

كيمياء غير عضويه

العناصر  
الانتقالية

رقم المقرر : كيم 3131

د / نجلاء الرد ادي

## مجموعة المنجنيز

وتشتمل هذه المجموعة على عناصر المنجنيز Mn ، التكنيتيوم Tc والرينيوم Re والتركيب الإلكتروني لهذه المجموعة كما يلي :-

العنصر	التركيب الإلكتروني	حالات الأكسدة
المنجنيز Mn	$[Ar] 3d^5 4s^2$	$7+ , 6+ , 5+ , 4+ , 3+ , 2+ , 1+ , 0 , 1- , 3-$
التكنيتيوم Tc	$[Kr] 4d^5 s^2$	$7+ , 6+ , 5+ , 4+ , 3+ , 2+ , 0$
الرينيوم Re	$[Xe] 4f^{14} 5d^5 6s^2$	$7+ , 6+ , 5+ , 4+ , 3+ , 2+ , 1+ , 0 , 1-$

### حالات الأكسدة :-

التركيب الإلكتروني لعناصر هذه المجموعة  $d^5 s^2$  لذلك تكون أعلى حالة أكسدة لهذه المجموعة هي  $7+$  . من جميع هذه العناصر يأخذ المنجنيز مدى كبير من حالات الأكسدة تبدأ من  $3-$  وحتى  $7+$  . حالة الأكسدة  $2+$  للمنجنيز هي الأكثر استقراراً وأكثر شيوعاً ويوجد المنجنيز  $2+$  في الحالة الصلبة والسائلة وفي المتراكبات وفي الوسط القلوي يتأكسد المنجنيز  $2+$  إلى ثاني أكسيد المنجنيز  $MnO_2$  . حالة الأكسدة  $4+$  توجد في الخام الرئيسي للمنجنيز والتي تسمى البيرولوست  $MnO_2$  . المنجنيز  $7+$  معروف مثل برمنجنات البوتاسيوم  $KMnO_4$  ، والتي تعتبر واحدة من أقوى العوامل المؤكسدة في المحاليل ويتفكك المنجنيز  $3+$  والمنجنيز  $4+$  بالحرارة وتوجد حالات الأكسدة المنخفضة في مركبات الكربونيل أو مشتقات متراكبات الكربونيل .

على عكس حالة  $7+$  للمنجنيز والتي لها خواص أكسدة عالية فإن حالة الأكسدة  $7+$  لكل من التكنيتيوم والرينيوم هي الأكثر شيوعاً والأكثر استقراراً ولها خواص أكسدة ضعيفة . حالة الأكسدة  $6+$  تتفكك حرارياً ولكنها غير معروفة . حالات الأكسدة  $5+$  ،  $6+$  لها كيمياء متعارف عليها لكل من التكنيتيوم والرينيوم .

حالة الأكسدة +3 للرينيوم Re(III) مستقرة أيضاً وتجد الرابطة الفلزية في هاليداتها . حالات الأكسدة المنخفضة +2 والأقل منها غير معروفة وهي عوامل مختزلة قوية. لذلك عند الاتجاه أسفل المجموعة يزداد استقرار حالة الأكسدة ويقل استقرار حالات الأكسدة المنخفضة.

### الخواص العامة :-

يعتبر المنجنيز العنصر رقم عشرة الأكثر شيوعاً في القشرة الأرضية ( 1000 جزء من المليون جزء) ويوجد أساسياً في خام البيروكسيت  $MnO_2$  . ولا يوجد التكنيتيوم في الطبيعة وهو أول عنصر يتم تحضيره بواسطة الإنسان وكل نظائره مشعة وتدرس كيمياء الكنيتيوم حديثاً . يمكن تحضير التكنيتيوم  $^{97}Tc$  والتكنيتيوم 98 عن طريق قذيفة النيوترون للموليبدينوم Mo ولكن التكنيتيوم 99 TC هو أحد نواتج انشطار اليورانيوم ويوجد في مخلفات الوقود النووي الخاص بالمفاعلات الذرية .

يعتبر الرينيوم عنصراً نادراً ويوجد في بقايا خام الموليبدينوم ويوجد العديد من مركبات المنجنيز الأيونية المعروفة ولكن لا يوجد مركبات أيونية لكل من التكنيتيوم والرينيوم باستثناء كل من البيرتينات  $TcO_4^{2-}$  والبريرينات  $ReO_4^{2-}$  وعناصر التكنيتيوم والرينيوم لها القدرة على تكوين روابط فلزية خصوصاً مع حالات الأكسدة المنخفضة حتى +4 . ويحتاج نمو النباتات والحيوانات إلى كميات ضئيلة من المنجنيز لهذا السبب تضاف كميات قليلة من كبريتات المنجنيز  $MnSO_4$  عادة إلى الأسمدة .

