة التحضير التقليدية على تحويل هذه الفلزات إلى معقدات منحلة قابلة للإرجاع ويتم ذلك بصهرها مع البوتاس وفق التفاعل الرمزي التالي:

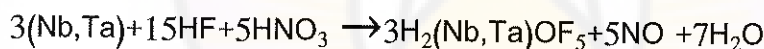


ويجري بصورة مماثلة في حالة المنغنيز .

يمرر محلول غاز ثنائي أكسيد الكربون في محلول النيوبات والتنتالات ، لتتحول إلى الأكاسيد الموافقة والتي تعالج بدورها بمحلول من فلوريد البوتاسيوم وفلوريد الهيدروجين المركز حيث تتحول الأكاسيد إلى K_2NbOF_5 القابل للذوبان في المحلول المائي وإلى K_2TaF_7 قليل الذوبان . يخضع المعقد الأول لعملية الإرجاع الحراري بوجود Al للحصول على النيوبيوم في حين يخضع المعقد الثاني لعملية تحليل كهربائي للحصول على معدن التنتالوم . يمكن استعمال تقانة الكروماتوغرافيا لفصل النيوبيوم والتنتالوم عن التيتانيوم وعناصر معدنية أخرى.

يُستعمل هذان العنصران على غرار الفاناديوم في الخلائط المعدنية ، فجميع هذه العناصر مقاومة للتآكل ، كما يستخدم التنتالوم في عمليات الجراحة العظمية ؛ لأن تأثيره في النسيج الإنساني لا يحدث إلا القليل من تفاعلات الرفض على عكس المعادن الأخرى .

لا يتفاعل هذان العنصران على غرار الفاناديوم عند الدرجات العادية من الحرارة مع الهواء ، إذ تتشكل طبقة أكسيد واقية للمعدن . إلا أنهما يتفاعلان بالحرارة ، ويحترقان مثل الفاناديوم مع الأكسجين لتشكيل خماسي أكسيد M_2O_5 . كما يتحد هذان العنصران على غرار الفاناديوم مع مصهور الأسس القلوية مع انطلاق الهيدروجين :



يُعد حمض الآزوت من المؤكسدات الجيدة ، إلا أنه يتفاعل مع بعض المعادن ذات الكهربائية الموجبة العالية ويغطي المعدن بفيلم من الأكسيد المعدني صعب الذوبان ، ويقال عندها بأن هذا المعدن سلبي تجاه حمض الآزوت ، كما في حالة الألومنيوم والكروم وهنا النيوبيوم . ويُعد المزيغ الحمضي من حمض الآزوت وحمض فلوريد الهيدروجين من أفضل المؤكسدات حيث يقوم بإذابة هذه الطبقة من الأكسيد وكذلك المعدن نفسه . ويُفسر هذا بأن أيونات الفلور F^- تقوم كحمض قاس وفق التفاعل التالي:



أهم مركبات فصيلة الفاناديوم

1- الأكاسيد

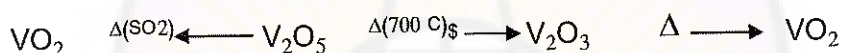
يُعرف للفاناديوم أربعة أكاسيد VO , V_2O_3 , VO_2 , V_2O_5 في حين لا يُعرف للنيوبيوم والتنتالوم سوى Nb_2O_3 , NbO_2 , Nb_2O_5 و TaO_2 , Ta_2O_5 فقط .

- لاحظنا أهمية خماسي أكسيد الفاناديوم في الوساطة لتحضير ثلاثي أكسيد وحمض الكبريت ويحضر هذا الأكسيد من تفكك فاناتات الأمونيوم بالحرارة :



يتصف هذا الأكسيد بصفات مذذبة ، تغلب عليها الصفة الحمضية ، فهو يتفاعل مع الأسس القلوية القوية ليعطي اورتوفاناتات المعدن القلوي الموافق كما يذوب في الماء ليعطي ميتا حمض الفاناديوم HVO_3 .

يمكن الحصول على باقي الأكاسيد الموافقة للفاناديوم وفق المخطط التالي:



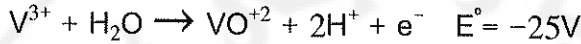
يُلاحظ أولاً" انخفاض الصفة الأيونية حيث يتمتع الأكسيد VO ببنية أيونية ككلوريد الصوديوم في حين يتمتع V_2O_3 ببنية كوراندون أي أكسيد الألومنيوم ، أما VO_2 فله بنية الروتيل.

يتشكل خماسي أكسيد الفاناديوم من رباعيات وجوه VO_4 منتظمة تصنع بالمشاركة بينها ذرات الأكسجين الواقعة على رؤوسها .

- يمكن تطبيق القاعدة العامة على أكاسيد الفاناديوم والتي تنص على أنه كلما ازدادت الإلكترونات المستخدمة في الرابطة ، قلت أهمية انتقالها من ذرة إلى أخرى ، أي كلما

ازدادت درجة أكسدة العنصر في المركب ، تناقصت الصفة الأيونية ، وبالمقابل تزداد الصفة الأساسية ، كلما تناقصت درجة أكسدة العنصر .

لذلك يلاحظ أن خماسي أكسيد الفاناديوم ، يتمتع بخصائص مذذبة (تغلب عليها الصفة الحمضية) ، كذلك ثنائي أكسيد الفاناديوم ، أما ثلاثي أكسيد وأحادي أكسيد الفاناديوم فتتمتع بصفات أساسية ، وإن كان انحلال ثلاثي أكسيد الفاناديوم في الحموض بطيئاً مع تكون أملاح الأيون الثلاثي باللون الأخضر والذي يتمتع بخصائص مرجعة قوية في الوسط الحمضي :



لكن بإضافة هيدروكسيد قلوي أو الامونيوم إلى محلول هذا الايون ، يترسب الهيدروكسيد الموافق :

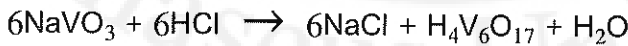


وبمقارنة خماسي أكسيد الفاناديوم مع أقرانه ، تزداد الصفة الأساسية هبوطاً في الفصيلة ، وهذا ينسحب على باقي الأكاسيد .

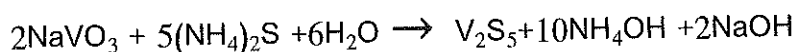
بالمقابل ينحل أحادي أكسيد الفاناديوم بسهولة في الحموض الممددة لتكوين أملاح الأيون الثنائي بنفسجية اللون وهي أملاح ذات صفات حمضية قوية .

المركبات المميزة للأملاح الفاناديوم

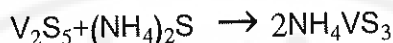
يقوم أيون ميتا الفانادات عديم اللون VO_3^- أو اورتوفانادات بدور مهم في كيمياء الفاناديوم فيمكن لأيون اورتوفانادات $(VO_4)^{3-}$ أن يوجد في محلول مخفف بـ pH عالية ، وتتحول عند تحميض الوسط إلى $(HVO_4)^{2-}$ و $(H_2VO_4)^-$ على غرار $(HPO_4)^{2-}$ و $(H_2PO_4)^-$. بالمقابل تتحول ميتا الفانادات في الوسط الحمضي إلى متعدد الفانادات باللون الأصفر البرتقالي :



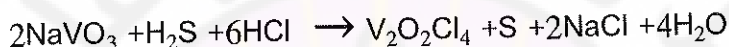
في حين يترسب خماسي كبريتيد الفاناديوم بلون كستنائي عند إضافة كبريتيد الامونيوم إلى محلول ميتا الفانادات :



يذوب الكبريتيد ببطء بزيادة من كبريتيد الامونيوم ليتشكل أملاح الثيو :

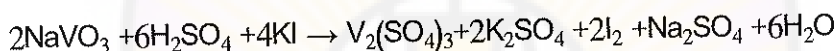


بالمقابل لا يُرسب كبريتيد الهيدروجين أيون ميتا الفانادات في الوسط الحمضي ، بل يرجعه إلى ثنائي فاناديل باللون الأزرق الغامق (VOCl_2 , $\text{V}_2\text{O}_2\text{Cl}_4$) :



ويمكن أن يحدث التحول ذاته بوجود SO_2 أو بوجود أيون الحديد الثنائي .

يمكن إرجاع ميتا الفانادات إلى درجة الأكسدة +3 بوجود يوديد البوتاسيوم بوسط حمضي :



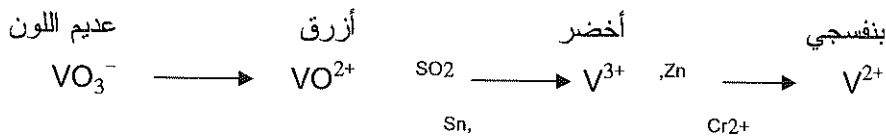
يكون لون الأيون الثلاثي أخضر ، ولا يظهر اللون إلا عند الغليان لطرد اليود الحر الذي قد يتشكل . وهكذا وبوجود الزنك ، يمكن أن تحصل عملية إرجاع لميتا الفانادات بوسط حمضي ويغدو اللون بنفسجياً لتشكل الأيون V^{2+} :



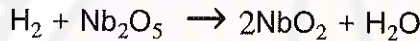
يمكن أن يتحول ميتا فانادات إلى أورثو فانادات بإضافة الماء الأكسجيني نقطة فنقطة إلى محلول حمضي من ميتا فانادات حيث يظهر اللون الأحمر الكرزي أو الكستناوي الوردي للدلالة على وجود حمض أورثو الفاناديوم :



ويمكن تلخيص ما سبق وفق الآتي:



يُعد الأكسيدان خماسي أكسيد النيوبيوم والتنتاليوم من الأكاسيد صعبة الإرجاع بالمقارنة مع خماسي أكسيد الفاناديوم ، حيث يُرجع خماسي أكسيد النيوبيوم بوجود الهيدروجين عند الحرارة المرتفعة جداً :



في حين يُرجع هذا الأكسيد بوجود المغنزيوم إلى الأكسيد الثلاثي بالحرارة :



بالمقابل يُرجع خماسي أكسيد التنتالوم بوجود المغنزيوم وبالحرارة المرتفعة إلى ثنائي أكسيد التنتالوم :

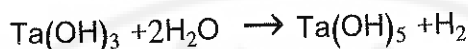


يتصف الأكسيدان Nb_2O_5 و Ta_2O_5 بخصائص حمضية ضعيفة ، ولكنها أقوى من الخواص الحمضية للأكسيدات ZrO_2 و HfO_2 في الفصيلة المجاورة ، كما أنهما لا ينحلان في الماء على العكس من خماسي أكسيد الفاناديوم .

يمكن صهر النيوبيوم أو التنتالوم مع الأسس القلوية ، وينتج في حالة النيوبيوم أورثو نيوبات الصوديوم Na_3NbO_4 ، التي تُعزل بالإيثانول . في حين يتشكل متعدد التنتالات $\text{Na}_8\text{Ta}_6\text{O}_{19}$ وكذلك ميتا تنتالات $\text{Ca}(\text{TaO}_4)_2$ وفوق تنتالات Ca_2TaO_7 .

أما إذا صهرت كربونات الصوديوم مع خماسي أكسيد النيوبيوم ؛ فينتج ميتا نيوبات الصوديوم NaNbO_3 .

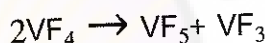
يتصف هيدروكسيد التنتالوم الثلاثي بخصائص مرجعة قوية ، فهو يفكك الماء .
ويُحضّر عادة من إضافة هيدروكسيد قلوي إلى محلول أيون التنتالوم الثلاثي :



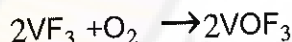
2- الهاليدات

هاليدات الفاناديوم

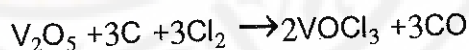
- لا يوجد سوى خماسي فلوريد الفاناديوم ، ويُحضّر إما من التفاعل بين المكونات ، وإما من تسخين رباعي الفلوريد عند الدرجة 600 مئوية وبحضور الأكسجين ، حيث تحصل أكسدة وإرجاع ذاتية :



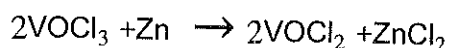
أما رباعي الفلوريد الأصفر ، فيُحضّر من فعل فلوريد الهيدروجين الجاف على رباعي كلوريد الفاناديوم ، وهو يخضع عادة لفعل الحلمة .
بالمقابل يوجد ثلاثة مركبات من نوع أكسوهاليد الفاناديل : أحدها أكسو ثلاثي فلوريد (صلب أبيض اللون) ، يُحضّر من التفاعل التالي بالحرارة :



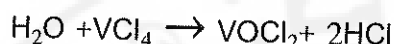
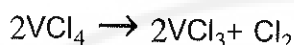
أما الثاني وهو أكسو ثلاثي كلوريد الفاناديل السائل ، فيُحضّر وفق التفاعل التالي بالحرارة وعلى غرار تحضير ثلاثي كلوريد الألومينيوم :



أما الثالث فهو ثلاثي بروميد الفاناديل السائل والذي يُحضّر بطريقة مشابهة لما سبق .
تجدر الإشارة هنا إلى أن اجراء التفاعل السابق مع خماسي أكسيد النيوبيوم، سيؤدي فقط إلى خماسي كلوريد النيوبيوم .هذا ويمكن إرجاع ثلاثي كلوريد الفاناديل إلى ثنائي كلوريد الفاناديل بالزنك وبالحرارة ضمن أنبوب محمي حتى الإحمرار :



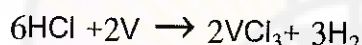
- لا يوجد خماسي كلوريد الفاناديوم ، في حين يتشكل رباعي كلوريده السائل بلونه البني ، والذي يُحضر من التفاعل المباشر بين المكونات بالحرارة ، إلا أنه سرعان ما يتفكك بالحرارة العالية ، كما أنه يُعاني من الحلمهة :



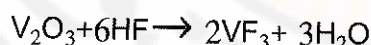
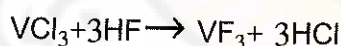
ويُستخدم رباعي الكلوريد هذا لتحضير رباعي فلوريد الفاناديوم ، كما أسلفنا في تحضير الفلوريدات :



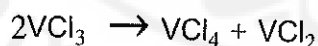
- يُوجد بالمقابل للفاناديوم ثلاثي بروميد وثلاثي يوديد ، وتُحضر من تسخين المكونات الموافقة ، في حين يُحضر ثلاثي كلوريد الفاناديوم من فعل غاز كلوريد الهيدروجين على المعدن بالحرارة :



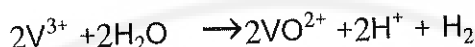
تتبلور الهاليدات الثلاثة هذه بلون قاتم ، وتتلون باللون الأخضر في محاليلها المائية . يُستخدم ثلاثي كلوريد الفاناديوم لتحضير ثلاثي فلوريده ، إما بتسخين ثلاثي كلوريده بحضور فلوريد الهيدروجين الجاف أو من تفاعل ثلاثي أكسيد الفاناديوم مع فلوريد الهيدروجين الجاف :



كما يُستعمل ثلاثي الكلوريد لتحضير رباعي كلوريد وثلاثي كلوريد الفاناديوم ، بتسخينه عند 600 مئوية بجو من الآزوت ، ويُفصل كل منهما عن الآخر بالتقطير :



هذا ويقوم VCl_3 بدور مرجع كما لاحظنا سابقاً في المحلول المائي . يُمكن لثنائي كلوريد الفاناديوم المتبقي أن ينحل في الماء بلون بنفسجي وينطلق الهيدروجين ، ويمكن أن ينحول إلى اللون الأخضر من جديد لدى تشكل الأيون الثلاثي من جـديد :



يُحضر هذا الكلوريد أيضاً على شكل بلورات خضراء من تفاعل أبخرة رباعي كلوريد الفاناديوم مع الهيدروجين في أنبوب مسخن حتى الإحمرار .

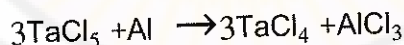
- يبقى ثنائي يوديد الفاناديوم ، الذي يُحضر بتسخين ثلاثي يوديد تحت ضغط منخفض . ويُستفاد من اليوديد الثنائي لتحضير الفاناديوم النقي .

- هاليدات النيوبيوم والتنتالوم

يُعد خماسي هاليد وأكسو هاليد النيوبيوم والتنتالوم من أهم هذه الهاليدات .

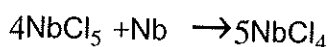
- يُحضر أولاً "خماسي الهاليد" من تمرير الهالوجين على خماسي الأكسيد بوجود الكربون المسخن ، كما نوهنا إلى ذلك في تحضير معظم هذا النوع من الهاليدات .

تُعد الهاليدات الخماسية (كلوريدات وبروميدات) من الهاليدات أحادية التماثل في طورها البخاري . وهي صعبة الإرجاع ، ومع ذلك يمكن أن يُرجع خماسي كلوريد التنتالوم بتسخينه مع معدن الألومنيوم ، حيث ينتج الكلوريد الرباعي من تبريد بخاره:

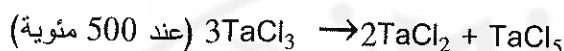
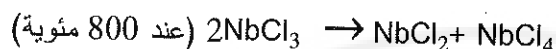


كما أن التفكك الحراري للخماسي يقود إلى الرباعي الذي يقوم بتفكيك الماء مع انطلاق الهيدروجين .

- تُحضر ثانياً البروميدات واليوديدات الرباعية من تسخين خماسي الهاليد بوجود أحد معادن الفصيلة في أنبوب مغلق :



- وتُحضّر ثالثاً الهاليدات الثلاثية NbCl_3 و TaCl_3 من التفكك الحراري لـ NbCl_5 و TaCl_5 ، وتعاني هذه الهاليدات من التفكك الحراري :

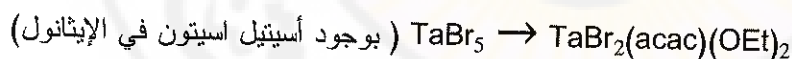


وتُعد الهاليدات الثنائية MX_2 مرجعات قوية ، إذ تفكك الماء عند الدرجات العادية من الحرارة على غرار هاليدات الفاناديوم الثنائية .

يمكن التنويه إلى وجود مركبات أكسو في حالتي النيوبيوم والتنتالوم فقط NbO_2F و TaO_2F .

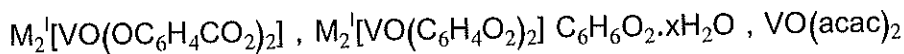
3- المعقدات

تُشكل معادن فصيلة الفاناديوم الكثير من المعقدات. وتكون بالأعداد التساندية المرتفعة ، إذا كانت درجة أكسدة المعدن +5 مثل TaF_8^{3-} و NbF_7^{2-} و TaF_7^{2-} ، التي لها جميعاً البنية البلورية المماثلة لبنية ZrF_7^{3-} . إن معظم الهاليدات الخماسية تتفاعل مع المرتبطات الأكسجينية والأزوتية :

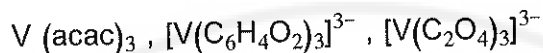


يتفاعل NbCl_5 مع HCN في بعض المجالات العضوية ليعطي الحمض المعقد HNbCl_5CN وقد أمكن عزل ملح ثلاثي إيثيل الأمونيوم لهذا الحمض $\text{Et}_2\text{NH}[\text{NbCl}_5\text{CN}]$.

وبشكل الفاناديوم بدرجة الأكسدة +4 ، معقدات مخلبية مع حمض الصفصاف و Pyrocatechol و β -ثنائي سيتونات :



تتموضع ذرة الفاناديوم بالقرب من مركز الهرم بقاعدة مربعة ، والمتشكل أصلاً من ذرات الأكسجين ، ويمكن أيضاً أن تتشكل معقدات الفاناديوم المخلبية بدرجة الأكسدة +3 مع أكسالات و β -ثنائي سيتونات والـ Pyrocatechol :



وتُعرف للفاناديوم معقدات السيانو والثيوسياناتو $K_3V(CN)_6$ ، $K_3V(CNS)_6$ ، ويُصادف الفاناديوم (II) في المعقد $K_4V(CN)_6$.



الفصل الثاني عشر

فصيلة الكروم الفصيلة السادسة VIB (Cr و Mo و W)

الملاحظ العامة لعناصر الفصيلة

تأخذ هذه الفصيلة الترتيب السادس بين فصائل العناصر الانتقالية ، و تشمل على الكروم (Chrome , Chromium , Cr , Z=24) ببنية إلكترونية $[Ar]3d^5 4s^1$ (شبيهة ببنية الموليبدن) وعلى الموليبدن أو الموليبدنيوم : $[Kr]4d^5 4s^1$ (Molybdène , Molybdenum , Mo , Z=42) وأخيرا" التنغستن (Tungstène , Tungsten , W , Z=74) ببنية إلكترونية $[Xe]5d^4 6s^2$. وقد ألحق بهذه العناصر حديثا" عنصر السيورجيوم : (Seaborgium , Sg , Z=106).

على الرغم من أن التشكيل الإلكتروني في كل من الكروم والموليبدن متماثل ، إلا أن صفات الموليبدن ومركباته أقرب إلى صفات التنغستن ومركباته ، إذ تقتارب أنصاف الأقطار المعدنية والأيونية ، ولاسيما أن تأثير الانكماش اللانثانيدي مازال قائما" هنا ، مما يقرب ذلك من خصائص هذين العنصرين ومركباتهما . يختلف هنا الكروم عن العنصرين الآخرين بقدرته على تشكيل الأيون الثنائي والثلاثي ، فهو يشبه بخصائصه عناصر السلسلة الأولى من العناصر الانتقالية .

يغلب على هذه عناصر الفصيلة رقم الأكسدة +3 ، وتتنحصر طاقات تأينها بين 6.76 و7.98 إلكترون فلطا" ، وهذا طبيعي بالنسبة إلى العناصر الانتقالية ، ومع ذلك فهي تعاني من ظاهرة السلبية تجاه الكثير من العوامل الفعالة . تأخذ هذه العناصر درجات انصهار مرتفعة ، فتبلغ 1920 مئوية لدى الكروم ، و2620 مئوية لدى الموليبدن ، وأخيرا" لدى التنغستن 3370 درجة مئوية وهي أعلى درجة انصهار من باقي عناصر الجدول الدوري ، وتكون درجة انصهار كل عنصر أعلى من درجات انصهار العناصر التي تنتمي إلى الدور نفسه والذي ينتمي إليه العنصر . أما الكتلة الحجمية

فهي تتراوح بين 7.1 غ/سم³ عند الكروم و10.4 غ/سم³ في حالة الموليبدن و 19.3 غ/سم³ لدى التنغستن .

تُعد هذه العناصر معادن مرجعة قوية ، وأكثرها قدرة على الإرجاع معدن الكروم، وتتناقص فعالية العناصر من الكروم إلى التنغستن .

تستخدم هذه العناصر مع عناصر معدنية أخرى لتشكيل الخلطات الصناعية ، وتدخل كذلك مع الفولاذ لإكسابه خصائص محسنة ومهمة .

وجود العناصر في الطبيعة وتحضيرها

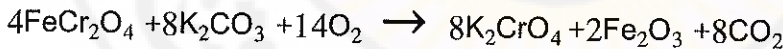
1-الكروم

ينتشر هذا العنصر في القشرة الأرضية بنسبة تصل إلى 0.02% وأهم فلزاته الكروميت $FeCr_2O_4$ أو $FeO.Cr_2O_3$.

- تحضير معدن الكروم

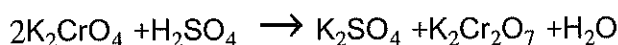
تعتمد طريقة تحضيره على تحويل فلزه إلى أكسيده (ثلاثي أكسو ثنائي كروم) ، ثم إرجاع هذا الأكسيد حراريا" بأحد المعادن ، ويتم ذلك على المستوى الصناعي وفق عدة مراحل :

1- صهر فلز الكروميت مع كربونات البوتاسيوم بوجود تيار قوي من الأكسجين ، حيث يتحول الكروميت إلى الكرومات في الوسط القاعدي :

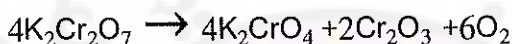
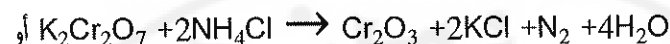


2- يُعزل ثلاثي أكسيد الحديد بالترشيح ، لأنه غير ذواب في الماء ، كما ويُعزل السيليس والألومين المصاحبين للفلز على شكل الومينوسليكات غير ذوابة ، وتُعزل جميع الشوائب بالترشيح .

3- يحمض الوسط حتى تتحول الكرومات إلى ثنائي كرومات بوجود حمض الكبريت :



4- يُسخن ثنائي كرومات البوتاسيوم الناتج بوجود كلوريد الأمونيوم ، ليتحول إلى ثنائي كرومات الأمونيوم سهل التفكك ، ليتحول بدوره إلى الأكسيد الموافق (ثلاثي أكسو ثنائي كروم) ، إذ إن ثنائي كرومات البوتاسيوم يحتاج إلى درجة انصهاره حتى يتفكك :

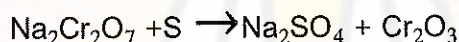


5- يُرجع أخيراً الأكسيد بمعدن الألومينيوم بالحرارة :

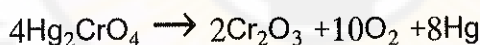


هذا وتوجد طرائق أخرى لتحضير الأكسيد Cr_2O_3 :

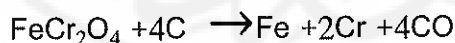
- من الإرجاع الحراري لثنائي كرومات معدن قلوي (صوديوم أو بوتاسيوم) بالكبريت :



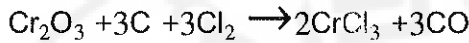
- من الإرجاع الحراري لكرومات الزئبق الأحادي وهي الطريقة التحليلية لتحديد الكروم



- كما يمكن إرجاع فلز الكروميت بالكربون ، و لكن يُخشى تشكل ما يدعى فيرو-كروم (أي خليطة كروم وحديد) والمستعملة في صناعة الفولاذ غير القابل للصدأ :



يمكن كذلك أن تلجأ الصناعة إلى الحصول على ثلاثي كلوريد الكروم ، والذي يخضع للتحليل الكهربائي لصناعة الكروم ، حيث يُرجع أولاً فلز الكروميت أو أكسيد الكروم حرارياً بالكربون وبوجود شاز الكلور، ليسمح من الناحية الترموديناميكية للتفاعل بأن ينزاح كلياً نحو اليمين :



يُ عزل ثلاثي كلوريد الكروم عن ثلاثي كلوريد الحديد ، اعتماداً على أن الأول ينصعد بسهولة

أهم خصائص الكروم

يتصف عادة الكروم بصدّة السلبية تجاه الهواء وغير ذلك من التأثيرات ، حيث يتشكل هنا الأكسيد الذي يغطي المعدن بطبقة حماية من استمرار التفاعل ، وهذا ما يجعله قابلاً للاستخدام في طلي المعادن ، إذ يتموضع في عمليات التحليل الكهربائي على المعادن القابلة للتآكل ، حيث يعمل الكروم على حمايتها ، كما ويدخل الكروم في صناعة الكثير من الخلائط وفي صناعة الفولاذ لمقاومة الصدأ .

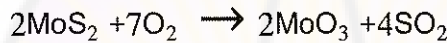
هذا ونضيف الخاصية السلبية الأخرى تجاه حمض الآزوت على غرار معدن الألومنيوم ، إذ يعنفد تشكل طبقة من الأكسيد تمنع استمرار التفاعل . لكن بالمقابل يتفاعل ببطء مع الحموض المعدنية وعلى البارد ، لكن التفاعل يتسع في هذه الحموض المركزة وعلى الساخن .

يتفاعل مع الهالوجينات وفق فعاليتها المتزايدة من اليود وحتى الفلور ، ويعطي غالباً مع البروم والكلور الهاليدات الثلاثية ، في حين يمكنه أن يعطي مع الفلور خماسي فلوريد الكروم ، لكنه مع ذلك لا يستطيع أن يعطي سداسي فلوريد الكروم على غرار الموليبدن والتنتغستن . أما في حالة اليود فيتشكل غالباً ثنائي يوديد الكروم ؛ لأن أيون اليود يقوم بدور مرجع قوي جداً ، يمنع الكروم من الارتقاء إلى درجة أكسدة

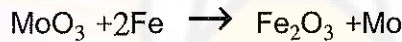
أعلى ، وسنرى هذه الظاهرة لدى معظم المعادن . يتفاعل الكروم مع الأكسجين والماء عند الدرجات المرتفعة من الحرارة . كما يتفاعل مع مصهور الأسس القلوية .

2- الموليبدن (أو الموليبدنيوم) وخصائصه

يوجد الموليبدن بنسبة ضئيلة في القشرة الأرضية ، لا تتجاوز $10^{-4}\%$. ويصادف في فلز الموليبدنيت Molybdénite وهو ثنائي كبريتيد الموليبدن MoS_2 ، ويشبه هذا الفلز الغرافيت من حيث قدرة طبقاته على الانزلاق ، وهذا ما يجعل منه مادة مشحمة عند الدرجات العالية من الحرارة . يُعد هذا الفلز المنبع الرئيس لاستخراج وصناعة معدن الموليبدن . وتعتمد طريقة تحضيره على المستوى الصناعي ، على تحويل الفلز إلى الأكسيد الموافق حرارياً ثم يخضع الأكسيد الناتج كذلك لعملية إرجاع حراري بمعدن الألومنيوم :



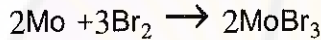
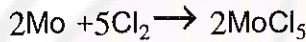
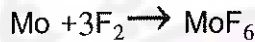
أو يمكن أن يتم الإرجاع بوجود الحديد أو الهيدروجين :



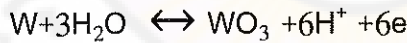
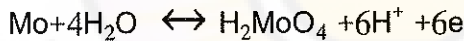
يستعمل معدن الموليبدن في صناعة الفولاذ القاسي ، وكحامل لسلك التنغستن المستعمل في المصابيح الكهربائية ، وفي صناعة الطائرات ، وفي صناعة الخلائط المعدنية مثل خليطة موليبدن – تنغستوم والتي تعادل في خصائصها معدن البلاتين ، حيث يصنع منها بعض الأدوات المخبرية عالية الجودة .

لا تختلف كثيرا" خصائص هذا المعدن عن أقرانه ، إلا أنه يشكل مع الأكسجين وعند الحرارة العالية ثلاثي أكسيد وهو لا يقي المعدن استمرار التفاعل ، على غرار معدن الكروم ، على الرغم من أن هذا الأكسيد من الأكاسيد الثابتة حراريا" .

يتفاعل الموليبدن مع الهالوجينات ، ويشكل معها الهاليدات بدرجات أكسدة متغايرة ، تبعا" لفعالية هذه الهالوجينات (باستثناء اليود الذي يتعذر تفاعله هنا مع الموليبدن) . وتكون الهاليدات المتشكلة هنا بدرجات أكسدة أعلى مما هو عليه في حالة الكروم ، وتتناقص درجة الأكسدة هذه في الموليبدن حسب نوع الهالوجين:



يتفاعل المعدن مع حمض الكبريت المركز والساخن ، وكذلك مع الماء الملكي ، لكن يتعذر تفاعله مع حمض فلور الهيدروجين . لا يتأثر بمحاليل الأسس ، إلا أنه يتفاعل مع مصهورها و يتمثل مع معدن التنغستن من حيث عدم قدرته على تشكيل كاتيونات عادية على غرار الكروم:



3- التنغستن وخصائصه

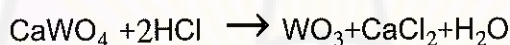
ينتشر هذا المعدن في القشرة الأرضية بنسبة ضئيلة ، تعادل إلى حد ما نسبة انتشار الموليبدن . وأهم فلزاته الشيليت Scheelite أو تنغستات الكالسيوم CaWO_4 ، والفولفوراميت Wolframite أو تنغستات المنغنيز والحديد $(\text{Fe}, \text{Mn})\text{WO}_4$ وهو

مزيج متماثل التبلور من الفيربيريت أي تنغستات الحديد FeWO_4 ، والهوبنيريت أو تنغستات المنغنيز MnWO_4 .

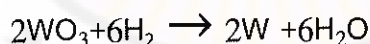
يستخدم جُل الناتج من هذا المعدن ، في صناعة الخلائط المعدنية وأهمها الخلائط الفولاذية ، لصناعة المعدات الصناعية ، مثل فيرو تنغستن الذي يحضر من تنغستات الحديد الغني جدا" بالتنغستن والفقر بالمنغنيز ، وذلك بالإرجاع الحراري بوجود مسحوق الألومينيوم أو بفيرو سسليسيوم :



كما يمكن تحضيره من الإرجاع الحراري لتنغستات الكالسيوم بالكربون في فرن القوس الكهربائي . أما المعدن النقي المُعد لصناعة سلك الإضاءة في المصابيح الكهربائية ، فيحضر من الإرجاع الحراري لثلاثي أكسيده بالهيدروجين ، وتعتمد هذه الطريقة أصلاً على تحويل الفرات إلى ثلاثي الأكسيد إما على النحو :



وإما من صهر تنغستات الحديد مع كربونات الصوديوم والأكسجين حرارياً ، على غرار تفاعلات الكروم ، حيث تتحول هنا تنغستات الحديد إلى تنغستات الصوديوم ، التي ترشح وتحمض بعد عزلها ، لتتحول إلى حمض التنغستن H_2WO_4 ، الذي يتحول بالحرارة إلى ثلاثي أكسيد التنغستن ، والذي يُرجع حرارياً في الحالتين بالهيدروجين :



تشبه فعالية هذا المعدن إلى حد كبير فعالية الموليبدن ، إلا أن تفاعله مع الكلور والبروم غالباً ما يؤدي إلى سداسي كلوريد أو سداسي بروميد التنغستن .

أهم مركبات فصيلة الكروم

1- الهاليدات وأكسو الهاليدات

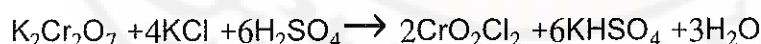
-الهاليدات وأكسو الهاليدات بدرجة الأكسدة +6 (MX₆)

تشكل كما هو معروف معادن الدورين الخامس والسادس الهاليدات الموافقة لدرجة الأكسدة العظمى ، على العكس من هاليدات الدور الرابع وهذه ملحوظة معروفة ، إذ إن ثبات التكافؤات الدنيا يتناقص لدى الانتقال من دور إلى آخر ، ويزداد بالمقابل ثبات التكافؤات العظمى (أي لدى الانتقال من أعلى الفصيلة إلى أسفلها) . وهكذا تظهر حالات الأكسدة +6 بوضوح أكبر في مركبات التنغستن بالمقارنة مع أقرانه في الفصيلة . ولا يعرف للكروم أي هاليد بهذا الرقم من الأكسدة .

- يحضر سداسي فلوريد التنغستن والموليبدن بالفلورة المباشرة . ويكون مركب التنغستن الناتج سائلا "عديم اللون ، في حين يكون الثاني صلبا" أبيض اللون . ينصهر الأول عند 2.3 مئوية ، في حين ينصهر الثاني عند حوالي 18 مئوية ، فهما قابلان للتطاير بسهولة . تعاني هذه الهاليدات من فعل الحممة .

- لا يتشكل سداسي كلوريد وبروميد إلا مع التنغستن ويمكن الحصول عليهما من التفاعل المباشر .

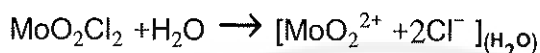
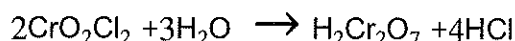
- تشكل المعادن الثلاثة ما يدعى أكسي كلوريد ، فهو يدعى في حالة الكروم ، الكروميل . ويحضر من التفاعل التالي بالحرارة وبوجود حمض الكبريت المركز ، حيث يُستدل على نهاية التفاعل بتشكيل أبخرة حمراء :



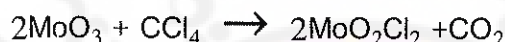
ويمكن الحصول عليه أيضا" من تفاعل غاز كلوريد الهيدروجين مع ثلاثي أكسيد الكروم :



يُعاني أكسو كلوريد الكروميل السائل من فعل الحمضة ، على العكس من أقرانه ؛
أكسو كلوريد الموليبدن الصلب والذي ينحل في الماء ويتأين كذلك في حالة التنغستن :



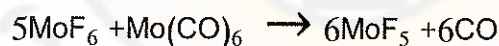
ويُعلّل ذلك بالطبيعة المشتركة في الأول ، والطبيعة الأيونية في الثاني . ويحضر
عادة أكسو كلوريد الموليبدن من التفاعل :



-الهاليدات وأكسو الهاليدات بدرجة الأكسدة +5 (MX₅)

لا يوجد من هاليدات الكروم بدرجة الأكسدة +5 ، سوى CrF₅ وهو مركب
صلب أصفر اللون ، و يحضر من التفاعل المباشر بين الكروم والفلور تحت الضغط
وبدرجة الحرارة المرتفعة ، وهو مركب سريع التفكك إلى مكوناته.

أما في حالة الموليبدن فيوجد خماسي فلوريد MoF₅ وخماسي كلوريد
MoCl₅ في حين لا يوجد في حالة التنغستن سوى خماسي بروميد التنغستن
WBr₅ . يحضر خماسي فلوريد MoF₅ من إرجاع سداسي الفلوريد سداسي كربونيل
الموليبدن:

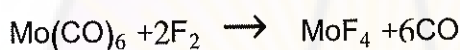


يحضر كل من خماسي كلوريد الموليبدن وخماسي بروميد التنغستن من الاتحاد
المباشر بين المكونات تحت الضغوط المرتفعة . يبدو خماسي كلوريد الموليبدن على
شكل بلورات خضراء غامقة وتحتوي جزيئات ثنائية التماثل Mo₂Cl₁₀ ، لكنه أحادي
التماثل في حالته البخارية (درجة غليانه 268مئوية) .

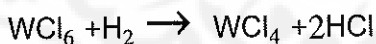
تصادف بعض أكسو هاليدات برودة الأكسدة +5 لمعادن هذه الفصيلة مثل CrOCl_3 يتفكك ذاتياً فوق الدرجة صفر مئوية ليعطي CrO_2Cl_2 وأحد مشتقات الكروم الثلاثي. كما يتشكل في حالة الموليبدن MoOCl_3 .

- الهاليدات وأكسو الهاليدات بدرجة الأكسدة +4 (MX_4)

يُعرف للكروم رباعي فلوريد الكروم الذي يحضر أيضاً من التفاعل المباشر بين المكونات عند الدرجة من الحرارة 500 مئوية وهو مركب يتبخر بسهولة . أما في حالة الموليبدن فتُعرف الهاليدات MoF_4 و MoCl_4 و MoBr_4 و MoI_4 غير الثابتة وتتفكك بالحرارة إذ يتفكك الأخيران إلى MoBr_2 و MoI_2 . ويحضر الفلوريد من تفاعل الفلور مع سداسي كربونيل الموليبدن ، أما الكلوريد MoCl_4 فيحضر من تفاعل الأكسيد MoO_2 مع الكلور ، ويتفكك MoCl_4 بالحرارة وفق التفاعل المتوازن الأخير التالي:



وتعرف للتغستن الهاليدات WF_4 و WCl_4 و WBr_4 ولا يُعرف البوريد في حالة التغستن . يُحضر الفلوريد بإرجاع سداسي فلوريد التغستن بالبنزن عند الدرجة 110 مئوية . كما يحضر رباعي كلوريد بإرجاع سداسي الكلوريد بالهيدروجين . أما في حالة البروميد فيشبه تفاعلات راعي كلوريد التغستن . :



- الهاليدات بدرجة الأكسدة +3 (MX_3 , MX_2)

تُشكل معادن هذه الفصيلة الهاليدات الأربعة الموافقة لدرجة الأكسدة +3 ، باستثناء التنغستن الذي لا يصل إلى هذه الدرجة من الأكسدة إلا في حالة ثلاثي بروميد التنغستن.

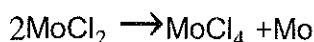
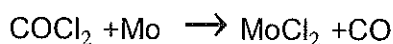
- يحضر ثلاثي كلوريد الكروم اللامائي ، إما من التفاعل المباشر بين المكونات، وإما باتباع الطريقة المعروفة بتمرير غاز الكلور على مزيج من ثلاثي أكسو ثنائي الكروم والفحم عند الدرجات العالية من الحرارة ، أو المعالجة ذاتها مع الكروميت كما مر معنا سابقاً . يُعد هذا الهاليد بطيء الذوبان في الماء ، وتزداد الذوبانية بوجود أيونات الكروم الثنائي التي تُرجع الكروم الثلاثي في المركب الصلب وتحوله إلى ثنائي.

يتلون ثلاثي كلوريد الكروم اللامائي باللون الزهري الباهت أو البنفسجي ، إذ يتغير اللون تبعاً لعدد جزيئات ماء الإماهة .
- تُعد الهاليدات الثنائية مهمة فقط في حالة الكروم ، فيمكن أن توجد في المحاليل على الرغم من قلة ثباتها ، وتعود هذه الأهمية إلى القدرة المرجعة القوية كما سنرى لاحقاً ، كما أنه يُرجع كلوريد القصدير الثنائي :



وتحضر عادة من تفاعل الكروم مع هاليد الهيدروجين عند الدرجات المرتفعة من الحرارة (ما بين 600 و 700 مئوية). كما تنتج من تفاعل حمض كلور الماء مع الكروم ، أو إرجاع أملاح الكروم الثلاثي بالهيدروجين الوليد أو الذري (الناتج من تفاعل حمض كلور الماء مع الزنك) ، حيث يتشكل الملح بلون أزرق وقليل الثبات بصفاته المرجعة القوية .

- يُعرف القليل من الهاليدات الثنائية في حالة الموليبدن والتنغستن ، باستثناء فلوريد المعدن. وتحضر من التفاعل التالي بالحرارة في حالة الموليبدن، ويُعاني هذا الهاليد من الأكسدة والإرجاع الذاتية بالحرارة :



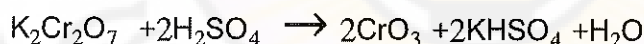
- أما في حالة التنغستن فنلجأ إلى إرجاع سداسي كلوريد التنغستن بالهيدروجين، حيث يتشكل في البدء رباعي كلوريد التنغستن الذي يتفكك بالحرارة إلى ثنائي كلوريد وخماسي كلوريد التنغستن في عملية تفكك ذاتي :



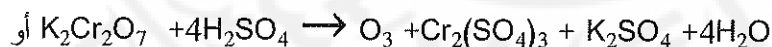
2- الأكاسيد

- الأكاسيد بدرجة الأكسدة + 6 و + 5 (MoO_3 , M_2O_5)

لا يمكن تحضير الأكسيد CrO_3 (ثلاثي أكسو أحادي كروم أو ثلاثي أكسيد الكروم) من التفاعل المباشر بين المكونات كما تجري العادة لأنه قليل الثبات بالمقارنة مع أترابه ، ويتفكك بالحرارة (وينصهر عند 197 مئوية). يمكن لهذا الأكسيد أن ينتج على شكل بلورات حمراء برتقالية من تفاعل حمض الكبريت المركز مع محلول مشبع من ثنائي كرومات البوتاسيوم :

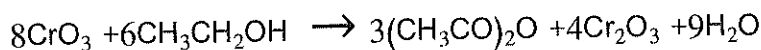


ويمكن لهذا الأكسيد أن يتفكك بالحرارة بوجود زيادة من حمض الكبريت :

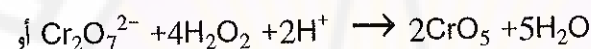


ينحل هذا الأكسيد بصورة جيدة في الماء ، ويعطي حموض الكروم التي لم تعزل بعد ، وتعد أملاحه سامة ، وبالمقابل يكون انحلال الأكاسيد الأخرى قليلاً . يبدو أن

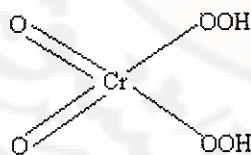
هذا الأكسيد غير قادر على تشكيل بلورات مميّهة . يمكن لثلاثي أكسيد الكروم أن ينفكك بالحرارة ، ويعطي جميع الأكاسيد باستثناء أحادي أكسيد الكروم . يقوم هذا الأكسيد بدور مؤكسد قوي ، فيؤكسد الأغوال :



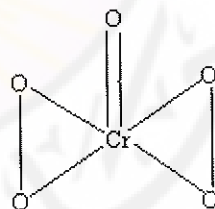
- تجدر الإشارة إلى قدرة الكروم على تشكيل فوق أكسيد الكروم أو فوق حمض الكروم H_2CrO_6 (بدرجة الأكسدة +6) ، وهو خماسي أكسو أحادي كروم CrO_5 ، أزرق اللون غامق ، وينتج من وضع واحد مليلتر من ثنائي كرومات البوتاسيوم في وسط حمضي ، ويضاف إليه واحد مليلتر من الإيثر ، ثم يضاف بضع قطرات من الماء الأكسجيني، حيث يتشكل الأكسيد ضمن طبقة الإيثر باللون الأزرق الجميل دلالة على وجوده . لا يحدث مثل هذا التفاعل إلا في الوسط الحمضي :



ويعتقد أن هذا الأكسيد هو $\text{CrO}(\text{O}_2)_2$ ، حيث تتضمن الصيغة ذرة أكسجين بدرجة أكسدة -2 وأربع ذرات بدرجة -1 ، وبالبنية الفراغية المبينة أدناه ، مع الاعتقاد أن المتشكل هو حمض فوق الكروم بالصيغة الإجمالية H_2CrO_6 أو بالصيغة المفصلة الفراغية والموضحة أيضا" أدناه:



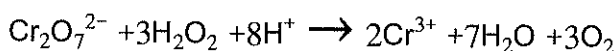
صيغة H_2CrO_6



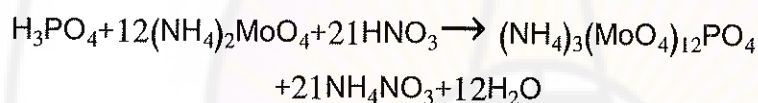
صيغة $\text{CrO}(\text{O}_2)_2$

شكل(60)

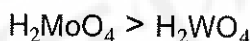
يمكن اللجوء إلى رج أنبوب الاختبار الذي يتضمن المحتويات ، لملاحظة زوال الطبقة الزرقاء ، مما يبرهن على ضعف ثبات الأكسيد ، و لا سيما أنه يتفكك حتى بغياب طبقة الإيثر :



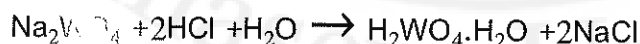
أما ثلاثي أكسو الموليبيدن MoO_3 والتتغستن WO_3 ، فقد أمكن تحضيرهما من التفاعل المباشر بين المكونات ، وهي على الأرجح أكثر ثباتاً من الأكسيد الموافق في حالة الكروم. لا يذوب هذان الأكسيدان جيداً في الماء كما أن تفاعلها مع الحموض ، يتم بصعوبة ، لكن بالمقابل يذوبان جيداً في الأسس القلوية لتشكيل الموليبيدات والتتغستات . يمكن الاستفادة من محلول موليبيدات الأمونيوم $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$ للكشف عن أيون الفوسفات بوجود حمض الآزوت ، لتشكيل راسب أصفر من فسفوموليبيدات الأمونيوم :



يمكن بتبخير موانسبات الأمونيوم $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$ مع بضع نقاط من حمض الكبريت المركز الحصول على راسب أزرق غامق ، يعتقد أنه الأكسيد الوسطي الموافق للصيغة $\text{MoO}_3 \cdot \text{Mo}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ أو $(\text{Mo}_3\text{O}_8 \cdot n\text{H}_2\text{O})$. لكن بالمقابل ، يقود تحميض المحلول البارد من موليبيدات الألومنيوم بحمض الآزوت إلى ترسب الأكسيد $\text{MoO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ بلون أصفر ، ويفقد لونه هذا بالتسخين متحولاً إلى حمض الموليبيدن H_2MoO_4 . وتتناقص قوة الحموض في فصيلة الكروم وفقاً لما يلي : $\text{H}_2\text{CrO}_4 >$



كما أن إضافة حمض كلور الماء المركز إلى محلول بارد من التتغستن ، يُرسب حمض الموليبيدن الأبيض $\text{H}_2\text{WO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$:



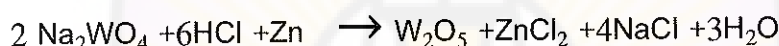
يتحول حمض التنغستن المميه بالغليان إلى الحمض غير المميه باللون الأصفر ،
ويُعد هذا الحمض غير ذواب في الحموض المركزة ، على العكس من H_2WO_4 .
يستخدم هذا التفاعل لفصل أيون التنغستات WO_4^{2-} عن غيره من الأيونات .

للحصول على الأكاسيد بدرجات أكسدة أدنى من +6 ، نلجأ إلى إرجاع الأكاسيد
 MO_3 بالهيدروجين أو بالنشادر عند الدرجات المرتفعة من الحرارة ، ونحصل في حالة
الموليبدن على الأكسيد خماسي أكسو ثنائي الموليبدن البنفسجي ، وفي حالة التنغستن
على الأكسيد خماسي أكسو ثنائي التنغستن الأزرق :

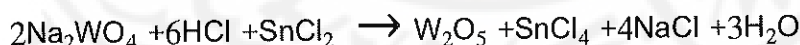


وبمتابعة الإرجاع يمكن الحصول على الأكاسيد من الصيغة MO_2 .

ويمكن أيضا الحصول على خماسي أكسو ثنائي التنغستن W_2O_5 ، من الإرجاع
بمسحوق الزنك ، لمحلول تنغستات الصوديوم المحمضة بحمض كلور الماء أو
بحمض الكبريت :



يمكن بزيادة كمية المرجع وهو هنا الزنك ، وتركيز عالٍ من الحمض المستعمل ،
أن يذهب الإرجاع إلى أبعد من ذلك ، أي إلى درجات أكسدة أدنى ، ويتحول عندها
المحلول الأزرق إلى (الموافق لتشكيل الأكسيد W_2O_5) اللون الأخضر ، ثم البني
والموافق للأكسيد WO_2 . كما أن استخدام كلوريد القصدير الثنائي عوضا عن الزنك
؛ يقود أيضا إلى الأكسيد W_2O_5 :



-الأكاسيد بدرجة الأكسدة + 3 (M_2O_3)-

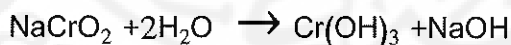
يُعد الأكسيد Cr_2O_3 في هذه الفصيلة ، من أهم الأكاسيد بدرجة الأكسدة +3 . وقد
تناولنا بإسهاب طرائق تحضيره أثناء البحث في طرائق تحضير معدن الكروم ،

ونضيف هنا إمكانية تحضيره من التفاعل المباشر حرارياً من المكونات الأساسية بين الكروم والأكسجين ويُعد هذا الأكسيد من الأكاسيد الثابتة حرارياً في الفصيلة ، وأكثر أكاسيد الكروم ثباتاً وهو صعب الانصهار . يقوم هذا الأكسيد كما أسلفنا بحماية معدن الكروم من التآكل ، و لا سيما أنه لا يذوب في الماء ، ويقاوم فعل العوامل الجوية ، كما لا ينحل في محاليل الحموض المعدنية المخففة ولو بالحرارة . لكنه بالمقابل يسلك سلوك الأكاسيد المذبذبة ، فهو ينحل في محاليل الحموض القوية ، ويشكل معها أملاح الكروم الثلاثية ، كما أنه يذوب في محاليل الأسس القلوية القوية ، ليشكل أملاح الكروميت التي يمكن التعبير عنها بأشكال متعددة : $[Cr(OH)_8]^{5-}$ أو $[Cr(OH)_3(H_2O)]^-$ أو $[Cr(OH)_5]^{3-}$ أو $(CrO_2)^-$.

3- أملاح الكروم الثلاثي و الكروميت ، وأملاح ثنائي كرومات والكرومات

يشكل الكروم سلسلتين من الأملاح الثابتة : الأملاح المشتقة من أكسيد الكروم Cr_2O_3 ، وأملاح حمض الكروم ، وحمض ثنائي الكروم . تحتوي محاليل أملاح أكسيد الكروم على الأيون Cr^{3+} والذي يتحول بفعل المؤكسدات إلى مركبات الكروم ، حيث يكون بدرجة الأكسدة $+6$ على شكل أيون الكرومات أو ثنائي الكرومات . وتكون محاليل الكروم الثلاثي خضراء أو بنفسجية ، في حين تتلون الكرومات باللون الأصفر ، أما ثنائي الكرومات فتتلون باللون البرتقالي .

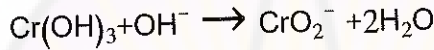
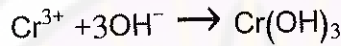
- ينترسب هيدروكسيد الكروم بفعل الهيدروكسيدات القلوية على أيون الكروم الثلاثي بلون رمادي يميل إلى البنفسجي ، وله خصائص مذبذبة على غرار أكسيده ، ويشبه هنا الكروم معدن الألومنيوم ، وتحول الزيادة من الهيدروكسيد القلوي هذا الهيدروكسيد إلى الكروميت $NaCrO_2$ أو $KCrO_2$ بلون أخضر ، وهو هنا على العكس من الألومنيوم ، يتفكك بالغليان (حلمهة) مع ترسيب هيدروكسيد الكروم من جديد :



يمكن لهيدروكسيد الألومنيوم وأملاح الحموض الضعيفة ، مثل كربونات الصوديوم وكبريتيد الألومنيوم أن ترسب الأيون الثلاثي على شكل هيدروكسيد أيضاً ، إلا أن

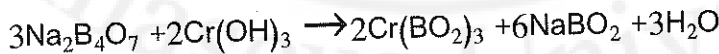
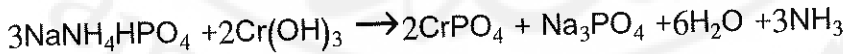
الزيادة من هيدروكسيد الأمونيوم ستنذيب الراسب لتشكل المعقد النشاردي الموافق .
يمكن أن يبلغ الترسيب التام عند pH=6 ، كما يمكن أن يحصل الترسيب بوجود
محلول موق (من هيدروكسيد وكلوريد الأمونيوم) ، ويقود هذا إلى محلول بـ pH
يتراوح بين 8 و 10 .

- يترسب هيدروكسيد الكروم (الأخضر المزرق) من تفاعل أيون الكروم الثلاثي
مع أساس قلوي، أو مع هيدروكسيد الأمونيوم . يُعد هيدروكسيد الكروم مذذبا ؛ فينحل
بزيادة من القلوي أو بتمديد الكروميت الناتجة بالماء (محلول أخضر) ، ويمكن إعادة
ترسيبه بوجود أملاح الأمونيوم والكروميت . لكن الزيادة من هيدروكسيد الأمونيوم
ستشكل المعقد النشاردي باللون البنفسجي :

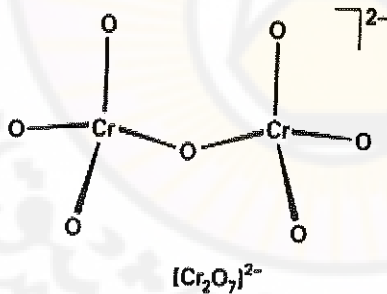
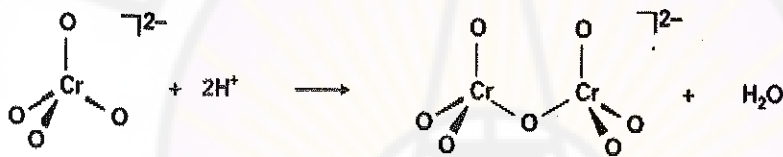
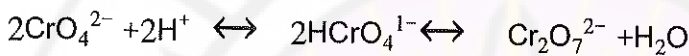


- يقود التفاعل بين أيون الكروم الثلاثي وملح فوسفات ثنائية الصوديوم
 $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ ؛ إلى راسب مخضر من فوسفات الكروم CrPO_4 يذوب في
الحموض والأسس على غرار ما يحصل في الألومينيوم .

