



كلية العلوم

القسم : الكيمياء

السنة : الرابعة

1

المادة : كيمياء لاعضوية٤

المحاضرة : الثالثة/نظري / د. ناصرة شهرلي

A to Z مکتبہ

Facebook Group : A to Z مكتبة



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 الاعضوية 4

القسم النظري
لطلاب السنة الرابعة
قسم الكيمياء

المحاضرة الثالثة

مدرس المقرر
د. تمارة شهرلي

للمعاق الدراسي
2024 - 2025

المجموعة السادسة VI B مجموعة الكروم

تشتمل هذه المجموعة العناصر الكروم Cr والموليبدينوم Mo والتنغستين W. تأخذ هذه العناصر البنية الإلكترونية $(n-1)d^5 ns^1$. لذا فإن تكافؤ عناصر مجموعة الكروم يمكن أن تأخذ ، نظرياً ، القيم من (6) حتى (14) . يزداد ثبات التكافؤ السادس من الكروم حتى التنغستين ويتناقص ثبات التكافؤ الثنائي بالترتيب نفسه . إن أنصاف الأقطار الذرية والشاردية للموليبدينوم والتنغستين تكاد تكون متطابقة الأمر الذي يعود كما بینا سابقاً إلى التقلص اللانتانيدي . 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 : $[K][L].3S^2 3P^6 3d^5 4S^1$

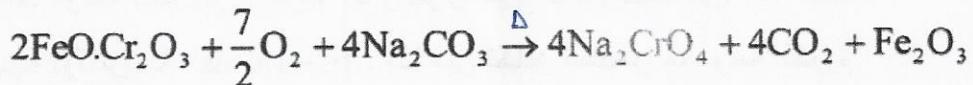
وجوده في الطبيعة :

يشكل الكروم 2.10% وزناً في القشرة الأرضية . لا يوجد الكروم حرّاً في الطبيعة وإنما على شكل فاازات أهمها فاازات الكروميت $PbCrO_4$ (PbO , Cr_2O_3) $FeCr_2O_4$ والكروكيت FeO , Cr_2O_3)

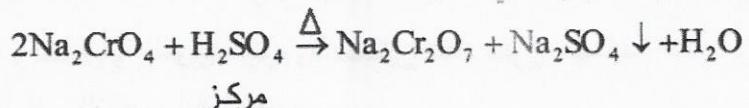
تحضير الكروم

يحضر الكروم النقي من أكسيده Cr_2O_3 الناتج من الفلز $FeO \cdot Cr_2O_3$ (يحتوي الفلز FeO بنسبة 22-28% و Cr_2O_3 بنسبة 40-55%) بعد عزله عن الأكسيد FeO ، ومن ثم تحويل $Fe^{II}O$ إلى $Fe^{III}O_3$ غير المنحل بالماء ، وتحويل الأكسيد $Cr^{IV}O_3$ إلى الكرومات $Cr^{III}O_4$ المنحل بالماء كوسيل أكسدة يستعمل الهواء ، يمكن شرح ذلك بالتفصيل :

- يؤخذ فلز الكروميت ويُسخن بعد مزجه جيداً مع القلويات المصهورة (مزيج من كربونات الصوديوم وكربونات الكالسيوم) للدرجة 1100°C - 1200°C بوجود كمية كبيرة من الهواء الذي يدخل بالتفاعل كمؤكسد حسب التفاعل :



- تُفصل النواوج بالترشيح ويضاف للمحلول المركز والحار حمض الكبريت المركز بغرض تحويل الكرومات إلى ثانوي الكرومات :



ثم تتم معالجة ثانوي كرومات الصوديوم بالكربون وذلك لإرجاع الكروم :
 ارجاع بـ C

$$\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \rightarrow \text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{CO} \uparrow$$

وللحصول على الكروم النقي يتم إرجاع الأكسيد Cr_2O_3 بالألمنيوم كعامل مرجع:
 $\text{Cr}_2\text{O}_3 + 2\text{Al} \rightarrow \text{Al}_2\text{O}_3 + 2\text{Cr}$

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

الخواص الفيزيائية للكروم واستعمالاته :

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

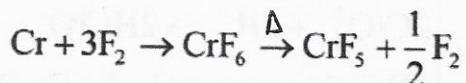
يستعمل في التعدين ويدخل بال الخليطة الفولاذية المسماة بالفولاذ الكرومي والتي تستعمل لصناعة مختلف الأجهزة والآلات والأسلحة . ويستعمل الكروم أيضاً في التمويه لطلي المعانين وفي صناعة السيارات وذلك لمقاومته للمؤثرات الكيميائية ولقوساته وبريقه . كما يستعمل بعض أملاله في دباغة الجلد وفي صناعة الدهانات.

