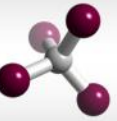


مجموعة الكروم

تشتمل هذه المجموعة على ثلاثة عناصر وهي الكروم Cr، الموليبدنيوم Mo والتنجستن W

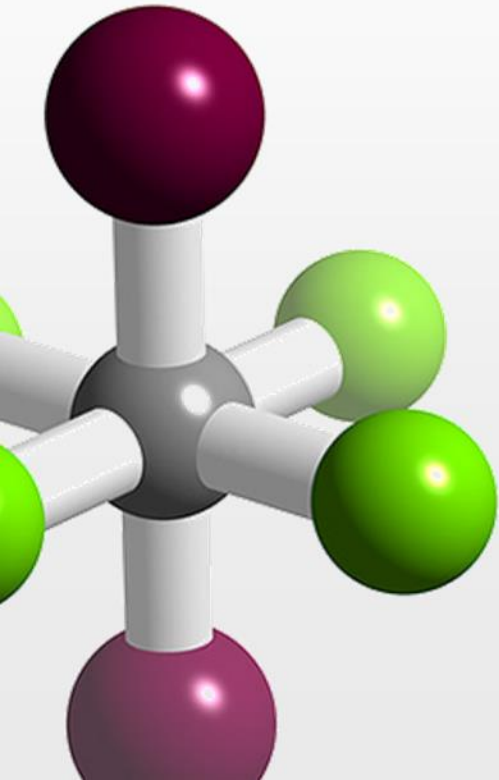
والتركيب الإلكتروني لهذه المجموعة كما يلي:

العنصر	التركيب الإلكتروني	حالات الأكسدة
الكروم Cr	$[Ar]3d^54s^1$	-2، -1، 0، +1، +2، +3، +4، +5، +6
الموليبدنوم Mo	$[Kr]4d^55s^1$	-2، -1، 0، +1، +2، +3، +4، +5، +6
التنجستن W	$[Xe]4f^{14}5d^46s^2$	-2، -1، 0، +1، +2، +3، +4، +5، +6



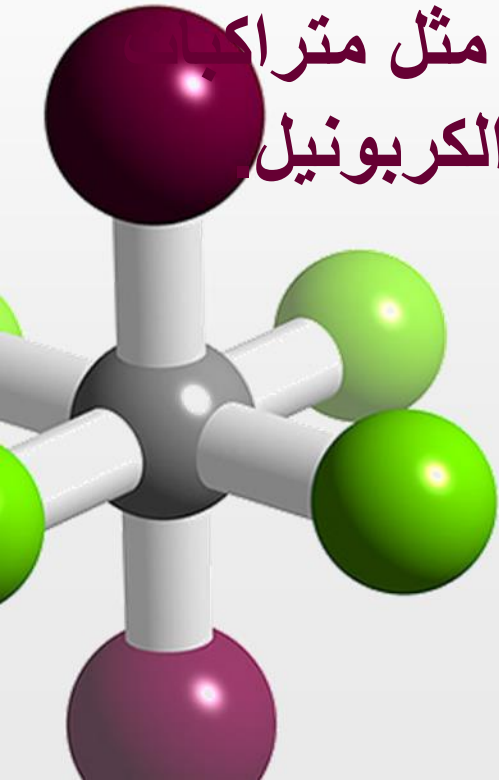
حالات الأكسدة

التركيب الإلكتروني للحالة المستقرة لكل من الكروم Cr والموليبدينوم هو d^5s^1 وذلك لوجود المدار d نصف ممتلئ لذلك تكون مركباتها أكثر استقرارا على عكس التنجستن الذي يأخذ التركيب الإلكتروني d^4s^2 .



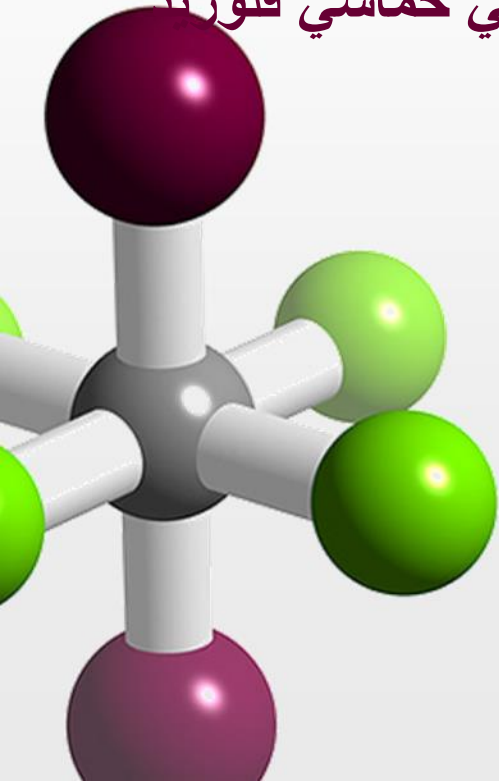


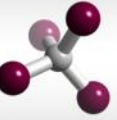
- من التركيب الإلكتروني فإنه يتوقع أن هناك حالات أكسدة لكل من الكروم والموليبدنوم تبدأ من $+1$ وحتى $+6$ بينما في حالة التنجستن فتبدأ من حالة الأكسدة $+2$ حتى $+6$ بالإضافة إلى وجود حالات الأكسدة المنخفضة مثل مترافيت ثنائي البريديل ومترافيت الكربونيل وأيونات الكربونيل





بالنسبة للكروم فإن حالات الأكسدة $2+$ ، $3+$ ، $6+$ جميعها معروفة.
حالة الأكسدة $2+$ للكروم عامل مختزل، حالة الأكسدة للكروم $3+$ هي الأكثر
استقراراً لمركبات الكروم ، وحالة الأكسدة $6+$ للكروم عامل مؤكسد قوي ، أما
حالة الأكسدة $5+$ للكروم فهي نادرة وغير مستقرة وتوجد فقط في خماسي فلوريد
الكروم CrF_5 وفوق أكسيد الكروم $[\text{Cr}(\text{O}-\text{O})_4]^{3-}$.

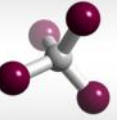




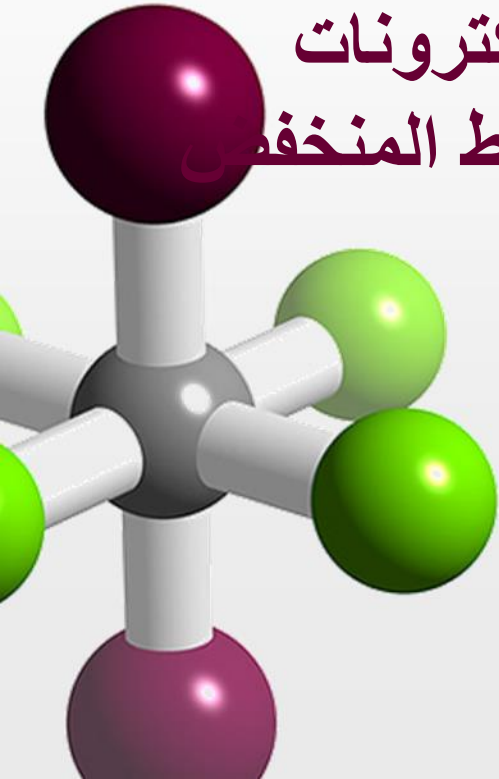
حالات الأكسدة الأكثر استقرارا لكل من الموليبدنوم والتنجستن هي $+5$ ، $+6$.

وعلى عكس الكروم فإن حالة الأكسدة $+6$ أكثر استقرارا لكل من البوليبيدوم والتنجستن وحالة الأكسيد $+3$ في مركبات الموليبيدوم والتنجستن عامل مختزل قوي. وهذا يؤكد الاتجاه العام أنه عند الاتجاه أسفل المجموعة فإن حالات الأكسدة العالية تصبح أكثر استقرارا وحالات الأكسدة المنخفضة تصبح أقل استقرارا.





حالة الأكسدة صفر توجد في متراكبات الكربونيل $W(CO)_6$ ،
 $Cr(CO)_6$ $Mo(CO)_6$ حيث تتكون الرابطة سيجما σ من
إلكترونات مجموعة الكربونيل CO والروابط باى
 $d\pi-p\pi$ تتكون من مدارات d الممتلئة بالإلكترونات
ويمكن لهذه المركبات أن تتسامي تحت الضغط المنخفض
وتذوب في المذيبات العضوية.





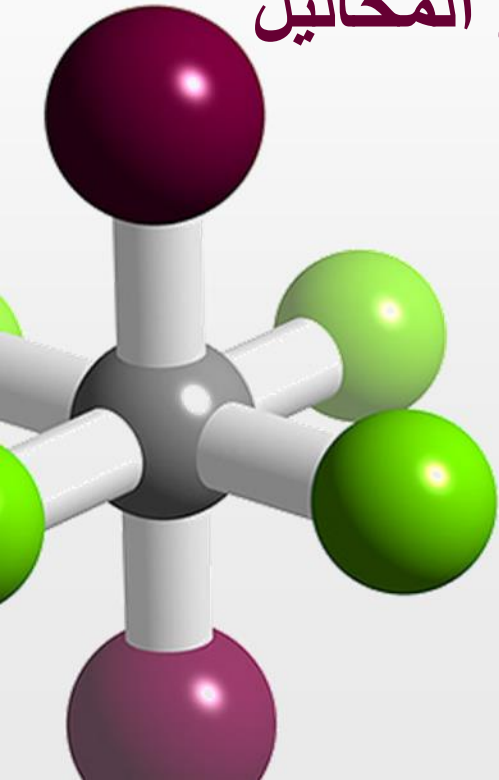
- حالة الأكسدة + 1 يتوقع حدوثها للذرات التي تحتوي علي التوزيع الإلكتروني d^5s^1 لكنها غير معروفة. لكن يوجد بعض المتراكبات المعروفة مثل الكروم مع ثنائي البريديل (+ 1) بيركلورات $[\text{Cr}(\text{dipyridyl})_3]^+\text{ClO}_4^-$ وهناك شك في عدد التأكسد الأحادي للكروم + 1 إلا إذا كان في متراكبات حيث يوجد ثابت استقرار لكل متراكب.