ملاحظة : يمكن إجراء هذه التجربة بالطريقة الجافة (لصنع ما يدعى اللؤلؤة) .
وبتم ذلك بتسخين قضيب من أكسيد المغنزيوم حتى الاحمرار ، ثم يُغمس في مسحوق
البوراكس الصلب $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ أو في مسحوق فوسفات الصوديوم والأمونيوم
 $\text{NaNH}_4\text{HPO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ، ويسخن ثانية حتى انصهار البوراكس أو الفوسفات ،
وتكرر العملية حتى تتشكل لؤلؤة زجاجية شفافة وتتوقف عن الانتفاخ ، تغمس اللؤلؤة
بهيدروكسيد الكروم بعد ترشيحه ، ويسخن حتى يتشكل الزمرد الأخضر الناتج عن
تشكل فوسفات الكروم وميتا بورات الكروم :

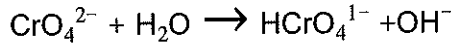


- تحضر عادة الأملاح بدرجة الأكسدة +6 من أكسدة الأملاح الثلاثية بمؤكسدات مختلفة كالماء الأكسجيني ، وفوق أكسيد الصوديوم والكلور والبروم وفوق المنغنات وفوق ثنائي كبريتات الأمونيوم أو الصوديوم وثنائي أكسيد الرصاص ، وغير ذلك كما سنرى لاحقاً . تقود الأكسدة بالوسط القلوي إلى أملاح الكرومات (الصفراء) و تقود بالوسط الحمضي إلى أملاح ثنائي الكرومات (البرتقالية) ، وهذا يؤكد العلاقة القائمة بينهما لتتجه التفاعل العكس التالي والبنية الفراغية لثنائي كرومات ، وهذا يعني أن محاليل ثنائي الكرومات حمضية ، في حين أنها أساسية في حالة الكرومات ؛ لأنها تعاني من فعل الحلمهة ، وعليه يُعد ثنائي الكرومات مؤكسداً قوياً في الوسط :

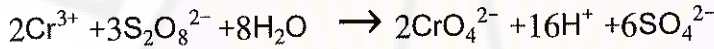
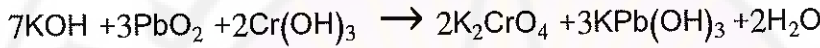
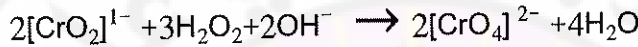


شكل (61) البنية الفراغية لتحويل أيون الكرومات في الوسط الحمضي إلى ثنائي الكرومات

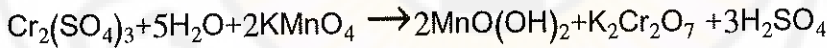
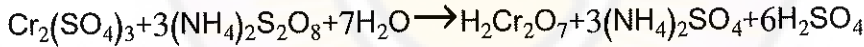
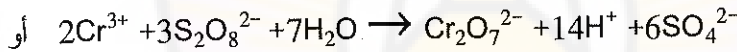
ويوضح التفاعل التالي حلمهة الكرومات :



وهكذا نحصل بالغليان، على محاليل أملاح الكرومات في الوسط القاعدي وفق تفاعلات الأكسدة والإرجاع التالية :

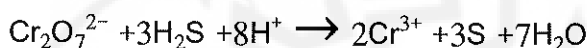
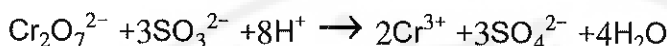
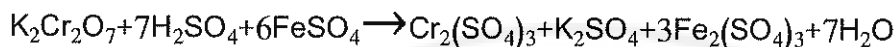
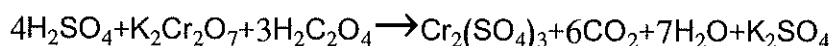
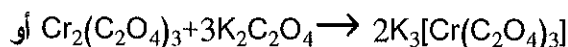
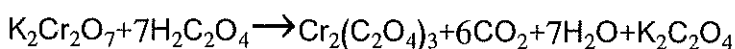


- أما لتحضير محاليل أملاح ثنائي الكرومات فنلجأ إلى استخدام المؤكسدات ذاتها ؛ لأكسدة أيون الكروم الثلاثي لكن في الوسط الحمضي (حمض الآزوت مثلاً) ، ويمكن تسريع التفاعل بوجود أملاح الفضة كحفاز :



- يقوم ثنائي الكرومات بدور مؤكسد قوي لكثير من المُرَجَعات ، ومعظم التفاعلات التالية تترجم ذلك (المطلوب من الطالب تحويل التفاعلات من شكلها المكتوب إلى الشكل الآخر من الجزئي إلى الأيوني أو بالعكس) حيث يتشكل في البداية المعقد $\text{KCr}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ ثم وبوجود الإثير مع التبريد $\text{K}_3[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$:

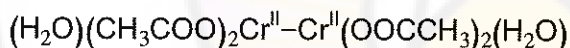




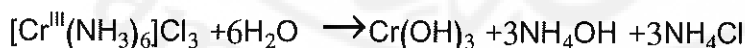
تمرين : بين أن أيون الكرومات يتمتع بمغناطيسية عكسية ، بالمقارنة مع أيون
المغنات بمغناطيسية طردية .

- أهم معقدات فصيلة الكروم

- لا يوجد الكثير من المعقدات بدرجة الأكسدة +2 ، ومع ذلك أمكن عزل المعقد
النشادري $[\text{Cr}^{\text{II}}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$ ، وهو من المعقدات بسببيات مرتفعة ، وكذلك المعقد
السيانيدى بسببين منخفض $[\text{Cr}^{\text{II}}(\text{CN})_6]\text{K}_4$ ، كما يتشكل أيضا "معقد أحمر ثنائي النوى
(أي وجود ذرتي كروم) بدرجة أكسدة +2 :

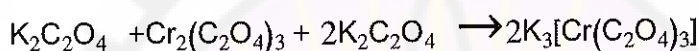


- يمكن للكروم الثلاثي أن يشكل أيضا " المعقدات النشادرية مثل
 $\text{Cr}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_5(\text{Cl})\text{Cl}_2$ ، وهو أحمر أرجواني ، يحضر من تمرير الهواء في محلول
يحتوي كلوريد الكروم الثنائي وكلوريد الأمونيوم والنشادر. ويمكن لهذا المعقد أن
يتحول إلى $[\text{Cr}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ باللون الأصفر لدى معالجة محلوله المركز والبارد
بالنشادر . تكون معظم معقدات الكروم الموافقة لدرجة الأكسدة +3 أقل ثباتا من
مثيلاتها في حالة الكوبالت الثلاثي ، وتتفكك معظمها في المحاليل المائية :



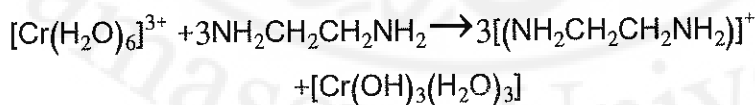
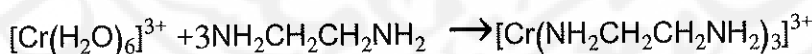
كما يمكن تحضير ما يدعى ملح رينكة المعروف بقدرته على ترسيب الأيونات كبيرة الحجم ويحضر من صهر سلفوسيانيد الأمونيوم مع ثنائي كرومات الأمونيوم ، حيث يُغسل الناتج وتركه يتبلور في الغول $(\text{NH}_4)[\text{Cr}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_2(\text{SCN})] \cdot \text{H}_2\text{O}$. كما يمكن تحضير المعقد $\text{K}_3[\text{Cr}^{\text{III}}(\text{SCN})_6] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ من تفاعل محلول مائي من KSCN بدرجة حرارة المخبر مع محلول مشبع من ملح شب الكروم $\text{KCr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$. هذا وقد أمكن تحضير معقد ثلاثي حمضاتو كروم ثلاثي البوتاسيوم أحادي الماء أزرق اللون

H_2O . $\text{K}_3[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$ من إضافة حمضات البوتاسيوم إلى المحلول الناتج عن التفاعل بين ثنائي كرومات البوتاسيوم وحمض الحمض المنوه عنه سابقاً:

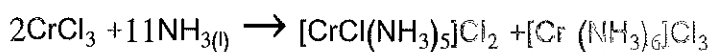


يمكن أن يتحول هذا المعقد إلى اللون الأحمر بالصيغة H_2O . $\text{K}[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]$. يسهم أيضاً الكروم في تشكيل المعقدات السيانيدية صفراء اللون : $\text{K}_3[\text{Cr}(\text{CN})_6]$ و $\text{K}_3[\text{Cr}(\text{SCN})_6]$.

يمكن للكروم الثلاثي أن يُشكل أيضاً المعقدات عندما يكون الملح المستعمل من النوع اللامائي (CrCl_3 الأرجواني) بوجود مذيب لامائي كالإيثر ، ليعطي مع مرتبطة الإيثيلين ثنائي أمين المعقد الأصفر $[\text{Cr}(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2)_3]\text{Cl}_3$ ، لكن التفاعل سيكون بطيئاً . بالمقابل إذا كان ملح الكروم في الوسط المائي حيث يسلك سلوك الحمض القاسي مع المرتبطة ذاتها كأساس ضعيف ، فإن التفاعل يميل نحو تفاعل أيون الكروم مع أيون الهيدروكسيل الناتج عن المرتبطة كما في التفاعل الثاني ، في حين لن يحدث التفاعل الأول في الوسط المائي :



أما إذا كانت المرتبطة قابلة للتطاير (مثل النشادر السائل) ، فيمكن استخدامها كمرتبطة ومذيب في آن واحد ، وبعد تشكل المعقد يُعرض المزيج للتبخير للتخلص من الزيادة من الأمونيوم (ينجلي النشادر عند - 33 مئوية) :



معقد أصفر اللون

زهري

أرجواني

الفصل الثالث عشر

فصيلة المنغنيز الفصيلة السابعة VIIB (Mn و Tc و Re)

الملامح العامة لفصيلة المنغنيز

يأتي ترتيب هذه الفصيلة السابع ، وتأخذ رقم الأكسدة +7 ، وتضم المنغنيز (Manganèse Mn , Z =25) ببنية إلكترونية خارجية $[Ar]3d^5 4s^2$ والتكنسيوم (Technétium , Tc , Z= 43) ببنية إلكترونية خارجية $[Kr]3d^5 4s^2$ وأخيرا" عنصر الرينيوم ببنية إلكترونية خارجية $[Xe]3d^5 4s^2$ (Rhénium , Re , Z= 75) ، والحق حديثا" بهذه الفصيلة ، عنصر البوهريوم (Bohrium , Bh , Z = 107).

على الرغم من أن التشكيل الإلكتروني لهذه العناصر متشابه ، إلا أن خصائص المنغنيز تختلف عن خصائص العنصرين الآخرين . بالمقابل تتشابه خصائص هذين العنصرين فيما بينهما كثيرا" وأكثر من تشابههما مع المنغنيز ، ويعود ذلك طبعاً إلى ظاهرة الانكماش اللانثانيدي . مع كل ما سبق فإن عناصر هذه الفصيلة تتمتع بنقاط مشتركة ، فهي عناصر معدنية الخواص ، وأكاسيدها ثابتة نسبياً ، وتتميز مركباتها بدرجة أكسدة +7 فوق المنغنات ، وفوق التكنات وفوق الرينات . يختلف بالمقابل المنغنيز بثبات رقم الأكسدة +2 وفق التوزيع الإلكتروني d^5 ، وتكون الروابط في مركباته الموافقة من النوع الأيوني ، و هي كذلك في المنغنيز الثلاثي ، وتقوم المركبات الموافقة لهاتين الدرجتين من الأكسدة بدور مرجع وقوي .

نشير إلى تشابه عنصر المنغنيز مع العنصرين المجاورين له في الدور ، فهو يشبه الحديد على يمينه ، والكروم على يساره ، ونجد هذا التشابه في المنغنات المماثلة للفيرات والكرومات ، بالإضافة إلى أن أكاسيد المنغنيز بدرجات الأكسدة الدنيا ضعيفة الذوبان كأكاسيد الحديد والكروم

تتمتع عناصر فصيلة المنغنيز بدرجات انصهار مرتفعة ، فهي لدى الكروم حوالى 1260 درجة مئوية ، وهي أعلى بمقدار الضعف عند التكنسيوم حوالى 2150 مئوية،

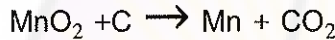
وأخيرا" لدى الرينيوم حوالي 3170 مئوية .أما طاقات التأين الأولى ، فهي إلى حد ما متقاربة ، حوالي 7.43 إلكترون فُلطا" عند المنغنيز ، وهي قريبة من تلك العائدة للمغنزيوم ، أضف إلى ذلك أن كمون الأكسدة والإرجاع النظامي لجملة المنغنيز أقل سلبية من تلك العائدة للمغنزيوم (راجع مقرر اللاعضوية 2) ، ويعود ذلك طبعا" إلى أن درجات تصعيد معدن المنغنيز أعلى بكثير مما هي عليه في حالة المغنزيوم .

وجود المعادن وتحضيرها وخصائصها

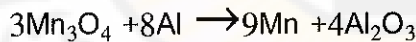
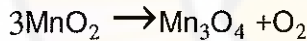
1- المنغنيز

تبلغ نسبة انتشاره في القشرة الأرضية حوالي 0.08% ، وأهم فلزاته البيرولوزيت Pyrolusite ببنية رباعية وهو ثنائي أسيد المنغنيز MnO_2 .

يحضر معدن المنغنيز بإرجاع هذا الفلز بالكربون :



أو بإرجاعه بمعدن الألومينيوم بعد تحويل الفلز أولا" حراريا" إلى Mn_3O_4 لتخفيف حدة تفاعل الإرجاع المباشر للأكسيد MnO_2 بالألومينيوم ، وفق التفاعلين التاليين :



يمكن اللجوء إلى عملية التحليل الكهربائي لأملاح المنغنيز الثنائي لتحضير المعدن بنقاوة عالية .

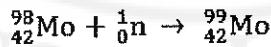
يشبه المنغنيز معدن الحديد في معظم خصائصه ، ويختلف عنه بكونه أكثر قساوة، وأسهل كسرا" وأقل مقاومة للانصهار . فهو معدن فعال جدا" ، يتحد مع الهالوجينات مشكلا" الهاليدات من الصيغة MnX_2 باستثناء الفلور الذي يشكل MnF_3 .

ويتحد مع الأكسجين ليشكل الأكسيد Mn_3O_4 في البداية ثم الأكسيد MnO_2 ، ويعطي مع الكبريت الكبريتيد MnS ، كما ويشتعل مع الأزوت فوق الدرجة 1200 مئوية ليشكل النتريد Mn_3N_2 ، ويشكل أيضا مع الكربون الكربيد Mn_3C على غرار الحديد الذي يشكل كربيد الحديد Fe_3C . بالمقابل لا يتفاعل مع الهيدروجين ، إلا أنه يحرره من المحاليل المخففة لحمض كلور الماء ولحمض الكبريت على البارد ولبخار الماء عند تسخين المعدن حتى الاحمرار . وتزداد عموما فعالية المعدن بارتفاع الحرارة .

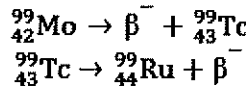
من أهم التطبيقات العملية لمعدن المنغنيز ، قدرته على تحسين الصفات الميكانيكية لل فولاذ ، إذ يضاف للحديد الصب قبل تحويله لفولاذ للتخلص من الكبريت الضار الذي يمكن لوجوده مع الحديد أن يشكل كبريتيد الحديد الثنائي FeS ، والذي يجعل من الفولاذ هشاً قابلاً للكسر عند التسخين والتعرض للصدمات . وبالمقابل يشكل المنغنيز كما أسلفنا كبريتيد المنغنيز ، الذي يسهم من جهة أخرى في تحسين سبائك الفولاذ وقابليته للطرق والتصفية ، كما يمكن للمنغنيز أن يقوم بنزع الأكسجين من الفولاذ والاتحاد معه في حالته المصهورة ، للتقليل من أكسدة الفولاذ ، مما يرفع من مقاومته وتحسين قساوته . ومن أهم الخلائط المعدنية المصنعة : فيرو- منغنيز بالنسب $(Mn 25\% , 5\%C , 70\%Fe)$ ، وخليطة السبيجل $(Mn 80\% , 20\%Fe)$ ، وخليطة المانغانا (Mangana) $(84\%Cu , 12\%Mn , 4\%Ni)$ ، وSpiegel وأخيرا خليطة المانغانا (Mangana) $(84\%Cu , 12\%Mn , 4\%Ni)$ ، والمستعملة في صناعة الأسلاك الخاصة التي يتعذر فيها تغير المقاومة بزيادة الحرارة .

2- التكنيسيوم

لا يوجد هذا العنصر في الطبيعة إلا بشكل آثار قليلة على شكل تكنيسيوم (99) ، وهو أحد نواتج انشطار اليورانيوم . وقد تم الحصول على التكنيسيوم (97) (بدور حياة 90 يوما) وذلك بقذف النظير الأفضل نشاطا "إشعاعيا" كمتتبع (دور حياته 60 يوما). ويتم الدراسة عادة على التكنيسيوم 99 بمدة حياة أطول ، ويحضر هذا النظير من قذف الموليبدن بالنترونات في المفاعل الذري :



ثم تحدث جملة من التحولات تؤدي في نهاية المطاف إلى عنصر الروثينيوم المستقر :

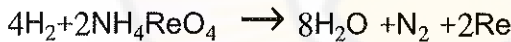


يبلغ نصف عمر التكنيسيوم (99) حوالي 2.2×10^5 سنة ، أي أقل من نصف عمر الأرض بحوالي عشرة آلاف مرة ، مما يعني أنه لم يتبق منه في الطبيعة ، سوى كميات تكاد لا تذكر ، عندما تشكل مع غيره من العناصر في القشرة الأرضية .

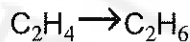
يتصف معدن التكنيسيوم ببريق معدني فضي ، يكمد لونه بحضور الهواء الرطب ، ويحترق بوجود الأكسجين الجاف ، كمعدن الرينيوم ، ليعطي سباعي أكسيد التكنيسيوم . يتفاعل مع حمضي الآزوت والكبريت المركزين ، ويتعذر تفاعله مع حمض كلور الماء .

3- الرينيوم

اكتشف هذا العنصر بعد عام 1925 ، وينتشر عادة مع فلزات الموليبدن (في الموليبدنيت MoS_2) وبكميات ضئيلة جدا" . يحضر هذا المعدن من الإرجاع الحراري لرينات الأمونيوم بالهيدروجين :



كما أمكن تحضيره بسهولة من إرجاع سباعي كبريتيد الرينيوم Re_2S_7 أو ثلاثي كلوريد أوثنائي أكسيد الرينيوم ، بالهيدروجين . يستخدم معدن الرينيوم وعلى نطاق واسع كوسيط في الهدرجة ، حيث يتمتع بقدرة عالية على امتصاص الهيدروجين :



يُعد معدن الرينيوم قليل الفعالية الكيميائية ، ومع ذلك فهو يتأكسد بالحرارة إلى سباعي أكسيد الرينيوم ، ويتفاعل مع مصهور الأسس القلوية ، ليعطي فوق الرينات . ويعطي خماسي كلوريد الرينيوم لدى تفاعله مع الكلور ، في حين يعطي سداسي فلوريد الرينيوم مع غاز الفلور ، ويمكن أن يعطي حمض الرينيوم HReO_4 أثناء تفاعله مع حمض الآزوت .

أهم مركبات فصيلة المنغنيز

1- الهاليدات

تُعد هاليدات المنغنيز من أهم هاليدات الفصيلة ، ونخص بالذكر منها MnI_2 و MnCl_2 و MnBr_2 و MnF_2 و MnF_3 . وتجدر الإشارة هنا إلى أن المنغنيز هو الوحيد الذي يشكل يوديد المنغنيز الثنائي ، وثلاثي فلوريد المنغنيز . كما يتعذر بالمقابل على المنغنيز أن يشكل هاليدات بدرجات أكسدة عليا ، باستثناء مركب أكسو فلوريد المنغنيز MnO_3F والذي يحضر من تفاعل فوق المنغنات مع فلوريد الهيدروجين اللامائي عند الدرجات المنخفضة من الحرارة ، في حين يستطيع كل من التكنيسيوم والرينيوم أن يشكلوا الهاليدات بدرجات الأكسدة العليا (TcF_6 و TcCl_6 و ReF_6 و ReCl_6) ، كما أن الرينيوم يشكل ReF_7 ، والكثير من مركبات أكسو الهاليدات ReO_3F و ReO_3Cl و ReO_3Br .

- الهاليدات الثنائية

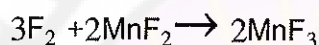
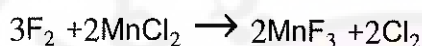
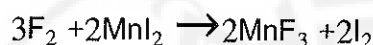
- يحضر ثنائي فلوريد المنغنيز المميّه والذواب في الماء وبلون زهري باهت ، من تفاعل المعدن مع حمض فلوريد الهيدروجين . أما الهاليدات الأخرى للمنغنيز MnX_2 ، فتحضر إما من التفاعل بين المعدن والحموض أو تفاعله مع الهيدروكسيدات ، أو من تفاعل الحموض مع أحادي أكسيد المنغنيز .

تتلون معظم الأيونات الثنائية بألوان متنوعة ، و أملاحها ثابتة نسبيا" ، ومرجعة قوية في الوسط الحمضي ، وتتأكسد كذلك في الوسط القاعدي ، كما سنلاحظ لاحقا"

في تفاعلات تحضير فوق المنغنات في الوسط الحامضي ، وأثناء تحضير أحادي أكسيد المنغنيز في الوسط القاعدي.

- الهاليدات الثلاثية

- لا يوجد من الهاليدات الثلاثية سوى فلوريد المنغنيز ، الذي يحضر من التفاعلات التالية (إذ إن الهاليدات الأخرى غير ثابتة بدرجة الحرارة نفسها) :



تأخذ بلورات ثلاثي فلوريد المنغنيز اللون الأحمر الأرجواني ، ويخضع المركب لفعل الحلمة الذاتية :



يُمكن زيادة ثباتية رقم الأكسدة +3 هنا ، بإضافة الحمض إلى هذا التفاعل .

- الهاليدات بدرجات أكسدة عليا

- يمكن بالمقابل الحصول على الهاليدات بدرجات الأكسدة العليا في حالة التكنيسيوم والرينيوم

- فيحضر سداسي فلوريد التكنيسيوم بدءاً من المكونات الأساسية بلون أصفر ذهبي .

- أما في حالة الرينيوم ، فيمكن تحضير سباعي فلوريد الرينيوم بلون أصفر شاحب ، وهو الفلوريد الوحيد بهذه الدرجة من الأكسدة ، ويتم ذلك من

التفاعل المباشر بين الرينيوم والفلور تحت الضغط المنخفض جدا" ، كما يمكن تحضير الفلوريد السداسي تحت الضغط الجوي وعند 125 مئوية من التفاعل المباشر أيضا" ، إلا أن هذا المركب يُعاني من الحلمة :



يؤثر سداسي الفلوريد في السيليس والزجاج ؛ نظرا" لقدرته العالية على الفلورة :



ويمكن لسداسي فلوريد الرينيوم أن يتحول إلى درجة الأكسدة +4 بتفاعله مع المرجعات مثل H_2 و SO_2 و Re و Zn و Al .

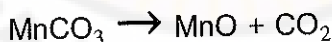
2- الأكاسيد والهيدروكسيدات

- أكاسيد ومركبات المنغنيز

يقدم المنغنيز حالة نموذجية على تدرج الأكاسيد بدرجات الأكسدة المتنوعة ، حيث يلاحظ تناقص الصفة الأساسية تزايد الصفة الحمضية بازدياد درجة الأكسدة (MnO , Mn_2O_7 , MnO_2 , Mn_2O_3 , Mn_3O_4) .

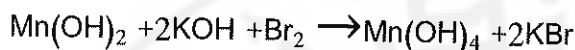
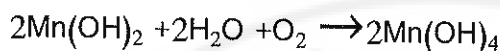
- الأكسيد MnO (أحادي أكسيد المنغنيز)

يمكن لهذا الأكسيد أن يتوفر في فلز المنغانوزيت الأخضر الرمادي. كما يمكن تحضيره مخبريا" وصناعيا" من تفكك حمضاته و كربوناته حراريا" ، وبجو من الهيدروجين أو من الآزوت لمنع الأكسدة المتتالية نحو الأكاسيد الأخرى :



لا يذوب هذا الأكسيد في الماء ، إلا أنه يذوب بسهولة في الحموض ، وهو سهل التأكسد لدى تسخينه ما بين 250 و 300 مئوية ، إذ يتحول مباشرة إلى الأكسيد Mn_2O_3 . ويتمتع هذا الأكسيد وكذلك هيدروكسيده بصفات أساسية . يمكن للهيدروكسيد

الموافق له أن يتأكسد بسهولة بأكسجين الهواء وعند الدرجات العادية من الحرارة ، ويغمق لونه ويتأكسد بسهولة أكثر بوجود المؤكسدات مثل البروم في الوسط القاعدي ويعطي الهيدروكسيد $Mn(OH)_4$ أو الهيدروكسيد $MnO(OH)_2$ حيث يكون المنغنيز برقم أكسدة +4 في الحالتين:

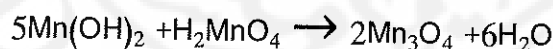


يمكن عادة أن ينتج هيدروكسيد المنغنيز الثنائي $Mn(OH)_2$ ، من ترسيبه بلونه الأبيض في وسط قاعدي قلوي، وكذلك في وسط من هيدروكسيد الأمونيوم حيث تبلغ قيمة pH المحلول تحت القيمة 10.3 لإتمام عملية الترسيب ، ويمكن بإضافة كلوريد الأمونيوم أن تنقص قيمة pH إلى حد يتعذر فيه ترسيب الهيدروكسيد $Mn(OH)_2$. وهذا ما يحدث في حالة هيدروكسيد المغنيزيوم والحديد . وهذا السلوك لأيون المنغنيز الثنائي يستخدم لفصله عن الأيونات الثلاثية للحديد والكروم والألومينيوم والتي تترسب كلياً :

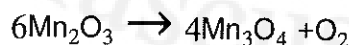


- الأكسيد Mn_3O_4

يصادف هذا الأكسيد في الطبيعة على شكل فلز الهوسمانيت ، كما ينتج على شكل بلورات سوداء لدى تسخين أي أكسيد أو هيدروكسيد المنغنيز الثنائي في الهواء عند الدرجة 1000 مئوية . ويتبلور ببنية تدعى السبنيل $Mn^{II}Mn^{III}_2O_4$ ، حيث تتضمن هذه الصيغة المنغنيز الثنائي والثلاثي بأن واحد وهذا ما لاحظناه في حالة أكسيد الحديد المغنطيسي . ويُعتقد أن هذا الأكسيد مشتق من حمض المنغنات الذي يتصف بصفات أساسية ضعيفة كما يبين ذلك التفاعل التالي :

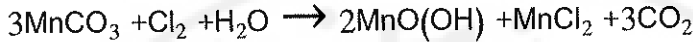


كما أن التفكك الحراري لثلاثي أكسيد المنغنيز يمكن أن يؤدي إلى هذا الأكسيد فوق الدرجة 750 مئوية :



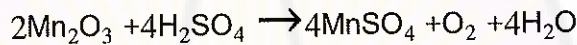
- الهيدروكسيد $Mn(OH)_3$ والأكسيد Mn_2O_3 (ثلاثي أكسيد المنغنيز)

قد تؤدي أكسدة هيدروكسيد المنغنيز الثنائي بأكسجين الهواء في بداية الأمر إلى الأكسيد المميّه $Mn_2O_3 \cdot nH_2O$ والذي يتحول بالتجفيف إلى الهيدروكسيد الأساسي $MnO(OH)$ برقم أكسدة +3 للمنغنيز . كما أمكن تحضيره من تمرير غاز الكلور على كربونات المنغنيز الثنائي :

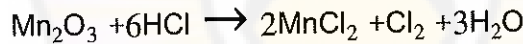


كما أمكن تحضيره من أكسدة الأكسيد MnO ما بين الدرجة 350 و 450 مئوية أو من تفكك ثنائي أكسيد المنغنيز فوق الدرجة 600 مئوية .

إن الهيدروكسيد الموافق لهذا الأكسيد هو $Mn(OH)_3$ وهو صعب الذوبان في الماء ، وهو أساس ضعيف كأكسيده ، لكن بالمقابل يذوب في الحموض المخففة والباردة معطياً أملاح المنغنيز الثلاثي ، إلا أن الحموض الساخنة كحمض الكبريت ، تُسرّع التفاعل وتنتقل المنغنيز إلى درجة الأكسدة +2 لحدوث أكسدة وإرجاع:



وكذلك يؤدي استخدام حمض كلور الماء الساخن مع هذا الأكسيد في بداية الأمر إلى تشكل ثلاثي كلوريد المنغنيز قليل الثبات والذي سرعان ما يتحول إلى الكلوريد الثنائي وينطلق غاز الكلور ، وكأن ما حدث هو تفاعل أكسدة وإرجاع :

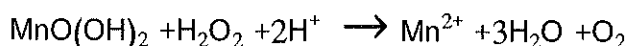


- الهيدروكسيد $MnO(OH)_2$ والأكسيد MnO_2 (ثنائي أكسيد المنغنيز)

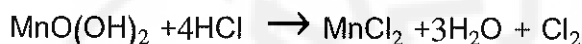
إن الأكسدة المباشرة بالهواء لهيدروكسيد المنغنيز الثنائي تقود إلى المنغنيز الرباعي على شكل راسب بني بصيغة $MnO(OH)_2$ أو ما يدعى حمض المنغنيت H_2MnO_4 . كما يمكن أن يتحول أيون المنغنيز الثنائي في وسط أساسي بوجود الماء الأكسجيني إلى راسب بني غامق ، ويمكن أن يترسب بحضور كلوريد الفضة :



يكون هذا الراسب وعلى العكس من الهيدروكسيد $Mn(OH)_2$ غير ذواب في حمض الكبريت المخفف ، ولكنه يذوب ببضع قطرات من الماء الأكسجيني المحمض بـ حمض الكبريت أو بنتريت الصوديوم وفق تفاعل الأكسدة والإرجاع التالي :

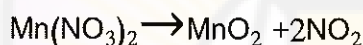


وعلى العكس من حمض الكبريت ، فإن حمض كلور الماء الساخن سيذيب هذا الهيدروكسيد وفق تفاعل الأكسدة والإرجاع التالي :

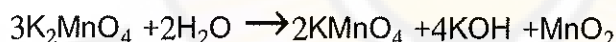


- إن الأكسيد الموافق لرقم الأكسدة الرباعي هو ثنائي أكسيد المنغنيز MnO_2 ، وهو أكثر أكاسيد المنغنيز ثباتاً؛ نظراً لضعف ذوبانه . يُعد هذا الأكسيد لاستوكيومترياً بنقص في الأكسجين ، ويحضر عادة بالإضافة إلى توفره في الطبيعة حراً على شكل فلز البيرلوزيت بطرائق متنوعة :

- من التفكك الحراري لنترات المنغنيز الثنائي عند الدرجة 200 مئوية ، وترفع الحرارة إلى 500 مئوية لنزع الماء المتبقي بوجود الأكسجين :



- ويحضر أيضاً من تفكك المنغنات وفوقها في الوسط المعتدل والأساسي الضعيف والحمضي فتتفكك المنغنات أولاً في الوسط المعتدل :

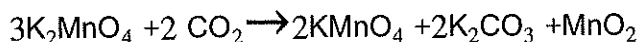


- إن تحميص محلول المنغنات يؤدي إلى تشكل الحمض الموافق لـ H_2MnO_4 الذي لم يُعزل بعد لا هو ولا بلامائه MnO_3 ، ويتفكك الحمض لحظة تشكله ليعطي الأكسيد MnO_2 :



وتجدر الإشارة إلى أن حمض المنغنات يستطيع أن يتفاعل مع هيدروكسيد المنغنيز ، ليعطي الأكسيد Mn_3O_4 كما لاحظنا ذلك أثناء تحضير هذا الأكسيد .

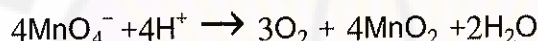
- وتتفكك ثالثاً المنغنات في الوسط الحمضي وحتى في الحمضي الضعيف مثل CO_2 .



- كما يمكن أن نلجأ إلى تفكك فوق المنغنات ، بالحرارة عند 250 مئوية لتعطي الأكسيد MnO_2 ، و لاسيما أنها تتفكك ببطء بالضوء العادي ن مما يتوجب حمايتها في قوارير عاتمة وبعيدة عن الضوء والحرارة :



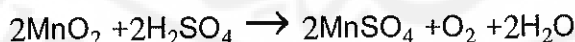
- تتفكك فوق المنغنات كذلك في الوسط الحمضي وبالحرارة وتعطي ثنائي الأكسيد المطلوب:



إلا أن وجود فوق المنغنات في الوسط القاعدي وعند 140 مئوية لا يعطي هذا الأكسيد بل المنغنات :



- يتصف الأكسيد MnO_2 وكذلك هيدروكسيده بصفات مذبذبة (أساسية وحمضية ضعيفتين) ولا يذوب في الماء ، إلا أنه يذوب في الحموض الساخنة (حمض كلور الماء وحمض الكبريت تماما" مثل الأكسيد Mn_2O_3 الذي مر معنا قبل قليل) مكوناً الأملاح الموافقة لرقم الأكسدة الرباعي ، والتي تتفكك وفق تفاعلات الأكسدة والإرجاع النهائية التالية :

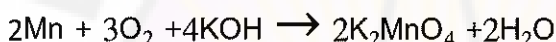
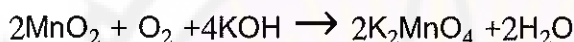


- يتصف ثنائي أكسيد المنغنيز بدور مؤكسد قوي ، فيؤكسد الماء الأكسجيني وأيونات الكلور والبروم والحديد الثنائي في وسط حمضي :

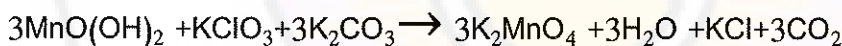
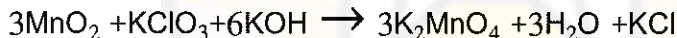


يُعد ثنائي أكسيد المنغنيز مصدرا" للكثير من مركبات المنغنيز و يدخل في الكثير من الصناعات :

1- تحضير المنغنات ، ويتم ذلك إما بصهر ثنائي أكسيد المنغنيز مع البوتاس وبوجود كمية كافية من الأكسجين ، أو بصهر معدن المنغنيز مع المكونات آنفة الذكر :



أو بصهر المعدن مع النترات أو الكلورات ، وهذا ما يدعى تفاعل الكتلة الخضراء للكشف عن المنغنيز ، أو من صهر الكلورات مع كربونات قلوية وأكسيد المنغنيز الأساسي :

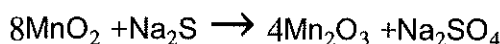


2- في صناعة الأبيال الكهربائية الجافة

3- في صناعة الدهانات كمادة ملونة بلونها الأسود ومجففة

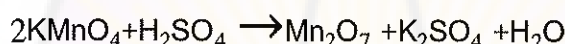
4- لنزع الألوان من الزجاج (أو ما يقال عنه تبيض الزجاج) ، و يتم ذلك اعتمادا" على قدرته المؤكسدة لأيونات الكبريتيد والحديد الثنائي ، حيث يتأكسد الكبريتيد إلى كبريتات ، ويتحول الحديد الثنائي إلى الأكسيد الثلاثي ، الذي يمنح الزجاج اللون الأصفر المخضر ، وهو اللون المتمم للون البنفسجي العائد إلى

سيليكات المنغنيز الثلاثي ، التي تشكلت أصلاً من تفاعل الأكسيد الثلاثي مع السيليس الزجاجي ، وهو ما يكسب الزجاج الشفافية (عديم اللون) :



- الأكسيد Mn_2O_7 (سباعي أكسيد المنغنيز)

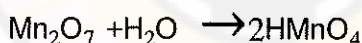
لقد أمكن تحضير هذا الأكسيد مخبرياً على البارد من مزج كمية قليلة جداً من مسحوق فوق منغنات البوتاسيوم مع نقاط من حمض الكبريت المركز ، وتحريك المزيج بلطف بقضيب زجاجي ، ثم تؤخذ قطعة من القطن مبللة بالغول الإيثيلي وتقرّب من القضيب الزجاجي ، حيث يلاحظ اشتعال قطعة القطن التي تحمل السائل الأخضر الذي هو سباعي أكسيد المنغنيز . ويجري التحضير بصورة نظامية عند درجات حرارة أدنى من - 20 مئوية :



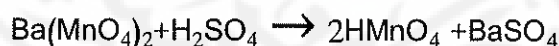
إن ارتفاع الحرارة أعلى من ذلك قد يؤدي إلى الاشتعال والانفجار بدءاً من 10 مئوية وفق ما يلي حيث قد ينتج الأوزون أو يعطي الأكسجين :



يذوب سباعي أكسيد المنغنيز في الماء ، ويؤدي إلى حمض فوق المنغنات :

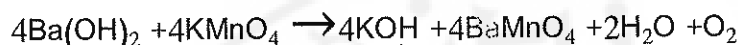


و قد أمكن تحضير هذا الحمض من تفاعل حمض الكبريت وفوق منغنات الباريوم :

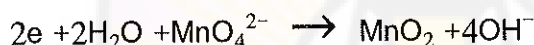


3- المنغنات

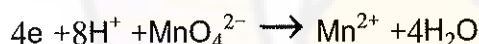
لقد تعرضنا للمنغنات من خلال أهميتها كمصدر لثنائي أكسيد المنغنيز وفق تفاعلات تفككها في الأوساط المختلفة ، وبالحرارة . ولاحظنا أنها غير ثابتة وفق ذلك . وتُعد منغنات الباريوم من أكثر المنغنات ثباتاً ، وتحضر من إضافة محلول مركز من فوق منغنات البوتاسيوم إلى محلول مشبع من هيدروكسيد الباريوم حتى الغليان :



بينت الدراسات المغناطيسية أن المنغنات تحتوي على إلكترون أعزب ضمن نمط تهجين d^3s ، مما يدل على أنها تتمتع بمغناطيسية طردية ، في حين تتمتع فوق المنغنات بنمط التهجين ذاته ، ولكن بمغناطيسية عكسية . تستخدم المنغنات بلونها الأخضر كمادة صباغية . يقود محلولها المائي المحمض إلى تشكيل حمض المنغنات H_2MnO_4 قليل الثبات ، وقد نوهنا إلى ذلك سابقاً أثناء ملاحظة تفككه لحظة تشكله . تُعد المنغنات من المؤكسدات القوية ، فتتحول في الوسط القاعدي إلى ثنائي أكسيد المنغنيز :

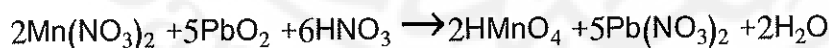


في حين تتحول في الوسط الحمضي إلى أيون المنغنيز الثنائي :

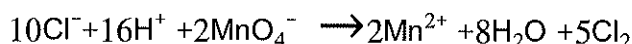


4- فوق المنغنات

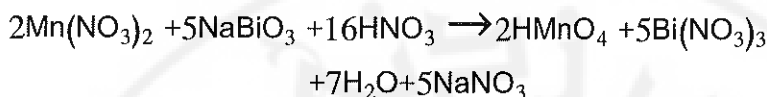
يُحضّر فوق منغنات البوتاسيوم صناعياً من أكسدة إلكتروليتيّة (تحليل كهربائي) لمحلول قاعدي قوي من منغنات البوتاسيوم . ويستعمل أيون فوق المنغنات كثيراً في المعايرة الحجمية للمنغنيز ، حيث يُمكن أكسدة أيون المنغنيز الثنائي بفعل الكثير من المؤكسدات للحصول على حمض فوق المنغنات :



وينتُزِر هنا استعمال حمض كلور الماء ؛ لأنه يُرجع فوق المنغنات مع انطلاق الكلور :



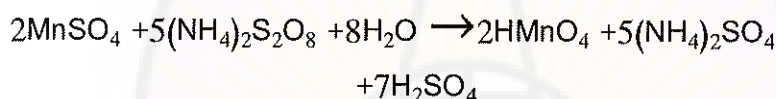
هذا ويمكن تحضير فوق المنغنات أو حمض فوق المنغنات بوجود البزموتات في وسط حمضي :



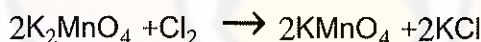
أو بوسط حمضي ضعيف :



ويُحضَر أيضا " حمض فوق المنغنات من تفاعل فوق ثنائي كبريتات الأمونيوم مع كبريتات المنغنيز الثنائي وبوجود أيونات الفضة كحفاز لتسريع التفاعل :

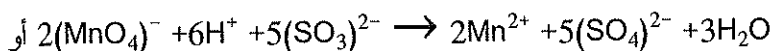


هذا ويُحضَر فوق منغنات البوتاسسيوم من أكسدة المنغنات بالكلور ، أو من تفكك المنغنات بوسط حمضي ضعيف (CO_2 مثلا) كما مر معنا سابقا " .:

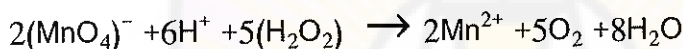
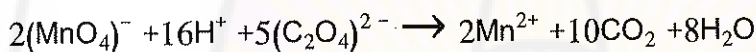
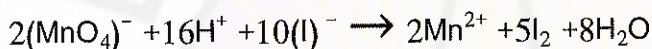
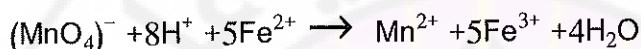


تتكون عادة محاليل أملاح فوق المنغنات باللون البنفسجي ، وهي تتفكك ببطء في المحاليل الحمضية ، حيث لاحظنا تشكل ثنائي أكسيد المنغنيز ، كما يتسرع تفككها في الأوساط القاعدية ، ولاحظنا أيضا تفككها بالضوء والحرارة . يُعد فوق المنغنات من المؤكسدات القوية في مجال واسع من pH ، فيتحول أيون فوق المنغنات في الوسط الحمضي إلى أيون المنغنيز الثنائي (عديم اللون دلالة على انتهاء التفاعل) ، ويتحول في الوسط المعتدل أو القاعدي الضعيف إلى ثنائي أكسيد المنغنيز أو إلى تشكل الأكسيد الأساسي $\text{MnO}(\text{OH})_2$ بني اللون . كما يتحول أخيرا إلى أيون المنغنات باللون الأخضر في الوسط القاعدي ، وهكذا نلاحظ تأثير الأوساط الثلاثة في

تحويلات أيون فوق المنغنات باستخدام محلول غاز ثنائي أكسيد الكبريت في الماء كما يلي:



وندرج فيما يلي جملة من المراجعات لأيون فوق المنغنات في الوسط الحمضي :



- أهم أكاسيد ومركبات التكنسيوم والرينيوم

- يُعد الأكسيد TcO_2 من أكثر أكاسيد التكنسيوم ثباتاً تجاه الحرارة ويتصعد عند 1000 مئوية ويُحضر من الأكاسيد الأخرى أو من تسخين فوق تكتنيتات الأمونيوم NH_4TcO_4 . كما يترسب الأكسيد المميه لدى إرجاع فوق التكتنيتات ، وما يلبث أن يتأكسد هذا الأكسيد من جديد إلى TcO_4 بوجود الأكسجين .

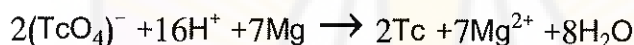
- أما ثنائي أكسيد الرينيوم ReO_2 فيحضر إما من تسخين Re_2O_7 مع المعدن نفسه عند الدرجة 600 مئوية ، أو من إرجاع محلول حمض الرينيوم HReO_4 بمعدن الزنك . على الرغم من أن هذا الأكسيد يتمتع بثبات حراري إلا أنه يتحول بالحرارة العالية إلى سباعي أكسيد الرينيوم Re_2O_7 والمعدن الموافق .

- لم يُعزل ثلاثي أكسيد التكنسيوم في حين عُرف الأكسيد ReO_3 بلونه الأحمر أو الأرجواني ، ويحضر من إرجاع Re_2O_7 بالمعدن نفسه عند 300 مئوية ، ويتفكك هذا الأكسيد ذاتياً :

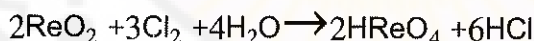


- يُحضر الأكسيد السباعي Tc_2O_7 بلونه الأصفر (درجة انصهاره 300 مئوية) ، من تسخين المعدن أو الأكاسيد الأخرى بوجود الهواء عند الدرجة 200 مئوية ، وتُعد هذه الطريقة صالحة لتحضير Re_2O_7 . تُعد هذه الأكاسيد من المؤكسدات القوية ، أضف إلى ذلك أن الأكسيد Tc_2O_7 من الأكاسيد الثابتة ولا يتفكك مثل Mn_2O_7 .

- يُحضر محلول حمض فوق التكنسيوم HTcO_4 عديم اللون من إذابة سباعي الأكسيد في الماء أو من أكسدة مركبات التكنسيوم بحمض الآزوت ، حيث تتشكل بلورات حمراء غامقة أثناء تبخير المحلول ، وتكون أملاح هذا الحمض مثل KTcO_4 كذلك عديمة اللون وتتفكك بالحرارة إلى ثنائي الأكسيد ، وهي من المؤكسدات القوية في الوسط الحمضي وتُرجع أيضاً إلى المعدن الحر بفعل الصفة الإرجاعية القوية لبعض المعادن مثل المغنيزيوم والزنك والحديد وغيرها من المعادن :



- أما محاليل حمض فوق الرينيوم عديمة اللون فتحضر من إذابة الأكسيد Re_2O_7 في الماء أو من أكسدة Re_2O_7 أو من أكسدة المعدن مباشرة بحمض الآزوت أو من أكسدة الأكسيد ReO_2 في معلق مائي بوجود غاز الكلور :



بتبخير المحلول ، فإنه يكتسب اللون الأخضر المصفر مع راسب باللون ذاته ، وأي تسخين لاحق سيؤدي إلى الأكسيد السباعي . لقد تعذر عزل هذا الحمض بصورة لامتائية. يُعد هذا الحمض من الحموض القوية ، إذ إنه يتفاعل مع الحديد والمغنيزيوم مع انطلاق الهيدروجين ، إلا أنه غير مؤكسد قوي ، ومع ذلك يوكسد أيون البروم إلى البروم .

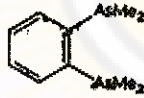
5- المعقدات

- تُشكل معظم عناصر فصيلة المنغنيز معقدات سيانيدية بدرجة الأكسدة +1 مثل $K_5M(CN)_6$. ويُحضر على سبيل المثال معقد التكنسيوم السيانيدي $K_5Tc(CN)_6$ من إرجاع فوق التكنينات TcO_4^- بملغمة البوتاسيوم وبحضور أيونات السيانيد .

- أما المعقدات بدرجة الأكسدة +2 فهي شائعة أكثر عند المنغنيز ، ويكون التشكيل الإلكتروني الموافق هو d^5 ، الذي يسمح بتحضير معقدات مثمنة الوجوه بسببنيات منخفضة فقط ومن الشكل $[Mn(CN)_6]^{4-}$ وبطاقة استقرار تساوي 2 . ويتعذر بالمقابل تشكل المعقدات مثمنة الوجوه بسببنيات مرتفعة ؛ لأن طاقات استقرارها منعدمة . وتكون معقدات المنغنيز +2 بسببنيات مرتفعة قليلة الثبات . ولكن تتشكل معقدات مثمنة الوجوه ثابتة بوجود مرتبطات ، مثل الإثلين ثنائي أمين ومرتبطة الحمضات .

- أما المعقدات رباعية الوجوه فيمكن أن تتشكل بدرجة الأكسدة +2 في حالة المنغنيز بوجود أيونات الهالوجينات ، لتشكيل الأنيون المعقد $[MnX_4]^{2-}$ مع الكاتيون كبير الحجم مثل $[Me_4N]^+$.

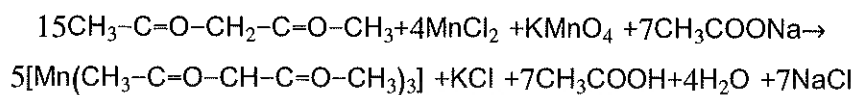
يُمكن للتكنسيوم والنيوم أن يشكلا المعقدات بدرجة الأكسدة +2 تأخذ الشكل $TcCl_2(diars)_2$ ، حيث تشير كلمة diars إلى المرتبطة المرسومة :



وتنتج مثل هذه المعقدات من إرجاع محاليل المركبات بدرجة الأكسدة =6 في محلول الغول الإيثيلي ، وبحضور أيونات الكلور وثنائي أرسين .

- أما معقدات الدرجة +3 ؛ فهي قليلة ، ومع ذلك تُسهم بعض المرتبطات ، بإنقاص كمون الأكسدة والإرجاع النظامي للثنائي Mn^{III}/Mn ، إذ يسمح ذلك بأكسدة مركبات المنغنيز II ، بأكسجين الهواء في المحاليل المائية . ولقد أمكن الحصول على معقدات مثمنة الوجوه بسببنيات منخفضة مثل $K_3Mn(CN)_6$ ، وبسببنيات مرتفعة مثل $Mn(acac)_3$ ، وذلك بأكسدة مركبات المنغنيز الثنائي وبحضور المرتبطات المناسبة ،

ويجري عمليا" تحضير معقد المنغنيز بدرجة الأكسدة +3 ، بدءا" من مزج كلوريد المنغنيز الثنائي ومسحوق فوق المنغنات و خلاات الصوديوم مع مرتبطة الأسيتيل أسيتوناتو ، حيث يتشكل معقد ثلاثي أسيتيل أسيتوناتو منغنيز (III) :



وقد أمكن تحضير المعقد آنف الذكر $\text{K}_3\text{Mn}(\text{CN})_6$ أحمر اللون ، بدءا" من أكسدة المعقد $\text{KMn}(\text{CN})_3$ أخضر اللون وغير الذواب بأكسجين الهواء . ويحضر الأخير من فعل الماء على المعقد البنفسجي $\text{K}_4\text{Mn}(\text{CN})_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.



الفصل الرابع عشر

مجموعة أو فصيلة الحديد أو الثلاثية الأولى من الفصيلة الثامنة

VIIIB

(Fe , Co , و Ni)

الملامح العامة لثلاثية الحديد

تنتمي هذه العناصر إلى الفصيلة الثامنة من سلسلة المعادن الانتقالية وإلى الدور الرابع والتي تتألف من ثلاث ثلاثيات أفقية تتشابه كل ثلاثية فيما بينها أفقياً" أكثر من تشابهها عمودياً"، حيث لوحظ مثل هذا التشابه في زمرة اللانثانيدات . وتجدر الإشارة إلى عدم نفي التشابه الأفقي ، وإن كان ذا أهمية في الثلاثيتين الثانية والثالثة. تأخذ العناصر في كل ثلاثية التشكيلات الإلكترونية التالية:

Fe	$3d^6 4s^2$	Co	$3d^7 4s^2$	Ni	$3d^8 4s^2$
Ru	$4d^7 5s^1$	Rh	$4d^8 5s^1$	Pd	$4d^{10} 5s^0$
Os	$5d^6 6s^2$	Ir	$5d^9 6s^0$	Pt	$5d^9 6s^1$

يمكن تقسيم العناصر التسعة هذه ضمن مجموعتين وفقاً للتشابه الغالب على خصائصها:

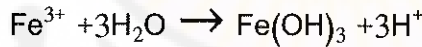
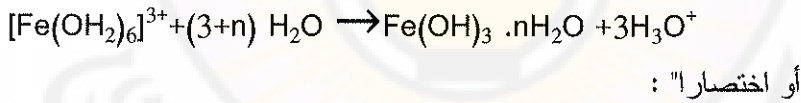
- تضم المجموعة الأولى الحديد (Fe , Z=26 , (Ferrum), Fer) والكوبالت (Cobalt , Co , Z=27) والنيكل (Nickel , Ni , Z=28) . وتدرس هنا في الفصل الرابع عشر، في حين ستدرس المجموعات الأخرى في الفصل الخامس عشر:

- وتضم المجموعة الثانية (وتدعى بمجموعة البلاتين) ثلاثيتين :
- ثلاثية الروثينيوم (Ruthénium , Ru , Z=44) والروديوم (Rhodium , Rh , Z=45)
- والباليديوم (Palladium , Pd , Z=46) .

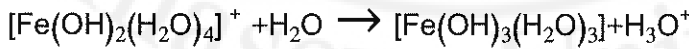
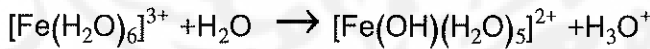
- والثلاثية الأخيرة ثلاثية الأسميوم (Osmium , Os , Z= 76) والإيريديوم (Iridium , Ir , Z= 77) ، وأخيرا " البلاتين (Platine , Platinum , Pt ,) (Z=78).

يغلب على هذه الفصيلة رقم الأكسدة +2 وكذلك +3 ، كما عرفت درجة الأكسدة +6 في الفيرات FeO_4^{2-} غير الثابتة ، فهي من المؤكسدات القوية ، وأقوى من المنغنات وفوق المنغنات . لكن بالمقابل يتعذر وجود مثل هذا الأنيون في حالتي الكوبالت و النيكل وسنرى لاحقاً أن العناصر برقم الأكسدة +2 و +3 تبدي ميلاً "شديداً" إلى تشكيل المعقدات ، إذ إن الكوبالت والنيكل برقم الأكسدة +3 يشكلان المعقدات الثابتة ، في حين تكون المركبات البسيطة في هذه الدرجة من الأكسدة غير ثابتة بسبب فعلها المؤكسد . بالمقابل يعرف الكثير من مركبات الحديد الثلاثي التي تعطي في المحاليل المائية الأيونات المميهة والتي تعاني من الحلمهة بصورة أكبر مما هو عليه في حالة الأيونات الثنائية المميهة، ولذلك يميل الحديد الثلاثي لتشكيل مركبات من طبيعة مشتركة على غرار كلوريد الألومينيوم . وعلى العكس مما سبق لا يعرف للنيكل الثلاثي مركبات ثابتة وبسيطة ، باستثناء المعقدات .

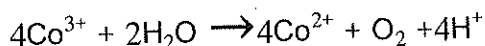
وهكذا تظهر التفاعلات التالية سلوك الحلمهة لأيونات الحديد الثلاثي المميهة ، حيث يظهر التفاعل الأول الحالة العامة:



ثم تفصيل الحلمهة على النحو التالي:

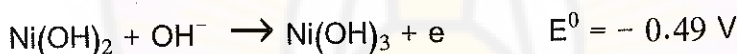
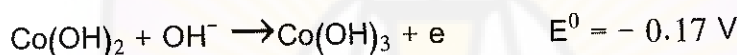
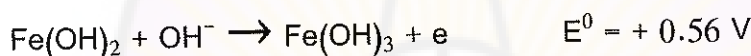


في حين يقوم أيون الكوبالت الثلاثي حتى بأكسدة الماء المحمض قليلاً:



أما الأيونات الثنائية لهذه العناصر ، فتكون ثابتة نسبياً في المحاليل الحمضية ، ويتناقص ميلها للأكسدة من الحديد إلى النيكل ، أي إن أيونات الحديد الثنائية تتأكسد بسهولة أكثر ثم يأتي الكوبالت الثنائي ، وأخيراً يقاوم النيكل الثنائي فعل الأكسدة ، مما يستوجب استخدام مؤكسدات قوية لهذا الغرض . وهذا ما تؤكد كميونات الأكسدة والإرجاع النظامية :

$\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+} = +0.77 \text{ V}$ و $\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+} = +1.84 \text{ V}$. وتختلف الصورة في الوسط القاعدي والمعتدل ، إذ تتأكسد هنا الأيونات الثنائية بسهولة أكثر ، أي إنها أقل ثباتاً مما هو عليه في الوسط الحمضي :



تتميز عناصر فصيلة الحديد ببريق معدني رمادي اللون في حالتي الحديد والكوبالت وفضي في حالة النيكل ، كما أنها متقاربة بأنصاف أقطارها المعدنية ، وكذلك في كثافتها ودرجات انصهارها 1535 0 مئوية للحديد و 1480 مئوية للكوبالت و 1455 للنikel) . يدخل الكوبالت والنيكل في الكثير من الخلائط المعدنية لتحسين صناعة الفولاذ ، تماماً كالعناصر التي سبقتها في الدور ذاته ، كالنيوبيوم والفاناديوم والكروم.

1- الحديد وخصائصه

يشكل حوالى 4.7% من القشرة الأرضية وأهم فلزاته:

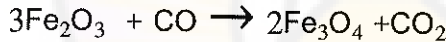
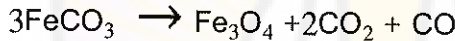
-الهيماتيت الأحمر (Fe_2O_3) (Hématite) (نسبة الحديد فيه تصل إلى 70%).

-المغنيتيت (Fe_3O_4) (Magnétite) وهو الفلز الأغنى بالحديد (72.4 %).

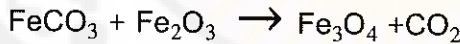
-الليمونيت Limonite FeO(OH) أو $2\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

تخضع خامات الحديد قبل استعمالها إلى معالجات أولية : التكسير والطحن والتركيز والفريتاج (الدمج الحراري) (Frittage) . ونعني هنا بالتركيز إغناء حبيبات خامات الحديد اعتماداً على الخصائص المغناطيسية ، إذ يطبق التركيز المغناطيسي على العناصر ذات المغناطيسية الطردية أو الحديدية بفعل حقل مغناطيسي خارجي لفصلها وفق انجذابها لهذا الحقل . يسبق هذه العملية معالجة حرارية لزيادة الصفات المغناطيسية لتساعد في عملية الفصل:

- يمكن تحويل كربونات الحديد الثنائي إلى أكسيد الحديد المغناطيسي بالشي الحراري وبمعزل عن الهواء، وكذلك يمكن تحويل أكسيد الحديد الثلاثي :



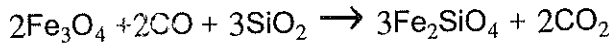
ويمكن جمع العمليتين بعملية واحدة بتسخين كربونات الحديد الثنائي مع أكسيد الحديد الثلاثي وبمعزل عن الهواء:



- أما عملية الفريتاج أو الدمج الحراري فتتلخص بصهر سطح حبيبات المواد الخام وتحويلها إلى كتل مسامية متماسكة، لتسريع عمليات إرجاع الخامات إلى الحديد بفعل تسرب غاز أحادي أكسيد الكربون من خلال هذه الكتل المسامية .