تقل الخواص القاعدية لأي عنصر بزيادة حالات الأكسدة . أكسيد المنجنيز  $MnO$  ،  $Mn_2O_3$  أكاسيد قاعدية وهي أكاسيد أيونية ، أكسيد المنجنيز  $MnO_2$  أكسيد متردد لا يوجد على هيئة أيونات  $Mn^{4+}$  . أكسيد المنجنيز +5 غير معروف لكن حالة الأكسدة +6 معروفة مثل المنجنات  $Na_2[MnO_4]$  وهذا الملح لأكسيد حامضي غير مستقر  $MnO_3$  والذي لا يوجد في الحالة الحرة . ويوجد المنجنيز +7 في أكسيد المنجنيز  $Mn_2O_7$  وهو أكسيد حامضي قوي والحمض المصاحب له يسمى حمض البرمنجنيك  $HMnO_4$  والذي يعتبر واحد من أقوى الأحماض المعروفة .

جميع مركبات المنجنيز ملونة . المنجنيز  $Mn^{2+}$  وردي باهت ، أكسيد المنجنيز  $MnO_2$  اسود اللون نتيجة طيف الانتقال d-d . حالة الأكسدة +7 لها التركيب الإلكتروني  $d^0$  ويتوقع أن

تكون مركباتها عديمة اللون لذلك فإن البيريونات  $\text{ReO}_4^{2-}$  مركبات عديمة اللون ولكن البرمنجنات التي تحتوي على المنجنيز  $+7$  لها اللون البنفسجي نتيجة طيف انتقال الشحنة . من مكان التكنتيوم في الجدول الدوري يتوقع أن تكون الخواص الكيميائية له وسطية بين المنجنيز والرنيوم لكنها تميل أكثر إلى خواص الرينيوم بسبب انكماش اللانثيدات . يأخذ المنجنيز الخواص الكيميائية والفيزيائية للحديد لكنه أكثر صلابة وأحسن من الحديد وينصهر عند درجات حرارة أقل من الحديد (نقطة انصهار المنجنيز 1245 درجة مئوية ، الحديدي 537 درجة مئوية . تنتج جميع العناصر على هيئة بودرة رمادية اللون والكميات الكبيرة تأخذ لون البلاتين . الرينيوم له ثنائي أعلى نقطة انصهار بالنسبة لكل العناصر (التنجستن 3410 درجة مئوية ، الرينيوم 3180 درجة مئوية) .

يتحول المنجنيز إلى ايون موجب بسرعة ويزوب بسرعة في الأحماض الغير مؤكسدة . ويكون غير نشط تجاه اللافلزات عند درجة حرارة الغرفة لكنه يتفاعل بالتسخين . يتحول المنجنيز إلى ايون موجب بسرعة ويزوب بسرعة في الأحماض الغير مؤكسدة . ويكون غير نشط تجاه اللافلزات عند درجة حرارة الغرفة لكنه يتفاعل بالتسخين .

المنجنيز أكثر نشاطاً من الرينيوم بنفس الطريقة بالنسبة للمجموعات المجاورة مثل الكروم أكثر نشاطاً من التنجستن والحديد أكثر نشاطاً من الأوزميوم . وهذا السلوك يكون عكس الاتجاه الموجود في المجموعات الأساسية من الجدول الدوري. بالإضافة إلى الرينيوم يميل إلى أن يحمل حالة الأكسدة العالية أكثر من المنجنيز عندما يتفاعل مع نفس الفلز . ويعتبر أكسيد المنجنيز  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  أكسيد مخلوط يتكون من  $\text{Mn}^{2+}\text{O}$   $\text{Mn}^{3+}\text{O}_3$  مثل  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  .

تحتوي المدارات الخارجية لعناصر مجموعة المنجنيز على عدد سبعة إلكترونات ولا يوجد بينها وبين عناصر المجموعة السابعة من العناصر الأساسية ولا يوجد علاقة بينها وبين عناصر المجموعة السابعة من العناصر الأساسية والتي تسمى الهالوجينات إلا في حالات الأكسدة العالية مثل  $\text{Cl}_2\text{O}_7$  ،  $\text{Mn}_2\text{O}_7$  يمكن أن تقارن أما الأنيونات  $\text{MnO}_4^-$  ،  $\text{ClO}_4^-$  فهي متماثلة في الذوبان وكذلك  $\text{ReO}_4^-$  ،  $\text{IO}_4^-$  متماثلة أيضاً .

كما يوجد تماثل بين المنجنيز والعناصر المجاورة في نفس السلسلة مثل الكروم والحديد . الكرومات  $\text{CrO}_4^{2-}$  ، المنجنات  $\text{MnO}_4^{2-}$  والحديدات  $\text{FeO}_4^{2-}$  متماثلة أيضاً كما أن أزواج

الأكاسيد ذات أعداد الأكسدة المنخفضة تكون متماثلة أيضاً . لذلك يتواجد الحديد والمنجنيز في الخامات مع بعضها البعض .

