



كلية العلوم

القسم : الكيمياء

السنة : الرابعة

1

## المادة : كيمياء لا عضوية

المحاضرة : الثالثة / نظري / د. متار

# A to Z مكتبة

# 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 ٤

القسم النظري  
لطلاب السنة الرابعة  
قسم الكيمياء

## المحاضرة الثالثة

مدرس المقرر  
د. تمارة شهرلي

٥ للعام الدراسي  
٢٠٢٥/٢٠٢٦

## المجموعة السادسة VI B مجموعة الكروم

تشتمل هذه المجموعة العناصر الكروم Cr والموليبدينوم Mo والتنتجينium W. تأخذ هذه العناصر البنية الإلكترونية  $(n-1)d^5 ns^1$ . لذا فإن تكافؤ عناصر مجموعة الكروم يمكن أن تأخذ ، نظرياً ، القيم من (4) حتى (6). يزداد ثبات التكافؤ السادس من الكروم حتى التنتجينium ويتناقص ثبات التكافؤ الثنائي بالترتيب نفسه . إن أنصاف الأقطار الذرية والشاردية للموليبدينوم والتنتجينium 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 :  $[K][L].3S^2 3P^6 3d^5 4S^1$

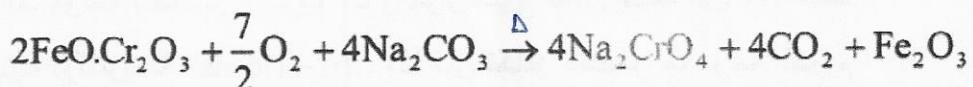
وجوده في الطبيعة :

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

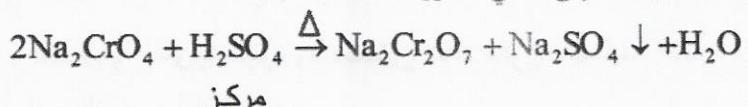
تحضير الكروم

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 القلوبيات المصهورة (مزيج من كربونات الصوديوم وكربونات الكالسيوم ) للدرجة  $1100^{\circ}\text{C}$ - $1200^{\circ}\text{C}$  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 ثاني كرومات الصوديوم بالكربون وذلك لإرجاع الكروم :  
ارجاع بـ C



وللحصول على الكروم النقي يتم إرجاع الأكسيد  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  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 لأنَّه 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 التآكل ، وهذا ما يفسر استعمالاته كطبقة واقية .

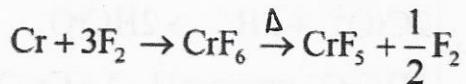
يستعمل في التعدين ويدخل بال الخليطة الفولاذية المسماة بالفولاذ الكرومي والتي تستعمل لصناعة مختلف الأجهزة والآلات وأسلحة . ويستعمل الكروم أيضاً في التمويه لطلي المعانين وفي صناعة السيارات وذلك لمقاومته للمؤثرات الكيميائية ولقوساته وبريقه . كما يستعمل بعض أملاله في دباغة الجلد وفي صناعة الدهانات.

#### الخواص الكيميائية للكروم :

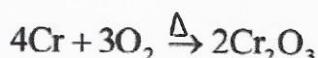
أثبتت وأهم حالة أكسدة للكروم هي (الثلاثي ذات التركيب الإلكتروني  $5^3$ ) ويشكل الكروم الثلاثي التكافؤ معقدات كثيرة إذ تكون السوية  $2_2$  في المعقدات الثمانية الوجه نصف ممتئلة بالإلكترونات وهذا ما يكسبها ثباتاً خاصاً ، والكروم الثلاثي شديد الثبات بالوسط الحمضي إلا أنه يتأكسد بسهولة إلى الكروم السادس 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  $\text{Cr}^{2+}$  شاردية .

