دراسة تحليلية عن العناصر الاستعارية

- تشتمل هذه المجموعة على أربعه عناصر وهي السكانديوم Scالإتريوم Yاللانثانوم Laوالاكتينوم Ac ، والتركيب الالكتروني لهذه المجموعة كما يلي :-

العنصر	التركيب الالكتروني	حالات الأكسدة
السكانديوم Sc	$[Ar]3d^1 4s^2$	(٣+)
الإتريوم Y	$[Kr]5s^2 4d^1$	(٣+)
اللانثانوم La	$[Xe]5d^1 6s^2$	(٣+)
الأكتنيوم Ac	$[Rn] 6d^1 7s^2$	(٣+)

هذه العناصر الأربعة تجمع أحيانا مع أربعة عشر عنصر من عناصر اللانثانيدات والتي تسمى مجموعة العناصر الأرضية النادرة ولكن مجموعة السكانديوم تحتوي على المدار d لذلك تضاف هذه المجموعة الى عناصر المجمع d وتضاف عناصر اللانثانيدات إلى عناصر المجمع fوعناصر مجموعه السكانديوم تكون أيضا نادرة فيما عدا الأكتينوم حيث انه عنصر مشع .

حالات الأكسدة :-

إستقرارا لهذه المجموعة هي +٣ وتوجد على هيئة ايونات M^{3+} في الحالة المائية ، وانتزاع اثنين إلكترون من المدار s وواحد إلكترون من المدار d يجعل الأيونات الثلاثية تأخذ الشكل الالكتروني d0 ولذلك تكون أيوناتها ومركباتها عديمة اللون وثنائية المغنطيسية . كما أن طاقة تأين ثلاثة إلكترونات لمجموعة السكانديوم تكون أقل قليلا

حالة الأكسدة الأكثرمن مجموع طاقه تأين الثلاثة إلكترونات بالنسبة للألمونيوم ولذلك نجد أن الخواص الكيميائية للسكانديوم تماثل في بعض الحالات الخواص الكيميائية للألمونيوم نظرا لتشابه التركيب الإلكتروني لهذه المجموعة مع مجموعة الألمونيوم من العناصر الأساسية (عناصر المجمع p) .

الحجم :-

يزاد نصف القطر التساهمي والأيوني لهذه العناصر بإنتظام كلما إتجهنا أسفل المجموعة كما في عناصر المجمع s .
وتتأثر المجموعات الأخرى من العناصر الإنتقالية الأساسية بإنكماش اللانثانيدات نتيجة لوجود ١٤ عنصر من عناصر المجمع f والتي توجد بعد اللانثانوم .

الخواص الكيميائية :-

هذه العناصر تكون نشطة كيميائيا ويزداد نشاطها الكيميائي بإزدياد الحجم . تتحد مع الأكسجين مكونة اكاسيد MO_2 MO_3 وينطفئ لونها في الهواء ويكون الإتريوم طبقة رقيقة من الأكسيد تقى الفلز من العوامل الخارجية ويكون خامل كيميائيا

ببطء مع الماء البارد وتتفاعل بسرعة أكثر عند درجات الحرارة العالية وتتكون الأكاسيد والهيدرو كسيدات القاعدية تتفاعل

ويمكن توضيح ذلك بالتفاعل التالي :-

$$La + H_2O \rightarrow La(OH)^3 \rightarrow LaO.OH$$

أكسيد قاعدي الهيدروكسيد

هيدروكسيد السكانيوم $Sc(OH)_3$ غير موجود في الطبيعة ولكن الأكسيد القاعدي هو الأكثر شيوعا $ScO.OH$ وهو أكسيد قاعدي متردد مثل هيدروكسيد الألمونيوم $Al(OH)_3$ وتزداد الخواص القاعدية للأكاسيد والهيدروكسيدات أسفل المجموعة ويكون هيدروكسيد الإتريوم وهيدروكسيد اللانثانوم قاعدي . وحيث أن السكانديوم عنصر متردد فإنه يذوب في هيدروكسيد الصوديوم $NaOH$ كما في التفاعل التالي :