### المركبات ذات أعداد الأكسدة المنخفضة :-

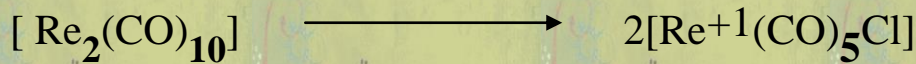
توجد حالة الأكسدة صفر في مترابكات الكربونيل  $[Re_2(CO)_{10}]$   $[Mn_2(CO)_{10}]$  ومترابكات تناسقية مثل  $K_6[Mn(CN)_6]$  وهو مترابك غير مستقر وعامل مختزل قوي .

يتم تحضير حالة الأكسدة + 1 للمنجنيز والرينيوم بصعوبة وهي عامل مختزل قوي .

بوتاسيوم في محلول أمونيا



كلور تحت ضغط



### المركبات ثنائية التكافؤ :-

أيونات المنجنيز المائية لها اللون الوردي وتتكون نتيجة ذوبان الفلز في الحمض ، أو عن طريق اختزال حالات الأكسدة العالية . يأخذ المنجنيز  $2+$  التركيب الإلكتروني  $3d^5$  حيث تكون مدارات d نصف ممتلئة . لذلك فإن المنجنيز الثنائي  $Mn^{2+}$  أكثر استقراراً عن الأيونات الثنائية الأخرى ويصعب أكسدته عن أكسدة الكروم  $Cr^{2+}$  والحديدوز  $Fe^{2+}$  .

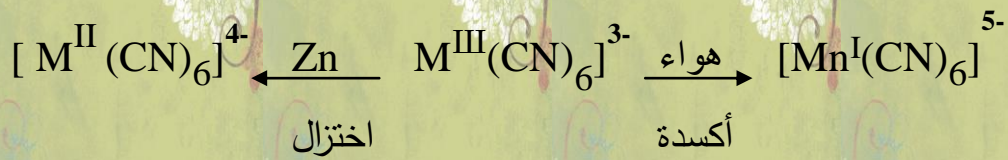
لجميع مترابكات  $2+$  الشكل الهندسي ثماني الأوجه ولها ترتيب اللف الإلكتروني العالي المصاحب لعد خمسة إلكترونات منفردة وطاقة ثبات المجال البلوري تساوي صفر . وهذا الترتيب المستقر للمترابكات :



يتأثر فقط بالعوامل المؤكسدة أو المختزلة .

لجميع هذه المترابكات ألوان شاحبة وذلك لأن الانتقال الإلكتروني d-d في حالة اللف العالي  $d^5$  يحدث لها ليس فقط انتقال إلكتروني من المستوى  $t_{2g}$  إلى المستوى  $e_g$  ولكن ينعكس اتجاه اللف . وتسمى مثل هذه الانتقالات انتقالات محظورة مغزلياً (Spin forbidden) وذلك لأن احتمال حدوث مثل هذا الانتقال الإلكتروني ضعيف . بينما

يكون أقوى حوالي مائة ضعف في حالات الانتقال المسموح مغزلياً (Spin allowed) ويوجد القليل من المرتبطات القوية التي تكون مترابكات حيث تكون فيها الإلكترونات مزدوجة لذلك مثل المترابكات  $[Mn(CN)_6]^{4-}$  ,  $[Mn(CN)_5NO]^{3-}$  التي يكون لها لف مزدوج أو لف ضعيف لعدد واحد إلكترون منفرد فقط وتكون هذه المترابكات أكثر استقراراً من حالة اللف العالي . وللمترابكات التي تحتوي على  $d^5$  فإن طاقة استقرار المجال البللوري الناتجة عن ملئ المدارات  $t_{2g}$  المنخفضة الطاقة تهمل جزئياً بواسطة الطاقة اللازمة لازدواج الإلكترونات . المترابكات ذات اللف الحزوني الضعيف تكون أكثر نشاطاً ويمكن أن تتأكسد بسرعة حيث إزاحة إلكترون يزيد من طاقة استقرار المجال البللوري ويمكن لها أيضاً أن تختزل ببطء لأن إضافة الإلكترون يملأ المدارات المتماثلة .



في المترابكات ذات اللف المنخفض  $d^5$  فإن الانتقال الإلكتروني d-d مسموح حدوثه مغزلياً وتكون المركبات الناتجة لها ألوان قوية . يوجد عدد من المترابكات التي لها الشكل الهندسي مربع مستو المعروفة مثل المنجنيز فيثالوسيانين وكبريتات المنجنيز المائية  $MnSO_4 \cdot 5H_2O$  وتحتوي على وحدة المربع المستو  $[Mn(H_2O)_4]^{2+}$  . وأما مترابكات الهاليدات مثل  $[MnCl_4]^{2-}$  ،  $[MnI_4]^{2-}$  ،  $[MnBr_4]^{2-}$  لها الشكل الهندسي هرم رباعي الأوجه . لكنها في المحاليل يضاف اثنين جزئ من الماء أو المذيبات الأخرى ويكون الشكل الهندسي هرم ثماني الأوجه للمترابكات الناتجة . الرينيوم الثنائي Re(II) غير أيوني والمترابك  $[Re(pyridine)_2Cl_2]$  يتشكل في صورة سيس (cis) وترانس (Trans) وهذا المترابك يأخذ الشكل الهندسي للمربع المستو بدلا من الهرم الرباعي الأوجه .