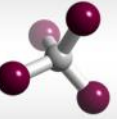




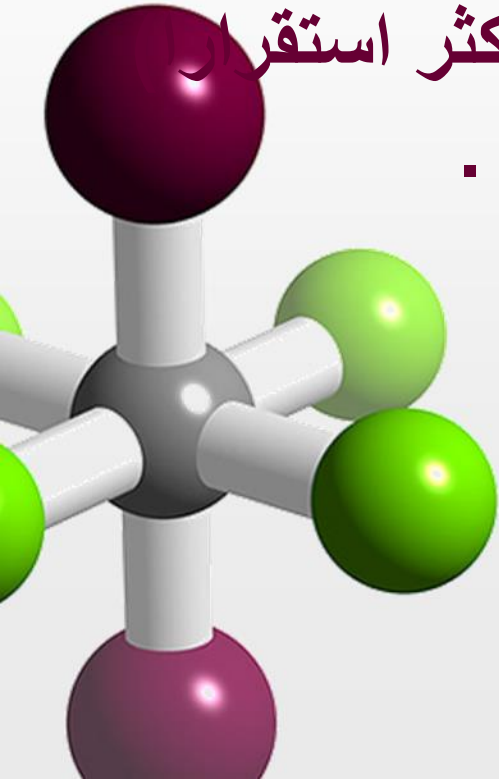
يكون الموليبدنوم والتنجستن مركبات تأخذ شكل الساندوتش
مثل $(C_6H_5)_2Mo+$ ، $C_5H_5MoC_6H_6$ حيث يأخذ الفلز
حالة الأكسدة + ١ .

مركبات الكروم الثنائي Cr^{2+} مركبات أيونية ومعروفة
وتعتبر واحدة من العوامل المختزلة القوية في المحاليل
المائية وتتأكسد في الهواء إلى الكروم.



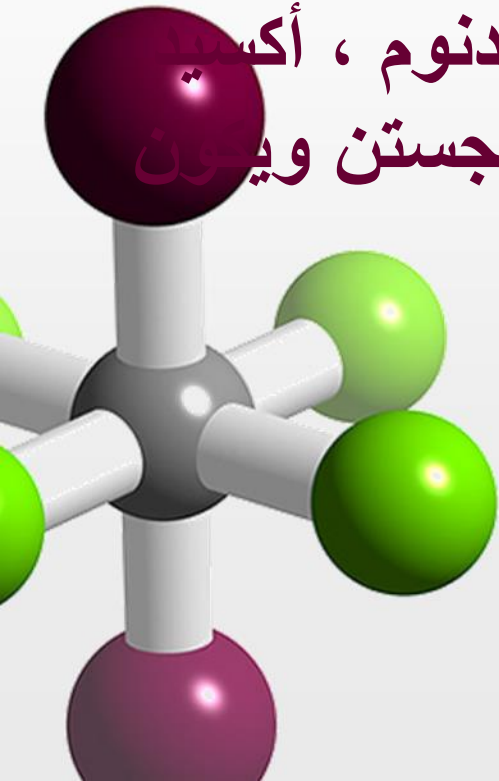


- الكروم مع غاز كلوريد الهيدروجين HCl ويتكون كلوريد الكروم الثنائي CrCl_2 ويتصاعد الهيدروجين ولا يتكون كلوريد الكروم الثلاثي CrCl_3 وذلك لأن أيون الكلوريد النشط يختزل الكروم الثلاثي الناتج (Cr^{3+} الأكثر استقراراً) إلى كروم ثنائي فيكون الناتج النهائي CrCl_2 .



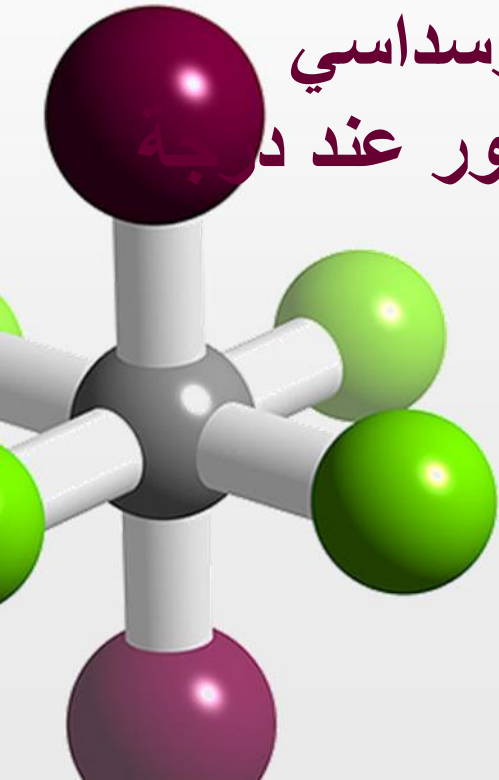


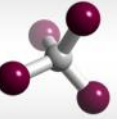
- لا تتفاعل الفلزات الثلاثة مع الأكسجين عند درجات الحرارة العادية ويحدث التفاعل عند درجات الحرارة العالية فيكون الكروم أكسيد الكروم Cr_2O_3 بينما يكون الموليبدنوم والتنجستن MoO_3 ، WO_3 وأكسيد الموليبدنوم ، أكسيد التنجستن يتفاعل الكروم مع الهالوجينات بالتنجستن ويكون هاليدات ثلاثية مثل CrX_3





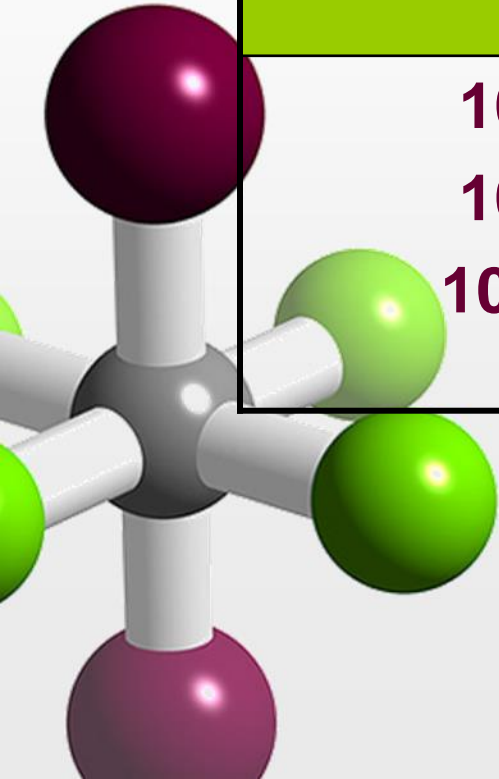
- بينما يكون الموليبدنوم والتنجستن سداسي الهالوجين مثل سداسي كلوريد الموليبدنوم MoCl_6 وسداسي كلوريد التنجستن WCl_6 عند التفاعل مع الكلور بالتنجستن. ويتكون سداسي فلوريد الموليبدنوم MoF_6 وسداسي فلوريد التنجستن WF_6 عند التفاعل على الفلور عند درجة حرارة الغرفة.

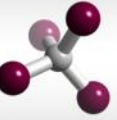




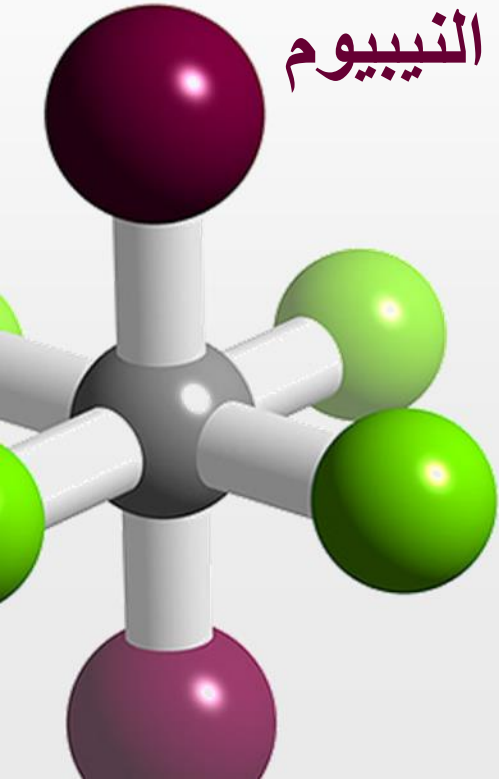
• يوضح الجدول التالي بعض الخواص العامة للعناصر الثلاثة:

الرمز	نقطة الانصهار °C	وجود العنصر في القشرة الأرضية P.P.m	نصف القطر التساهمي °A
Cr	1875	200	1017
MO	2610	15	1029
W	3410	70	1035



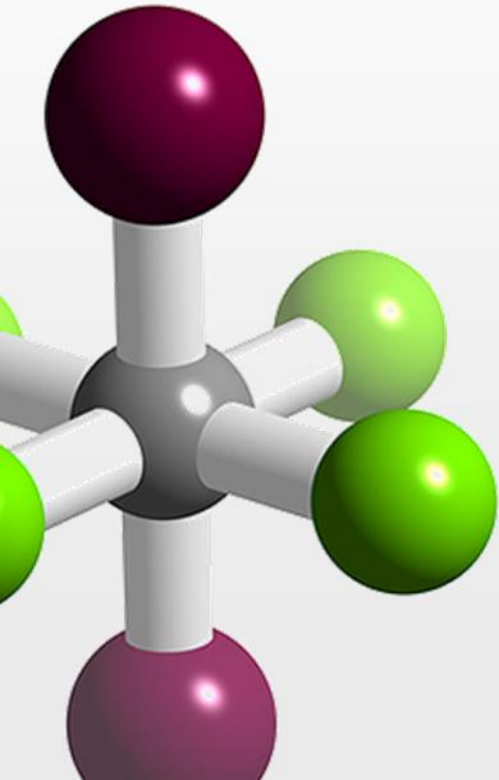


- ونظرا لظاهرة انكماش اللانثانيدات فإنه يوجد تماثل في الحجم والخواص لكل من الموليبدنوم والتنجستن لكن الفرق بين هذين العنصرين أكبر بكثير من مجموعات التيتانيوم والفاناديوم وبين الزركونيوم والهافنيوم وبين النيبيوم والتنتالوم.



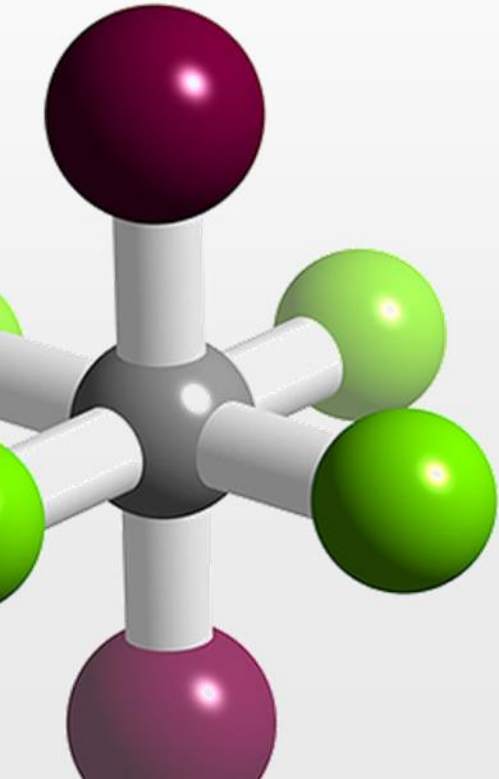


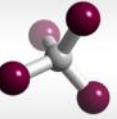
- لذلك فإن الموليبدنوم والتنجستن يمكن فصلهما عن بعضهما البعض بسهولة أثناء التحليل الوصفي للعناصر حيث يترسب أكسيد التنجستن $WO_3(H_2O)_n$ مع كلوريدات المجموعة الأولى وهي كلوريدات (Ag^+ , Hg^+ , Pb^{2+}) .





