كلية العلوم

القسم :الكيمياء

السنة : الثالثة

المادة : كيمياء لا عضوية ٣

المحاضرة : الثانية /عملي/

{{ مكتبة A to Z }}

Facebook Group : مكتبة A to Z

كلية العلوم ، كلية الصيدلة ، الهندسة التقنية

يمكنكم طلب المحاضرات برسالة نصية (SMS) أو عبر(What's app-Telegram)على الرقم 0931497960

الفصل السادس

الفصيلة السادسة B(VI)

عناصر فصيلة الكروم

6-1- مقدمة:

تضم هذه الفصيلة العناصر التالية: كروم Cr , الموليبدينيوم Mo , التنغستين W. التي تمتلك الصفات التالية:

	$_{24}Cr$	$_{42}Mo$	W
الوزن الذري	52.01	95.95	183.92
الكترونات تكافؤية	$3d^5 4S^1$	$4d^5 5S^1$	$5d^4 6S^2$
نصف القطر الذري	1.27	1.37	1.40
نصف القطر $ə^{+6}$	0.35	0.65	0.65
درجة الانصهار	1890	2620	3380
درجة الغليان	3390	4800	5900

رقم الأكسدة المميز للكروم هو $(3+)$ الموافق لـــ (d^3) ورقم الأكسدة الأعلى المميز لعناصر الفصيلة $6+$ الموافق لـــ (d^6)، كما تتمتع هذه العناصر بأرقام أكسدة أخرى $+5,+4,+2,+1$

الأعداد التساندية المميزة للعناصر الثلاثة هي 4،6. تقل الفعالية الكيميائية لعناصر الفصيلة بالانتقال من $Cr \leftarrow Mo \leftarrow W$ حيث يمكن للكروم إزاحة الهيدروجين من الحموض الممدة HCl, H_2SO_4 أما في حال التنغستين فينحل فقط في مزيج ساخن من حمض الآزوت وحمض كلور الماء.

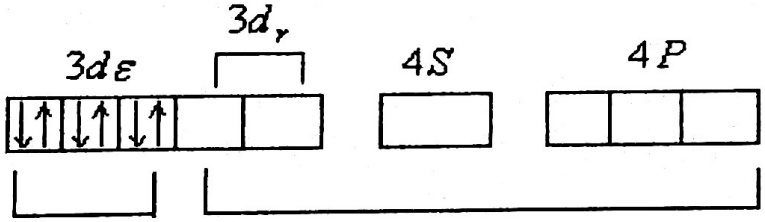
$$Э + 2HNO_3 + 8HF \rightarrow H_2[Э F_8] + 2NO + 4H_2O$$

يتفاعل Mo و W بصهرهما مع القلويات بوجود مؤكسدات مشكلين الشاردة المعقدة $Э O_4^{2-}$

$$Э + 3NaNO_2 + 2NaOH \rightarrow Na_2 Э O_4 + 3NaNO_2 + H_2O$$

- المركبات بدرجة الأكسدة (o):

المركبات بدرجة الأكسدة (o) للكروم هي المركبات مع (CO)



$Э(CO)_6$

روابط $Cr \rightarrow CO$ (π) روابط $(Cr \leftarrow CO$ (σ)

- مركبات الكروم II:

المركبات بدرجات الأكسدة (2+) تتميز بعدد تساندي (6) الموافق لتشكيل معقدات مرتفعة اللف الذاتي والتركيب الإلكتروني المميز لها

$(\sigma d)^1$	$(\pi d)^3$	$(\sigma)^{12}$
مضادة للربط	غير رابط	رابط

- هيدروكسيد الكروم II:

يتفاعل مع الحموض وفق التفاعل :

$$Cr(OH)_2 + 2H_3O^+ + 2H_2O \rightarrow [Cr(H_2O)_6]^{2+}$$

يتميز المعقد الناتج بلون أزرق. إلا أن الكروم الثنائي في محلوله يتأكسد بسهولة بالهواء :

$$4[Cr(H_2O)_6]^{2+} + O_2 + 4H^+ \rightarrow 4[Cr(H_2O)_6]^{3+} + 2H_2O$$

وفي حال عدم وجود مؤكسد يُرجع الكروم الثنائي الماء بالتدريج محرراً الهيدروجين.

$$2CrCl_2 + 2H_2O \rightarrow 2Cr(OH)Cl_2 + H_2$$

- **مركبات الكروم III**: تعتبر المركبات بدرجة الأكسدة (3+) الأكثر ثباتاً للكروم وتتميز معقداتها بأعداد تساندية (6)

