كلية العلوم

القسم : الكيمياء

السنة : الرابعة

المادة : كيمياء لا عضوية ٤

المحاضرة :التاسعة /نظري/

{{ مكتبة A to Z }}

Facebook Group : مكتبة A to Z

2025

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 التاسعة

مدرس المقرر
د. تمارة شهرلي

للعام الدراسي
2025 - 2024

مجموعة البلاتين

تدعى عناصر الثلاثية الثانية : (الروثنيوم Ru و الروديوم Rh و البلاديوم Pd) والثلاثية الثالثة : (الأوسميوم Os والايريديوم Ir والبلاتين Pt) بزمرة المعادن البلاتينية وذلك لأنها تتمتع بخصائص مشتركة كثيرة فيما بينها . وكذلك نظرا لوجودها مترافقة مع بعضها البعض.

تتشابه عناصر هاتين الثلاثيتين مع بعضها البعض أكثر من تشابهما مع عناصر ثلاثية الحديد في الفصيلة الواحدة .

يظهر الجدول الآتي مخطط البنية الإلكترونية لعناصر مجموعة البلاتين :

Tartous University - Faculty of Science

يظهر الجدول الآتي مخطط البنية الإلكترونية لعناصر مجموعة البلاتين :

L		M			N				O			P			
2s	2p	3s	3p	3d	4s	4p	4d	4f	5s	5p	5d	6s	6p	6d	
2	6	2	6	10	2	6	7	-	1	-	-				$4d^7 5s^1$
2	6	2	6	10	2	6	8	-	1	-	-				$4d^8 5s^1$
2	6	2	6	10	2	6	10	-	0	-	-				$4d^{10} 5s^0$
2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	6	2			$5d^6 6s^2$
2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	7	2			$5d^7 6s^2$
2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	9	1			$5d^9 6s^1$

Ru Rh Pd Os Ir Pt

من هذا الجدول نلاحظ أن عدد الإلكترونات في مدارات d غير المشبعة ومدارات s في الطبقة الإلكترونية الخارجية يساوي (8) إلكترونات عند كل من Ru و Os ويساوي (9) عند كل من Rh و Ir ويساوي (10) عند كل من Pd و Pt .

بناءاً على عدد الإلكترونات في مدارات 4d , 5s عند كل من Ru و Rh و Pd ومدارات 5d , 6s عند Os , Ir , Pt وأيضاً الخواص الكيميائية المتماثلة (المتشابهة) ممكن تقسيم المعادن البلاتينية إلى ثلاثة أعمدة وكل عمود يتألف من عنصرين :

Ru	Rh	Pd
Os	Ir	Pt

فعنصرا العمود الأول هما الروثنيوم و الأوسميوم يتشابهان بأوكسيدهما OsO_4 و RuO_4 الطيارين الموافقين لدرجة أكسدة (8+) وبحموضهما الأوكسجينية .

وعنصرا العمود الثاني وهما الروديوم و الإيريديوم يتمتعان بدرجتي أكسدة (3+) و (2+)

أما عنصرا العمود الثالث وهما البلاديوم والبلاتين يتشابهان بالكثير من الخواص الكيميائية ، فمن النادر جدا وجود شرجبات غير معقدة في حالة البلاتين والبلاديوم نظرا لصغر أنصاف أقطار الشوارد Pt^{2+} و Pd^{2+} . وبالفعل فإن الشرجبات المعقدة هي ميزة من ميزات مجموعة عناصر البلاتين .

Tartous University - Faculty of Science

الخواص الفيزيائية للمعادن البلاتينية :

تتصف هذه المعادن في حالتها الحرة المتراصة ببريق معدني أبيض فضي وتقسم أحيانا من حيث كثافتها إلى زمرة خفيفة تضم الروثنيوم والروديوم والبلاديوم وزمرة ثقيلة تضم الأوسميوم والإيريديوم والبلاتين . تمتاز هذه المعادن بدرجات انصهار وغليان مرتفعة وتتناقص هذه الدرجات بسرعة في كل ثلاثية بازدياد العدد الذري

معادن الروثنيوم والبلاديوم والبلاتين ذات قابلية جيدة للطرق والسحب في حين تكون باقي العناصر أكثر قساوة وقابلية للكسر .

