

كيمياء غير عضويه

العناصر
الانتقالية

رقم المقرر : كيم 3131

د / نجلاء الرد ادي

مجموعة النحاس

لوحظ أن خصائص النحاس تدل على وجوب وضعه في نهاية السلسلة الانتقالية الأولى مع عنصر الفضة والذهب التي تتميز بالبريق واللمعان المعدني للفلزات ويوضح الجدول التالي الترتيب الإلكتروني لعناصر المجموعه الأولى:

العنصر	التركيب الإلكتروني	أعداد التأكسد
Cu	$[A_0] 3d^{10} 4s^1$	I, II
Ag	$[Kr] 4d^{10} 4s^1$	I, III
Au	$[Xe] 4f^{14} 5d^{10} 6s^1$	I, III

يحتوي الغلاف الخارجي لذرة كل عنصر من هذه العناصر على إلكترون واحد و 18 إلكترون في الغلاف قبل الأخير. ولذلك يكون للعناصر مركبات أحادية التكافؤ MX ومركبات عديدة التكافؤ MX₂ في حالة النحاس والفضة و MX₃ في حالة الذهب .

الخواص العامه والفيزيائية:

تمتلك هذه الفلزات تركيبا بلوريا مكعبا. وتمتلك الأكاسيد Ag₂O، Cu₂O تركيب مكعب يحتوي ذرة مركزية (body centered cubic structure).

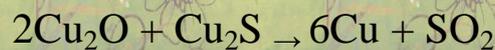
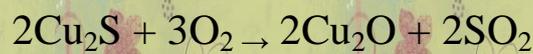
ويمكن ملاحظة التفاوت في السالبية الكهربية والحجم الذري وطاقة التأين ودرجة الإنصهار في الجدول التالي:

بعض خواص عناصر مجموعه النحاس

Au	Ag	Cu	الخاصيه
144	144	128	نصف قطر الذره (pm)
2,4	1,9	1,9	السالبية الكهرييه
—	115	77	نصف قطر الايون M ⁺
889	730	754	طاقة التأيين الأول (kJ/mole)
1064	961	1083	درجة الإنصهار
12,8	11	13	حرارة الإنصهار
19,3	10,5	8,95	الكثافه

استخلاص النحاس

يستخلص النحاس من أكاسيده بإختزالها بواسطة الفحم، كما أنه يحضر بكميه أكبر من كبريتاته التي تحتوي على فلز الحديد، إذ يؤخذ حوالي 250 طنا، ويركز الى حوالي (15-20% نحاس) تضاف السليكا الى النحاس المركز، ثم يسخن في فرن تحت ضغط منخفض وبدرجه حراره تصل الى 1400 م° وعندما ينصهر FeS يتحول الى الأكسيد بشكل أسرع من Cu₂S وهكذا . وبإضافة السليكا التي تكون مع الحديد طبقه، يوضع بأسفلها كبريتيد النحاس والحديد FeS، Cu₂S. يوضع السائل بعد ذلك في محلول يحوي السليكا، ويمرر تيار من الهواء خلال المخلوط، فيعمل على تحويل المتبقي من FeS الى FeO الى الفلز. بينما الـ Cu₂S يتحول الى Cu₂O ثم الى فلز النحاس وفق المعادلات التاليه:



تتم تنقية النحاس بالطريقة الكهربية، وذلك بخلطه مع القطب الموجب ، ثم يفصل النحاس من محلول التحليل الكهربي المكون من $CuSO_4$ على هيئة شريحة نحاس نقيه (القطب السالب). أما الشوائب والتي تعتبر مصدرا مهما لـ Ag, Au فتتجمع بالقرب من القطب الموجب (المصعد) على هيئة رواسب.

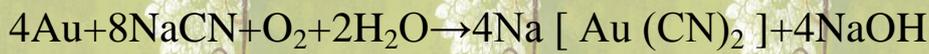
إستخلاص الفضة :

يتم إستخلاص الفضة كنتاج ثانوي في مصانع النحاس والرصاص والزنك. عند انتاج النحاس بطريقة التحليل الكهربائي تتم معاملة المواد المترسبه على القطب السالب بحمض الكبريتيك (H_2SO_4) الساخن، فتتحل بعض من المعادن المذكوره ثم تسخن مع ماده تساعد على صهر المعادن مثل CaO او السليكا ، للتخلص من المعادن الأخرى. ثم يحلل المتبقي تحليلا كهربائيا في محلول النتريت للحصول على الفضة بصوره نقيه (99%).

