نظرة تاريخية في تطور الكيمياء التناسقية

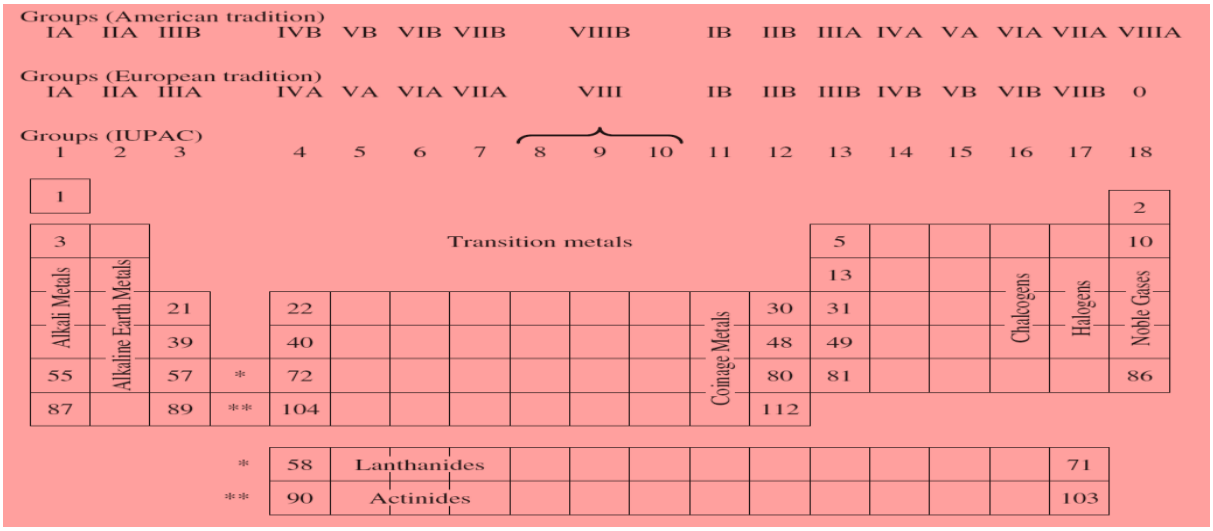
مقدمة الى الكيمياء التناسقية:

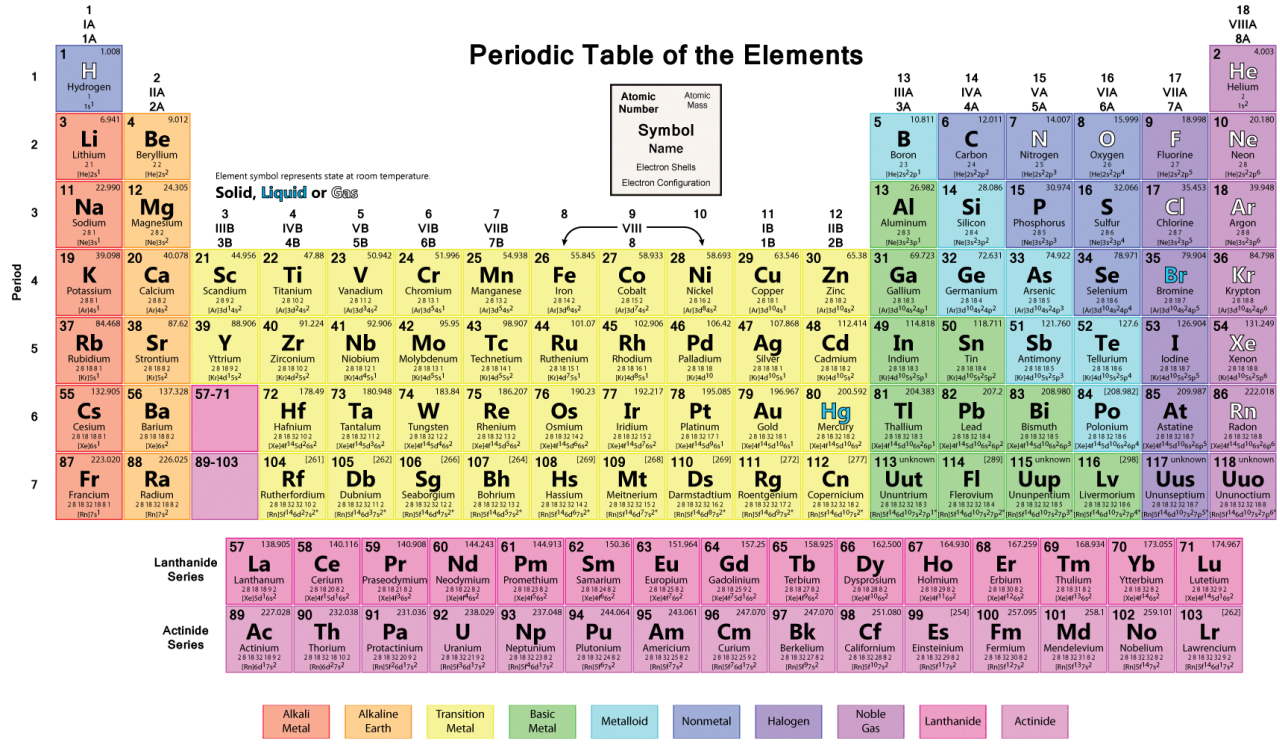
١ـ العناصر الانتقالية

تعبّر العناصر الانتقاليّة عن العناصر الكميائيّة التي تحمل إلكترون تكافؤ، وتشترك العناصر الانتقاليّة جميعها بأنّها عناصر معدنيّة، حيث إنّها تضم أكثر العناصر شهرةً في الجدول الدّوري ومنها الذّهب، والحديد، والفضّة، والنّحاس، والزئبق، والزّنك، والنيكل، والكروم، والبلاتينيوم، بالإضافة لوجود بعض العناصر الانتقاليّة الاخرى أقل شهرةً من العناصر السابقة وعلى الرّغم من أنّها تلعب دوراً بصناعة العديد من التطبيقات الصناعيّة كالتيتانيوم، والمغنيسيوم، والزركونيوم، والتنغستون، والفاناديوم، والموليبدينوم، والبلاديوم.