يتميز كل من البلاديوم والبلاتين بالقدرة على امتصاص كمية كبيرة من الغازات فيستعمل البلاديوم كوسيط لتنقية الهيدروجين الذي ينتشر بسرعة وبشكل انتقائي عبر المعدن المسخن ، حيث يتمتع البلاديوم بحالته الذرية بقدرة هائلة على امتصاص الهيدروجين (فحجم واحد منه يمتص ٧٠٠ حجم من غاز الهيدروجين) مما يجعله نشيطا من الناحية الكيميائية ويزيد من فعله الوساطي فالبلاديوم كالنيكل يُعدّ وسيطا جيدا للإرجاع بالهيدروجين إذ بوجود البلاديوم يستطيع الهيدروجين إرجاع الهالوجينات وتحول SO_2 إلى H_2S و ClO_3^- إلى Cl_2 (وذلك حتى في البرودة والظلام) . ويمتص البلاتين الهيدروجين بدرجة أقل وتزداد درجة امتصاصه للهيدروجين بارتفاع درجة الحرارة .

Tartous University - Faculty of Science

فالبلاتين يتميز بامتصاصه للأوكسجين ، وبقيمته الكبيرة كوسيط لأكسدة النشادر NH_3 بالأوكسجين (بوجود HNO_3) ولتنقية الأوكسجين من شوائب الهيدروجين .

يُعدّ البلاتين أكثر المعادن البلاتينية استعمالاً فتصنع منه بعض الأدوات المخبرية التي لا تصدأ وأجهزة للمواد الكيميائية كما يدخل في تركيب بعض الأجهزة الكهربائية ويستعمل كوسيط كيميائي فعال جدا .

يمتاز الإيريديوم والبلاتين بخمولهما الكيميائي وبقساوتهما العالية

يتميز كل من الروديوم والإيريديوم بقساوة عالية وبثبات كبير ضد الصدأ لذلك يتم استعمالها في صناعة القطع اللازمة لأجهزة القياس والمراقبة .

فالروديوم يتميز بقدرة عالية للانعكاس لذلك يستعمل في المرايا وفي المرايا العاكسة للضوء .

الخصائص الكيميائية العامة للمعادن البلاتينية:

تُعدّ المعادن البلاتينية خاملة نسبيا من الناحية الكيماوية . فالبلاديوم هو الوحيد الذي ينحل في حمض الآزوت وحمض الكبريت المركز الساخن وينحل البلاتين والأوسميوم والبلاديوم في الماء الملكي :

$$3Pt + 4HNO_3 + 18HCl \longrightarrow 3H_2[PtCl_6] + 4NO + 8H_2O$$

يشكل الأوسميوم والروثنيوم الأكاسيد الطيارة والسامة من الشكل RuO_4 , OsO_4 بدءا من مصهور مزيج من المعادن ومع أساس قلوي ومؤكسد قوي .

تتشكل طبقة من الأكسيد تغطي كل من الروثنيوم والبلاديوم وذلك عند تسخينهما حتى الدرجات المرتفعة من الحرارة $600^{\circ}C$ إلى $800^{\circ}C$ وتتفكك الأكاسيد الموافقة عند الدرجة $1000^{\circ}C$ تاركة المعدن بريقه اللامع.