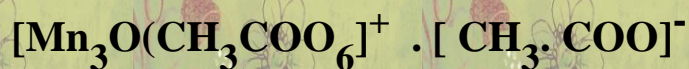
### المركبات ثلاثية التكافؤ :-

أيونات المنجنيز الثلاثي  $Mn^{3+}$  عوامل مؤكسدة ضعيفة ولكنها أقل استقراراً من المنجنيز الثنائي  $Mn^{2+}$  ويرجع زيادة الاستقرار نتيجة للتركيب الإلكتروني  $d^5$  . ويوجد عدد قليل من أملاح المنجنيز الثلاثي مثل ثلاثي فلوريد المنجنيز  $MnF_3$  ، كبريتات المنجنيز

$[Mn_2(SO_4)_3]$  وأكسيد المنجنيز  $Mn_2O_3$  هذه المركبات تتفكك في الأحماض وتتمياً في الماء .



ويمكن للمنجنيز  $3+$  أن يوجد في المحاليل المائية كجزء من مترابك مثل  $[Mn(CN)_6]^{3-}$  و  $[MnCl_4]$  ومترابك المنجنيز مع الأكسالات غير مستقر حرارياً ويتفكك عند درجة حرارة حوالي 60 درجة مئوية. أما أكسيد المنجنيز  $Mn_3O_4$  فهو أكسيد مخلوط من  $(Mn^{II}O \cdot Mn_2^{III}O_2)$  وهذا الأكسيد هو الأكثر استقراراً عند درجات الحرارة العالية .  
يكون المنجنيز مركباً غير عادي من الخلايا القاعدية :



عندما يتأكسد المنجنيز الثنائي  $Mn^{2+}$  مع برمنجنات البوتاسيوم  $KMnO_4$  في حمض الخليك . والمركب الناتج مادة صلبة لها اللون الأحمر وتستخدم كمادة بدائية لتحضير العديد من مركبات المنجنيز  $3+$  . ويتكون الشكل من مثلث لثلاثة ذرات منجنيز مع وجود ذرة أكسجين في مركز المثلث . وتعمل مجموعات الخلايا الستة كجسور بين ذرات المنجنيز وكل مجموعتان تتقاطعان عند كل حافة من حواف المثلث . ويوجد تحضير مماثل في حمض الكبريتيك المركز يعطي لون أحمر كثيف ويحتوي على مترابك الكبريتات مع مجموعات الكبريتات  $SO_4^{2-}$  التي تعمل كجسور . هذا المحلول يعتبر عامل مؤكسد قوي مثل برمنجنات البوتاسيوم  $KMnO_4$  .

يعتبر التكنيتيوم الثلاثي  $Tc(III)$  غير مستقر ولكن أكسيد الرينيوم  $Re_2O_3 \cdot (H_2O)_n$  والهاليدات الثقيلة معروفة . وتوجد الهاليدات كجزئيات ثلاثية وكلوريد الرينيوم  $(ReCl_3)_3$  وبروميديد الرينيوم  $(ReBr_3)_3$  مركبات صلبة لها اللون الأحمر ويوئيد الرينيوم  $(ReI_3)_3$  له اللون الأسود . ويتكون الشكل من حشد من ذرات الفلز حيث أن كل ثلاثة ذرات رينيوم تكون

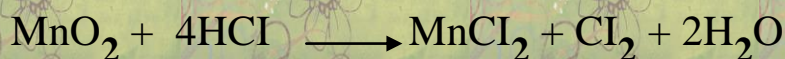
شكل مثلث . وتعمل كل ثلاثة ذرات هالوجين كجسور من خلال حواف المثلث والسته ذرات هالوجين تتناسق مع الرينيوم .