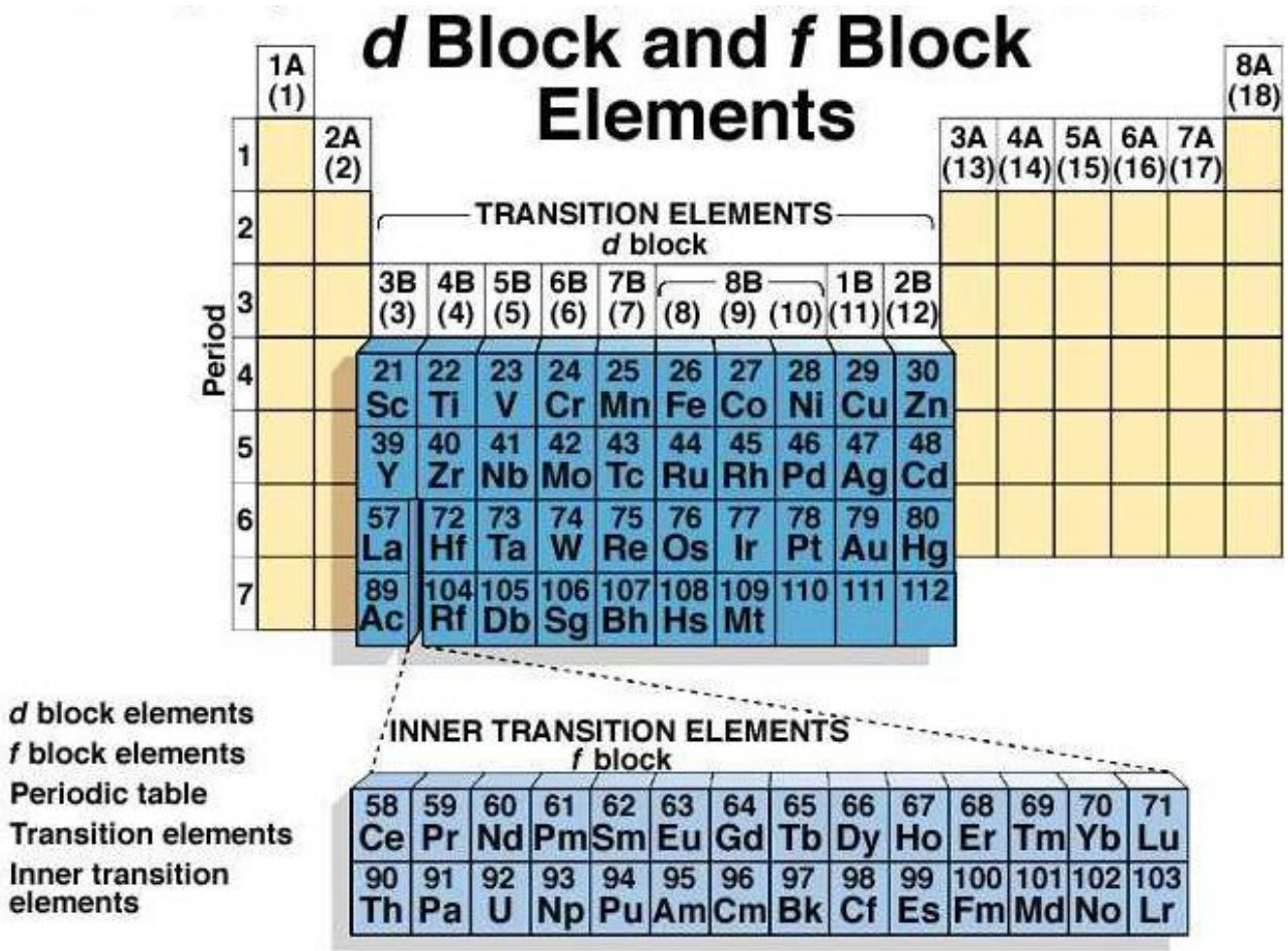
تنتشر العناصر الكيميائيّة في القشرة الأرضيّة كالتيتانيوم، والمغنيسيوم، والزركونيوم، والفناديوم، والكروم بقدر ١٠٠ غرام لكل طن، ويعتبر الحديد أحد أكثر العناصر الانتقاليّة وجوداً في القشرة الأرضيّة، حيث يعدّ العنصر الرابع الأكثر وجوداً بين جميع العناصر الأخرى، والثاني بعد الألومنيوم بين العناصر المعدنيّة في القشرة الأرضيّة، وهناك أيضاً بعض العناصر الانتقاليّة المهمّة كالتنغستون، والبلاتينيوم، والذّهب، والفضّة توجد بكمياتٍ قليلةٍ في القشرة الأرضيّة. وعُرفت أربعة عناصر انتقاليّة وهي الحديد، والنّحاس، والفضّة، والذّهب في العصور القديمة، وفي أوائل القرن الثامن عشر اكتُشفت باقي العناصر الانتقاليّة، واكتُشف الرينيوم وهو أحدث العناصر الانتقاليّة المكتشفة في عام ١٩٢٥م بين خامات البلاتينيوم.

يحمل مصطلح فلز انتقالي تفسيرا قديما يتمثل بالانتقال بين العناصر الممثلة ذات الكهروموجبية العالية جدا (عناصرالركن S) و العناصر الممثلة ذات الكهروموجبية الواطئة جدا (عناصر الركن P) أما التفسير الحديث يستعمل بشكل أوسع ليشمل عناصر الركن d من الجدول الدوري الحديث أي الفلزات التي تحتوي على أوربتالات d الممتلئة جزئيا أي انه هناك ثلاث سلاسل من الفلزات الانتقالية تبدأ السلسة الأولى بفلز السكانديوم Sc وتنتهي بالزنك Zn، وتبدأ السلسلة الثانية بفلز يتريوم وتنتهي بالكادميوم Cd ، وتبدأ الثالثة بفلز اللانثيوم La وتنتهي بالزئبق.





© 2015 Todd Helmenstine
sciencenotes.org



هنالك أربعة أصناف من العناصر وهى مرتبة حسب تركيبها الإلكتروني :

١ـ عناصر الغازات الخاملة :

وتحتوي الطبقة الخارجية في ذراتها على (8) إلكترونات ماعدا الهليوم يحتوي على (2) إليكترون ، ولها التشكيل الإلكتروني (ns2np6) ، وتتميز بدرجة كبيرة من الاستقرار فلا تدخل في التفاعلات الكيميائية .