الخواص الكيميائية للكروم :

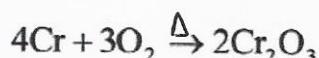
أثبت وأهم حالة أكسدة للكروم هي (الثلاثي ذات التركيب الإلكتروني 5^3) ويشكل الكروم الثلاثي التكافؤ معقدات كثيرة إذ تكون السوية 2_2 في المعقدات الثمانية الوجه نصف ممتلئة بالإلكترونات وهذا ما يكسبها ثباتاً خاصاً ، والكروم الثلاثي شديد الثبات بالوسط الحمضي إلا أنه يتأكسد بسهولة إلى الكروم السادس في الوسط القلوي .

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

- يتلاقص النشاط الكيميائي عند الانتقال من الكروم حتى التغستين .
- يتفاعل الكروم مع الهايوجينات بالتسخين (عدا الفلور بالدرجة العادية من الحرارة) وتشكل هاليدات الكروم



- يتفاعل الكروم مع الأكسجين واللامعادن بدرجة حرارة مرتفعة :



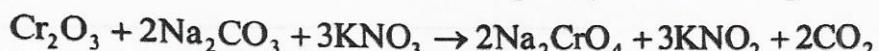
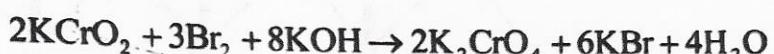
مركبات الكروم :

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

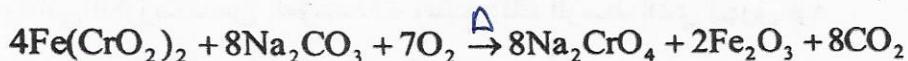
١ - **الكرومات وثنائي الكرومات** ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, CrO_4^{2-}) :

لم تستحصل الحموض $\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, H_2CrO_4 بالحالة الحرة وإنما تم تحضير أملاح هذه الحموض $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, K_2CrO_4 .

آ - **تحضير أملاح الكرومات** : يتم تحضير كرومات البوتاسيوم مخبرياً من أكسدة مركبات الكروم الثلاثي التكافؤ بوجود القلوي المواقف . ويستخدم البروم أو حمض الأزوت أو أحد أملاح كموكسدة :



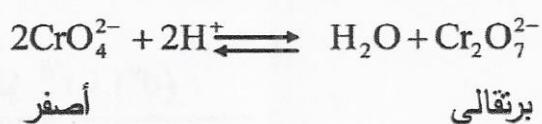
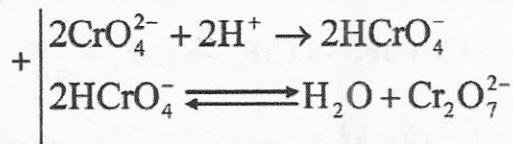
يمكن تحضير الكرومات انطلاقاً من فلز الكروميت $\text{Fe}(\text{CrO}_2)_2$ بمعالجته مع الصودا باستخدام الأكسجين كموكسد :



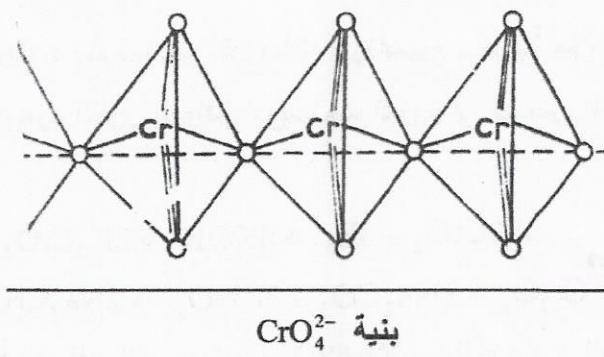
تشكل خليطة تحوي كرومات الصوديوم يمكن فصلها بحلها بالماء .