$$Sc + NaOH \rightarrow [Sc(OH)_6]^{-3} + H_2$$

وتكون الأكاسيد والهيدروكسيدات أملاح عند تفاعلها مع الأحماض لذلك يتفاعل هيدروكسيد الإتريوم $Y(OH)_3$ وهيدروكسيد اللانثانوم $La(OH)_3$ مع ثاني أكسيد الكربون (ينتج من ذوبان ثاني أكسيد الكربون في الماء مكونا حمض الكربونيك H_2CO_3 وهو حامض ضعيف يتفكك في الماء الى ثاني أكسيد الكربون والماء أي انه حمض غير مستقر) ويمكن كتابة معادلة التفاعل كالتالي :

$$Y(OH)_3 + CO_2 \rightarrow Y2(CO_3)_3$$

- ويكون هيدروكسيد اللانثانوم قاعدة قوية يتفاعل مع الأملاح الأمونيوم محررا النشادر (الأمونيا) وذلك لأن الأكاسيد والهيدروكسيدات تكون إما مترددة أو قواعد ضعيفة ويمكن لأملاحها أن تتفكك إلى أكاسيد بالحرارة كما في حالة عناصر المجموعة الثانية من العناصر الأساسية

- $Y(OH)_3 \xrightarrow{heat} Y_2O_3$
- $Y_2(CO_3)_3 \xrightarrow{heat} Y_2O_3$

وتتفاعل الفلزات مع الهالوجينات مكونة الهاليدات الثلاثية

$$M \xrightarrow{X_2} MX_3$$

وحيث M هي SC، Y ، La والفلوريدات لا تذوب في الماء أما باقي الهاليدات فتذوب في الماء مثل كلوريد الكالسيوم ويمكن تحضير الكلوريدات اللامائية من الآكاسيد كالتالي :

$$Sc_2O_3 + 6NH_4Cl \xrightarrow{300^{\circ}C} 2ScCl_3 + 6NH_3 + 3H_2O$$

ويختلف كلوريد السكانديوم عن كلوريد الألومنيوم حيث أن كلوريد السكانديوم يكون جزئ أحادى ولكن كلوريد الألومنيوم $(AlCl_3)_2$ يكون جزئ في الصورة المزدوجة وكلوريد السكانديوم لا يعطي تفاعل فريدل كرافتس كعامل حفز في حين يعطي كلوريد الألمونيوم تفاعل فريدل كرافتس كعامل حفز

في حين يعطي كلوريد الألمونيوم تفاعل فريدل كرافتس كعامل حفز . وعند تحضير الكلوريدات في الماء فإنها تتبلور وتعطي أملاح مائية . وتتفكك هذه الهاليدات المائية بالتسخين ويعطي السكانديوم (أكسيد سكانديوم Sc_2O_3) بينما الهاليدات المائية الأخرى تعطي الأكسى هاليدات ويمكن ملاحظه ذلك من التفاعلات التالية :

$$ScCl_3.H_2O \xrightarrow{heat} Sc_2O_3 + HCl$$

أكسيد سكانديوم

$$YCl_3.H_2O \xrightarrow{heat} YOCl + HCl$$

أكسي كلوريد الإتريوم

$$LaCl_3.H_2O \xrightarrow{heat} LaOCL + HCl$$

أكسي كلوريد اللانثانوم

تتشابه الأملاح مع أملاح الكالسيوم والفلوريدات والكربونات والفوسفات والأكاسيد لا تذوب في الماء .

وتتفاعل جميع العناصر مع الهيدروجين بالتسخين عند درجه حرارة ٣٠٠ درجة مئوية مكونة مركبات غير محددة التركيب ولها التركيب الكيميائي MH_3 والتركيب الحقيقي لهذا الهيدريد يعتمد على درجة الحرارة وضغط غاز الهيدروجين .