٢ـ العناصر الممثلة :

أ-مجموعة عناصر (s) "s-block elements" وتنتهي بالتشكيل الإلكتروني (ns^1) أو (ns^2) وتتكون من العناصر القلوية والقلوية الأرضية .

ب-مجموعة عناصر (p) "p-block elements" وتنتهي بالتشكيل الإلكتروني (np^{1-5}) وتضم عناصر المجموعات 3،4،5،6،7 الأساسية .

٣ـ العناصر الانتقالية الأساسية (Transition elements) :

وتمتاز بوجود عدد من الالكترونات لا يصل لحد التشبع في مستوى الطاقة الداخلي (d) وتنتهي بالتشكيل الالكتروني(ns^2 d^{1-9} ((n^{-1})) مع ملاحظة وجود إلكترونين في المدار ns غير ضرورياً ، وتسمى هذه المجموعة بعناصر " d-block elements" .

٤ـ العناصر الانتقالية الداخلية (Inner Transition elements) :

سميت بهذا الاسم لأنها تقع ضمن متسلسلات العناصر الانتقالية الأساسية ويطلق عليها أيضا العناصر الأرضية النادرة ، وتتميز بأن الغلاف (f) غير مشبع بالإضافة إلى الغلاف (d) أيضاً غير مشبع وتنقسم إلى مجموعتين :

أ- مجموعة اللانثانيدات وتحتوي على مدار (4f) ممتلئ جزئيا أو كليا .

ب- مجموعة الاكتينيدات وتحتوي على مدار (5f) ممتلئ جزئيا أو كليا .

ويطلق على هذه المجموعة بعناصر "f-block elements" .

العناصر الانتقالية الأساسية (Transition elements) والتي تسمى "d-block elements"

تعريف العنصر الانتقالي:

هو العنصر الذي يحتوي على المدار (d) أو (f) ممتلئ جزئيا بالالكترونات سواء في الحالة الذرية أو في أي حالة من حالات أكسدتها ، يعني ذلك أنه من الممكن معاملة فلزات العملة (Coinage metal) النحاس والفضة والذهب باعتبارها فلزات انتقالية ، فأيون النحاس الثنائي الموجب له الترتيب الإلكتروني ($3d^9$) ويمتلك أيون الفضة الترتيب الإلكتروني ($4d^9$) وكذلك يمتلك أيون الذهب الثلاثي الموجب الترتيب الإلكتروني ($5d^8$) ، وبالرجوع إلى الجدول الدوري يمكن أن نتعرف على (5^8) عنصر يمكن اعتبارها عناصر انتقالية ، وتنقسم العناصر الانتقالية إلى ثلاثة مجاميع رئيسية (3d) و (4d) و (5d) .

خصائص العناصر الامنتقالية

غالبا تصنف كل عناصنر B كعناصر انتقالية، مع ذلك و بتعبير أكثر دقة، تعرف العناصر الانتقالية على أنها تلك العناصنر المعدنية التي تملك مدرات d غير ممتلئة بالكامل. يعد الحديد ،الذي توزيعه الالكتروني [Ar] $٣d^{٦}٤s^{٢}$ احد الأمثلة عن ذلك؛ يملك الحديد مدار 3d غير ممتلئ بالكامل، النحاس هو مثال آخر. على الرغم من أن عنصر النحاس الحر لديه التوزيع الالكتروني التالي [Ar] $٤s^{١}$ $٣d^{١٠}$ نلاحظ أن مدار ممتلئ، إلا أن النحاس يشكل أيون النحاس، والذي توزيعه الالكتروني [Ar]$٣d^{٩}$ وفيه يكون مدار غير ممتلئ بالكامل .

تملك عناصر العائلة IIB الزنك، الكادميوم والزئبق مدارات d ممتلئة في العنصر و في الأيونات المعروفة له، لذا وبدقة أكبر لا تعتبر معادنا انتقالية على الرغم من أنها تصنف كذلك غالبافًي بعض الأحيان يقوم الكيميائيون أيضا بتضمين الدورين الاثنين من العناصر الموجودين أسفل الجندول دوري مع المعادن الانتقالية هذان الدوران الاثنان، غالبا ما ينسبان إلى العناصر الانتقالية الداخلية تملك هذه العناصر مدارات f مملوءة جزئيا في حالات الأكسدة المعروفة.