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



- يتفاعل الكروم مع الأكسجين واللامعادن بدرجة حرارة مرتفعة :



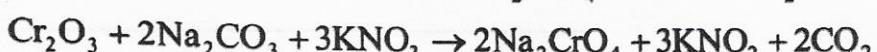
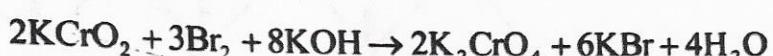
**مركبات الكروم :**

### مركبات الكروم السادس التكافؤ $\text{Cr}^{VI}$ ( $d^0$ )

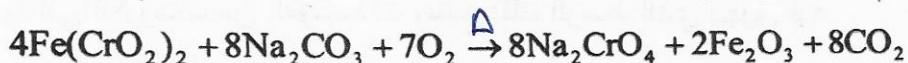
#### ١ - الكرومات وثنائي الكرومات : $(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}, \text{CrO}_4^{2-})$

لم تستحصل الحموض  $\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7, \text{H}_2\text{CrO}_4$  بالحالة الهرة 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 الثنائي التكافؤ بوجود القلوي المواقف . ويستخدم البروم أو حمض الأزوت أو أحد أملاح كمؤكسدات :



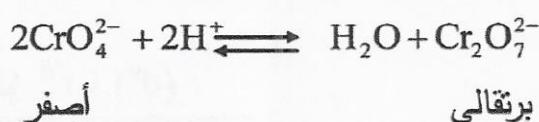
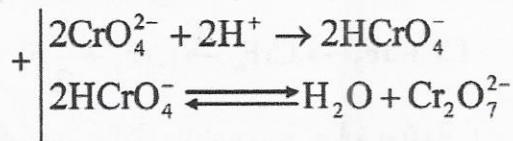
يمكن تحضير الكرومات انطلاقاً من فلز الكروميت  $\text{Fe}(\text{CrO}_2)_2$  بمعالجته مع الصودا باستخدام الأكسجين كمؤكسد :



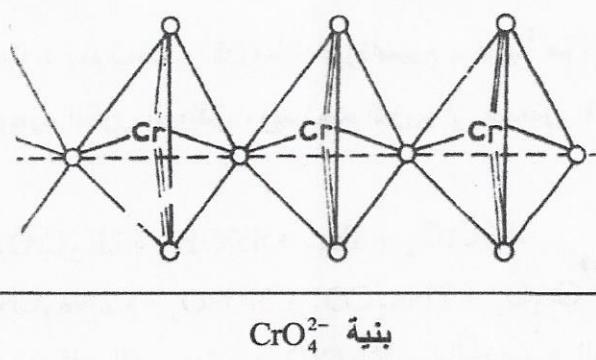
تشكل خليطة تحتوي كرومات الصوديوم يمكن فصلها بحلها بالماء .

## 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 :



كل محلول للكرومات يحوي أيضاً شائي الكرومات ويزاده أو إنقاذه تركيز  $H^+$  يسير التفاعل لليمين أو اليسار .

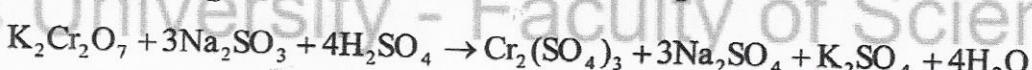
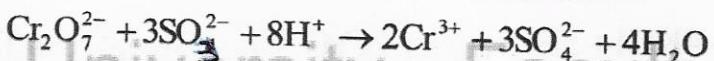
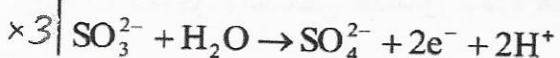
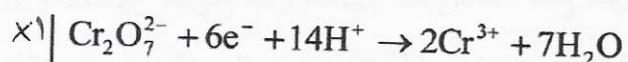
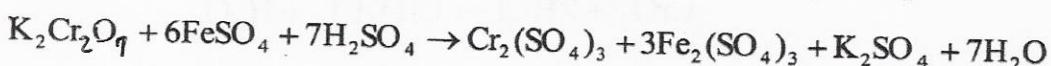
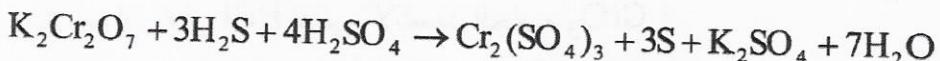
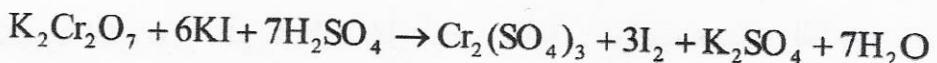


