



كلية العلوم

القسم : الكيمياء

السنة : الرابعة

المادة : كيمياء لاعضوية ٤

المحاضرة : الثالثة/نظري/د. تمارة شهري

{{ مكتبة A to Z }}

مكتبة A to Z : Facebook Group

كلية العلوم ، كلية الصيدلة ، الهندسة التقنية

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



جامعة طرطوس
كلية العلوم
قسم الكيمياء

الكيمياء اللاعضوية 4

القسم النظري
لطلاب السنة الرابعة
قسم الكيمياء

المحاضرة الثالثة

مدرس المقرر
د. تمارة شهرلي

للعام الدراسي
2024 - 2025

المجموعة السادسة VI B مجموعة الكروم

تشتمل هذه المجموعة العناصر الكروم Cr والموليبدنيوم Mo والتنجستين W. تأخذ هذه العناصر البنية الإلكترونية $(n-1)d^5ns^1$. لذا فإن تكافؤ عناصر مجموعة الكروم يمكن أن تأخذ ، نظرياً ، القيم من (4) حتى (6). يزداد ثبات التكافؤ السداسي من الكروم حتى التنجستين ويتناقص ثبات التكافؤ الثنائي بالترتيب نفسه . إن أنصاف الأقطار الذرية والشاردية للموليبدنيوم والتنجستين تكاد تكون متطابقة الأمر الذي يعود كما بينا سابقاً إلى انقصاص اللانثاندي . ونتيجة لذلك فإن التشابه بين هذين العنصرين أكبر بكثير من تشابه أي منهما مع الكروم.

الكروم

رمزه : Cr

العدد الذري : 24

الوزن الذري : 51.996

البنية الإلكترونية : $[K][L].3S^23P^63d^54S^1$

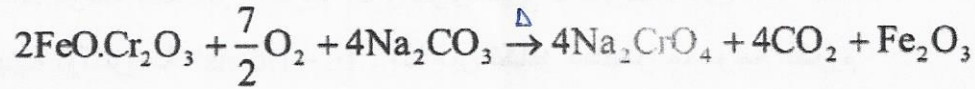
وجوده في الطبيعة :

يشكل الكروم $2.10^{-2}\%$ وزناً في القشرة الأرضية . لا يوجد الكروم حراً في الطبيعة وإنما على شكل فلزات أهمها فلزات الكروميت $PbCrO_4(PbO.CrO_3)$ والكروكيت $FeCr_2O_4 (FeO , Cr_2O_3)$.

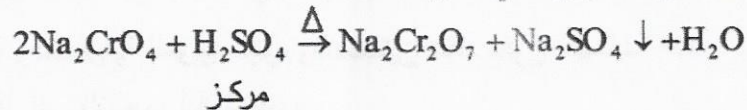
تحضير الكروم

يحضر الكروم النقي من أكسيد Cr_2O_3 الناتج من الفلز $FeO.Cr_2O_3$ (يحتوي الفلز FeO بنسبة 8-22% و Cr_2O_3 بنسبة 40-55%) بعد عزله عن الأكسيد FeO ، ومن ثم تحويل $Fe^{III}O$ إلى Fe_2O_3 غير المنحل بالماء ، وتحويل الأكسيد Cr_2O_3 إلى الكرومات CrO_4^{2-} المنحل بالماء كوسيط أكسدة يستعمل الهواء ، يمكن شرح ذلك بالتفصيل :

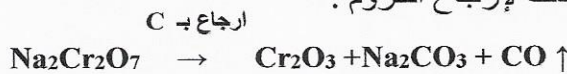
- يؤخذ فلز الكروميت ويسخن بعد مزجه جيداً مع القلويات المصهورة (مزيج من كربونات الصوديوم وكربونات الكالسيوم) للدرجة $1100-1200^{\circ}\text{C}$ بوجود كمية كبيرة من الهواء الذي يدخل بالتفاعل كمؤكسد حسب التفاعل :



- تفصل النواتج بالترشيح ويضاف للمحلول المركز والجار حمض الكبريت المركز بغرض تحويل الكرومات إلى ثنائي الكرومات :



ثم تتم معالجة ثاني كرومات الصوديوم بالكربون وذلك لإرجاع الكروم :



وللحصول على الكروم النقي يتم إرجاع الأكسيد Cr_2O_3 بالآلمنيوم كعامل مرجع:



لا يمكن استخدام الكربون كعامل مرجع لأنه يشكل الكرييدات عند رفع درجة الحرارة في إحدى مراحل التفاعل $(\text{Fe}, \text{Cr})\text{C}_x$.