أ- Cr_2O_3 : مسحوق أخضر غامق، عند صهره مع ثنائي كبريتات البوتاسيوم يشكل كبريتات الكروم :

$$3K_2S_2O_7 \rightarrow 3K_2SO_4 + 3SO_3$$

$$Cr_2O_3 + 3SO_3 \rightarrow Cr_2(SO_4)_3$$

بالجمع

$$Cr_2O_3 + 3K_2S_2O_7 \rightarrow Cr_2(SO_4)_3 + 3K_2SO_4$$

بصهر Cr_2O_3 مع القلويات والأكاسيد القلوية الموافقة يتشكل كروميت البوتاسيوم III

$$2KOH + Cr_2O_3 \rightarrow 2KCrO_2 + H_2O$$

ب- هيدروكسيد الكروم III:

الحصول على هيدروكسيد الكروم وتحوله إلى شرجبات $[Cr(H_2O)_6]^{3+}$ وشرسبات $[Cr(OH)_6]^{3-}$ معقدة يمكن أن يوضّح بالشكل:

$$[Cr(H_2O)_6]^{3+} \underset{H^+}{\overset{OH^-}{\rightleftarrows}} Cr(OH)_3 \underset{H^+}{\overset{OH^-}{\rightleftarrows}} [Cr(OH)_6]^{3-}$$

أيضاً تتشكل معقدات نشادرية للكروم $[Cr(NH_3)_6]^{3+}$ زرقاء سماوية اللون وذلك بتفاعل أملاح الكروم الثلاثية مع محلول النشادر.

$$CrCl_3 + 3(NH_3.H_2O) \rightarrow Cr(OH)_3 + 3NH_4Cl$$

$$Cr(OH)_3 + 6(NH_3.H_2O) \rightarrow [Cr(NH_3)_6](OH)_3 + 6H_2O$$

وهي ثابتة بالحالة الصلبة. أما في المحاليل المائية فتتفكك بالتدريج.

$$[Cr(NH_3)_6]Cl_3 + 3H_2O \rightarrow Cr(OH)_3 + NH_4Cl + 3NH_3$$

- يمكن الحصول على الشر سبات المعقدة للكروم III وهي متنوعة:

$$3KOH + Cr(OH)_3 \rightarrow K_3[Cr(OH)_6]$$

$$3KCl + CrCl_3 \rightarrow K_3[CrCl_6]$$

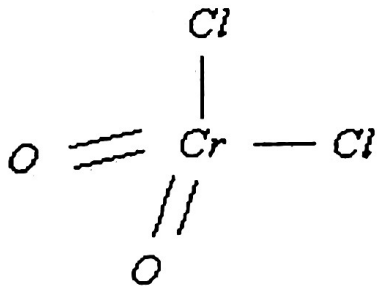
$$3H_2SO_4 + Cr_2(SO_4)_3 \rightarrow 2H_3[Cr(SO_4)_3]$$

- مركبات الكروم **VI**: المركبات بدرجات الأكسدة (+6) للكروم والموليبدينيوم والتنغستين تظهر في الهاليدات والهاليدات الأكسيجينية والأكاسيد المعروفة للكروم CrO_3: وأيضاً CrO_2F_2, CrO_2Cl_2 .

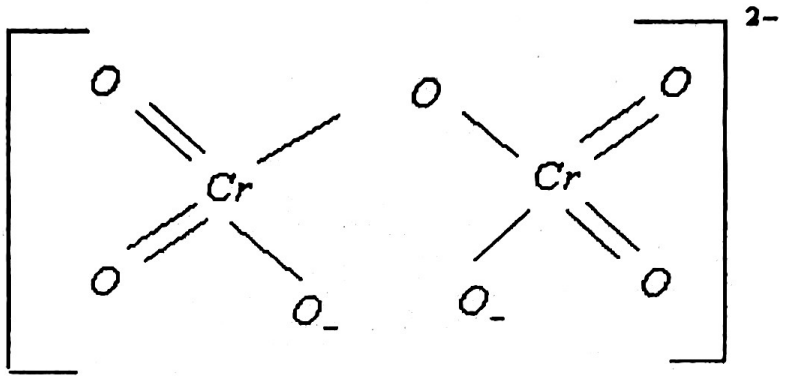
- تفاعل CrO_3 الجاف مع غاز كلوريد الهيدروجين يشكل CrO_2Cl_2 وفق المعادلة :

$$CrO_3 + HCl \rightarrow CrO_2Cl_2 + H_2O$$

وله البنية:



- هناك مركبات أكسجينية أخرى للكروم مثل : $K_2Cr_2O_7$ و $K_2Cr_3O_{10}$ وأيضاً $K_2Cr_4O_{13}$ وكل هذه المركبات تحوي الشاردة CrO_4^{2-} رباعية الوجوه ،و تتمتع الشاردة $Cr_2O_7^{2-}$ بالبنية التالية :



- تنتج هذه الشوارد من تأثير الحموض على الكرومات.

$$2CrO_4^{2-} + 2H^+ \rightarrow Cr_2O_7^{2-} + H_2O$$

$$3Cr_2O_7^{2-} + 2H^+ \rightarrow 2Cr_3O_{10}^{2-} + H_2O$$

عند تحميض الكرومات بحمض الكبريت المركز وبالتبريد تتشكل بلورات حمراء غامقة من CrO_3 .

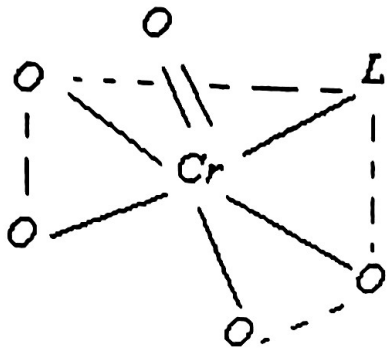
$$K_2CrO_4 + H_2SO_4 \rightarrow CrO_3 + K_2SO_4 + H_2O$$

ويمكن للكرومات أن تتحول إلى ثنائي الكرومات وبالعكس و ذلك حسب الوسط.وفق المعادلة

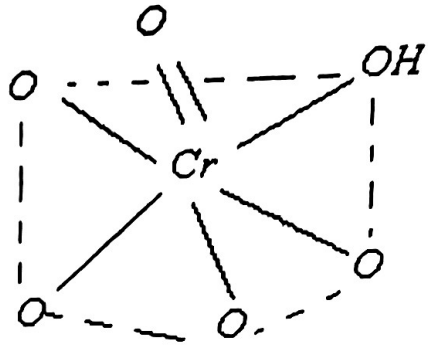
$$2CrO_4^{2-} + 2H^+ \longrightarrow 2HCrO^{4-} \longleftrightarrow Cr_2O_7^{2-} + H_2O$$

$$3Cr_2O_7^{2-} + 2H^+ \rightarrow 2Cr_3O_{10}^{2-} + H_2O$$

- معروف للكروم معقد سماوي $CrO(O_2)_2L$ حيث (L : جزيئة ماء أو ايتر) ومعقد بنفسجي له التركيب $[CrO(O_2)_2OH]^-$ وصيغته المنشورة :



$[CrO(O_2)_2L\ ]$



$[CrO(O_2)_2OH\ ]^-$

حيث يتشكل $CrO(O_2)_2L$ السماوي عند تأثير الماء الأكسجيني على محلول محمض لثنائي الكرومات :

$$Cr_2O_7^{2-} + 4H_2O_2 + 2H^+ \rightarrow 2CrO(O_2)_2 + 2H_2O$$

وهو غير ثابت في المحاليل المائية $CrO(O_2)_2L$ وثابت في المحاليل العضوية (إيتر) حيث يتفكك مطلقاً الأكسجين وشاردة الكروم الثلاثي Cr^{3+}

أما $[CrO(O_2)_2OH]$ فينتج عند تأثير H_2O_2 على ثنائي الكرومات في وسط معتدل:

$$K_2Cr_2O_7 + 6H_2O_2 \rightarrow 2K[CrO(O_2)_2OH] + 5H_2O + O_2$$

إلا أن الملح السابق ينفجر بسهولة.

مركبات الكروم VI: مؤكسدات قوية.

$$Cr_2O_7^{2-} + 3(NH_4)_2S + H_2O \rightarrow 2Cr(OH)_3 + 3S + 6NH_3 + 2OH^-$$

$$Cr_2O_7^{2-} + 3SO_3^{2-} + 8H^+ \rightarrow 2Cr^{3+} + 3SO_4^{2-} + 4H_2O$$

$$2CrO_4^{2-} + 3(NH_4)_2S + 2OH^- + H_2O \rightarrow 2[Cr(OH)_6]^{3-} + 3S + 6NH_3$$

إلا أن الفعالية المؤكسدة للكروم VI تظهر بقوة في الوسط الحمضي.

$$Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6e^- \rightarrow 2Cr^{3+} + 7H_2O$$

أضف إلى الأول بضع قطرات من كبريتات الحديد II وإلى الثاني نتريت البوتاسيوم أو الصوديوم. سخن الأنبوب الثاني بلطف. اكتب معادلات التفاعل بالشكلين الشاردي والجزيئي.