- تمزج حبيبات خامات الحديد مع فحم الكوك (وهو الوقود الأكثر أهمية في الفرن العالي لصناعة الحديد الصب) بنسبة 25% ثم يبلل المزيج بالماء ، يمرر على فرن

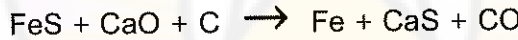
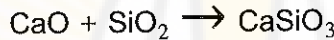
الدمج الحراري ما بين 750 و 850 مئوية ثم يمرر الهواء من أعلى المزيج إلى أسفله ، وبفعل احتراق الوقود داخل المزيج ترتفع الحرارة إلى 1500 مئوية ويحدث التفاعل التالي للتخلص من السيليس على شكل سيليكات:



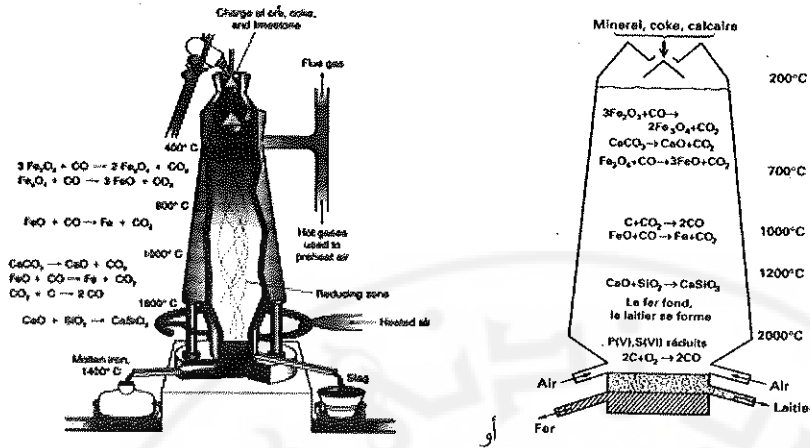
يبرد المزيج (بعد انصهار السيليكات 1209 مئوية) حيث تقوم هذه السيليكات وبهذه المرحلة بربط جزيئات الخامات التي تتحول إلى كتل مسامية (إسفنجية) متجانسة. تؤدي عملية الدمج الحراري إلى التخلص من الكبريت الموجود أصلاً في خامات الحديد:



ويضاف عادة ما يدعى المذيبات التي تقوم بالمساعدة على الصهر وعلى عزل الشوائب على شكل خبث منصهر يطفو على سطح الفونت السائل . ويعتمد المذيب على طبيعة الشوائب المرافقة للفلز، فإذا كان الفلز مصاحباً للسيليكات أو الألومين أو الكبريتيد يضاف الليمستون Limestone (الحجر الكلسي أو كربونات الكالسيوم) الذي يشكل السيليكات :



وبين التمثيل التالي آلية عمل الفرن العالي لصناعة الحديد الصب ، حيث لخصت أهم التفاعلات الكيميائية التي يعتقد أنها تحدث:



الشكل (62) آلية عمل فرن الحديد الصلب

التركيب الكيميائي للحديد الصلب (الفونت Fonte)

يشمل التركيب الكيميائي للحديد الصلب :

-الحديد نفسه

-الكربون بنسبة تتراوح بين 3% و 4% حيث يأخذ هذا الكربون أشكالا

مختلفة:

- الكربون الغرافيتي الذي يقوم بتطرية الحديد الصلب ، لكن ينقص مقاومته.
- الكربون المتحد مع الحديد ويدخل في الكربنة (إما حرا " أو مشاركا" للفيريت) ويسهم في تقسية الحديد الصلب.
- وأخيرا" الكربون المنحل في الفيريت.
- السيليسيوم : تتراوح نسبته ما بين 0.3% و 3% ويدخل في تحديد نوعية الحديد الصلب الرمادي، ويسهم في ترسيب الغرافيت وبالتالي يطري الحديد الصلب .
- المنغنيز: يسهم في تشكيل الحديد الصلب الأبيض ، إذ يكون فيه الكربون على شكل كربيد Fe_3C ، وهذا يقسي الحديد الصلب. كما يقوم المنغنيز بالاتحاد مع

الكبريت، مما يقلل الضرر بالحديد الصلب. تتراوح نسبة هذا العنصر في الحديد الصلب العادي ما بين 0.5% و 1.5% .

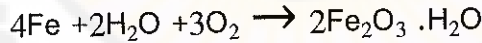
- الفسفور: يقوم بانقاص درجة انصهار الحديد الصلب ، ويزيد سيولته. لكن تشكل فسفيد الحديد أحيانا" قد يجعل من هذا الحديد هشاً، وتتراوح نسبته ما بين 0.05% و 2.5% .

- الكبريت: يعد من أكثر العناصر ضرراً في الحديد الصلب ، إذ يزيد من هشاشيته وتقلصه ، ويقلل من سيولته ، ويساعد على تشكيل الكبريتيدات ، وتبلغ أعلى نسبة له 0.15% .

خصائص الحديد

تلجأ الصناعة عادة للحصول على الحديد النقي إلى طرائق متنوعة منها إرجاع الأكاسيد بالهيدروجين أو التفكك الحراري لخماسي كربونيل الحديد أو اللجوء إلى التحليل الكهربائي للمحاليل المائية للحديد الثنائي .

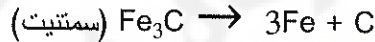
يتصف الحديد النقي بلون أبيض لامع ، وينصهر عند 1535 مئوية ، وهو معدن طري قابل للطرق. ويتمتع الحديد من النوع بيتا β بمغناطيسية حديدية عند الدرجة 768 مئوية ويتحول عند الدرجة 906 إلى المغناطيسية الطردية. يعد الحديد من العناصر متوسطة الفعالية ، لكنه يغدو أكثر فعالية إذا كان على هيئة مسحوق . فهو يصداً بالهواء الرطب بفعل غاز ثنائي أكسيد الكربون والأكسجين . ويعبر عادة عن هذا الصداً بالصيغة العامة $Fe_2O_3 \cdot nH_2O$ الناتجة عن المعادلة:



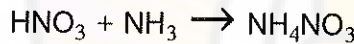
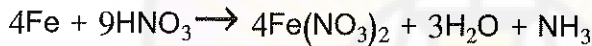
يكون الصداً مسامياً ، ولا يحمي المعدن من التآكل إذ يستمر التفاعل بوجود أكسجين الهواء والرطوبة ولا سيما بارتفاع الحرارة ، حيث إن ارتفاع الحرارة إلى 500 مئوية يؤدي إلى تشكل أكسيد الحديد المغناطيسي الذي قد يتأكسد إلى أكسيد الحديد الثلاثي باستمرار ارتفاع الحرارة .

ولمنع الصدأ ينصح بطلاء الحديد بطبقة من الزنك أو الفضة أو النيكل أو الدهانات الزيتية.

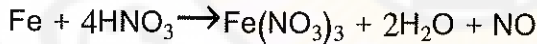
يتفاعل الحديد مع الهالوجينات بالحرارة ويؤدي إلى الهاليدات FeX_3 (باستثناء اليود الذي يشكل FeI_2 بسبب القدرة المرجعة القوية للأيون I^-) ويتحد كذلك مع الكبريت ويشكل معه FeS . يتفاعل أيضا مع الكربون لكن عند 1200 مئوية لتشكيل المحلول الصلب Fe_3C الذي يكون ثابتا فوق الدرجة 750 مئوية وإلا سيتفكك وفقا لما يلي :



لا يؤثر الماء العادي الخالي من الهواء كثيرا في الحديد ، لكن الحديد المعرض لحرارة الاحمرار يفككه ويحرر الهيدروجين . يؤثر حمض كلور الماء وحمض الكبريت في الحديد وينقلانه إلى درجة الأكسدة +2 مع انطلاق الهيدروجين . لكن حمض الكبريت المركز والساخن يؤدي إلى انطلاق غاز ثنائي أكسيد الكبريت وكبريتات الحديد الثنائي . أما حمض الآزوت المخفف وغير الساخن فيعطي :



أما حمض الآزوت متوسط التركيز والساخن ؛ فيؤكسد الحديد ولو جزئيا مؤديا إلى تشكل نترات الحديد الثنائي والثلاثي :



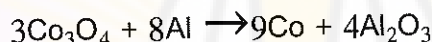
ويؤدي الحمض المركز كثيرا على غرار الحموض المؤكسدة والمركزة ، ظاهرة السلبية تجاه الحديد وغيرها من المعادن ، ويعتقد أن تشكل طبقة من النترات أو من الأكسيد (Fe_2O_3 , Fe_3O_4) المتمزة على سطح المعدن ، هي المسؤولة عن هذه الظاهرة والتي ما تلبث أن تزول بملامسة المعدن بسلك من النحاس . وبالمقابل لا تؤثر محاليل الأسس القلوية والخالية من الهواء في هذا المعدن ، ولكن تؤثر فيه المحاليل المركزة والساخنة أو الأسس المصهورة .

يمكن للهيدروجين أن يشكل مركبات ذات تركيب كيميائي متغير بقدرته على الدخول في فجوات بلورة الحديد ، وهذا ما نلاحظه في الكثير من المعادن كالباليوم والبلاتين التي تتمتع بقدرة امتصاص هائلة للهيدروجين ، ويمكن للأزوت أن يسلك سلوكاً مشابهاً لذلك .

2-الكوبالت وخصائصه

يعد معدن الكوبالت أقل عناصر ثلاثية الحديد انتشاراً حوالي $4 \times 10^{-3} \%$ من القشرة الأرضية . ويصادف مرافقاً لمعدن النيكل ، ومن أهم فلزاته السمالتيث CoAs_2 (Smaltite) والكوبالتيت CoAsS (Cobaltite) الذي يكون مرافقاً أيضاً FeS .

يحضر المعدن بصهر الفلزات مع نترت و كربونات أحد المعادن القلوية (الصوديوم مثلاً) حيث يتحول FeS إلى الأكسيد Fe_2O_3 ، والزرنيخ إلى الزرنيخات وينتقل الكوبالت إلى CoS الذي يصهر بدوره مع كبريتيد الحديدي بوجود الهواء ليتحول إلى Co_3O_4 وبوجود السيليس يتحول إلى سيليكات على شكل خبث يفصل مع غيره من شوائب الحديد والزرنيخ ، ويعقب ذلك إرجاع حراري للأكسيد :



خصائص الكوبالت

ينصف هذا المعدن بقساوة أعلى من قساوة الحديد ن وهو رمادي اللون ضارب إلى الزرقة ، ويتمتع بمغناطيسية حديدية ، ويتبلور وفق الفئة السداسية المكنزة عند الدرجة العادية ، لكنه يتحول إلى البنية المكعبة مركزية الوجوه عند الدرجة 417 مئوية ، وينصهر عند الدرجة 1480 مئوية . يكون الكوبالت أقل فعالية كيميائية من الحديد كما تظهره كمونات الأكسدة والإرجاع النظامية : $E^\circ \text{Co}^{2+}/\text{Co} = -0.287 \text{ V}$ و $E^\circ \text{Fe}^{2+}/\text{Fe} = -0.44 \text{ V}$.

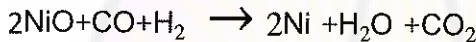
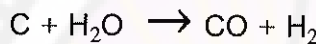
يتأثر الكوبالت قليلاً في الحموض المعدنية المخففة ، ولا يتأثر في الحموض المؤكسدة المركزة على غرار الحديد . بالمقابل يتأثر بالأكسجين عند الدرجات

المرتفعة وبخار الماء ، لكنه لا يتفاعل بتاتا" مع الهيدروجين أو الأزوت بالطريقة المباشرة . يتحد مع الهالوجينات على غرار الحديد . يستعمل الكوبالت في الخلائط المعدنية المقاومة للتآكل ، ولتصنيع المغناط الدائمة .

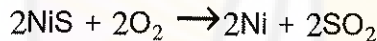
3- النيكل وخصائصه

يعد هذا المعدن أقل عناصر ثلاثية الحديد انتشارا" $10^{-2}\%$ ، وأهم فلزاته البنتلانديت $(\text{NiS} \cdot 2\text{FeS})$ أو $(\text{Fe}, \text{Ni})_6\text{S}_8$.

يحضر بأكسدة فلزاته بحضور السيليس الذي يسمح بعزل الحديد على هيئة سيليكات ، يتم التخلص منها كخبث ، ويرجع أكسيد النيكل المتشكل بغاز الماء الناتج أصلا" عن تفاعل بخار الماء والكربون المحمر عند الدرجة 350 مئوية :



كما يمكن تحضيره من التفاعل :



ينقى عادة النيكل المشوب بأكسيد الحديد الثلاثي ، بتحويله إلى رباعي كربونيل النيكل بحضور أحادي أكسيد الكربون ، الذي يتفكك إلى المعدن النقي عند 200 مئوية.

خصائص النيكل

يتصف هذا المعدن بلون فضي ، وبخصائص مغناطيسية حديدية ولكن أقل وضوحا" من الكوبالت ، وهو قابل للطرق والسحب ، ويتميز بناقلية حرارية وكهربائية مرتفعتين .

لا يكون معدن النيكل فعالاً عند الدرجة العادية من الحرارة ، فلا يتأثر في الهواء ولا في الماء مما يجعله مستخدماً في تلبيس المعادن كهربائياً ، وفي صناعة المدخرات الكهربائية ، وفي صناعة الفولاذ من النوع الخاص يستعمل النيكل في الكثير من المجالات وأهمها في: صناعة الأجهزة الكيميائية من الفولاذ والنيكل كخلاط مقاومة للتآكل ، يدخل بعضها في صناعة التبريد والمدافئ الكهربائية والأفران ، ويدخل بنسبة 60% مع الكروم لصناعة الخلاط المقاومة للحرارة وللأكسدة لتصنيع أسلاك أجهزة التكييف.

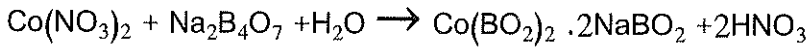
يغدو النيكل فعالاً عندما يكون مسحوقاً ، وتزداد الفعالية بارتفاع الحرارة ، فيتحد مع الأكسجين والكبريت والهالوجينات والبورون والسيليسيوم والفسفور مثل باقي العناصر في الفصيلة ويشكل معها مركبات غير ستوكيومترية ، ويفكك بخار الماء ، ويتفاعل ببطء مع الحموض المعدنية ؛ نظراً لقيمة كمون الأكسدة والإرجاع النظامي المنخفضة $(E^{\circ}Ni^{2+}/Ni = -0.25V)$ ، التي تقع بين كمون القصدير والحديد .

بالمقابل يعاني من ظاهرة السلبية تجاه حمض الآزوت المركز على غرار أترابه الحديد والكوبالت ، كما أنه يقاوم فعل الأسس القلوية . يتميز النيكل بقدرة هائلة على امتصاص الهيدروجين عند الدرجة المرتفعة من الحرارة ، فيستخدم في الوساطة وفي تفاعلات الهدرجة.

أهم مركبات فصيلة الحديد

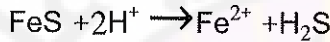
1- الأملاح

من التفاعلات المهمة في الكيمياء التحليلية استخدام أملاح الكوبالت الثنائي التي تتشكل مع البوراكس الملح المضاعف شديد الزرقة أو ما يدعى لؤلؤة البوراكس وتجري هذه التجربة عملياً بأخذ قضيب من المغنيزيوم وتسخينه حتى الاحمرار ، ثم يغمس في البوراكس عدة مرات حتى تتشكل اللؤلؤة الشفافة . يغمس طرف اللؤلؤة الساخن من جديد في محلول أيون الكوبالت ، وبعد التبريد يظهر اللون الأزرق واضحاً وجميلاً . يمكن إعادة هذا الإجراء مع أملاح المعادن الانتقالي :

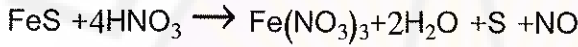


- الكبريتيدات

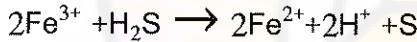
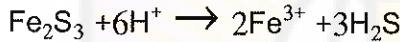
تتشكل كما هو معروف في الكيمياء التحليلية الكبريتيدات من تفاعل الأيونات المعدنية مع أيون الكبريتيد ، وتتلون هنا بالأسود سواء كانت من منشأ أيونات ثلاثية أو ثنائية ، وتذوب معظمها بحمض الكبريت وكلور الماء المخففين . يمكن لكبريتيد الحديد الثنائي والثلاثي أن يذوبا في وسط حمضي ، وترجع بالتالي أيونات الحديد الثلاثي المتشكلة ، بكبريتيد الهيدروجين المتشكل :



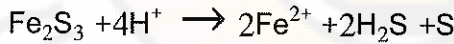
كما يمكن أن يذوب بحمض الآزوت:



يستعمل هذا التفاعل في الفصل التحليلي لفصل كاتيونات المجموعة الثالثة عن الأولى والثانية



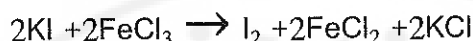
أو التفاعل الكلي :



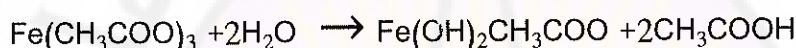
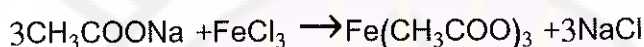
- الهاليدات الثلاثية

يتعذر أولا" على النيكل تشكيل أي هاليد ثلاثي ، أما الكوبالت فيشكل ثلاثي فلوريد بتمرير الفلور على ثنائي فلوريد الكوبالت ، في حين يكون الحديد نموذجيا" بتشكيلها بدءا" من المكونات وعند درجات حرارة تتراوح بين 200 و 300 مئوية ، ويمكن أن يتشكل ثلاثي بروميد إذا كانت كمية الحديد زائدة ، ويتشكل ثنائي بروميد إذا كانت كمية البروم زائدة ، لا يكون ثلاثي يوديد الحديد نقيا" بل ممزوجا" مع ثنائي

يوديد . يكون ثلاثي كلوريد الحديد منماترا " Fe_2Cl_6 ويتفكك إلى الكلوريد الثلاثي ما بين 400 و 750 مئوية الذي يتفكك بدوره إلى الثنائي والكلور وتكون أغلب الهاليدات الثلاثية ملونة . بعد عموما " أيون الحديد الثلاثي مؤكسدا " ضعيفا " بالمقارنة مع ما سنجده في حالتي الكوبالت والنيكل . تقوم معظم الهاليدات الثلاثية بدور مؤكسد فيمكن حتى لثلاثي كلوريد الحديد المؤكسد الأضعف بينها أن يؤكسد أيون اليود :



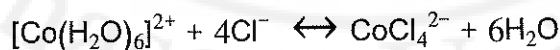
كما يعطي أكسيد الحديد مع أملاح الخلات خلات الحديد الثلاثية بلون أحمر ، وعند تسخين محلولها يتشكل بسبب الحممة راسب أحمر مسمر من الملح الأساسي للحديد :



- الهاليدات الثنائية

تحضر الفلوريدات والكلوريدات الثنائية وغير المائية في حالة الحديد بالطريقة غير المباشرة تفاديا " لتشكل الهاليدات الثلاثية ، وذلك بتمرير غاز فلوريد وكلوريد الهروجين على المعدن الساخن ، ويحضر كذلك ثنائي فلوريد الكوبالت ، أما الهاليدات الثنائية الأخرى للكوالت فتحضر بالطريقة المباشرة بين المكونات .

تكون غالبا " الهاليدات ملونة ، وتزداد ألوانها غماقة بازدياد قابلية الأنيونات للاستقطاب ، فيتلون يوديد الكوبالت والنيكل الثنائي باللون الأسود ، في حين يتلون ثنائي كلوريد الكوبالت باللون الأزرق . كذلك يتغير لون محلول ثنائي كلوريد الكوبالت من الزهري إلى الأزرق تبعا " لدرجة الحرارة والتركيز ، حيث يتشكل اللون الأزرق عند الدرجة والتركيز المرتفعين بحضور حمض كلور الماء المركز ، ويعود ذلك طبعا " إلى تشكل الأيون CoCl_4^{2-} وفقا " للتوازن



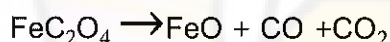
2- الأكاسيد والهيدروكسيدات

-أكاسيد الحديد

يشكل الحديد الأكاسيد FeO ، Fe_2O_3 ، Fe_3O_4 التي تتمتع ببنى بلورية متقاربة، حيث تنتضد ذرات الأكسجين في بنية تتفق غالبا مع البنية المكعبة المركزية.

وبافتراض أن البنية في FeO هي ستوكيومترية (أي إن نسبة الأكسجين إلى الحديد هي واحد إلى واحد ، فإن الشبكة الموافقة والحاوية O^{2-} ، Fe^{2+} ستكون مكعبة كلوريد الصوديوم . لكن من الناحية العملية لا يعرف لهذا الأكسيد سوى صيغة لا ستوكيومترية عامة Fe_{1-x}O حيث يوجد نقص في الحديد وهو غالبا عجز في الحديد الثنائي، وبوجود عيب فجوي بمقدار x أي بوجود حديد ثلاثي وثنائي $\text{Fe}^{II}_{1-x}\text{Fe}^{III}_x\text{O}$ يتراوح بين $\text{Fe}_{0.947}\text{O}$ و $\text{Fe}_{0.880}\text{O}$.

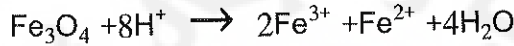
- يحضر هذا الأكسيد بإرجاع الأكسيد الثلاثي بالهيدروجين عند الدرجة 300 مئوية ، أو بمزيج من أحادي وثنائي أكسيد الكربون عند 800 مئوية ، أو بمزيج من الهيدروجين وبخار الماء ، أو من التفكك الحراري لحمضات الحديد الثنائي بمعزل عن الأكسجين:



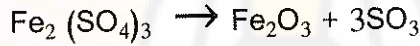
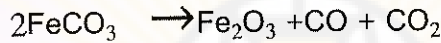
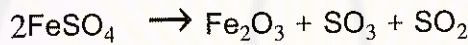
يتأكسد أكسيد الحديد الثنائي بسهولة بأكسجين الهواء متحولا إلى الأكسيد الثلاثي. يتميز هذا الأكسيد بصفات أساسية ، فهو ينحل في الحموض ليعطي الأملاح الموافقة ، وتقل هذا الصفة بازدياد رقم أكسدة الحديد . تعطي أيونات الهيدروكسيل مع أيونات الحديد الثنائي راسبا أبيض من هيدروكسيل الحديد الثنائي صعب الذوبان في الماء ، ويتأكسد بسهولة على غرار الأكسيد الموافق.

- عندما تحل أيونات الحديد الثلاثي محل ثلاثة أرباع أيونات الحديد الثنائي في الأكسيد FeO فإن الأكسيد الناتج سيكون متقفا مع الصيغة Fe_3O_4 أو الصيغة المفصلة $\text{Fe}^{II}(\text{Fe}^{III}\text{O}_2)_2$ المعروفة باسم السبينل Spinelle والتي تحتوي الحديد

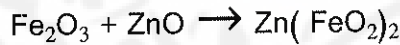
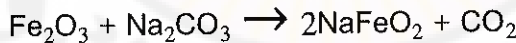
الثلاثي والثنائي بأن واحد بصيغة مبسطة $\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ ، ويكفي أن نفاعل هذا الأكسيد مع الحمض حتى يتضح وجود أيون الحديد $2+$ و $3+$ كما في التفاعل الآتي. ويحضر هذا الأكسيد من تسخين الحديد أو أكسيده مع أكسجين الهواء، ويتميز بمغناطيسية حديدية عالية جداً" وكذلك بناقلية كهربائية عالية تعود إلى وجود حالتي الأكسدة $2+$ و $3+$. يتصف هذا الأكسيد بصفات أساسية أقل من الأكسيد FeO ، ويتحول بالتسخين بوجود الهواء إلى الأكسيد الثلاثي عند الدرجات الأخفض من 1300 مئوية :



- أما الأكسيد الثلاثي فيوجد حراً في الطبيعة كما أسلفنا ، ويمكن تحضيره إما بنزع الماء من الهيدروكسيد الموافق ، أو من التفكك الحراري لكبريتات الحديد الثلاثي أو الثلاثي أو كربونات الحديد الثلاثي :



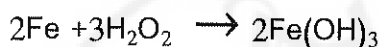
يتصف هذا الأكسيد بصفات أساسية وكذلك بصفات حمضية ضعيفة ، إذ تبدو هذه الصفة بقدرته على التفاعل مع مصهور كربونات أو أكاسيد المعادن القلوية لتشكيل ما يدعى الفيريت الموافق للحديد الثلاثي:



نعاني بسهولة أملاح الفيريت هذه من الحلمة وبالحرارة:

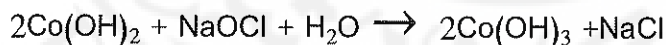
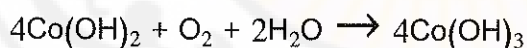


يمكن الاستفادة من هذا التفاعل ليكون مصدرا " مهما" لتحضير هيدروكسيد الصوديوم بدءا" من كربونات الصوديوم والهماتيت . لا يوجد ما يبرهن على وجود هيدروكسيد الحديد، مما يجعل صيغته وكأنها أكسيد مميّه بعدد غير محدد من جزيئات الماء $Fe_2O_3 \cdot nH_2O$. يتصف هذا الهيدروكسيد بصفات مشابهة للأكسيد ، فهي صفات مذذبة ، إذ يشكل مع الأسس الفيريت . يمكن أيضا" الحصول على هذا الهيدروكسيد بأكسدة الحديد الثنائي بالماء الأكسجيني بوسط حمضي أو أساسي :



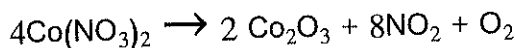
- أكاسيد الكوبالت -

يُعرف أيضا" للكوبالت ثلاثة أكاسيد CoO , Co_2O_3 , Co_3O_4 . ويُحضّر أحادي أكسيد الكوبالت بلونه الأخضر ، إما من الاتحاد المباشر لمكوناته ، أو من التفكك الحراري لملاحه مثل الكربونات والنترات الثنائية . ويكون ثابتا" عند الدرجات العادية من الحرارة إذا كان جافا" ، وإلا فسيتأكسد بسهولة إلى $Co(OH)$ في حالته الرطبة ، حيث إن أكسدة الأكسيد الجاف بالحرارة وبوجود الأكسجين تقود إلى الأكسيد Co_3O_4 . لا ينحل أحادي أكسيد الكوبالت في الماء ولا في الأسس القلوية . ينتج هيدروكسيد الكوبالت الثنائي على شكل راسب أزرق من إضافة محلول قلوي إلى الأيون الثنائي ، ويتأكسد بالتسخين إلى اللون الأحمر الوردي ، كما يتأثر بأكسجين الهواء ببطء متحوّلا" إلى الهيدروكسيد الثلاثي بني اللون ، ويتسرع التفاعل بوجود مؤكسد قوي مثل الماء الأكسجيني أو ماء جافيل :



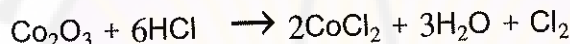
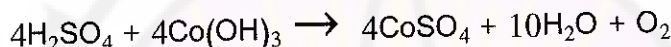
يتصف هيدروكسيد الكوبالت الثنائي بصفات مذذبة ، فينحل في المحاليل القلوية شديدة التركيز معطيا" الأيونات المعقدة من الشكل $M_2^1Co(OH)_4$ و $M^1Co(OH)_4$.

يحضر ثلاثي أكسيد ثنائي كوبالت Co_2O_3 بلونه البني من تسخين كربونات أو نترات الكوبالت الثنائي :



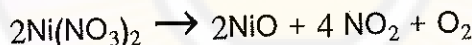
لا يكون في غالب الأحيان هذا الأكسيد نقياً ؛ لأنه مرافق لأحادي أكسيد الكوبالت، ويظن أن الأكسيد الناتج قد يكون Co_3O_4 والذي يعتقد أن صيغته توافق $\text{CoO} \cdot \text{Co}_2\text{O}_3$.

يعد هذا الأكسيد وهيدروكسيده من المؤكسدات ، فهما يؤكسدان حمض الكبريت وأيون الكلور في حمض كلور الماء :



- أكاسيد النيكل -

يعرف للنيكل الأكسيد NiO و Ni_2O_3 . يأخذ الأكسيد NiO بنية بلورية مشابهة لأكاسيد الفصيلة بلون أخضر ثابت حرارياً، ويحضر من التفكك الحراري بمعزل عن الهواء لكربونات أو هيدروكسيد النيكل :



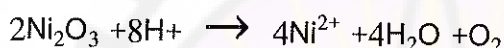
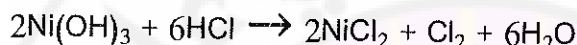
يتمتع أحادي أكسيد النيكل وهيدروكسيده بصفات أساسية ، لذلك ينحلان في الحموض لتشكيل الأملاح الموافقة لرقم الأكسدة +2 ، وكذلك في محلول النشادر لتشكيل المحلول أزرق اللون $\text{Ni}(\text{NH}_3)_4(\text{OH})_2$. ويعد هيدروكسيد النيكل الثنائي من أكثر أكاسيد فصيلة الحديد ثباتاً تجاه فعل الأكسدة ، ويتأكسد بصعوبة بالغة بأكسجين الهواء أو بماء البروم بالحرارة ، ويتحول إلى الهيدروكسيد $\text{Ni}(\text{OH})_3$ أو الأكسيد Ni_2O_3 :



- ويمكن تحضير الأكسيد الثلاثي بالتسخين الحراري البطيء لكريونات أونترات النيكل الثنائي عند 300 مئوية:

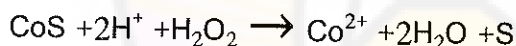


يُعد هذا الأكسيد وهيدروكسيده من المؤكسدات القوية على غرار أقرانهما كما في الكوبالت إذ إنها تتفكك في الوسط الحمضي :

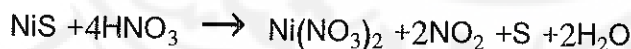
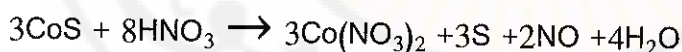


- الكبريتيدات في حالتي الكوبالت و النيكل

لا تذوب الكبريتيدات هنا بحمض الكبريت وكلور الماء المخفف كما هو واقع الحال في حالة الحديد إلا بوجود مؤكسد مع الحرارة ، نظرا" لتحولهما إلى نوعين من الأملاح غير قابلة للذوبان:



ويمكن لحمض الآزوت المركز أو 6 نظامي أن يقوم بالمهمة أو الماء الملكي ، كما أن إضافة القليل من بضع بلورات من نترات البوتاسيوم ، تسرع التفاعل :

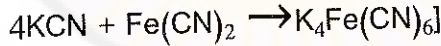


3- المعقدات برقم الأكسدة +2

1- معقدات الحديد (II) d^6

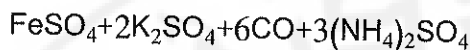
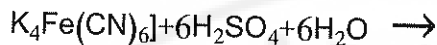
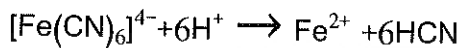
تكون معظم معقدات الحديد (II) d^6 ، مثمنة الوجوه وأكثر ثباتاً من الأملاح العادية الموافقة لدرجة الأكسدة هذه ، إذ لاحظنا سهولة أكسدتها ، لكن وجود بعض المرتبطات يمنح المعقد ثباتاً نسبياً تجاه فعل الأكسدة ، كما يلاحظ ذلك أثناء وجود مرتبطة فينانترولين Phénantroline اختصاراً (phen) مع أيون الحديد الثنائي ، لتشكيل الأيون المعقد المعروف باسم الفيرووين (Ferroane) $Fe(phen)_3^{2+}$ ، معقد ثلاثي أورتوفينانترولين حديد(II) بلون أحمر دموي ، والمستخدم في معايرات الأكسدة والإرجاع بالنظر إلى قيمة كمون الأكسدة والإرجاع النظامية للثنائية $Fe(phen)_3^{3+} / Fe(phen)_3^{2+}$ والمساوية لـ $+1.14$ V نلاحظ أن الأكسدة لا تتم إلا بمؤكسدات قوية ، حيث يتحول الأيون المعقد الثنائي من لونه الأحمر الدموي إلى الثلاثي بلونه الأزرق الشاحب دون تغيير طبعاً في البنية . تتكرر ظاهرة تثبيت المعقدات بوجود مرتبطة السيانييد حيث يعرف المعقد $K_4Fe(CN)_6$ بثباته إذ يبلغ كمون الأكسدة والإرجاع النظامية للثنائية $[Fe(CN)_6]^{4-} / [Fe(CN)_6]^{3-}$ القيمة $+0.36$ V .

يحضر عادة معقد سداسي حديد سيانو رباعي البوتاسيوم المميّه بثلاث جزيئات ماء ، بإضافة زيادة من سيانيد البوتاسيوم إلى سيانيد الحديدي الأصفر :



يكون لون الأيون $[Fe(CN)_6]^{4-}$ عادة أصفر مخضر . على الرغم من ثبات هذا المعقد إلا أنه يتحول للحمض الموافق له ، بإضافة محلول الإيتر ثم التسخين وطرده الهواء منه وتبريده في حمض كلور الماء المركز ، وبالتخلص من الإيتر يتبلور الحمض رباعي الوظيفة الحمضية كمسحوق بلوري أبيض بالصيغة $H_4Fe(CN)_6$ ، وهو حمض قوي يذوب في الماء والغول ، وهو ثابت في حالته الصلبة ، ولكن

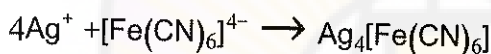
الرطوبة تساعد على تحويله بالتدريج إلى اللون الأزرق بفعل الأكسدة . كذلك يتفكك ملح المعقد بحضور حمض الكبريت المركز ، على الرغم من أن المخفف وعلى البارد لا يفككه ، لكن إذا سخن هذا الأخير يحول المعقد إلى حمض سيان الهيدروجين السام جدا:



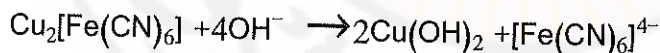
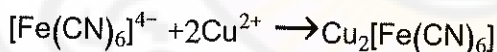
بالمقابل ، تتأكسد أيونات الحديد الثنائي الناتجة بحمض الكبريت المركز والساخن ، الذي يتحول إلى SO_2 :



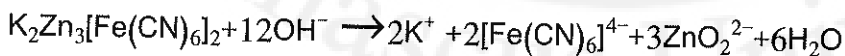
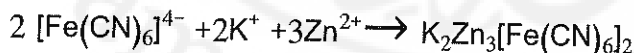
كما يشكل سداسي سيانو حديد رباعي البوتاسيوم مع نترات الفضة راسب أبيض اللون غير قابل للذوبان في حمض الآزوت المخفف أو في النشادر ، لكنه يذوب في المركز:



يتفاعل أيضا $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ مع أيون النحاس في الوسط المعتدل أو في حمض الخل ، مشكلا "سداسي سيانو حديد ثنائي النحاس بلون أحمر بني يذوب في الحموض المعدنية والنشادر وطبعاً في الأسس القلوية:

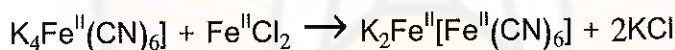
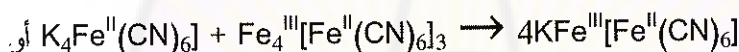
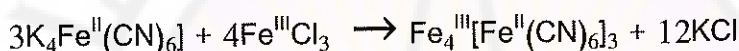


كما يتفاعل مع أيون الزنك (طريقة للكشف عنه) بالغلان ، ليتشكل المعقد بلون أبيض ، يذوب في الأسس وليس في الحموض :

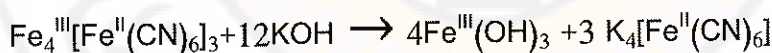


وتجدر الإشارة إلى أن استخدام سداسي سيانو حديد ثلاثي البوتاسيوم $K_3Fe(CN)_6$ ؛ سيؤدي إلى تشكل راسب بني من معقد $Zn_3[Fe(CN)_6]_2$ الذي ينحل في حمض كلور الماء وفي هيدروكسيد الأمونيوم .

يعد المعقد $K_4Fe(CN)_6$ كاشفاً فعالاً لأيون الحديد الثلاثي ، ويشكل معه راسباً أزرق غامق اللون $Fe_4^{III}[Fe^{II}(CN)_6]_3$ ، حيث يمكن أن تكون عملية الاستبدال كلية بين البوتاسيوم والحديد الثلاثي في كرة التساند الخارجية ، أو تكون عملية الاستبدال جزئية بإضافة زيادة من الكاشف لينحل الراسب ويتشكل ما يدعى أزرق بروسيا على شكل معقد $KFe^{III}[Fe^{II}(CN)_6]$ بالمقابل يمكن لهذا المعقد أن يتفاعل مع كلوريد الحديد الثنائي ، ويشكل معه راسباً أبيض بمعزل عن الهواء ، إذ ما يلبث أن يتأكسد بسهولة بوجوده متحولاً من جديد إلى أزرق بروسيا:



ينحل أزرق بروسيا ويتفكك في محاليل الأسس القلوية وفق ما يلي :



وهو لا ينحل في حمض كلور الماء المخفف، ولكنه يذوب في المركز ، و ينحل بإضافة مزيج حمضي من حمض الحماض وحمض كلور الماء المركز لتشكل المعقد $H_3[Fe(C_2O_4)_3]$ ما يعرف بالحبر الأزرق . يمكن إعاقة هذا التفاعل بوجود أيون CNS^- الذي يشكل مع أيون الحديد الثلاثي راسباً أحمر دموياً $Fe(CNS)_3$.

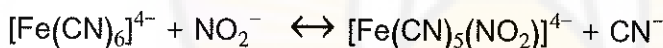
يمكن لأيون المعقد $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ أن يتأكسد بالمؤكسدات ، مثل فوق المنخات والبيروم ، وغير ذلك في الوسط الحمضي :



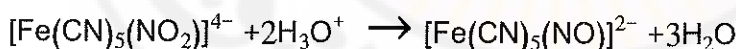
تتمتع أيونات الحديد (II) مثمثة الوجوه بمغناطيسية عكسية وهي أقل شيوعاً من المعقدات المماثلة لها إلكترونياً في حالة الكوبالت (III)، ويعود ذلك طبعا إلى شحنة الحديد الثنائي الصغيرة جداً بالمقارنة مع تلك العائدة للكوبالت (III).

لكن بالمقابل يمكن مصادفة معقدات الحديد (II) مثمثة الوجوه بسيينات مرتفعة (حوالي 5.2 مغنتون بور) في حالة الأيون المعقد الأخضر الشاحب في المحلول المائي $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$.

لا تشكل عادة المعقدات السيانيديّة معقدات مختلطة ، باستثناء الحالات التي تستخدم فيها بعض المرتبطات التي تحل محل مرتبطة السيانيد مثل NH_3 و H_2O و CO و NO نيتروزو أو NO_2 (على شكل نيترو بارتباط الأزوت مع المعدن $\text{O}_2\text{N-M..}$ أو نترينو بارتباط المعدن بالأكسجين O=N-O-M..) . فيمكن أن نحصل على أيون خماسي سيانو نيترو حديد (II) ، $[\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{NO}_2)]^{4-}$ وفق التفاعل المتوازن التالي :



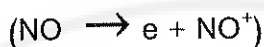
وبتحميض هذا المزيج نحصل على أيون معقد خماسي سيانو نيتروزيل حديد (II) أو ما يدعى بنيتروبروسيا $[\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{NO})]^{2-}$:



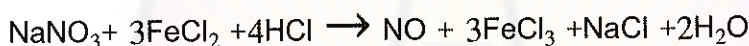
يمكن لهذا الأيون $[\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{NO})]^{2-}$ أن يتحول بفعل SH^- في الوسط القلوي إلى الأيون $[\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{NOS})]^{4-}$ بلونه الأرجواني:



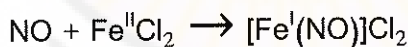
يتمتع المعقد الصوديومي $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{NO})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ بلونه الأحمر
بمغناطيسية عكسية ، نظرا " لتزاج الإلكترونات بفعل حقل المرتبطتين ، وهذا غير
متوقع؛ لأن المرتبطة NO تمتلك عددا " فرديا" من الإلكترونات (11 إلكترونات) ، مما
ينفق والمغناطيسية الطردية إذا كان التساند هنا طبيعيا":



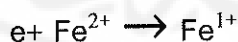
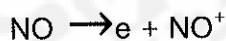
لكن إذا افترضنا أن التساند يتم بوجود المرتبطة NO^+ (10 إلكترونات) ، وليس
المرتبطة NO ، فستكون عندها المغناطيسية عكسية و لا سيما أن الشحنة المحمولة
على الحديد هي $2+$. يمكن مصادفة مثل ذلك في معقد الحديد (II) أثناء تشكل الأيون
المعقد $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{NO})]^{2+}$ أو ما يدعى الحلقة السمرء للكشف عن أيونات النترات
أو النتريت وفق التفاعلات التالية حيث يتشكل الأكسيد NO ، الذي يتفاعل مع الزيادة
من الكاشف :



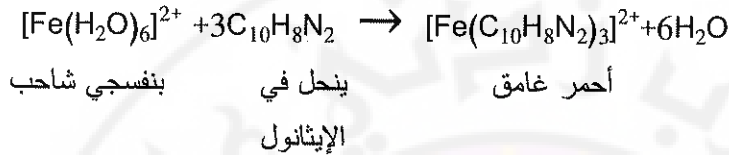
ويمكن تفسير ما حصل ، إذا قبلنا بأن المرتبطة NO ترتبط من جهة أولى بأيون
الحديد المركزي بزواج إلكتروني ، وتقوم من جهة ثانية بتقديم أو بمنح إلكترونها
الفردى لأيون الحديد بحيث يصبح الحديد بدرجة الأكسدة $1+$.



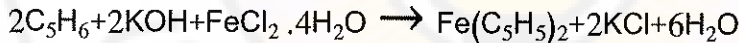
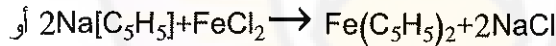
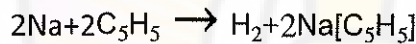
ويفسر ذلك تجاوزا " على النحو التالي:



هذا ويمكن مصادفة المعقدات رباعية الوجوه في حالة الحديد (II) لكنها غير شائعة ، إذ تعرف فقط المعقدات الهالوجينية $[FeX_4]^{2-}$ وتتميز بمغناطيسية طردية مرتفعة ، وتتراوح عزومها المغناطيسية بين 5 و 5.2 مغنتون بور . أضف إلى ذلك أن بعض معقدات الحديد (II) تنتج بالاستبدال في محل مائي بين الماء والمرتبطة التي لا تذوب فيه ، وإنما تذوب في محل عضوي:



كما يشكل الحديد الثنائي مع C_5H_5 (Cyclopentadiène) ما يعرف بالفيروسين $Fe(C_5H_5)_2$ أو $Fe(Cp)_2$ ، حيث يتفاعل الصوديوم أولاً مع C_5H_5 بوجود رباعي هيدروفوران tétrahydrofuranne ليتشكل $Na[C_5H_5]$ والذي يتفاعل بدوره مع أيون الحديد الثنائي في الوسط نفسه من رباعي هيدروفوران ويمكن للمغنيز الثنائي أن يشكل النمط نفسه من المعقدات :



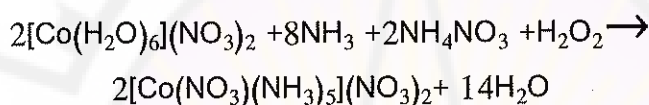
2- معقدات الكوبالت (II) d^7

- يكون الكوبالت الثنائي في المحاليل المائية أكثر ثباتاً من الثلاثي (وتكون محاليل أملاحه بألوان زهرية شاحبة وتمتص الضوء قليلاً" عند 18000 cm^{-1} ، ويبلغ كمون الأكسدة والإرجاع النظامي للثنائية $[Co(H_2O)_6]^{2+} / [Co(H_2O)_6]^{3+}$ القيمة $V1.84+$) وتنعكس هذه الظاهرة لدى تشكيل المعقدات مثمنة في وجود بعض

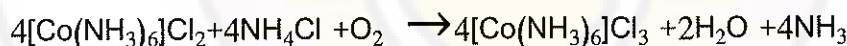
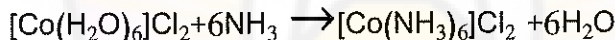
المرتبطات كما لاحظنا ذلك في حالة الحديد، فوجود مرتبطة السيانيد ذات الحقل القوي تجعل الأيون $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{CN})_6]^{4-}$ قليل الثبات ، قابلاً للأكسدة بسهولة ليتحول إلى الأيون الأكثر ثباتاً $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{CN})_6]^{3-}$ ، ولا سيما أن كمون الأكسدة والإرجاع النظامي للثنائية :

$$[\text{Co}^{\text{III}}(\text{CN})_6]^{3-} / [\text{Co}^{\text{II}}(\text{CN})_6]^{4-} \text{ يساوي } -0.83 \text{ V}$$

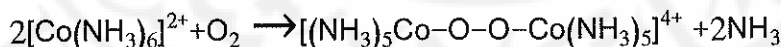
ونتكرر الظاهرة ذاتها في حالة المعقدات النشارية ، كما في الثنائية $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+} / [\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ ، إذ تبلغ قيمة الكمون +0.1 V . فيلاحظ مثلاً أن معقدات الكوبالت الثنائي المائية تتأكسد بحضور الأكسجين أو الماء الأكسجيني ، وتغدو الأكسدة أكثر سهولة بوجود مرتبطة النشار:



$4[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_2 + 4\text{NH}_4\text{Cl} + 20\text{NH}_3 + \text{O}_2 \rightarrow 4[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3 + 26\text{H}_2\text{O}$
وتفسر سهولة الأكسدة هنا ، بأن عملية الاستبدال هي التي تحصل أولاً ، وهي التي بدورها تسهل عملية الأكسدة بفعل مرتبطة النشار:



يمكن للفحم الفعال أن ينشط مثل هذه التفاعلات ، وقد يمنع أيضاً تشكل المركبات الجسرية أثناء عملية الأكسدة :



تتمتع معقدات الكوبالت الثنائي ذات السبينات المرتفعة بعزوم مرتفعة ، تتراوح بين 4.7 و 5.2 مغنتون بور ، مما يدل على وجود إسهامات مدارية قوية جداً ، إذ إن العزم الناشئ عن وجود ثلاثة إلكترونات عزباء يبلغ فقط 3.89 مغنتون بور . وتلاحظ

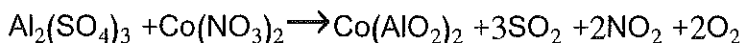
ظاهرة هذا الإسهام في المعقدات مثمثة الوجوه ذات السبينات المنخفضة ، إذ إن عزومها المغناطيسية أعلى من تلك الموافقة لإسهام سبين الإلكترون الوحيد غير المتزاوج .

- يميل الكوبالت الثنائي إلى تشكيل معقدات رباعية الوجوه أكثر من أي أيون معدن انتقالي . وبما أن الفروق طفيفة في ثبات المعقدات رباعية ومثمثة الوجوه ، فيمكن مصادفة البنيتين معا" وبأن واحد ، فيلاحظ مثلاً وجود الأيون $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ مع قليل من الأيون $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$. وتتشكل عادة المعقدات رباعية الوجوه من إضافة أيونات الهالوجينات أو النيتروسيانات أو الهيدروكسيل أو إضافة مرتبطات معتدلة أو مختلطة أو ثنائية السن $\text{Co}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2 = [\text{CoCl}_2(\text{NH}_3)_2]$ كذلك إلى المحاليل المائية للأيون Co^{2+} . وتكون مع لم هذه المعقدات بلون أزرق ، ولها عصابات امتصاص عريضة بشدات عالية وهي تقع في الجزء البرتقالي والأحمر من طيف الضوء المرئي . تجدر الإشارة إلى أن معظم المعقدات رباعية الوجوه تتميز بسبينات مرتفعة بغض النظر عما إذا كانت المرتبطات بحقل بلوري قوي أضعيف ، وكما هو واقع الحال في مثمثة الوجوه ، فإن قيم العزوم المغناطيسية فيها أعلى بكثير من قيمة العزوم المحسوبة على أساس الإسهام الوحيد للسبين الوحيد الناتج عن ثلاثة إلكترونات عزباء (حوالي 3.89 مغنتون بور) . يعرف للكوبالت بعض المعقدات المربعة المستوية بسبين منخفض أحدها مكرر (ثنائي مثيل غليوكسيم) كوبالت(II) ، ويشبه تماماً المعقد الموافق له في حالة النيكل(II) .

يمكن للكوبالت الثنائي أن يشكل مع أيون الزنك معقدات من الشكل CoZnO_2 ، ويكفي أن يبلل الطالب ورقة ترشيح بمحلول من نترات الزنك ونقطة من نترات الكوبالت ، ثم يقوم بتسخين الورقة وحرقها لمشاهدة الرماد الأخضر من زنكات الكوبالت :



كما تتشكل معقدات مشابهة مع الألومنيوم من رماد أزرق لألومينات الكوبالت بإجراء مشابه لما سبق مع الزنك :



3- معقدات النيكل (II) d^8

- يشكل النيكل بهذه الدرجة من الأكسدة المعقدات ثمثنة (الأكثر شيوعاً) و مربعة مستوية و رباعية ، (و قليل منها بالعدد التساندي 5 وهي بسببونات منخفضة و مغناطيسية عكسية) .

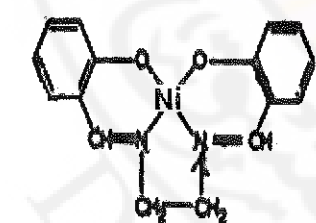
يمكن تحضير الكثير من معقدات النيكل بدءاً من الأيون $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ ، وفق استبدال جزئي أو كلي لجزيئات نشادر بجزيئات ماء ، $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ أو حتى بالمرتبطات ثنائية السن كالمربطة (en) أو متعددة الأسنان مثل E.D.T.A التي تشكل أيون المعقد $[\text{Ni}(\text{e.d.t.a})]^{2-}$. تتمتع المعقدات ثمثنة الوجوه بمغناطيسية طردية أعلى من المتوقع، كما تظهر ذلك قيم العزوم المغناطيسية المحصورة بين 2.9 و 3.4 مغنتون بور ، مما يؤكد وجود إسهامات مدارية ، ولا سيما أن العزم المداري الموافق لوجود إلكترونيين أعزبين في هذه المعقدات أقل من ذلك بصرف النظر عن قوة الحقل البلوري . تحتوي طيوف امتصاص هذه المعقدات أربع عصابات امتصاص ضمن مجال الضوء المرئي والقريب من فوق البنفسجي . يأخذ الأيون $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ اللون الأخضر التفاحي ، في حين ينحصر لون المعقدات النشارية بين الأزرق والأرجواني ؛ بسبب انزياح عصابات الامتصاص نحو الأمواج الأقصر عند إحلال مرتبطة أقوى كالنشار أو حتى en وذلك محل أومكان جزيئات الماء ، ولا سيما أن عصابة الامتصاص الرئيسة في الأيون $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ تقع في المجال المرئي عند 17500 cm^{-1} أي في المجال فوق البنفسجي ، في حين تقع هذه العصابة في حالة الأيون $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ عند 25300 cm^{-1} أي في المجال البنفسجي . لا يتأكسد معقد النيكل النشاري لدى غليانه بالهواء ، فهو يقاوم فعل الأكسدة على عكس نظيره في حالة الكوبالت .

- تأخذ معقدات النيكل رباعية الوجوه الشكل العام $[NiX_4]^{2-}$ (وهو أكثر هذه المعقدات انتظاماً) أو الشكل المختلط $[NiX_3L]^{1-}$ أو الشكل المعتدل $[NiX_2L_2]$ ، وتعتبر X طبعاً هنا عن أيون الهالوجين ، و L إحدى المرتبطات المعتدلة مثل الفسفين PH_3 والأرسين AsH_3 وأكسيد الفسفين OpH_3 و أكسيد الأرسين $OAsH_3$ ، مثل $[NiX_4]^{2-}$ و $NiL_2(py)_2$ و $NiBr_2(ph_3AsO)_2$ و $NiL_2(pph_3)_2$.

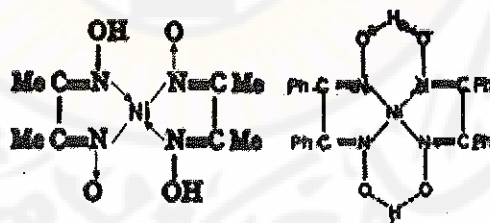
نشير إلى أن هذه المعقدات $[NiX_2L_2]$ قد تكون مربعة أو رباعية وفقاً لنوع المرتبطة: فإذا كانت L ثلاثي فينيل فسفين pph_3 ، يكون المعقد الموافق رباعي وجوه مثل $NiCl_2(pph_3)_2$ ، أما إذا كانت L ثلاثي الكيل فسفين PR_3 ، فسيكون المعقد الموافق مربعاً مستويّاً مثل NiX_2pR_3 أي $NiBr_2(pEt_3)_2$ حيث يمثل Et جذر الإيثيل. بالتالي يمكن وجود توازن بين النوعين الرباعي والمربع ، عندما تكون المرتبطات مزيجا من أليل فسفين .

تتصف المعقدات رباعية الوجوه بمغناطيسية طردية ، وتسهم العزوم المدارية برفع قيمة العزوم المغناطيسية ، إذ تتراوح ما بين 3.5 و 4.2 مغنتون بور ، في حين يساوي العزم الموافق للإلكترونين أعزبين 2.83 مغنتون بور .

- أما المعقدات المربعة المستوية فهي غالباً معتدلة مثل معقد مكرر (ثنائي فينيل غليوكسيماتو) نيكل(II) و مكرر (ثنائي ميثيل غليوكسيماتو) نيكل(II) و سالسيل ألدهيدو إيثيلين ثنائي أمين نيكل(II) .

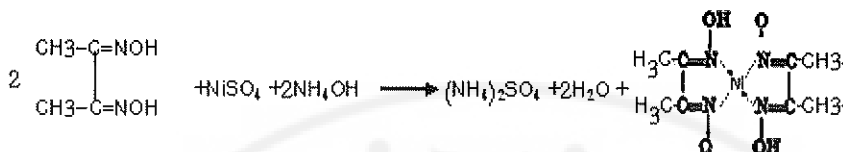


معقد مكرر سالسيل ألدهيدو إيثيلين نيكل(II)



(ثنائي فينيل وميثيل غليوكسيماتو) ثنائي أمين نيكل(II)

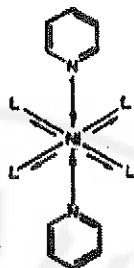
شكل (63) يتشكل معقد مكرر (ثنائي ميثيل غليوكسيماتو) نيكل (II) بلونه الأحمر الوردي من تفاعل أيون النيكل الثنائي في وسط معتدل أو ضعيف كهيدروكسيد النشادر وهذا يساعد بالكشف عن النيكل ، وإن كان يشكل مع الكوبالت مايعادل ذلك :



يميل النيكل (II) في تسانده الرباعي إلى أن يكون من النوع المربع المستوي ؛ لأن المرتبطات الواقعة في المستوي xoy تزيد من طاقة المدار $d_{x^2-y^2}$ ، وتحتل عندئذ الإلكترونات الثمانية المدارات الأخرى d_{yz} و d_{xz} و d_{z^2} و d_{xy} ، ويبقى المدار $d_{x^2-y^2}$ فارغاً للمشاركة في التهجين من النمط dsp^2 ، وهذا مالا نلاحظه في المعقدات رباعية الوجوه ، إذ لا يمكن ترك أحد مدارات d فارغاً ؛ لأن المدارين d_{z^2} و $d_{x^2-y^2}$ يتمتعان بسوية طاقة متماثلة .

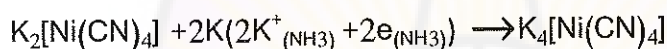
وكذلك تتمتع المدارات الثلاثة الباقية بسوية طاقة متماثلة فيما بينها لتشكل النمط sp^3 . تتلون هذه المعقدات المربعة المستوية باللون الزهري ، ويوجد على الأقل ثلاث عصابات امتصاص في مجال الضوء المرئي ، أكثرها شدة عند 22000 cm^{-1} . وتتصف بمغناطيسية عكسية في حالتها الصلبة ، ويمكن أن تتحول بفعل تأثير المذيبات إلى مغناطيسية طردية في المحلول . يتميز معقد مكرر (N-ميثيل ساليسيل الديمين) نيكل (II) بقدرة امتصاص ضعيفة ، وهذا يعني أن جزءاً من ذرات النيكل تكون في الحالة الأساسية الثلاثية ، ويمكن حتى حدوث مثل ذلك في الحالة الصلبة التي يكون فيها المعقد بمغناطيسية عكسية . عند إذابة المعقد في مذيب الكلوروفورم ، فإن عصابات الامتصاص تصبح أكثر شدة ، وتغدو مغناطيسية المعقد طردية (2.3 مغنتون بور). يفسر ذلك بقدرة المذيب على إضعاف حقل المرتبطات وفك تزاوج الإلكترونات . كذلك فإن استخدام مذيب البيريدين يمنح المعقد السابق طيف امتصاص يتفق تماماً مع بنية مثمنة الوجوه للنيكل الثنائي ومغناطيسية طردية مع عزم مغناطيسي 3.1 مغنتون بور. ويفسر هذا اعتماداً على تموضع جزيئات المذيب في مواقع رؤوس الهرمين فوق وتحت

مستوي القاعدة ، وأن مرتبطات المعقد تحلل رؤوس المربع في المستوي XOY ، مما يرفع
سوية طاقة المدار d_{z^2} ويخفض سوية المدار d_{xy} .