الخواص الفيزيائية للكروم واستعملاته :

الكروم معدن أبيض ذو بريق فضي ، وهو قاس يتأكسد بوجود الهواء ، مقاوم لعوامل التآكل ، وهذا ما يفسر استعملاته كطبقة واقية .

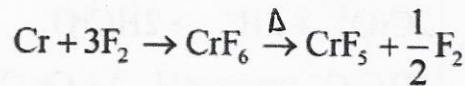
يستعمل في التعدين ويدخل بالخليطة الفولاذية المسماة بالفولاذ الكرومي والتي تستعمل لصنع مختلف الأجهزة والآلات والأسلحة . ويستعمل الكروم أيضاً في التلميع لطلاء المعادن وفي صناعة السيارات وذلك لمقاومته للمؤثرات الكيميائية ولقساوته وبريقه . كما يستعمل بعض أملاحه في دباغة الجلود وفي صناعة الدهانات.

الخواص الكيميائية للكروم :

أثبت وأهم حالة أكسدة للكروم هي (الثلاثي ذات التركيب الإلكتروني d^3) ويشكل الكروم الثلاثي التكافؤ معقدات كثيرة إذ تكون السوية O_2 في المعقدات الثمانية الوجوه نصف ممتلئة بالإلكترونات وهذا ما يكسبها ثباتاً خاصاً ، والكروم الثلاثي شديد الثبات بالوسط الحمضي إلا أنه يتأكسد بسهولة إلى الكروم السداسي في الوسط القلوي .

تتميز مركبات الكروم السداسي التكافؤ بخواص مؤكسدة قوية $\text{Cr}^{6+} + 3\text{e}^- \rightarrow \text{Cr}^{3+}$ يعد الكروم الثنائي من أشد المرجعات قوة في المحلول ، فيتأكسد متحولاً إلى الكروم الثلاثي بوجود الهواء وجميع مركبات Cr^{2+} شاردية .

- يتناقص النشاط الكيميائي عند الانتقال من الكروم حتى التتغستين .
- يتفاعل الكروم مع الهالوجينات بالتسخين (عدا الفلور بالدرجة العادية من الحرارة) وتتشكل هاليدات الكروم.



- يتفاعل الكروم مع الأكسجين واللامعادن بدرجة حرارة مرتفعة :
$$4\text{Cr} + 3\text{O}_2 \xrightarrow{\Delta} 2\text{Cr}_2\text{O}_3$$

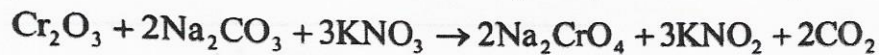
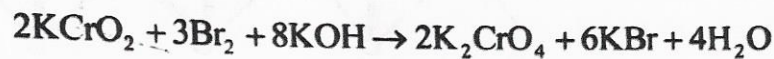
مركبات الكروم :

مركبات الكروم السداسي التكافؤ Cr^{VI} (d^0) :

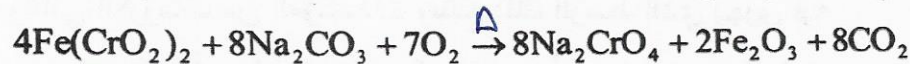
١ - الكرومات وثنائي الكرومات ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}, \text{CrO}_4^{2-}$) :

لم تستحصل الحموض $\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7, \text{H}_2\text{CrO}_4$ بالحالة الحرة وإنما تم تحضير أملاح هذه الحموض $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7, \text{K}_2\text{CrO}_4$.

آ - تحضير أملاح الكرومات : يتم تحضير كرومات البوتاسيوم مخبرياً من أكسدة مركبات الكروم الثلاثي التكافؤ بوجود القلوي الموافق . ويستخدم البروم أو حمض الآزوت أو أحد أملاحه كمؤكسدات :



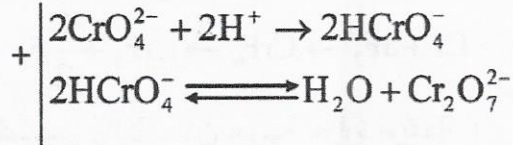
يمكن تحضير الكرومات انطلاقاً من فلز الكروميت $\text{Fe}(\text{CrO}_2)_2$ بمعالجته مع الصودا باستخدام الأكسجين كمؤكسد :



تتشكل خليطة تحوي كرومات الصوديوم يمكن فصلها بحلها بالماء .