- بينما تختزل الموليبيدات باستخدام كبريتيد الهيدروجين حيث يترسب كبريتيد الموليبيدوم MoS_2 والكبريت S مع عناصر المجموعة الثانية (Bi^{3+} , Cd^{2+} , Cu^{2+} , Hg^{2+}).

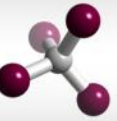




• الهاليدات

• يمكن تحضير هاليدات الكروم الثنائية اللامائية عن طريق اختزال الهاليدات الثلاثية مع الهيدروجين عند درجة حرارة ٥٠٠ م° أو عن طريق التفاعل المباشر بين الفلز وحمض الهيدروفلوريك، حمض الهيدروكلوريك، حمض الهيدروبروميك أو اليود عند درجة حرارة ٦٠٠ م°.

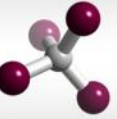




. تتأكسد جميع الهاليدات الثنائية في الهواء بسرعة إلى حالة الأكسدة +٣ إلا إذا تم حمايتها بجو من غاز خامل.

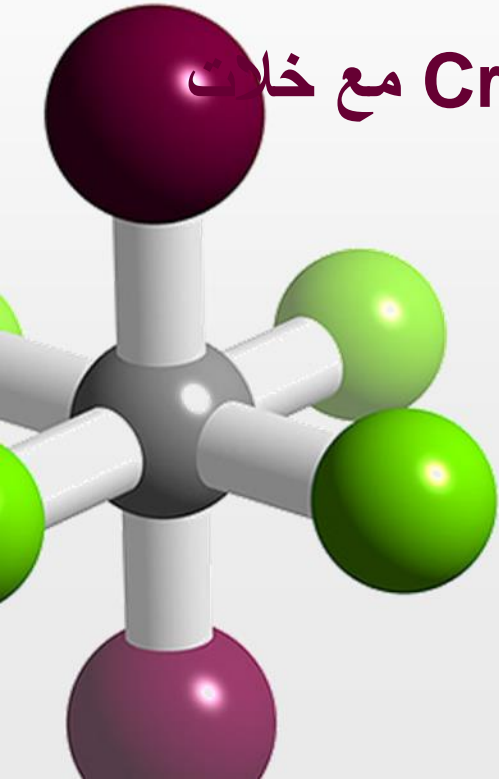
ويعتبر كلوريد الكروم CrCl_2 من أهم مركبات الكروم ويذوب في الماء مكونا المترابك المائي الأزرق اللون $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ ويعتبر هذا المترابك من أقوى العوامل المختزلة في المحاليل المائية.





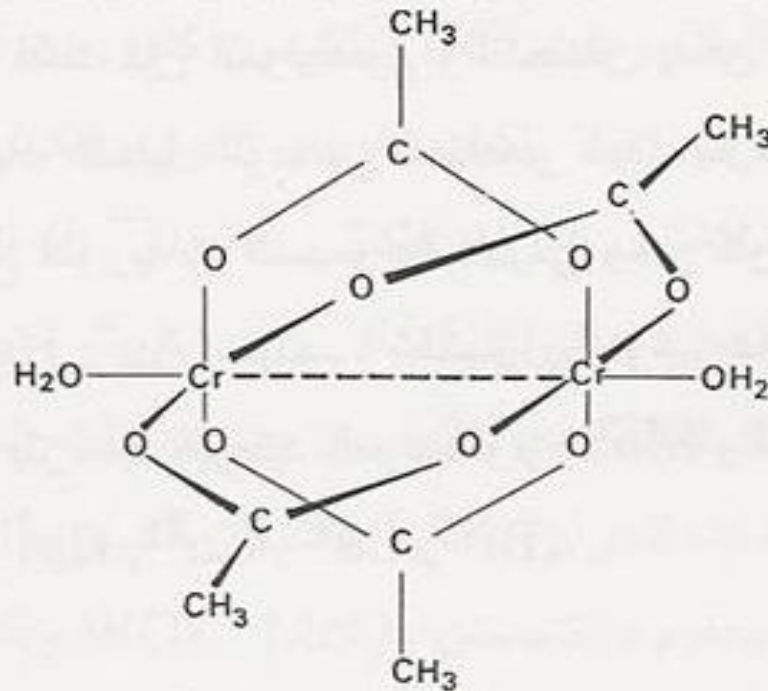
خلات الكروم $+2$ التي تأخذ التركيب المزدوج $\text{Cr}_2(\text{CH}_3\text{COO})_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ وتعتبر واحدة من مركبات الكروم الأكثر استقرارا وهي مادة صلبة حمراء اللون .

ويتم تحضيرها عن طريق تفاعل ملح الكروم الثنائي Cr^{2+} مع خلات الصوديوم ولها شكل غير عادي..



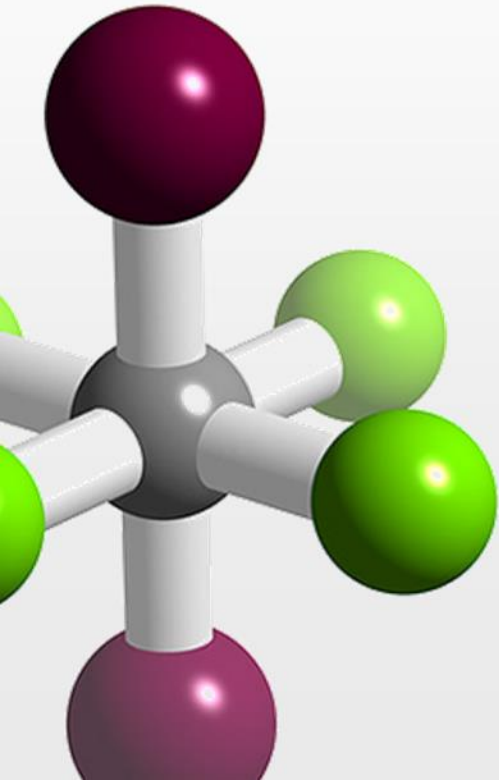


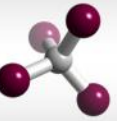
- حيث ترتبط ذرتين كروم من خلال جسر بعدد أربعة مجموعات من الخلايا وتتكون رابطة فلزية وتمتاز بقصر المسافة بين ذرتي الفلز ٢،٣٦ أنجستروم مما يجعل هذا المركب دايا مغناطيسيا ويمكن توضيح هذا الشكل كما يلي





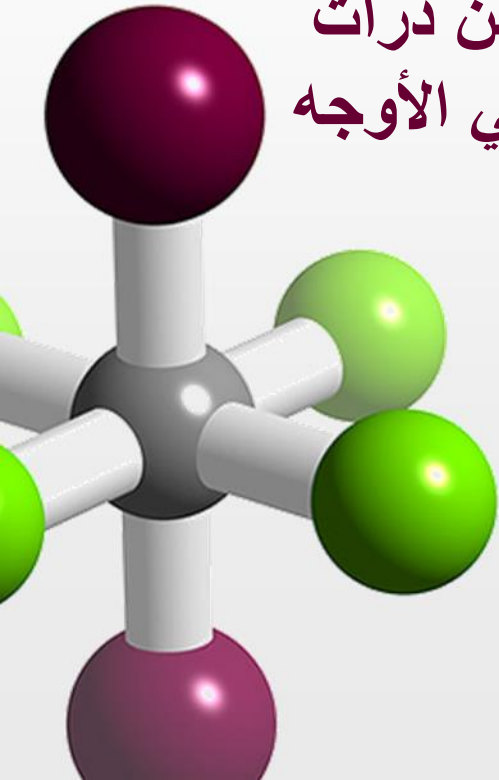
- حالة الأكسدة + ٢ لكل من الموليبدنوم والتنجستن لا تأخذ التركيب الكيميائي البسيط ولا توجد علي هيئة أيونات بسيطة فمثلا بروميد الموليبدنوم MoBr_2 يأخذ الشكل $[\text{Mo}_6\text{Br}_8]\text{Br}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

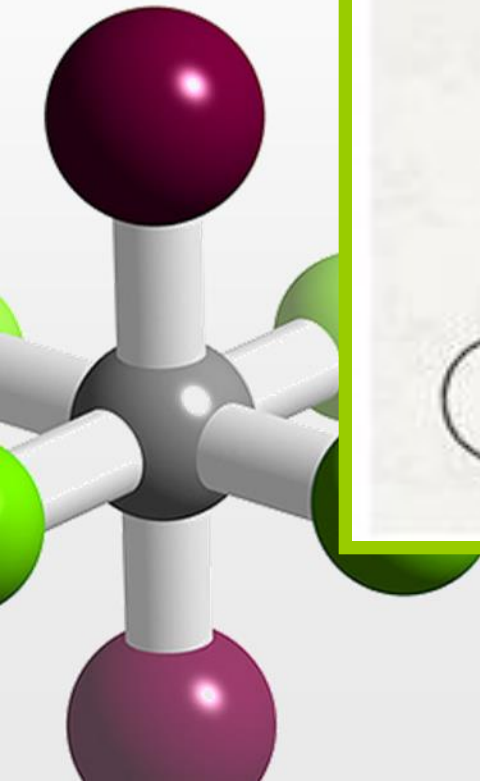
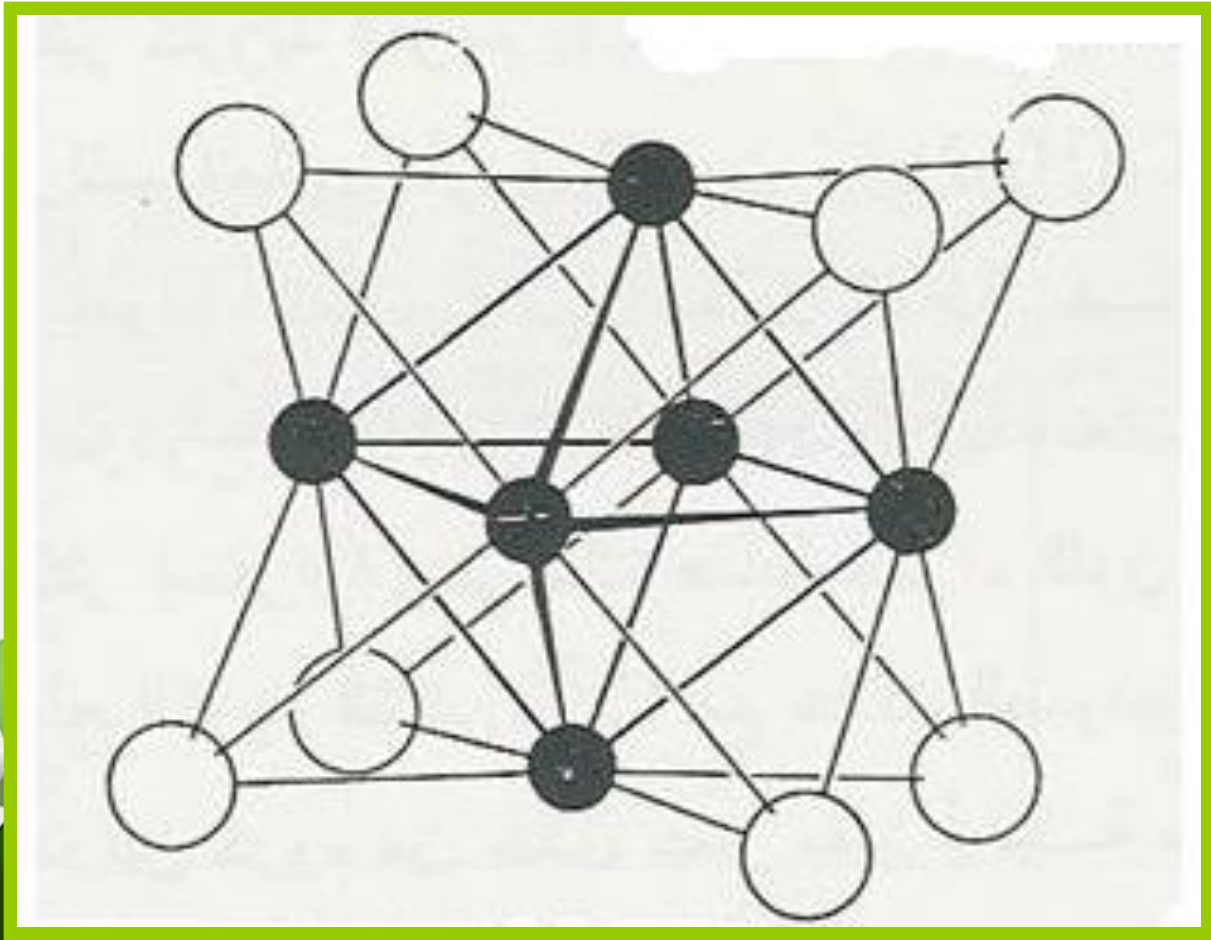