وتتفاعل الهيدريدات مع الماء وتطرد الهيدروجين وهي هيدريدات ايونيه تحتوى على ايون الهيدريد H^-.

ويكون السكانديوم كربيد السكانديوم عندما يتم تسخين الأكسيد مع الكربون ويتفاعل الكربيد مع الماء وينطلق الأسيتيلين كما في التفاعل التالي :

$$Sc_2O_3 + C \xrightarrow{1000\,^{\circ}c} ScC_2 \xrightarrow{H2O} C_2H_2 + ScO.OH$$

وكان يعتقد أن هذا الكربيد ScC_2 ثنائي التكافؤ $Sc^{+2}(C\ C)^{-2}$
ولكن قياسات الخواص المغناطيسية والتوصيلية الكهربية أكدت أن السكانديوم موجود على هيئة ايونات السكانديوم الثلاثى Sc^{+3} وايونات- C_2^{-2} والكترونات حرة لمعادلة الشحنة الزائدة على السكانديوم .

المقدرة على تكوين متراكبات :-

بالنظر إلى الشحنة الموجودة على ايونات الفلزات وهي 3+ فإن أيونات الفلزات في هذه المجموعة ليس لها قدرة عالية على تكوين متراكبات وذلك نظرا لكبر حجم المجموعة .

لذلك فالسكانديوم هو الأصغر حجما في هذه المجموعة يمكن له أن يكون متراكبات بسرعة عن باقي العناصر وهذا يشمل متراكبات $[Sc(OH)_6]^{3-}$ و $[ScF_6]^{3-}$ التي تتكون بذوبان ScF_3 في HF والتي تأخذ الشكل الهندسي ثماني الأوجه .

$$ScF_3 + 3NH_4F \rightarrow [ScF_6]^{3-}$$

بالإضافة إلى أنه يمكن تكوين متراكبات مع المخلبيات القوية مثل حمض الأكساليك وحمض الستريك والأسيتيل أسيتون والإيثيلين ثنائي الأمين رباعي حمض الخليك وهذه المتراكبات يكون لها عدد تناسق أكبر من ٦ .

ومثال ذلك عدد التناسق ثمانية فى متراكب [(H_2O_2)] .

[$La(acetyl\ acetone)_3$] وعدد التناسق عشرة في متراكب الإيثيلين ثنائي الأمين رباعي حمض الخليك واللانثانوم

في هذا المركب نجد ان $[La\ EDTA(H_2O)_4] \cdot 3H_2O$ EDTA تكون أربع روابط مع ذرات الأكسجين ورابطتين مع النيتروجين وأربعة ذرات أكسجين من جزيئات الماء والتي كونت روابط مع اللانثانوم .

وفره المعادن وفصلها وإستخلاصها :-

يصعب فصل مركبات الإتريوم Y واللانثانوم من عناصر اللانثانيدات لتشبهها في الحجم وفي الخواص الكيميائية .
كما انه يصعب فصل الفلزات من مركباتها لأن نقط إنصهارها عالية

وتتفاعل مع الماء وأكاسيدها مستقره جدا لذلك أي تفاعل حراري لايستخدم . أكسيد اللانثانوم La_2O_3 حرارة تكوينه $1884K\ J\ mol^{-1}$ويمكن الحصول على الفلزات عن طريق إختزال الكلوريدات أو الفلوريدات مع الكالسيوم عند درجة حرارة $1000\ ^{\circ}C$.

يوجد الأكتينيوم مع اليورانيوم والثوريوم ويوجد نظيران طبيعيان للأكتنيوم وهما مشعان وفترة نصف العمر هي ٦ ساعات أو ٢٢ سنة . وأن أي أكتنيوم وجد أثناء تكوين الأرض قد انتهى والموجود منه الآن ينتج عن طريق تشعيع عناصر اخرى

والنشاط الكيميائي لهذا العنصر يجعل دراسة الأكتنيوم محدودة .