ب - تحضير أملاح ثنائي الكرومات

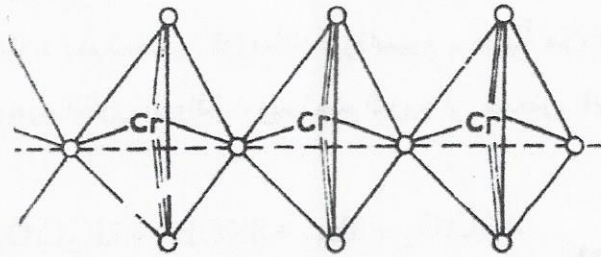
- يحضر ثنائي الكرومات من تحميص محاليل الكرومات بحمض الكبريت الممدد فتتحول محاليل الكرومات الصفراء اللون وغير الثابتة بالمحاليل الحمضية إلى ثنائي الكرومات ذات اللون البرتقالي ، وبإضافة أساس إلى محلول ثنائي الكرومات يجري التفاعل بالاتجاه المعاكس أي نحصل ثانية على الكرومات :



أصفر

برتقالي

هذا التفاعل عكوس أي بانحلال ثنائي الكرومات بالماء يتكون الكرومات والشوارد H^+ . كل محلول للكرومات يحوي أيضاً ثنائي الكرومات وزيادة أو إنقاص تركيز H^+ يسير التفاعل لليمين أو اليسار .



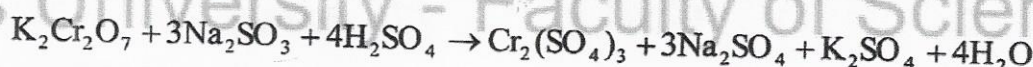
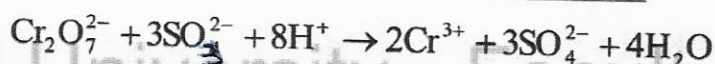
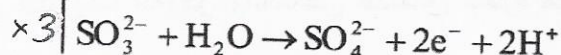
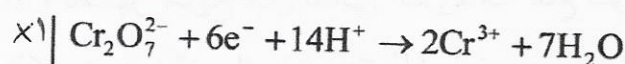
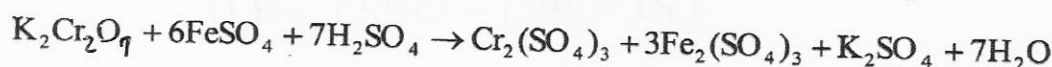
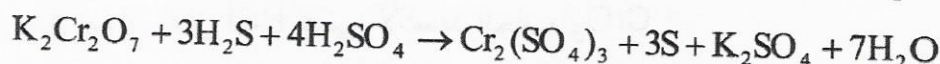
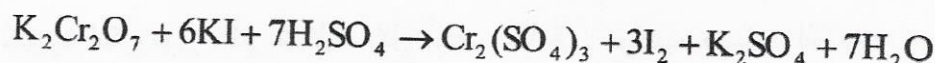
بنية CrO_4^{2-}

تعدّ كل من الكرومات وثنائي الكرومات من المؤكسدات ويتبع ذلك الوسط الذي يجري فيه التفاعل فهي مؤكسدات قوية بالأوساط الحمضية وبوجود أجسام مرجعة مثل NO_2^- , SO_3^{2-} أما بالأوساط القلوية أو المعتدلة فتكون الكرومات أقل قدرة على الأكسدة ، ويصبح الكروم بنتيجة إرجاعه ثلاثي التكافؤ .