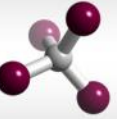


هذه الهاليدات الثنائية تعتمد علي وجود الوحدة $[M_6X_8]^{4+}$ مع وجود عدد ستة مجموعات مانحة للإلكترونات وشكل الوحدة $[M_6X_8]^{4+}$ هرم ثماني الأوجه

لحشد من عدد ستة ذرات فلز مع وجود ثمانية جسور من ذرات الهالوجين تشغل الثمانية وجوه المثلثية للهرم الثماني الأوجه كما في الشكل التالي:





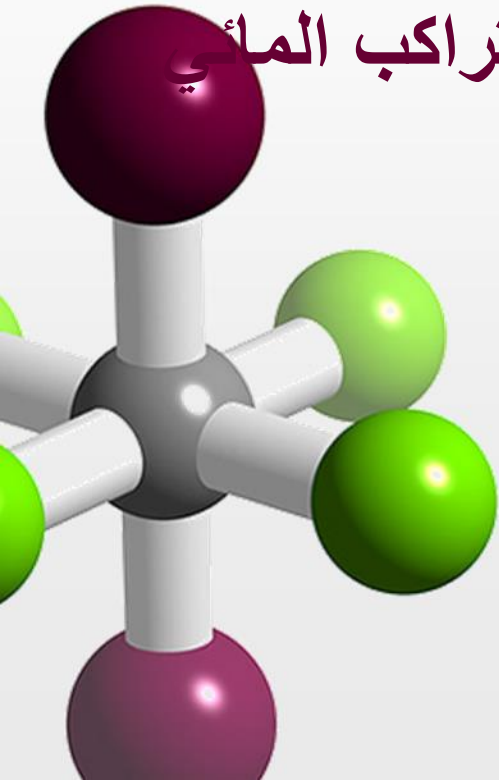


- وتُكون الست مجموعات المانحة للإلكترونات روابط تناسقية تجاه ذرات الفلز الموجود عند زوايا ثماني الأوجه. على الرغم من أن حالة الأكسدة منخفضة فإن كلوريد الموليبدنوم MoCl_2 لا يعتبر عاملاً مختزلاً بينما يكون كلوريد التنجستن WCl_2 عاملاً مختزلاً في المحاليل.



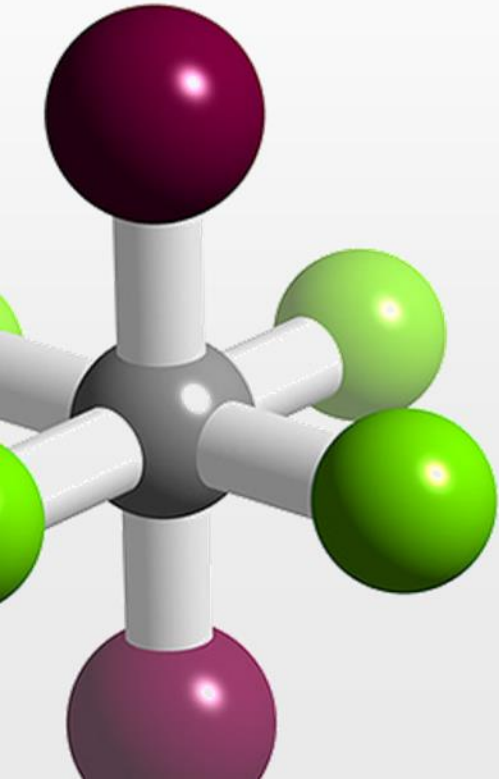


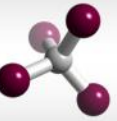
- حالة الأكسدة +3 للكروم هي الحالة الأكثر استقرارا والأكثر أهمية استنادا إلى ثبات طاقة المجال البلوري للتركيب الإلكتروني d^3 . جميع الهاليدات الثلاثية MX_3 معرفة وتتأين في المحاليل المائية وتعطي المترابك المائي $[Cr(H_2O)_6]^{3+}$ الأزرق اللون.



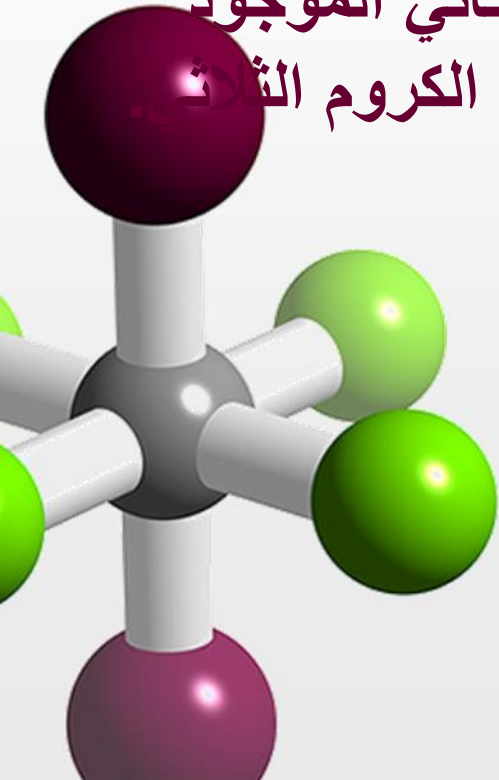


- ويوجد عدد آخر من المتراكبات المائية مثل :
 - $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_3\text{Cl}_3]$ ، $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2]^+$ ، $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5\text{Cl}]^{2+}$.
- كلوريد الكروم CrCl_3 مادة صلبة تأخذ اللون الأحمر البنفسجي استنادا إلى التركيب البلوري للمادة الصلبة.



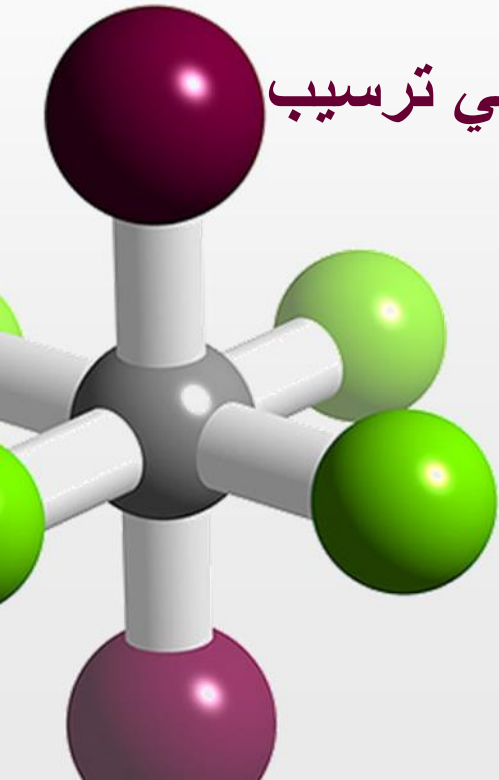


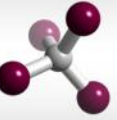
- لا يذوب كلوريد الكروم CrCl_3 في الماء بسهولة إلا في وجود أيونات الكروم الثنائية حيث تعطي أيونات الكروم الثنائية Cr^{2+} عدد واحد إلكترون إلى الكروم الثلاثي Cr^{3+} في الحالة الصلبة فيتكون الكروم الثلاثي في المحلول ثم يذوب أيون الكروم الثنائي الموجود على سطح الفلز وباستمرار هذه العملية يزداد ذوبان الكروم الثلاثي



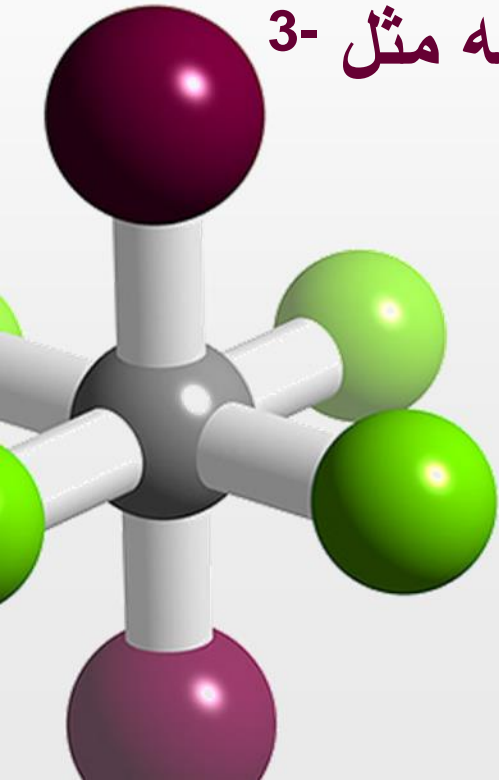


- تُكون أيونات الكروم الثلاثية عدد كبير من المترابطات ثمانية الأوجه وتشمل المترابطات المائية والمترابطات الهالوجينية والأمينية مثل $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ ومترابطات الأكسالات مثل $[\text{Cr}(\text{oxalate})_3]^{3-}$ ومترابطات السيانيد والثيوسيانات مثل $\text{NH}_4(\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{NCS})_4\text{H}_2\text{O})$ والذي يستخدم في ترسيب الأيونات الموجبة الضخمة.