شكل (64) المعقد المربع المستوي أثناء تغيير نوع المذيب

يمكن لمحاليل معدن قلوي في النشادر أن يكون مرجعا "قويا" كمحلول البوتاسيوم
في النشادر والذي يقوم بإرجاع معقد رباعي سيانو نيكل (II) ثنائي البوتاسيوم (I) إلى
النيكل (I) : ولا سيما أن الإلكترون والبوتاسيوم يحاطان بالنشادر
 NH_3 (حلقة) :



4- المعقدات برقم الأكسدة +3

1- معقدات الحديد (III) d^5

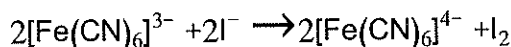
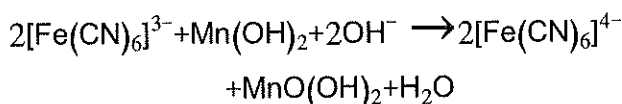
تكون معظم معقدات الحديد (III) مثمثة الوجوه ، وإن صادفتنا بعض المعقدات
رباعية الوجوه غير شائعة ، وكذلك المعقدات بالعدد التساندي 7 بوجود مرتبطة الـ
E.D.T.A ، والتي تشكل معقدا "ثنائي هرم بقاعدة خمسة من الشكل
 $[Fe(e.d.t.a)H_2O]^-$. إن المعقدات مثمثة الوجوه هي الأكثر شيوعا " والتي يتم فيها
التساند عن طريق الأكسجين (في حالة الأكسالات = الحمضات ، والفسفات ، أو β -
ثنائي كيتونات [أسيتيل أسيتون]) ، وتليها تلك التي تتساند عن طريق الأزوت . إن
إضافة النشادر إلى ملح الحديد (III) وإن تم بحضور كلوريد الأمونيوم ترسب فقط
أكسيد الحديد الثلاثي الممي ، ويتعذر تشكل معقد نشادري ، أي إن ميلها إلى تشكيل
معقد نشادري ضعيف جدا" . على العكس من ذلك ، يمكن للأزوت الموجود في

مرتبطة ثنائي بيريديل وأورتو فينانترولين أن يسهم في تشكيل معقدات ثابتة ؛ لأن هذه المرتبطات تطبق حقلا "بلوريا" قويا" وكافيا" لإجبار الإلكترونات على التزاوج فيما بينها في مداراتها . بالمقابل تتشكل معقدات هالوجينية أو سيانيدية وغير ذلك ، نشير إلى بعضها : الأيون المعروف بحالته الصلبة $[\text{FeF}_6]^{3-}$ ، وكذلك $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ و $[\text{Fe}(\text{SCN})_6]^{3-}$ (يتشكل أيون سداسي ثيوسيانات حديد ثلاثي بإضافة زيادة من أيونات ثيوسيانات SCN^- إلى البلورات الحمراء من $\text{Fe}(\text{SCN})_2$ والتي يمكن عزلها بفعل الإيتر ، وتحلل جيدا" في المحلول المائي ، أضف إلى ذلك أن أيونات ثيوسيانات SCN^- تعد كاشفا" نوعيا" لأيون الحديد الثلاثي) ، بالإضافة للمعقدات المختلطة $[\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{H}_2\text{O})]^{2-}$ و $[\text{FeF}_5(\text{H}_2\text{O})]^{2-}$.

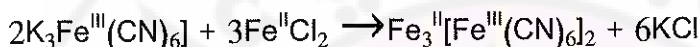
يتميز الأيون $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ ومشتقاته $[\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{NO}_2)]^{3-}$ و $[\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{H}_2\text{O})]^{2-}$ بمغناطيسية طردية منخفضة لاحتوائها فقط على إلكترون واحد أعزب ، ويعود ذلك طبعا" إلى الحقل البلوري القوي للمرتبطات . يتصف الأيون $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ بسمية عالية بالمقارنة مع نظيره $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ ، ويتعلق ذلك بأسباب حركية ، حيث يتفكك الأول ، ويتفاعل بسرعة ، على عكس من الثاني الذي يتفاعل ببطء شديد.

يمكن لأيون معقد سداسي سيانو حديد (III) أن يشكل معقدات مع أيون الفضة كحالة الحديد الثنائي ليشكل $\text{Ag}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ المعقد البرتقالي غير الذواب في حمض الآزوت ، لكنه يذوب في محلول النشادر ، وهذا ما يميزه من المعقد النظير في حالة الحديد الثنائي . كما يمكن ترسيب المعقد $\text{Zn}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$ الأصفر والذي يستخدم في فصل الأنيونات $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ و $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ عن الأنيونات CNS^- و Cl^- و Br^- و I^- التي لا تشكل رواسب مع الأنيونات سالفة الذكر . كما يترسب معقد نحاسي بلون أخضر $\text{Cu}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$.

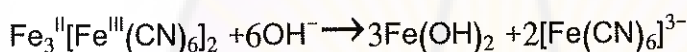
يمكن أن يقوم $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ بأكسدة هيدروكسيد المنغنيز (II) إلى الرباعي) والذي يتشكل من كبريتات المنغنيز الثنائي مع هيدروكسيد الصوديوم 2 نظامي) ، وكذلك بأكسدة أيون اليود لكن بوسط حمضي (حمض الكبريت على سبيل المثال) :



يعد المعقد سداسي سيانو حديد ثلاثي البوتاسيوم كاشفاً لأيون الحديد الثنائي لينتشل ما يدعى أزرق تورنبول ، حيث يمكن أن يكون الاستبدال جزئياً أو كلياً :



يُعد $\text{Fe}_3^{\text{II}}[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]_2$ غير قابل للذوبان إلا أنه يذوب في الأسس القوية والكربونات:



تجدر الإشارة إلى أن المعقدين أزرق تورنبول $\text{Fe}_3^{\text{II}}[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]_2$ و أزرق بروسيا $\text{Fe}_4^{\text{III}}[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]_3$ يتمتعان بالصيغة العامة بغض النظر عن المعقودتين حول كرة التساند الداخلية ، ولا سيما إذا كان الاستبدال جزئياً $\text{KFe}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6$.

تتمتع معقدات الحديد الثلاثي بطيوف امتصاص مماثلة تماماً للمعقدات العائدة لأيون الممائل إلكترونياً مثل المنغنيز (II) ، لكن الاختلاف بين الحالتين في مرتبة الترددي العالية جداً في حالة معقد الحديد ، ويعود ذلك طبعا إلى شحنة الحديد الثلاثي العالية بالمقارنة مع شحنة المنغنيز الثنائي ، أضف إلى ذلك تشابه الصفات المغنطيسية بسبينات مرتفعة في الحالتين ، باستثناء المعقدات بمرتبطات ذات حقل قوي مثل $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ و $[\text{Fe}(\text{dipy})_3]^{3+}$ و $[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{3+}$.

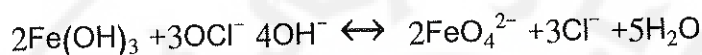
- المعقدات الأكسجينية

يمكن أن يشكل الحديد معقدات أكسجينية بدرجات أكسدة +4 كما في



(M هنا Ca , Ba. ويحضر هذا المعقد من أكسدة $M_3^{III}[Fe^{III}(OH)_6]_2$

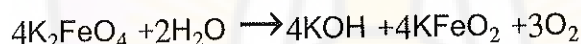
بالمؤكسدات عند الدرجات المرتفعة من الحرارة) ، و قد تصل درجة الأكسدة إلى +6 كما في معقد الفيرات $K_2Fe^{VI}O_4$ على وزن المنغنات والكرومات، و يُحضر بطرائق مختلفة : إما بأكسدة معلق هيدروكسيد الحديد بتحت كلوريت في الوسط القاعدي :



أو من صهر أكسيد الحديد مع مؤكسد قوي ككترات البوتاسيوم وبوجود مصهور البوتاس :



يكون المحلول المائي للفيرات أحمر اللون ، وتتفكك الفيرات فيه وتؤكسده ، ثم يتحلله الفيريت على النحو التالي :



وقد تم عزل فيرات الباريوم المميه $BaFeO_4 \cdot H_2O$ من هذا المحلول على شكل راسب أحمر بإضافة كلوريد الباريوم :

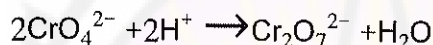
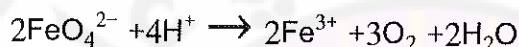


ويمكن أيضا أن نحضر الفيرات من فلز كروميت الحديد $Fe^{III}Cr^{III}_2O_4$ ، الذي كنا قد نوهنا إليه في فصيلة الكروم ، وذلك بصهره والبوتاس بوجود أكسجين الهواء ، حيث ينتقل الكروم إلى الدرجة +6 في الكرومات المصهورة ليبلغ بها رقم الفصيلة ،

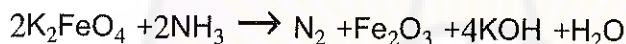
في حين يدرك الحديد هذه الدرجة في الفيرات المصهورة دون أن يبلغ بها رقم
الفصيلة :



يمكن عزل الفيرات عن الكرومات اعتماداً على القوة المؤكسدة الأقوى للفيرات
بالمقارنة مع الكرومات في الوسط الحمضي ، إذ تتحول الفيرات إلى الحديد
الثلاثي، في حين تتحول الكرومات إلى ثنائي كرومات $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ أو
 $(\text{O}_3\text{CrOCrO}_3^{2-})$:



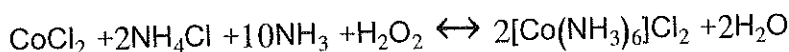
كما أن الفيرات أكثر قدرة على الأكسدة من فوق المنغنيات ، فهي تؤكسد النشادر :



2- معقدات الكوبالت (III) d^6

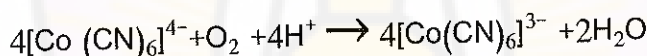
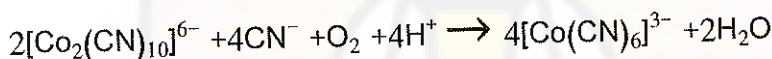
يشكل الكوبالت الثلاثي الكثير من المعقدات مثمنة الوجوه وبمغناطيسية
عكسية ، باستثناء المعقدين الوحيدين $[\text{CoF}_6]^{3-}$ و $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_2\text{F}_3]$ اللذين
يتصفان بمغناطيسية طردية ، وإن أكثرها معرفة المعقدات النشارية (التي يصل
عددها إلى أكثر من ألفي معقد) التي درس قسم منها في فصل تحضير المعقدات .
يمكن تحضير هذه المعقدات بأكسدة معقدات الكوبالت الثنائي ، فعلى الرغم من
مقاومتها للأكسدة ، إلا أنها تتأكسد بفعل الماء الأكسجيني وحتى بأكسجين الهواء
بحضور مرتبطات السيانييد أو النشادر أو الأمينات (الإثيلين ثنائي أمين en) . وهكذا
يحضر معقد ثلاثي كلوريد السداسي نشادر كوبالت الأصفر البرتقالي بسهولة
وبمردود عال بأكسدة محلول كلوريد الكوبالت الثنائي بحضور النشادر وكلوريد

الأمونيوم والفحم الفعال كحافز لتسريع التفاعل مع أكسجين الهواء أو الماء الأكسجيني
ولعدة ساعات :

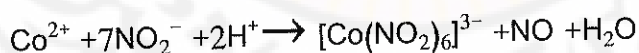


ويمكن أن تتشكل سلسلة من المعقدات الأرجوانية التي ينتمي إليها المعقد $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{NO}_3)](\text{NO}_3)_2$ من تأثير أكسجين الهواء أو الماء الأكسجيني في نترت الكوبالت الثنائي وبحضور النشادر ونترات الأمونيوم ، لكن دون الفحم الفعال . كما يمكن تشكيل السلسلة الزهرية من الشكل $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{H}_2\text{O})]\text{Cl}_3$ والسلسلة البنفسجية من الشكل $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}]\text{Cl}_2$.

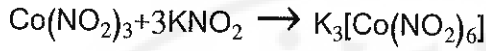
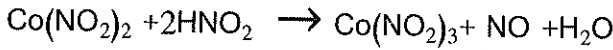
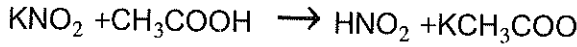
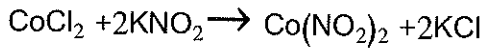
يصادف أيضا "المعقدات السيانيديّة الثابتة جدا" مثل $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$ أصفر اللون. وقد أمكن تحضيرها من إضافة زيادة من سانييد البوتاسيوم إلى محلول أيون الكوبالت الثنائي ، حيث يترسب أولا "المعقد $\text{K}_6[\text{Co}_2(\text{CN})_{10}]$ بلونه الأرجواني بوجود الغول ، والذي يُسخن ثانيا" حتى الغليان ، وعلى تماس مع أكسجين الهواء بوجود حمض الخل أو أي حمض ضعيف للحصول على المعقد، ويمكن تسريع التفاعل بالماء الأكسجيني :



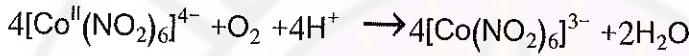
يمكن أيضا "تشكيل معقد سداسي نيترو كوبالت ثلاثي البوتاسيوم أصفر اللون بحضور حمض الخل وفق التفاعل التالي و بزيادة من النترت التي تقوم بدور مرتبطة ومؤكسد ، حيث يستعمل هذا التفاعل لفصل النيكل عن الكوبالت :



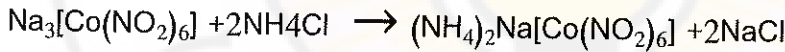
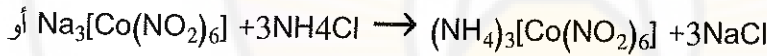
أو بالتفاعلات التفصيلية :



أو قد يشكل الكوبالت الثنائي المعقد $\text{Na}_4[\text{Co}^{\text{II}}(\text{NO}_2)_6]$ بغياب الأكسجين وبوجود النترت ؛ ويتحول بوجوده مع حمض الخل إلى :

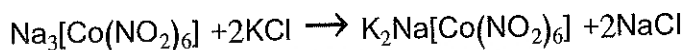
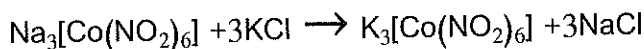


يكون الارتباط هنا من النوع نيترو بين الآزوت والكوبالت $[(\text{O}_2\text{N})_6\text{Co}]^{3-}$ ، في حين لو كان الارتباط نيتريتو فسيكون بين الأكسجين والكوبالت $[(\text{O}=\text{N}-\text{O})_6\text{Co}]^{3-}$. يمكن أن يكون معقد سداسي نيتروكوبالت ثنائي الصوديوم (أو ما يدعى كوبالتي نترت الصوديوم) كاشفاً غير نوعي لأيونات الأمونيوم ، إذ يشكل معها راسباً أصفر ، كما في حالة أيونات البوتاسيوم :



ويمكن أن يحصل الاستبدال بين البوتاسيوم والصوديوم كلياً أو جزئياً في معقد سداسي نيتروكوبالت ثنائي الصوديوم في حمض الخل المركز لتسريع التفاعل ، إذ يكون بطيئاً بالمخفف و ينتج بالاستبدال الكلي كوبالتي نترت البوتاسيوم ، وبالجزئي راسب بلوري أصفر من كوبالتي نترت البوتاسيوم والصوديوم ، وحتى يتم الترسيب يجب أن لا يكون الوسط شديد الحموضة ؛ نظراً لتشكيل الحمض للترسيب $\text{H}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ ، كذلك يجب أن لا يكون الوسط شديد القلوية ؛ بسبب تشكيل راسب أسمر من هيدروكسيد الكوبالت الثلاثي ونترت الصوديوم ، يعرقل كشف أيون

البوتاسيوم (يجب أن يكون المعقد الكاشف كوبالتي نترت الصوديوم قيد التحضير ؛ لأنه سهل التفكك) :



يستطيع الكوبالت أن يشكل معقدات ثنائية أو متعددة النوى ، وينتج أيون معقد μ - فوق أكسو - مكرر (خماسي نشلدر كوبالت (III) من أكسدة نترات الكوبالت الثنائي في محلول نشادري ، بأكسجين الهواء : $[(\text{NH}_3)_5\text{Co}-\text{O}-\text{O}-\text{Co}(\text{NH}_3)_5]^{4+}$ ويمكن بمتابعة الأكسدة ؛ الحصول على الأيون : $[(\text{NH}_3)_5\text{Co}-\text{O}-\text{O}-\text{Co}(\text{NH}_3)_5]^{5+}$ الموافق لشحنة $5+$ ، تدل على أن شحنة ذرتي الأكسجين هي O_2^{1-} ، وهذا يعني أن ذرتي الكوبالت بدرجة أكسدة متماثلة ، على العكس مما يظن أنها $4+$ و $3+$ كما دلت على ذلك دراسة الطنين المغنطيسي الطردني النووي ، أضف إلى ذلك أن دراسة أشعة X بينت أن المحور O-O عمودي على المحور Co-Co .

3- معقدات النيكل(III) d^7

لا تعد هذه الدرجة من الأكسدة على درجة من الأهمية في حالة النيكل ؛ نظرا" لقلة شيوع هذا النوع من المعقدات ، ومع ذلك يمكن مصادفة بعضها عند أكسدة معقد ثلاثي ميثيل فسفين هاليدات النيكل(II) بأكسجين الهواء إلى المعقد الموافق للنيكل (III) ، أو عند استخدام عوامل مؤكسدة مثل هاليدات النتروزيل الملائمة تتشكل معقدات أحادية التماثر في المحلول من الشكل : $\text{NiX}_3(\text{PMe}_2)_2$.

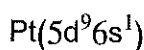
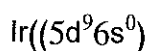
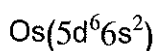
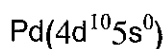
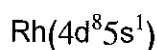
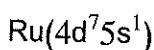
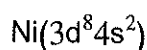
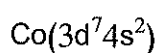
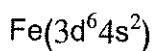


الفصل الخامس عشر

(مجموعة البلاتين من الفصيلة التاسعة والعاشرة أو من فصيلة الحديد VIII B)

الملاحظ العامة للفصيلة

تدعى عناصر الثلاثة الثانية الروثينيوم (Ru, Z=44 , Ruthénium) والروديوم (Rh, Z=45 , Rhodium) والبلاديوم (Pd, Z=46 , Palladium) ، والثلاثية الثالثة الأسميوم (Os, Z=76 , Osmium) والإيريديوم (Ir, Z=77 , Iridium) ، وأخيرا "البلاتين" (Pt , Z=78 , Platine=Platinum) (المعادن البلاتينية ؛ نظرا" لوجودها مترافقة في فلزاتها مع البلاتين ، ولتمتعها بخصائص مشتركة . ويضاف إليها العناصر حديثة الاكتشاف والمقبة بهذه الأسماء وفق الـ IUPAC ، وهي الثلاثة الرابعة : عنصر الهاسيوم الذي تمت الإشارة إليه مع فلزات اليورانيوم في سنوات الأربعينات ولقب بهذا الاسم عام 1997 ، (Hs , Z=108) ، و Hassium والميتيريوم (Mt , Z=109 , Meitnerium) المكتشف عام 1983 ، و دارمستادتيوم المكتشف عام 2003 (Ds , Z=110 , Darmstadtium) . وعلى العكس مما أسلفنا في فصيلة الحديد ، فإن التشابه هنا يكون بين العناصر في الفصيلة الواحدة أكثر من التشابه في الثلاثة ذاتها على امتداد الدور ، أضف إلى وجود تشابه بين أول عنصر من عناصر كل ثلاثة والعنصر الذي يسبقه في الدور ، فمثلا" يتشابه عنصر الروثينيوم Ru في الثلاثة الثانية مع النكنيسيوم Tc ، وكذلك بين الأسميوم Os والرينيوم Re ، وهذا ملاحظناه بين الحديد والعنصر الذي سبقه وهو المنغنيز . بالمقابل نلاحظ غياب التشكيل الإلكتروني المنتظم في هاتين الثلاثيتين ، ولكن الميل لإتمام السوية d(n-1) ، مع حذف السوية ns ، يزداد في كل ثلاثة باستثناء البلاتين . تتماثل أنصاف الأقطار الذرية ؛ نظرا" لتشابه الخصائص الفيزيائية . من النادر جدا" وجود كاتيونات غير معقدة في حالة البلاتين والبلاديوم ؛ نظرا" لصغر أنصاف أقطار الأيونات الثنائية مما يجعل من الكاتيونات المعقدة ميزة من ميزات عناصر مجموعة البلاتين . تكون طاقات التأين الأولى لهذه العناصر محصورة بين 7.5 e.V



في حالة الروثينيوم Ru و 9.0 e.V في حالة البلاتين بالمقارنة مع النيكل e.V7.6 ، بالمقابل تكون قيم كمونات الأكسدة والإرجاع النظامية مرتفعة ؛ بسبب طاقات تصعيدها العالية ، مما يجعلها مقاومة لفعل الأكسدة ، وإن كان الماء الملكي يذيب البلاتين والأسميوم والبلاديوم لتشكيل المعقدات $[\text{M}^{\text{IV}}\text{Cl}_6]^{2-}$. كما تتمتع بدرجات انصهار مرتفعة في أعلاها عند الروثينيوم حوالي 2500 مئوية وأدناها عند البلاديوم حوالي 1560 مئوية ، و في البلاتين حوالي 1770 مئوية .

وجود المعادن وتحضيرها

على الرغم من أن عناصر هذه الفصيلة قليلة الانتشار (لا تتعدى جميعها $2 \times 10^{-5} \%$) إلا أن البلاتين أكثرها وفرة. وتوجد معظمها حرة في الطبيعة ، وإن تصادف الأسميوم مع الإيريديوم على شكل خليطة طبيعية هي الأُسمي -إيريديوم .

وتنتشر هذه العناصر في أهم الفلزات سببرليت PtAs_2 وكوبيريت PtS والبراجيت (Ni , Pd , Pt) ، كما أنها تتموضع أثناء التحليل الكهربائي للنحاس والنيكل . تعد طريقة المعالجة بالماء الملكي الساخن أفضل الطرائق ، إذ يتفاعل مع معظم العناصر المتوفرة ، ويحولها إلى كلوريدات أو معقدات ذوابة في حالة البلاتين والبلاديوم والذهب ، وغير ذوابة في حالة الباقي من العناصر، حيث تصهر مع NaHSO_4 ، ويعالج الناتج بالماء الذي يحتوي كبريتات الروديوم المنحلة $\text{Rh}_2(\text{SO}_4)_3$ ، أما الجزء غير الذواب من الكبريتات (حالة الروثينيوم) فيُصهر مع Na_2O_2 ، حيث يتشكل $[\text{RuO}_4]^{2-}$ و $[\text{OsO}_4(\text{OH})_2]^{2-}$ إن توفر الأسميوم ، أما الإيريديوم ، فيتحول على شكل أكسيد IrO_2 .

تعالج روثينات البوتاسيوم $[RuO_4]^{2-}$ و $[OsO_4(OH)_2]^{2-}$ بغاز الكلور في وسط قاعدي للحصول على الأكسيد RuO_4 و OsO_4 .

- يضاف حمض كلور الماء إلى RuO_4 ليتشكل H_3RuCl_6 الذي يُعالج بكلوريد الأمونيوم NH_4Cl (إذ إن أملاح الأمونيوم شائعة الاستعمال في عمليات التنقية)، ليرسب المعقد $(NH_4)_3RuCl_6$ الذي يتعرض للتبخير والتجفيف والحرارة العالية بوجود الهيدروجين حيث ينتج المعدن Ru النقي.

- يذاب OsO_4 بهيدروكسيد الصوديوم الغولي ليتشكل $Na_2[OsO_2(OH)_4]$ ، الذي يعالج أيضا" بـ NH_4Cl ليتشكل المعقد $OsCl_2O_2(NH_3)_4$ الذي يخضع لمعالجة مشابهة بالهيدروجين لما سبق للحصول على معدن Os النقي .

- أما كبريتات الروديوم المنحلة $Rh_2(SO_4)_3$ فتعالج بهيدروكسيد الصوديوم، ليرسب هيدروكسيد الروديوم الذي ينحل في حمض كلور الماء ليعطي H_3RhCl_6 ويعالج هذا المعقد بنترتيت الصوديوم وكلوريد الأمونيوم ، ليرسب المعقد $(NH_4)_3[Rh(NO_2)_6]$ الذي يذوب بحمض كلور الماء ليعطي المعقد المنحل $(NH_4)_3RhCl_6$ ، حيث يبخر حتى الجفاف بوجود تيار من غاز الهيدروجين للحصول على المعدن النقي.

- أما الأكسيد IrO_2 المتشكل في مرحلة سابقة ، فيحل بالماء الملكي وكلوريد الأمونيوم ، لينتج المعقد $(NH_4)_3IrCl_6$ ، حيث يبخر حتى الجفاف بوجود تيار من غاز الهيدروجين للحصول على المعدن النقي.

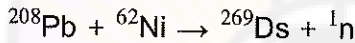
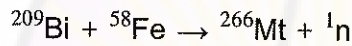
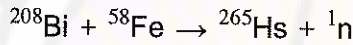
- إن المعالجة بالماء الملكي تؤدي عادة في حالتنا الراهنة إلى تشكيل معقدات الذهب والبلاتين والبلاديوم مثل H_2PdCl_4 و H_2PtCl_6 ويعزل الذهب من المحلول بمعالجة بـ $(FeCl_2)$ ، أما البلاتين فيترسب على شكل $(NH_4)_2PtCl_6$ بوجود NH_4Cl :



ويبقى H_2PdCl_4 في المحلول حيث يتفاعل مع هيدروكسيد الأمونيوم وحمض كلور الماء متحولاً إلى المعقد $PdCl_2(NH_3)_2$ الذي إذا سخن فإنه يترك المعدن النقي Pd.

– أخيراً" يسخن المعقد الذي ترسب في مرحلة سابقة $(NH_4)_2PtCl_6$ حتى يتحول إلى البلاتين الإسفنجي غير النقي. يمكن إعادة المعالجة بالماء الملكي ثانية لنزع الروديوم والإيريديوم العالقة كشوائب وإضافة برومات الصوديوم وهيدروكسيد الصوديوم للحصول من جديد على $(NH_4)_2PtCl_6$ النقي والذي يحرق للحصول على معدن البلاتين النقي .

– في حين تصنع الثلاثية الرابعة والأخيرة على النحو التالي وفق تفاعلات الاندماج النووي بعملية صهر للمكونات:



أهم الخصائص العامة لمعادن مجموعة البلاتين

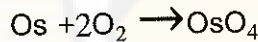
تتميز عناصر الثلاثيات الثلاث بكثافة عالية ، إذ إنها أعلى من كثافة أي عنصر من عناصر الجدول الدوري . يتبلور الأسميوم والروثينيوم ببنية سداسية مكتنزة ، في حين تتبلور باقي العناصر ببنية مكعبة مركزية الوجوه . تتصف ببريق معدني أبيض فضي ، ولها درجات انصهار مرتفعة ، وتتناقص في كل ثلاثية بازدياد العدد الذري . تتصف المعادن : الروثينيوم والبلاديوم والبلاتين بصفات ميكانيكية جيدة من حيث السحب والطرق ، في حين تكون باقي العناصر أكثر قساوة وقابلية للكسر . يستعمل البلاتين والبلاديوم في عمليات الوساطة . وبما أن معظم العناصر يقاوم التآكل ، فإنها تُستخدم في الصناعات الخاصة ، فالبلاتين لصناعة مساري التحليل الكهربائي وصناعة الجفان (جمع جفنة) ، وصناعة عروق البلاتين الحريرية بكميات

كبيرة. كما يدخل الروديوم في تغطية مرايا الإسقاط . ويستعمل البلاديوم في تنقية الهيدروجين المخزن بكميات هائلة في المعدن النقي نتيجة خاصية الامتصاص (فحجم واحد من المعدن يمتص 700 حجم من الهيدروجين) ، وهذا يجعله حفازا " نشيطا" و فعالا" في عمليات الوساطة الكيميائية ، وهذا ينسحب على البلاتين و لكن بقدرة امتصاص أقل للهيدروجين . كما يشكل الإريديوم والبلاتين خليطة (10% Ir و Pt 90%) مهمة لصنع المتر والكيلو غرام القياسيين والمحفوظين في جنيف بسويسرا . تُعد هذه العناصر خاملة من الناحية الكيميائية فهي لا تتأثر في أكسجين الهواء عند الدرجات العادية من الحرارة ، وإن تغطى البلاديوم والروثينيوم بطبقة من الأكسيد الموافق لما بين 600 و 800 مئوية ، وإن ارتفعت الحرارة إلى حوالي 1000 مئوية ، فإن هذه الأكاسيد ستتفكك تاركة المعدن ببريق لامع .

كما أن البلاديوم هو الوحيد الذي ينحل في حمض الآزوت ، و ينحل البلاتين والأسميوم وطبعاً البلاديوم في الماء الملكي (سترد التفاعلات لاحقاً في الهاليدات) . كما تبين أن الأسميوم والروثينيوم لا يتأكسدان بـ H^+ في محلول حمضي ، إلا أنهما قد يتأكسدان بالماء:



ومع ذلك يمكن أن تصل الأكسدة بالأكسجين إلى :



إن ينفرد الأسميوم والروثينيوم بقدرتهما على تشكيل أكاسيد سامة وطيارة من الصيغة MO_4 ، تحضر بدءاً مصهور مزيج المعدن وأساس قلوي مع مؤكسد قوي ، حيث يتشكل في البدء K_2RuO_4 في حالة الروثينيوم والذي يعرض بدوره لقرقرة غاز الكلور في محلول قلوي ، ويمكن تحضير الأكسيد باستخدام حمض اليود HIO_4 كمؤكسد قوي لـ K_2RuO_4 :



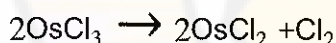
تتفاعل المعادن مع الهالوجينات ما بين الدرجة 250 و 800 مئوية لتعطي الهاليدات بدرجات الأكسدة المرتفعة مثلاً مع الفلور MF_6 ، ويشكل البلاديوم والبلاتين مع أحادي أكسيد الكربون الكربونيلات .

أهم مركبات عناصر مجموعة البلاتين

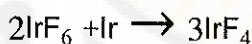
1- الهاليدات

تتباين الهاليدات بأرقام الأكسدة من عنصر إلى آخر (بين $1+$ و $6+$) ، فالأسميوم هو الوحيد من يشكل رقم $1+$ في المركب Osl ، والبلاديوم هو الوحيد الذي لا يشكل أي هاليد برقم أكسدة أعلى من $3+$ ، ويتعذر على الروثينيوم والروديوم أن يشكلوا هاليدات برقم $2+$. بالمقابل تشترك باقي العناصر في تشكيل الهاليدات MF_6 . وهي مركبات صلبة ملونة، وتزداد قابليتها للتطاير بازدياد رقم أكسدة المعدن ، وتتراوح درجات انصهار الفلوريدات السداسية ما بين 35 و 57 مئوية . لقد نوهنا آنفاً إلى كيفية تحضير الهاليدات بدرجات الأكسدة المرتفعة ، في حين تحضر الهاليدات بدرجات الأكسدة الأخرى بطرائق متنوعة منها :

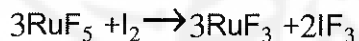
1- التسخين تحت ضغوط منخفضة :



2- بتسخين الهاليد مع المعدن نفسه:



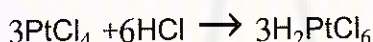
3- بإرجاع الهاليد باليود أو الكبريت:



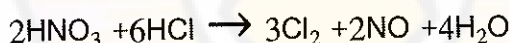
ومن الملفت للانتباه في حالة البلاديوم وجود رقم أكسدة +3 في حالة الفلوريد (PdF₃) وهو رقم لا يعبر عن الحقيقة ، إذ يمكن أن تكون الصيغة الموافقة افتراضية على النحو الآتي [Pd^{IV}F₆] ، وتغلب عمليا" درجة الأكسدة +2 على البلاديوم ، ويحضر من تمرير الفلور على كلوريد البلاديوم :



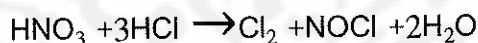
يحضر رباعي كلوريد البلاتين بلونه البني المحمر من إذابة المعدن بالماء الملكي ، ويتفاعل مع الزيادة من حمض كلور الماء لتشكيل معقد سداسي كلورو بلاتين ثنائي الهروجين الذي يتفكك إلى رباعي كلوريد البلاتين بالحرارة (370 مئوية):



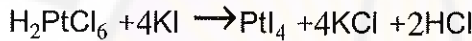
يمكن أن يكون الماء الملكي مزيجا" من حمض الآزوت بنسبة 35% ومن حمض كلور الماء بنسبة 65% ويعطي النواتج التالية :



ويمكن أيضا" أن يكون المزيج حجما" واحدا" من حمض الآزوت وثلاث حجوم من حمض كلور الماء ، حيث يمكن أن تتشكل أحيانا" معقدات نتروزية أثناء التفاعل السابق ، تتفاعل مع رباعي كلوريد البلاتين :



للتخلص من المعقدات النثروزية يغلى المحلول لعدة مرات بحضور حمض كلور الماء المركز وحتى التبخر التام ، لينتشر بعدها المعقد $H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$ الذي إذا سخن كما سبق ينتج $PtCl_4$. ويمكن تحضير $PtBr_4$ بطريقة مشابهة، بإذابة البلاتين بمزيج من حمض الآزوت وحمض البروم ، وتسخين المعقد المتشكل H_2PtBr_6 .
تُحضر البروميدات واليوديدات بشكل مرض من تفاعلات الترسيب ؛ لأن هذه الأملاح أقل انحلالاً من الكلوريدات الموافقة لها :



أما سداسي فلوريد البلاتين فيحضر من التفاعل المباشر بين المكونات وهو جسم صلب أحمر اللون ، يؤكسد بخاره الأكسجين إلى الأيون O_2^+ . وبما أن طاقة تأين الأكسجين للحصول على هذا الأيون $(O_2 \rightarrow O_2^+ + e)$ تماثل طاقة تأين الزينون ، حوالي 12 EV .

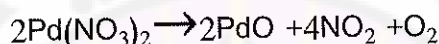
$(Xe_2 \rightarrow Xe_2^+ + e)$ ؛ فيمكن الاستفادة من ذلك لأكسدة زيادة من غاز الكزينون ببخار PtF_6 للحصول على جسم صلب أصفر يعتقد أنه $Xe^+ PtF_6^-$ أو $Xe(PtF_6)_x$ حيث x تتراوح بين 1 و 2. ويعد سداسي فلوريد البلاتين من المؤكسدات القوية على غرار جميع الفلوريدات بالأكسدة المرتفعة :



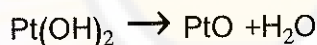
2- الأكاسيد

يمكن ملاحظة التباين في أرقام الأكسدة في الأكاسيد ، ولكن بدرجة أقل مما هي عليه في حالة الهاليدات ، فلا نلاحظ سوى PdO ، PtO برقم 2+ ، و Rh₂O₃ — 3+ و RuO₂ و OsO₂ و IrO₂ و PtO₂ ، في حين لا يلاحظ سوى الأكسيدين RuO₄ و OsO₄ — 8+.

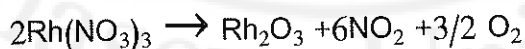
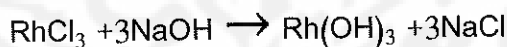
— ويحضر PdO بفعل الحرارة 600 درجة مئوية على التفاعل التالي :



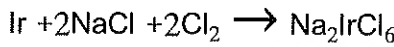
— إذا كان بالإمكان أكسدة العناصر بالطريقة المباشرة للمكونات، فذلك يتعذر في حالة البلاتين . فهو أكثر العناصر الستة نبلا" ، ولذلك تحضر أكاسيده بطريقة غير مباشرة . يتبلور PtO ببنية بلورية رباعية موشورية كأكسيد البلاديوم ، ويعاني من نقص في الأكسجين ، إذا حضر من التسخين المعتدل لهيدروكسيده الأسود وضعيف الذوبان ، الذي يحضر من التفاعل التالي:



— ويحضر الأكسيد Rh₂O₃ بلونه الأصفر بطريقة غير مباشرة بالحصول أولا" على الهيدروكسيد من تفاعل كلوريده مع زيادة من أساس قلوي ، وثانيا" على النترات بمعالجة الهيدروكسيد بحمض الأزوت ، وثالثا" بالنفكك الحراري للنترات الناتجة :

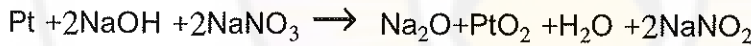


- لم يعرف الأكسيد Ir_2O_3 ، بل الهيدروكسيد الموافق الأخضر القاتم ، والذي يحضر من تسخين Na_3IrCl_6 حتى الاحمرار مع هيدروكسيد الصوديوم ، ثم الغسل بالماء ، بدءاً من التفاعلات التالية :

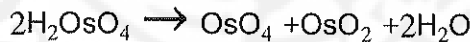


يؤدي غلي محلول Na_2IrCl_6 ، مع برومات الصوديوم في $\text{pH}=6$ ح إلى ترسيب الهيدروكسيد الرباعي الأزرق العاتم $\text{Ir}(\text{OH})_4$ الذي يتحول بالتسخين إلى الأكسيد IrO_2 أسود اللون وبمعزل عن الأكسجين ، ويمكن تحضيره من الأكسدة المباشرة على غرار RuO_2 ، وبالمقابل لا يمكن تحضير ثنائي أكسيد الأسميوم إلا بإرجاع رباعي أكسيده .

- يعرف الأكسيد PtO_2 والهيدروكسيد الموافق ولهما الصفات المذبذبة ، يحضر PtO_2 من صهر البلاتين مع نترات وهيدروكسيد الصوديوم عند 500 مئوية ، ثم تجري عملية غسل للمنتقي لعزل أملاح الصوديوم:



- فيما يتعلق بالأكسيد RuO_4 (راجع خصائص المعادن) ، أما رباعي أكسيد الأسميوم فهو أكثر ثباتاً ، ويحضر من تسخين المعدن المجزأ بجو من الأكسجين ، وكذلك من تحميض محلول الأسمات (K_2OsO_4) الذي ينفك ذاتياً على غرار المنغنات:

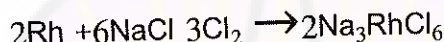


3- المعقدات

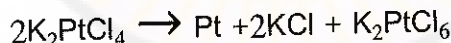
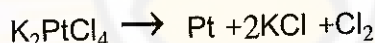
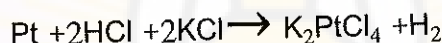
تتشكل معقدات متنوعة في مجموعة البلاتين، منها الهالوجينية والهيدروجينية وغير ذلك بأرقام أكسدة متغيرة:

-المعقدات الهالوجينية-

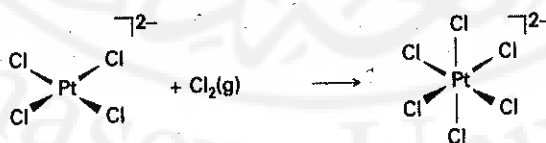
أتينا على بعض هذه المعقدات وطرائق تحضيرها مثل : Na_2IrCl_6 و Na_3IrCl_6 و $\text{Xe}(\text{PtF}_6)_x$ و H_2PtCl_6 و $(\text{NO})_2[\text{PtCl}_6]$ و $(\text{NH}_4)_3\text{RuCl}_6$ و H_3RuCl_6 و $(\text{NH}_4)_2\text{PtCl}_6$ و H_2PdCl_4 و $\text{PdCl}_2(\text{NH}_3)_2$ و $\text{Na}_2[\text{OsO}_2(\text{OH})_4]$ و $\text{OsCl}_2\text{O}_2(\text{NH}_3)_4$ وغير ذلك.. ويمكن أن نضيف تشكل المعقد Na_3RhCl_6 ، بدءاً من تسخين المعدن وفق التفاعل التالي:



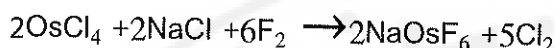
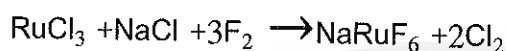
يقاوم البلاتين تأثير محلول مركز من حمض كلور الماء ، إلا إذا كان بحضور كلوريد البوتاسيوم ، حيث إن تشكل المعقد K_2PtCl_4 غير الذواب يؤدي إلى تخریب التوازن لصالح تشكل المعدن ، ولكن استخدام HCl الغازي مع البلاتين و KCl ، سيسمح بتشكيل K_2PtCl_6 ، الذي ما يلبث أن يتفكك ذاتياً :



يمكن أيضاً تمرير غاز الكلور على K_2PtCl_4 ليتحول إلى التساند السداسي:



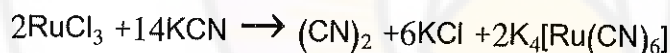
تعاني معظم المعقدات الكلورية من الحلمهة في pH=7، وتؤدي إلى ترسيب الأكاسيد المميهة، في حين لا يحصل مثل ذلك في المعقدين K_2PtCl_4 و K_2PtCl_6 . أما المعقدات الفلورية فتحضر وفق التفاعل التالي في حالة Os, Ru :



-المعقدات متنوعة المرتبطات بدرجات أكسدة مختلفة

- درجة الأكسدة +2 (Os, Ru, Rh) d^6

يكون التشكيل الإلكتروني الموافق لهذه المعقدات الخاملة، هو d^6 ، ويتفق مع المغنطيسية العكسية ببنية مثمثة الوجوه. تحضر المعقدات بفعل مباشر للمرتبطات على مركبات هذين العنصرين مع حصول أكسدة وإرجاع بفعل المرتبطات، أو بوجود محلول KCN وتبخير على حمام مائي في حالة الروثينيوم، و إما بوجود ثنائي بيريديل عند 270 مئوية في حالة الأسميوم، حيث ينتقل المعقد $(NH_4)_2[Os^{IV}Br_6]$ إلى المعقد $(NH_4)_2[Os^{II}Br_6]$:

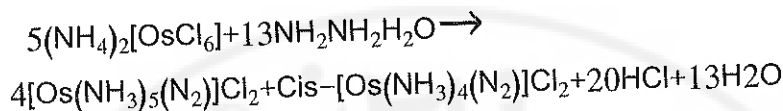


ويمكن إجراء التفاعل بين $RuCl_3 \cdot 3H_2O$ والزنك بحضور النشادر، حيث يحصل الإرجاع أولاً، ثم يتشكل معقد الانطلاقة نحو معقدات متنوعة بوجود مرتبطات (L = CO, N₂, N₂O) :



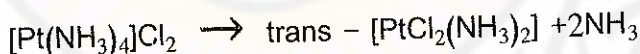
يمكن إرجاع الروديوم الثلاثي إلى ثنائي باستخدام ثلاثي فينيل فسفين كمرجع في محل الإيثانول الساخن مع ثلاثي كوريد الروديوم، لينتقل معقد Wilkinson. كما

يمكن الحصول على معقد (II) للأسميوم مع جزيئين N_2 ، بإرجاع المعقدات (VI) بالهدرازين المميه :



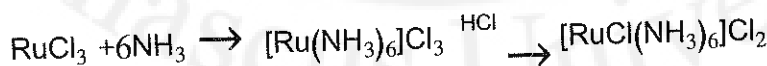
- درجة الأكسدة +2 (Pt, Pd) d^8

تتمتع معقدات هذين العنصرين ببنية مربعة مستوية وبمغناطيسية عكسية ، وتكون هذه المعقدات ثابتة بوجود الذرات المانحة مثل الآزوت والفسفور والزرنيخ والكبريت والكلور ، في حين تكون غير ثابتة وقليلة العدد مع ذرات الأكسجين . يمكن تمرير محلول مركز من النشادر على المعقد $(NH_4)_2[PtCl_4]$ للحصول على المعقد الثابت $[Pt(NH_3)_4]Cl_2$ أبيض اللون . يغسل الراسب بالماء وحمض كلور الماء لإزالة كلوريد الأمونيوم المتشكل ، ثم يضاف وعلى دفعات إلى الراسب المتشكل محلول النشادر المركز، ثم يسخن المحلول حتى الغليان مع التبخير على حمام مائي حتى ظهور بلورات المعقد . يمكن أن تحصل عملية استبدال بين مرتبطة النشادر والكلور بالتسخين حتى 250 مئوية وبوجود النشادر السائل والمركز للحصول على المعقد الأصفر التالي :



- درجة الأكسدة +3 (Os, Ru) d^5

تتميز هذه المعقدات بسببين منخفض لوجود إلكترون أعزب واحد ، وعددها أكثر في حالة الروثينيوم . يمكن مفاعلة ثلاثي كلوريد الروثينيوم مع النشادر ، ثم غليه مع حمض كلور الماء للحصول على معقدات كلورية نشادرية :



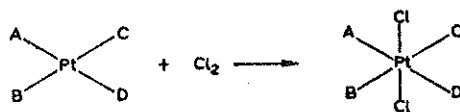
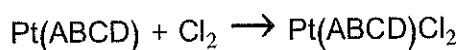
على الرغم من قلة شيوع المعقدات الآزوتية ، إلا أننا نصادف بعضها مثل $[\text{Os}(\text{dipy})_3]^{3+}$ و $[\text{Os}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ و $[\text{OsBr}(\text{NH}_3)_5]^{2+}$. وبما أن هذين العنصرين من المعادن المستقبلية أو الآخذة ، فهي تميل إلى أن تشكل معقدات ثابتة مع المرتبطات التي تحتوي ذرات الفسفور والزرنيخ المانحة كحالة الأرسين (diars = diarsine = As_2H_4 والفسفين (P_2H_4 = diphosphane) والفنيل ($\text{ph} = \text{C}_6\text{H}_5$) ، كما في المعقدات $[\text{Os}(\text{diars})_2\text{X}_2]^+$ و $\text{RuX}_3(\text{PPh}_3)_2$.

- درجة الأكسدة 3+ (Ir, Rh) d^6

يوجد الكثير من المعقدات الثابتة بهذه الدرجة من الأكسدة الموافقة للتشكيل d^6 ، وتشبه المعقدات الكاثيونية لهذه العناصر تلك العائدة للكوبالت الثلاثي ذات التشكيل المماثل d^6 ومثمنة الوجوه وبمغناطيسية عكسية ، حتى مع المرتبطات ذات الحقل الضعيف مثل F^- . تتجمع الإلكترونات على شكل أزواج في أيون المعقد RuF_6^{3-} . كذلك يصادف الأيون $[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ في الأملاح المعروفة بشب الروديوم ، وفي أملاح فوق كلورات الروديوم $[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{ClO}_4)_3$ ، وهي من المعقدات النادرة ، التي عزل منها المتماكب الضوئي المقرون $[\text{Rh}(\text{en})_2\text{Cl}_2]^+$. تصادف كذلك المعقدات من الشكل $[\text{Rh}(\text{dipy})_3]\text{X}_3$ حيث ($\text{X} = \text{Cl} , \text{Br} , \text{I} , \text{SCN} , \text{ClO}_4$) وهي صفراء اللون ؛ لأنها تملك عصابات انتقال الشحنة التي تمتص طيف الضوء المرئي في منطقة الضوء الأزرق . وبالمقابل يشكل الروديوم الثلاثي معقدات أنيونية أكثر مما يشكلها الكوبالت الثلاثي .

- درجة الأكسدة 4+

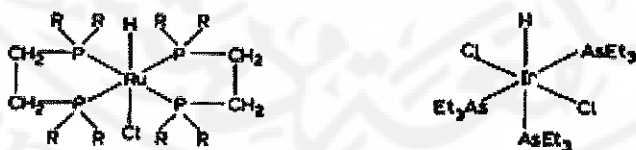
تصادف معقدات هذه الدرجة من الأكسدة ، وبخاصة في الهاليدات المعقدة ، التي تخص العناصر $\text{Ru} , \text{Rh} , \text{Pd} , \text{Os} , \text{Ir}$. يمكن أيضا "للبلاتين أن يشكل المعقدات مثمنة الوجوه برقم الأكسدة (IV) بدءاً من المعقدات المربعة المستوية ، وقد أمكن تحضيرها وفق التفاعل العام ، حيث ABCD هي مرتبطات متنوعة ، تحافظ على المواقع المستوية في المعقد مثمن الوجوه ، كما كانت أصلاً في المربع المستوي :



كذلك يشكل البلاتين معقدات نشادرية مثل $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_6]^{4+}$ و $[\text{PtX}(\text{NH}_3)_5]^{3+}$ وحتى المعقدات $[\text{PtX}_6]^{2-}$ ، وطبعاً إن (X = Cl , Br , SCN , NO₂) ، ويضاف إلى المرتبطات مرتبطة الإثيلين ثنائي أمين والهدرازين والهدروكسيل أمين كمانحات أزوتية .

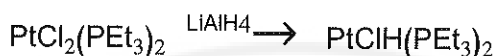
- المعقدات الهيدروجينية

إذا كانت المرتبطات ذات الحقل القوي متساندة مع أيون معدن انتقالي ؛ فسيميل هذا الأيون إلى تشكيل روابط σ كذلك التي تملكها أشباه المعادن من الفصائل الرئيسية . كما يمكن أيضاً أن تتشكل روابط معدن - معدن ، كما في كربونيلات المنغنيز $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ ، أو روابط σ قوية مع الهيدروجين كما في خماسي كربونيل منغنيز (-I) أحادي الهيدروجين $\text{MnH}(\text{CO})_5$ ، وأيضاً في ثنائي حلقي البنتادينيل روثينيوم (-) (أحادي الهيدروجين $\text{ReH}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$. وعلى غرار ذلك ، يمكن لمعادن مجموعة البلاتين أن تشكل سلسلة من المعقدات الهيدروجينية الثابتة ، التي يأتي ثباتها من وجود الفسفين والأمينات الثلاثية مثل :

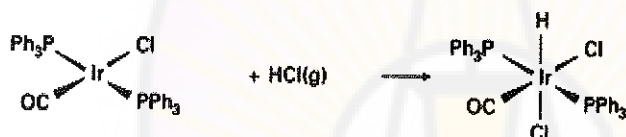


شكل (65)

تحضر عادة هذه المعقدات الهيدروجينية ، من إرجاع المعقدات الهالوجينية الموافقة بالهيدريدات (LiAlH_4) وبوجود مذيب رباعي هيدرو الفوران أو حمض تحت الفسفوري H_3PO_2 في الغول ، أو الهيدرازين $\text{NH}_2 - \text{NH}_2$ في الماء :



ويمكن الحصول على المعقدات الهيدروجينية وفق ما يوضحه التفاعل التالي :



من الملفت للانتباه أن الهيدروجين يقوم كمرتبطة أنيونية ، ويحتفظ المعدن بدرجة الأكسدة نفسها وبالعدد التساندي ذاته ، وبالسكويومية نفسها في المركب الهالوجيني المعد أصلاً" لتحضير المعقد الهيدروجيني . وهكذا فإن المعقد من النوع المقرون $\text{PtBrH}(\text{PET}_3)_2$ ، يتمتع ببنية مربعة مستوية مشوهة .

الفصل السادس عشر

فصيلة النحاس أو الفصيلة الحادية عشر XIB

(Cu و Ag و Au)

الملاح العامة للفصيلة

تشتمل هذه الفصيلة على النحاس (Cu , Z= 29 , Cuivre = Copper) والفضة (Au , Z = 79 , Or = الذهب) و Ag , Z = 47 , Argent = Silver) Gold) ، ولها التشكيل الإلكتروني المتمثل $(n-1)d^{10}ns^1$ ، ولها الحالة الأساسية $2S$. بما أن المدار d مشبع ، فهذه العناصر آخر الحدود للأدوار الأول والثاني والثالث للعناصر الانتقالية ، فهي تتمتع بطاقات تأين تعادل ضعف تلك العائدة للعناصر القلوية الواقعة على رؤوس أدوارها . يمكن أن تفقد هذه العناصر إلكتروناتها من ns^1 للحصول على الأيونات المشتركة بينها برقم أكسدة $+1$ ، M^+ . وبالمقابل تسهم إلكترونات d في تشكيل الروابط غالباً من طبيعة مشتركة لتصل برقم الأكسدة إلى $+2$ في حالة النحاس و $+3$ في حالة الذهب ، وبهذا تكاد تقترب ببعض خصائصها من تلك العائدة إلى العناصر الانتقالية . تتصف هذه المعادن بصغر حجمها وبكبر شحنة نواتها بالمقارنة مع العناصر الانتقالية ، وهذا ما يفسر ارتفاع قيم طاقات تأينها وتناقص كهربائيتها الموجبة وبالتالي تناقص فعاليتها من أعلى الفصيلة إلى أسفلها، مع العلم أنها متقاربة في درجات انصهارها، فالنحاس ينصهر عند حوالي 1053 والفضة عند 960 ، أما الذهب فعند 1060 . بالنظر إلى قيم كمونات الأكسدة والإرجاع النظامية للثنائيات :

$$E^0Cu^{2+}/Cu = 0.337 V \quad \text{و} \quad E^0Cu^{1+}/Cu = 0.522 V$$

$$E^0Ag^{2+}/Ag = 1.39 V \quad \text{و} \quad E^0Ag^{+}/Ag = 0.799 V$$

$$E^0Au^{3+}/Au = 1.42 V \quad \text{و} \quad E^0Au^{1+}/Au = 1.68 V$$

يلاحظ ما يلي : بازياذ الشحنة يسهل الإرجاع ، أي إن أيونات الفضة الثنائية ترجع بسهولة أكثر بالمقارنة مع الأحادية ، كما أن أيونات النحاس والذهب بالمقارنة تقاوم هذا الإرجاع ، ويعود ذلك إلى الارتفاع النسبي لحرارة التميّه لأيونات Cu^{2+} و Au^{3+} ، أضف إلى ذلك أن طاقة التآين الثانية للنحاس مرتفعة أيضا (20.2 eV) ؛ بسبب حرارة التميّه القوية لدى Cu^{2+} بالمقارنة مع حرارة تميّه الأيون Cu^{1+} .

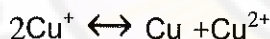
تشير قيم كمونات الأكسدة والإرجاع النظامية :

$$E^0 \text{Cu}^{2+} / \text{Cu}^+ = + 0.16 \text{ V} \quad \text{و} \quad E^0 \text{Cu}^+ / \text{Cu} = + 0.522 \text{ V}$$

إلى أنهما في مجال ثبات الماء ، أي إن الأيونات Cu^+ لا تتأكسد ولا ترجع في الماء. على الرغم من ذلك فإن Cu(I) غير ثابت في المحلول المائي ؛ لأنه يعاني من تفكك ذاتي Dismutation (أي تفاعل أكسدة – إرجاع يحصل فيه ارتفاع وانخفاض في رقم الأكسدة والعنصر الذي يعاني من هذا التفكك يغدو بأن واحد مؤكسداً ومرجعاً لذاته).

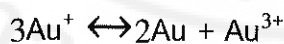


إن التفاعل الذي يمثل الفرق بين نصفي التفاعلين السابقين هو :



يكون هذا التفكك لحظياً ؛ لأن الفرق بين قيمتي الكمونات موجبا : (0.52 V) $- (0.16 \text{ V}) = +0.36 \text{ V}$.

تعاين أيونات الذهب الأحادية على غرار النحاس في المحلول المائي من أكسدة وإرجاع ذاتية وفق نصف التفاعل الإجمالي :



إن العناصر المعدنية المميزة بالمدار d والواقعة على يمين الجدول ؛ تقاوم فعل الأكسدة ، وهذه المقاومة بدهية في حالة الفضة والذهب ومعادن 4d و 5d من الفصيلة الثامنة والعاشرة ، التي تدعى مجموعة البلاتين ؛ لأنها توجد في فلزاته . أما النحاس والفضة والذهب ، فتدعى معادن العملة (لأنها كانت ولزمن غير بعيد تستعمل في سك العملات المعدنية المتداولة) . يوجد الذهب حراً في الطبيعة ، ويستخرج على حالته بعد التنقية ، وأحياناً الفضة . ويمكن الحصول على الذهب والفضة والبلاتين أثناء التحليل الكهربائي للنحاس ، وتعد هذه المعادن غالية الثمن ، ويعد الروديوم أكثرها غلاءً ، و يتجاوز سعره أربعين مرة سعر البلاديوم ؛ لأن استخداماته الصناعية كثيرة في عمليات الحفز ، ويستخدم البلاديوم بصورة أقل كحفاز . تعد هذه المعادن طرية ، قابلة للطرق والسحب ، فيمكن طرق الذهب على شكل صفائح رقيقة جداً تصل سماكتها حتى 10^{-4} مم ، ويمكن سحبه على شكل أسلاك رفيعة (يمكن مثلاً سحبه حتى 2 كم باستخدام غرام واحد من الذهب) . تتمتع كذلك هذه العناصر بناقلية عالية للكهرباء والحرارة . يقاوم الذهب والفضة - كما نوهنا - فعل الأكسدة ، ولا يتأثر النحاس والفضة بالهواء الجاف والخالي من كبريتيد الهيدروجين . تتمتع أيضاً بكثافات مرتفعة ، وحجوم ضئيلة وبخاصة الذهب بسبب الانكماش اللانثاندي أثناء تعبئة المدار 4f.

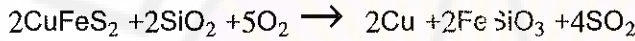
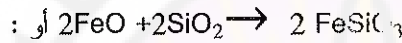
تحضير المعادن

1- النحاس

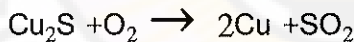
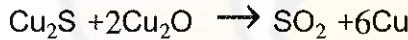
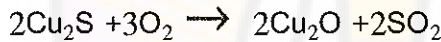
لا يشكل النحاس أكثر من $7 \times 10^{-3}\%$ من القشرة الأرضية ، ويمكن أن يصادف أحياناً حراً بكميات لا بأس بها ، مثلاً في البحيرات العليا ، وكفي هنا صهر المعدن وتنقيته . كما يصادف على شكل كبريتيدات مثل الشالكوبيريت أصفر ذهبي (Chalcopyrite) ، $\text{Fe}_2\text{S}_2 \cdot \text{Cu}_2\text{S} \cdot (\text{CuFeS}_2)$ ، مصحوبة ببيريت الحديد FeS_2 ، وكذلك الشالكوزين (Chalcosine) ، Cu_2S ، أسود اللون . ويصادف على شكل

أكاسيد وكربونات مثل الكوبريت (Cuprite) Cu_2O ، والمالاخيت (Malachite) $2\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$ ، والأزوريت (Azurite) $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$.

تلجأ الصناعة عادة إلى الطريقة الجافة لتعدين النحاس ، أكثر من الطريقة الرطبة ، ويعتمد مبدأ الطريقة الجافة على تركيز الفلز أولاً" وتحويله إلى خليطة معدنية من الصيغة العامة $\text{Cu}_2\text{S} \cdot n\text{FeS}$ ثم فصل جزئي للحديد على شكل أكسيد ولعزل الكبريت على شكل SO_2 و لعزل الشوائب ، وتتخلص العملية وفق التفاعلات التالية (بفرض أن $n=1$ لتسهيل التفاعل):



ويبقى في المرحلة النهائية الخليطة البيضاء من Cu_2S التي تخضع للأكسدة المستمرة للحصول على النحاس :



يمكن تنقية النحاس بطريقة التحليل الكهربائي بغمس النحاس كمسرى أنود (مصعد) في الكتروليت من كبريتات النحاس 10% وحمض الكبريت 15% ، ضمن حوض اسمنتي مبطن من الداخل بالرصاص ، ويتموضع النحاس النقي على الكاثود (المهبط) تاركاً" الوحل المعدني المؤلف من المعادن مثل القصدير والرصاص والبرصموت والفضة وأحياناً" الذهب ، أما الشوائب الأخرى مثل الزرنيخ والزنك والحديد والنيكل ، فتتحد مع أيونات الكبريتات وتتراكم في الإلكتروليت . يستخدم

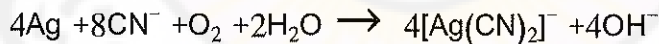
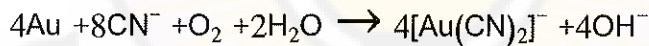
النحاس على نطاق واسع في الصناعة ، وأهم استخداماته في صناعة النواقل الكهربائية والخلائط المعدنية مثل الشبه (خليطة من الزنك والنحاس) والبرونز(من النحاس 90% والقصدير 10%) . ويدخل النحاس في تركيب الأصبغة المعدنية ، وتركيب المبيدات الحشرية .