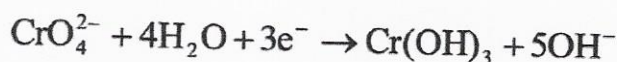
ففي الوسط الحمضي ترجع شاردة الكرومات الصفراء اللون أو شاردة ثنائي الكرومات البرتقالية اللون إلى شاردة الكروم الخضراء اللون أي نواتج الشرجبة $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$:



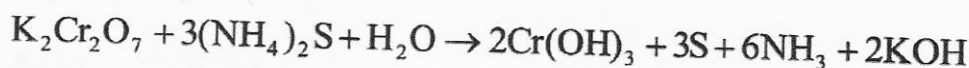
أمثلة :



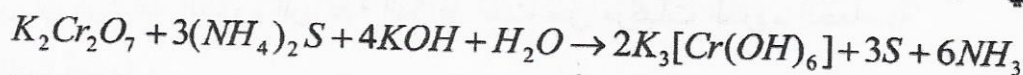
أما في الأوساط المعتدلة فإن الكرومات تكون أقل قدرة على الأكسدة ويتشكل هيدروكسيد الكروم الثلاثي .



مثال :

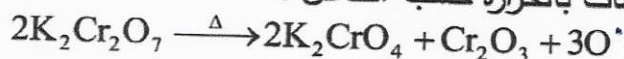


وفي الأوساط القلوية تتشكل نواتج الشرجبة المعقدة $[\text{Cr}(\text{OH})_6]^{3-}$:



يعد المزيج سلفو الكرومات أو ما يسمى بالمزيج الكرومي (حمض الكبريت مع ثنائي كرومات البوتاسيوم) مؤكسداً قوياً ويستعمل في المختبرات لتنظيف الأجهزة الزجاجية والمخبرية .

يتفكك ثنائي الكرومات بالحرارة حسب التفاعل :



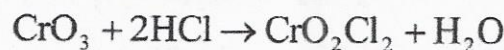
٢ - أكسيد الكروم $\text{Cr}^{\text{VI}}\text{O}_3$:

يظهر الأكسيد على شكل بلورات حمراء قرمزية اللون ، وهو مركب سام ، وينحل بسهولة في الماء

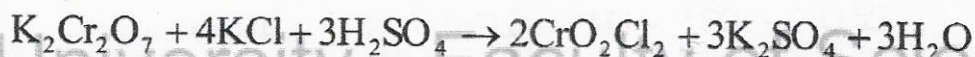
٣ - الهاليدات الأوكسجينية للكروم السداسي (CrO_2X_2) :

كلوريد الكروميل CrO_2Cl_2 (أوكسو كلوريد الكروم السداسي) :

يقطر كلوريد الكروميل على شكل سائل أحمر غامق . مركب حساس للضوء ويحضر من إمرار غاز HCl على الأكسيد الجاف CrO_3 :



أو يحضر CrO_2Cl_2 بصهر مزيج من ثنائي الكرومات مع كلوريد معدن قلوي ومعاملة المزيج بحمض الكبريت المركز والساخن فتتطلق أبخرة حمراء تتكاثف بشكل سائل أحمر هو كلوريد الكروميل :



مركبات الكروم الخماسي $(d^1)\text{Cr}^{\text{V}}$:

حالة الأكسدة الخماسية للكروم غير معروفة جيداً في مركباته البسيطة وهي قليلة

جداً نذكر منها :

١ - فلوريد الكروم CrF_5

٢ - فوق أوكسو الكرومات $(\text{CrO}_8^{-3}) \text{M}_3\text{CrO}_8$

مركبات الكروم الرباعي $(d^2)\text{Cr}^{\text{IV}}$:

بالرغم من أن مركبات الكروم الرباعية التكافؤ أثبتت من مركبات الكروم الخماسية

إلا أنها قليلة ونادرة أهمها :

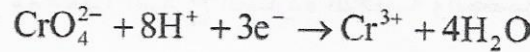
١ : CrF_4

٢ : CrCl_4

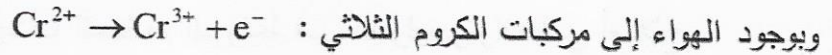
٣ : الأكسيد CrO_2

مركبات الكروم الثلاثي $(d^3)Cr^{III}$:

تتميز مركبات الكروم الثلاثية التكافؤ بثباتية عالية وخاصة بالمحاليل الحمضية تجاه عمليات الأكسدة والإرجاع . إذ يرجع الكروم السداسي في الكرومات تحت تأثير فعلها المؤكسد إلى مركبات الكروم الثلاثي التكافؤ :