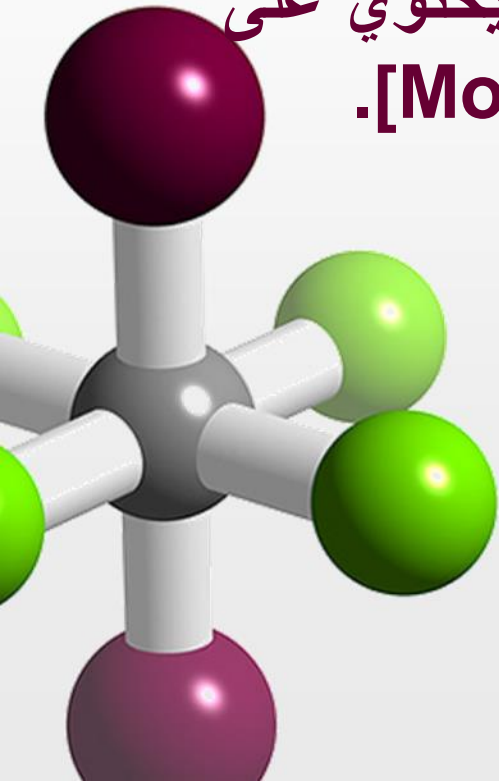


- لا توجد أيونات الموليبدنوم والتنجستن أيضا كأيونات بسيطة ومركبات الموليبدنوم مستقرة نسبيا ولكنها تتأكسد ببطء في الهواء وتتمياً ببطء في الماء. ومع أيونات الهاليدات المائية يتكون المترابك ثماني الأوجه مثل $3-[\text{MoCl}_6]$.





- على العكس فإن مركبات التنجستن الثلاثية W^{3+} مركبات غير مستقرة والشكل الحقيقي لكلوريد التنجستن WCl_3 هو W_6Cl_{18} ويكون مركب حشد $[W_6Cl_{12}]^{6+}$ مثل $[Nb_6Cl_{12}]^{2+}$ يتكون أيضا مركب الحشد W_6Br_{18} ولكن التركيب الكيميائي له يحتوي على الواحد $[W_6Br_8]^{6+}$ وله نفس الشكل مثل $[Mo_6Br_8]^{4+}$.





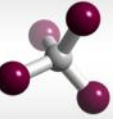
- يتم تحضير رباعي فلوريد الكروم CrF_4 وخماسي فلوريد الكروم بالتفاعل المباشر بين العناصر عند درجة حرارة 350°C ، 500°C على الترتيب ويتم تحضير سداسي فلوريد الكروم CrF_6 بالتسخين تحت ضغط. ويوجد رباعي كلوريد الموليبدنوم MoCl_4 في صورتين إحداهما رباعي كلوريد النيبيوم NbCl_4 والذي يتكون من سلسلة من ثماني الأوجه من خلال وجود الرابطة الفلزية.



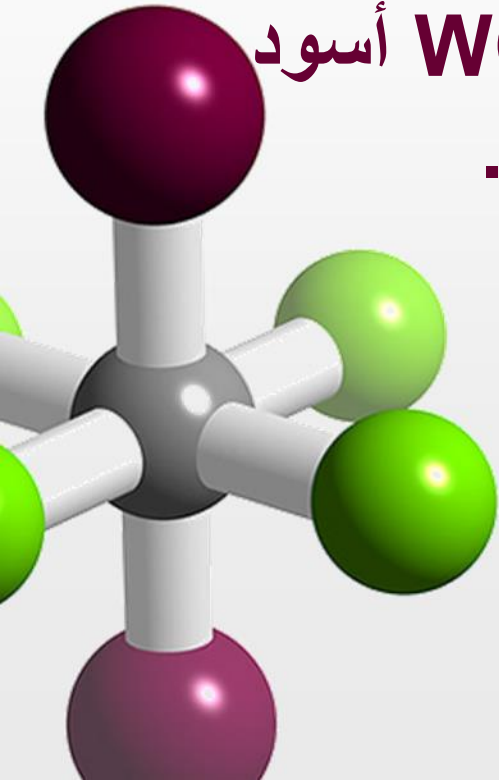


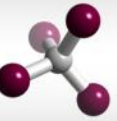
- والصورة الأخرى تتكون بدون الرابطة الفلزية.
- أما خماسي فلوريد الموليبدنوم يتكون من أربعة وحدات من ثماني الأوجه مثل TaF_5 ، NbF_5 ويوجد كلوريد الموليبدنوم $MoCl_5$ على شكل صورة أحادية في المحاليل وصورة مزدوجة Mo_2Cl_{10} في الحالة الصلبة وهو مربع بارامغناطيسي مما يدل على عدم وجود أي رابطة فلزية.





- وفلوريدات الموليبدنوم والتنجستن WF_6 ، MoF_6 مركبات متطايرة وتتمياً بسرعة وثنائية المغناطيسية وعديمة اللون وهذه الخواص المتوقعة للتركيب الإلكتروني d^0 بينما يكون سداسي كلوريد التنجستن WCl_6 أسود اللون وسداسي بروميد التنجستن أزرق اللون.

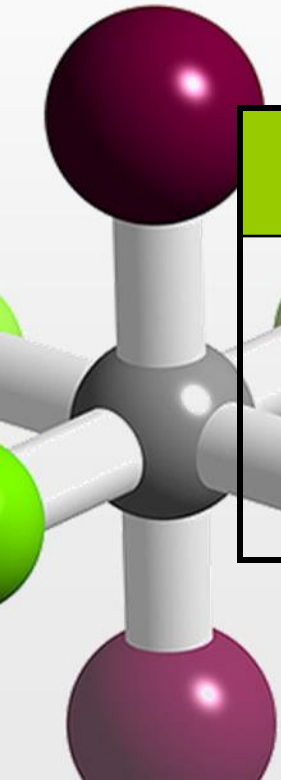


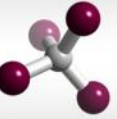


• الأكاسيد :

• الأكاسيد الأساسية لهذه المجموعة هي:

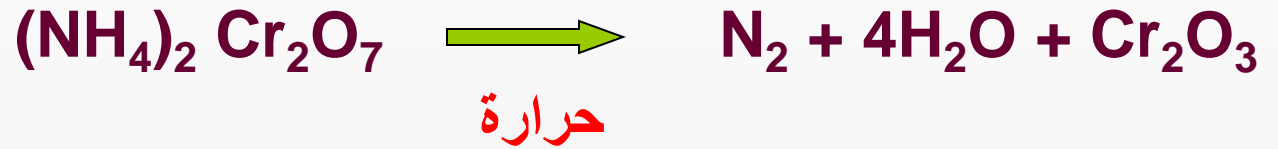
6+	5+	4+	3+
CrO_3 MoO_3 WO_3	Mo_2O_5	CrO_2 MoO_2 WO_2	Cr_2O_3





أكسيد الكروم Cr_2O_3 أكسيد أخضر اللون يتم تحضيره عن طريق حرق الفلز في الهواء أو عن طريق تسخين أكسيد الكروم CrO_3 أو عن طريق تسخين ثاني كرومات الأمونيوم $(\text{NH}_4)_2 \text{Cr}_2\text{O}_7$

Heat



ويمكن تحضير الأكاسيد المائية عن طريق إضافة هيدروكسيد الصوديوم NaOH إلى محاليل الكروم الثلاثية Cr^{3+} .



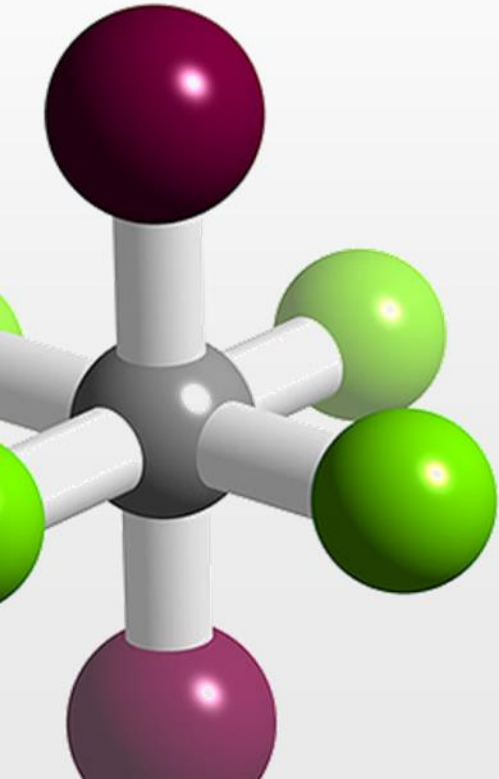


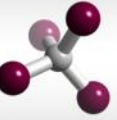
- وعند تسخين هذا الأكسيد فإنه يصبح مقاوم للأحماض والقواعد لكنه أكسيد متردد يذوب في الأحماض مكونا المترابك المائي $[Cr(H_2O)_6]^{3+}$ ويكون الكروميت مع القلويات المركزة. وهذا الأكسيد هام في استخلاص الكروم ويستخدم كمادة طلاء وفي صناعة المطاط والأسمنت وكعامل حفاز في صناعة البولي إيثيلين والبيوتاديين.



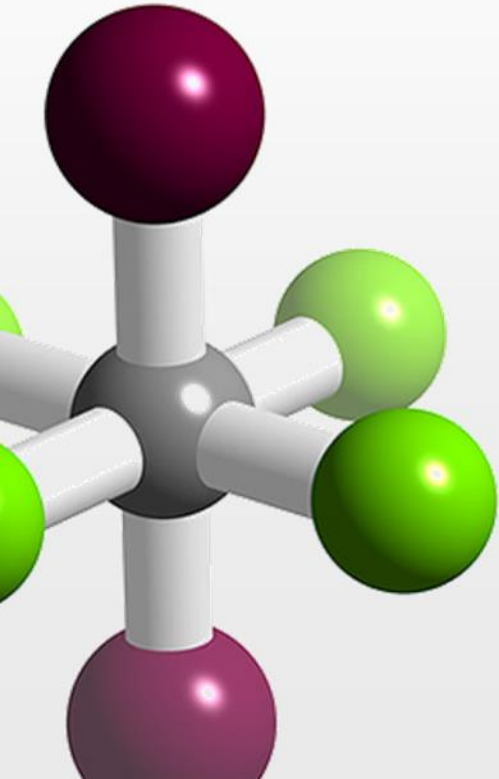


- أكسيد الكروم الثنائي CrO_2 يتم تحضيره من أكسيد الكروم الثلاثي CrO_3 بالاختزال الحراري ويأخذ شكل خام الروتيل (TiO_2). ويمكن تحضير WO_2 ، MoO_2 عن طريق اختزال الأكسيد الثلاثي WO_3 ، MoO_3 بالهيدروجين.