Tartous University - Faculty of Science

مركبات عناصر مجموعة البلاتين :

١ – درجة الأكسدة (+2) :أهم المركبات البسيطة للشاردة M^{2+} في مجموعة البلاتين هي المركبات البسيطة للشاردة Pt^{2+} وأهمها الهاليدات التي يحضر معظمها من التفاعل المباشر بين مكوناتها البسيطة وذلك في درجة حرارة ما بين $250 - 800\ C^{\circ}$

$$M + X_2 \xrightarrow{\Delta} MX_2$$

$PdCl_2$: كلوريد البلاديوم بني محمر يتماثر وفق الصيغة $(PdCl_2)_n$ وهو يرجع بسهولة في المحلول بغاز أول أوكسيد الكربون CO في الدرجة العادية من الحرارة ويترسب المعدن وفق المعادلة :

$$PdCl_2 + CO + H_2O \longrightarrow Pd + CO_2 + 2HCl$$

بمعالجة المحلول المائي لكلوريد البلاديوم (II) وبوجود زيادة من هيدروكسيد الأمونيوم يتشكل كلوريد رباعي أممين البلاديوم (II) :

$$PdCl_2 + 4NH_4OH \longrightarrow [\,Pd(NH_3)_4\,]\,Cl_2 + 4H_2O$$

الأكاسيد : أهم الأكاسيد بدرجة أكسدة (2+) في مجموعة البلاتين هو أكسيد البلاديوم PdO حيث درجة الأكسدة (2+) تعد أثبت درجة أكسدة بالنسبة للبلاديوم .

يحضر أكسيد البلاديوم بالتسخين الشديد لمعدن البلاديوم مع الأكسجين أو بتسخين نترات البلاديوم (II) :

$$Pd(NO_3)_2 \xrightarrow{\triangle} PdO + 2NO_2 + \frac{1}{2}\,O_2$$

$$PdCl_2 + 2NaNO_3 \xrightarrow{\triangle} PdO + 2NO_2 + \tfrac{1}{2}\,O_2 + 2NaCl$$

Tartous University - Faculty of Science

الهيدروكسيدات:

$Pd(OH)_2$ أو $PdO\,.\,H_2O$: يحضر بحلمهة نترات البلاديوم (II) بالماء الساخن أو يحضر من غليان محاليل أملاح البلاديوم (II) مع القلويات .

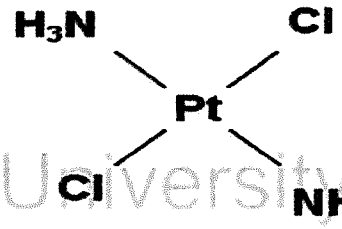
هيدروكسيد البلاديوم مسحوق أحمر – بني ضعيف الانحلال في الماء ولكنه ينحل في الحمض

$Pt(OH)_2$: يترسب هيدروكسيد البلاتين من معالجة محلول H_2PtCl_4 بهيدروكسيد الصوديوم NaOH ، وهو ضعيف الانحلال ويتفكك بالتسخين إلى أكسيده ، ويتبلور وفق البنية الرباعية .

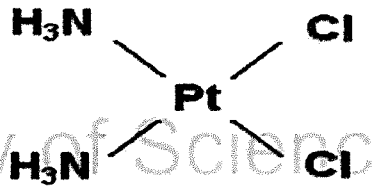
معقدات زمرة المعادن البلاتينية (M^{2+}) :

تشكل الشاردة M^{2+} في زمرة المعادن البلاتينية مجموعة من المعقدات يبلغ عدد التساند فيها (4) بصورة عامة ، ويكون توزع المرتبطات وفق رؤوس مربع تقع الشاردة M^{2+} في مركزه ، والصيغة العامة لهذه المعقدات هي A_2 [MB_4] حيث ترمز M إلى الشاردة المعدنية أما B فيمكن أن تكون X^- أو NO_2^- أو CN^- خاصة وهناك المعقدات النشادرية ذات الصيغة العامة X_2 [$M(NH_3)_4$] أو [$M(NH_3)_2X_2$] .