هـ - أضف محلول كبريتيد الأمونيوم إلى محلول ثنائي كرومات البوتاسيوم. كيف تثبت بأن الراسب المتشكل هو هيدروكسيد الكروم III.

- تحضير فوق أكسيد الكروم CrO_5 وتفككه:

أضف إلى 2 مل من ثنائي كرومات البوتاسيوم المحمض بـ 1 مل حمض الكبريت $2N$، و 2 مل من الإيتر، ثم أضف 2 مل من الماء الأكسجيني 3% إلى المزيج المحضر. حرك المزيج جيداً بقضيب زجاجي.

لاحظ لون طبقة الإيتير، ثم لاحظ تغير اللون بعد مرور بعض الوقت حيث يتغير اللون وينطلق غاز. اكتب معادلة تفاعل:

1 - الحصول على CrO_5 .

2 - تحول CrO_5 إلى مركب الكروم III في الوسط الحمضي.

$$2CrO_5 + 3H_2SO_4 \rightarrow Cr_2(SO_4)_3 + \frac{7}{2}O_2 + 3H_2O$$

اكتب الصيغة المنشورة لـ CrO_5

- الخواص المؤكسدة لثنائي كرومات البوتاسيوم :

خد أربعة أنابيب اختبار و ضع في كل منها 1 مل من محلول ثنائي كرومات البوتاسيوم ثم حمض بحمض الكبريت (1 مل لكل أنبوب) ، أضف إلى الأنبوب الأول 1 مل محلول من ملح كبريتات الحديدي و إلى الأنبوب الثاني 1 مل من محلول نتريت الصوديوم ، و إلى الثالث 1 مل من كبريتيت الصوديوم ، و إلى الرابع 1 مل من محلول يوديد البوتاسيوم .

لاحظ تغيّر اللون في كل من الأنابيب الأربعة . اكتب المعادلات الشاردية و الجزيئية الحاصلة.

6-2-4- اصطناع بعض مركبات و معقدات الكروم:

آ – تحضير المعقد ثنائي هيدرات ثنائي أكزالاتو ثنائي آكو كرومات III البوتاسيوم (الشكل المقرون) $Cis\text{-}K[Cr(H_2O)_2(C_2O_4)_2].2H_2O$.

اسحق 2 غ من ثنائي كرومات البوتاسيوم و 6غ من حمض الحمّاض بشكل جيد كلاً على حده ثم امزج المادتين بحذر ، ضع المزيج على شكل كومة في جفنه خزفية أضيف إليها مسبقاً 7 نقاط من الماء ، غط الجفنة بزجاجة ساعة وضعها على سخانة كهربائية ، يتحول المزيج بعد فترة قصيرة إلى سائل لزج غامق بعد حدوث تفاعل نشيط ناشر للحرارة ، و ينطلق غاز ثاني أكسيد الكربون و بخار الماء .

بعد هدوء التفاعل أضف 15 مل من الإيتانول إلى السائل الحار مع التحريك بمحرك زجاجي حتى التصلب ، اسحق أية كتلة تتشكل ، وإذا ما بقي جزء من المركب الناتج على شكل مادة زيتية تخلص من الإيتانول الطافي ثم أضف كمية أخرى من الإيتانول بمقدار 5 مل . اجمع الناتج بالترشيح و اغسله بالإيتانول و جففه .

ب – تحضير K_3CrO_8 :

بلورات ثمانية الوجوه بنية محمرة. ثابتة بالشروط العادية. تنفجر بالدرجة170 م.

اخلط في دورق 60 مل من محلول H_2O_2 (3%) و 5 مل من H_2O_2 (30%) مع 5 مل KOH (50%) وبرد المحلول المحضر في مزيج من الثلج وملح الطعام حتى ظهور كتلة عجينية كثيفة.

أضف إلى الكتلة الناتجة 5 غ مسحوق كرومات البوتاسيوم وضع الحوجلة في مزيج التبريد لمدة ساعتين وانتبه حتى لا ترتفع درجة الحرارة عن (0 م)

البلورات المترسبة K_3CrO_8 رشحها بوساطة مرشح (قمع) زجاجي واغسلها بالايتانول ومن ثم بثنائي إيتيل الايتر وجففها في مجفف يحوي كلوريد الكالسيوم.

مكتبة A to Z