الحالات التأكسدية للعمتصر الانتقالية

تتصف العناصر الأنتقالية بتكوينها أيونات موجبة في حالات تأكسد مختلفة وذلك بسبب تقارب طاقة الكتروناتاوربيتالات **ns,(n-1)d** الامر الذي يجعلها قادرة على المشاركة بعدد مختلف من الإلكترونات في التآصر الكيميائي و استقرار حالات التأكسد يعتمد على عوامل عديدة منها التركيب الالكتروني ،نوع التآصر و الكيمياء الفراغية ، ويوضح الجدول حالات التأكسد المختلفة للعناصر الأنتقالية.

Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn
							1+	1+	
	+2	+2	+2	+2	+2	+2	+2	+2	+2
+3	+3	+3	+3	+3	+3	+3	+3	+3	
	+4	+4	+4	+4	+4		+4		
		+5	+5	+5	+5				
			+6	+6	+6				
				+7					

loss of ns e-

Loss of ns and (n-1)d e-

ونلاحظ ظهور اتجاه معين خلال الدورة للعناصر الأنتقالية- :

١. يزيد رقم التأكسد لكل أيون حتى الوصول للمنغنيز **Mn** وبعدها تبدأ بالتناقص ويعود ذلك إلى زيادة التجاذب بين الشحنة النووية المؤثرة و الإلكترونات.
٢. كلما زادت حالة التأكسد كلما قل ثبات العناصر الأنتقالية خلال الدورة.
٣. تميل العناصر ذات حالات التأكسد العالية لتكون عوامل مؤكسدة جيدة بينما تميل العناصر ذات حالات التأكسد المنخفضة لأن تكون عوامل مؤكسد أكثر عند الانتقال خلال الدورة.
٤. الأيونات بحالة التأكسد الثنائية $^{+}$(٢) خلال الدورة تكون عوامل مختزلة قوية وتصبح أكثر ثباتا عند الانتقال من عنصر لآخر.

تكوين أيونات ومركبات ملونة

أن أوربتالات d الخمسة للأيون الحر(الحالة الغازية) للفلز الانتقالي تكون ذات طاقة متشابهة أي انها متساوية الانحلال degenerate والإلكترونات تترتب فيها حسب قاعدة باولي Pauli Principle ،وتتأثر هذه الأوربيتالات بالمجال الكهرومغناطيسي حيث يكون الفلز وعند حالة تأكسد معينة العديد من الألوان الناتجة عن امتصاص ترددات مختلفة عند اصطدامه بالمادة، وتتبدل ألوان المركبات المعقدة بتبدل حالة التأكسد للفلز بما ينسجم وتغيرعدد إلكترونات d والجدول يبين التبدلات اللونية المعتمدة على حالة تأكسد الفلز.

Oxidation state / Elements	+2		+4	+5	+6	+7
V	V^{+2}	V^{+3}	VO^{+2}	VO^{2+}		
	Violet	Yellow	blue	yellow		

صفات العناصر الانتقالية

تمتلك العناصر الانتقاليّة خصائص معينة وما يلي اهم تلك الصفات :

١. تتميّز العناصر الانتقاليّة بأنّها معدنيّة، هو التشابه البارز بين العناصر الانتقالية الأربعة والعشرون جميعها، ويتميّز معظمها بالصلابة، والقوّة، واللمعان؛حيث إنّ معظم المعادن بيضاء اللون أو ضاربة إلى الرمادي كالحديد والفضّة، أمّا النحاس والذهب فلهما ألواناً مميزةً لا توجد بين العناصر الأخرى بالجدول الدوريّ.

٢. تتّصف العناصر الانتقاليّة بامتلاكها لدرجة غليان، ودرجة الانصهار،[حيث إنّ درجات الذوبان والغليان الخاصّة بها عالية، باستثناء عنصر الزئبق الذي يكون في الحالة السائلة في درجة حرارة الغرفة.