- وتأخذ هذه الأكاسيد اللون البني البنفسجي ولا تذوب في الأحماض الغير مؤكسدة لكنها تذوب في حمض النيتريك المركز مكونة M_2O_3 ، WO_3 وهذه الأكاسيد لها بريق النحاس ولها شكل خام الروتيل المشوه مع وجود الرابطة الفلزية القوية.



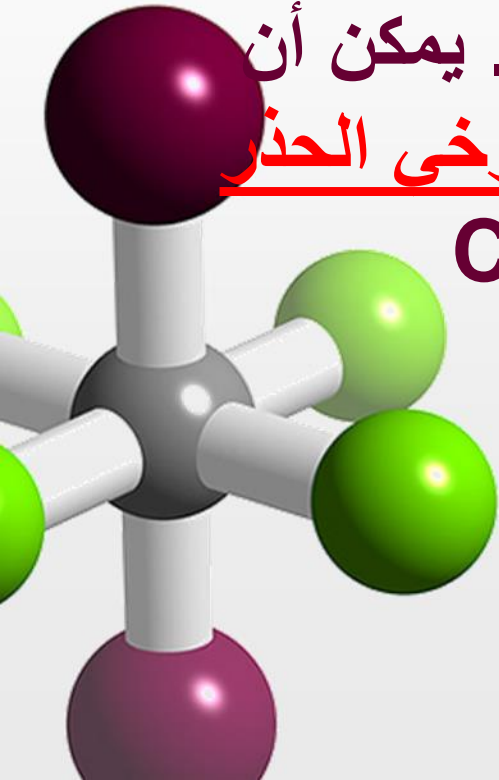


- أكسيد الكروم الثلاثي CrO_3 له اللون البرتقالي الفاتح ويعزى وجود اللون نتيجة طيف انتقال الشحنة من الأكسجين إلى الكروم حيث أن الكروم السداسي له التركيب الإلكتروني d^0 . ويمكن تحضير الأكسيد عن طريق إضافة حمض الكبريتيك H_2SO_4 إلى ثاني كرومات الصوديوم $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$. ويأخذ شكل هرم رباعي الأوجه المنصهر.



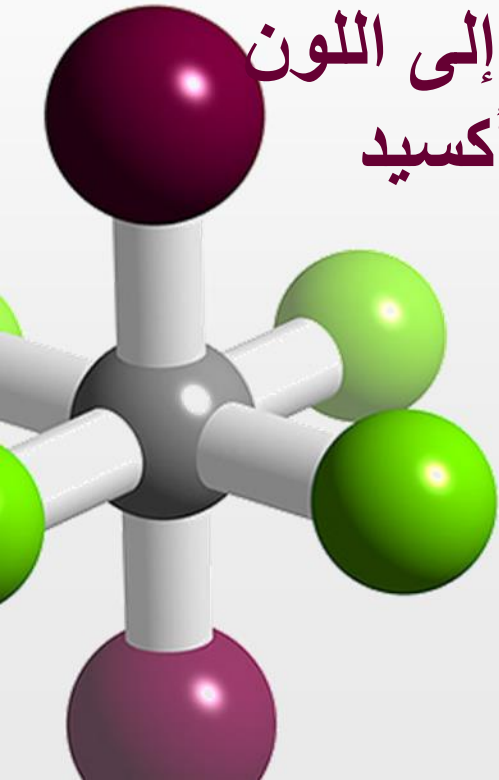


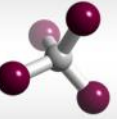
- أكسيد الكروم CrO_3 أكسيد سام، يذوب بسرعة في الماء كما يذوب في الأحماض القوية والأحماض المؤكسدة. ويستخدم بكثرة في الطلاء ويزوب أيضا في حمض الخليك ويستخدم كعامل مؤكسد في الكيمياء العضوية. يمكن أن تصاحب هذه التفاعلات انفجار ولذلك ينبغي توخي الحذر عند التعامل مع أكسيد الكروم السداسي CrO_3



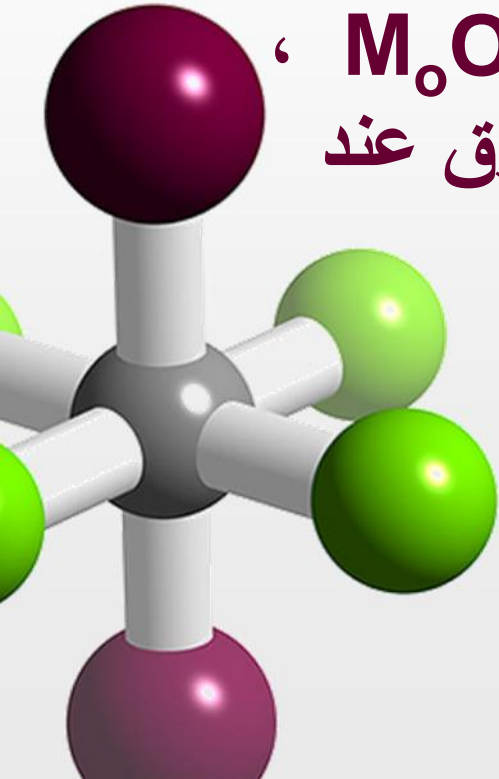


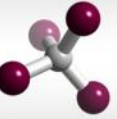
- يتكون أكسيد الموليبدنوم M_2O_3 وأكسيد التنجستن WO_4 بالتفاعل المباشر بين الفلز والهواء بالتسخين. أكسيد الموليبدنوم M_2O_3 أبيض اللون كما هو متوقع بالنسبة للتركيب الإلكتروني d^0 لكن بالتسخين يتحول إلى اللون الأصفر نتيجة حدوث عيب التركيب البلوري. أكسيد التنجستن WO_3 له اللون الأصفر البرتقالي.





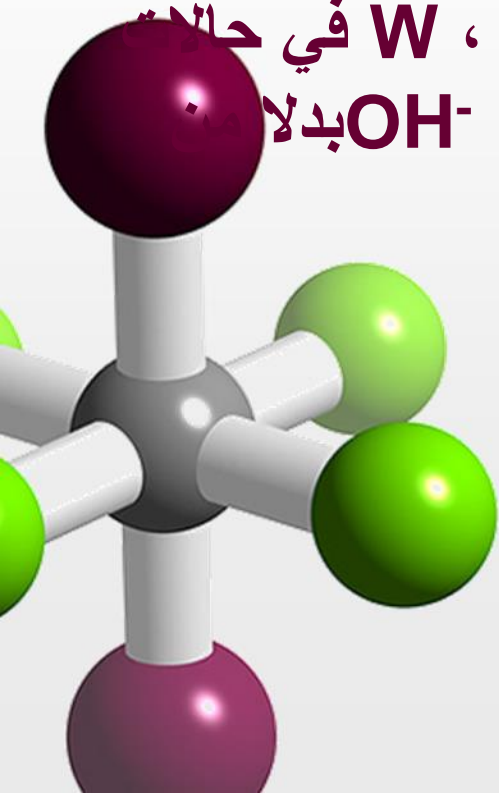
- ويمكن تحضير عدد من الأكاسيد المخلوطة عن طريق انصهار M_2O_3 أو WO_3 مع أكاسيد المجموعة الأولى والثانية من العناصر الأساسية وهذا يؤدي إلى تكوين سلاسل أو حلقات من ثماني الأوجه لكل من M_2O_6 ، WO_6 ويتحول WO_3 المائي إلى اللون الأزرق عند تعرضه للأشعة فوق البنفسجية.





• وأيضا عند اختزال المعلقات المائية لكل من M_2O_3 ، WO_3 أو المحاليل الحامضية لكل من الموليبدات والتنجستات فتعطي اللون الأزرق.

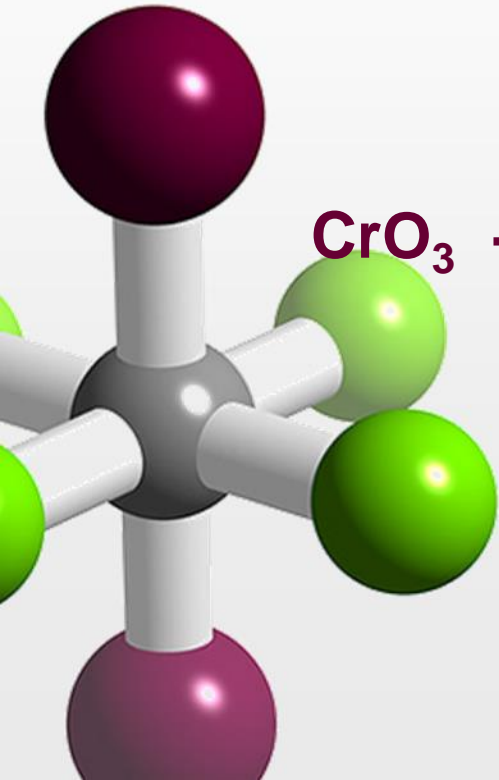
• الأكاسيد الزرقاء الناتجة يعتقد أنها تحتوي على M_0 ، W في حالات الأكسدة $+6$ ، $+5$ وتحتوي على أنيون الهيدروكسيد OH^- بدلا من O^{2-} لكي تتعادل الشحنات.





• الكرومات، الموليبيدات والتنجستات

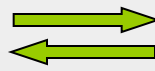
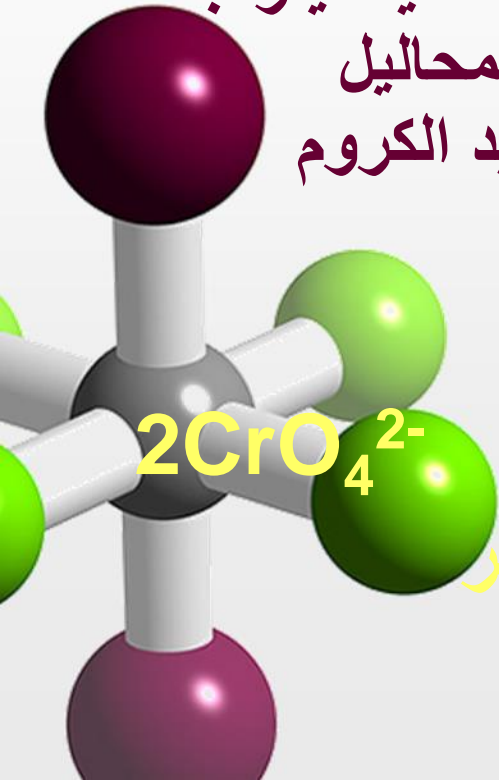
- الاكاسيد WO_3 ، MoO_3 ، CrO_3 اكاسيد حامضية قوية وتذوب في هيدروكسيد الصوديوم المائي وتأخذ شكل هرم رباعي الأوجه لأيونات الكرومات CrO_4^{2-} والموليبيدات MoO_4^{2-} والتنجستات WO_4^{2-}





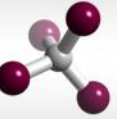
هذه المركبات توجد في الحالة الصلبة والسائلة والكرومات عامل مؤكسد قوي ويمكن اختزال الموليبدات والتنجستات حيث يحدث ضعف في خواص الأكسدة.