ب - تحضر أملاح ثنائية الكرومات

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



هذا التفاعل عكوس أي بانحلال ثاني الكرومات بالماء يتكون الكرومات والشوارد H^+ . كل محلول للكرومات يحوي أيضاً ثاني الكرومات ويزاده أو إنقاذه تركيز H^+ يسير التفاعل لليمين أو اليسار.

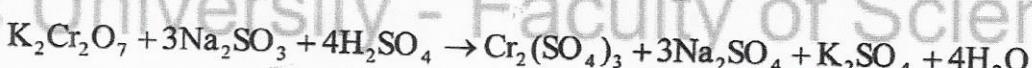
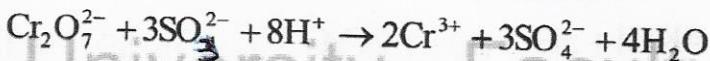
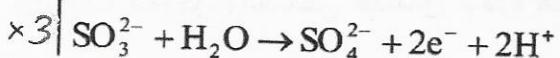
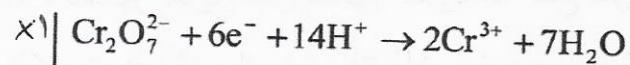
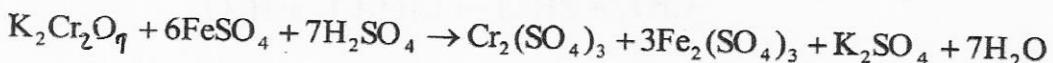
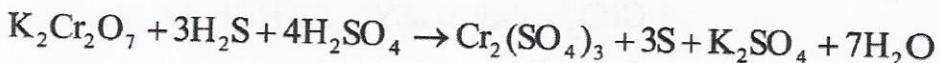
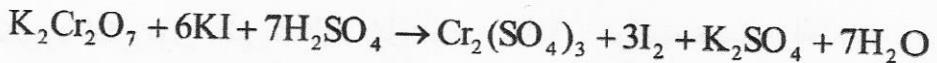


تُعد كل من الكرومات وثنائي الكرومات من المؤكسدات ويتبع ذلك الوسط الذي يجري فيه التفاعل فهي مؤكسدات قوية بالأوساط الحمضية وبوجود أجسام مرجعة مثل NO_2^- , SO_3^{2-} أما بالأوساط القلوية أو المعتدلة ف تكون الكرومات أقل قدرة على الأكسدة ، ويصبح الكروم بنهاية إرجاعه ثلثي التكافؤ .

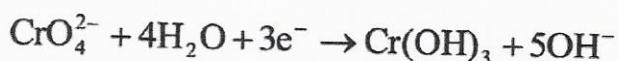
ففي الوسط الحمضي ترجع شاردة الكرومات الصفراء اللون أو شاردة ثاني الكرومات البرتقالية اللون إلى شاردة الكروم الخضراء اللون أي نواتج الشرجية :



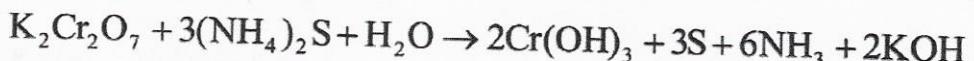
أمثلة :



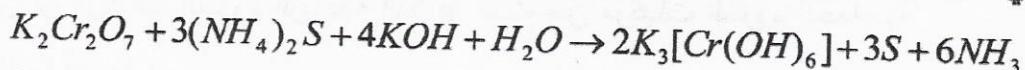
أما في الأوساط المعتدلة فإن الكرومات تكون أقل قدرة على الأكسدة وتشكل هيدروكسيد الكروم الثالثي .