وتتأكسد أملاح الكروم الثنائي تحت تأثير فعلها المرجع والقوي خاصة في المحلول



كذلك نجد في السلسلة الانتقالية $Ti^{3+}, V^{3+}, Cr^{3+}, Mn^{3+}, Fe^{3+}, Co^{3+}$

إن الشوارد الواقعة قبل شاردة الكروم Cr^{3+} (Ti^{3+}, V^{3+}) تمثل عوامل مرجعة بينما

الشوارد الواقعة بعد شاردة الكروم Cr^{3+} ($Mn^{3+}, Fe^{3+}, Co^{3+}$) هي عوامل مؤكسدة

ويعزى ذلك إلى أن Ti^{3+}, V^{3+} تحاول أن تصل إلى بنية الغاز الخامل (الأرغون)

وضع الاستقرار عن طريق فقد إلكترونات بينما تصل الشوارد $Me^{3+}, Fe^{3+}, Co^{3+}$ إلى

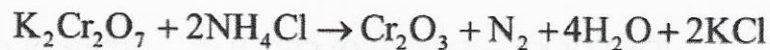
بنية الغاز الخامل عن طريق كسب إلكترونات تتوضع في مدارات 3d أما شاردة الكروم الثلاثي (Cr^{3+}) فهي ذات طبيعة مذبذبة .

من مركبات الكروم الثلاثية التكافؤ نذكر $CrCl_3, Cr(OH)_3, Cr_2O_3$ والمعدنات:

١ - الأكسيد Cr_2O_3 :

مسحوق أخضر غامق ويكون ذا لون أسود وبريق معدني بالحالة البلورية.

يحضر من تفاعل ثنائي كرومات البوتاسيوم مع كلوريد الأمونيوم :



٢ - هيدروكسيد الكروم $Cr(OH)_3$:

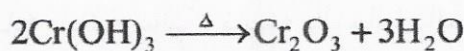
راسب أزرق مخضر ، صعب الانحلال في الماء ، يترسب بالمحلول على شكل

هيدروكسيد ذي تركيب متغير على شكل $Cr_2O_3 \cdot xH_2O$

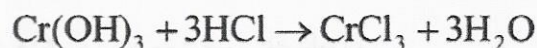
يحضر من إضافة ماءات الأمونيوم إلى محلول ساخن لأحد محاليل أملاح الكروم



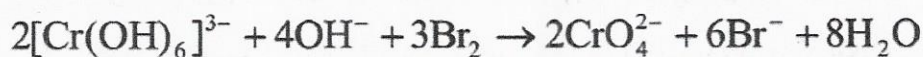
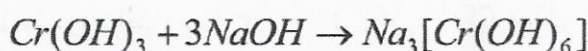
يتفكك الهيدروكسيد عند التسخين معطياً الأكسيد Cr_2O_3 :



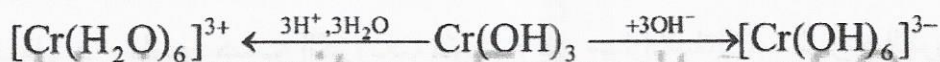
يتميز الهيدروكسيد $\text{Cr}(\text{OH})_3$ بخواص مذنبية ، فهو ينحل بالحموض بشكل جيد مؤدياً إلى تحطيم الروابط في البوليمير ومعطياً أملاح الشاردة الثلاثية والخضراء اللون :



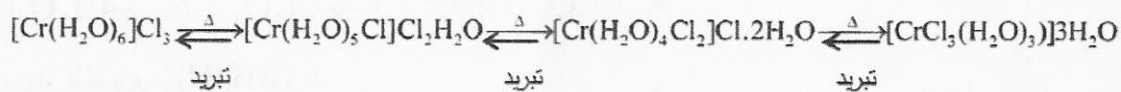
كما ينحل في القلويات مؤدية أيضاً لتحطيم الروابط في البوليمير ولتعتي أملاح الكروميت الخضراء اللون والتي تتحول إلى الكرومات ذات اللون الأصفر بوجود مؤكسد :



أو يكتب التفاعلين السابقين كما يأتي :