2- الفضة والذهب

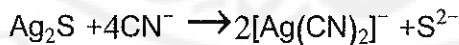
تصادف الفضة في الطبيعة بنسبة $2 \times 10^{-5} \%$ من القشرة الأرضية في الأرجنتيت (Argentite), Ag_2S والسيرارجيريت (Cérargyrite) , $AgCl$ والبيرارجيريت Ag_3SbS_3

أما الذهب فيشكل ما نسبته $5 \times 10^{-7} \%$ من القشرة الأرضية ، ويوجد حرا" . ويمكن استخراجه من فلزاته بسهولة ، سواء كان حرا" أو في مركباته بعد سحق الفلزات ومعالجتها في محلول مائي من سيانيد البوتاسيوم في وسط قاعدي، الذي يشكل مع المعدن النبيل معقدا" منحلًا" يسهم في إنقاص كمون الأكسدة والإرجاع لهذا المعدن.

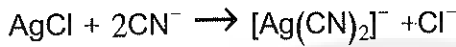
(في حالة الفضة من $E^0 Ag^+ / Ag = 0.799 V$ إلى $E^0 [Ag(CN)_2]^- / Ag$ $= 0.60 V$)، مما يسهل عملية الأكسدة بأكسجين الهواء . وتتم المعالجة هنا بطريقة مماثلة لما يحصل في حالتي الفضة والذهب وإن كان المعقد المتشكل في البداية هو $[Au(CN)_4]^-$ الذي يتفكك فوق الدرجة 200 مئوية ليعطي المعقد $[Au(CN)_2]^-$:



أما إذا كانت الفضة على شكل كبريتيد الفضة ، فتعالج على نحو مماثل ، أو قد يحدث بمعزل عن الأكسجين:



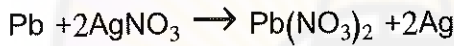
والشيء المفيد في هذا التفاعل هو الأكسدة المباشرة للكبريتيد S^{2-} بأكسجين الهواء إلى كبريتات ، وبهذا يمنع حدوث التفاعل بالاتجاه المعاكس . أما إذا كان الفلز هو كلوريد الفضة فتتم المعالجة على النحو التالي :



وفي النهاية التي يتشكل بها المعقد السيانيدي في حالتي الفضة والذهب ، ترشح النواتج ويضاف مسحوق الزنك ، ليرسب المعدن النبيل وفق التفاعل التالي (الذي يبقى بالحموض المعدنية المخففة أو بالتحليل الكهربائي) :



ويمكن الحصول على الفضة من إرجاع أملاحها :



الخصائص العامة لمعادن مجموعة النحاس

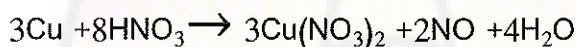
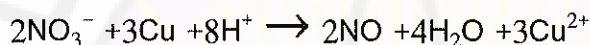
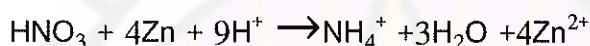
تكون أرقام الأكسدة لهذه العناصر متباينة في مركباتها : فيأخذ النحاس +1 و +2، في حين يميز الرقم +1 الفضة ، وبالمقابل يأخذ الذهب +1 و +3 .

لا يتأكسد النحاس والفضة والذهب بأيونات الهيدروجين (الحموض المعدنية) في الشروط النظامية ، وهذه الصفة هي من أكسبها تسمية العناصر النبيلة ؛ لأنها مع البلاتين تستعمل في المجوهرات والزينة والحلي والمرايا والأواني المنزلية وغير ذلك . ويتأثر النحاس بالهواء الرطب حيث تكون الأكسدة سطحية ، وتتشكل طبقة من كربونات النحاس الأساسية (الزنجار الأخضر) ، كما أن تسخين النحاس حتى الاحمرار يقود للأكسيد الأسود CuO ، الذي يتحول عند 900 مئوية إلى الأكسيد الأحمر الآجري Cu_2O الأكثر ثباتاً من الأكسيد الأول . كما يتفاعل مع الكبريت

ليعطي الكبريتيد Cu_2S ، كما يتفاعل مع الهالوجينات ، وينحل النحاس في حمض الكبريت الساخن والمركز :



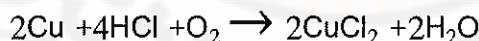
ويذوب في حمض الآزوت المخفف والمركز (حيث يشكل مع المخفف NO ، في حين يشكل مع المركز NO_2) . و يعد النحاس من المرجعات الضعيفة بالمقارنة مع الزنك مثلاً ، حيث يخفض النحاس درجة أكسدة الآزوت في حمض الآزوت المخفف من $5+$ إلى $2+$ ، في حين يخفضها الزنك إلى $3-$ كما تبين ذلك تفاعلات الأكسدة والإرجاع الأيونية والجزئية:



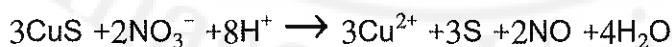
أما مع الحمض المركز فينتقل من $5+$ إلى 4 :



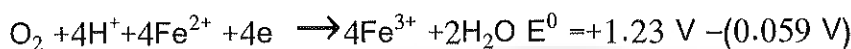
ولكن النحاس لا يذوب في الحموض المعدنية إلا بحضور الأكسجين حيث يبلغ الكمون النظامي ($E^0\text{Cu}^{2+}/\text{Cu} = 0.337 \text{ V}$) ، وإن كان يشكل ببطء وفي حالة الغليان مع حمض كلور الماء المركز المعقد $[\text{CuCl}_4]^-$:



كما أن كبريتيد النحاس لا يذوب أيضاً " بـحمض كلور الماء وحمض الكبريت المخففين ، ولكنه يذوب بـحمض الآزوت المخفف والساخن الذي يؤكسد أيون S^{2-} :



تمرين: إن أكسدة الأسقف المصنعة من النحاس بأكسجين الهواء والرطوبة يؤدي إلى اللون الأخضر ، والمطلوب حساب كمون أكسدة النحاس بالأكسجين:
الجواب : نبين أنصاف التفاعلات أكسدة – إرجاع :

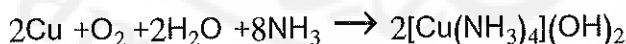
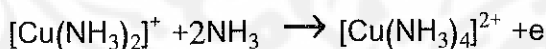
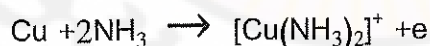
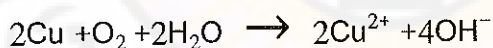


يكون الفرق $E^0 = +0.89 \text{ V}$ في $\text{pH} = 0$ و $E^0 = +0.48 \text{ V}$ في $\text{pH} = 7$ ؛
أي إن الأكسدة تتم في الجو وفقاً لما يلي:



ستكون أكسدة لحظية عندما يكون الوسط حمضياً . ومع ذلك يقاوم سطح النحاس أكثر من بضع دقائق ، والطبقة الخضراء ، ما هي إلا طبقة سلبية التفاعل لا تسمح بنفوذ كبريتات و كربونات النحاس المميّه والمتشكلة أثناء الأكسدة الجوية ، بحضور CO_2 و SO_2 .

لاحظنا أن النحاس يتأكسد بصعوبة بالهواء الجوي، و بسهولة بوجود محلول النشادر وفق أنصاف تفاعلات الأكسدة والإرجاع الأيونية التالية ، حيث إن وجود النشادر ساعد على فعل الأكسدة بسبب تشكل المعقدات ، وينطبق هذا على السيانيد:



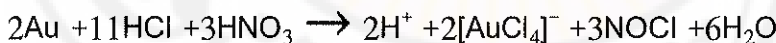
لا يعد تماما" كل من الفضة والذهب من المعادن النبيلة بالمعنى الكهربائي الكيميائي ، وإن كانت فعاليتهما أقل بكثير من النحاس ، ولا سيما أن الفعالية هنا تتناقص من أعلى الفصيلة إلى أسفلها ، ويعود ذلك طبعا" إلى مفعول الحجب الإلكتروني الضعيف الناتج عن الإلكترونات العشرة في المدار d والأربعة عشر في المدار f . فيمكن للأكسجين أن يتفاعل مع الذهب عند 150مئوية ليعطي Au_2O_3 ومع الفضة عند 160 مئوية ويعطي Ag_2O ، وكذلك مع الهالوجينات مع الذهب عند 200 مئوية ليعطي Au_2X_6 . ويعد الماء الملكي أو ماء الذهب (مزيج من حمض كلور الماء بنسبة 3 إلى 1 من حمض الآزوت المركز) من أهم المؤكسدات التي تذيب الذهب والبلاتين بقدرته المضاعفة، بأيونات النترات كمؤكسد قوي ، وبأيونات الكلور كعامل يسهم في التعقيد ، حيث من المفترض أن يتشكل في البدء $AuCl_3$ الذي يتفاعل مع HCl ليشكل المعقد $HAuCl_4$:



ويعتقد أن الجزء الأكثر فعالية في المحلول هو المزيج من Cl_2 و NOCl والذي ينتج من التفاعل التالي :



أو

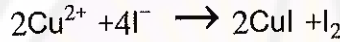


أهم مركبات فصيلة النحاس

1. الهاليدات

-هاليدات النحاس برقم الأكسدة +1

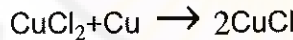
تكون أغلب هاليدات الفضة والنحاس (I) غير ذوابة في المذيبات القطبية ، باستثناء AgF . وتتمتع جميعها بنصيب وافر من الرابطة المشتركة ، وتتبلور وفق بنية البلند المكعبة مركزية الوجوه . يحضر CuCl و CuBr من غلي محلول حمضي من CuCl₂ أو CuBr₂ مع زيادة من معدن النحاس كمرجع ، وبتمديد المحلول تترسب الهاليدات الموافقة . أما في حالة اليوديد ، فتكفي إضافة أيونات اليود إلى أيون النحاس الثنائي للحصول على Cu₂I₂ أو CuI :



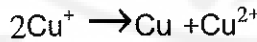
وهذا التفاعل عكس المتوقع من قيم كمونات الأكسدة والإرجاع النظامية التالية ، التي وفقاً لها كان يجب على اليود الحر التفاعل مع أيون النحاس الأحادي ، إلا أن وجود CuI غير الذواب رفع كمون الأكسدة :

$$E^0 \text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^{+} = +0.16 \text{ V} \quad \text{و} \quad E^0 \text{I}_2/\text{I}^{-} = +0.54 \text{ V}$$

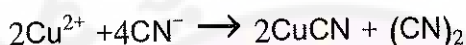
ويمكن أن يتشكل CuCl بلونه الأبيض من تفاعل أكسيد النحاس الأحادي مع حمض كلور الماء أو من النحاس مع كلوريد النحاس الثنائي :



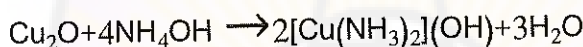
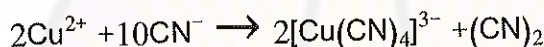
وتجدر الإشارة هنا إلى أن هاليدات النحاس الأحادية ضعيفة الثبات في المحاليل المائية على غرار أملاح الذهب الأحادي ، حيث يتضح أن سير التفاعل يتجه وفق ما رأيناه في التفكك الذاتي لأيون النحاس الأحادي :



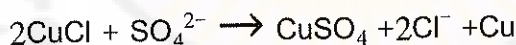
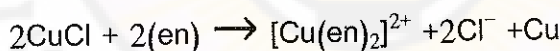
ويفسر ذلك طبعا" بأن أيونات النحاس الثنائي تمتلك قيمة" مرتفعة من الطاقة الشبكية وطاقة الإمالة وثابت التشكل بالمقارنة مع تلك القيم العائدة للأيون الأحادي ، إلا أن هذا التفكك أو هذا التوازن لهاليدات النحاس الأحادي ينعكس نحو تثبيت المركبات برقم الأكسدة +1 تبعاً لطبيعة الأيونات أو المرتبطات الموجودة في المحلول ، مثل ما رأينا في حالة أيون اليود الذي منع التفكك الذاتي ليوديد النحاس الأحادي، وتقوم بذات الدور أيونات السيانيد ، التي ترسب سيانيد النحاسي، والذي ما يلبث أن يذوب بزيادة CN^- بسبب المعقد المتشكل وكذلك مرتبطة النشادر التي تمنع التفكك الذاتي للنحاس الأحادي:



وبجمع التفاعلين نجد التفاعل الإجمالي :



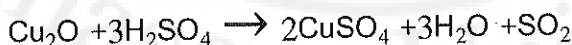
لكن وبالمقابل ، تقوم بعض المرتبطات المخيلية مثل الإثيلين ثنائي أمين وأيونات أخرى، وبخاصة تلك التي تميل إلى تشكيل روابط أيونية مع النحاس الثنائي مثل SO_4^{2-} و ClO_4^- بدور معاكس للأيونات السابقة ، أي إنها تقوم بتثبيت النحاس الثنائي ، و بعبارة أخرى ، تساعد على التفكك الذاتي لأيونات النحاس الأحادي :



ويمكن أن نلاحظ هذه الظاهرة عندما يتفاعل حمض الكبريت المخفف مع أكسيد النحاسي ، حيث يتشكل في البدء Cu_2SO_4 ويتفكك ذاتياً لاحقاً :



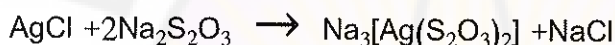
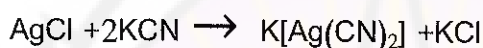
في حين يعطي حمض الكبريت المركز والساخن:



ويستفاد من كلوريد النحاس الأحادي بقدرته على امتصاص CO في وسط حمضي من حمض كلور الماء المركز ، إذ يتشكل المعقد CuClCO .

-هاليدات الفضة برقم الأكسدة +1

تتبلور معظم هاليدات الفضة وفق بنية كلوريد الصوديوم الأيونية مع وجود نصيب للرابطة المشتركة التي تظهر بوضوح في يوديد الفضة ولاسيما أنه صعب الذوبان في النشادر ، على العكس من الهاليدات الأخرى التي تذوب في النشادر والسيانيد وثيو كبريتات نظرا " لتشكل المعقدات :



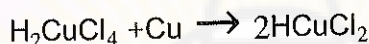
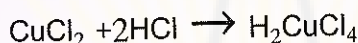
ويستفاد من التفاعل الأخير في عمليات تثبيت الصورة السالبة أثناء عمليات التصوير ، إذ تزال طبقة بروميد الفضة المتبقية على سطح لوح أو فيلم التصوير بفعل ثيو كبريتات الصوديوم . كما يمكن لكلوريد الفضة أن ينحل بفعل حمض كلور الماء المركز ليشكل المعقد $[\text{AgCl}_2]^-$. يمكن لكلوريد الفضة أن ينفك بالحرارة وبوجود الهيدروجين إلى الفضة الحرة ، وكذلك بتأثير الضوء

-هاليدات الذهب برقم الأكسدة +1

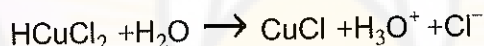
لا يعرف إلى الآن فلوريد الذهب الأحادي ، كما أن كلوريده وبروميده ويوديده غير ثابتة تجاه الحرارة ، وتتناقص هذه الثباتية على التوالي ، إذ إن اليوديد يعد ماصا للحرارة . تعاني هاليدات الذهب الأحادي من التفكك الذاتي في المحلول المائي ، كما نوهنا إلى ذلك . يحضر AuCl على هيئة مسحوق أصفر من تسخين Au_2Cl_6 عند الدرجة 160 مئوية .

-هاليدات النحاس برقم الأكسدة +2-

تحضر الهاليدات اللامائية برقم +2 من فعل الهالوجين على النحاس عند درجات مرتفعة من الحرارة ، ويكون الفلوريد عديم اللون ومن طبيعة أيونية ، في حين يكون الكلوريد أصفر اللون ومن طبيعة مشتركة ، ويتشكل من سلاسل لا نهائية تتجمع بصورة تحتل فيها كل ذرة نحاس (متساند رباعي وجوه) مركز المربع ، وتكون مجاورة لأقرب ذرتي كلور في السلسلة المجاورة . ويسلك هنا كلوريد النحاس الثنائي كحمض لويس كأخذ لثنائية الكترونية كما في كلوريد البلاديوم . أما كلوريد النحاس المميه $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ فهو الأكثر ثباتاً ، فيتبلور وفق البنية مثمثة الوجوه المشوهة . يتحول كل من الكلوريد والبروميد (II) بالتسخين إلى الهاليد (I) والهالوجين الموافق . ويمكن أن يتفاعل CuCl_2 مع حمض كلور الماء ويشكل المعقدات (II) وبوجود برادة النحاس المعقدات (I) :



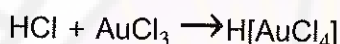
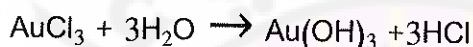
ومع الماء يترسب CuCl الأبيض :



- لا يعرف للفضة سوى فلوريد الفضة الثنائي وغير الثابت ، ويحضر من تمرير الفلور على الفضة أو على أكسيدها أو على كلوريدها أو على فلوريدها (برقم +1) . يكون AgF_2 عاملاً "مفلورا" ومؤكسداً، ولكنه يعاني من الحمهة .

- الهاليدات برقم الأكسدة +3 -

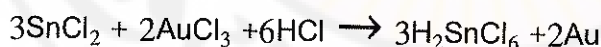
ينفرد هنا الذهب عن غيره من عناصر الفصيلة بقدرته على تشكيل الهاليدات +3، وبالمقابل لا يشكل أي هاليد برقم +2. يحضر مثلاً Au_2F_6 من فلورة Au_2Cl_6 عند الدرجة 300 مئوية ، لكنه يتفكك بارتفاع الحرارة إلى 500 مئوية . يعد ثلاثي كلوريد الذهب من أهم المصادر للحصول على مركبات الذهب الأخرى ، ويحضر على شكل بلورات حمراء ، على غرار البروميد من التفاعل بين المكونات عند الدرجة 150 للكلوريد و 200 مئوية للبروميد ، ويتحلومان في المحاليل المائية بوجود الحمض الموافق ، ويمكن أن تتشكل المعقدات $[AuX_4]^-$:



وبتسخين المعقد يتشكل في البدء بلورات حمراء من $AuCl_3$ التي ما تلبث أن تتحول بفعل الحرارة إلى $AuCl$ الأصفر والذي يتفكك من جديد إلى الذهب بالحرارة، لكن المحلول المائي لكلوريد الذهب الأحادي يقود إلى التفكك الذاتي:



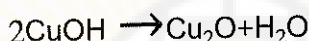
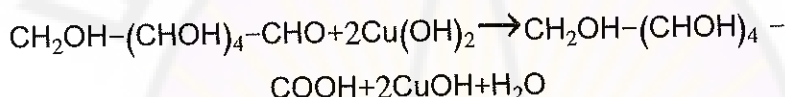
وقد نوهنا سابقاً إلى أن تفاعل الماء الملكي مع الذهب يؤدي إلى المحلول الأصفر لكلوريد الذهب الثلاثي . يمكن أن يرجع الكلوريد الثلاثي بفعل كلوريد القصدير الثنائي :



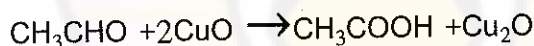
2- الأكاسيد والهيدروكسيدات

- الأكاسيد والهيدروكسيدات برقم الأكسدة +1

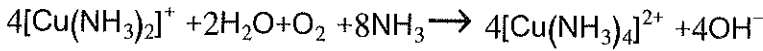
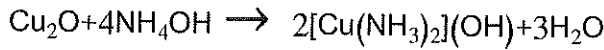
- يحضر الأكسيد Cu_2O إما من تسخين النحاس بجو من الأكسجين أو أكسيده عند 1000 مئوية ، أو من إرجاع أملاح النحاس الثنائي بمرجع عادي مثل الغلوكوز(سكر العنب) أو الهيدروكسيل أمين أو حتى كبريتيد الصوديوم ، في وسط قاعدي . ويستفاد من هذه الخاصية الكشف عن وجود بعض المواد العضوية المرجعة كالسكر وذلك باستخدام ما يدعى محلول فهلنغ المحضر من محلول قلوي لكبريتات النحاس الثنائي مع طرطرات الصوديوم أو البوتاسيوم إذ يترسب الهيدروكسيد الأحادي بالغليان إلى الأكسيد الأحادي بلونه الأحمر وبوجود المادة العضوية المطلوب الكشف عنها ، حيث تتأكسد الزمرة الألدهيدية إلى زمرة كربوكسيلية بالحرارة :



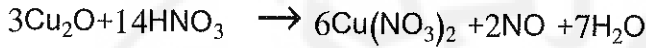
كما يمكن أن يحضر من تفاعل الألدهيد مع أكسيد النحاس :



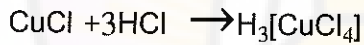
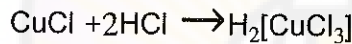
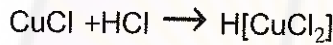
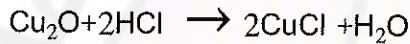
بعد أكسيد النحاس الأحادي أكثر ثباتاً من أكسيد الفضة Ag_2O ، و من CuO أيضاً ، وهو صعب الذوبان في المحلول المائي كما رأينا ، لكنه ينحل بسهولة في محلول النشادر والحموض الهالوجينية المركزة ، ليعطي المعقدات غير الملونة والذوابة في المحلول المائي $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^+$ و $[\text{CuX}_2]^-$ ، وتتحول بسهولة إلى المركبات الموافقة لرقم الأكسدة +2 ، إذ ينقلب المعقد النشادري غير الملون إلى اللون الأزرق الموافق لـ +2 لدى تعرضه للهواء الجوي :



لكن بالمقابل يتعذر أكسدة مركبات النحاس الأحادي الصلبة بالهواء الجاف .
ينحل الأكسيد Cu_2O في الحموض الأكسجينية المركزة والمخففة كما رأينا ذلك سابقاً،
ويمكن أن نضيف حالة حمض الآزوت :

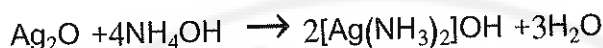
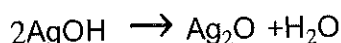
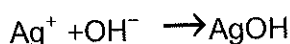
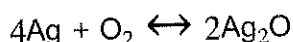


أما مع حمض كلور الماء فيعطي في البداية راسباً أبيض ينحل بزيادة من
الحمض لتشكيل معقدات متنوعة الصيغة برقم أكسدة +1 :

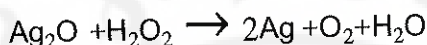


يستعمل الأكسيد Cu_2O ، لثلوين الزجاج بالأحمر، ويدخل في تركيب الطلاء
المعد للمراكب البحرية .

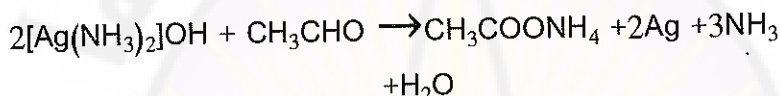
- يمكن تحضير أكسيد الفضة الأحادي من المكونات عند الحرارة 300 مئوية
وتحت 15 جو، وإذا لم يعزل الأكسيد فسينزاح التوازن نحو التفكك ؛ لأنه يتفكك
أصلاً عند هذه الدرجة من الحرارة وتحت الضغط الجوي ، كما يمكن تحضيره من
أيون الفضة مع أساس قلوي حيث يترسب بالبدء الهيدروكسيد غير الثابت إلا بحضور
محلول غولي ، حيث يتفكك بدونه ، أضف إلى ذلك أن الأكسيد المتشكل يذوب
بهيدروكسيد الأمونيوم ، نظراً لتشكيل المعقد النشادري :



يُرجع Ag_2O بسهولة بالهيدروجين أو بالماء الأكسجيني وبقليل من الحرارة :



يمكن ترسيب الفضة من المعقد النشاردي السابق بوجود الألدهيد :

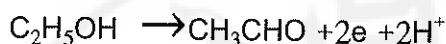
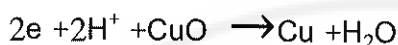


- لا يعرف للذهب أي أكسيد برقم الأكسدة +1 ، و يعتقد أنه المادة المترسبة من إضافة أساس إلى المعقد KAuBr_2 ، لكن لا يمكن نزع الإمالة عنه دون أن يفقد الأكسجين .

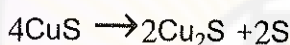
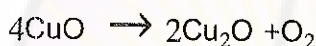
- الأكاسيد والهيدروكسيدات برقم الأكسدة +2 -

- يحضر CuO الأسود إما من التسخين المباشر بين مكوناته عند 300 مئوية، أو من التفكك الحراري لكريوناته أو نتراتيه أو كبريتاته أو هيدروكسيده ، ويحضر هذا الأخير إما من تفاعل أيون النحاس الأخضر مع أيون أسس قلوي ، أو أيون النحاس في محلول النشار حيث يتبلور الهيدروكسيد منقلبا" إلى الأزرق ، ويحتوي المحلول النشاري لهذا الهيدروكسيد وبآن واحد ، على $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4](\text{OH})_2$ و $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2](\text{OH})_2$. يتصف هيدروكسيد النحاس بصفات مذذبة ضعيفة جدا" ، فيمكن أن ينحل في الأسس القلوية المركزة مشكلا" معقدات شديدة الزرقة من الصيغة $[\text{Cu}(\text{OH})_4]^{2-}$ أو CuO_2^{2-} التي سرعان ما تتفكك لتعطي الهيدروكسيد ، مما يؤكد الحمضية الضعيفة لهذا الهيدروكسيد .

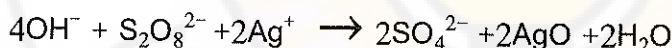
يُرجع هذا الأكسيد بالغول الإيثيلي حيث يُطلب من الطالب في المختبر أن يقوم بتسخين شريط نحاسي حتى الاحمرار ثم غمسه ولمرات في المحلول الغولي فيتحول الأكسيد إلى النحاس الأحمر ، ويتحول الغول إلى الدهيد وفق تفاعلات الأكسدة والإرجاع الأيونية التالية :



يُرجع هذا الأكسيد بسهولة عند تسخينه مع الهيدروجين أو أحد المعادن ، ولا سيما أنه أقل ثباتاً من الأكسيد الأحادي وحتى الكبريتيد الأحادي ، اللذين ينتجان عن التفكك الحراري للأكسيد CuO عند 900 مئوية ، والتفكك الحراري للكبريتيد CuS عند 300 مئوية:



- يمكن للفضة أن تشكل الأكسيد AgO من إضافة ثنائي فوق كبريات البوتاسيوم إلى محلول نترات الفضة :



كما يمكن أن يتشكل من تفاعل الأكسيد Ag₂O مع فوق منغنات البوتاسيوم في وسط قلوي :

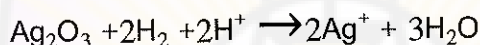
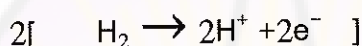
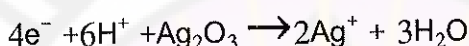


يسود الاعتقاد أن الأكسيد المتشكل قد يكون من فوق الأكاسيد ، إلا أن تحميض الوسط ، لا يعطي الماء الأكسجيني .

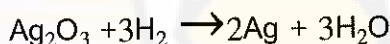
تتفكك محاليل أكسيد الفضة AgO بسهولة بفعل الحموض المؤكسدة غير حمض الآزوت ، ولا سيما أن الكمون النظامي للثنائية $E^0 \text{Ag}^{2+}/\text{Ag} = 1.98\text{V}$ ، مما يؤكد القوة المؤكسدة للفضة الثنائية في وسط من حمض الآزوت .

- الأكاسيد برقم الأكسدة +3

- يعتقد وجود الأكسيد Ag_2O_3 ، ولكن الصيغة الحقيقية تشير إلى وجود الفضة الأحادية والثلاثية بأن واحد : $\text{Ag}^{\text{III}}/\text{Ag}^{\text{I}}\text{O}_2$ ، هذا ما تدل عليه الدراسات المغناطيسية ، التي تشير إلى وجود المغناطيسية الطردية العائدة للفضة (III) ؛ لأن الفضة (I) بمغناطيسية عكسية . ويمكن إرجاع هذا الأكسيد بالهدروجين بوسط حمضي أو بدونه :



ويمكن أن يتحول أيون الفضة إلى الفضة مباشرة :



- بالمقابل ينفرد الذهب بقدرته على تشكيل الأكسيد الثابت Au_2O_3 الذي يتفكك مع ذلك بالحرارة حوالى 150 مئوية إلى مكوناته ، والذي يحضر على شكل مسحوق بني بانتزاع الماء حرارياً من الهيدروكسيد الموافق $\text{Au}(\text{OH})_3$ ، والمتشكل أصلاً من إضافة أيونات الهيدروكسيل إلى محلول الأيون المعقد $[\text{AuCl}_4]^-$ أو إلى محلول الأيون Au^{3+} . كما يتشكل من تفاعل أكسيد المغنيزيوم مع المعقد HAuCl_4 :



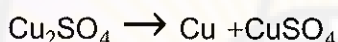
يُعد هيدروكسيد الذهب الثلاثي مذذبا" فهو يذوب بسهولة في الحموض مشكلا" أملاح الذهب (III) الصفراء ، وفي الأسس القلوية الساخنة ، على العكس من هيدروكسيد النحاس الثنائي إذ تتشكل في محلول هيدروكسيد البوتاسيوم ؛ بلورات صفراء من ذهابات البوتاسيوم $K[Au(OH)_4]$ أو $KAuO_2 \cdot 3H_2O$.

بعض أملاح الحموض الأكسجينية

- تُعد كبريتات النحاس الأحادي ، المركب الأيوني الوحيد للنحاس الأحادي ، وتحضر من تسخين الأكسيد Cu_2O مع كبريتات الميثيل $(CH_3)_2SO_4$ عند 100 مئوية :

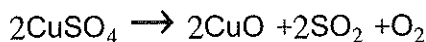


وكما لاحظنا سابقا" فإنها تتفكك ذاتيا" في المحلول المائي ، لكن من الممكن تثبيت مركبات النحاس الأحادي ومنعها من التفكك الذاتي بإضافة الغول الإيثيلي إلى محلول من كبريتات الأمونيوم والنشادر لإذابة Cu_2O لتشكل بلورات $[Cu^I(NH_3)_2]_2SO_4$:

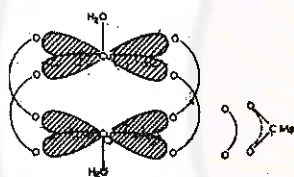


- تُعد كبريتات النحاس المائية الزرقاء من أهم مركبات النحاس الأكسجينية ، وتأخذ الصيغة $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ أو $[Cu(H_2O)_4]SO_4 \cdot H_2O$ ، حيث يتساند النحاس مع أربع مرتبطات ماء هي ماء تبلور ، تقع في مستوٍ واحد ضمن بنية مثمثة الوجوه ، يشغل رأسها في الهرمين العلوي والسفلي ذرتا أكسجين تعودان إلى أيونين من أيونات الكبريتات SO_4^{--} أحدهما يرتبط بأيون النحاس الثنائي ، والآخر يرتبط بأيون نحاس آخر مجاور . أما جزيء الماء الخامس فهو ماء إماهة ، لا يرتبط مباشرة بأيون النحاس ، وإنما يشكل رابطتين هيدروجينيتين مع ذرتي أكسجين تابعتين لجزيئين من مرتبطات الماء الأربع المرتبطة مع النحاس ، كما يشكل هذا الجزيء من جهة أخرى ، رابطتين هيدروجينيتين مع ذرتي أكسجين تابعتين للكبريتات . يمكن لمعقد كبريتات الرباعي ماء أحادي التمي $[Cu(H_2O)_4]SO_4 \cdot H_2O$ أن يفقد جزيء الإماهة أولا" بالتسخين اللطيف 54 مئوية ، و بازدياد الحرارة يبدأ بفقدان جزيئات ماء التبلور

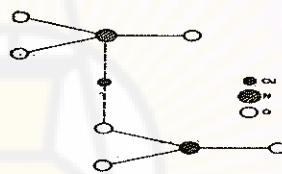
بالترديد حتى يفقد كلها عند 300 مئوية متحولاً إلى الكبريتات اللامائية البيضاء ،
وببلوغ الدرجة 650 مئوية تتفكك الكبريتات:



تستعمل كبريتات النحاس في عدة مجالات ، أهمها تجفيف المركبات الكيميائية ،
وفي صناعة المدخرات و تلبس المعادن . تعرف أيضاً " الكبريتات
 $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ بأربع جزيئات نشادر متساندة مع النحاس ، ولا يمكن أن
تتجاوز هذا العدد بسبب الروابط الهيدروجينية الضعيفة بين جزيئات النشادر ، بحيث لا
تستطيع الاحتفاظ بالجزء الخامس. تعرف للنحاس النترات من الصيغة العامة
 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ، حيث يرتبط النحاس بذرة آزوت من جهة أولى ، ويرتبط بذرة
أكسجين من جهة أخرى. وكذلك تعرف خلاص النحاس أحادي التمييه وثنائية التماثر
 $\text{Cu}_2(\text{OCOCH}_3)_4 \cdot (\text{H}_2\text{O})_2$ ، حيث تحاط ذرات النحاس بذرات الأكسجين بقاعدة
مربعة .



الروابط في خلاص النحاس
أحادية التماثر

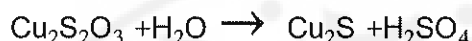
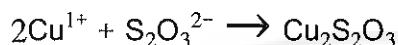
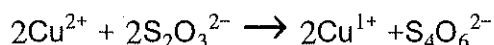


جزيء نترات النحاس في الحالة
البخارية

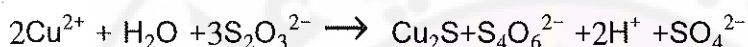
يمكن لأيون النحاس أن يشكل مع أيون ثيوكبريتات في الوسط الحمضي في البدء
معقداً غير ملون ، وبالتسخين يترسب مزيج بلون بني غامق من كبريتيد النحاس
والكبريت الحر وفق التفاعل الإجمالي:



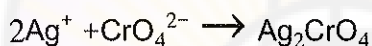
أو قد تحدث التفاعلات التالية ، حيث يتكون في البدء أملاح حموض متعددة النشون ، حيث ينتفي وجود الكبريت في النواتج :



أو التفاعل الإجمالي الأيوني التالي:



- كما يمكن للفضة أن تشكل مركبات أكسجينية نذكر منها الكرومات الحمراء القرميدية والفسفات الصفراء ، وتذوبان بحمض الآزوت وهيدروكسيد الأمونيوم، وتفسر التفاعلات التالية تشكلهما :



3- معقدات عناصر فصيلة النحاس

- المعقدات الهالوجينية

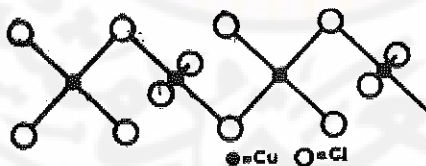
- المعقدات الهالوجينية برقم الأكسدة +1 و +2 و +3

تأخذ المعقدات الهالوجينية برقم +1 الشكل العام $\text{A}[\text{MX}_2]$ وبالعدد التساندي 2 حيث A معدن قلوي غالبا" و X أحد الهالوجينات ، وهي رباعية الوجوه مثل $\text{K}_2[\text{CuCl}_3]$ و $\text{K}_3[\text{CuCl}_4]$. وتعرف المعقدات الهالوجينية رباعية الوجوه برقم +2 في حالة النحاس مثل $\text{K}_2\text{CuCl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ وهي نادرة في حالة الفضة . بما أن حقل المرتبطات هنا ضعيف فستتوزع أربعة إلكترونات في المدارين e_g ، وخمسة

الالكترونات في t_{2g} ، بحيث تقترب المرتبطات كثيرا" من أيون النحاس المركزي لتشكل روابط قوية ، وهذا ما يشوه رباعي الوجوه ، حسب مفعول جان – تيلر . ويمكن في بعض الحالات تشكل بعض المعقدات مثمثة الوجوه لكنها مشوهة ، ويكون التشوه على أشده في المعقدات رباعية الوجوه ، حيث تبين وجود أربع روابط قصار واقعة في مستوٍ واحد ، و رابطتين طوال عموديتين على مستوي الروابط الأربع القصار . يلاحظ مثل هذا التشوه في المعقدات $[CuCl_2(H_2O)_2]$ و $Cs[CuCl_3]$ و $K[CuCl_3]$ و $[Cu(H_2O)_2(NH_3)_4]^{2+}$.

تجدر الإشارة إلى أن التساند الرباعي قد يكون رباعي وجوه أو مربع مستوي تبعاً لطبيعة الكاتيون وحجمه فإذا كان الكاتيون كبير الحجم ، فالمعقد الناتج سيكون رباعي وجوه مشوه كما في $Cs_2[CuCl_4]$ و $Cs_2[CuBr_4]$ بلون برتقالي . أما إذا كان الكاتيون صغير الحجم ، فالمعقد الناتج سيكون مربعاً مستوياً مثل $(NH_4)_2[CuCl_4]$ بلون أصفر شاحب . أضف إلى ذلك أن بعض معقدات النحاس الهالوجينية والهالوجينية المختلطة مثل $[Cu_2Cl_6]^{2-}$ أو $Cs[CuCl_3]$ و $[Cu_2Cl_4(CH_3CN)_2]$ تستطيع أن تشكل سلاسل لانهائية من الأيونات $[Cu_2Cl_6]^{2-}$ ، حيث يتساند فيها النحاس مع أربع مرتبطات كلور واقعة مستوٍ واحد ، وتشارك المرتبطة الرابعة في أحد الرؤوس في الوحدة المؤلفة من $CuCl_3$ ، وهذا ما يقود إلى المعقد الحلزوني .

يمكن مصادفة معقدات النحاس برقم 3+ كما في المعقد الفلوري الوحيد بأعلى تساند يمكن أن يصل إليه النحاس : $K_3[CuF_6]$. يمكن الحكم على البنية البلورية العزم المغنطيسي ، حيث يشير إلى وجود إلكترونين أعزبين ، مما يستدعي توزيع الإلكترونات وفقاً لـ $(e_g)^2(t_{2g})^6$ ، وهذا ما يتفق وبنية مثمثة الوجوه .



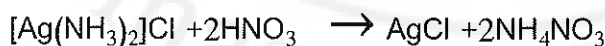
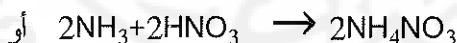
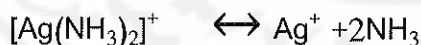
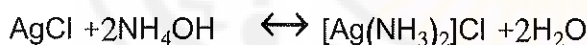
البنية الحلزونية لأيون النحاس $[Cu_2Cl_6]^{2-}$ أو بوجه عام $[(CuCl_3)^2-]_n$

- تكون معقدات الذهب (III) ثابتة وهي مربعة بف المعقد $K[AuBr_4] \cdot 2H_2O$ ،
أما المعقد $Cs[AuCl_3]$ فيحتوي وبآن واحد على $Au(I)$ و $Au(III)$ ، حيث تغدو
صيغته على النحو : $Cs_2[(Au^I Cl_2)(Au^{III} Cl_3)]$.

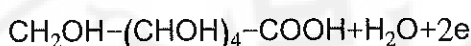
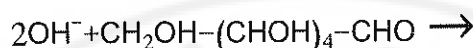
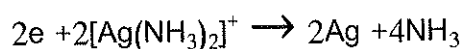
- معقدات أخرى

- تشكل المعادن الثلاثة معقدات نشادرية تتضمن الأيونات الخطية من الشكل
 $[M(NH_3)_2]^+$ ، برقم أكسدة +1 . ويمكن أيضا أن تتشكل معقدات نشادرية الكيلية أو
معقدات مع البيريدين . كما تنتج المعقدات غير الثابتة من تفاعل الفسفين والأرسين مع
هاليدات هذه المعادن مثل : H_3PCuBr و Et_3PCuI و Et_3AsCuI . تكون هذه
المعقدات رباعية التماثل في محلول البنزن ، حيث دلت الدراسات على أن بنية المعقد
 $(Et_3AsCuI)_4$ رباعية الوجوه . يمكن للنحاس (I) أن يشكل مع ثيو البولة
 H_2NCSNH_2 (Thiourée) المعقدات التي تحتوي عدداً من جزيئات البولة يتراوح
بين 1 و 4 لكل أيون نحاس . كما تتشكل معقدات سيانيدية برقم +1 بالصيغة الأيونية
العامة $[M(CN)_2]^-$ ، وتكون أحادية التماثل في حالتي الذهب والفضة ، وتحتوي
أيونات بوليميرية كما لاحظنا أثناء دراسة فصل المعقدات ، حلزونية في معقد النحاس
 $K[Cu(CN)_2]$.

- يمكن أن تتشكل معقدات الفضة النشادرية وفقاً للتفاعلات التالية ، وينحل
المعقد في حمض الآزوت ؛ لأن أيون الهيدروجين الحمضي يتفاعل مع النشادر الناتج
عن توازن تشكل المعقد النشادري مما يسمح بإعادة ترسيب كلوريد الفضة من جديد :

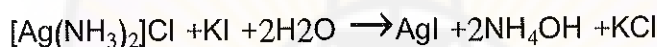


إن إضافة الغلوكوز إلى معقد الفضة النشادري سيقود إلى إرجاع الفضة (I) في المعقد إلى تشكل الفضة على شكل مرآة فضية ، كما هو مبين في التفاعلات الأيونية التالية:

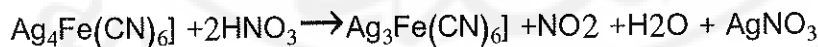


للبحث عن أيونات الفضة التي قد تنتج عن توازن تشكل المعقد النشادري :

(ثابت تشكله $[Ag(NH_3)_2]^+$, $K = 6.8 \times 10^8$) ؛ يستفاد من تفاعلها مع أيونات اليود ثابت جداء ذوبانها $Ps = 1.5 \times 10^{-16}$ أقل بكثير من ثابت التشكل مما يتيح ليوديد البوتاسيوم مثلاً أن يتفاعل مع معقد كلوريد الثنائي نشادر فضة ، لتشكيل راسب أصفر من يوديد الفضة يذوب بزيادة من يوديد البوتاسيوم :

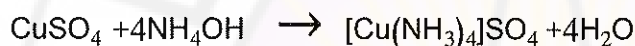
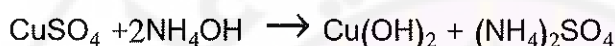


يمكن أن تشكل نترات الفضة مع معقد سداسي سيانوحديد رباعي البوتاسيوم وثلاثي البوتاسيوم معقدات استبدال على النحو التالي ، ويلاحظ أن إضافة أي مؤكسد كحمض الآزوت المركز مثلاً سيؤكسد طبعاً "معقد الحديد الثنائي وينقله إلى الثلاثي:

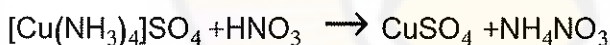


- أما المعقدات برقم الأكسدة +2 ؛ فتلاحظ مثلاً عند النحاس بوجود المرتبطات الأزوتية ، وتكون المعقدات رباعية التساند أكثر ثباتاً من المعقدات سداسية التساند ومع ذلك فهي عديدة وقد نوهنا إلى بعضها لدى دراسة معقدات الحديد(II) ، ومنها أيضاً :
- معقدات ثابتة مربعة مستوية :

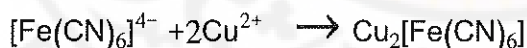
$[Cu(dipy)_2]^{2+}$ و $[Cu(en)_2]^{2+}$ و $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ ، ويحضر المعقد النشادري الأخير الأزرق من تفاعل زيادة من هيدروكسيد الأمونيوم إلى أيون النحاس ، حيث يتشكل في البداية راسب أزرق من هيدروكسيد النحاس سرعان ما ينحل لتشكيل هذا المعقد :



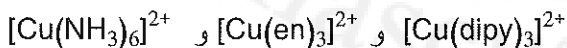
يتفكك هذا المعقد في هيدروكسيد الصوديوم ، ليعطي المكونات بلون أزرق سماوي، كما يتفكك في حمض الآزوت :



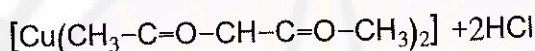
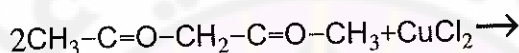
يمكن أن يشكل النحاس الثنائي مع معقد سداسي سيانوحديد رباعي البوتاسيوم معقدات استبدال جزئية أو كلية كما رأينا في معقدات الحديد الثنائي :



- معقدات قليلة الثبات ومثمثة الوجوه :



- تشكل أملاح النحاس(II) مع مرتبطة الغلسين المعقد المربع المستوي غليسيناتو نحاس(II) : $[(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2)_2\text{Cu}]$ أو اختصاراً $[\text{Cu}(\text{gly})_2]$ ، حيث يقوم أكسجين وآزوت الغلسين بالتساندة مع أيون النحاس(II) . أضيف إلى ذلك أن هذا الأيون يشكل مع مرتبطة ثنائي ميثيل غلوكتيسيم ثنائية السن معقدات مربعة مستوي وهو أيون مكرر (ثنائي ميثيل غلوكتيسيماتو) نحاس (II) ، حيث تتساند ذرات الآزوت الأربع القادمة من مرتبطين لميثيل غلوكتيسيم . كما يمكن أن يكون التساند عن طريق الأكسجين مثل β -كيتونات و β -كيتواستيرات وحمض الأسبرين ، فمثلاً تشكل مرتبطة أسيتيل أسيتونات معقداً مكرراً (أسيتيل أسيتوناتو) نحاس(II) :



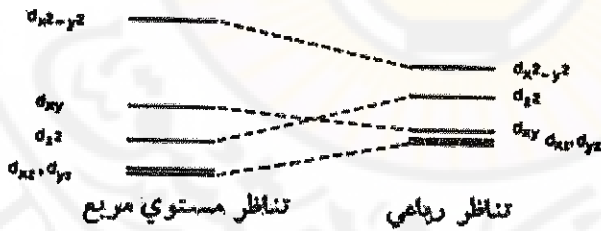
- تحضر معقدات الفضة (II) المعروفة من أكسدة أيون الفضة الأحادي إلى الفضة(II) بفوق ثنائي الكبريتات $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ وبحضور المرتبطات المناسبة ، وتتشكل المعقدات الأكثر ثباتاً من الأكسيد Ag_2O الموافق لرقم الأكسدة $+2$ مع البيريدين $[\text{Ag}(\text{py})_4]\text{X}_2$ أو ثنائي البيريدين $[\text{Ag}(\text{dipy})_2]\text{X}_2$ حيث $\text{X} = \text{NO}_2^- , \text{HSO}_4^- , \text{ClO}_4^-$.

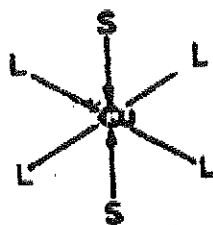
- أما المعقدات برقم الأكسدة $+3$ فهي نادرة الحدوث ، وإن صادفناها في المعقد K_3CuF_6 ، وفي المعقد الأزرق الرمادي بمغناطيسية عكسية . كما وتصادف الفضة(III) في المعقد KAgF_4 والمحضر من تسخين فلوريد البوتاسيوم KF مع AgF بجو من الفلور .

مفعول المذيبات على طيواف المعقدات

يمكن للنحاس (II) بالتشكيل الإلكتروني d^9 أن يشكل المعقدات المربعة المستوية حيث يشغل الإلكترون التاسع غير المتزوج المدار dx^2-y^2 . إذا توفرت الشروط والمرتبطات الإضافية المناسبة ، فستحتل هذه المرتبطات موقعي التساند الباقيين . وبما أن المدار dz^2 مشغول بزواج إلكتروني ، فلا يمكن لهذه المرتبطات أن تقترب أكثر من اقتراب المرتبطات الأخرى الواقعة في المستوي ، ويأخذ عندها المعقد شكلاً "رباعياً" *tétagonale* . وعندما تغدو هذه المعقدات في المحلول ، يمكن عندها لهذين الموقعين أن يشغلا بكبريتات المذيب . وكلما كان المذيب من طبيعة أساسية ، ازداد الحقل الذي تخلقه مرتبطات المذيب .

ويبين الشكل (66) مرحلة الانتقال من البنية المربعة المستوية إلى البنية الرباعية، حيث يتضح أن اقتراب جزيئات المذيب من أيونات النحاس ترفع من طاقات المدارات dx^2 و dz^2 . إن أهمية هذا المفعول تتعلق بطبيعة المذيب . وإذا أصبح المذيب أكثر أساسية فإن الانتقال من dxz إلى dx^2-y^2 ؛ سيتطلب طاقة أقل . والشيء ذاته لدى الانتقال من dz^2 إلى dx^2-y^2 . لكن الانتقال من dxy إلى dx^2-y^2 ؛ سيبقى دون تغيير .





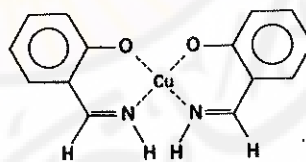
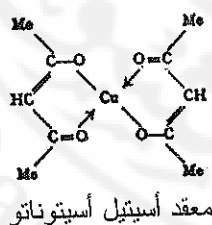
الشكل (66)

تغيرات مستويات الطاقة أثناء تحول البنية المربعة إلى الرباعية
تأثير المذيب في المعقدات

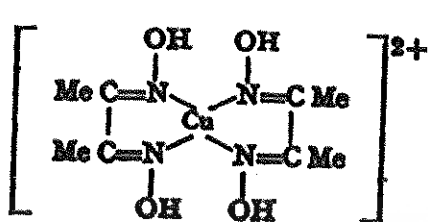
بين الجدول (16) أثر المذيب في طيف امتصاص معقد أسيتيل أسيتونات نحاس (II)

جدول (16) مفعول المذيب على طيف $[Cu(acac)_2]$

أعداد الموجة cm^{-1}	الانتقالات المحتملة إلى المدار dx^2-y^2	مذيب الديوكسان	n- بنتانول	البيريدين	البيريدين
ν_1	انتقال من dx^2-y^2 و dxz	17500	17100	15900	15100
ν_2	انتقال من dx^2-y^2	15100	15200	14800	14800
ν_3	انتقال من dz^2	13500	13000	12100	11300

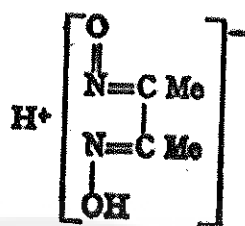


معقد مكرر (ساليسيل ألدهيد - إيمين) نحاس



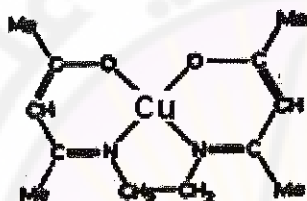
أيون معقد مكرر

(ثنائي ميثيل غلوكسيماتو) نحاس (II)



مرتبطة ثنائي ميثيل غلوكسيم

نحاس (II)



معقد مكرر (أسيتيل أسيتوناتو إيثيلين ثنائي أمين نحاس (II))

شكل (67)

أشكال هندسية متنوعة لبعض معقدات النحاس

الفصل السابع عشر

فصيلة الزنك أو الفصيلة الثانية عشرة XIIB

(Zn و Cd و Hg)

الملاح العامة للفصيلة

تضم هذه الفصيلة الأخيرة من فصائل العناصر الإنتقالية الزنك ، ويقال للتوتياء (أو الخارصين) (Zinc , $Z = 30$, Zn) و الكاديوم (Cd , $Z = 48$, Cd) و أخيراً الزئبق (Mercury = Mercur , $Z = 80$, Hg) .

تتميز عناصر هذه الفصيلة بثبات جيد تجاه فعل الهواء الجوي عند الدرجات العادية من الحرارة ، ومع ذلك تتأكسد بالهواء الجوي بارتفاع الحرارة ، كما أنها تتفرد باختلافها الشديد عن عناصر فصيلة النحاس ، ولا سيما أن تشكيلها الإلكتروني $(n-1)d^{10}ns^2$ ، يكسبها الحالة الأساسية $1S$ في حين يكون التشكيل الإلكتروني في حالة فصيلة النحاس كان $(n-1)d^{10}ns^1$ مما أكسبها التنوع في أرقام الأكسدة من $1+$ إلى $3+$ في مركباتها. بالمقابل تشكل عناصر هذه الفصيلة رقم الأكسدة $2+$ الغالب في مركباتها ، بخسارة الزوج الإلكتروني من المدار s دون المساس بالكترونات d^{10} التي تبقى على حالها ، إذ لا يوجد ما يدل على وجود رقم أكسدة أعلى من $2+$. ويفسر ذلك بارتفاع قيم طاقات التأين الثالثة لهذه العناصر ، أضف إلى ذلك أن طاقات الإمالة والطاقات الشبكية غير كافية لتعويض تلك الطاقة اللازمة للحصول على حالات الأكسدة الأعلى $3+$ وإكسابها ثباتاً كيميائياً . كما أن أنصاف أقطار التكافؤ فيها أعلى من تلك العائدة لعناصر فصيلة النحاس .

تختلف هذه العناصر عن المعادن الحقيقية في الجدول الدوري بسهولة انصهارها وتطايرها : فهي تتمتع بدرجات انصهار وغلين أخفض بكثير من تلك العائدة إلى عناصر فصيلة النحاس المجاورة لها التي تسبقها (تبلغ 419 مئوية في حالة الزنك و 312 مئوية للكاديوم و - 39 مئوية للزئبق) ، كما أن درجات غليانها أخفض من

درجات غليان الغاليوم والإنديوم والتاليوم ، الواقعة في الفصلية المجاورة لها والتي تأتي بعدها مباشرة ، وهذا يدل على ضعف الرابطة المعدنية ، حيث يبدو ذلك جليا" في حالة الزئبق ، المعدن الوحيد من بين عناصر الجدول الدوري ، الذي يبدو بحالته السائلة عند الدرجة العادية من الحرارة ، وإن أمكن الحصول على معدن الغاليوم بحالته السائلة عند حوالي 30 درجة مئوية . يمكن تفسير ضعف الرابطة المعدنية في هذه العناصر بامتلاء المدار d^{10} ، و كبر الشحنة النووية المؤثرة ، بخاصة في حالة الزئبق ، مما يؤدي إلى جذب الإلكترونين في المدار s بقوة أكبر بالمقارنة مع المعادن القلوية الترابية المشابهة لها في البنية الإلكترونية ، وقد تختلف المقارنة مع العناصر الانتقالية ، حيث سنرى أن هذا الجذب للزوج الإلكتروني في المدار s سيكون أقل بكثير عما هو عليه في هذه العناصر الانتقالية . يختلف الزنك والكاديوم ببنيتهما البلورية السداسية المكتنزة والمشوهة عن باقي العناصر المعدنية الحقيقية ذات البنية السداسية المنتظمة .

على الرغم من أوجه الاختلاف بين هذه العناصر وعناصر المعادن الانتقالية يوجد بعض أوجه التشابه من حيث قدرتها على تشكيل المعقدات ، بخاصة مع المرتبطات المانحة عن طريق الأزوت والهالوجينات والأكسجين والكبريت .

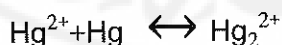
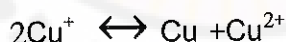
يلاحظ أن طاقات التآين الأولى لهذه العناصر مرتفعة جدا" (9.39 eV للزنك) و (8.99 eV للكاديوم) و (10.43 eV للزئبق) ، وتكون كذلك طاقات التآين الثانية مرتفعة أيضا" والتي تعادل الضعف ، والتي تُعوض بثبات المدار d^{10} ، وهي هنا تشبه من هذه النقطة العناصر القلوية الترابية . وهذه الطاقات الأولى والثانية أعلى مما هي عليه عند المعادن الانتقالية، ويعود ذلك إلى أن أنصاف الأقطار المعدنية هنا أعلى من أنصاف الأقطار للعناصر المعدنية الانتقالية ، وإلى أن تزايد حجم المدار s يجعله محجوبا" بارتفاع مفعول الشحنة النووية الفعالة ، مما يؤدي إلى سهولة نزع الزوج الإلكتروني من هذا المدار ، وتعذر وجود أيونات مشحونة بشحنة موجبة واحدة

بسيط مثل M^+ ؛ وإن كان الزئبق يشكل في مركباته الأيون $(Hg-Hg)^{2+}$ أو Hg_2^{2+} الموافق لرقم الأكسدة +1 ، وليس طبعا الأيون Hg^+ .

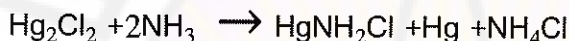
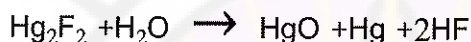
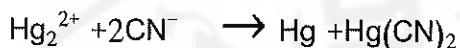
تمتد كمونات الأكسدة والإرجاع النظامية لهذه العناصر على مجال واسع ، وإن مجموع طاقات التأين الأولى والثانية متماثل في المعادن الثلاثة ، إلا أن طاقات إمالة الأيونات Zn^{2+} و Cd^{2+} ، تكون مرتفعة جدا" وهذا ما جعل الكمونات الموافقة لهذين العنصرين مختلفة عما هو عليه في حالة الزئبق : ($Zn^{2+}/Zn = - 0.763 \text{ V}$) و ($Cd^{2+}/Cd = - 0.402 \text{ V}$) وكذلك في حالة الزئبق الأحادي ($Hg_2^{2+}/Hg = + 0.789 \text{ V}$) . تشير قيم هذه الكمونات إلى الزنك ، يتمتع بقدرة إرجاعية عالية ، ويليه بالترتيب الكاديوم .