وعند زيادة الحمض تتحول الكرومات إلى ثاني كرومات حيث يترتب هرمين رباعي الأوجه ويتكون ثنائي الكرومات في المحاليل الحامضية القوية وفي الأحماض القوية يترسب أكسيد الكروم .. CrO_3



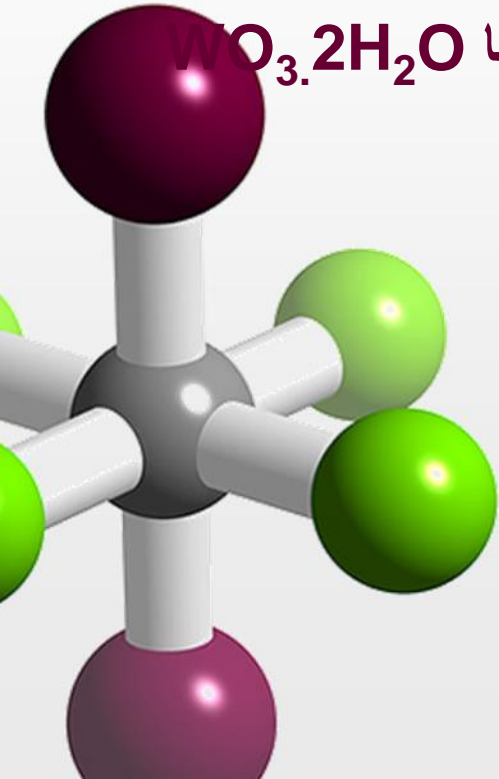
أصفر

برتقالي



تعتبر ثاني كرومات الصوديوم $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ من أهم مركبات الكروم وتنتج أثناء استخلاص الكروم وتستخدم في دباغة الجلود وكعامل مؤكسد.

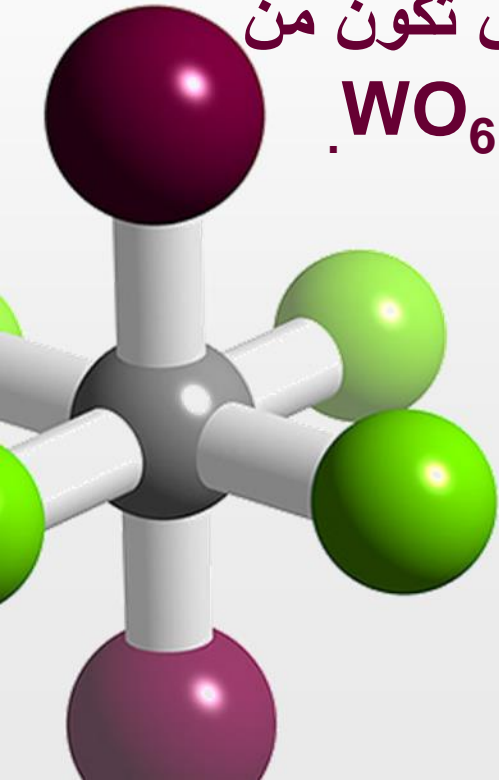
عندما يتم تحميص المولبيدات والتنجستات فإنها تتكاثف وتعطي العديد من البولي مولبيدات والبولي تنجستات وعند قيمة pH أقل من واحد تتكون الاكاسيد المائية $\text{M}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ التي تأخذ اللون الأصفر ويتكون أيضا $\text{WO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ الأبيض اللون .

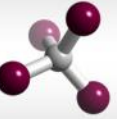




وتتقسم عديد الأحماض (أحماض البولي) لكل من الموليبيدوم والتنجستن إلى نوعين رئيسيين:

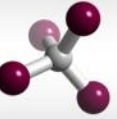
١ / متعدد أحماض متجانسة (isopoly acids) وفي هذه الأحماض الأنيونات التي تتكاثف مع بعضها البعض تكون من نفس النوع مثل مجموعات M_6O_6 أو مجموعات WO_6 .





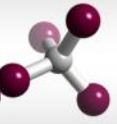
٢ / متعدد أحماض غير متجانسة (heteropoly acids)
وفي هذه الأحماض اثنين أو ثلاثة من الأنواع المختلفة من
الأيونات تتكاثف مع بعضها البعض مثل مجموعات
المولبيدات والتنجستات مع مجموعات الفوسفات
والسيليكات والبورات وأول خطوة في تكوين أحماض
البولي هي عند انخفاض قيمة pH





فان عدد التناسق لكل من الموليبدنوم والتنجستن يزداد من أربعة الى ستة
بإضافة جزيئات الماء كالتالي :





وتم التأكد من شكل كل من البارامولبيدات والأكتامولبيدات عن طريق الأشعة السينية (X-ray قيمة) ويمكن ملاحظة تأثير pH على أيون التنجستات كالتالي:

سريعاً بطيئاً



باراتنجستات A

أو

التنجستات العادية



PH=3.3



بارا تنجستات B

H+

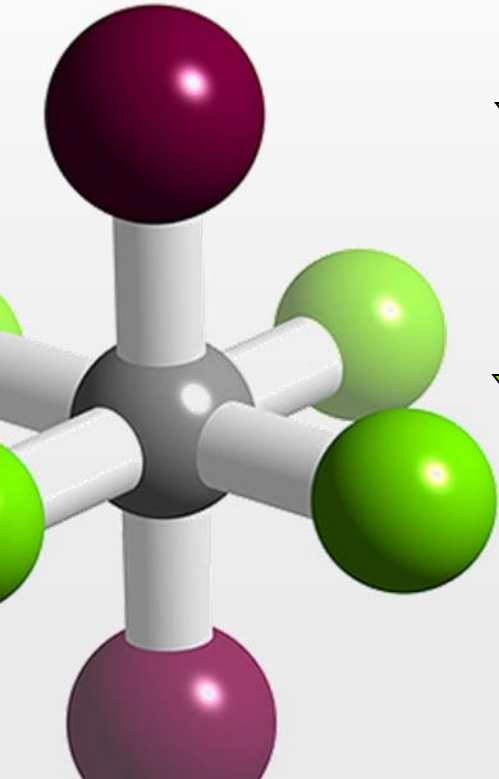


ميتانجستات ψ

PH < 1

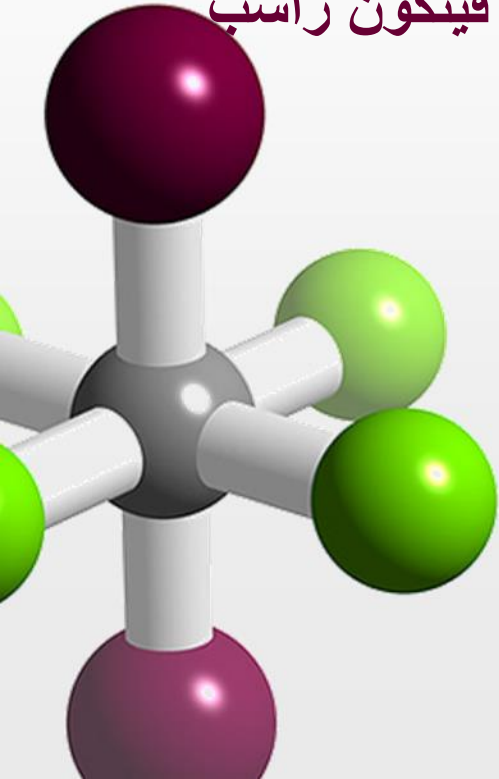


ميتانجستات





وتتكون أيونات متعدد الأحماض غير المتجانسة بتحميض محاليل الموليبيدات والتنجستات في وجود ايونات الفوسفات ، السيليكات ، أو الفلزات .
ومن أهم أمثلة تكوين متعدد الأحماض غير المتجانسة المعروفة هي اختبارا لكشف عن ايونات الفوسفات حيث يسخن محلول الفوسفات حيث يسخن محلول الفوسفات مع موليبيدات الامونيم في وجود حمض النيتريك فيتكون راسب أصفر من فوسفو موليبيدات الامونيوم

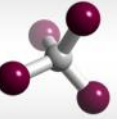




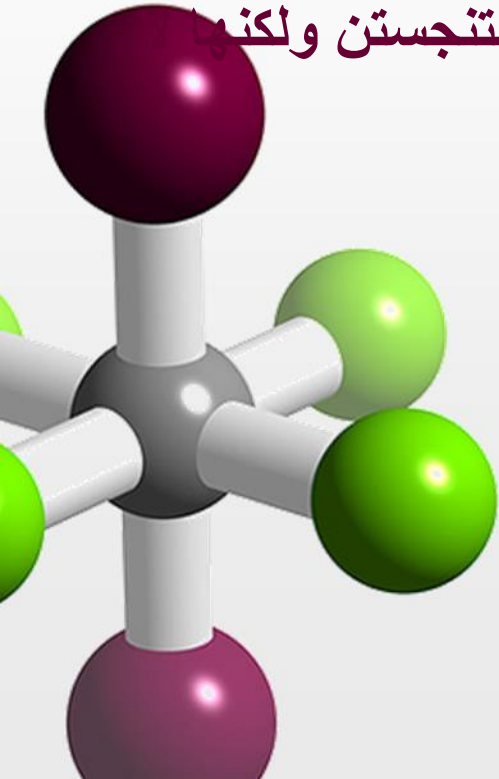
• تكوين سبائك برونز التنجستن

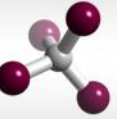
- عند اختزال تنجستات الفلزات القلوية بالتسخين مع الهيدروجين اوالتنجستن فتعطي لون ازرق ، بنفسجي ، احمر أو اصفر من برونز التنجستن وهي سبيكة شبه معدنية ولها بريق معدني وتوصل التيار الكهربائي لكنها خاملة كيميائيا ولها التركيب الكيميائي M_xWO_3 حيث M هي الصوديوم Na أو K و X دائما أقل من الواحد. وهذا يحدث عيب في التركيب البلوري للسبيكة وأن بعض الأماكن التي يمكن أن تشغل بذرات الفلزات الانتقالية تصبح فارغة .