يعود سبب تعدد الألوان هذه والتي تتميز بها أملاح الكروم الثلاثية التكافؤ إلى تغير عدد جزيئات الماء المرتبطة بالشاردة المركزية (Cr^{3+}) فاللون البنفسجي يعود إلى الشاردة المعقدة $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ في حين اللون الأخضر يعود إلى شاردة كرومية معقدة يقل فيها عدد جزيئات الماء عن ست جزيئات ليحل محلها شاردة سالبة . إذاً حسب عدد جزيئات الماء بالكرة الداخلية يتغير اللون :



بنفسجي

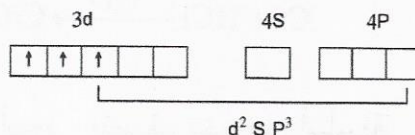
أخضر فاتح

أخضر غامق

تختلف البلورات CrCl_3 اللا مائية عن البلورات المائية الموافقة لها في بنيتها وصفاتها حيث أن CrCl_3 بوليمير ، ولا ينحل بالماء نجد إن البلورات $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ تحوي الشاردة المعقدة $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ وشوارد Cl^- ، وينحل بالماء .

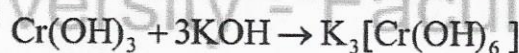
٣- معقدات الكروم الثلاثي :

يشكل الكروم الثلاثي التكافؤ (d^3) معقدات كثيرة ، يأخذ الكروم فيها عدداً تساندياً مساوياً ستة بحيث يوافق الحالة الهجينية d^2sp^3 مع بنية فراغية ثمانية الوجوه .



يلاحظ في معقدات الكروم الثلاثية وجود ثلاثة إلكترونات فردية مما يجعل مغناطيسية هذه المعقدات من النوع بارا . توجد آلاف من المعقدات للكروم (III)، وجميعها سداسية التساند أهمها الشاردة المميهة $[Cr(H_2O)_6]^{3+}$ ذات بنية ثمانية وجوه منتظم ، وهي توجد في محلول مائي وفي كثير من الأملاح مثل الملح البنفسجي $[Cr(H_2O)_6]Cl_3$ وفي مركبات الشب $M^I Cr(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ ومن المعقدات المهمة للكروم الثلاثي نذكر المعقدات الأمينية وهي أكثر مشتقات الكروم تعدداً وأهمية .

يشكل الكروم الثلاثي شرسبات معقدة وهي الكرومات (III) والتي تستحصل كما يأتي :



هكسا هيدروكسو كرومات III البوتاسيوم (أخضر)

مركبات الكروم الثنائي (d^4) :

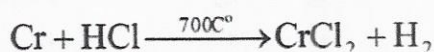
تحضير أملاح الكروم الثنائي من حل معدن الكروم النقي جداً أو المحضر بطريقة التحليل الكهربائي بالحموض المائية الممددة ومع ذلك فإن الناتج المحضر وفقاً لهذه الطريقة يحوي شوائب .

وبما أن الكروم الثنائي سهل الأكسدة يجب حفظه بمعزل عن الهواء إلا أنه يتأكسد بالماء متحولاً إلى الثلاثي ومطلقاً الهيدروجين . لذلك يحضر الكروم الثنائي بإرجاع محاليل الكروم الثلاثي بملغمة التوتياء وبمعزل عن



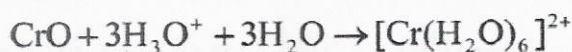
من مركبات الكروم الثنائي نذكر :

١ - كلوريد الكروم اللا مائي CrCl_2 : يحضر من تفاعل الكروم في حمض كلور الماء الممدد :



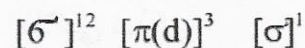
٢ - أكسيد الكروم CrO : أحمر إلى أسود . يتصف بخواص أساسية

ينحل الأكسيد CrO بالحموض مشكلاً الشاردة Cr^{2+} ذات اللون الأزرق :



٣ - معقدات الكروم الثنائي Cr^{II} : يعرف للكروم الثنائي المعقد $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ ذو

بنية ثمانية وجوه غير مستقر لوجود إلكترون في مدار معاكس للربط موافق للبنية

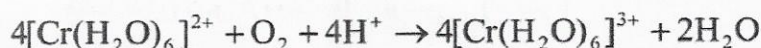


معاكس للربط غير رابط رابط

وعند إزاحة هذا الإلكترون تصبح البنية أكثر استقراراً ويتحول مركبات الكروم الثنائي إلى