تُعد كل من الكرومات وثنائي الكرومات من المؤكسدات ويتبع ذلك الوسط الذي يجري فيه التفاعل فهي مؤكسدات قوية بالأوساط الحمضية وبوجود أجسام مرجعة مثل  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{SO}_3^{2-}$  أما بالأوساط القلوية أو المعتدلة ف تكون الكرومات أقل قدرة على الأكسدة ، ويصبح الكروم بنتيجة إرجاعه ثالثي التكافؤ .

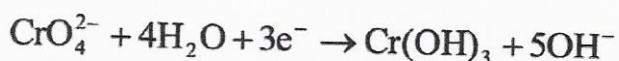
في الوسط الحمضي ترجع شاردة الكرومات الصفراء اللون أو شاردة ثاني الكرومات البرتقالية اللون إلى شاردة الكروم الخضراء اللون أي نواتج الشرجية :



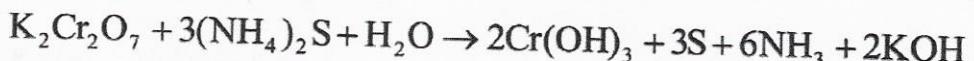
أمثلة :



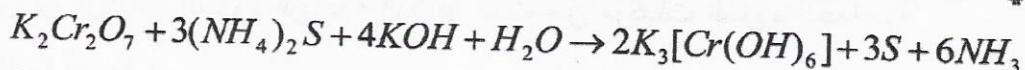
أما في الأوساط المعتدلة فإن الكرومات تكون أقل قدرة على الأكسدة وتشكل هيدروكسيد الكروم الثنائي .



مثال :

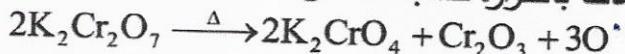


وفي الأوساط القلوية تتشكل نواتج الشرسية المعقدة :



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

ينفكك ثاني الكرومات بالحرارة حسب التفاعل :



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

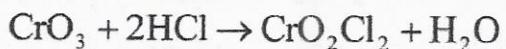
يظهر الأكسيد على شكل بلورات حمراء قرمذنة اللون ، وهو مركب سام ،  
وينحل بسهولة في الماء

## ٣ - الهايليدات الأوكسجينية للكروم السادس (CrO<sub>2</sub>X<sub>2</sub>) :

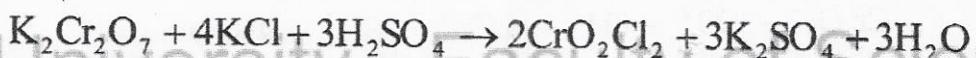
### كلوريد الكروميـل $\text{CrO}_2\text{Cl}_2$ (أوكسو كلوريد الكروم السادس) :

يقطـر كلورـيد الكروـميـل عـلـى شـكـل سـائـل أحـمـر غـامـقـ. مـرـكـب حـسـاس لـلـضـوء

ويحضر من إمـارـار غـاز  $\text{HCl}$  عـلـى الأـكـسـيد الجـاف  $\text{CrO}_3$  :



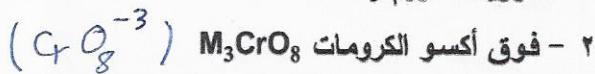
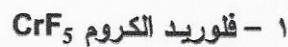
أو يحضر  $\text{CrO}_2\text{Cl}_2$  بـصـهـر مـزـيـج مـن ثـنـائـي الكـرـومـات مـع كـلـورـيد مـعـدـن قـلـوي وـمـعـالـة المـزـيـج بـحـمـض الـكـبـيرـت الـمـرـكـز وـالـسـاخـن فـتـطـلـق أـبـخـرـة حـمـراء تـكـاثـف بـشـكـل سـائـل أحـمـر هو كـلـورـيد الـكـروـميـل :