٣. تعتبر العناصر الانتقاليّة موصلات جيّدة للحرارة والكهرباء، ونتيجةً لمدى توافق هذه الخصائص كبير؛ فإنّ التقارير الناتجة يمكن مقارنتها مع الخصائص العامّة للعناصر الأخرى.

٤. تعتبر العديد من العناصر الانتقاليّة مهمّة في مجال التكنولوجيا كاستخدام التيتانيوم، والحديد، والنيكل، والنحاس للبناء، وتكنولوجيا الكهرباء، بالإضافة إلى مساهمة هذه العناصر في تكوين العديد من السبائك المفيدة فيما بينها، وبين العناصر المعدنيّة الأخرى.

٥. تذوب معظم هذه العناصر بالأحماض المعدنيّة، ولكن هناك القليل منها كالبلاتينيوم، والفضّة، والذّهب لا تتأثّر بالأحماض البسيطة غير مؤكسدة، وتعتبر عناصر نبيلة.

٦. تتميّز المعادن الانتقاليّة بمرونتها؛ لذلك يسهل طرقها، وتشكيلها، وثنيها.

٧. تمتلك العناصر الانتقاليّة طاقة تأيّن قليلة.

٨. تُشكّل العناصر الانتقاليّة مركّبات الألوان؛ وبالتالي فإنّ المركّبات الناتجة منها والمحاليل قد تكون ملوّنة، وذلك نتيجةً لتقسيم هذه المركّبات مدار (d) إلى مستويات طاقة ثانويّة، مما يسمح لها بامتصاص أطوال موجيّة معيّنة من الضوء، ونتيجةً لحالات التأكسّد المختلفة؛ فيمكن لعنصرٍ واحدٍ أن ينتج مركبات ومحاليل بألوان كثيرة جداً.

٩. على الرّغم من تفاعليّة العناصر الانتقاليّة؛ إلّا أنها ليست تفاعليّة بقدر العناصر المنتمية إلى مجموعة معادن الفلزّات القلويّة.

١٠. تشكّل العديد من العناصر الانتقاليّة مركبات فيرمغناطيسيّة؛ (بالإنجليزيّة: paramagnetic)

أهمية العناصر الانتقالية :

تعزى أهميتها لقدرتها على تكوين متراكبات ، ويرجع ذلك إلى أن هذه العناصر :

١- نصف قطرها صغير .

٢-شحنتها الموجبة عالية .

٣-لها مدارات فارغة ذات طاقة مناسبة لكي تستقبل أزواج الإلكترونات من المجموعات التناسقية .

التركيب الالكتروني لعناصر المجموعة (d) العناصر الانتقالية :

للعناصر الانتقالية الأساسية لها التركيب الالكتروني العام (nS^2 $(n-1)\,dx$) حيث (x = 1- 9) غير أن طاقتي (S) و (d) متقاربتين جدا ولهذا قد يختلف الترتيب الإلكتروني عن ما سبق ذكره في حالة الاستقرار أي أن ليس من الضروري أن يكون هناك إلكترونان في الغلاف (S) ، ومن أهم أسباب ذلك زيادة طاقة الازدواج على الفرق بين طاقتي الأغلفة المذكورة ومن أمثلة ذلك التركيب الإلكتروني للكروم والنحاس في المتسلسلة الأولى :

$$Cu\ (29) = [Ar]4S^1\ 3d^{10} \qquad Cr\ (24) = [Ar]4S^1\ 3d^5$$

وذلك لكون الأغلفة الممتلئة ونصف الممتلئة تكون أكثر استقرارا وعليه فإن هناك قوة دافعة أما لأخذ إلكترون من أحد المدارات للحصول على غلاف ممتلئ أو نصف ممتلئ (حالة الكروم والنحاس) أو أن تبعد الإلكترون الزائد إلى مدار آخر له طاقة مشابهة للحصول على غلاف نصف ممتلئ كما في حالة الجادولينيوم (Gd) من مجموعة (f) حيث تركيبه الالكتروني ($4S^2\ 5d^1\ 4f^7$) .