تتميز المعقدات النشادرية بالتماكب فمثلا المركب [$Pt(NH_3)_2Cl_2$] يوجد في شكلين متماكبين مختلفين باللون :



مماكب مفروق (أصفر فاتح)



مماكب مقرون (أصفر برتقالي)

Tartous University - Faculty of Science

تحضر وفق ما يأتي:

$$K_2[PtCl_4] + 2NH_3 \longrightarrow [Pt(NH_3)_2Cl_2] + 2KCl$$

مماكب مقرون

$$[Pt(NH_3)_4]Cl_2 + 2HCl \longrightarrow [Pt(NH_3)_2Cl_2] + 2NH_4Cl$$

مماكب مفروق

درجة الأكسدة (3+) :

١ – **الأكاسيد :** يتميز بدرجة أكسدة (3+) كل من الروديوم والإيريديوم فتعرف لهما كل من الأكاسيد Rh_2O_3 و Ir_2O_3 (وهي ذات لون أسود) ، والهيدروكسيدات $Rh(OH)_3$ الأصفر و $Ir(OH)_3$ الأخضر الزيتوني ، وأيضاً الهالوجينات RhF_3 و $RhCl_3$ الأحمر و IrF_3 و $IrCl_3$ الأخضر وكذلك $Rh_2(SO_4)_3$ و $Rh(NO_3)_3$ وأملاح أخرى .

درجة الأكسدة (4+) :

درجة الأكسدة (4+) مميزة لجميع المعادن البلاتينية ، فيعرف لهذه المعادن الأكاسيد من الشكل MO_2 والهيدروكسيدات $M(OH)_4$ والهالوجينات MX_4 .

يعرف للبلاديوم (IV) مركبات عديدة وكلها أجسام مؤكسدة ويعرف للبلاتين الأكسيد PtO_2 الأسود والهيدروكسيد $Pt(OH)_4$ (بني محمر) وينحل في الحموض والقلويات وتكون نواتج التفاعل مركبات معقدة فيها عدد التساند (6):

Tartous University - Faculty of Science

$$2NaOH + Pt(OH)_4 \longrightarrow Na_2[Pt(OH)_6]$$

$$6HCl + Pt(OH)_4 \longrightarrow H_2[PtCl_6] + 4H_2O$$

في معقدات كل من Pt (IV) و Pd (IV) يكون العدد التساندي مساويا (6) وهذا يوافق بنية ثمانية الوجوه . تشكل الشاردة $[PtCl_6]^{2-}$ مع شوارد أحادية الشحنة مثل Rb^+ و K^+ و NH_4^+أملاحا غير منحلة .

وتتميز الشادرة $[PtCl_6]^{2-}$ بثباتها الكبير فمثلا عند تأثير $AgNO_3$ على محاليل سداسي كلورو بلاتينات يتشكل راسب هو $Ag_2[PtCl_6]$ ولا يتشكل AgCl الراسب .

درجة الأكسدة (6+) :

تميز درجة الأكسدة (6+) معدني الروثنيوم والأوسميوم فيتشكل رباعي أوكسوروثينات ورباعي أوكسو أوسمات أثناء أكسدة المعادن أو المركبات الموافقة في وسط شديد القلوية وبوجود مؤكسد :

$$M + 2KOH + 3KNO_3 \longrightarrow K_2MO_4 + 3KNO_2 + H_2O$$

يعرف للبلاتين المركب PtF_6 ويحضر بحرق البلاتين في الفلور بإمرار شرارة كهربائية . وسداسي فلوريد البلاتين غاز بني محمر غير ثابت ، وهو مؤكسد قوي

درجة الأكسدة (7+) :

يتميز بدرجة الأكسدة (7+) الروثنيوم خاصة ويعرف لها فوق الروثينات $KRuO_4$ وتحضر بأكسدة الروثينيات بالكلور .

Tartous University - Faculty of Science

$$K_2RuO_4 + ½\ Cl_2 \longrightarrow KRuO_4 + KCl$$

درجة الأكسدة (8+) :

تعرف درجة الأكسدة (8+) للروثنيوم والأوسميوم إلا أن مركبات الروثنيوم الموافقة لها غير ثابتة .

انتهت المحاضرة