يتشابه الزنك والكاديوم فيما بينهما أكثر من تشابههما مع الزئبق ، فيتميزان بكهربائية موجبة عالية ، وهي أقل بكثير في حالة الزئبق ، وهذا ما أكدناه من قيم كمونات الأكسدة والإرجاع النظامية . وكذلك يكون هيدروكسيد الزنك مذنباً ، في حين يكون هيدروكسيد الكاديوم متوسط الصفة الأساسية ، وعلى العكس منهما ، يكون هيدروكسيد الزئبق أساس ضعيفاً جداً" . كما أن كلوريد الزنك والكاديوم من طبيعة أيونية في حين يكون كلوريد الزئبق من طبيعة مشتركة . بالمقابل تكون معقدات الزئبق الثنائي أثبت حرارياً من المعقدات الموافقة في حالتي الزنك والكاديوم .

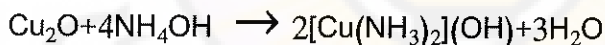
بالنظر إلى قيم الكمونات السابقة للثنائيات في حالة الزئبق الأحادي والثنائي ، يلاحظ أن سير التفاعل سيكون نحو ثبات أيون الزئبق الأحادي وعدم تفككه الذاتي ، على العكس مما لاحظناه في حالة النحاس والذهب ، حيث يتفكك الأيون الأحادي:



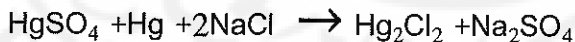
لكن وجود بعض المرتبطات والأنيونات مثل OH^- و CN^- و S^{2-} ؛ سيقال هذه الثباتية لأيون الزئبق الأحادي Hg_2^{2+} ويعكس التوازن السابق نحو اليسار ، أي إن هذه الأيونات ستساعد على التفكك الذاتي لأيون Hg_2^{2+} لتشكيل مركبات الزئبق ، ويرسب معها و بأن واحد الزئبق الحر :



لا تصادف مثل هذه المعقدات (مثل الحالة الراهنة أميدو كلوريد الزئبق (II)) والتي يكون فيها الزئبق برقم الأكسدة +1 إلا إذا كانت الروابط معدن — مرتبطة من النوع الأيوني كما في الأنيون $[\text{Hg}_2(\text{P}_2\text{O}_7)_2]^{6-}$ ، ويعود ذلك إلى عدم ميل الأيون Hg_2^{2+} لتشكيل روابط تساندية ولسهولة إرجاعها وتفككها الذاتي ، و بالمقارنة مع النحاس الأحادي ينتبث هنا النحاس الأحادي بوجود النشادر ينتبث رقم الأكسدة +1:



بالمقابل فإن وجود أيونات الكلور تحقق التوازن نحو تثبيث الزئبق الأحادي :



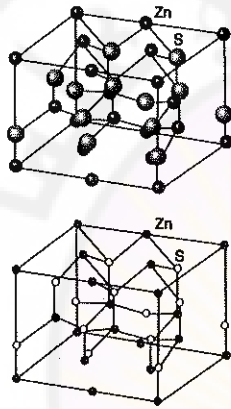
ويلاحظ أيضا أن محلول غاز ثنائي أكسيد الكبريت يقوم بالأداء ذاته نحو تشكيل الزئبق الأحادي :



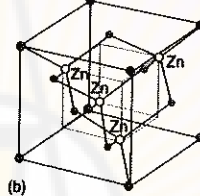
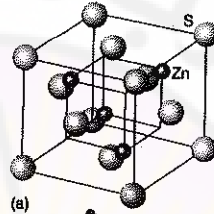
وجود المعادن وتحضيرها

1- الزنك

- يشكل الزنك ما نسبته 0.02% من القشرة الأرضية ، ويُعد كبريتيد الزنك من أهم فلزاته ، ويتمتع ببنيّتين بلوريتين نموذجيتين ، تنسب إليهما تبلور العديد من العناصر والمركبات الكيميائية ؛ وأكثرها شيوعاً "بنية البلند المكعبة" ، في حين تكون الثانية نادرة وهي بنية الفورتزيت السداسية .



ZnS بنية الفورتزيت



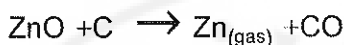
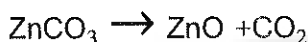
ZnS بنية البلند

شكل (68)

تصادف عادة مع فلزات الزنك فلزات الحديد والكادميوم على هيئة كبريتيدات، كما تصاحبها الكثير من المعادن الأخرى النادرة مثل الإنديوم والغالسيوم والجرمانيوم ، بالإضافة إلى الشوائب على شكل سيليكات كلسية ، والتي تتضمن غالباً " فلز الغالين وهو كبريتيد الرصاص . يصادف الزنك أيضاً" على شكل كربونات $ZnCO_3$ و سيليكات الزنك $SiO_2 \cdot 2ZnO$ أو (Zn_2SiO_4) .

- يحضر الزنك وفق الطريقة الجافة بتحويل فلز الكبريتيد أو الكربونات إلى أكسيد وإرجاعه بالفحم عند الدرجة 1400 مئوية وفق التفاعلات التالية ، حيث ينتج

بحالته البخارية (غليانه عند 907 مئوية) ، ويمكن التخلص من الكبريت على هيئة كبريتات في النهاية:

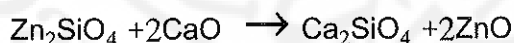


ويتطلب عادة إرجاع ZnO كميات كبيرة من أحادي أكسيد الكربون، والتي تنتج من التوازن التالي عند الدرجة 950 مئوية:



تجدر الإشارة هنا إلى وجوب تبريد الغازات الناتجة بأسرع ما يمكن ، لمنع حدوث أية أكسدة ممكنة لمعدن الزنك . يكون الزنك الناتج هنا مشوباً ، وتبلغ نقاوته 98% . ولتتقيته لتصل درجة النقاوة إلى 99.993% تلجأ الصناعة عادة إلى تقطيره تقطيراً مجزأ ، وتحت الضغط للتخلص من الكاديوم والرصاص ؛ اعتماداً على الفروق في درجات الغليان ، إذ يغلي الكاديوم عند الدرجة 768 مئوية ، والرصاص عند 1755 مئوية .

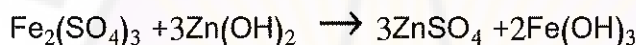
- أما الطريقة الثانية فتدعى الطريقة الرطبة بمرادو يبلغ أكثر من 60% ، وتعتمد على تسخين البلند وتحويله إلى الأكسيد . إذا كان الفلز مصاحباً للسليكات تمزج هذه مع البلند المشوي والحاوي على شوائب كلسية ، حيث يقوم أكسيد الكالسيوم الحي بإزاحة أكسيد الزنك :



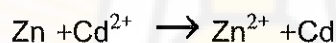
أما إذا كان الفلز مصاحبا" لفلزات الحديد ؛ فسيتشكل في البدء فيريت الزنك $ZnFe_2O_4$ أو $Fe_2O_3 \cdot ZnO$ ،الذي يذاب بمحلول حمضي ساخن ، وليكن حمض الكبريت (بتركيز 10% عند الدرجة 60 مئوية) الذي يحول الزنك إلى كبريتات الزنك (الواجب تنقيتها مباشرة وإلا فإن هذه الشوائب ستنتقل ثانية أثناء عملية التنقية النهائية اللاحقة بالتحليل الكهربائي وترسب على الكاثود) . كما أن حمض الكبريت يحول أي جزء من فلز الحديد الثنائي إلى الثلاثي بوجود ثنائي أكسيد المنغنيز كمؤكسد قوي :



يمكن أن تحصل حمضة كبريتات الحديد الثلاثي بوجود أكسيد الزنك في الفيريت ، ويتشكل هيدروكسيد الحديد ويعزل :



للتخلص في هذه المرحلة من وجود أي معدن مثل النحاس أو الكاديوم ، يتوجب إضافة مسحوق الزنك قبل إجراء عملية التحليل الكهربائي :



وفي جميع الأحوال، إذا كان المراد هو الحصول على نقاوة عالية للزنك ، يتوجب اللجوء إلى التحليل الكهربائي للمحلول النقي لأملاح الزنك (هنا كبريتات الزنك) . تستخدم الأنودات من الرصاص ، والكاثودات من الألومنيوم ، مع تطبيق 3.5 فطا" ومع تيار كهربائي تتراوح شدته ما بين 350 و 1000 أمبير لكل متر مربع ، مما يتيح منع إطلاق الهيدروجين الذي قد يغطي سطح التوتياء ، ويقوم بإرجاع أيونات هذا المعدن إلى المعدن الحر بوجود أيونات الحمض. يزداد هنا طبعاً تركيز الحمض، مما يسمح باستخدامه مرة ثانية لغسل الفلز المشوي. يترسب الزنك أثناء عملية التحليل الكهربائي على الكاثود وتصل نسبة نقاوته إلى 99.98% .

2-الكادميوم

تبلغ نسبته في القشرة الأرضية نحو $2 \times 10^{-5} \%$ ، ويصاحب غالبا فلزات الزنك وبخاصة البلند ، ويتموضع الكادميوم على شكل كبريتيد. ويكون الكادميوم منتجا ثانويا أثناء تعدين الزنك ، إذ يتحول معه إلى الأكسيد الموافق على شكل مسحوق ، ويخضع أيضا مع الزنك ، إما للطريقة الجافة بإرجاعه بالكربون عند الحرارة 900 مئوية ، ويبرد بخار الكادميوم الناتج بالتقطير ، أو للطريقة الرطبة بإخضاع الأكسيد لحمض الكبريت وتحويله إلى الكبريتات التي ، إما أن تعالج بمسحوق الزنك أو تخضع للتحليل الكهربائي. يستعمل كل من الزنك والكادميوم في عمليات التلييس المعدني وبخاصة الفولاذ ، وفي الخلائط المعدنية ، فيصنع مثلاً خليطة من الزنك مع الألومنيوم 4% ونحاس 1.25 تتحمل العمل تحت الضغوط العالية . كما يدخل الكادميوم في خليطة وود (Wood) التي تنصهر عند 74 مئوية وتتألف من (Bi (15.5 % , Cd 30.5 % , Pb 15.5 % , Sn 38.5 % . كما يدخلان وعلى نطاق واسع في صناعة الأبيال الكهربائية (البطاريات) ، ويستعمل الكادميوم في المفاعلات النووية لقدرته على امتصاص النيوترونات.

3- الزئبق

لا تزيد نسبة الزئبق على $10^{-4} \%$ وزنا من القشرة الأرضية . وليس له سوى فلز واحد مهم فقط ألا وهو السيناير HgS (Cinabre) ، التبلور ببنية معينة (Rhomboédrique) .

يحضر الزئبق من تسخين كبريتيد الزئبق HgS ، الذي يتحول إلى الأكسيد HgO ، والذي لا يلبث أن يتفكك من جديد بالحرارة نحو 500 مئوية ، وتكثف أبخرة الزئبق الناتجة بالتبريد ، ثم ينقى بالتقطير المجزأ :



يستعمل الزئبق في مجالات عدة منها صناعة موازين الضغط والحرارة ، ومضخات التخلية (تفريغ الهواء) ، وصناعة الخلائط مع الكاديوم والفضة كملغمة في طب الأسنان ، وفي تعدين الذهب والفضة ، كما أنه يشكل الملامح مع المعادن القلوية ، كملغمة الزئبق والصوديوم المستعملة كمسرى في صناعة هيدروكسيد الصوديوم .

الخصائص الكيميائية لعناصر فصيلة الزنك

يختلف الزئبق بوجه عام بخصائصه الكيميائية عن خصائص الزنك والكاديوم، ويتفق معهما ببعض الخصائص الأخرى .

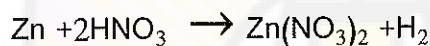
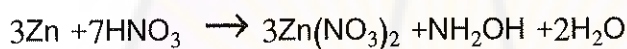
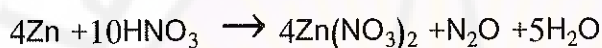
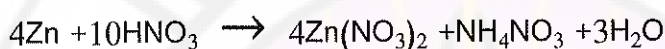
- فيتفاعل الزنك والكاديوم بصعوبة بأكسجين الهواء إذ تتشكل طبقة من الأكسيد تحمي المعدن من استمرار التفاعل، في حين تتفاعل بسهولة مع الأكسجين بالحرارة وتتشكل الأكاسيد الموافقة . على العكس من ذلك، فإن الزئبق يُعد خاملاً إذ إنه يصنف بين العناصر النبيلة في هذا الشأن ، ولا سيما أنه قد يحدث تفاعل بطيء جداً مع الأكسجين بالقرب من درجة غليانه (نحو 400 مئوية) ، ويتشكل الأكسيد الأحمر البرتقالي والذي ما يلبث أن يتفكك من جديد كما أسلفنا سابقاً .

- كذلك يتفق الزنك والكاديوم بخصائصهما تجاه فعل الحموض غير المؤكسدة مثل HCl ، وينطلق الهيدروجين ، ويكون الزئبق هنا أقل فعالية ، كما أن تفاعلها مع هذه الحموض قد يغدو بطيئاً جداً إذا كانت هذه المعادن عالية النقاوة . ويفسر ذلك إلى بأن الهيدروجين المنطلق على سطح المعدن قد يقوم بإرجاع أيون المعدن ، ويعيده إلى المعدن الحر ثانية بفعل أيون الهيدروجين الحمضي . ولتسريع عملية حدوث التفاعل تضاف بلورات كبريتات النحاس إلى المحلول ، حيث يتشكل بيل كهربائي تقوم فيه أيونات النحاس المضافة ، بأكسدة الزنك وتحريض التفاعل من جديد ، أما الزئبق فلا يتأثر في هذه الحموض المعدنية :

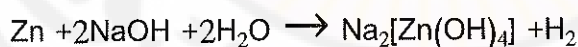


على النقيض مما ذكر ، فإن هذه العناصر الثلاثة تتفاعل مع الهالوجينات ومع بعض اللامعادن ، ولكنها لا تتحد مباشرة مع الآزوت والهيدروجين ، وهي هنا تختلف عن المعادن القلوية الترابية التي تتحد معه مباشرة .

- تتفاعل أيضا" هذه المعادن الثلاثة مع الحموض المؤكسدة كحمض الآزوت ، وتشكل معه أكاسيد الآزوت المختلفة تبعا للتركيز الملائم للتفاعل وشروط حدوثه. فيمكن أن يتشكل مع التوتياء النشادر (بتركيز أقل من 40%) أو N_2O أو هيدروكسيل أمين NH_2OH ، وقد يتشكل أيضا" الهيدروجين في حالة تمديد الحمض بالماء إلى حد كبير ، كما يتبين ذلك من التفاعلات التالية :



- أما فعل الأسس فيختلف سلوك المعدن معها باختلاف خصائص هذه الأسس، فتتفاعل الهيدروكسيدات القلوية القوية مع الزنك ، ويذوب فيها عندما تكون مركزة وساخنة ؛ نظرا" لتشكل المعقدات الناتجة عن الصفة المذبذبة لهيدروكسيد وأكسيد الزنك:



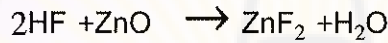
أما الكاديوم وكذلك الزئبق ؛ فلا يتفاعلان مع هذه الأسس لعدم قدرتهما على تشكيل المعقدات أو لعدم ثبات المعقدات التي قد تتشكل ، ونظرا" لكون هيدروكسيد الزئبق أساس ضعيفاً جدا" .

أهم مركبات عناصر فصيلة الزنك

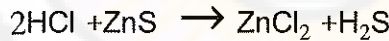
1- الهاليدات

- هاليدات الزنك ومعقداته

- يحضر أولا فلوريد الزنك بانحلال أكسيده في محلول مائي من HF ، وتتشكل بلورات مميّهة في المحلول $ZnF_2 \cdot 4H_2O$ ، وتتزعج جزيئات ماء الإماهة هذه بالتسخين ، ويكون الملح الناتج بلون أبيض وماص للرطوبة ، وينصهر عند 872 مئوية ، وتبلغ انحلاليته 2.5 غراما في 100 غ ماء عند 25 مئوية ، ويشبه بضعف انحلاليته فلوريد الكاديوم ، وتعود قلة الانحلالية إلى الطبيعة الأيونية وارتفاع الطاقة الشبكية ، وإلى تعذر تشكل معقدات هالوجينية في حالة الفلوريدات ، إذ قد يساعد تشكلها على ذوبان الفلوريدات . يستعمل فلوريد الزنك لحفظ الأخشاب ومنعها من التعفن :



- أما كلوريد الزنك فيحضر من إذابة الكبريتيد أو الأكسيد أو المعدن بمحلول مخفف من حمض كلور الماء ، ويترك حتى التبلور بتمرير غاز من HCl لمنع الحلمة ، يكون هذا الملح أكثر ذوبانا من الفلوريد 432 غ ، في 100 غ ماء وفق الشروط السابقة:

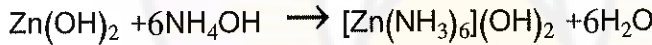


يميل الأيون الصغير ($0.74A^0$) Zn^{2+} إلى أن يأخذ التساند الرباعي ، ويحاط بأربعة أيونات كلور ببنية رباعية الوجوه . ينصهر الكلوريد عند 268 مئوية وله ناقلية كهربائية عالية في حالته المنصهرة ، وله قدرة عالية على امتصاص الرطوبة ، فيستعمل كماص لها في مجال المركبات العضوية ، كما يستخدم على غرار الفلوريد في حفظ الأخشاب منها عوارض السكك الحديدية . يستفاد من التصلب السريع لمزيج

من ZnO و $ZnCl_2$ لاستخدامه في صناعة القوالب في مجال طب الأسنان .
ويستخدم في عمليات لحام النحاس بالقصدير في عمليات تبييض المعدات والأواني
النحاسية المنزلية أو الصناعية ، إذ يتعذر لحم القصدير على النحاس المتأكسد ، مما
يستوجب إزالة أكسيد النحاس بمحلول من كلوريد الزنك المحمض بحمض كلور الماء
المخفف ، حيث يتشكل معقد حمضي خفيف يتمكن من إزالته ، و إزالة الكثير من
الأكاسيد المعدنية:

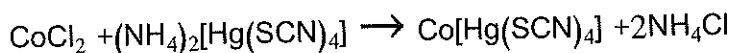


يعرف للزنك بالإضافة للمعقد الحمضي السابق المعقدات الهالوجينية $M^I ZnX_3$ و
 $M_2^I ZnX_4$ و $M_3^I ZnX_5$ ، ومعظمها أقل ثباتاً من مثيلاتها في حالة الكاديوم في
المحلول المائي ، كما يعرف المعقد $Na_2[Zn(OH)_4]$ أو Na_2ZnO_2 ، وكذلك
المعقدات النشادرية التي تتشكل من إذابة هيدروكسيد الزنك بفعل زيادة من هيدروكسيد
الأمونيوم . ويختلف الزنك هنا عن الألومنيوم ، حيث لا يذوب هيدروكسيده لعدم
تشكل معقدات نشادرية معه :



نعود ونذكر أن تفاعل أيون الزنك مع المعقدات السيانيديّة للحديد الثنائي يشكل
أيضاً "معقدات تبادلية" ، والتي نوهنا إليها في بحث معقدات الحديد الثنائي . كما أن
أيون الزنك على غرار الكوبالت ، يشكل معقدات تبادل مع معقد ثيوسيانات الزئبق
والأمونيوم ، حيث يمكن حدوث إجراء مزدوج مع أيون الكوبالت الثنائي (كلوريد
الكوبالت الثنائي المخفف) الذي يوضع قليل منه في أنبوب اختبار مع حجم مساوٍ له
من ثيوسيانات الزئبق والأمونيوم $(NH_4)_2[Hg(CNS)_4]$ ، مع الحك على جدران
الأنبوب لـ 30 ثانية مع التحريك لمنع تشكل اللون الأزرق ، يضاف مباشرة قطرتين
من محلول أيون الزنك (كبريتات) ، حيث يظهر راسب أزرق باهت يحتوي بآن

واحد كلا المعقدين ، ويمكن إجراء التجربة منفصلة لأيون الزنك وتحميض الوسط بقليل من حمض الخل :

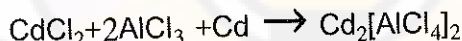
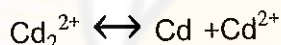


كما أمكن حدوث تفاعلات مزدوجة بين أيونات الكوبالت والزنك الثنائي بطريقة جافة : تبلى ورقة الترشيح القابلة للحرق بمحلول مخفف من نترات الزنك ونترات الكوبالت وتجفف، ثم تحرق ، حيث يتشكل زنكات الكوبالت الخضراء :



- هاليدات الكاديوم

- من المعروف أن الكاديوم الأحادي غير ثابت على الإطلاق في المحاليل المائية ، حيث يتفكك ذاتياً، ولكنه يكون ثابتاً في بعض المعقدات ، حيث يتثبت هذا النوع من المعقدات ؛ بسبب وجود الأنيون كبير الحجم الذي يتثبت بدوره الكاتيون كبير الحجم أيضاً مثل معقد الكاديوم (I) $\text{Cd}_2[\text{AlCl}_4]_2$:

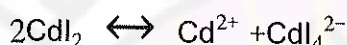


- يمكن تحضير بلورات شفافة من فلوريد الكاديوم الثنائي بتبخير محلول المعدن في HF ، أو بإضافة محلول مائي من NH_4F إلى محلول كلوريد الكاديوم . أما الكلوريد فيحضر من التفاعل المباشر بين المكونات بالحرارة أو بتسخين ما يلي :



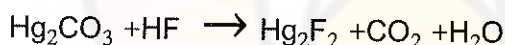
يتبلور الفلوريد كالفلورين CaCl_2 وفق البنية المكعبة مركزية الوجوه ، في حين تكون بلورات الكلوريد والبروميد واليوديد سداسية بطبقات . وتتناقص الانحلالية في الماء (غ في 100 غ ماء عند 25 مئوية) من الكلوريد حتى اليوديد 120 غ و 115 غ و 85 غ على التتابع ، في حين تبلغ انحلالية الفلوريد 4.5 غ .

تميل هاليدات الكاديوم إلى تشكيل معقدات ذاتية في محاليل مركزة ، إذ لوحظ أن أعداد النقل الكهربائي في محاليل يوديد الكاديوم غير طبيعية ؛ بسبب التوازن التالي الناتج عن إضافة زيادة من أيونات اليود إلى محلول اليوديد ، وقد تبين ذلك في طيف رامان للأيونات CdI_4^{2-} ، و CdBr_4^{2-} المماثلة إلكترونياً لـ SnBr_4 :

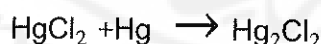


- هاليدات الزئبق الأحادية

- يحضر فلوريد الزئبق الأحادي كحالة خاصة متميزة عن الهاليدات الأخرى من تأثير محلول مائي لحمض فلوريد الهيدروجين في كربونات الزئبق الأحادي المحضر حديثاً، وتكون معظمها غير ملونة باستثناء اليوديد الأصفر ، ويدعى الكلوريد الكالوميل:

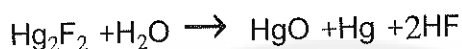


أما الهاليدات الأخرى فتحضر بترسيبها في محلول مائي من نترات الزئبقي والأيون الهالوجيني ، أو كما تظهرها التفاعلات التالية:

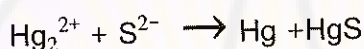
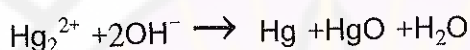
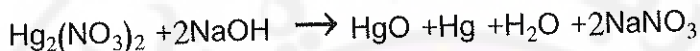




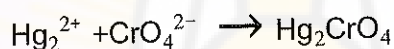
لا تبدي الهاليدات الأحادية ميلاً للذوبان في الماء ، والفلوريد هو الوحيد الذي يذوب ويتفكك فيه ، أي إنه يتحلل في الماء :



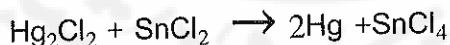
كما أن الوسط القاعدي أي وجود الأيون OH^- وأيونات الكبريتيد والسيانيد، تساعد على تفكك الزئبق الأحادي كما لاحظنا ذلك :



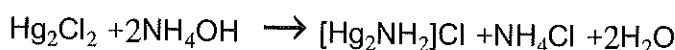
يمكن ترسيب كرومات الزئبق الأحادي الأصفر:



كما تسلك أيونات الزئبق الأحادي سلوك الثنائي مع كلوريد القصديري ، كما أنها تؤكسد معدن النحاس :



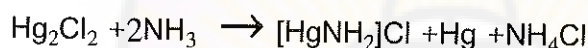
- تجدر الإشارة هنا إلى أن كلوريد الزئبق الأحادي الأبيض لا يذوب بالمحلول النشاري على غرار كلوريد الفضة ، وإنما يسود لونه ، إذ يتشكل في البدء أميديد (amidure) الزئبق +1 :



يشبه هذا المعقد بصيغته مركب NH_4Cl كلوريد الأمونيوم ، حيث تم استبدال ذرتي زئبق أحادي ، بذرتي هيدروجين ، إلا أنه غير ثابت سرعان ما يتفكك إلى الزئبق المعدني الأسود المسؤول عن لون الأميديد ، ويستخدم للكشف عن الزئبق +1 ، بالإضافة إلى تشكل راسب أبيض من أميدو كلوريد الزئبق (II) $[\text{HgNH}_2]\text{Cl}$ وفق ما يلي :

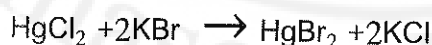


أي إن مرتبطة النشار تساعد على تفكك الزئبق الأحادي وفق ملخص التفاعلين السابقين :



- هاليدات الزئبق الثنائية

- تحضر هاليدات الزئبق الثنائي بطرائق متنوعة تبعاً لنوع الهاليد وتكون في حالتها البخارية أحادية التماثر ، فيحضر الفلوريد من فعل الفلور على كلوريد الزئبق ويحضر الكلوريد من تفاعل الكلور مع الزئبق ، أما البروميد واليوديد ، فيحضران بترسيبهما في محلول مائي يحتوي الكلوريد والأيون :



يستعمل الفلوريد في الوساطة لتحويل كلوريدات المركبات العضوية إلى الفلوريدات . ويتمتع بصفات أيونية على عكس باقي هاليدات الزئبق (II) ذات الطبيعة المشتركة ، وهذا ما يمنع وجود الأيون Hg^{2+} حراً . يمكن إرجاع هاليدات الزئبق بكلوريد القصديري ، حيث يترسب في البدء كلوريد الزئبقي الأبيض ، وبزيادة من كلوريد القصديري يستمر الإرجاع ليرسب الزئبق أسود اللون :

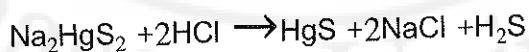
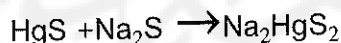
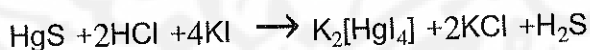
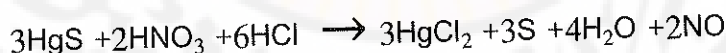


يسلك الزئبق الأحادي سلوك الثنائي :



- كبريتيدات الزئبق -

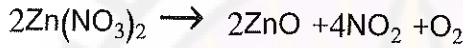
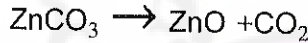
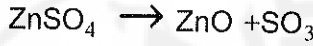
- بُعد كبريتيد الزئبق أصعب كبريتيدات الفصيلة على الذوبان ، كما أنه لا يذوب بحمض كلور الماء ولا بحمض الآزوت ، ولكنه يذوب بالماء الملكي الساخن (حجم واحد من حمض الآزوت المركز وثلاثة حجوم حمض كلور الماء المركز) ، كما يتفاعل مع كبريتيد الصوديوم ويعطي الكبريتيد المضاعف ، وبالمقابل يذوب على الساخن، بحمض كلور الماء بترسيب Hg^{2+} ضمن المعقد المتشكل مع يوديد البوتاسيوم، وهو رباعي يودو زئبق ثنائي البوتاسيوم (أو ما يدعى كاشف نسلر) :



2- الأكاسيد والهيدروكسيدات

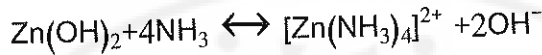
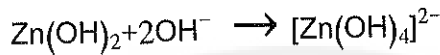
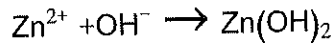
- أكسيد و هيدروكسيد الزنك

يمكن مصادفة أكسيد الزنك في الطبيعة وبكميات قليلة ببنية الفورتزيت البلورية، ويمكن تحضيره إما بحرق المعدن في الهواء أو من تسخين كربوناته (300مئوية) أو نترات (140مئوية) أو كبريتاته (770مئوية) :



إن تسخين الأكسيد يحوله تدريجيا إلى اللون الأصفر مع الحفاظ على بنيته البلورية (بنية سداسية) ، ويستعيد من جديد لونه بوجود الأكسجين والتبريد . وتعلل مثل هذه الظاهرة بظهور ما يدعى اللاستوكيومترية (أي الابتعاد عن التناسب الستوكيومترية هنا واحد من الأكسجين: إلى واحد من الزنك ، ليصبح نقص في الأكسجين أو زيادة الزنك) التي تتصف بها بعض المعادن الانتقالية ، إذ يتفكك الأكسيد جزئيا ويفقد الأكسجين متحولا إلى الصيغة المعقدة Zn_{1-x}O ، بحيث يبقى الزنك الناتج محشورا في الشبكة البلورية للأكسيد ، وهو المسؤول عن تلون الأكسيد بفعل حشر ذرات الزنك الزائدة (يحتوي الزنك الزائد حوالي 0.03% من الزنك أعلى من النسبة الستوكيومترية) . يتصف أكسيد الزنك وهيدروكسيده بصفات مذبذبة ، فهو يذوب في الحموض كانهال في الأسس ، ولكنه قليل الذوبان في الماء ، ويترسب عادة الهيدروكسيد بلونه الأبيض من تفاعل أيون الهيدروكسيل القلوي مع أيون الزنك، وأية زيادة من الهيدروكسيل تؤدي إلى زنكات معقدة تكتب صيغتها بعدة أشكال $[\text{ZnO}_2]^{2-}$ أو $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$ أو $[\text{Zn}(\text{OH})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}]^{1-}$ وقد تم فعلا الحصول على المركبات الصلبة الموافقة لهذه الأيونات من محاليلها $\text{Na}_2[\text{Zn}(\text{OH})_4]$ أو

$\text{Na}[\text{Zn}(\text{OH})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}]$ ، لكن إضافة هيدروكسيد الأمونيوم بكمية قليلة ستقود إلى هيدروكسيد الزنك ، أما الزيادة منه فتقود إلى المعقد النشاردي :



يستعمل أكسيد الزنك على نطاق واسع في مجالات عدة منها : المراهم الجلدية وفي الصباغات وصناعة المطاط .

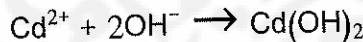
- أكسيد و هيدروكسيد الكاديوم

لا تختلف طريقة تحضير أكسيد الكاديوم عن طريقة تحضير أكسيد الزنك ، فيحضر بلونه الكستنائي من التفكك الحراري لكاربوناته أو نتراتيه أو من تسخين المعدن في الهواء أو من تسخين كبريتيد الكاديوم بأكسجين الهواء عند الدرجات المرتفعة ، وقد يؤدي تسخين الأكسيد الناتج في الأكسجين إلى تحويله إلى بلورات حمراء ، ويعاني هذا الأكسيد من التفكك الحراري وفق التفاعل العكوس :



يكون التفاعل نحو اليمين بطيئاً ، كما أن ابتعاده عن الستوكيومترية أكثر أهمية عما هو عليه في أكسيد الزنك وأسهل تحقيقاً .

يترسب هيدروكسيد الكاديوم الأبيض على غرار ما حصل في حالة الزنك ، إلا أن الهيدروكسيد الناتج غير مذبذب فلا ينحل بالأسس ؛ لأنه بصفات أساسية واضحة ، وينحل فقط بالحموض وبهيدروكسيد الأمونيوم الذي يقود إلى المعقد النشاردي غير الملون ، وهذا يساعد على فصل المعقد النشاردي الأزرق في حالة النحاس :

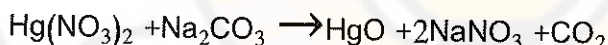
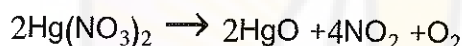


- أكسيد و هيدروكسيد الزئبق

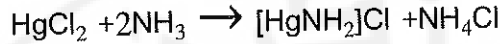
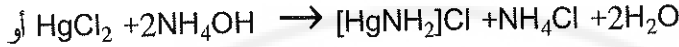
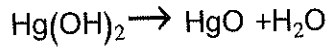
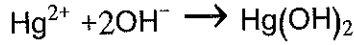
- على الرغم من استخدام التفكك الحراري لنترات الزئبق الأحادي ما بين 350 إلى 400 مئوية فلن يكون الناتج هو Hg_2O غير الثابت ، وإنما سيكون أكسيد الزئبق HgO الأصفر ، لكن تفاعل نترات الزئبق الأحادي مع هيدروكسيد قلوي سيؤدي إلى راسب أسود من Hg_2O :



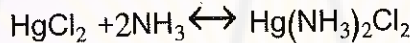
كما أن التفكك الحراري لنترات الزئبق الثنائي يقود إلى هذا الأكسيد ، كما ينتج من محلول بارد من هيدروكسيد الصوديوم مع محلول نترات الزئبق ، وقد يتشكل بلون أحمر من التفاعل الساخن بين كربونات و نترات الصوديوم ، ويمكن أيضا أن يتشكل من إضافة زيادة من هيدروكسيد الصوديوم إلى كاشف نسلر (معقد رباعي يودو زئبق ثنائي البوتاسيوم):



- لا يوجد ما يبرهن على وجود هيدروكسيد الزئبق ، إذ ما يلبث أن يتفكك إلى الأكسيد الموافق، ويحضر بالكيفية الخاصة بكل الهيدروكسيدات ، لكن إضافة زيادة من محلول هيدروكسيد الأمونيوم عوضا عن هيدروكسيد الصوديوم إلى الكلوريد أو النترات، تؤدي إلى أميدو الزئبق الأبيض $[HgNH_2]Cl$ أو ما يدعى الراسب الأبيض غير المنصهر ، الذي يذوب في الحموض :

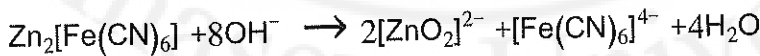
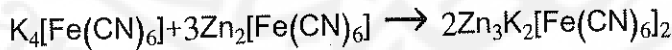
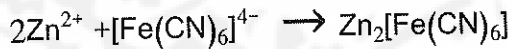


- أما إذا كان النشادر على شكل غاز وليس على شكل محلول كما سبق فيمكن أن يؤدي تفاعله مع كلوريد الزئبق إلى ما يدعى الراسب الأبيض المنصهر $\text{Hg}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$ للتفريق بينه وما سبقه ، حيث تكون الروابط بين الزئبق والازوت مشتركة :

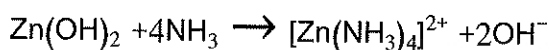


3- المعقدات

- تشكل أيونات Zn^{2+} و Cd^{2+} معقدات رباعية الوجوه ، في حين يشكل أيون الزئبق المماثل أو عموماً "X HgX " المعقدات الخطية مع أيون السيانيد ، كما رأينا أن الزنك يدخل في تفاعلات استبدال مع الحديد الثنائي في المعقدات السيانيدية في وسط حمضي ، ويشكل راسباً أبيض من سداسي سيانوحديد ثنائي الزنك قليل الذوبان في الحموض المخففة ولكنه ينحل في الأسس القلوية ، و ينحل بزيادة من الكاشف لتشكيل معقد مضاعف:



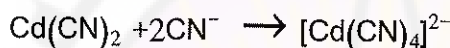
كما يمكن للنشادر أن يشكل معقدات نشادرية ، وقد لا يترسب هيدروكسيد الزنك أصلاً" بوجود أملاح الأمونيوم كما هو معروف إذ إن وجود أيونات الأمونيوم يقلل أيونات الهيدروكسيل في المحلول ويمنع عملية تشكل الهيدروكسيد :



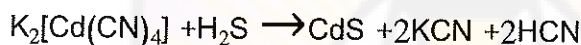
كذلك يمكن للكاديوم أن يشكل بعض المعقدات النشادرية والسيانيدية على غرار ما سبق مثلاً" في المعقد $[\text{Cd(NH}_3)_4]^{2+}$:



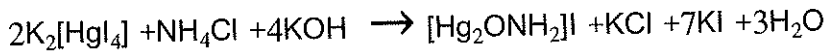
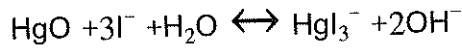
راسب أبيض من سيانيد الكاديوم



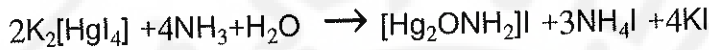
ويمكن لهذا المعقد أن يتفكك بوجود كبريتيد الهيدروجين ، ليرسب كبريتيد الكاديوم :



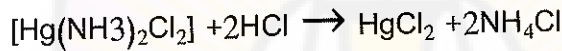
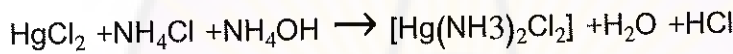
- يميل الزئبق إلى أن يشكل روابط مشتركة أكثر مما هي تساندية و تحضر المعقدات الأنيونية للزئبق الثنائي باستثناء حالة الفلور بإضافة أيون الهاليد : الكلوريد البروميد وبخاصة اليوديد إلى محاليل مركبات الزئبق الثنائي أو أكسيد الزئبق ، كما يمكن تحضير معقد كاشف نسلر رباعي يودو زئبق ثنائي البوتاسيوم في وسط شديد القلوية دون أي ترسيب (يستخدم هذا الكاشف للكشف عن أيونات الأمونيوم ، ويمكن أيضا" الكشف عن أيونات Hg^{2+} ، حيث يتشكل راسب أحمر بني ، يدعى أكسي ثنائي زئبق أمونيوم $[\text{Hg}_2\text{ONH}_2]$ ترتبط فيه كل ذرة زئبق مع الأكسجين ومع الأزوت بروابط مشتركة ، وتكون بنمط تهجين sp^3 في حالة الروابط الداخلة في ذرة الأزوت ، وبنمط sp في حالة الروابط المستقيمة الداخلة في ذرة الزئبق):



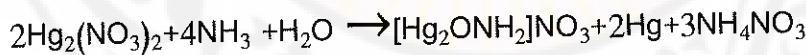
أو

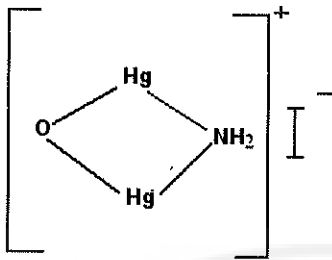


ويمكن الحصول على بلورات بيضاء من المعقد المعتدل ثنائي كلورو ثنائي نشادر زئبق بتبريد المزيج الساخن من كلوريد الزئبق وكلوريد وهيدروكسيد الأمونيوم ، ويتفكك هذا المعقد من جديد إلى مكوناته بحضور حمض كلور الماء :



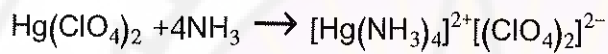
هذا ويمكن لأملاح الزئبق الأحادي أن تشكل بوجود النشادر ؛ المعقد النشادري نفسه بالإضافة إلى الزئبق الحر الأسود حيث يتفكك الأحادي تفككا " ذاتيا " . ويُعد هذا المعقد كاشفاً للنشادر في المياه لمعرفة صلاحيتها للشرب حيث إن وجوده يجعلها غير صالحة:





صيغة المعقد $[Hg_2ONH_2]^+$ المفصلة

أما عند تفاعل النشادر مع مركب من طبيعة أيونية مثل $Hg(ClO_4)_2$ أكثر وضوحاً مما هي عليه في $HgCl_2$ ؛ فتتشكل روابط تساندية بين الآزوت والزنبق :



الفصل الثامن عشر

فصيلة الأكتينيد (عناصر زمرة الأكتينيوم)

الملاحظ العامة لعناصر الفصيلة

تضم هذه الفصيلة وعلى غرار فصيلة اللانثانيدات ؛ أربعة عشر عنصرا" بالإضافة إلى عنصر الأكتينيوم ، وهي مدرجة في الجداول (17-18) مع التشكيل الإلكتروني وأنصاف الأقطار الأيونية ، ودرجات الانصهار لبعض هذه العناصر ، حيث يلاحظ عدم الانتظام في التعبئة الإلكترونية في المدارات 5f و 6d مع وجود المدار المشترك لجميع العناصر $7s^2$. يمكن أيضا" مقارنة قيم أنصاف الأقطار الأيونية M^{3+} لعناصر هذه الفصيلة (بين 1.11 أنغستروم" في حالة Ac^{3+} و 0.98 في حالة الكوريوم) مع تلك العائدة لأيونات اللانثانيدات (بين 1.06 في حالة La^{3+} والعنصر الأخير اللوتسيوم $0.85Lu^{3+}$ أنغستروم") .

الجدول (17) عناصر الفصيلة وتشكيلها الإلكتروني

اسم العنصر بالأجنبي	اسم العنصر/عربي	رمزه	عدده الذري Z	التشكيل الإلكتروني $5f^n 6d^m 7s^2$
Actinium	أكتينيوم	Ac	89	$5f^0 6d^1$
Thorium	ثوريوم	Th	90	$5f^0 6d^2$
Protactinium	بروتأكتينيوم	Pa	91	$5f^2 6d^1$
Uranium	يورانيوم	U	92	$5f^3 6d^1$
Neptunium	نبتونيوم	NP	93	$5f^4 6d^1$
Plutonium	بلوتونيوم	Pu	94	$5f^6 6d^0$
Américium	أميريسيوم	Am	95	$5f^7 6d^0$
Curium	كوريوم	Cm	96	$5f^7 6d^1$
Berkéllum	بيركيليوم	Bk	97	$5f^9 6d^0$
Califonium	كاليفورنيوم	Cf	98	$5f^{10} 6d^0$
Einsteinium	أينشتاينيوم	Es	99	$5f^{11} 6d^0$
Fermium	فيرميوم	Fm	100	$5f^{12} 6d^0$
Mendélevium	مندليفيفيوم	Md	101	$5f^{13} 6d^0$
Nobélium	نوبليوم	No	102	$5f^{14} 6d^0$
Lawrencium	لورنسيوم	Lr	103	$5f^{14} 6d^1$

الجدول (18) عناصر الفصيلة وأنصاف الأقطار الأيونية ، ودرجات الانصهار

اسم العنصر/عربي	رمزه	أنصاف أقطار بعض العناصر M^{3+} M^{4+} أنغستروم A^0	درجات إنصهار (C^0)
أكتينيوم	Ac	1.11 -	1100
ثوريوم	Th	0.99 -	1750
بروتكتينيوم	Pa	0.96 -	1600
يورانيوم	U	0.93 1.03	1132
نبتونيوم	NP	0.92 1.01	637
بلوتونيوم	Pu	0.90 1.00	639
أميريسيوم	Am	0.89 0.99	995
كوريوم	Cm	- 0.98	1340
بيركليوم	Bk		
كاليفورنيوم	Cf		
أينشتاينيوم	Es		
فيرميوم	Fm		
مندلييفيوم	Md		
نوبليوم	No		
لورنسيوم	Lr		

وعلى ما يبدو يتعلق هنا حجم الأيونات بالعدد الكوانتي الرئيس وبالشحنة النووية المؤثرة ، التي تزداد بازدياد العدد الذري (وبخاصة أن الإلكترونات السطحية للأيونات الثلاثية تشغل فقط المدار المملوء $6p$) ؛ لأن مفعول الحجب الإلكتروني الناشئ عن الإلكترونات المضافة والمتوضعة على المدار $5f$ لا يعوض تماما التزايد في الشحنة النووية المؤثرة ، مما يؤدي طبعاً إلى تقلص حجم أيونات هذه العناصر أو انكماشها . ويتضح هنا ثنائية مفهوم ظاهرة الانكماش على غرار ما حدث في زمرة اللانثانيدات.

لقد عرفت خصائص بعض هذه العناصر منذ عام 1941 ، وما زالت الصورة تكتمل لتغطي معظم العناصر ، فعرفت معقدات اليورانيوم بدرجات أكسدة متنوعة .

ونبين أن مركبات درجة الأكسدة +6 ثابتة تشبه مركبات الموليبدن والتنتستن من فصيلة الكروم السادسة ، كذلك عرفت مركبات الثوريوم بدرجة الأكسدة +4 كما في مركبات التيتانيوم من الفصيلة الرابعة . كما عرفت أيضا " أملاح الأكتينيوم (III) متماثلة التبلور مع أملاح عناصر فصيلة اللانثانيوم .

يمكن تلخيص أهم ما تتميز به عناصر هذه الفصيلة من خصائص :

- يزداد ثبات أو استقرار الأيونات المشحونة بالشحنة +3 بزيادة العدد الذري .
- تتماثل البنى البلورية لأملاح الكلوريدات الثلاثية ، وكذلك ثنائيات الأكاسيد من النمط MO_2 مع نظرائها في زمرة اللانثانيدات .
- يتناقص نصف القطر الأيوني بتزايد العدد الذري ، وهي ظاهرة الانكماش المألوفة لدى عناصر اللانثانيدات .
- تتماثل أشكال طيوف الامتصاص التابعة لأيونات هذه العناصر .
- تقارب العزوم المغناطيسية لأيونات هذه العناصر .

انتشار العناصر في الطبيعة وطرائق تحضيرها وعزلها

تُعد عناصر الأكتينيدات من المعادن ، ويتطلب تحضيرها صعوبات كبيرة ولا سيما أن معظمها يصطنع أو يفصل في المفاعل النووي ، لكن يمكن أيضا " اللجوء إلى إرجاع كلوريداتها أو فلوريداتها بمعادن فعال كالصوديوم أو الباريوم أو الكالسيوم ، فيحضر مثلاً " النبتونيوم من إرجاع ثلاثي فلوريده ببخار الباريوم عند 1200 مئوية ، ويمكن أحيانا " استخدام طرائق أخرى تحتاج إلى طاقات مرتفعة جدا " ؛ لأن حرارة تشكل الأيونات M^{3+} لهذه العناصر أكبر بحوالي ثلاث مرات من تلك العائدة لحرارة تشكل أيونات البلاتين الرباعي :

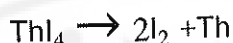
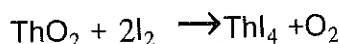
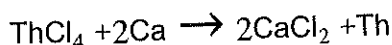


1- الثوريوم Th

يُعد المونازيت (فسفات السيريوم واللانثانيوم وقليلًا من الثورين ThO_2 حوالي 15% المنبع الرئيس للثوريوم) . تلجأ الصناعة عادة إلى تحويل الفلز إلى شكل قليل الثبات بإذابته بحمض الكبريت المركز ، ثم بمعالجته بأكسيد المغنزيوم، يترسب فوسفات الثوريوم ، تغسل وتعزل بالترشيح ، ثم تسخن بوجود كربونات الصوديوم ، ليتشكل بعدها الثورين كمادة خام ThO_2 . يعالج هذا الأكسيد بحمض الحماض ، فتتشكل حمضات الثوريوم المنحلة ، التي تعزل عن حمضات السيريوم واللانثانيوم غير الذوابة . تتفكك حمضات الثوريوم حرارياً إلى الأكسيد ، الذي يتحول ومن جديد إلى نترات سهلة التفكك ، حيث تتبلور وتعرض للشي للحصول على الأكسيد عالي النقاوة .

يمكن اللجوء إلى طريقة أخرى تعتمد على عزل الأكسيد من معالجة المونازيت بمحلول حمض الكبريت وحمض الفسفور ، حيث تتشكل كبريتات اللانثانيوم صعبة الذوبان حيث تعزل . وتتبلور كبريتات الثوريوم الخام بزيادة تركيز المحلول ، ثم تغسل بحمض الكبريت المركز وتبرد لعزل حمض الفسفور . تذاب كبريتات الثوريوم بحمض الكبريت بتركيز 25% ، ثم تغلى مع كربونات الأمونيوم ، ليتسب هيدروكسي كربونات الثوريوم، ثم يُعالج الأخير بحمض الآزوت ويعرض لعملية شي بالحرارة للحصول أخيراً على الأكسيد النقي .

يصعب جداً الحصول على معدن الثوريوم النقي ؛ نظراً لتفاعله مع الهيدروجين والأكسجين والآزوت والكربون . وقد أمكن تحضيره من إرجاع رباعي كلوريد الكالسيوم وأيضاً بنقاوة أعلى بتحويل الأكسيد الخام مباشرة إلى رباعي يوديد الثوريوم الذي يتبخر بالتسخين ما بين 1100 و 1200 مئوية ، ويستعاد اليود المتحرر لاستخدامه ثانية وفقاً لما يلي :



2-اليورانيوم

يُعد فلز البيشبلاند (U_3O_8 (Pechblende) من أهم فلزات اليورانيوم المعروفة . يغسل الفلز ويصهر مع كربونات ونترات الصوديوم ثم يعالج بحمض الكبريت المخفف فيتشكل كبريتات اليورانيل UO_2SO_4 . ويمكن إضافة كربونات الأمونيوم حيث تساعد على بلورة الكربونات المضاعفة من كربونات اليورانيل والأمونيوم $(\text{NH}_4)_4\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3$ التي تتفكك بالحرارة إلى الأكسيد النقي U_3O_8 . يستخدم عادة ثنائي أكسيد المنغنيز مع حمض الكبريت المخفف ؛ لأكسدة كل أملاح اليورانيوم (IV) إلى أملاح (VI) بحضور القليل من أملاح الحديد ، ويتشكل بهذا الأثناء أيون المعقد المنحل $[\text{U}^{\text{VI}}(\text{SO}_4)_5]^{4-}$ الذي يمتز بقوة انتقائية على سطح راتنج المبادل الأنيوني، حيث تُعزل عن باقي الأيونات . وباستخدام محلول من النترات (20 غ/ليتر) نحصل على نترات اليورانيل $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ التي تتبخر بسهولة إلى الأكسيد UO_2 . يتحول هذا الأكسيد بوجود بخار HF إلى UF_4 والذي يرجع بجو مغلق مع المغنزيوم وفقاً لما يلي :



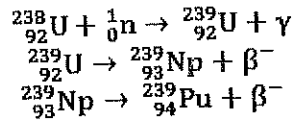
3- البلوتونيوم

يوجد هذا العنصر بكميات قليلة جدا" وأقل بحوالى 10^{11} مرة من اليورانيوم . وعلى الرغم من أن هذه الكمية متناهية في الصغر، إلا أنها مرتفعة إذا علمنا أنها ناتجة عن تأثير النترونات الصادرة عن اليورانيوم ^{235}U والتي تؤثر في اليورانيوم ^{238}U كما سنرى ذلك لاحقا" . ويمكن للنترونات الأخرى الضرورية أن تأتي من التفاعلات النووية (α, n) الحاصلة في العناصر الخفيفة الموجودة في الفلز . سنتعرض لاحقا" لفصل اليورانيوم عن البلوتونيوم إذ ينتج المعدن بإرجاع رباعي فلوريد البلوتونيوم بمعدن الكالسيوم :

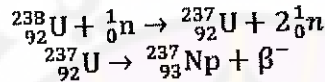


- فصل بعض العناصر في المفاعل النووي (النبوتونيوم Np و البلوتونيوم Pu و الأميريسيوم Am والكوريوم Cm و البيركيلوم Bk والكاليفورنيوم Cf و مندليفيم Md و نوبليوم No و لورنسيوم Lr) .

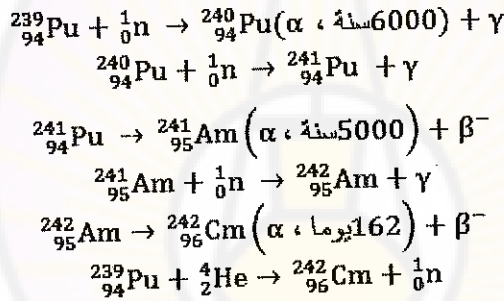
إن هندسة بناء المفاعل النووي تسمح بحدوث سلسلة من التفاعلات ، تبدأ من خلال قدرة اليورانيوم ^{235}U على التقاط أو امتصاص النترونات وإعطاء نواة مستقرة تصاحب بانسطار نووي يفقد معظم طاقته الحركية في اليورانيوم المعدني نفسه مع تحرر إشعاعات γ تمتص مباشرة من خلال بنية البناء وجدران حمايته ، كما يمكن أن تتحرر نترونات سريعة بطاقات محصورة بين 0.5 و 1 ميغا إلكترون فولت ، وتُبطئ سرعتها بفعل اصطدامها بنواة الكربون الغرافيتي ثم انعكاسها مما يسهل التقاطها ووصولها نحو قضبان اليورانيوم ، وتنتهي بالحصول على البلوتونيوم الذي يُعد مشعا" لجزيئات α ، ويبلغ دور حياته 2.4×10^4 سنة ، كما يمكن أن يمر التحول إلى النبوتونيوم ^{239}Np بنصف عمر الحياة 2.3 يوما متحولا" بعدها إلى ^{239}Pu ومصدرا" لجزيئات β^- :



كما يمكن أن يتشكل أيضا" في المفاعل النووي جزء مهم من النبتونيوم النظير ${}_{93}^{237}\text{Np}$ الذي يتميز بدور حياة مرتفع نسبيا" بدءا" من اليورانيوم ${}_{92}^{237}\text{U}$ ، يصل إلى 2.25×10^6 سنة ، ويصدر جزيئات α ، وعلى العكس من النبتونيوم ${}_{93}^{239}\text{Np}$ المشع لجزيئات β^- والفعال جدا" ، الذي يتميز كما أسلفنا بدور حياة قصير جدا" 2.3 يوما" :

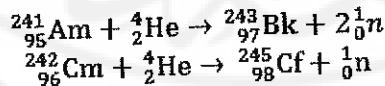


ويمكن كذلك أن تتشكل عناصر مشعة أخرى مثل الأميريسيوم Am والكوريوم Cm بدءا" من البلوتونيوم من خلال التفاعلات النووية التالية :

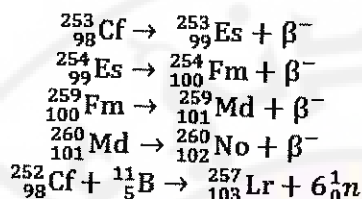


يستطيع البلوتونيوم أن يلتقط 241 نترونا" ، وينتج مزيج من النظائر العديدة لهذا العنصر والتي تدخل المفاعل النووي ، أما النبتونيوم الذي ينتج ضمن المفاعل النووي فما هو إلا ${}_{93}^{237}\text{Np}$.

يمكن باستخدام جزيئات α المسرعة في السكلوترون أن نحصل على طريقة أخرى لإنتاج البلوتونيوم والكوريوم والأميريسيوم والبيركيليوم Bk والكاليفورنيوم Cf :



تجدر الإشارة إلى إمكانية اصطناع باقي عناصر زمرة الأكتينيوم وفق التفاعلات التالية آخذين بعين الحسبان أن معظم نوى هذه العناصر المصطنعة لا تكون مستقرة ، ولها عمر نصف قصير يتناقص بازدياد العدد الذري، وتتفكك إما بإصدارها لجسيمات نووية ، أو بانشطار نواتها التلقائية على غرار ما يحدث لنوى اليورانيوم 233 و 235 عند قذفها بالنترونات :



يتكون المفاعل النووي من مجموعة أحجار غرافيتية نقية جداً تشكل مجموعها البناء الأساسي للمفاعل والذي يكون محمياً" بجدران من الإسمنت ذات سماكات ملحوظة . يمرر من خلال هذه الأحجار العديد من الأقنية المتوازية والمتباعدة بصورة يتم معها استعمال النترونات اللازمة بفعالية عظمى . يتم إدخال قضبان اليورانيوم المعدني في هذه الأقنية ، وتلحم مع إسطوانات فولاذية معدة للتبريد . يدفع الهواء عبر هذه الأقنية ، ويتم التحكم بتدفق النترونات عن طريق قضبان من الكادميوم أو من معادن أخرى قادرة على امتصاص النترونات، ويمكن التحكم بقدرة النترونات اللازمة بإدخال وإخراج هذه القضبان بحرية ضمن المفاعل .

يمكن وضع بعض الفتحات الخاصة في بعض مفاعلات الأبحاث لإدخال المواد المراد تعريضها للإشعاع لوضعها في طريق تدفق النترونات . كما يمكن وضع فتحات أخرى لإدخال الغرافيت المعد للأعمدة الحرارية التي تعطي النترونات الحرارية البطيئة المستعملة في التجارب . تتم حماية هذه الفتحات من النوعين باستخدام الكادميوم والرصاص .