عناصر الكتلة (d) السلاسل الانتقالية الأولى والثانية والثالثة :

العناصر الانتقالية الأساسية : وهى عناصر الفئة (d) وهذه العناصر جميع مستوياتها الرئيسية مكتملة ما عدا المستويين الرئيسيين الأخيرين وتشمل :

السلسلة الانتقالية الأولى (3d) :

تحتوي عناصر هذه المجموعة على المدار (3d) ممتلئ جزئيا وتبدأ عناصر هذه المجموعة بعنصر السكانديوم (Sc_{21}) الذي له التوزيع الالكتروني ($3d^24s^1$) ويعتبر هذا العنصر أخف عناصر هذه المجموعة وتحتوي العناصر التالية للسكانديوم على المدار (d) ممتلئ جزئيا ماعدا (عنصر النحاس أو أحد أيوناته وأيون السكانديوم) , وتنتهي هذه المجموعة بعنصر الزنك (Zn_{30}) الذي له التوزيع الالكتروني ($3d^{10}4s^2$) ولا يحتوي هذا العنصر على المدار (d) ممتلئ جزئيا حتى أيوناته لا تحتوي على المدار (d) ممتلئ جزئيا .

السلسلة الانتقالية الثانية (4d) :

تحتوي عناصر هذه المجموعة على المدار (4d) ممتلئ جزئيا ، عناصر هذه المجموعة هي (Y , Zr , Nb , Mo , Tc , Ru , Rh , Pd , Ag) تشمل هذه العناصر على المدار 4d ممتلئ جزئيا ما عدا (Cd) الكادميوم وأيون (Ag) الفضة ، كما تشمل أحد أيوناتها التنشيطية على المدار (4d) مملئ جزئيا (كلهم ما عدا اليتريوم) ، مرة أخرى نجد عناصر لا تحتوي على امتلاء جزيء في المدار (d) ، حتى نصل إلى عنصر اللانثانيوم ذو التركيب الالكتروني في المدار الأخير ($6s^2\ 5d^1$) ، وبعد عنصر اللانثانيوم نلاحظ أن الإلكترونات لا تتجه لملئ المدار (5d) ولكننا نلاحظ أن الالكترونات تملى المدار (4f) حيث أنه أصبح أكثر استقرار من المدار (5d) وتشتمل هذه المجموعة من العناصر عنصر السيريوم (Ce_{58}) ($Xe_{54}\ 6s^2\ 4f^1\ 5d^1$) حتى عنصر اللوتيتيوم ($Lu_{71}$) ($Xe_{54}\ 6s^2\ 4f^{14}\ 5d^1$) ونظرا لأنها تأتي بعد عنصر اللانثانيوم فقد سميت باللانثانيدات وتسمى أيضا بالعناصر الأرضية النادرة للأسباب الآتية :

١- خامات هذه العناصر توجد على صورة أكاسيد وكلمة أكسيد تعني أرض (earth) ولذلك سميت أرضية .
٢- خامات هذه العناصر توجد مختلطة مع بعضها البعض وقد وجد العلماء صعوبات عديدة لفصل كل عنصر بصورة نقية عن باقي العناصر المختلطة به ولذلك سميت نادرة .

تعتبر اللانثانيدات متشابهة إلى حد كبير في خواصها الكيميائية مع أنها تختلف في عدد الكترونات المستوى الفرعي (4f) ويرجع السبب في ذلك إلى أن المستوى الفرعي (4f) يكون مغمورا بعمق داخل المستويات الذرية الأخرى ومحجوبا تماما بالمستويين الفرعيين (5s , 5p) وبذلك ليس للمستوى الفرعي (4f) تأثير كيميائي يذكر لأن اليكترونات التكافؤ متشابهه ($6s^2\ 5d^1$) .

السلسلة الانتقالية الثالثة (5d) :