ثلاثي لذلك تكون أملاح الكروم الثنائي بالمحاليل أجساماً مرجعة غير ثابتة وتتأكسد

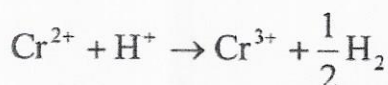
بأكسجين الهواء بسهولة حسب التفاعل :



ولتأكسد محاليلها السريع إلى Cr^{3+} تحفظ بمعزل عن الهواء ومع ذلك فمحاليلها تتفكك

بسرعات تختلف باختلاف الحموضة وطبيعة الشرسبات الموجودة حيث يرجع الماء

وينطلق H_2 :



لمحة عامة عن المجموعة الانتقالية السادسة :

١ - تأخذ عناصر مجموعة الكروم التكافؤات من $1+6$ ، ويزداد ثبات التكافؤ الأعظمي لمركباتها بدءاً من الكروم حتى التنغستين فالتكافؤ السداسي للكروم أقل ثباتاً من تكافئه الثلاثي وتوافقه مركبات مؤكسده في حين التكافؤ السداسي يكون مستقراً للعنصرين الباقيين ، ويتناقص ثبات التكافؤ الددني لمركبات هذه العناصر بالترتيب نفسه . أما التكافؤ الأحادي غير معروف .

٢ - تتميز عناصر هذه المجموعة بدرجات انصهار وجليان عالية وتزداد أنصاف أقطارها من أعلى المجموعة إلى أسفلها أي من الكروم حتى التنغستين .

٣ - تتناقص الفعالية الكيميائية عند الانتقال من الكروم فالموليبدنم فالتنغستين . وهذا يظهر بوضوح من دراسة تأثير الهالوجينات (أو الحموض) على المعادن الثلاثية . فالكروم يتفاعل معها جميعاً (الفلور بالدرجة العادية أما باقي الهالوجينات بالتسخين) ، أما الموليبدنم يتفاعل مع الفلور والكلور والبروم ولا يتفاعل مع اليود في حين التنغستين يتفاعل مع الفلور والكلور فقط ولا يتفاعل مع البروم واليود

٤ - يتشابه كل من عنصر الموليبدنم والتنغستين بخواصهما وفعاليتيهما أكثر من تشابههما مع الكروم والسبب هو تقارب أنصاف الأقطار الذرية لكل من الموليبدنم والتنغستين (النقلص اللانتاندي) .

٥ - تُعدّ عناصر هذه المجموعة مذبذبة فمن أجلها تتكون الشرجبات المعقدة والشرسبات المعقدة حسب درجة أكسدة العنصر الواحد فيزداد استقرار الشرجبات المعقدة ويتناقص استقرار الشرجبات المعقدة بازدياد درجة أكسدة العنصر ، فمن أجل الكروم الثنائي يعرف الشرجبات المعقدة $[Cr(H_2O)_6]^{2+}$ ، ويعرف للكروم الثلاثي الشرجبات المعقدة والشرسبات المعقدة مثل CrO_2^- ، $[Cr(H_2O)_6]^{3+}$ وللکروم السداسي يعرف الشرجبات المعقدة $Cr_2O_7^{2-}$ ، CrO_4^{2-} .

٦ - أكثر درجات الأكسدة ثباتاً وأهمية للكروم هي الثلاثي . والكروم الثلاثي شديد الثبات في الوسط الحمضي إلا أنه يتأكسد بسهولة إلى الكروم السداسي في الوسط القلوي . ويشكل الكروم الثلاثي التكافؤ (d^3) معقدات كثيرة إذ تكون السوية t_2g في المعقدات الثمانية الوجوه نصف ممتلئة بالإلكترونات وهذا ما يكسبها ثباتاً خاصاً وليس لثبات معقدات الكروم الثلاثي مثيل في حالتي الموليبدن والتنجستين . أما درجات الأكسدة الدنيا فلا يعرف منها في المحلول سوى Cr^{2+} ، وهو مرجع قوي ويتأكسد بسهولة إلى Cr^{3+} بالهواء . وجميع مركبات Cr^{2+} شاردية . أما الموليبدن والتنجستين فلا تعرف لهما درجة الأكسدة الثنائية سوى في مركبات نادرة جداً .

انتهت المحاضرة