مثال :

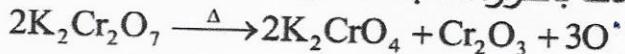


وفي الأوساط القلوية تتشكل نواتج الشرسية المعقدة :



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

يتفكمك ثاني الكرومات بالحرارة حسب التفاعل :



٢ - أكسيد الكروم : Cr^{VI}O_3

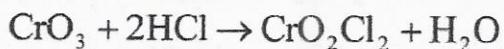
يظهر الأكسيد على شكل بلورات حمراء قرمذية اللون ، وهو مركب سام ،
وينحل بسهولة في الماء

٣ - الهايلات الأوكسجينية للكروم السادس (CrO₂X₂)

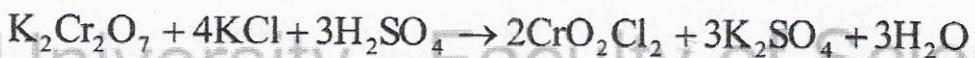
كلوريد الكروميل CrO_2Cl , (أوكسو كلوريد الكروم السادس) :

يُقطر 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 ثانوي الكرومات مع كلوريد معدن فلوي ومعاملة المزيج بحمض الكبريت المركز والساخن فتطلق أبخرة حمراء تتكافف بشكل سائل أحمر هو كلوريد الكروميلا :



مركبات الكروم الخامس : $(d^1)Cr^V$

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

جداً نذكر منها :

١ - فلوريد الكروم CrF_5

٢ - فوق أكسو الكرومات M_3CrO_8

مركبات الكروم الرياعي : $(d^2)Cr^{IV}$

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

إلا أنها قليلة ونادرة أهمها :

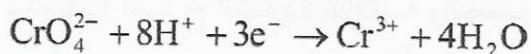
Cr F₄ : 1

CrCl_4 : ۲

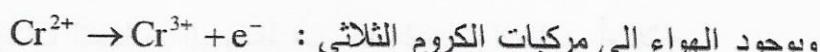
٣: الأكسيد CrO_2

مركبات الكروم الثلاثي $(d^3)Cr^{3+}$:

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



وتتأكسد أملاح الكروم الثنائي تحت تأثير فعلها المرجع القوي 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 $Cr^{3+}, Fe^{3+}, Co^{3+}$ إلى

بنية الغاز الخامل عن طريق كسب إلكترونات تتوضع في مدارات $3d$ أما شاردة الكروم

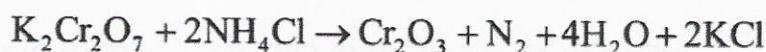
الثلاثي (Cr^{3+}) فهي ذات طبيعة مذنبة .

من مركبات الكروم الثلاثية التكافؤ ذكر $CrCl_3, Cr(OH)_3, Cr_2O_3$ والمعقدات :

١ - الأكسيد : Cr_2O_3

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

يحضر من تفاعل ثانوي كرومات البوتاسيوم مع كلوريد الأمونيوم :



٢ - هيدروكسيد الكروم : $Cr(OH)_3$

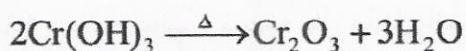
راسب أزرق مخضر ، صعب الانحلال في الماء ، يترسب بال محلول على شكل

هيدروكسيد ذي تركيب متغير على شكل $Cr_2O_3 \cdot XH_2O$

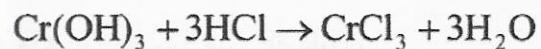
يحضر من إضافة ماءات الأمونيوم إلى محلول ساخن لأحد محاليل أملاح الكروم



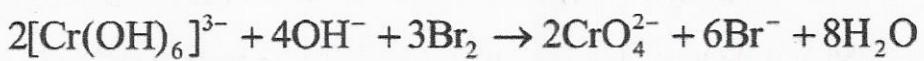
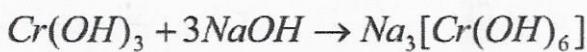
ينفك الهيدروكسيد عند التسخين معطياً الأكسيد : Cr_2O_3



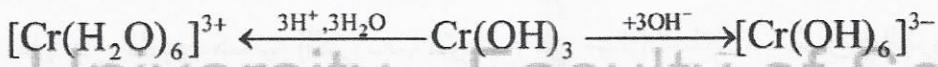
يتميز الهيدروكسيد $\text{Cr}(\text{OH})_3$ بخواص مذببة ، فهو ينحل بالحموض بشكل جيد مؤدياً إلى تحطيم الروابط في البوليمير وعطياً أملاح الشاردة الثالثية والخضرة اللون :