5- الطريقة الكيميائية لفصل البلوتونيوم

تتضمن طريقة فصل البلوتونيوم عن اليورانيوم ، وعن نواتج الانشطار النووي استخدام ثلاثي بوتيل فوسفات (TBP) السائل اللزج بوجود مذيب عضوي غير قابل للاندخال في الماء (الكيروسين مثلاً) ، ويضاف حمض الآزوت ، فيتشكل نترات اليورانيل والبلوتونيل في المحلول المائي . تعزل النترات بالكيروسين النقي والذي يحتوي على ثلاثي بوتيل فوسفات، وتنتقل النترات إلى المحلول بشكل معقد هو $2.TBP \cdot MO_2(NO_3)_2$ ، أو $(Bu)_3O_3P-O-ON(O_2)U(O_2)NO-O-PO_3(Bu)_3$ حيث يرمز بـ M إلى اليورانيوم أو البلوتونيوم . تسلك زمرة النترات هنا في المعقد المتشكل سلوك المرتبطة ثنائية السن بذرتي أكسجين من كل زمرة مع ذرة يورانيوم أو بلوتونيوم . تبقى نواتج الانشطار في الطور المائي ، ويفصل الكيروسين الحاوي على اليورانيوم والبلوتونيوم عن الطور المائي ، ويغسل بمحلول 0.1M من حمض الآزوت الحاوي على أحد العوامل المرجعة ، حيث يُرجع في هذه الحالة البلوتونيوم السداسي إلى الثلاثي ، لينتقل إلى الطور المائي ويُستخرج . أما اليورانيوم السداسي فلا يُرجع، إذ يبقى في الكيروسين بشكله المعقد . يجمع اليورانيوم في طوره العضوي ويغسل بالماء . تتحلل نترات اليورانيل في الماء $MO_2(NO_3)_2$ ، ويستعاد الكيروسين — TBP من جديد .

6- فصل عناصر زمرة اليورانيوم بطريقة الانتقاء باستخدام المبادلات الأيونية

تقود هذه الطريقة إلى تحضير بعض العناصر التي تقع بعد عنصر الكوريوم . يسكب عادة محلول عناصر اليورانيوم والمحمض — حمض كلور الماء 0.05M في عمود الراتنج الكاتيوني . يحافظ الراتنج على درجة الحرارة 87 مئوية بفضل ثلاثي كلور الإيثيلين. يجري الانتقاء بفضل محلول من سيرات الأمونيوم 0.4M ، وينتج عن ذلك مخطط يربط ما بين لوغاريتم الفعاليات والأعداد الذرية الفعالة للأيونات الثلاثية لعناصر ما بعد البلوتونيوم ، حيث ترتب الأيونات بالشحنة $+3$ بعكس ترتيب أعدادها الذرية ، أي وفقاً لما يلي : أولاً Fm^{3+} ثم Es^{3+} و Cf^{3+} و Bk^{3+}

و Cm^{3+} و Am^{3+} . هذا وقد تم بهذه الطريقة فصل عنصر الأينشتاينيوم Es عام 1952 ، وكذلك المنديليفيوم Md عام 1955 ، وتم التعرف فيما بعد على العناصر ذات الأعداد الذرية 102 نوبليوم و 103 لورنسيوم . تُعد دراسة العناصر الأخيرة في زمرة الأكتينيد صعبة ؛ لأنها قليلة الثبات (أدوارها قصيرة) ، كما أن كمياتها الناتجة لا تتعدى رتبة العشرات من الذرات . أضيف إلى ذلك أن دراسة العناصر ذات النشاط الإشعاعي الشديد تُعد غاية الصعوبة ؛ نظرا "للتحولات الكيميائية التي تحدث في العينة المدروسة .

الخصائص الفيزيائية والكيميائية

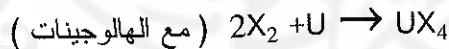
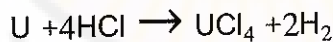
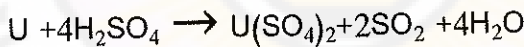
تأخذ معظم عناصر هذه الزمرة اللون الأبيض الفضي ، وتتمتع بكتل حجمية مرتفعة باستثناء الثوريوم (تتراوح ما بين 11.7 غ/سم³ عند الثوريوم وهي أدنى قيمة و 20.5 غ/سم³ عند النبتونيوم وهي أعلى قيمة) . كما أن حجمها الذرية (واحدة نصف القطر بالأنغستروم) تبدأ بـ 19.8 ثم تتناقص بالتدريج لتصل إلى 11.6 عند النبتونيوم و 12.1 لتعاود الارتفاع لتصل إلى 18.00 عند الأميريسيوم ، وهذا يشبه تماما" ملاحظناه في زمرة اللانثانيوم . وتتميز العناصر الأولى مثل Pa و U و Np و Pu ببنية بلورية أكثر تعقيدا" من بنية عناصر زمرة اللانثانيوم . فيتمتع البلوتونيوم مثلا" بستة أشكال بلورية بين الدرجة العادية ودرجة انصهاره .

تكمن أهمية هذه العناصر في الإقبال المتزايد على استخدامها كوقود نووي ، وخاصة عنصر اليورانيوم 235 و 233 وعنصر البلوتونيوم . ويعود ذلك إلى قدرتها على الانشطار النووي عند امتصاصها للنترونات ، مع تحرر كمية هائلة من الطاقة ، التي يمكن استخدامها لصنع القنابل النووية أو لبناء محطات الطاقة النووية لتوليد الكهرباء ، وتتحول هذه العناصر بعد ذلك إلى عناصر أخرى تقع في وسط الجدول الدوري للعناصر .

على الرغم من أن هذه العناصر غير شائعة الاستخدام ، إلا أنها معادن فعالة كما أنها أكثر فعالية من الهيدروجين ، ولا سيما أن قيمة كيون الأكسدة والإرجاع النظامي

للثائية $E^0 M^{3+}/M = -19 V$ ؛ تعطي دلائل واضحة على الصفة المرجعة القوية لهذه العناصر . فيكمد لونها لدى تعرضها للهواء الجوي ، كما أن الثوريوم المجزأ يحترق تلقائياً" بالهواء . كما يتفاعل مع الآزوت عند الدرجة 800 مئوية ، وكذلك مع الماء المغلي . لكنه يتفاعل ببطء مع حمض كلور الماء وحمض الكبريت ، ويكون بالمقابل سلبياً" تجاه حمض الآزوت ؛ بسبب طبقة الأكسيد ThO_2 التي قد تتشكل على سطح المعدن وتمنع استمرار التفاعل ، ويمكن إزالة هذه الطبقة وتحريض استمرار التفاعل بإضافة حمض فلور الماء إلى حمض الآزوت .

يمكن لليورانيوم أن يشتعل تلقائياً" بوجود غاز الفلور، لكن لا يحدث ذلك مع غاز الكلور وبخار البروم وبخار اليود إلا عند أعلى من 250 مئوية . ويتفاعل مع الأكسجين لكن عند الدرجات المرتفعة من الحرارة قد تصل إلى 1000 مئوية ، وتنتج عدة أكاسيد UO_2 , U_3O_8 وغير ذلك ، ويعطي مع الهيدروجين عند 250 مئوية UH_3 . أما مع الكبريت فلا يتفاعل إلا عند 500 مئوية ويعطي الكبريتيدات المختلطة US_2, U_2S_3 ويعطي مع الآزوت عند 100 مئوية النتريدات المختلطة أيضاً" ، UN , UN_2 , U_2N_3 . تتشكل أملاح اليورانيوم +4 عند تفاعله مع حموض الكبريت وكلور الماء ، ولا يتفاعل مع حمض الآزوت على غرار الثوريوم . لا يتفاعل الثوريوم وكذلك اليورانيوم مع الأسس ، ونذكر فيما يلي أهم التفاعلات التي تحدث كمثال في حالة اليورانيوم :



أهم مركبات عناصر زمرة الأكتينيد

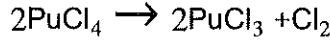
من المفيد قبل أن نتطرق إلى المركبات أن نقارن بين درجات أكسدة هذه العناصر مع تلك الموافقة لعناصر اللانثانيدات ، حيث لاحظنا أن الأخيرة تتميز بدرجة أكسدة $3+$ ، وأن نزع الإلكترونات من المدار $5f$ لعناصر الأكتينيدات أسهل بكثير من اقتلاعها من المدار $4f$ في حالة عناصر اللانثانيدات . كما تشير طيوف أيونات عناصر الأكتينيدات إلى وجود الشحنة الأعلى من $3+$ فقط في حالة المدار $5f$ ، مما يسمح لعناصر هذه الزمرة ، بأن تأخذ أرقام أكسدة أكثر تنوعاً مما هو عليه في حالة اللانثانيدات ، إذ إن أنصاف أقطارها أكبر ، كما أن السويات الطاقةية للإلكترونات السطحية متقاربة فيما بينها أكثر من تقاربها في اللانثانيدات .

نستنتج إذاً أن الأيون الأكثر شيوعاً في السلسلتين هو المتميز برقم أكسدة $3+$ ، كما أن عنصر الكوريوم Cm يكاد لا يأخذ سواه كأيون ، وإن كنا نصادف الرقم $4+$ من الأكسدة في مركباته CmO_2 و CmF_4 وليس في الأيون لأن الأيون Cm^{4+} غير ثابت في المحاليل المائية، وهنا تحصل المصادفة الممتعة و هي أن عنصر الغادولونيوم يكاد هو الآخر لا يأخذ سوى رقم الأكسدة $3+$ ولكن في مركباته وهو العنصر الذي يقع فوق الكوريوم ، حيث لا يعرف للغادولونيوم سوى المركبات برقم أكسدة $3+$.

1- الهاليدات

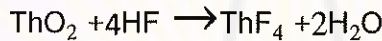
- الهاليدات الثلاثية

يمكن لهذه العناصر أن تشكل ثلاثي هاليد باستثناء الثوريوم الذي لا يوجد إلا برقم أكسدة $4+$ ، وتنتج في حالتي اليورانيوم والنتونيوم من إرجاع المركبات MX_4 بالهيدروجين . أما في حالة البلوتونيوم و ما بعد ، فيستعمل التفاعل بين رباعي هاليد الكربون أو ثلاثي هاليد الألومينيوم وثنائي أكسيد هذه العناصر ، وتكون هذه الهاليدات منحلة وتعطي الأيونات الموافقة M^{3+} ، باستثناء الفلوريدات صعبة الذوبان في المحاليل المائية :

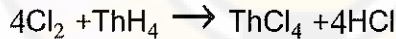
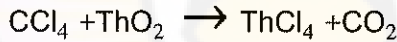


- الهاليدات الرباعية

أما هاليدات الثوريوم ThX_4 ، فتتشكل بشكلها اللامائي وتتصعد بسهولة تحت الفراغ ودون أن تتفكك ، باستثناء الفلوريد . يكون رباعي فلوريد الثوريوم المميح عديم الذوبان في الحموض المخففة ، ولكنه ينحل في حمض الكبريت المركز . ويحضر ThF_4 من تفاعل الفلور أو فلوريد الهيدروجين مع هاليد آخر من هاليدات الثوريوم نفسه ، أو من تفاعل أكسيده مع فلوريد الهيدروجين :

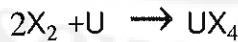


يتشكل بالمقابل رباعي كلوريد الثوريوم من تفاعل كلوريد الفسجين أو رباعي كلوريد الكربون مع الأكسيد كما مر معنا سابقا ، أو من تفاعل الكلور أو كلوريد الهيدروجين مع هريد المعدن ، وهو من الكلوريدات المنحلة جيدا في الماء :

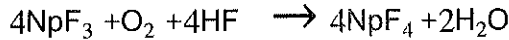


إن تسخين رباعي يوديد الثوريوم مع المعدن نفسه وعند 800 مئوية يؤدي إلى تشكل مركب بمغناطيسية عكسية ، ويعتقد أن صيغته التجريبية هي ThI_2 ، إذ لم تعرف إلى الآن بنيته البلورية ، وإن كان يرجح أنه مشتق من Th(II) .

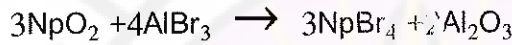
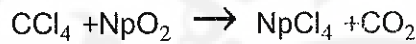
تكون معظم هاليدات اليورانيوم الرباعية ثابتة وسهلة التبلور ، وتنتج غالبا من التفاعل المباشر بين مكوناتها أو من تفاعل حمض هالوجيني مع المعدن نفسه :



يمكن أيضا" تحضير رباعي فلوريد النبتونيوم الصلب الأخضر الشاحب ، وفق التفاعل التالي وعند 500 مئوية :



وعلى المنوال ذاته يمكن تحضير رباعي كلوريد النبتونيوم NpCl_4 من تسخين ثنائي الأكسيد مع رباعي كلوريد الكربون ، و يحضر البروميدي NpBr_4 من تفاعل ثلاثي بروميد الألومينيوم من ثنائي الأكسيد :

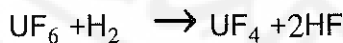


لم يتوفر لدينا الكثير من الهاليدات البلوتونيوم ، سوى رباعي فلوريده ، وإن كان الاعتقاد سائدا" بوجود رباعي كلوريده في المحلول المائي فقط . وينطبق ذلك على عنصر الأميريسيوم إذ أمكن عزل رباعي فلوريده والمعد KAmF_5 .

- الهاليدات السداسية

يفرد عنصر اليورانيوم من بين عناصر الأكتينيدات بتمتعه برقم أكسدة +6 ، يظهر في سداسي فلوريده والذي يحضر من تفاعل الفلور مع المعدن بوجود القليل من الكلور لمنع تشكل رباعي كلوريد اليورانيوم . يكون سداسي الفلوريد على شكل بلورات صفراء شاحبة تنصهر عند 69 مئوية تحت الضغط 2 جو وتتصعد بسهولة .

لا يتأثر سداسي فلوريد اليورانيوم بالأكسجين والكلور واليود ، إلا أنه يتحلل بسهولة ، ويرجع بسرعة إلى رباعي فلوريد بحضور الهيدروجين وعند الدرجات العادية من الحرارة :



يتمتع UF_6 ببنية مثمثة الوجوه ، وله عزم ثنائي قطب معدوم . وقد أمكن عزل بلورات من سداسي فلوريد النبتونيوم بلون برتقالي وكذلك سداسي فلوريد البلوتونيوم البني الغامق .

أما المركبات أكسو هاليدات فتعرف على الصعيد العملي هاليدات اليورانييل UO_2X_2 شديدة الثبات ، وتتأين في المحلول المائي لتعطي الأيون UO_2^{2+} وأيون الهاليد على العكس من أكسو كلوريد الكبريت وكلوريد الكروميل الذي رأيناه يعاني من فعل الحمضة في المحلول المائي .

2- الأكاسيد والهيدروكسيدات

يصادف رقم الأكسدة +3 في مركبات اليورانيوم والنبتونيوم ، إلا أنها غير ثابتة وتقوم بدور مرجع قوي . إلا أن هذه الدرجة من الأكسدة تظهر أكثر ثباتاً في مركبات العناصر ما بعد البلوتونيوم ، إلا أن الدراسات الموسعة حولها مازالت قيد النشر . ولذا لا نشاهد إلا قليلاً الأكاسيد بهذه الدرجة من الأكسدة . و بالمقابل توجد الأكاسيد الأكثر شيوعاً برقم +4 .

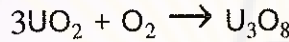
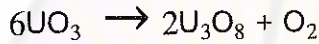
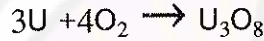
- نحضر عموماً الأكاسيد من الصيغة MO_2 من تسخين نترات سلسلة الأكتينيد $(NO_3)_2(MO_2)$ حيث يتفق ذلك تماماً مع الثوريوم والبلوتونيوم ، وبصورة أقل في حالة النبتونيوم . و بالمقابل ، ينتج في حالة اليورانيوم الأكسيد UO_3 ، وفي حالة البروتكتينيوم يتشكل Pa_2O_5 ، وفي حالة الأكتينيوم يتشكل الأكسيد Ac_2O_3 . كما يُحضّر الأكسيد ThO_2 من تفاعل الثوريوم مع الأكسجين بالحرارة :



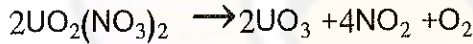
يكون هذا الأكسيد أبيض اللون ويقاوم الانصهار ، لا ينحل في الماء ولا يتأثر بالحموض المخففة والأسس . لكنه يتفاعل مع حمض الكبريت المركز ، وينحل بمصهور الكبريتات الحامضية لمعدن قلوي ، لتتشكل الكبريتات .

يترسب هيدروكسيد الثوريوم الأبيض $\text{Th}(\text{OH})_4$ من إضافة هيدروكسيد قلوي إلى ملح أيون الثوريوم . وهو أساس ضعيف صعب الذوبان في الماء ، وينحل في الحموض المخففة على العكس من أكسيده .

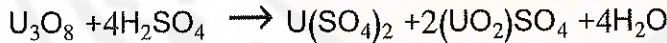
- هذا ويشكل اليورانيوم الأكسيد من الشكل U_3O_8 بلونه الأسود المائل للخضرة وهو من أثبت أكاسيد اليورانيوم ، ويعتقد أن صيغته تحتوي على رقم الأكسدة +4 و +6 وفق الصيغة العامة $\text{UO}_2 \cdot 2\text{UO}_3$. ويحضر من احتراق اليورانيوم في جو من الأكسجين ، حتى أن هذا الأكسيد U_3O_8 (لا يتحمل أكثر من 900 درجة مئوية إذ يتفكك بدءاً منها) يمكن أن يتشكل من تفكك UO_3 بالحرارة ، ويتشكل أيضاً من تسخين الأكسيد UO_2 بالهواء :



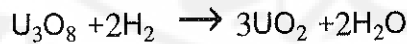
- أما الأكسيد UO_3 فنحصل عليه من تفكك نترات اليورانييل (تتفكك عند حوالي 350 درجة مئوية) أو كربونات اليورانييل :



ينحل هذا الأكسيد في حمض الكبريت وحمض الآزوت :



للحصول على الأكسيد UO_2 النقي ، يمكن إرجاع الأكسيد U_3O_8 حرارياً بالهدروجين أو إرجاع الأكسيد UO_3 بأحادي أكسيد الكربون :

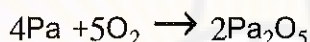


يتميز الأكسيد UO_3 بلونه البرتقالي ، وبقدرته على امتصاص الرطوبة ، ويتحوله بالغليان في محلول مائي إلى H_2O ، UO_3 أو H_2UO_4 الذي يمكنه أن يتحول بالتسخين إلى الشكل H_2O ، $2UO_3 = H_2U_2O_7$ ، والذي يتمتع بخصائص مذبذبة يعطي مع الأسس القلوية أملاح الأورانات Na_2UO_4 ، وأملاح اليورانيل UO_2^{2+} مع الحموض .

- أما الأكسيد UO_2 أسود اللون فلا ينحل في الماء ولا في محاليل الأسس القلوية ، وينحل بصعوبة في الحموض عدا حمض الآزوت الذي يتفاعل معه معطياً نترات اليورانيل ، كما لا حظنا أن تسخينه بالهواء يؤدي إلى U_3O_8 .

- أما درجة الأكسدة $+5$ فلا تصادف إلا في مركبات البروتاكتينيوم Pa ، كما يمكن مصادفتها في بعض مركبات اليورانيوم والنيبتونيوم والبلوتونيوم .

فينشكّل الأكسيد Pa_2O_5 بلونه الأبيض من التفاعل المباشر بين المكونات بالحرارة أو من تفكك نتراته حرارياً:



لا ينحل هذا الأكسيد في الماء و لا في حمضي كلور الماء والآزوت ، بل ينحل في حمض الكبريت المركز وحمض فلور الماء ، إذ يعطي مع هذا الأخير خماسي فلوريد البروتاكتينيوم والذي يتبلور مع فلوريد البوتاسيوم ليتشكل الملح المضاعف K_2PaF_7 :

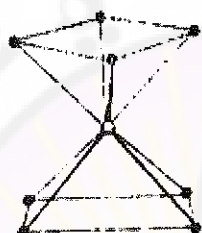


يعاني الأيون Pa^{5+} من فعل الحلمهة متحولاً إلى الأيون PaO_2^+ ، كما أن ذلك يحدث في المحلول المائي :



3-المعقدات

لا تشكل عناصر زمرة الأكتينيدات إلا القليل من المعقدات ، على العكس من المعقدات المتوفرة في حالة عناصر زمرة اللانثانيدات ، ومع ذلك نلاحظ معقدات الثوريوم بمرتبطات مخلبية ، مثل رباعي أسيتيل أسيتوناتو الثوريوم الذي يبدو بينيتين بلوريتين ؛ $\alpha - \text{Th}(\text{acac})_4$ و $\beta - \text{Th}(\text{acac})_4$ تحاط في الأولى أيونات الثوريوم بثمانى ذرات أكسجين مرتبة وفق بنية معاكسة للموشور بقاعدة مربعة على غرار المركب Na_3TaF_8 .

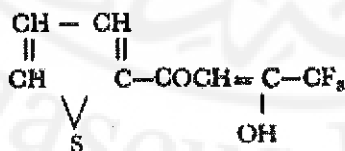


بنية شاردة TaF_8^{3-} في المعقد

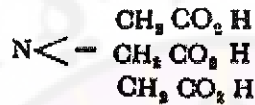


كذلك يشكل اليورانيوم المعقد $\text{U}(\text{acac})_4$ متماثل التبلور مع $\alpha - \text{Th}(\text{acac})_4$ ويشكل أيضا البروتاكينيوم المعقد $\text{Pa}(\text{acac})_4$ متماثل التبلور مع $\beta - \text{Th}(\text{acac})_4$.

تتفاعل مركبات اليورانيل مع β - ثنائي سيتونات ، لتعطي المعقدات من الشكل $\text{UO}_2(\text{RCOCH}=\text{COR}')_2$ وهي في معظم الحالات محللة (Solvaté) . يتماثر معقد مكرر أسيتيل أسيتوناتو في مذيب البنزن . وتستخلص عادة أيونات اليورانيل UO_2^{2+} و Np^{4+} و Pa^{4+} ، باستعمال النيونيل - 2 ثلاثي فلورو أسيتون (TTA) في محل البنزن ، حيث تم عزل معقد $\text{UO}_2(\text{TTA})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ بهذه الطريقة .



تشكل كذلك بعض أيونات هذه الزمرة ؛ معقدات مع المرتبطات الأزوتية . فيشكل رباعي كلوريد وبروميد الثوريوم معقدات ، أحادي بيريدنو باستخدام مرتبطة البيريدين . وتعرف أيضا "المعقدات المخيلية التي تتشكل بين أيون من هذه الزمرة ومرتبطة E.D.T.A أو مرتبطة الأكزين مع الثوريوم واليورانيوم +4 ، حيث يتشكل المعقد المتبلور من الصيغة $M(C_{10}H_{12}N_2O_8) \cdot 2H_2O$. نلاحظ أيضا " قدرة الأيون UO_2^{2+} على تشكيل معقدات غير مستقرة مع مرتبطة E.D.T.A ومع حمض نيتريلو ثلاثي حمض الخل :

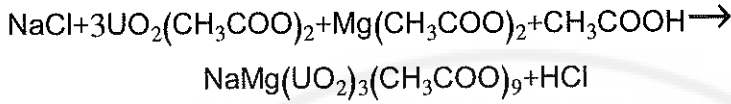


4- التشابه في التبلور في مركبات هذه العناصر

تشابه البنى البلورية لمعظم مركبات عناصر زمرة الأكتينيدات ، فنتبلور الأكاسيد MO_2 (M= Th , U , Np , Pu , Am) وفق بنية الفلورين CaF_2 المعروفة (تمثل هذه البنية التساند 4:8 أي إن كل أيون كالسيوم محاط بثمانية أيونات فلور موزعة على رؤوس مكعب ، وبالمقابل يحاط كل أيون فلور بأربعة أيونات كالسيوم موزعة على رؤوس رباعي وجوه) . تتماثل كذلك البنى البلورية للهاليدات الثلاثية لليورانيوم والأكتينيوم فيما بينها وتماثل بأن واحد البنى البلورية للهاليدات الثلاثية لعناصر زمرة اللانثانيوم . وتلاحظ هذه الظاهرة عند الهاليدات المعقدة والتي تعطي سلسلة متماثلة التبلور من الصيغة KMF_5 (تشير M هنا إلى حالة كل من الثوريوم واليورانيوم والبلوتونيوم)، ومن الصيغة K_2MF_9 (تشير M هنا إلى ما ذكر آنفا "مضافا" إليه النبتونيوم) . يشكل البلوتونيوم عددا " من النترات المعقدة مثل $(NH_4)_2Pu(NO_3)_6$ متماثل التبلور مع $(NH_4)_2Th(NO_3)_6$ ، وكذلك مع $(NH_4)_2Ce(NO_3)_6$.

تجدر الإشارة هنا إلى وجود أملاح اليورانييل المعقدة والتي يمكن أن تتشكل بدءا " من خلاات اليورانييل والمغنزيوم أو الزنك و بوجود حمض الخل وكلوريد الصوديوم ؛

حيث يتشكل راسب أصفر من خلاات اليورانيل والمغنزيوم
 $\text{NaMg}(\text{UO}_2)_3(\text{CH}_3\text{COO})_9$ أو الزنك $\text{NaZn}(\text{UO}_2)_3(\text{CH}_3\text{COO})_9$ ، للكشف عن
 الصوديوم :



5- طيوف الامتصاص

تقدم طيوف امتصاص مركبات الأكتينيد معلومات مهمة جدا" عن البنية
 الإلكترونية لعناصر هذه الزمرة ، وعن تعبئة المدار 5f . تتعين عصابات
 الامتصاص، كما هو واقع الحال لدى عناصر زمرة اللانثانيوم من خلال الانتقالات
 الذرية المميزة باستخدام إلكترونات المدار 5f أكثر من تلك المخصصة لتشكيل
 الروابط . يتوجب التنويه إلى تشابه طيوف الأيونات ذات الشحنة $3+$ ما يماثلها في
 طيوف مركبات اللانثانيدات U^{3+} مثل الأيون الذي يقع فوقه في الجدول الدوري وهو
 Nd^{3+} وكذلك أيون Pu^{3+} مثل الذي فوقه Sm^{3+} ، ويلاحظ التشابه الأكثر بين طيف
 أيون الأميريسيوم Am^{3+} و الأوروبيوم Eu^{3+} .

6- الخصائص المغناطيسية

تتوازي إلى حد كبير تغيرات الصفات المغناطيسية الطردية لأيونات زمرة
 اليوراننيوم مع تلك العائدة لزمرة اللانثانيوم .

لقد تبين أن العزوم المغناطيسية لأيونات زمرة اللانثانيوم تتفق تماما" مع القيم
 المحسوبة نظريا" ، في حين تكون قيم العزوم في أيونات عناصر زمرة الأكتينيوم أقل
 مما هي عليه في القيم المحسوبة نظريا" . يفسر ذلك بأن إلكترونات 5f في أيونات هذه
 الزمرة غير محمية تماما" من تأثير الحقل المغناطيسي ، بالمقارنة مع إلكترونات 4f في
 أيونات زمرة اللانثانيوم ، مما يقلل من أهمية الإسهامات المدارية التي عادة ما يرفع
 وجودها قيم العزم المغناطيسي .

إن تغيرات العزم المغنطيسي هنا بدلالة عدد الإلكترونات العزباء تختلف كلياً عن التغيرات الموافقة في حالة السلسلة الأولى والثانية من المعادن الانتقالية ، التي يكون فيها العدد الأعظمي للإلكترونات العزباء موافقاً للخمسة .

تؤكد الخصائص المغنطيسية التوزع المنتظر في البنية الإلكترونية في المدار $5f$ ، إذ تشير إلى تشكيل إلكتروني يتفق و $5f^3$ في مركب ثلاثي كلوريد اليورانيوم ، حيث رقم الأكسدة $+3$ ، وتشير إلى وجود التشكيل $5f^2$ في الأيون PuO_2^{2+} حيث رقم الأكسدة $+6$.

وتشير الدراسة المغنطيسية لبعض مركبات اليورانيوم $+4$ إلى أن قيم العزم المغنطيسية لهذه المركبات قريبة جداً من قيم عزوم السبين ، مما يفترض اقتراح تشكيل إلكتروني يوافق $6d^2$ بدلاً من البنية المفترضة للأيون الموافق لـ $5f^2$. لكن مثل هذا الافتراض يحتاج إلى برهان أكثر دقة للقبول بعدم وجود إلكترونات في المدار $5f$ في اليورانيوم $+4$.

نماذج من أسئلة امتحانية وتمارين

نموذج 1

أجب عن الأسئلة التالية بصح أو خطأ / توجد خمس وعشرون فقرة:

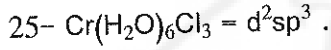
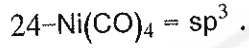
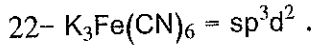
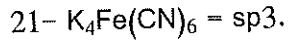
أ-

- 1- $\text{HCl} + \text{Ce}(\text{OH})_4 \rightarrow \text{CeCl}_4 + \text{H}_2\text{O}$
- 2- $\text{ZrO}_2 + \text{HCl} \rightarrow \text{ZrCl}_4 + \text{H}_2\text{O}$
- 3- $\text{OH}^- + \text{H}_2\text{O}_2 + \text{Cr}^{3+} \rightarrow \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + \text{H}_2\text{O}$
- 4- $\text{CrO}_3 + \text{HCl} \rightarrow \text{CrCl}_6 + \text{H}_2\text{O}$
- 5- $\text{Mn}(\text{OH})_3 + \text{HCl} \rightarrow \text{MnCl}_3 + \text{H}_2\text{O}$
- 6- $\text{Fe}(\text{OH})_2 + \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Fe}(\text{OH})_3$
- 7- $\text{Fe}(\text{OH})_2 + \text{OCl}^- + \text{OH}^- \rightarrow \text{Fe}(\text{OH})_3 + \text{HCl}$
- 8- $\text{Co}_2\text{O}_3 + \text{HCl} \rightarrow \text{CoCl}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{Cl}_2$
- 9- $\text{Co}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{Co}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{H}_2\text{O}$
- 10- $\text{Co}(\text{OH})_2 + \text{OCl}^- + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Co}(\text{OH})_3 + \text{Cl}^-$
- 11- $\text{KMnO}_4 + \text{HCl} \rightarrow \text{Cl}_2 + \text{KCl} + \text{MnCl}_2 + \text{H}_2\text{O}$
- 12- $\text{Au} + \text{CN}^- + \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Au}(\text{CN})_3 + \text{OH}^-$
- 13- $\text{Cu}_2\text{O} + \text{H}^+ + \text{SO}_4^{2-} \rightarrow \text{Cu} + \text{H}_2\text{O} + \text{Cu}^{2+} + \text{SO}_4^{2-}$
- 14- $\text{Cu}_2\text{O} + \text{H}^+ \rightarrow \text{Cu} + \text{H}_2\text{O} + \text{Cu}^{2+}$
- 15- $\text{Pt} + \text{HCl} + \text{HNO}_3 \rightarrow \text{PtCl}_2 + \text{NO} + \text{H}_2\text{O}$

ب- يبلغ العزم المغنطيسي مقدرا " بالمغنتون بور لشوارد المعقدات التالية في الحقل القوي القيم التالية:

- 16- ($\text{Fe}^{3+} = 5,9$) 17- ($\text{Fe}^{2+} = 4,25$) 18- ($\text{Mn}^{2+} = 5,65$)
- 19- ($\text{Co}^{3+} = 0$) 20- ($\text{Co}^{2+} = 4,25$).

جـ. يكون نمط التهجين في المعقدات التالية من النوع:



ملاحظة: بعد التفاعل خطأً إذا كان أحد أطرافه خطأً ويعد صحيحاً إذا كانت جميع أطرافه صحيحة بصرف النظر عن الموازنة.

نموذج 2

السؤال الأول :

تتمتع بعض الشوارد المعدنية ببنية الكترونية d^8 , d^3 , d^5 وتشكل كل منها نوعين من الشوارد المعقدة مثمثة الوجوه ورباعية الوجوه بأن واحد والمطلوب:

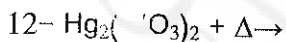
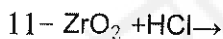
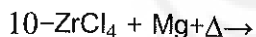
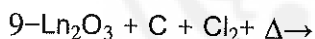
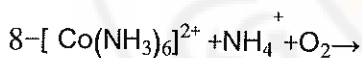
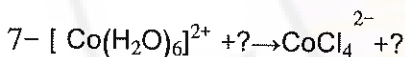
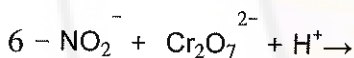
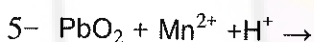
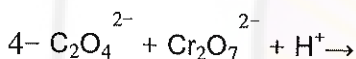
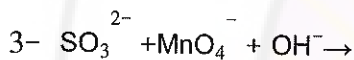
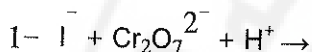
حساب العزوم المغنطيسية في الحالتين:

أولاً: مثمثة الوجوه في الحقل القوي ثم الحقل الضعيف.

وثانياً: رباعية الوجوه في الحقلين القوي ثم الضعيف.

السؤال الثاني: (39 درجة)

اتمم ووازن التفاعلات التالية بطريقة الأكسدة والإرجاع الشاردية حين اللزوم:



نموذج 3

السؤال الأول :

أحسب طاقة الاستقرار والعزم المغنطيسي في حقل قوي وضعيف للمعقدات مثنئة الوجوه التي تشكلها شوارد المعادن الموافقة للمدارات: d_3 و d_2 و d_9 و d_{10} و d_8 .

السؤال الثاني :

علل باختصار معبرا "حين اللزوم بالتفاعلات الكيميائية الموزونة:

- 1- يمكن أن يترسب ثلث الكلور في الماء عندما ينحل المعقد $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.
- 2- لا يفكك الزنك الماء العادي على الرغم من أن كمون الأكسدة والإرجاع النظامي هو -0.76 فولتاً.
- 3- إن تسخين ورقة كتب عليها بحبر من محلول ممدد من كلوريد الكوبلت شاحب اللون يؤدي إلى ظهور لون أزرق يبدأ بالاختفاء تدريجياً" خلال التبريد ($Z=27$).
- 4- على الرغم من أن النحاس الأحادي يوجد في المحاليل المائية بتركيز ضعيفة جداً" غير أن شاردة السيانيد تدل على وجوده.
- 5- يتفاعل خماسي أكسيد الفاناديوم وثنائي أكسيد المنغنيز و ثلاثي أكسيد الكروم وأكسيد الكوبلت الثلاثي كل على حده مع حمض كلور الماء وينطلق الكلور.
- 6- لا يلتحم القصدير على النحاس إلا بوجود حمض مخفف معقد ثنائي هيدروكسو ثنائي كلورو زنك ثنائي الهيدروجين.
- 7- لن يحصل تفاعل بين الذهب وشاردة السيانيد إلا بحضور الأكسجين.

السؤال الثالث :

بين مع الرسم نوع البنية البلورية للمعقدات التالية وعين عليها هجوم المرتبطات
بتحديد مواقع التساند:

رباعي كربونيل النيكل - رباعي سيانو نيكل ثنائي البوتاسيوم - سداسي سيانو حديد
رباعي البوتاسيوم - رباعي كلوروكوبالت ثنائي البوتاسيوم.



نموذج 4

السؤال الأول

عبر بالتفاعلات الكيميائية الموزونة العادية وحين اللزوم بتفاعلات الأكسدة والإرجاع الإيونية مستخدماً "الوسط الملائم":

أ- فعل الماء (عند درجة الحرارة العادية) على :

- 1- اللانثانيوم 2- شاردة معقد سداسي ماء حديد ثلاثي 3 - فبريت الصوديوم 4- منغنيات البوتاسيوم 5- سباعي أكسيد المنغنيز 6 - كلوريد الكروميل 7- رباعي كلوريد الفاناديوم 8-هيدروكسيد التيتانيوم الثلاثي 9 - رباعي كلوريد الزيركونيوم 10 -معقد ثلاثي كلوريد السداسي ماء كروم 11- معقد ثلاثي كلوريد السداسي نشادر كروم.

ب- فعل شوارد الهيدروكسيل على :

- 1 - شوارد الزئبق الأحادي 2- كلوريد الذهب الثلاثي 3 - معقد أزرق بروسيا 4 - شاردة ثاني كرومات .

ج- فعل شوارد السيانيد (أولاً" بكمية قليلة ثم زيادة):

- 1- شوارد النحاس الثنائي 2- شوارد الزئبق الحادي 3- شاردة الحديد الثلاثي.

د- فعل حمض كلور الماء على:

- 1- ثنائي أكسيد الزيركونيوم 2- هيدروكسيد السيريوم الرباعي 3- التيتانيوم (مع الحمض الساخن) 4- ثلاثي أكسيد الكوبالت 5- الكروم (حرارة) 6- ثلاثي أكسيد الكروم.

السؤال الثاني

أدرس شوارد المعقدات التالية الموافقة ل d³ مثمثة الوجوه و d⁸ مربعة مستوية دراسة كاملة من حيث الصيغة والبنية الهندسية والعزم المغنطيسي وطاقة الاستقرار وفق نظرية الحقل البلوري القوي والضعيف.

نموذج 5

السؤال الأول

فاعل وبالترتيب بين الأزواج التالية وأعط حين اللزوم الشكل الشاردي النهائي الموزون للتفاعلات الحاصلة بينها. (ولا يصح سوى التفاعل النهائي):

- 1- $\{Ce(OH)_4, HCl\}$. 2- $\{ZrO_2, HCl\}$. 3- $\{V, HCl, \Delta\}$. 4- $\{CrCl_3, H_2O_2, NaOH\}$. 5- $\{CrO_3, HCl\}$. 6- $\{MoO_2Cl_2, H_2O\}$. 7- $\{K_2Cr_2O_7, H_2O_2, H_2SO_4\}$. 8- $\{Mn(OH)_3, HCl\}$. 9- $\{MnF_3, H_2O\}$. 10- $\{K_2MnO_4, H^+\}$. 11- $\{Fe(OH)_2, O_2\}$.
- 12- $\{Fe, HNO_3, \text{حمض متوسط التركيز}\}$. 13- $\{Fe(OH)_3, NaOCl\}$. 14- $\{Co(OH)_2, NaOCl\}$.
- 15- $\{[Co(NH_3)_6]Cl_2, NH_4Cl, O_2\}$. 16- $\{FeCl_2, K_3[Fe(CN)_6]\}$.
- 17- $\{K_3[Cr(OH)_6], H_2O_2\}$. 18- $\{Mn(OH)_2, Br\}$. 19- $\{Ni(OH)_3, HCl\}$. 20- $\{K_4[Fe(CN)_6], FeCl_3\}$. 21- $\{Pt, HCl, HNO_3\}$. 22- $\{OsCl_3, dipy\}$. 23- $\{Au, NaCN, O_2\}$. 24- $\{H_2SO_4, Cu_2O\}$. 25- $\{Hg_2Cl_2, H_2S\}$.

السؤال الثاني

الفقرة الأولى: اختر الإجابة الخاطئة الوحيدة من بين الإجابات التالية:

مثال: س-1 تتألف المعقدات من:

- أ- أملاح مضاعفة. ب- مركبات تساندية. ج- من شاردة مركزية تحيط بها مرتبطات مانحة لأزواج الكرونية. يجب الطالب: س1(أ).

الأسئلة:

س1- يتفاعل النحاس مع:

- أ- حمض الكبريت الممدد. ب- حمض الكبريت المركز والساخن

س2- يسمى المعقد التالي: $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$:

- أ- ثلاثي كلورو سداسي ماء كروم. ب- ثلاثي كلوريد السداسي ماء كروم.
ج- ثلاثي كلوريد السداسي ماء كروم ثلاثي. د- ثلاثي كلوريد السداسي ماء كروم (III).
س3- تعد مرتبطة ثنائي البيريدين:
أ- ثنائية السن. ب- ثلاثية السن. ج- مرتبطة مانحة لأكثر من زوج الكروني.
س4- يحصل تفاعل شاردة فوق المنغفات وشاردة الكبريتيت في الوسط:
أ- الحمضي ب- القاعدي ج- المعتدل د- كل ما ذكر خطأ.
س5- يمتنع معقد سداسي سيانو حديد ثلاثي البوتاسيوم:
أ- بنمط تهجين d^2sp^3 . ب sp^3d^2 . ج- من النمط مثنى وجوه
س6- يبلغ العزم المغنطيسي لسداسي سيانو حديد رباعي البوتاسيوم القيمة:
أ- صفر. ب- 5,92 مغنتون بور.
س7- يكون التهجين لمعقد رباعي كلورو بلاتين ثنائي البوتاسيوم من النمط:
أ- sp^3 . ب- dsp^2 . ج- مربع مستوي.
س8- تكون منغفات البوتاسيوم ذات مغنطيسية:
أ- طردية منخفضة. ب- عكسية.

الفقرة الثانية من السؤال الثاني: اختر الإجابة الصحيحة الوحيدة من بين الإجابات التالية:

- س10- تكون شاردة ثاني كرومات البوتاسيوم:
أ- ثابتة و مؤكسدة في وسط قاعدي. ج- تتحول إلى كرومات في وسط حامضي
ب- ثابتة و مؤكسدة في وسط حامضي د- غير ثابتة ولكنها مؤكسدة قوية في وسط قاعدي
س11- تكون شاردة الكروم الثنائي :
أ- مرجعة قوية ب- مرجعة ضعيفة ج- مؤكسدة قوية د- مؤكسدة ضعيفة
س12- تعد شاردة الكوبالت الثنائية:
أ- أكثر ثباتاً من شاردة الكوبالت ب- أقل ثباتاً منها ج- غير ثابتة مطلقاً.
الثلاثية
س13- تتأكسد شاردة الحديد الثنائية:

أ- بسهولة في الوسط القاعدي

ب- بصعوبة في الوسط القاعدي.

ج- بسهولة في الوسط الحمضي.

س14- يكون المعقد $KCuCl_3$:

أ- مربع مستوي

ب- مثلث مستوي

ج- رباعي وجوه

د- مثنى وجوه.

س15- إن كلوريد الكوبالت الثلاثي اللاماني:

أ- يتفاعل مع أكسيد ثنائي ميثيل فورم أميد ويعطي ثلاثي (كلوروأكسيد الكوبالت).

ب- لا يتفاعل مع أكسيد ثنائي ميثيل فورم أميد.

ج- يتفاعل معه ويعطي ثلاثي كلوريد مكرر ثلاثي (ثنائي فورم أميد) كوبالت.

س16- إن البوتاسيوم وبمعزل عن الهواء ويوجد النشادر السائل:

أ- يتفاعل مع معقد رباعي سيانو نيكل ثنائي البوتاسيوم وشكل معه رباعي سيانو نيكل

رباعي البوتاسيوم.

ب- لا يتفاعل مع معقد رباعي سيانو نيكل ثنائي البوتاسيوم.

ج- يتفاعل معه ويشكل سداسي سيانو نيكل رباعي البوتاسيوم لأن النيكل ثنائي.

س17- يتفاعل مصهور البلاتين والصودا الكاوية ونترات الصوديوم ويكون أحد النواتج:

أ- بلاتينات الصوديوم Na_4PtO_4 على غرار الأوسميات Na_4OsO_4 .

ب- ثنائي أكسيد البلاتين.

ج- أحادي أكسيد البلاتين.

س18- يتحول معقد ثنائي كلوريد السداسي ماء كوبالت الصلب بالتسخين من اللون

الوردي إلى:

أ- شاردة معقد سداسي كلورو كوبالت أزرق اللون مثنى الوجوه.

ب- شاردة معقد رباعي كلورو كوبالت أرق اللون رباعي وجوه.

ج- شاردة معقد رباعي كلورو كوبالت أزرق اللون مربع مستوي.

د- مثل ب مثنى وجوه.

س19- يكون العزم المغنطيسي للمعقدات مثنى الوجوه ذات الشوارد الموافقة لـ d_8 :

أ- معدوماً لأن حقل المرتبطات قوي ويجبر الإلكترونات على التزاوج.

ب- غير معدوم لأن حقل المرتبطات ضعيف.

ج- غير معدوم لأن حقل المرتبطات لا يؤثر مهما كانت قوة الحقل.

د- جميع الإجابات خاطئة.

س20- تأخذ طاقة الاستقرار في المعقدات مثمنة الوجوه للشاردة Mn^{2+} وفي الحقل الضعيف القيمة:

أ- صفر. ب- $2\Delta^0$ ج- $2,4\Delta^0$

س21- يشكل النيكل الثنائي مع ثنائي ميثيل غلويسيم معقدًا من الشكل:

أ- مربع مستوي . ب- رباعي وجوه ج- مثمن وجوه د- مثلث مستوي.

س22- يستطيع الزنك أن يزيح معادن الشوارد التالية من أملاحها:

أ- Na^+ ب- Cu^{2+} ج- Mg^{2+} د- Al^{3+}

س23- تكون الشاردة $[Fe(CN)_6]^{4-}$:

أ- أكثر ثباتًا من الشاردة : $[Fe(CN)_6]^{3-}$ ب- أقل ثباتًا.

ج- غير ثابتة. د- جميع الإجابات خاطئة.

س24- يتمتع معقد رباعي كربونيل النيكل بمغناطيسية :

أ- عكسية. ب- طردية قوية. ج- طردية ضعيفة د- جميع الإجابات خاطئة

س25- تتمتع شوارد المعقدات ذات البنية $d3$ مثمنة الوجوه وبفعل الحقل القوي للمرتبطات:

أ - بعزم مغناطيسي ضعيف يتفق مع تزاوج الإلكترونات .

ب- بعزم مغناطيسي مرتفع يتفق مع عدم تزاوجها.

ج- بعزم مغناطيسي ضعيف يتفق مع عدم تزاوجها.

د- بعزم مغناطيسي مرتفع يتفق مع تزاوجها.

س26-ينتج من تفاعل اللانثانيوم مع الماء:

أ- هيدروجين والهدروكسيد الثنائي. ب-أكسيد العنصر الثلاثي.

ج- هيدروكسيد اللانثانيوم الثلاثي د-جميع الإجابات خاطئة.

والهيدروجين

س27-ينتج من تفاعل فيريت الصوديوم مع الماء:

أ- الهيدروجين وفيرات الصوديوم.

ب- هيدروكسيد الحديد الثنائي وهيدروكسيد الصوديوم.

ج- هيدروكسيد الحديد الثلاثي وهيدروكسيد الصوديوم.

د- جميع الإجابات خاطئة.

س28- يكون نمط التهجين في المعقد $Ni(CO)_4$:

- ا- رباعي وجوه. ب- مربع مستوي. ج- مثنى وجوه.
د- خطي لأن جزيئات CO لا تتدخل في الارتباط إلا كجزيئة واحدة.

س29- يتصف المعقد $d8$ بشكله العام ML_4 المربع المستوي بمغناطيسية:

- ا- عكسية. ب- طردية ضعيفة. ج- طردية د- جميع الإجابات خاطئة.
مرتفعة.

س30- يبلغ العزم المغناطيسي في المعقد $[Cr(H_2O)_6]^{3+}$ (مقدرا) بالمغنتون بور):

- ا- 3,87. ب- 2,87.
ج- 3,46. د- 1,73 (نظرا لتزاوج الكترونين وبقاء واحد أعزب).
س31- تتحول شاردة الزئبق الأحادية بوجود الشوارد السالبة مثل شاردة الهيدروكسيل إلى:

- ا- الزئبق الحر وأكسيده والماء. ب- أكسيد الزئبقي والماء.
ج- هيدروكسيد الزئبقي والزئبق. د- جميع الإجابات خاطئة.
س32- يبلغ العزم المغناطيسي في المعقدات مثنى الوجوه $d5$ في الحقل الحقل القوي (بالمغنتون بور):

- ا- 5,9. ب- 5,4. ج- 1,73. د- جميع الإجابات خاطئة.

س33- يعد خماسي أكسيد الفاناديوم:

- أ- مؤكسد قوي ب- مؤكسد متوسط القوة.
ج- مؤكسد ضعيف. د- لا يعد من المؤكسدات.

س34- يعد Cr_2O_3 من الأكاسيد:

- ا- المذبذبة ب- الحمضية ج- المختلطة. د- القاعدية.

س35- تكون نواتج التفاعل النهائي لتثاني أكسيد المنغنيز مع حمض كلور الماء:

- ا- رباعي كلوريد المنغنيز والماء كتفاعل حمض مع أساس.
ب- غاز الكلور وثنائي كلوريد المنغنيز والماء.
ج- لا يحصل بينهما تفاعل لأن الأكسيد يتمتع بصفات حمضية
د- كل ما ذكر خطأ

س36- يكون ناتج تفاعل Fe_2O_3 مع الماء عند الدرجة العادية من الحرارة:

أ- فيرات. ب- فيريت.

ج- هيدروكسيد الحديد والهيدروجين. د- جميع الإجابات خاطئة.

س37- يكون أحد نواتج تفاعل حمض الكبريت مع Co_2O_3 :

أ - $Co_2(SO_4)_3$ لأن التفاعل تعديل. ب- SO_2 .

ج- O_2 . د- جميع الإجابات خاطئة.

س38 - يكون ناتج أحد نواتج تفاعل ثنائي أكسيد الرصاص مع هيدروكسيد الكروم الثلاثي:

أ - أكسيد الرصاص2. ب - هيدروكسيد الرصاص2.

ج - رصاصيت. د - رصاصات.

س39 - يكون أحد نواتج تفاعل هيدروكسيد السيريوم الرباعي مع حمض كلور الماء:

أ - كلوريد السيريوم الرباعي كنتاج تعديل. ب- غاز الكلور كأكسدة وإرجاع.

ج - الهيدروكسيد الثلاثي. د- جميع الإجابات خاطئة.

س40 - يتفاعل أكسيد النحاس مع المعقد ثنائي هيدروكسو ثنائي كلورو زنك ثنائي

الهيدروجين وينتج:

أ- هيدروكسيد النحاس. ب- هيدروكسيد الزنك

ج- معقد رباعي هيدروكسو زنك أحادي النحاس. د- الإجابات خاطئة.

س41- يكون أحد نواتج تفاعل هيدروكسيد الكاديوم مع هيدروكسيد الصوديوم:

أ - $Na_2Cd(OH)_4$ ب - Na_2CdO_2 .

ج - Na_2Cd على غرار $NaCl$. د- جميع الإجابات خاطئة.

س42 - يتفاعل الذهب مع:

أ - الأكسجين. ب - سيانيد البوتاسيوم بحضور الأكسجين

ج - سيانيد البوتاسيوم د- جميع الإجابات خاطئة لأن الذهب من العناصر النبيلة. فقط.

س43 - يحصل تفاعل بين شاردة الحديدي وشاردة ثنائي كرومات في:

أ- الوسط الحمضي ب- الوسط المعتدل.

ج- القاعدي. د - جميع الإجابات صحيحة.

س44 - إن ثبات التكافؤات العظمى في الفصيلة الواحدة للعناصر الإنتقالية:

- أ- يزداد بازدياد العدد الذري. ب- يتناقص هذا العدد.
- ج- بسبب قرب المدارات d من النواة مما يجعل ارتباط الإلكترونات في هذه المدارات قويا.
- د- عدم توسع هذه المدارات في الفراغ.

س45 - يتفاعل الحديد مع اليود الحر:

- أ- بالتكافؤ الثلاثي
- ب- بالتكافؤ الثنائي.
- ج- يتعذر التفاعل بينهما.
- د- يتشكل معقد بالعدد التساندي 4.

س46- يتلون محلول شاردة الحديد الثلاثية باللون الأصفر بسبب:

- أ- التميؤ.
- ب- الحلمية.
- ج- تشكل $[\text{Fe}(\text{OH})_4]^-$.
- د- تشكل $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6\text{OH}]^{2+}$.

س47- تحضر فيرات الحديد من نترات وهيدروكسيد البوتاسيوم بوجود:

- أ- أكسيد الحديدي في الدرجة المنخفضة من الحرارة.
- ب- أكسيد الحديد مع صهر كل المكونات.
- ج- أكسيد الحديدي عند الدرجة العادية.
- د- هيدروكسيد الحديدي عند الدرجة العادية.

س48- للحصول على معقد ثنائي نترات الخماسي نشادر نتراتو كوبالت يستخدم معقد

ثنائي نترات السداسي ماء كوبالت بوجود:

- أ- النشادر فقط.
- ب- الماء الأكسجيني فقط.
- ج- نترات الأمونيوم فقط.
- د- بوجود كل ما ذكر.

س50- يقوم معدن الزنك بدور:

- أ- مؤكسد مع حمض الكبريت الممدد.
- ب- مؤكسد مع حمض الكبريت المركز.
- ج- مؤكسد مع النترات بوجود وسط قلوي.
- د- مرجع مع كل ما ذكر.

س51- تتصف شاردة المعقد سداسي سيانو كوبالت ثلاثي:

- أ- بنمط تهجين sp^3d^2 .
- ب- بمغناطيسية طردية.
- ج- بمغناطيسية عكسية.
- د- بنمط تهجين dsp^2 .

س52- يستخدم القصدير لتبييض الأواني النحاسية:

- أ- بالصهر المباشر.
- ب- بحمض كلور الماء دون الصهر.

ج- باستخدام كل ما ذكر . د- بمحلول مركز من كلوريد الزنك ثم الصهر .

س53 - ينحل النيوبيوم:

أ- ب حمض الآزوت . ج- ب حمض الآزوت وحمض فلوريد الهيدروجين .

ب- ب حمض الآزوت وحمض كلور الماء . د- ب حمض الكبريت المركز والساخن والصهر .

س54- تنتج الكرومات من فعل:

أ- البروم على الكروميت بوسط قاعدي .

ب- البروم على الكروميت في الوسط الحمضي .

ج- البروم مباشرة على ثنائي كرومات في الوسط الحمضي .

د- جميع الإجابات صحيحة .

س55- ينحل كلوريد الفضة بوجود ثيوكبريتات الصوديوم ويتشكل:

أ- $Ag_2(S_2O_3)$. ب- $Na[Ag(S_2O_3)]$.

ج- $NaAg(S_2O_3)$. د- $Na_3Ag(S_2O_3)$.

س56- تكون صيغة كلوريد الكروميل:

أ- $Cr_2O_3Cl_6$. ب- CrO_2Cl_2 .

ج- $CrOCl_4$. د- كل ما ذكر خطأ .

س57- تتمتع منغفات البوتاسيوم بمغناطيسية:

أ- طردية منفعة . ب- طردية مرتفعة .

ج- عكسية . د- كل ما ذكر خطأ .

س58- تعد مرتبطة ثنائي البريدين:

أ- ثنائية السن . ب- ثلاثية السن .

ج- مانحة لأكثر من زوجين الكترونيين . د- كل ما ذكر خطأ .

س59- تكون درجة أكسدة الكروم في CrO_5 :

أ- $10 +$. ب- $6 +$. ج- $3 +$. د- جميع الإجابات خاطئة .

نموذج 6

السؤال الأول

اختر الإجابة الصحيحة الوحيدة من بين الإجابات التالية:

1- تكون شاردة ثاني كرومات البوتاسيوم:

- أ- ثابتة و مؤكسدة في وسط قاعدي.
- ب- ثابتة و مؤكسدة في وسط حامضي.
- ج- تتحول إلى كرومات في وسط حامضي
- د- غير ثابتة ولكنها مؤكسدة قوية في وسط قاعدي.

2- تكون شاردة الكروم الثنائي :

- أ- مرجعة قوية.
 - ب- مرجعة ضعيفة
 - ج- مؤكسدة قوية.
 - د- مؤكسدة ضعيفة.
- 3- تعد شاردة الكوبالت الثنائية:

- أ- أكثر ثباتاً من شاردة الكوبالت الثلاثية.
- ب- أقل ثباتاً منها.
- ج- غير ثابتة مطلقاً.
- 3- تتأكسد شاردة الحديد الثنائية:

- أ- بسهولة في الوسط القاعدي.
- ب- بصعوبة في الوسط القاعدي.
- ج- بسهولة في الوسط الحمضي.
- د- كل ما ذكر خطأ

5 - يكون المعقد $KCuCl_3$:

- أ- مربع مستوي.
 - ب- مثلث مستوي.
 - ج- رباعي وجوه.
 - د- مثنى وجوه.
- 6- إن كلوريد الكوبالت الثلاثي اللامائي :

- أ- يتفاعل مع أكسيد ثنائي ميثيل فورم أميد ويعطي ثلاثي (كلوروأكسيد الكوبالت).
- ب- لا يتفاعل مع أكسيد ثنائي ميثيل فورم أميد.
- ج- يتفاعل معه ويعطي ثلاثي كلوريد مكرر ثلاثي (ثنائي فورم أميد)كوبالت.
- د- كل ما ذكر خطأ

7- إن البوتاسيوم وبمعزل عن الهواء وبوجود النشادر السائل:

- أ- يتفاعل مع معقد رباعي سيانو نيكل ثنائي البوتاسيوم ويشكل معه رباعي سيانو نيكل رباعي البوتاسيوم.
- ب- لا يتفاعل مع معقد رباعي سيانو نيكل ثنائي البوتاسيوم.

- ج- يتفاعل معه ويشكل سداسي سيانو نيكل رباعي البوتاسيوم لأن النيكل ثنائي.
د- كل ما ذكر خطأ
- 8- يتفاعل مصهور البلاتين والصودا الكاوية ونترات الصوديوم ويكون أحد النواتج:
أ- بلاتينات الصوديوم Na_4PtO_4 .
ب- ثنائي أكسيد البلاتين.
ج- أحادي أكسيد البلاتين.
د- كل ما ذكر خطأ.
- 9- يتحول معقد ثنائي كلوريد السداسي ماء كوبالت الصلب بالتسخين من اللون الوردي إلى:
أ- شاردة معقد سداسي كلورو كوبالت أزرق اللون مثنى الوجوه.
ب- شاردة معقد رباعي كلورو كوبالت أزرق اللون رباعي وجوه.
ج- شاردة معقد رباعي كلورو كوبالت أزرق اللون مربع مستوي.
د- مثل ب مثنى وجوه.
- 10- يكون العزم المغنطيسي للمعقدات مثنى الوجوه ذات الشوارد الموافقة ل d^8 :
أ- معدوماً لأن حقل المرتبطات قوي ويجبر الإلكترونات على التزاوج.
ب- غير معدوم لأن حقل المرتبطات ضعيف.
ج- غير معدوم لأن حقل المرتبطات لا يؤثر مهما كانت قوة الحقل.
د- جميع الإجابات خاطئة.
- 11- تأخذ طاقة الاستقرار في المعقدات مثنى الوجوه للشاردة Mn^{2+} وفي الحقل الضعيف القيمة:
أ- صفر.
ب- $2\Delta^0$
ج- $2,4\Delta^0$
د- كل ما ذكر خطأ
- 12- يشكل النيكل الثنائي مع ثنائي ميثيل غلوكسيم معقداً من الشكل:
أ- مربع مستوي
ب- رباعي وجوه.
ج- مثنى وجوه.
د- مثلث مستوي.
- 13- يستطيع الزنك أن يزيح معادن الشوارد التالية من أملاحها:
أ- Na^+
ب- Cu^{2+}
ج- Mg^{2+}
د- Al^{3+}
- 14- تكون الشاردة $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$:
أ- أكثر ثباتاً من الشاردة: $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$.
ب- أقل ثباتاً.
ج- غير ثابتة.
د- جميع الإجابات خاطئة.
- 15- يتمتع معقد رباعي كربونيل النيكل بمغنطيسية :

أ- عكسية. ب- طردية قوية. ج- طردية ضعيفة. د- جميع الإجابات خاطئة.