عند ذوبان كلوريد الرينيوم  $\text{Re}_3\text{Cl}_9$  أو بروميد الرينيوم  $\text{Re}_3\text{Br}_9$  في حمض الهيدروكلوريك المركز أو حمض الهيدروبروميك فتتكون مترابكات هالوجينية مثل  $\text{K}^+[\text{Re}_3\text{Br}_{10}]^-$  ،  $\text{K}_3^+[\text{Re}_3\text{Br}_{12}]^{3-}$  ،  $\text{K}_2[\text{Re}_3\text{Br}_{11}]^{2-}$  في المحاليل بإضافة ثلاثة ، اثنين ، أو أيون هاليد واحد للوحدة  $\text{Re}_3\text{X}_9$  ويمكن أيضاً الحصول على  $[\text{Re}_3\text{X}_9 \cdot 3\text{H}_2\text{O}]$  ويتكون أنواع مختلفة من مترابكات الهالوجينات عندما يتم اختزال البيرينات بالهيدروجين في وسط حامضي. هذه المترابكات تحتوي على وحدات ثنائية مثل  $[\text{Re}_2\text{Br}_8]^{2-}$  أو  $[\text{Re}_2\text{Cl}_8]^{2-}$  ويتكون شكلين على هيئة مربع مستو من الوحدات  $\text{ReX}_4$  وترتبط ببعضها البعض .

بروابط الرينيوم Re-Re وطولة الرابطة يساوي 2,24 انجستروم . ومنه نرى أن طول الرابطة الفلزية صغير جداً وإذا كانت الرابطة الفلزية Re-Re تقع خلال المحور Z فإن الوحدة  $\text{ReX}_4$  ترتبط مع المدارات  $S, P_x, P_y, d_{x^2-y^2}$  وسوف تتكون الرابطة سيجما  $\sigma$  بين ذرتي الرينيوم من تداخل المدارات  $d_{z^2}, P_z$  ، والتي تقع خلال المحور . ويمكن لمدارات  $d_{yz}, d_{xz}$  الموجودة على ذرتي الرينيوم أن تتداخل جانبياً مكونة رابطين باي  $\pi$  . أخيراً مدارات  $d_{xy}$  التي تقع على مستوى  $\text{ReX}_4$  تتداخل مع بعضها البعض مكونة الرابطة دلتا  $\delta$  .

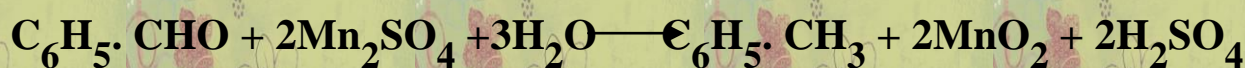
### المركبات رباعية التكافؤ :-

كيمياء المنجنيز + 4 محدودة جداً والمركبات المعروفة فقط هي أكسيد المنجنيز  $\text{MnO}_2$  ورباعي فلوريد المنجنيز  $\text{MnF}_4$  . أكسيد المنجنيز الأسود اللون هو المعروف جداً ويترسب في المحاليل أثناء معايرة البرمنجنات في محاليل قلوية أو عند أكسدة المنجنيز الثنائي  $\text{Mn}^{2+}$  . وتستخدم كعامل حفاز أثناء تحضير الأوكسجين من كلورات البوتاسيوم  $\text{KClO}_3$  وذلك نظراً لمقدرته على تكوين مركبات وسطية . أكسيد المنجنيز  $\text{MnO}_2$  لا يذوب في الماء لكنه يذوب في حمض الهيدروكلوريك ويتحرر الكلور .





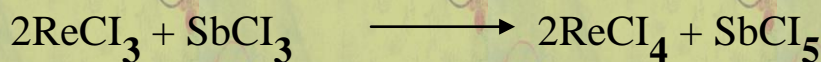
يستخدم هذا التفاعل أحياناً لإنتاج الكلور في المعامل . وعند انصهار أكسيد المنجنيز  $MnO_2$  مع هيدروكسيد الصوديوم  $NaOH$  يتكون مركب أخضر اللون يسمى منجنات الصوديوم  $Na_2[MnO_4]$  الذي يحتوي على المنجنيز + 6 وهي عامل مؤكسد . ومترابكات الكلورو والفلور مع المنجنيز الرباعي معروفة مثل  $[MnCl_6]^{2-}$  ,  $[MnF_6]^{2-}$  . ويستخدم أكسيد المنجنيز  $MnO_2$  في إنتاج برمنجنات البوتاسيوم  $KMnO_4$  وفي صناعة البطاريات الجافة ويستخدم أيضاً كعامل مؤكسد في الكيمياء العضوية .