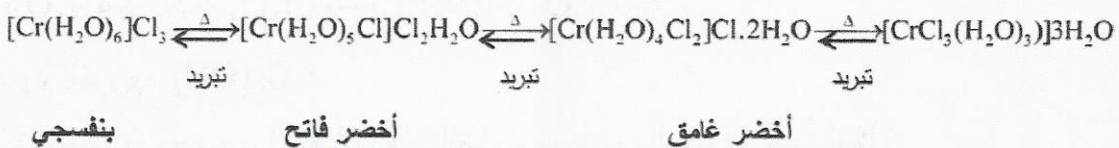
كما ينحل في القلويات مؤدية أيضاً لتحطيم الروابط في البوليمير ولتعطي أملاح الكروميت الخضراء اللون والتي تتحول إلى الكرومات ذات اللون الأصفر بوجود مؤكسد :



أو يكتب التفاعلين السابقين كما يأتي :



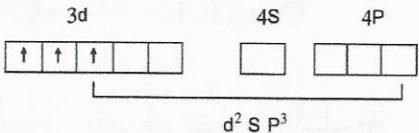
يعود سبب تعدد الألوان هذه والتي تتميز بها أملاح الكروم الثالثية التكافؤ إلى تغير عدد جزيئات الماء المرتبطة بالشاردة المركزية (Cr^{3+}) فاللون البنفسجي يعود إلى الشاردة المعقدة $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ في حين اللون الأخضر يعود إلى شاردة كرومية معقدة يقل فيها عدد جزيئات الماء عن ست جزيئات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



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- معدات الكروم الثلاثي :

يشكل الكروم الثلاثي التكافؤ (d^3) معدات كثيرة ، يأخذ الكروم فيها عدداً تساندياً مساوياً ستة بحيث يوافق الحالة الهرجينية $d^2 S P^3$ مع بنية فراغية ثمانية الوجوه .



يلاحظ في معدات الكروم الثلاثية وجود ثلاثة إلكترونات فردية مما يجعل مغناطيسية هذه المعدات من النوع بارا . توجد آلاف من المعدات للكروم (III) ، وجميعها سداسية التساند أهمها الشاردة المميّة $[Cr(H_2O)_6]^{3+}$ ذات بنية ثماني وجوه منتظم ، وهي توجد في محلول مائي وفي كثير من الأملاح مثل الملح البنفسجي $Cl_3(H_2O)_6Cl$ وفي مركبات الشب $M^1Cr(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ ومن المعدات المهمة للكروم الثلاثي نذكر المعدات الأمينية وهي أكثر مشتقات الكروم تعداداً وأهمية .

يشكل الكروم الثلاثي شربات معددة وهي الكرومات (III) والتي تستحصل كما يأتي :

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

هكسا هيدروكسو كرومات III (البوتاسيوم (أخضر))

مركبات الكروم الثاني (d^4) :

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

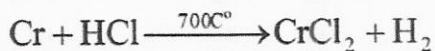
وبما أن الكروم الثاني سهل الأكسدة يجب حفظه بمعزل عن الهواء إلا أنه يتأكسد بالماء متحولاً إلى الثلاثي ومطلاً الهيدروجين .

لذلك يحضر الكروم الثاني بإرجاع محاليل الكروم الثلاثي بملغمة التوتيناء وبمعزل عن

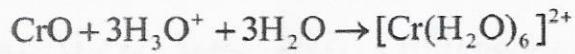


من مركبات الكروم الثاني نذكر :

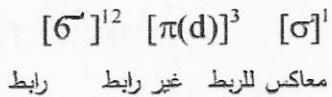
١ - **كلوريد الكروم اللا مائي** CrCl_2 : يحضر من تفاعل الكروم في حمض كلور الماء الممدد :



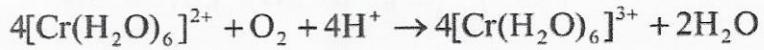
٢ - **أكسيد الكروم** CrO : أحمر إلى أسود . يتصرف بخواص أساسية ينحل الأكسيد CrO بالحموض مشكلاً الشاردة Cr^{2+} ذات اللون الأزرق :



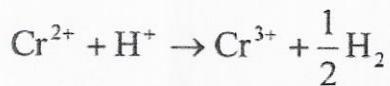
٣ - **معقدات الكروم الثنائي** Cr^{II} : يعرف للكروم الثنائي المعقد $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ ذو بنية ثمانية وجوه غير مستقر لوجود إلكترون في مدار معاكس للربط موافق للبنية