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

حـالـة الأـكـسـدة الـخـامـسـية لـلـكـرـومـ غير مـعـرـفـة جـيدـاـ في مـرـكـبـاتـه الـبـسيـطـة وـهـي قـلـيلـة

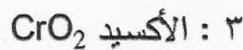
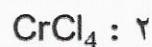
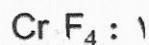
جـداـ نـذـكـر مـنـهـا :



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

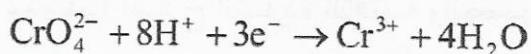
بـالـرـغـم مـنـ أـنـ مـرـكـبـاتـ الـكـرـومـ الـرـبـاعـيـة التـكـافـوـ أـثـبـتـ منـ مـرـكـبـاتـ الـكـرـومـ الـخـامـسـية

إـلاـ أـنـهـا قـلـيلـة وـنـادـرـة أـهـمـهـا :

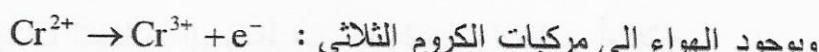


### مركبات الكروم الثلاثي $(d^3)Cr^{III}$

تتميز مركبات الكروم الثلاثية التكافؤ بثباتية عالية وخاصية 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 الانقالية  $Ti^{3+}, V^{3+}, Cr^{3+}, Mn^{3+}, Fe^{3+}, Co^{3+}$

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

الشوارد الواقعة بعد شاردة الكروم  $Mn^{3+}, Fe^{3+}, Co^{3+}$  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

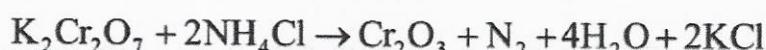
الثلاثي  $(Cr^{3+})$  فهي ذات طبيعة مذنبة .

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 : $Cr(OH)_3$

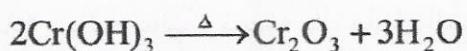
راسب أزرق مخضر ، صعب الانحلال في الماء ، يتربس بالمحلول على شكل

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

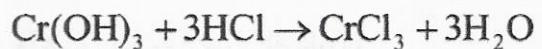
يحضر من إضافة ماءات الأمونيوم إلى محلول ساخن لأحد محاليل أملاح الكروم



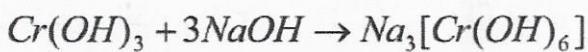
ينفك الهيدروكسيد عند التسخين معطياً الأكسيد :  $\text{Cr}_2\text{O}_3$



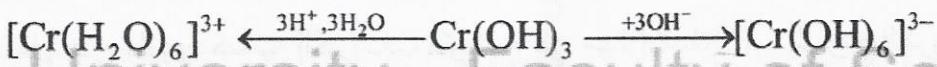
يتميز الهيدروكسيد  $\text{Cr}(\text{OH})_3$  بخواص مذببة ، فهو ينحل بالحموض بشكل جيد مؤدياً إلى تحطيم الروابط في البوليمير وعطياً أملاح الشاردة الثالثية والخضراء اللون :



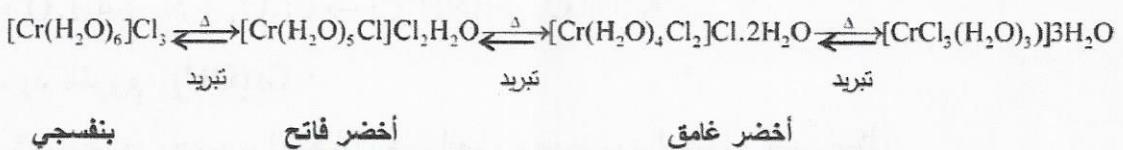
كما ينحل في القلويات مؤدية أيضاً لحطيم الروابط في البوليمير ولتعطي أملاح الكروميت الخضراء اللون والتي تتحول إلى الكرومات ذات اللون الأصفر بوجود مؤكسد :



أو يكتب النماذج السابقة كما يأتي :