تولوين

بنزالدهيد

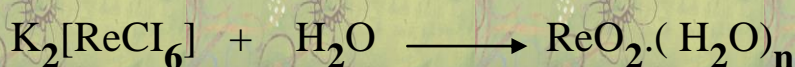
تعتبر حالة الأكسدة + 4 للتكنيتيوم والرينيوم ثاني حالة أكسدة الأكثر أستقراراً . أكسيد التكنيتيوم  $TcO_2$  أسود اللون بينما أكسيد الرينيوم بني اللون ويمكن تحضيرهما عن طريق حرق الفلزات في وجود كمية محدودة من الأوكسجين أو عن طريق تسخين الأكسيد السباعي  $M_2O_7$  مع الفلز أو عن طريق التفسير الحراري لأملاح الأمونيوم  $NH_4MO_4$  . لا يذوب أكسيد التكنيتيوم في القلويات بينما يتفاعل أكسيد الرينيوم  $ReO_2$  مع القلويات المصهورة مكوناً أيونات الرينيت  $ReO_3^{2-}$  كلا الأكاسيد لها شكل الروتيل المشوه . كبريتيد التكنيتيوم والرينيوم كبريتيدات معروفة ويستخدم كبريتيد الرينيوم كعامل حفاز في تفاعلات الهدرجة للمركبات العضوية وله ميزة عن البلاتين حيث أنه غير سام مع مركبات الكبريت 0 رباعي كلوريد التكنيتيوم وجميع الهاليدات للرينيوم  $ReX_4$  معروفة . رباعي كلوريد التكنيتيوم مركب صلب له الشكل الهندسي هرم ثماني الأوجه  $TcI_6$  يرتبط من خلال سلسلة زجاجية مثل رباعي كلوريد الزركونيوم وهو بارامغناطيسي ولا يحتوي على الرابطة الفلزية . ويمكن تحضير رباعي كلوريد الرينيوم كالتالي :



رباعي كلوريد الرينيوم مستقر نسبياً ونشطاً كيميائياً ويوجد بعض المترابكات المعروفة له ويمكن تحضير مترابكات الهاليد السداسية كالتالي :



ويمكن تحضير المتراكبات  $[\text{MF}_6]^{2-}$  ,  $[\text{MBr}_6]^{2-}$  ,  $[\text{MI}_6]^{2-}$  من كلوريد سداسي واي حمض هالوجيني . متراكب الفلورو  $[\text{ReF}_6]^{2-}$  مستقر في الماء ولكن متراكب الكلور ومع الرينيوم  $[\text{ReCl}_6]^{2-}$  ويتفكك في الماء .



يمكن تحضير متراكبات السيانيد عن طريق معالجة سداسي يوديد الفلز  $[\text{MI}_6]^{2-}$  مع سيانيد البوتاسيوم KCN ويكون التكنتيوم متراكب السيانيد  $[\text{Tc}(\text{CN})_6]^{2-}$  ويتأكسد الرينيوم بالسيانيد مكوناً المتراكب  $[\text{Re}^{\text{V}}(\text{CN})_8]^{3-}$  .

### المركبات خماسية التكافؤ :-

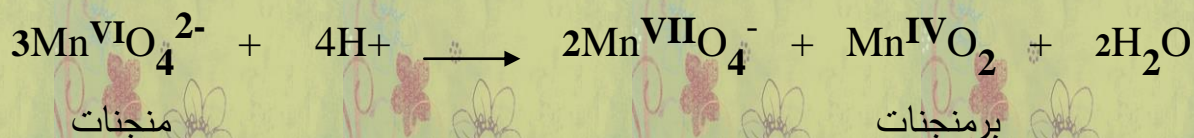
يعتبر المنجنيز + 5 نادراً ومن الأمثلة النادرة لهذه الحالة هو الهيبومنجنات  $\text{MnO}_4^{3-}$  والذي يمكن الحصول عليه كملح أزرق فاتح عن طريق اختزال برمجنجات البوتاسيوم  $\text{KMnO}_4$  مع الكبريتيت ويمكن للتكنتيوم أن يكون حالة الأكسدة + 5 بينما تميل مركبات الرينيوم الخماسية  $\text{Re}(\text{V})$  للتفكك .



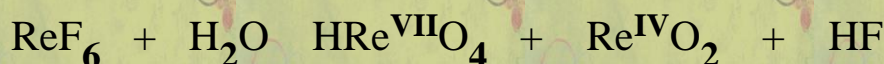
يوجد كلوريد الرينيوم  $\text{ReCl}_5$  في الصورة المزدوجة ويأخذ شكل  $(\text{NbCl}_5)_2$  حيث يرتبط إثني هرم ثماني الأوجه مع بعضهما البعض من خلال الحواف ولا تتكون رابطة فلزية . وأكسيد الرينيوم  $\text{Re}_2\text{O}_5$  معروف أيضاً . كما يوجد المتراكب ثماني السيانيد كما تم الإشارة إليه سابقاً  $[\text{Re}^{\text{V}}(\text{CN})_8]^{3-}$  .

### المركبات سداسية التكافؤ :-

المثال الوحيد لحالة الأكسدة هذه هو أيون المنجنات الذي يأخذ اللون الأخضر الداكن  $MnO_4^{2-}$  والذي يمكن تحضيره عن طريق أكسدة المنجنيز  $MnO_2$  مع مصهور هيدروكسيد البوتاسيوم KOH في الهواء في وجود نترات البوتاسيوم  $KNO_3$  أو أي عامل مؤكسد آخر . وأيون المنجنات الناتج عامل مؤكسد قوي ومستقر فقط في الوسط القلوي القوي ويتفكك في القلويات الضعيفة الماء أو المحاليل الحامضية .