وعند إزاحة هذا الإلكترون تصبح البنية أكثر استقراراً وتحول مركبات الكروم الثنائي إلى ثلاثي لذك تكون أملاح الكروم الثنائي بالمحاليل أجساماً مرجعية غير ثابتة وتنأكسد بأكسجين الهواء بسهولة حسب التفاعل :



ولتنأكسد محاليلها السريع إلى Cr^{3+} تحفظ بمعزل عن الهواء ومع ذلك فمحاليلها تتفاكم بسرعات تختلف باختلاف الحموضة وطبيعة الشرسبيات الموجودة حيث يرجع الماء وينطلق H_2 :



لمحة عامة عن المجموعة الانتقالية السادسة :

- ١- تأخذ عناصر مجموعة الكروم التكافؤات من $+1$ إلى $+6$ ، ويزداد ثبات التكافؤ الأعظمي لمركباتها بدءاً من الكروم حتى التبغستين فالكافؤ السادس للكرום أقل ثباتاً من كافؤه الثلاثي وتوافقه مركبات مؤكسده في حين الكافؤ السادس يكون مستقرأً للعناصر الباقيين ، ويتفاصل ثبات التكافؤ الدائري لمركبات هذه العناصر بالترتيب نفسه . أما التكافؤ الأحادي غير معروف .
- ٢- تتميز عناصر هذه المجموعة بدرجات انصهار وغليان عالية وتزداد أنصاف أقطارها من أعلى المجموعة إلى أسفلها أي من الكروم حتى التبغستين .
- ٣- تتفاصل الفعالية الكيميائية عند الانتقال من الكروم فالموليبيدين فالتبغستين . وهذا يظهر بوضوح من دراسة تأثير الهايوجينات (أو الحموض) على المعادن الثلاثية . فالكرום يتفاعل معها جميعاً (الفلور بالدرجة العادية أما باقي الهايوجينات بالتسخين) ، أما الموليبيدين يتفاعل مع الفلور والكلور والبروم ولا يتفاعل مع اليود في حين التبغستين يتفاعل مع الفلور والكلور فقط ولا يتفاعل مع البروم واليود
- ٤- يتشابه كل من عنصري الموليبيدين والتبغستين بخواصهما وفعاليتهما أكثر من تشابههما مع الكروم والسبب هو تقارب أنصاف الأقطار الذرية لكل من الموليبيدين والتبغستين (النقلص اللانتانيدي) .
- ٥- تُعد عناصر هذه المجموعة مبنية فمن أجلها تتكون الشرجيات المعقدة والشرسبات المعقدة حسب درجة أكسدة العنصر الواحد فيزداد استقرار الشرسبات المعقدة ويتناقص استقرار الشرجيات المعقدة بازدياد درجة أكسدة العنصر ، فمن أجل الكرום الثنائي يعرف الشرجيات المعقدة $[Cr(H_2O)_6]^{2+}$ ، ويعرف للكرום الثلاثي الشرجيات المعقدة والشرسبات المعقدة مثل $[Cr(H_2O)_6]^{3+}$ ، CrO_4^{2-} ، $Cr_2O_7^{2-}$ ، CrO_4^{2-}

٦ - أكثر درجات الأكسدة ثباتاً وأهمية للكروم هي الثلثي . والكروم الثلثي شديد الثبات في الوسط الحمضي إلا أنه يتآكسد بسهولة إلى الكروم السادس في الوسط القلوي . ويشكل الكروم الثلثي التكافؤ (d^3) معقدات كثيرة إذ تكون السوية 92% في المعقدات الثمانية الوجوه نصف ممتئلة بالإلكترونات وهذا ما يكسبها ثباتاً خاصاً وليس لثبات معقدات الكروم الثلثي مثيل في حالتي الموليبدين والتنغستين .

أما درجات الأكسدة الدنيا فلا يعرف منها في المحلول سوى Cr^{2+} ، وهو مرجع قوي ويتآكسد بسهولة إلى Cr^{3+} بالهواء . وجميع مركبات Cr^{2+} شاردية . أما الموليبدين والتنغستين فلا تعرف لهما درجة الأكسدة الثانية سوى في مركبات نادرة جداً .

انتهت المحاضرة

Tartous University - Faculty of Science