16- تتمتع شوارد المعقدات ذات البنية d^3 مثمثة الوجوه وبفعل الحقل القوي للمرتبطات:

أ - بعزم مغنطيسي ضعيف يتفق مع تزاوج الإلكترونات .

ب- بعزم مغنطيسي مرتفع يتفق مع عدم تزاوجها

ج- بعزم مغنطيسي ضعيف يتفق مع عدم تزاوجها.

د- بعزم مغنطيسي مرتفع يتفق مع تزاوجها.

17- ينتج من تفاعل اللانثانيوم مع الماء:

أ- هيدروجين والهيدروكسيد الثنائي. ب- أكسيد العنصر الثلاثي

ج- هيدروكسيد اللانثانيوم الثلاثي د- جميع الإجابات خاطئة.

والهيدروجين

18- ينتج من تفاعل فيريت الصوديوم مع الماء:

أ- الهيدروجين وفيرات الصوديوم. ب- هيدروكسيد الحديد الثنائي وهيدروكسيد الصوديوم.

ج- جميع الإجابات خاطئة. د- هيدروكسيد الحديد الثلاثي وهيدروكسيد الصوديوم.

19- يكون نمط التهجين في المعقد $Ni(CO)_4$:

أ- رباعي وجوه. ب- مربع مستوي. ج- مثنى وجوه.

د- خطي لأن جزيئات CO لا تتدخل في الارتباط إلا كجزيئة واحدة.

20- يتصف المعقد d^8 بشكله العام ML_4 المربع المستوي بمغناطيسية:

أ- عكسية. ب- طردية ضعيفة. ج- طردية مرتفعة د- جميع الإجابات خاطئة.

21- يبلغ العزم المغنطيسي في المعقد $[Cr(H_2O)_6]^{3+}$ (مقدرا) بالمغنتون بور):

أ- 3,87. ب- 2,87.

ج- 3,46. د - 1,73 (نظرا " لتزاوج الكترونين وبقاء واحد أعزب).

22- تتحول شاردة الزئبق الأحادية بوجود الشوارد السالبة مثل شاردة الهيدروكسيل إلى:

أ- الزئبق الحر وأكسيده والماء. ب - أكسيد الزئبقي والماء.

ج- هيدروكسيد الزئبقي والزئبق. د- جميع الإجابات خاطئة.

23- يبلغ العزم المغنطيسي في المعقدات مثمثة الوجوه d^5 في الحقل الحقل القوي

بالمغنتون بور):

أ - 5,9. ب - 5,4. ج - 1,73. د - جميع الإجابات خاطئة.

24 - يعد خماسي أكسيد الفاناديوم:

- أ- مؤكسد قوي
ب- مؤكسد متوسط القوة.
ج - مؤكسد ضعيف.
د- لا يعد من المؤكسدات.

25- يعد Cr_2O_3 من الأكاسيد:

- أ- المذبذبة. ب- الحمضية. ج - المعتدلة. د- القاعدية.

26 - تكون نواتج التفاعل النهائي لثنائي أكسيد المنغيز مع حمض كلور الماء:

- أ- رباعي كلوريد المنغيز والماء كتفاعل حمض مع أساس.
ب- غاز الكلور وثنائي كلوريد المنغيز والماء.
ج- لا يحصل بينهما تفاعل لأن الأكسيد يتمتع بصفات حمضية.
27- يكون ناتج تفاعل Fe_2O_3 مع الماء عند الدرجة العادية من الحرارة:
أ- فيرات. ب- فيريت.

- ج- هيدروكسيد الحديد والهيدروجين. د- جميع الإجابات خاطئة.

28- يكون أحد نواتج تفاعل حمض الكبريت مع Co_2O_3 :

- أ - $Co_2(SO_4)_3$ لأن التفاعل تعديل. ب- SO_2 .
ج- O_2 . د- جميع الإجابات خاطئة.

29 - يكون أحد نواتج تفاعل ثنائي أكسيد الرصاص مع هيدروكسيد الكروم الثلاثي:

- أ - أكسيد الرصاص2. ب - هيدروكسيد الرصاص2.
ج - رصاصيت . د - رصاصات.

30 - يكون أحد نواتج تفاعل هيدروكسيد السيريوم الرباعي مع حمض كلور الماء:

- أ - كلوريد السيريوم الرباعي كناتج تعديل. ب- غاز الكلور كأكسدة وإرجاع.
ج - الهيدروكسيد الثلاثي. د- جميع الإجابات خاطئة.

31 - يتفاعل أكسيد النحاس مع المعقد ثنائي هيدروكسو ثنائي كلورو زنك ثنائي الهيدروجين وينتج:

- أ- هيدروكسيد النحاس. ب- هيدروكسيد الزنك.
ج- معقد رباعي هيدروكسو زنك أحادي النحاس. د- الإجابات خاطئة.

32- يكون أحد نواتج تفاعل هيدروكسيد الكاديوم مع هيدروكسيد الصوديوم:

- أ - $Na_2Cd(OH)_4$. ب - Na_2CdO_2 .

ج - Na_2Cd على غرار NaCl . د - جميع الإجابات خاطئة.

33- يتفاعل الذهب مع:

ا- الأكسجين. ب - سيانيد البوتاسيوم بحضور الأكسجين.

ج - سيانيد البوتاسيوم فقط. د - جميع الإجابات خاطئة لأن الذهب من العناصر النبيلة.

34 - يحصل تفاعل بين شاردة الحديدي وشاردة ثنائي كرومات في:

ا- الوسط الحمضي. ب- الوسط المعتدل.

ج- القاعدي. د - جميع الإجابات صحيحة.

35 - إن ثبات التكافؤات العظمى في الفصيلة الواحدة للعناصر الإنتقالية:

ا- يزداد بازدياد العدد الذري. ب- يزداد بتناقص هذا العدد.

ج- يزداد بقرب المدارات d من النواة مما يجعل ارتباط الإلكترونات في هذه المدارات قويا.

د- يزداد لعدم توسع هذه المدارات في الفراغ.

36 - يتفاعل الحديد مع اليود الحر:

- بالتكافؤ الثلاثي. ب- بالتكافؤ الثنائي.

ج- يتعذر التفاعل بينهما. د- يتشكل معقد بالعدد التساندي 4.

37- يتلون محلول شاردة الحديد الثلاثية باللون الأصفر بسبب:

ا- التميؤ. ب- الحمضية.

ج- تشكل $[\text{Fe}(\text{OH})_4]^-$. د- تشكل $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6\text{OH}]^{2+}$.

38- تحضر فترات الحديد من نترات وهيدروكسيد البوتاسيوم بوجود:

أ- أكسيد الحديد مع صهر كل المكونات. ج- أكسيد الحديدي في الدرجة المنخفضة من الحرارة.

ب- أكسيد الحديدي عند الدرجة العادية. د- هيدروكسيد الحديدي عند الدرجة العادية.

39- للحصول على معقد ثنائي نترات الخماسي نشادر نتراتو كوبالت يستخدم معقد ثنائي

نترات السداسي ماء كوبالت بوجود:

ا- النشادر فقط. ب- الماء الأكسجيني فقط.

ج- نترات الأمونيوم فقط. د- بوجود كل ما ذكر.

40- يقوم معدن الزنك بدور:

ا- مؤكسد مع حمض الكبريت الممدد. ب- مؤكسد مع حمض الكبريت المركز.

ج- مؤكسد مع النترات بوجود وسط قلوي. د- مرجع مع كل ما ذكر.

41- تتصف شاردة المعقد سداسي سيانو كوبالت ثلاثي:

ا- بنمط تهجين sp^3d^2 . ب- بمغناطيسية طردية.

ج- بمغناطيسية عكسية د- بنمط تهجين dsp^2 .

42- يستخدم القصدير لتبييض الأواني النحاسية:

ا- بالصهر المباشر. ب- بحمض كلور الماء دون الصهر.

ج- باستخدام كل ما ذكر. د- بمحلول مركز من كلوريد الزنك ثم الصهر.

43- ينحل النيوبيوم:

ا- بحمض الآزوت. ج- بحمض الآزوت وحمض فلوريد الهيدروجين.

ب- بحمض الآزوت وحمض كلور الماء. د- بحمض الكبريت المركز والساخن والصهر.

44- تنتج الكرومات من فعل:

أ- البروم على الكروميت بوسط قاعدي.

ب- البروم على الكروميت في الوسط الحمضي.

ج- البروم مباشرة على ثنائي كرومات في الوسط الحمضي.

د- جميع الإجابات صحيحة.

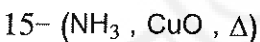
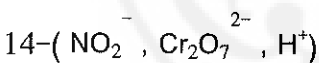
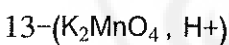
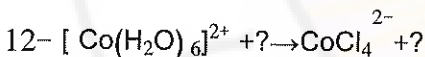
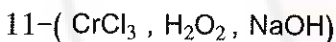
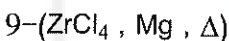
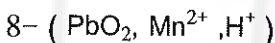
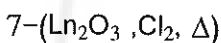
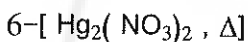
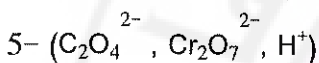
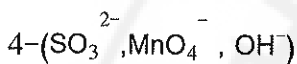
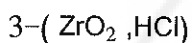
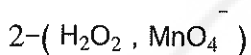
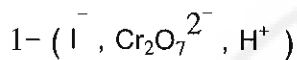
45- ينحل كلوريد الفضة بوجود ثيوكبريتات الصوديوم ويتشكل:

ا- $Ag_2(S_2O_3)$. ب- $Na[Ag(S_2O_3)]$.

ج- $NaAg(S_2O_3)$. د- $Na_3[Ag(S_2O_3)_2]$.

نموذج 7

فاعل بين الأزواج بطريقة الأكسدة والإرجاع الشاردية وأعط الشكل الشاردي النهائي الموزون.

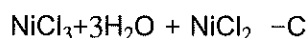
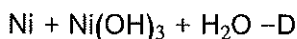


نموذج 8

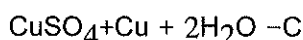
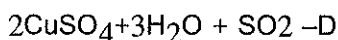
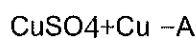
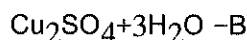
اختر الإجابة الصحيحة الوحيدة من بين الإجابات التالية

1. تحضر فترات الحديد من نترات وهيدروكسيد البوتاسيوم بوجود:
A- أكسيد الحديدي في الدرجة المنخفضة من الحرارة.
B- أكسيد الحديد مع صهر كل المكونات.
C- أكسيد الحديدي عند الدرجة العادية.
D- هيدروكسيد الحديدي عند الدرجة العادية.
2. للحصول على معقد ثنائي نترات الخماسي نشادر نتراتو كوبالت يستخدم معقد ثنائي نترات السداسي ماء كوبالت بوجود:
A- النشادر فقط.
B- الماء الأكسجيني فقط.
C- نترات الأمونيوم فقط.
D- بوجود كل ما ذكر.
3. يقوم معدن الزنك بدور:
A- مؤكسد مع حمض الكبريت الممدد. B- مؤكسد مع حمض الكبريت المركز.
C- مؤكسد مع النترات بوجود وسط قلوي. D- مرجع مع كل ما ذكر.
4. يتمتع عنصر البلاتين بالبنية $5d^9 6s^1$ ولذلك تكون شاردة معقد رباعي كلورو بلاتين ثنائي من النوع:
A- رباعي وجوه وبمغناطيسية طردية لوجود إلكترونين أعزبين
B- مربع مستوي وبمغناطيسية عكسية لأن مرتبطة الكلور قوية بحقلها البلوري.
C- مربع مستوي وبمغناطيسية عكسية لأن مرتبطة الكلور ضعيفة ولكن نصف قطر البلاتين صغير.
D- جميع الإجابات خاطئة
5. يستخدم القصدير لتبييض الأواني النحاسية المستعملة:
A- بالصهر المباشر.
B- بحمض كلور الماء دون الصهر.
C- باستخدام كل ما ذكر.
D- بمحلول مركز من كلوريد الزنك ثم الصهر.
6. تنتج الكرومات من فعل:
A- البروم على الكروميت بوسط قاعدي.

- B- البروم على الكروميت في الوسط الحمضي.
 C- البروم مباشرة على ثنائي كرومات في الوسط الحمضي.
 D - جميع الإجابات صحيحة.
7. تتفاعل ثيوكبريتات الصوديوم مع كلوريد الفضة ويتشكل:
 A- $\text{Na}[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)]$ B- $\text{Ag}_2(\text{S}_2\text{O}_3)$
 C- $\text{Na}_3[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]$ D- $\text{Na}_4\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)$
8. يتفاعل الفاناديوم مع مصهور الصودا ويكون الناتج الموزون على النحو الآتي:
 A- $2\text{NaVO}_3 + 5\text{H}_2 + 4\text{Na}_2\text{O}$ B- $2\text{NaVO}_2 + 3\text{H}_2 + 4\text{Na}_2\text{O}$
 C- $\text{NaVO}_2 + 5\text{H}_2 + \text{Na}_2\text{O}$ D- $3\text{NaVO}_3 + 5\text{H}_2\text{O} + 4\text{Na}$
9. يكون الناتج الموزون لتفاعل ثنائي كرومات الصوديوم مع الكبريت بالحرارة:
 A- $2\text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{Na}_2\text{CrO}_4$ B- $\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{Na}_2\text{CrO}_4$
 C- $\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{Cr}_2\text{O}_3$ D- كل ما ذكر خطأ
10. تكون شاردة المعقد $[\text{Co}(\text{en})_3]^+$ من النوع :
 A- رباعي وجوه B- مربع مستوي
 C- مثلث مستوي لأن هذه المرتبطة أحادية السن D- كل ما ذكر خطأ
11. تكون شاردة المعقد $[\text{Cu}(\text{dipy})_2]^{2+}$ من النوع :
 A- مربع مستوي B- مثنى وجوه
 C- لا شكل له لأن هذه المرتبطة عديمة السن D- كل ما ذكر خطأ
12. أي الصيغ التالية توافق شاردة معقد خماسي نشادر نترينو كوبالت ثلاثي:
 A- $[\text{NOCo}(\text{NH}_3)_5]^{2+}$ B- $[\text{NO}_2\text{Co}(\text{NH}_3)_5]^{3+}$
 C- $[\text{O}=\text{N}-\text{O}-\text{Co}(\text{NH}_3)_5]^{2+}$ D- $[\text{NON}-\text{Co}(\text{NH}_3)_5]^{2+}$
13. يتميز المعقد سداسي سيانو كوبالت ثلاثي البوتاسيوم:
 A- بـ sp^3d^2 B- بمغناطيسية طردية.
 C- بمغناطيسية عكسية D- بـ dsp^2
14. يتفاعل هيدروكسيد النيكل الثلاثي مع حمض كلور الماء ويعطي النواتج الموزونة:
 A- $2\text{NiCl}_2 + \text{Cl}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$ B- $\text{NiCl}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$

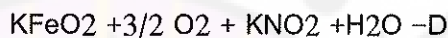
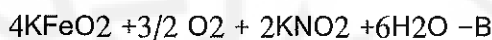


15. يكون الناتج الموزون لتفاعل حمض الكبريت المركز والساخن مع أكسيد النحاسي:



16. يكون الناتج الموزون لتفاعل مصهور نترات البوتاسيوم والبوتاس وثلاثي أكسيد

الحديد:



17. يشكل النيكل الثنائي مع مرتبطة ثنائي ميثيل غلوكيسيماتو معقداً بمغناطيسية:

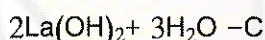
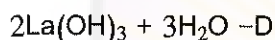
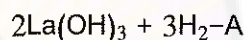
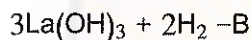
A - طردية مرتفعة

B - طردية منخفضة

C - عكسية

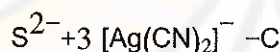
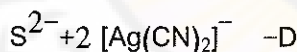
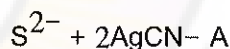
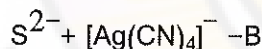
D - كل ما ذكر خطأ

18. يكون الناتج الموزون لتفاعل معدن اللانثانيوم مع الماء وفقاً لما يلي:



19. يكون الناتج الموزون لتفاعل كبريتيد (أو كبريت) الفضة مع زيادة من شوارد

السيانيد وفقاً لما يلي:



20. تشكل شاردة النحاس مع مرتبطة ثنائي ميثيل غلوكيسيماتو معقداً "برواط:

A - جميعها معدنية

B - جميعها فاندرفالس

C - شاردية

D - كل ما ذكر خطأ

21. تكون مرتبطة الإثيلين ثنائي أمين (en):

A - أحادية السن

B - ثنائية السن

C - ثلاثية السن

D - كل ما ذكر خطأ

22. تكون مرتبطة (E.D.T.A):

A- أحادية السن

B- ثنائية السن

C- ثلاثية السن

D- كل ما ذكر خطأ

23. تتأكسد شاردة المنغنيز الثنائي وتشكل معقداً مع مرتبطة اسيتيل اسيتوناتو (acac)

من النوع:

A- dsp^2 B- d^2sp^3 C- sp^3d^2 D- كل ما ذكر خطأ

24. تشكل مرتبطة غليسناتو (gly) مع شاردة البلاتين معقداً بروابط:

A- جميعها معدنية

B- جميعها مشتركة

C- شاردية

D- كل ما ذكر خطأ

25. تشكل مرتبطة غليسناتو (gly) مع شاردة البلاتين معقداً بمغناطيسية:

A- عكسية

B- طردية مرتفعة

C- طردية منخفضة

D- كل ما ذكر خطأ

26. يكون العزم المغناطيسي للشوارد المعقدة الموافقة ل (d^8) معدوماً لأنها:

A- مثمثة الوجوه

B- رباعية الوجوه

C- مثلثة مستوية

D- مربعة مستوية

27. يتمتع معقد رباعي كربونيل النيكل بمغناطيسية:

A- عكسية

B- طردية مرتفعة

C- طردية منخفضة

D- كل ما ذكر خطأ

28. يمكن للحديد أن يوجد في الطبيعة على شكل:

A- معدن حديد لأن طبقة الأكسيد المتشكلة تحميه من التآكل

B- فلزات مرافقة لمعدن البلاتين

C- فلزات مرافقة لفلزات المنغنيز

D- كل ما ذكر خطأ

29. تضاف المذيبات مثل كربونات الكالسيوم في عمليات تعدين الحديد للتخلص من:

A- أكسيد الصوديوم

B- الشوائب الكلسية

C- أكسيد البوتاسيوم

D- كل ما ذكر خطأ

30. تشكل شاردة البلاتيوم (d^8) مع مرتبطة النشادر المعقدات بنمط تهجين:

A- sp^3 B- d^2sp^3

dsp^2-C -D كل ما ذكر خطأ

31. تشكل شاردة النيكل (d^8) مع مرتبطة النشادر المعقدات بنمط تهجين:

$sp^3 - A$ $sp^3d^2 - B$

$dsp^2 - C$ -D كل ما ذكر خطأ

32. يكون العزم المغنطيسي مقدراً بالمغنتون بور لمعقد ثلاثي كلوريد السداسي نشادركوبالت مساوياً:

$4,92 - A$ $2,73 - B$

$C -$ الصفر -D كل ما ذكر خطأ

33. تكون طاقة الاستقرار (Ws) لمعقد ثلاثي كلوريد السداسي نشادركوبالت مساوية:

$2,4 - A$ $0,8 - B$

$C - 0,4$ -D الصفر

34. يتأكسد الزنك :

A- بشاردة الهيدروجين التابعة للحموض المعدنية الممدة

B- بشاردة الهيدروجين التابعة للحموض الأكسجينية

C- بشاردة الهيدروجين التابعة للنوعين السابقين -D جميع الإجابات خاطئة

35. يكون الناتج الموزون لتفاعل شاردة اليود مع ثنائي كرومات :

$3Cr^{3+} + 2I_2 + 5H_2O - A$ $2Cr^{3+} + 2I_2 + 6H_2O - B$

$2Cr^{3+} + 3I_2 + 7H_2O - C$ $2Cr^{2+} + 2I_2 + 6H_2O - D$

36. يكون الناتج الموزون لتفاعل الماء الأكسجيني مع شاردة فوق المنغناات:

$8H_2O + 5O_2 + 2MnO_2 - A$ $5H_2O + 5O_2 + 2Mn^{2+} - B$

$8H_2O + 2Mn^{2+} - C$ $8H_2O + 5O_2 + 2Mn^{2+} - D$

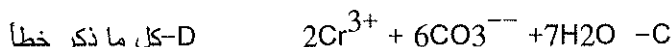
37. يكون الناتج الموزون لتفاعل شاردة الكبريتيت مع شاردة فوق المنغناات في الوسط

القاعدي:

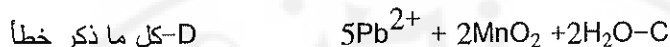
$SO_4^{--} + 3 MnO_2 + H_2O - A$ $3SO_4^{--} + 2 MnO_2 + 3H_2O - B$

$SO_4^{--} + 2 MnO_4^{--} + 3H_2O - C$ $SO_4^{--} + 2 MnO_4^{--} + H_2O - D$

38. يكون الناتج الموزون لتفاعل شاردة الحمضات مع شاردة ثنائي كرومات:



39. يكون الناتج الموزون لتفاعل ثنائي أكسيد الرصاص مع شاردة المنغنيز الثنائي:



40. يكون الناتج الموزون لتفاعل شاردة ثنائي كرومات مع شاردة النتريت:



41. يكشف المعقد رباعي يودو زئبق ثنائي البوتاسيوم عن شاردة الأمونيوم في الوسط

القاعدي ويشكل معها:



42. يكون الناتج الموزون لتفاعل كلوريد الصوديوم و كبريتات الزئبق مع الزئبق:



43. يكون أحد النواتج لتفاعل حمض كلور الماء مع ثنائي أكسيد الزركونيوم:



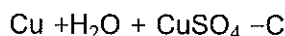
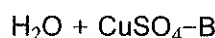
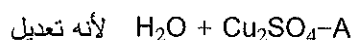
44. تترسب العناصر التالية من أملاحها لدى إضافة مسحوق الزنك:



45. يكون الناتج الموزون لتفاعل أيون الزئبقي في الوسط القاعدي:

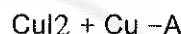


46. يكون الناتج الموزون لتفاعل أكسيد النحاسي مع حمض الكبريت الممدد:



D- كل ما ذكر خطأ

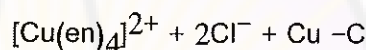
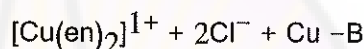
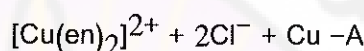
47. يكون الناتج الموزون لتفاعل أيون (شاردة) النحاس الثنائي مع أيون اليود:



B- لا يحصل تفاعل بسبب ارتفاع كمونات الأكسدة



48. يكون الناتج الموزون لتفاعل كلوريد النحاسي مع مرتبطة الإثيلين(en):



D- لا يحصل تفاعل لأن أيون النحاس الأحادي أثبت من الثنائي

49. تحتل إلكترونات أيون البلاتين فقط في المعقد رباعي كلورو بلاتين 2+ وفقاً لنظرية

المدارات الجزيئية

A- المدارات الجزيئية الرابطة σ

B- المدارات الجزيئية المضادة للربط σ^*

C- المدارات الجزيئية المضادة للربط π^*

D- جميع الإجابات خاطئة

50. يبلغ عدد مدارات مرتبطات كلورو الذرية المساهمة في تشكيل المعقد السابق:

A- 4 مدارات π بـ 8 إلكترونات و 2 σ بـ 4 إلكترونات

B- 4 مدارات π بـ 16 إلكترونات و 3 σ بـ 6 إلكترونات

C- 4 مدارات π بـ 8 إلكترونات و 4 σ بـ 4 إلكترونات

D- 8 مدارات π بـ 16 إلكترونات و 4 σ بـ 8 إلكترونات

51. ترتب المدارات الجزيئية الرابطة والمضادة للربط للمعقد السابق على النحو التالي:

$$\text{A} \quad (\sigma^* z = \sigma^* y = \sigma^* x) > \pi^*_{xy} > (\sigma^*_{z2}) > (\pi^*_{xz} = \pi^*_{yz}) > (\pi) > (\sigma) > (\sigma^* s) > (\sigma^*_{x2-y2})$$

$$\text{B} \quad (\sigma^* z = \sigma^* y = \sigma^* x) \pi^*_{xz}, \pi^*_{yz} > (\pi) > (\pi^*_{xy}) > (\sigma^*_{z2}) > (\sigma) > (\sigma^* s) > (\sigma^*_{x2-y2})$$

$$\text{C} \quad (\sigma^* z = \sigma^* y = \sigma^* x) > (\pi^*_{xy}) > (\sigma^*_{z2}) > (\pi^*_{xz}, \pi^*_{yz}) > (\sigma^*_{z2}) > (\sigma)$$

D- جميع الإجابات خاطئة

52. تحتل إلكترونات الشاردة المعدنية الموافقة لـ d^5 في المعقدات مثمثة الوجوه وفقاً

لنظرية المدارات الجزيئية:

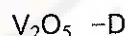
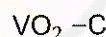
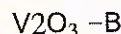
$$\text{A} \quad (\sigma^*_{z2}, \sigma^*_{x2-y2}) < (\pi^*_{xy}, \pi^*_{xz}, \pi^*_{yz})$$

$$\text{B} \quad (\sigma^*_{z2} < \sigma^*_{x2-y2} < \pi^*_{xy} < \pi^*_{xz} < \pi^*_{yz})$$

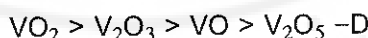
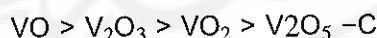
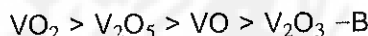
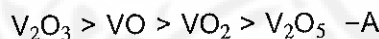
$$\text{C} \quad (\sigma^*_{z2}, \sigma^*_{x2-y2}) > (\pi^*_{xy}, \pi^*_{xz}, \pi^*_{yz})$$

D- جميع الإجابات غير صحيحة

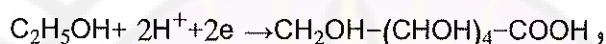
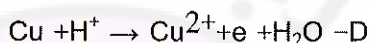
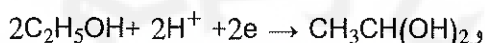
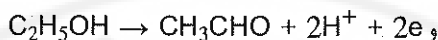
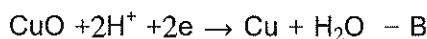
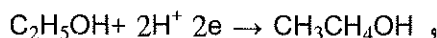
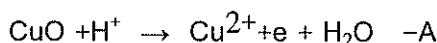
53. يكون أحد نواتج تنفكك ميتا فاندات الأمونيوم بالحرارة:



54. تتدرج الصفة الأساسية للأكاسيد السابقة وفقاً للترتيب التالي:



55. عندما يسخن معدن النحاس بالحرارة يؤكسد الغول الإيثيلي وتكون أنصاف التفاعلات الأيونية على النحو التالي:



56. يكون نصف تفاعل أيون الكرومات في الوسط الحمضي:

A- أكسدة وإرجاع لفقدان 6 إلكترونات B- أكسدة وإرجاع لفقدان 5 إلكترونات

C- أكسدة وإرجاع لفقدان 4 إلكترونات D- تفاعل تعديل لعدم فقدان إلكترونات

57. يحضر ثنائي أكسيد الزركونيوم المميه على النحو التالي:

A- بغلي فلز الباديليت بحمض كلور لعزل الشوائب ثم صهر الناتج بكبريتات الصوديوم

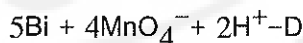
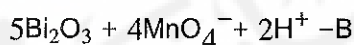
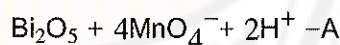
الحامضية ثم معالجة بالنشادر

B- بغلي الفلز FeZrO_3 وتحويله إلى ZrOSO_4 ثم الغليان مع بلورات من الأكسيد

C- بغلي الفلز FeZrO_3 وتحويله بالإرجاع إلى الأكسيد الموافق

D- جميع الإجابات غير صحيحة

58. يكون الناتج الموزون لتفاعل أيون المنغنيز مع أيون البزموتات :



59. تعتمد نظرية الحقل البلوري على:

- A- التجاذب الكهربائي الساكن وتشكيل روابط تساندية
- B- الروابط σ و π
- C- الروابط π فقط
- D- الروابط w فقط

60. تتعلق مرتبة الترددي Δo بـ :

- A- بالخصائص الفيزيائية للشاردة المعدنية
- B- بالمدار s للشاردة
- C- بالخصائص الكيميائية للمرتبطة
- D- كل ما ذكر خطأ

61. تملأ إلكترونات الشاردة المعدنية d^3 في المعقدات مثمثة الوجوه بوجود مرتبطة الماء:

- A- المدار الجزيئي الرابط σ
- B- المدار الجزيئي المضاد للرابط π^*
- C- المدار الجزيئية الرابطة π
- D- كل ما ذكر خطأ

62. تتوزع إلكترونات $[Ti(H_2O)_6]^{3+}$ وفقاً لنظرية المدارات الجزيئية على النحو التالي:

- A- $(\sigma_z)^2 < (\sigma_s)^2 < (\pi^*xy)^2 < (\pi xy)^8$
- B- $(\sigma_z)^2 < (\sigma_s)^2 < (\pi xy)^8 < (\pi^*xy)^2$
- C- $(\sigma_z)^2 < (\sigma_s)^2 < (\pi xy)^8 < (\pi^*xy)^2$
- D- جميع الإجابات خاطئة

63. تتحول شاردة معقد سداسي ماء كوبالت $2+$ بفعل التسخين إلى:

- A- شاردة معقد سداسي كلورو كوبالت $2+$
- B- شاردة معقد رباعي كلورو كوبالت $3+$
- C- شاردة معقد رباعي كلورو كوبالت $2+$

D- كل ما ذكر خطأ

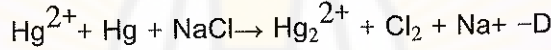
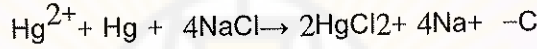
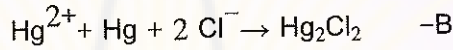
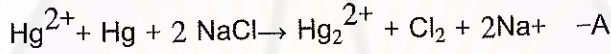
64. يتأكسد النحاس عندما يتفاعل مع حمض الكبريت المركز والساخن:

- A- بفعل شاردة الهيدروجين
B- بفعل الأكسجين الموجود في الهواء
C- بفعل شاردة الكبريت
D- بفعل شاردة الكبريتات

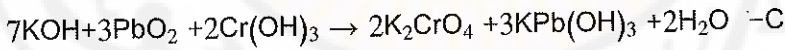
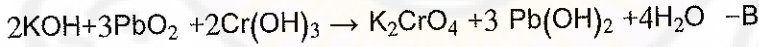
65. تقوم مرتبطة النشادر بتشكيل معقدات نشادرية مع شوارد الكوبالت الثنائي وتساعد:

- A- على تسريع فعل الأكسدة بوجود الأكسجين
B- على تثبيط التفاعل
C- على تشكيل تفاعلات استبدال
D- كل ما ذكر خطأ

66. يكون التفاعل الموزون على النحو التالي:

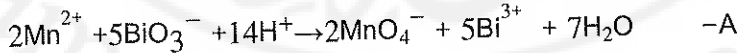


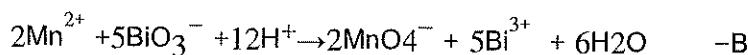
67. يتفاعل ثنائي أكسيد الرصاص مع هيدروكسيد الكروم بوجود هيدروكسيد البوتاسيوم وفق التفاعل المتوازن النهائي :



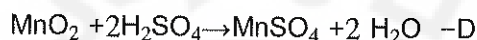
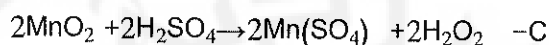
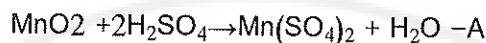
D- جميع الإجابات خاطئة

68. تقوم شاردة البزموتات بدور مؤكسد قوي في الوسط الحمضي لشاردة المنغنيز وفق التفاعل المتوازن النهائي :

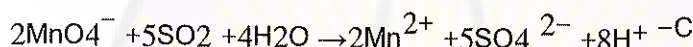
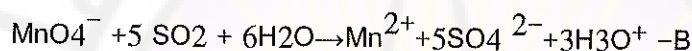
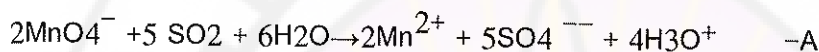




69. يتفاعل ثنائي أكسيد المنغنيز مع حمض الكبريت وفق التفاعل المتوازن النهائي :



70. يتفاعل ثنائي أكسيد الكبريت مع فوق المنغنات وفق التفاعل المتوازن النهائي :



-D جميع ما ذكر خطأ

المصطلحات العلمية

فرنسي	انكليزي	عربي
-A-	-A-	
Absorption	Absorption	امتصاص
Accepteur	Acceptor	أخذ (مُستَقْبِل) مُتَقَبِل
Acier	Steel	فولاذ (حديد صب)
active	active	فعال
Activité	Activity	فعالية
Addition	Addition	ضم
Adsorption	Adsorption	امتزاز
Affinité électronique	Affinity electronic	الفة الكترونية
Agitation thermique	Thermo agnation	تحريك حراري
Alliage	Alloy	خليطة (أشابة)
Amorphe	Amorphous	لا بلوري (عديم الشكل)
Amplitude	Amplitude	سعة
Amphibole	Flint (firestone)	صوان
Amphotère	Amphoteric	مذبذب
Angulaire	Angular	زاوي
Anion	Anion	أنيون
Anode	Anode	مصعد (قطب موجب) كاثود
Antiferromagnétique	Ant ferromagnetic	مغناطيسي حديدي مضاد
Anti-Liant	Anti-bonding	مضاد للربط
Antimère	Ant mere	مضاد للتماثل

Antiparallèle	Antiparallel	مضاد توازي
Autoclave	Autoclave	محم ضغط (معقم حراري)
-B-	-B-	
Bande d'énergie	Energy band	عصابة الطاقة
Bande de valence	valence band	عصابة التكافؤ
Bipyramide trigonale	Trigonal bipyramide	هرم ثنائي بقاعدة مربعة
-C-	-C-	
Calcination	Calcinations	تكليس (تحميص)
Carrée	Square plainer	مربع مستوي
Catalyseur	Catalyze	حفاز
Cation	Cation	كاتيون
Carburant	Fuel	وقود
Cathode	Cathode	مهبط (قطب سالب) كاتود
Cementation	Cementation	كربنة الحديد
Centre de symétrie	Symmetry centre	مركز تناظر
Champ cristalin	Crystal field	حقل بلوري
Charge nucléaire	Effective nuclear	الشحنة النووية المؤثرة
effective	charge	
Chaudière	Boiler	مرجل
Chauffage	Heater	تسخين
Ciment	Cement	اسمنت
Cis	Cis	مقرون
Clivage	Cleavage	فصم (انفلاق)
Coefficient	Coefficient	معامل
Coefficient d'extinction	Extinction coefficient	معامل إنطفاء
Combinaison	Combination	تركيب (اتحاد)
Combinaison linéaire	Linear combination	اتحاد خطي (تركيب

Combustible	Combustible	خطي) قابل للاحتراق
Compacte	Compact	مكتنز (متراص)
Compacité	Compactness	اكتنازية (متراصة)
Complexe	Complex	معقد
Composé	Compound	مركب
Concentration	Concentration	تركيز
Conductivité thermique	Thermal conductivity	قابلية النقل الحراري
Configuration électronique	Electronic configuration	تشكيل الكتروني
Conformation	Conformation	هيئة، امتثال
Constante	Constant	ثابت
Constante d'équilibre	Equilibrium constant	ثابت التوازن
Constante de stabilité	Stability constant	ثابت الاستقرار
Constante globale de formation	Formation constant	ثابت التشكل الكلي
Contrainte stérique	Steric hindrance	اعاقة فراغية
Coordination	Coordination	تساند
Corrosion	Corrosion	تآكل
Couche	Layer	طبقة
Couplage	Coupling	تراوج
Couple	Couple	مزدوجة، ثنائية
Creuset	Crucible	بوتقة (جفنة)
Covalence	Covalence	تشارك، تساهم، تكافؤ
Cristal	Crystal	بلورة
Crystallizations	Crystallizations	بلورة

Cubique centré	Body-Centered cubic	مكعب مركزي
Cubique face centré	Face- Centered cubic	مكعب مركزي الوجوه
Cycle	Cycle	حلقة (دورة)
-D-	-D-	
Défaut	Default	عيب
Déformation	Deformation	تشوه
Dégénérescence	Degenerate	تردي
Déplacement chimique	Chemical shift	انزياح كيميائي
Désordre	Disorder	فوضى (عشوائية)
Relaxation (détente)	Relaxation	استرخاء
Dialyse	Dialysis	مَزْ (فصل)
Diamant	Diamond	الماس
Diatomique	Diatomic	ثنائي الذرة
Diédrique	Disurfes	زوجي السطوح
Diffraction	Diffraction	انعراج
Diffraction	Diffraction	تمديد (تخفيف)
Dispersion	Dispersion	تبعثر
Distance internucléaire	Inter nuclear distance	المسافة ما بين النوية
Dissipée	Dissipated	تبدد (تشتت)
Dissociation thermique	thermo dissociation	تفكك حراري
Donneur	Donor	مانح
Donation en retour	Donation to come back	منح بالمبادلة
Double	Double	مضاعف
Doublet	Doublet	تضاعفية (ثنائية)
-E-	-E-	
Ebullition	Boiling	غليان

clipsé	eclipse	مكسوف،مخسوف
Ecran	Screen	حجاب(شاشة)
Echange	exchange	تبادل
Effet	Effect	مفعول
Elasticité	Elasticity	مرونة
Electrode	Electrode	مسرى
Element	Element	عنصر
Elements de transuranium	Trans uranium elements	ما بعد اليورانيوم
Empirique	empirical	تجريبي
Enantiomère	Enantiomere	مزدوج
Endothermique	Endothermic	ماص للحرارة
Energie	Energy	طاقة
Energie d'ionisation	Ionization energy	طاقة تأين
Energie de réticulaire	Cristal energy	الطاقة الشبكية
Energie de stabilisation	Stabilization energy	طاقة الاستقرار
Equateur	Equator	خط الاستواء
Etroite	Narrow	ضيق(حاد)
Excitation thermique	Thermal excitation	تهييج حراري
Exothermique	Exothermic	ناشر للحرارة
-F-	-F-	
Famille(groupe)	Family(Group)	فصيلة(زمرة أو مجموعة)
Ferrailles	Scrap metal	خردة المعادن
Ferromagnétisme	Ferromagnetism	المغناطيسية الحديدية
Filament	Filament	سلك إضاءة
Filtration	Filtration	ترشيح

Fission nucléaire	Fission nuclear	انشطار نووي
Flottage	Floating	تعويم
Fluxion	Fluxion	متورم، محتقن
Fonte de fer	Cast iron	حديد صب (فونت)
Formation	Formation	تشكل
Formule	Formula	صيغة
Fréquence de vibration	Frequency of vibration	تواتر الاهتزاز
Fusion	Fusion	انصهار
-G-	-G-	
Gangues	Gangues	شوائب معدنية
Gas nobles	Noble gas	الغازات النبيلة
Gastrique	Gastric	معدني (من معدة)
Graphite	Graphite	غرافيت
Goniométré	Goniometer	منقل الزوايا
Goudron	Tar	قطران
Grillage	Roasting	شي (شوي)
-H-	-H-	
Halogène	Halogen	هالوجين
Halogénure	Halogenated	هاليد
Hétéronucléaire	Hetero nuclear	متغاير النوى
Hexagonal	Hexagonal	سداسي الشكل
Hybridation	Hybridization	تهجين
Hybridé	Hybrid	مهجن
Hybride	Hybrid	هجين (نغل)
Hydratation	Hydration	إمالة
Hydrolyse	Hydrolysis	حلقة

Hydrophobe	Hydrophobic	دفع للماء
Hydrure	Hydride	هيدريد
Hygroscopique	Hygroscopic	ماص للرطوبة
-I-	-I-	
Identité	Identical	تطابق
Impureté	Impurity	شائب (شائبة)
Inerte	Inert	خامل
Infrarouge	Infrared	الأشعة تحت الحمراء
Inhibe	Inhibited	منع أو كبح
Insertion	Insertion	حشر
Intermétallique	Inter metallic	ما بين المعدني
Interne	Internal	داخلي
Internucléaire	Inter nuclear	ما بين النوى
Interstitiel	Inter erstice	حشري (من محشور)
Interinséque	Intrinsic	جوهري (حقيقي، أصلي)
Inversion	Inversion	عملية العكس أو قلب
Irréversible	Irreversible	لا عكوس
Isomère	Isomer	متماثل التركيب، متماكب
Isomère géométrique	Isomeric geometric	متماثل التركيب هندسياً
-J-	-K-	
-L-	-L-	
Lacune	Lacuna	فجوة
Labile	Labile	نشط
Laitier	Slag	خبث
Laminage	Laminating, rolling	تصفيح أو تطريق
Lessive	Washing powder	محلول قلوي
Liaison	Bond	رابطة

Liaison de valence	Valence bond	رابطة التكافؤ
Ligande	Ligand	مرتبطة
Liquéfaction	Liquefaction	إسالة (مبولة)
Liquide	Liquid	سائل
Localisation	Localization	تموضع
-M-	-M-	
Macrostructure	Macrostructure	بنى كبيرة
Magnétocristalline	Magneto-crystalline	مغناطية التبلور
Maille cristallin	Unit cell	وحدة البلورة (عين البلورة)
Masse atomique	Atomic mass	الكتلة الذرية
Mécanisme	Machine	آلية ، تقانة
Mélange	Mixture	مزيج
Métale	Metal	معدن
Métallique	Metallic	معديني
Métalloïdes	Metalloids	أشباه معادن
Métallurgie	Metallurgy	تعددين
Molécule	Molecule	الجزئي
Molécule chirale	Chiral Molecule	الجزئي الكيرالي
Moment angulaire	angular Moment	العزم الزاوي
Moment cinétique	Kinetic Moment	العزم الحركي
Moment magnétique	Magnetic moment	عزم مغناطيسي
Moment dipolaire	Dipole moment	عزم ثنائي قطب
Monochromateur	Monochromator	موحد اللون
Monochromatique	Monochromatic	وحيد اللون
Monoclinique	Monoclinic	أحادي الميل
Monocristale	Mono crystal	بلورة أحادية
Multiplicité	Multiplicity	تضاعفية

-N-	-N-	سوية
Niveau	Level	سوية طاقة
Niveau d'énergie	Energy Level	سوية طاقة
Noeud	Knot	عقدة
Non liant	Non binder	غير رابط
Non-Stoechiometrie	Non-Stoechiometrie	لا ستوكيومتري
-O-	-O-	
Octaédrique	Octahedral	مثنى الوجوه
Onde	Wave	موجة
Opération	Operation	عملية
Opération de Symétrie	Operation symmetric	عمليات التناظر
Optiquement active	Optical active	فعال ضوئي
Orbitale	Orbital	مدار
Orthorhombique	Orthorhombic	معيبي مستقيم
Oxidation	Oxidation	أكسدة
-P-	-P-	
Paramagnétique	Paramagnetic	مغناطيسية طردية أو متوازبة
paramètre	Crystalline parameter	ثابت البلورة
Particule	Particle	دقيقة مادية
Périphérique	Peripheric	سطحي، خارجي
Perpendiculaire	Perpendicular	عمودي، متعامد
Photolyse	Photolysis	تحليل ضوئي
Pigment	Pigment	صبغ
Plan	Plane	مستوي
Polaire	Polar	قطبي
Polarisation	Polarization	قابلية الاستقطاب

Polarité	Polarity	استقطاب
Poli	Polished	مصقول، مجلي
Poynuclear	Polynuclear	متعدد النوى
Potentiel	Potential	كمون
Poreux	Porous	مسامي
Probabilité	Probability	احتمال
Projection	Projection	مسقط
Propagation	Propagation	انتشار
Propriétés	Properties	خواص، خصائص
Pyramide	pyramidal	هرمي
Pyrolyse	Pyrolysis	تفكك حراري
-Q-	-Q-	
Quadratique	Quadratic	تربيعي
Quantique	Quantic	كوانتي
Quantité de	Quantum Kinetic	كمية الحركة الزاوية
mouvement angulaire	angular	
-R-	-R-	
Rangée	Raw	سطر، صف
Réaction	Reaction	تفاعل
Réactif	reactive	فعال
Rédox	Redox	أكسدة-إرجاع
Réduction	Reduction	إرجاع
Réfractaire	Refractory	عاكس للحرارة، متحمل
Réflexion	Reflexion	انعكاس
Reseau cristalin	Lattice crystal	شبكة بلورية
Répulsion	Repulsion	تنافع
Résonance	Resonance	طنين، رنين

Résonance magnétique nucléaire	Nuclear magnetic resonance	الطنين النووي المغناطيسي
Rhomboédrique	Rhombohedral	معيني
Rotation	Rotation	دوران
Résine	Resin	راتنج
Rigide	Rigid	صلب، قاس
-S-	-S-	
Saturation	Saturation	اشباع
Saturé	Saturated	مُشبع
Scorie	Slag	خبث المعادن
Site cristallin	Crystalline site	موقع بلوري
Solide	Solid	صلب
Soluble	Soluble	مُحل، مُذاب
Solubilité	Solubility	انحلالية، ذوبانية
Solution solide	Solid solution	محلول صلب
Solvaté	Percolation	حلحلة
Spectre	Spectrum	طيف
Spectromètre	Spectrometre	مقياس الطيف
Spectroscope	Spectroscope	مطياف
Spectroscopie pectroscopique	Spectroscopy spectroscopic	مطيافية (تحليل بالمطياف)
Séquence	conjugated	تعاقب
Stereochimie	Stereo chemistry	كيمياء الفراغية
Stabilité	Stability	استقرار، ثباتية
Stationnaire	Stationary	مستقر
Structure fine	Fine structure	بنية دقيقة، ناعمة
Substitution	Substitution	استبدال

Superposition	Superposition	تراكب ، تطابق
Susceptibilité magnétique	Magnetic susceptibility	المطواعة المغنطيسية
Symétrie	Symetry	تناظر
-T-	-T-	
Terme de spectre	Term symble	حد طيفي
Terres rares	Rare Earths	الأثرية النادرة
Tétraédrique	Tetrahedral	رباعي وجوه
Tétracoordination	Tetra coordination	رباعي التساند
Tétraèdre régulier	Regular Tetrahedral	رباعي وجوه منتظم
Texture métallique	Metallic texture	نسيج معدني
Traction	Traction	سحب ، جر
Trempe de métaux	Temper	سقاية المعادن
Ténacité d'un métal	Tenacity	صلابة معدنية
Triangulaire	Triangular	ثلاثي الزوايا
Triple	Triple	مضاعف ثلاثي
Triple liaison	Triple bond	رابطة ثلاثية
Trois liaisons	Three bond	ثلاث روابط
Thermoionic	Thermo-Ionic	تأين حراري

المراجع العلمية References

1. Concept Development Studies in Chemistry
By John S . Hutchinson
Publisher : Connexions 2010
2. Inorganique Experiments
By J . Derek Woolins
Publisher :Wiley-VCH 2010
3. CK-12Chemistry
By S. Bewick, J. Edge , T .Forsythe , R. Parsons
Publisher : CK-12 Foundation 2009
4. Principles of Chemical Science
By S . Ceyer , C . Cummins
Publisher : MIT OpenCourseWare2005
5. Inorganic chemistry ,Gary Wulfs berg ;University science Books 2000
sausalito , California.
6. Chimie Inorganique .SHRIVER .ATKINS
Traduction de la3e.. edition américaine par André POUSSE
DeBOeCK Université ; 2001
7. Physico – Chimie Inorganique
Traduction de la 1^{re} edition par Cécile MICHAUT
DeBOeK DeBOeCK Université ; 2001
8. Encyclopedia of Inorganic Chemistry . (éd R.B.King).Wiley,New–
York(1994).
9. G.L.Soloveich,Actinide Coordination Chemistry.Dans Encyclopedia of
Inorganic Chemistry (éd. R.B.King). Wiley,New–York(1994).

10. S.A. COTTON., Chemistry of Precious Metals., First edition 1997.
11. N. N. GREENWOOD and A. EARNshaw. Chemistry of the Elements., Second Edition., 1998.
12. Nomenclature of Inorganic Chemistry
Neil G. Connelly, Richard M. Hartshorn, Ture Damhus, Alan T. Hutton
IUPAC Recommendations 2005
13. COMPREHENSIVE COORDINATION CHEMISTRY II Second Edition Edited by J.A. McCleverty, University of Bristol, UK and T.J. Meyer, Los Alamos National Laboratory, Los Alamos, USA. Last update: 10 Sep 2005

الاختصارات المستعملة في الكيمياء

Ac	acétyle, CH_3CO
acac	acétylacétonato (tableau 7.1)
ADP	adénosine diphosphate (158)
aminoacides	voir le tableau 19.3
aq	espèces en solution aqueuse
ATP	adénosine triphosphate (158)
bipy	2,3-bipyridine (tableau 7.1)
bn	2,3-butanediamine (477)
cod	cycloocta-1,5-diène (560)
cot	cyclooctatétraène (tableau 16.1)
Cp	cyclopentadiényle (tableau 16.1)
Cp*	pentaméthylcyclopentadiényle (569)
cyclam	tétraazacyclotétradécane (tableau 7.1)
2,2,2-crypt	ligand bicyclique octadentate (288)
diars	$1,2-\text{C}_6\text{H}_4(\text{AsMe}_2)_2$ (528)
dien	diéthylènetriamine (tableau 7.1)
DMSO	diméthylsulfoxyde (149)
E	généralement un élément du bloc p
η	haptacité (511)
edta	éthylènediaminetétraacétato (tableau 7.1)
en	éthylènediamine (tableau 7.1)
Et	éthyle
fd	β -dicétono partiellement fluorée (322)
gly	glycinato (tableau 7.1)
Hal	halogénure
Hb	hémoglobine (649)
i-Pr ou ^iPr	isopropyle
KCP	$\text{K}_2\text{Pt}(\text{CN})_4 \cdot \text{Br}_{0.3} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (109)
L	un ligand
μ	signifie un ligand pontant
Mb	myoglobine (651)
Me	méthyle
mes	mésityle : 2,4,6-triméthylphényle (516)
mnt	maléonitrilethiolato (tableau 7.1)
NAD	nicotinamide adénine dinucléotide (659)
nta	nitrilotriacétato (tableau 7.1)
Ox	espèce oxydée
ox	oxalato (tableau 7.1)
Ph	phényle
phen	phénanthroline (447)
py	pyridine
pyz	pyrazine (459)
salen	(652)
sol	solvant, ou molécule de solvant
soln	espèce en solution non aqueuse
TCNE	tétracyanoéthène (160)
THF	tétrahydrofuranne (171)
TMEDA	N,N,N',N'-tétraméthyléthylènediamine (509)
TMPyP	tétrakis(4-N-méthylpyridyl)tétraphénylporphyrine (611)
trien	2,2',2''-triaminotriéthylène (tableau 7.1)

ثوابت أساسية

المقادير الفيزيائية	الرمز	القيمة
سرعة الضوء	c	$2,997925 \times 10^8 \text{ m.s}^{-1}$
شحنة الإلكترون	e	$1,602177 \times 10^{-19} \text{ C}$
ثابت فاراداي	F= eNA	$9,6485 \times 10^4 \text{ C.mol}^{-1}$
ثابت بولتزمان	k	$1,38066 \times 10^{-23} \text{ J.K}^{-1}$ $8,6174 \times 10^{-5} \text{ eV.K}^{-1}$
ثابت الغازات العامة	R = kNA	$8,31451 \text{ J.K}^{-1} .\text{mol}^{-1}$ $8,20578 \times 10^{-2} \text{ dm}^3 .\text{atm.K}^{-1} .\text{mol}^{-1}$
ثابت بلانك	h $\hbar = h/2\pi$	$6,62608 \times 10^{-34} \text{ J.s}$ $1,05457 \times 10^{-34} \text{ J.s}$
عد أفوغادرو	NA	$6,02214 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$
وحدة كتل ذرية	u	$1,66054 \times 10^{-27} \text{ kg}$
كتلة الإلكترون	m_e	$9,10939 \times 10^{-31} \text{ kg}$
ثابت العزل	ϵ_0 $4\pi\epsilon_0$	$8,85419 \times 10^{-12} \text{ J}^{-1} .\text{C}^2 .\text{m}^{-1}$ $1,11265 \times 10^{-10} \text{ J}^{-1} .\text{C}^2 .\text{m}^{-1}$
مغنتون بور	$\mu_B = e\hbar / 2me$	$9,27402 \times 10^{-24} \text{ J.T}^{-1}$
نصف قطر بور	$a_0 = 4\pi\epsilon_0 \hbar^2 / m_e e^2$	$5,29177 \times 10^{-11} \text{ m}$
ثابت ريديرغ	$R_\infty = m_e e^4 / 8h^3 c \epsilon_0^2$	$1,09737 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$

f	p	n	μ	m	c	d	k	M	G
فيمتو	بيكو	نانو	ميكرو	ميلي	سنتي	دسي	كيلو	ميغا	غيغا
10^{-15}	10^{-12}	10^{-9}	10^{-6}	10^{-3}	10^{-2}	10^{-1}	10^3	10^6	10^9

علاقات ضرورية

$$298,15\text{K}, RT=2,4790 \text{ kJ.mol}^{-1} \text{ et } RT/F=25,693\text{Mv}$$

$$1\text{atm} = 101,325\text{kPa} = 760 \text{ Torr(exactement)}$$

$$1\text{bar} = 10^5 \text{ pa}$$

$$1\text{eV} = 1,602 \times 10^{-19}\text{J} = 96,485 \text{ kJ.mol}^{-1}=8065,5 \text{ cm}^{-1}$$

$$1\text{cm}^{-1}=1,986 \times 10^{-23} \text{ J} 11,96 \text{ J.mol}^{-1}=0,1240 \text{ meV}$$

$$1\text{cal}=4,184 \text{ J (exactement)}$$

$$1\text{D (debye)} = 3,33564 \times 10^{-30} \text{ C.m}$$

$$1\text{T}= 10^4 \text{ G}$$

$$1\text{\AA} (\text{angstrom}) = 100 \text{ pm}$$

$$1\text{M} = 1 \text{ mol.dm}^{-3}$$

1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 11 12 13 14 15 16 17 18
IA IIA IIIA IVA VA VIA VIIA VIIIA

1																	2	
1	1																	2
	H																	He
2	3	4											5	6	7	8	9	10
	Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
3	11	12											13	14	15	16	17	18
	Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar
4	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36
	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
5	37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50	51	52	53	54
	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
6	55	56	*	72	73	74	75	76	77	78	79	80	81	82	83	84	85	86
	Cs	Ba		Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
7	87	88	**	104	105	106	107	108	109	110	111	112	113	114	115	116	117	118
	Fr	Ra		Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Ds	Rg	Cn	Uut	Uuq	Uup	Uuh	Uus	Uuo

* Lanthanides	57	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71
	La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
** Actinides	89	90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100	101	102	103
	Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr

Métalloïdes	Non-métaux	Halogènes	Gaz nobles
Métaux alcalins	Métaux alcalino-terreux	Métaux de transition	Métaux pauvres
	Lanthanides	Actinides	

مفردات المقرر

الفصل الأول: التناظر الجزيئي

الفصل الثاني: المعقدات أو الأيونات التساندية

الفصل الثالث: تماثل المركبات (المتماكبات) في المعقدات

الفصل الرابع عشر: طرائق تحضير المعقدات

الفصل الخامس: استقرار المركبات التساندية

الفصل السادس: الطرائق الفيزيائية لدراسة المعقدات

الفصل السابع: الروابط في المعقدات

الفصل الثامن: فصيلة السكندريوم (Sc,Y,La)

الفصل التاسع : فصيلة عناصر الأتربة النادرة (اللانثانيدات)

الفصل العاشر: فصيلة التيتانيوم (Ti,Zr,Hf)

الفصل الحادي عشر: فصيلة الفاناديوم (V,Nb,Ta)

الفصل الثاني عشر: فصيلة الكروم (Cr,Mo,W)

الفصل الثالث عشر: فصيلة المنغنيز (Mn,Tc,Re)

الفصل الرابع عشر: مجموعة الحديد (الثلاثية الأولى من الفصيلة VIII_b)

(Fe,Co,Ni)

الفصل الخامس عشر: مجموعة البلاتين (الثلاثية الثانية { Ru,Rh,Pd })

والثالثة { Os,Ir,Pt } من الفصيلة VIII_b)

الفصل السادس عشر: فصيلة النحاس (Cu,Ag,Au)

الفصل السابع عشر: فصيلة الزنك (Zn,Cd,Hg)

الفصل الثامن عشر: العناصر المشعة

اللجنة العلمية :

أ.د. محمد علي المنجد

أ.د. ملك الجبة

د. محمد خالد الشيباني

المدقق اللغوي :

أ.د. عمر مصطفى

حقوق الطبع والترجمة والنشر محفوظة في مديرية الكتب والمطبوعات