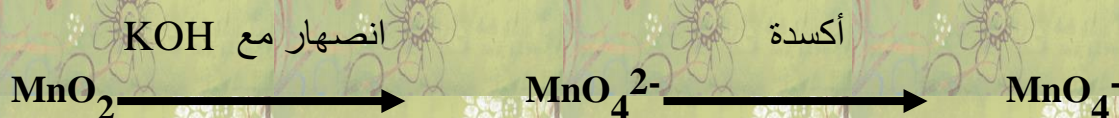


ويوجد الرينيوم + 6 على هيئة أكسيد أحمر اللون  $ReO_3$  ولكن وجود أكسيد التكنيتيوم  $TcO_3$  غير مؤكد . وهاليدات التكنيتيوم والرينيوم معروفة مثل  $ReCl_6$  ،  $ReF_6$  ،  $TcF_6$  ويمكن تحضير الفلوريدات عن طريق التفاعل المباشر بين العناصر . ويمكن تحضير الكلوريد عن طريق معالجة الفلوريد مع ثلاثي كلوريد البورون  $BCl_3$  والحالة +6 لها التركيب الإلكتروني  $d^1$  لذلك فالفلوريدات صفراء اللون والكلوريدات خضراء مائلة للون الأسود . العزم المغناطيسي أقل من المتوقع بالنسبة للحالة  $d^1$  وذلك نظراً لوجود الازدواج المداري القوي . وهذه المركبات لها نقطة انصهار ضعيفة تتراوح بين 18 إلى 33° م وحساسة للماء .



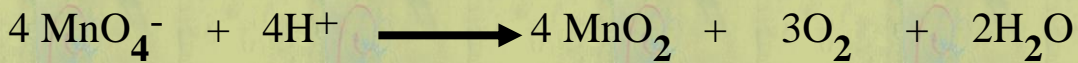
### المركبات سباعية التكافؤ :-

المنجنيز + 7 غير معروف ولكن الأكثر شيوعاً لهذه الحالة والمعروفة لها هي أيون البرمنجنات  $MnO_4^-$  وتستخدم برمنجنات البوتاسيوم كعامل مؤكسد قوي في التحضير والكيمياء التحليلية . ويمكن تحضيرها بكميات كبيرة .



برمنجنات في وسط قلوي  
منجنات  
أكسدة في الهواء  
أو  
 $KNO_3$

ويمكن تحضير البرمنجنات عن طريق معالجة محلول أيونات المنجنيز  $Mn^{2+}$  مع عامل مؤكسد قوي مثل أكسيد الرصاص  $PbO_2$  أو  $NaBiO_3$  ويستخدم التفاعل الأخير كتجربة تأكيدية للكشف عن المنجنيز في التحليل الوصفي للعناصر . ويمكن تحضير البرمنجنات أيضاً عن طريق أكسدة المنجنات والتي تتفكك بعد ذلك إلى برمنجنات  $MnO_4^-$  وأكسيد منجنيز  $MnO_2$  . والبرمنجنات لها اللون البنفسجي على الرغم من أن التركيب الإلكتروني لها  $d^0$  ولكن يظهر اللون نتيجة طيف انتقال الشحنة . تستخدم برمنجنات البوتاسيوم كعامل مؤكسد قوي في عدد من التحضيرات العضوية التي تشمل السكارين ، فيتامين C ، وحمض النيكوتين . كما تستخدم أيضاً لمعالجة الفلزات والماء بغرض الشرب والأغراض الصناعية وتجري تجارب المعايرة في محاليل حامضية عندما تختزل البرمنجنات  $Mn^{VII}O_4$  إلى المنجنيز  $+2$  حيث تكتسب خمسة إلكترونات . في الوسط القلوي يتكون أكسيد المنجنيز من خلال اكتساب ثلاثة إلكترونات لذلك يعتمد الوزن المكافئ على قيمة pH . ويستخدم اللون البنفسجي ككاشف ذاتي للبرمنجنات  $MnO_4^-$  أثناء المعايرة . ومحاليل البرمنجنات غير مستقرة في الوسط الحامضي وتتفكك ببطء ويزداد التكسير في وجود ضوء الشمس .



لذلك يجب حفظ محاليل برمنجنات البوتاسيوم في قارورة داكنة اللون ويمكن معايرتها باستمرار . وعندما يضاف كمية قليلة من برمنجنات البوتاسيوم إلى حمض كبريتيك مركز فيظهر لون أخضر يحتوي على أيون  $MnO_3^+$  .



وبإضافة كميات كبيرة من برمنجنات البوتاسيوم  $KMnO_4$  يتكون أكسيد المنجنيز  $Mn_2O_7$  وهو زيت قابل للانفجار .