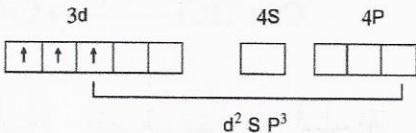
يعود سبب تعدد الألوان هذه والتي تتميز بها أملاح الكروم الثالثية التكافؤ إلى تغير عدد جزيئات الماء المرتبطة بالشاردة المركزية ( $\text{Cr}^{3+}$ ) فاللون البنفسجي يعود إلى الشاردة المعقدة  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$  في حين اللون الأخضر يعود إلى شاردة كروميكية معقدة يقل فيها عدد جزيئات الماء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



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

### ٣- معقدات الكروم الثلاثي :

يشكل الكروم الثلاثي التكافؤ ( $d^3$ ) معقدات كثيرة ، يأخذ الكروم فيها عدداً تساندياً مساوياً ستة بحيث يوافق الحالة الهرجينية  $d^2 S P^3$  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 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 المعقدات المهمة للكروم الثلاثي نذكر المعقدات الأمينية وهي أكثر مشتقات الكروم تعداداً وأهمية .

يشكل الكروم الثلاثي شربات معقدة 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 .

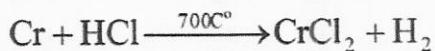
وبما أن الكروم الثاني سهل الأكسدة يجب حفظه بمعزل عن الهواء إلا أنه يتآكسد بالماء متحولاً إلى الثلاثي ومطلاقاً الهيدروجين .

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

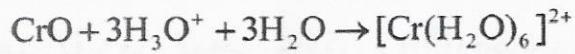


من مركبات الكروم الثاني نذكر :

١ - **كلوريد الكروم اللا مائي**  $\text{CrCl}_2$  : يحضر من تفاعل الكروم في حمض كلور الماء الممدد :



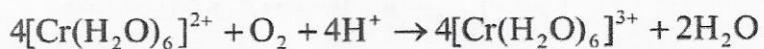
٢ - **أكسيد الكروم**  $\text{CrO}$  : أحمر إلى أسود . يتصرف بخواص أساسية ينحل الأكسيد  $\text{CrO}$  بالحموض مشكلاً الشاردة  $\text{Cr}^{2+}$  ذات اللون الأزرق :



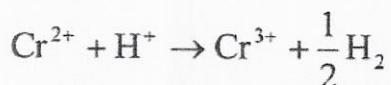
٣ - **معقدات الكروم الثنائي**  $\text{Cr}^{II}$  : يعرف للكروم الثنائي المعقد  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  ذو بنية ثمانية وجوه غير مستقر لوجود إلكترون في مدار معاكس للربط موافق للبنية

$[\sigma^1][\pi(\text{d})^3][\delta^{12}]^1$   
معاكس للربط غير رابط رابط

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



ولتأكسد محاليلها السريع إلى  $\text{Cr}^{3+}$  تحفظ معزلاً عن الهواء ومع ذلك فمحاليلها تتفكك بسرعات تختلف باختلاف الحموضة وطبيعة الشرسبيات الموجودة حيث يرجع الماء وينطلق  $\text{H}_2$  :



### 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 قطراتها 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 الهاالوجينات ( أو الحموض ) على المعادن الثلاثية . فالكروم يتفاعل معها جميعاً ( الفلور بالدرجة العادية أما باقي الهاالوجينات 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 مذنبة 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 الكروم الثنائي يعرف الشرجيات المعقدة  $[Cr(H_2O)_6]^{2+}$  ، ويعرف للكروم 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 والتنتغستين .

أما درجات الأكسدة الدنيا فلا يعرف منها في محلول سوى  $\text{Cr}^{2+}$  ، وهو مرجع قوي ويتأكسد بسهولة إلى  $\text{Cr}^{3+}$  بالهواء . وجميع مرکبات  $\text{Cr}^{2+}$  شاردية . أما الموليبدين والتنتغستين فلا تعرف لهما درجة الأكسدة الثانية سوى في مرکبات نادرة جداً .

---

انتهت المحاضرة

Tartous University - Faculty of Science