تشتمل عناصر هذه المجموعة على المدار (5d) ممتلئ جزئيا وتبدأ بعنصر الهافنيوم (Hf) له التركيب الالكتروني ($6s^2\ 5d^2$) بعد ذلك يأتي (Ta , W , Re , Os , Ir , Pt , Au) كل من هذه العناصر أو أحد أيوناتها يحتوى على المدار (5d) ممتلئ جزئيا في العنصر المتعادل أو أحد أيوناته ما عدا الذهب في العنصر المتعادل . ونلاحظ بعد عنصر الزئبق لا يمكن مشاهدة فراغات في المدار (d) وهكذا حتى نصل إلى عنصر الأكتنيوم ذو التركيب الالكتروني ($7s^2\ 6d^1$) حيث تبدأ الإلكترونات في مليء المدار (5f) وتكوين مجموعة جديدة تحتوي على (14) عنصر تعرف بالاكتنيدات تبدأ بعنصر الثوريوم (Th_{90}) ($Rn_{86}\ 7s^2\ 5f^1\ 6d^1$) وتنتهي بعنصر اللورنسيوم Lw (Lw_{103}) (Rn86 $7s^2\ 5f^{14}\ 6d^1$)

ويلاحظ فيها ما يأتي :

١- عدد عناصرها (14) عنصر .

٢- تسمى الاكتينيدات بالعناصر المشعة لأن أنويتها غير مستقرة .

٣- يوجد في الطبيعة منها ثلاث عناصر فقط هي الثوريوم (Th_{90}) والبروتواكتنيوم (Pa_{91}) اليورانيوم (U_{92}) .

٤- باقي العناصر لا توجد في الطبيعة ولكنها تحضر صناعيا في المفاعلات الذرية ، ويمكن الحصول عليها بقذف أنوية العناصر الثقيلة بقذائف النيوترون أو بنويات عناصر خفيفة مثل الهليوم أو الكربون.

الترتيب الألكتروني للعناصر الأنتقالية

قاعدة هوند

تميل الإلكترونات أن تكون منفردة في المدار الذري مالم يكن عددها أكبر من عدد المدارات.

In forming SIMPLE ions, 4s e⁻ are removed before 3d e⁻.

Element	Z	e- Configuration of ATOM	Common ion(s)	e- Configuration of ION
Sc	21	[Ar] $4s^2$ $3d^1$	* Sc^{3+}	[Ar] $4s^0$ $3d^0$
Ti	22	[Ar] $4s^2$ $3d^2$	Ti^{2+}	[Ar] $4s^0$ $3d^2$
V	23	[Ar] $4s^2$ $3d^3$	V^{2+}	[Ar] $4s^0$ $3d^3$
Cr	24	[Ar] $4s^1$ $3d^5$	Cr^{3+}	[Ar] $4s^0$ $3d^3$
Mn	25	[Ar] $4s^2$ $3d^5$	Mn^{2+}	[Ar] $4s^0$ $3d^5$
Fe	26	[Ar] $4s^2$ $3d^6$	Fe^{2+} Fe^{3+}	[Ar] $4s^0$ $3d^6$ [Ar] $4s^0$ $3d^5$
Co	27	[Ar] $4s^2$ $3d^7$	Co^{2+}	[Ar] $4s^0$ $3d^7$
Ni	28	[Ar] $4s^2$ $3d^8$	Ni^{2+}	[Ar] $4s^0$ $3d^8$
Cu	29	[Ar] $4s^1$ $3d^{10}$	* Cu^+ Cu^{2+}	[Ar] $4s^0$ $3d^{10}$ [Ar] $4s^0$ $3d^9$
Zn	30	[Ar] $4s^2$ $3d^{10}$	* Zn^{2+}	[Ar] $4s^0$ $3d^{10}$

* Sc^{3+}, Cu^+ and Zn^{2+} are NOT typical transition metal ions because they have empty or complete d-sub-shells.
eg Sc^{3+} and Zn^{2+} compounds all white ; one oxidation state only.

لكتابة الترتيب الألكتروني نتبع الخطوات التالية:-

١- جميع العناصر الأنتقالية تتبع القاعدة M=[ ] ns (n-1)d

بحيث:

M هو العنصر (الفلز)

[ ] العنصر النبيل الذي يقع قبل العنصر M بدورة

n رقم الدورة للعنصر M

٢- العدد الذري للعنصر توزع العشرات على اوربتال s و الاحاد على أوربتال d.

٣- السلسلة الأنتقالية الثالثة (الدورة السادسة) يدخل في الترتيب f14 في نهاية الترتيب الالكتروني.

٤- في المجموعة الواحدة, الترتيب الألكتروني للسلسلتين الثانية و الثالثة تتبع توزيع الالكترونات لعنصر السلسلة الأولى .