يتواجد التكنيتيوم + 7 والرينيوم + 7 على هيئة أكاسيد سباعية ، كبريتيدات سداسية ، ايون  $MO_4^-$  ، الأوكسي هاليدات ومترابكات الهيدريد  $MH_9^{2-}$  وسباعي فلوريد الرينيوم  $ReF_7$  . ويمكن تحضير الأكاسيد  $Re_2O_7$  ,  $Tc_2O_7$  عندما يسخن الفلز في الهواء أو مع الأكسجين . هذه الأكاسيد صفراء اللون ومستقرة . ينصهر أكسيد التكنيتيوم  $Tc_2O_7$  عند  $120^\circ C$  م وأكسيد الرينيوم  $Re_2O_7$  عند  $220^\circ C$  م . على عكس أكسيد المنجنيز  $Mn_2O_7$  فإن أكسيد التكنيتيوم  $Tc_2O_7$  عامل مؤكسد أقوى .

من أكسيد الرينيوم  $Re_2O_7$  . تذوب هذه الأكاسيد في الماء مكونة محاليل عديمة اللون من أحماض البيرتكنيك  $HTcO_4$  والبيرينيك  $HReO_4$  ويوجد نوع آخر من حمض البيرينيك  $H_3ReO_5$  هذه البيير أحماض تعتبر أحماضاً قوية في الوسط المائي وذوبان البيرينات يشبه ذوبان البيركلورات . أيونات البرمنجنات  $MnO_4^-$  ، التكنات  $TcO_4^-$  والرينات  $ReO_4^-$  تأخذ الشكل الهندسي هرم رباعي الأوجه . يعتبر أيون البرمنجنات  $MnO_4^-$  عامل مؤكسد قوي ولكن البيرتكنات والبيرينات عوامل مؤكسدة ضعيفة . بالإضافة إلى أن البرمنجنات تكون غير مستقرة في الأوساط القاعدية لكن البيرتكنات  $HTcO_4$  على هيئة مادة صلبة حمراء اللون ومحاليل حمض البيرينيك  $HReO_4$  تأخذ اللون الأصفر مع الأخضر بالتركيز ويعزى ظهور اللون لهذه الأحماض إلى أن شكل الهرم رباعي الأوجه للأيون  $ReO_4^-$  يصبح أقل تماثلاً عندما يتكون  $HO-ReO_3$  .

عند معالجة البيرتكنات والبيرينات مع البوتاسيوم في المحاليل المائية والإيثيلين ثنائي الأمين تتكون المترابكات الهيدروجينية مثل  $K_2[ReH_9]$  و  $K_2[TcH_9]$  .

عند التسخين مع الفلور يكون التكنيتيوم سداسي فلوريد التكنيتيوم  $TcF_6$  بينما يكون الرينيوم سباعي فلوريد الرينيوم  $ReF_7$  . هذا المركب وسباعي فلوريد اليود  $IF_7$  هي الهاليدات السباعية المعروفة فقط . ويمكن تحضير العديد من الأوكسي هاليدات عن طريق معالجة الأكاسيد مع الهالوجين أو سباعي كوريد الرينيوم  $ReF_7$  مع الأكسجين أو الماء وتشمل الأوكسي هاليدات المركبات التالية  $ReO_3Cl$  ,  $ReO_3F$  ,  $ReO_2F_3$  ,  $ReOF_5$  ,  $TcO_3F$  . جميع الأوكسي هاليدات لها اللون الأصفر الشاحب أو مركبات عديمة اللون وجميعها لها نقط انصهار منخفض وهي إما مواد صلبة أو سائلة .

## الاستخلاص :-

يمكن استخلاص المنجنيز النقي عن طريق اختزال أكسيد المنجنيز  $MnO_2$  أو  $MnO_4$  بالألومونيوم (تفاعل حراري). ويوجد استخدامات ضئيلة للفلز النقي لكن في صناعة الصلب يمكن إنتاج السبائك عن طريق اختزال مخاليط أكسيد الحديد وأكسيد المنجنيز في الفرن العالي ويعتبر المنجنيز من أهم الإضافات التي تضاف إلى الحديد الصلب لأنها تزيح كل من الأكسجين والكبريت فتحسن الصلابة.

يمكن الحصول على التكنيتيوم من بقايا الوقود النووي لليورانيوم الموجود في المفاعلات الذرية. هذه النواتج يمكن أكسدها فتتحول إلى  $Tc_2O_7$  وهو أكسيد متطاير يمكن أن يكتف ويجمع. يوجد الرينيوم بكميات ضئيلة في خام الموليبدنوم ويمكن الحصول عليه عن طريق حرق خام الموليبدنوم ثم تغسل نواتج الحرق وترشح والمحلول الناتج يحتوي على الرينيوم حيث يتم أكسده إلى أيون البيررينات  $ReO_4$  والذي يمكن أن يترسب بإضافة أي ملح بوتاسيوم فيتكون  $KReO_4$  ثم تختزل بالهيدروجين لتعطي الفلز. ويوجد استخدام قليل للرينيوم.