وكان يعتقد أن كل ذرة صوديوم تزااح من تنجستات الصوديوم NaWO_3 يتغير تكافؤ التنجستن من $\text{W}(5+)$ إلى $\text{W}(6+)$ ولكنه وجد خواص سبيكة التنجستن برونز تدل على أن كل ذرات التنجستن توجد في حالة الأكسدة $+6$ وأن الكترونات تكافؤ الفلزات القلوية تكون حرة لكي تتحرك خلال البلورة كما في حالة الفلزات ولذلك يحدث التوصيل الكهربائي يكون أيضا الليثيوم سبائك التنجستن ولكنها توصل التيار الكهربائي.

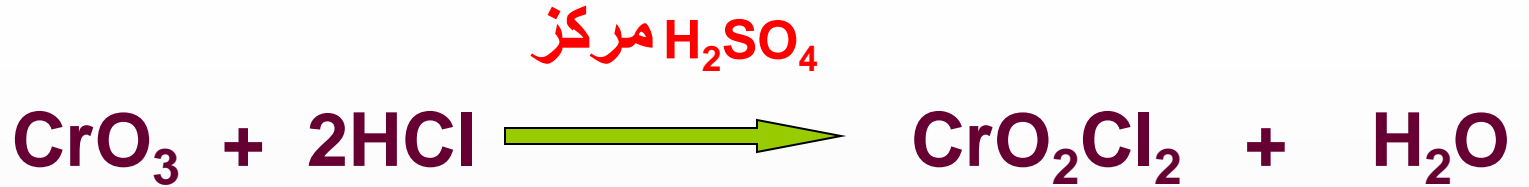
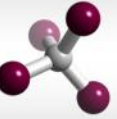




الأوكسى هاليدات

يمكن تحضير الأوكسى هاليدات والتي تأخذ التركيب الكيميائي MO_2Cl_2 عن طريق ذوبان الأوكسيد الثلاثي في حمض قوي وفي بعض الحالات عن طريق تفاعل أحماض قوية مع الأملاح مثل ثاني الكرومات أو عن طريق الإضافة المباشرة للهالوجين إلى الأوكسيد الثنائي.



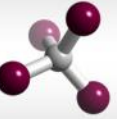


مركز H₂SO₄



يأخذ كلوريد الكروميل المتكونة اللون الأحمر الداكن الذي يستخدم في التحليل الوصفي للتأكد من وجود أيونات الكلور.

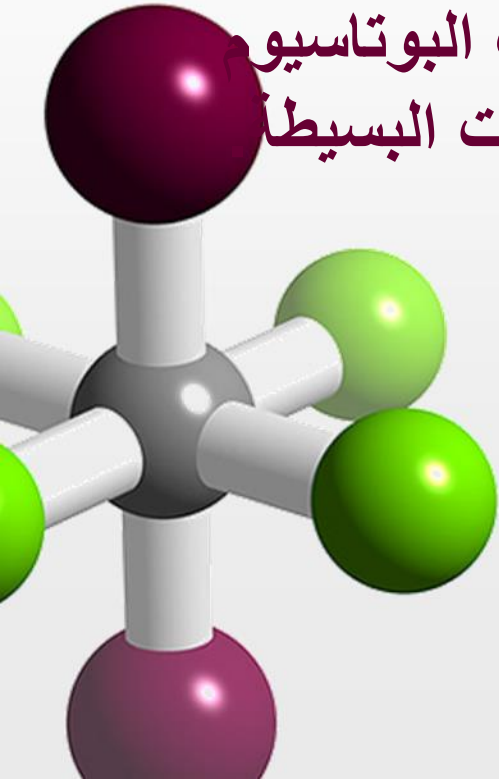


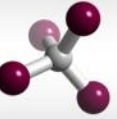


تتفكك كلوريدات الكروميل والموليبدنيل بالماء بينما يقل تميؤ كلوريد التنجسيتل.
يوجد عدد من الأملاح المزدوجة مثل شب الكروم ...



الذي يتبلور من خلط محاليل الكروم $(\text{SO}_4)_3$ وكبريتات البوتاسيوم
 K_2SO_4 في المحاليل تتفكك هذه الأملاح إلى الأيونات البسيطة





الاستخلاص والاستخدامات

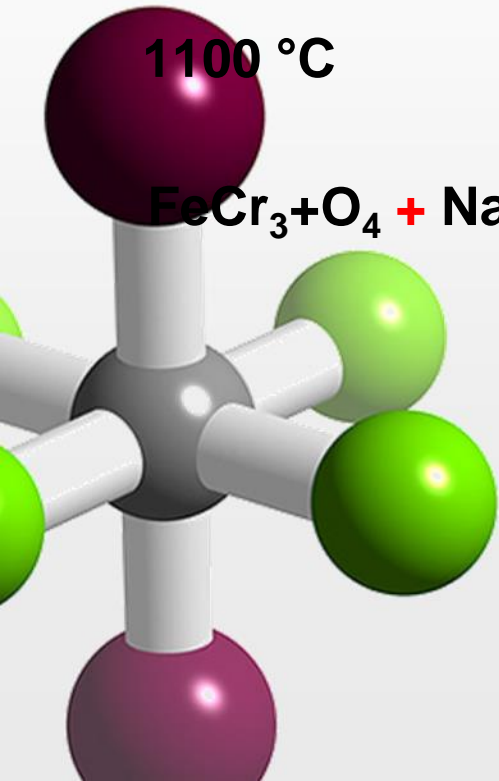
هذه العناصر (W, Mo, Cr) لها أعداد ذرية زوجية لذلك فهي أكثر شيوعا ويوجد الكروم على هيئة خام الكروميت $FeCr_2O_4$ ويستخدم الكروم في العديد من سبائك الحديد والتي تشمل الصلب ولهذا الغرض تنتج سبيكة كروم الحديد عندما يسال الحديد والكروم والكربون ويمكن تحضير الكروم كالتالي :

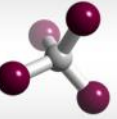


فرن كهربائي



من التفاعل السابق لا يمكن تحضير الكروم النقي حيث يتفاعل الكروم الناتج مع الحديد وتتكون سبيكة كروم الحديد ويمكن تحضير الكروم النقي كما يلي:





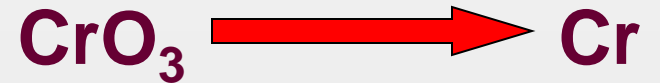
ويمكن إزالة كرومات الصوديوم عن طريق الذوبان في الماء ثم التحميض فنحصل على ثنائي كرومات الصوديوم التي تترسب في وسط حامضي قوي ثم تختزل بعد ذلك بالكربون فنحصل على الكروم النقي .

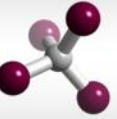
2C



ويختزل أكسيد الكروم Cr_2O_3 بالألومنيوم

Al

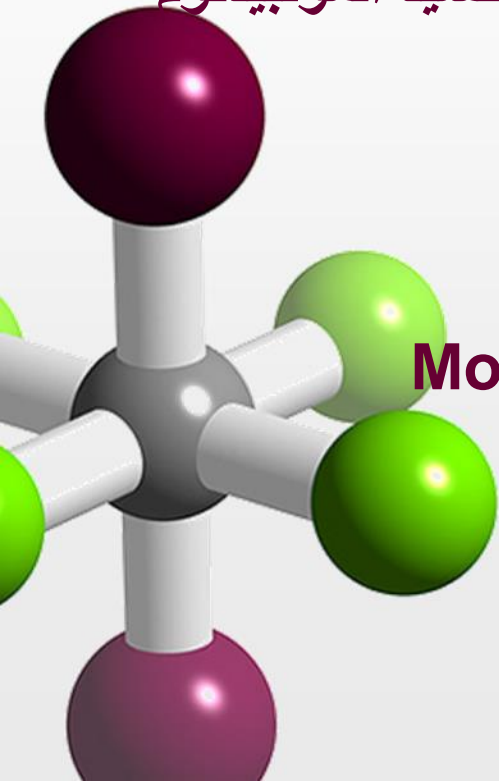
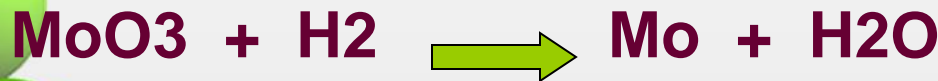


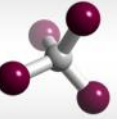


استخدامات كل من كرومات الصوديوم $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ وأكسيد الكروم CrO
والأكسيد الثلاثي CrO_3

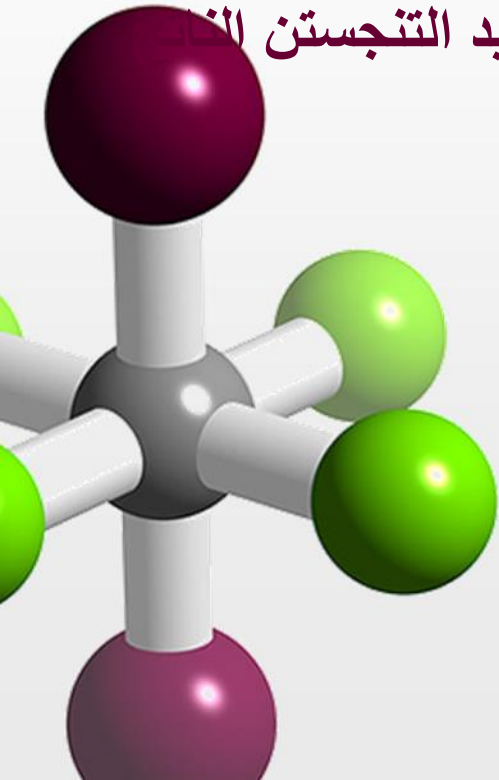
سبق شرحها في بداية الفصل الخامس .

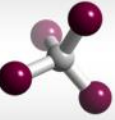
يوجد الموليبدنوم في خام الموليبدنيت MoS_2 الذي يتحول إلى أكسيد الموليبدنوم
 MoO_3 ثم يختزل بالهيدروجين.





- ويوجد التنجستن على هيئة التنجستات ومن أشهرها خام الوالفراмит $FeWO_4 \cdot M_nWO_4$ ويستخلص التنجستين من خاماته عن طريق الانصهار مع كربونات الصوديوم ثم تغسل تنجستات الصوديوم وتتحول إلى الأوكسيد المائي عن طريق تحميضها بحمض قوي ثم نحصل بعد ذلك على الأوكسيد اللامائي بالتسخين ونحصل أخيرا على التنجستن باختزال أكسيد التنجستن اللامائي بالهيدروجين.

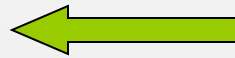




تغسل ثم تحمض



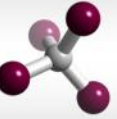
تسخين



اختزال

W





- يسبك الموليبدنوم والتنجستن مع الصلب للحصول على سبائك قوية جدا تستخدم في آلات تقطيع الصلب وأجزاء المحركات .

- ويستخدم ثاني كبريتيد الموليبدنوم MoS_2 في مواد التشحيم .