تستخدم الفضة في صناعة الأفلام وطلاء المرايا وإنتاج البطاريات المحتويه على الفضة والخاصين والكاديوم .

إستخلاص الذهب :

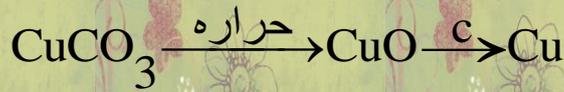
تم إستخلاص الذهب قديما بكميات قليلة من سواحل الأنهار ، نظرا لكثافة الذهب العاليه، والتي تساوي (19,3 جم/سم³) مقارنة بكثافة الرمل (2,5 جم/سم³). أما حديثا فيتم إستخلاصه من الصخور التي تحويه بنسبة (25 جزءا بالمليون) إذ يتم تنعيمها بالطحن، ثم يستخلص منها الذهب بملغمته مع الزئبق ، أو بعالجته بمحلول مخفف من السيانيد. وبعدها يتم ترسيبه بإضافة مسحوق الزنك إليه.



مركبات عناصر المجموعة الأولى :

1- الأكاسيد:

يعتبر كل من الأكاسيد Cu_2O الأحمر اللون و CuO الأسود اللون من أهم أكاسيد النحاس ويمكن الحصول عليهما عند تسخين النحاس في الهواء أو الأوكسجين . إذ يتكون CuO في درجات الحرارة العاليه وهو يتمتع بدرجة إنصهار عاليه تساوي 1230 درجة مئوية . كما نحصل عليه من التفكك الحراري للكربونات والهيدروكربونات والنترات ثم يختزل أكسيد النحاس (CaO) بسهولة إلى نحاس بواسطة الهيدروجين أو أول أكسيد الكربون عند درجة 300° م ويستخدم كعامل مؤكسد في التحليل العنصري الدقيق للكربون والهيدروجين:

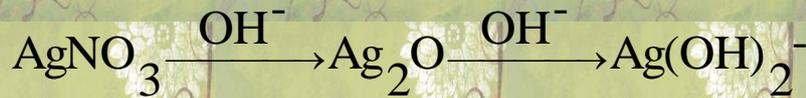


يؤدي ضعف ميل الفضة والذهب للتفاعل مع الإكسجين الى تكوين اكاسيد اقل ثباتا من اكاسيد النحاس.



نحصل على أكسيد الفضة البني Ag_2O في محلوله ، بإضافة قلوي ما إلى محلول ملح AgI , AgOH , AgNO_3 وهو أكسيد لم يتم فصله في حاله الصلبه . ويختزل أكسيد الفضة (Ag_2O) إلى فضه بتسخينه عند درجة حراره أعلى من 160° م .

يتكون أكسيد الفضة الأسود (AgO) عند معالجة Ag_2O ، أو أي مركب من مركبات الفضة بأيون البيروكبريتات ($\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$) وقد أظهرت دراسة المغناطيسييه المضاده لهذا الأكسيد أنه يتكون من Ag^{II} , Ag^{III} يتمياً Ag_2O_3 ليعطي مركبا بنيا $\text{Ag}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ كما أن زياده من الماء تؤدي إلى تكوين الهيدروكسيد الأيوني .



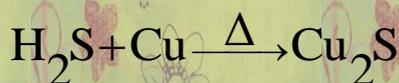
2- الهيدروكسيدات

يتم الحصول على راسب أزرق فاتح من هيدروكسيد النحاس $\text{Cu}(\text{OH})_2$ ، بإضافة القلويات إلى محلول مائي للأيونات Cu^{II} ويذوب هيدروكسيد النحاس في الأحماض بنسبة قليلة، لكنه كثير الذوبان

في القلويات المركزه ،فحصل على محلول أزرق غامق من $[\text{Cu}(\text{OH})_4]^{2-}$ كما يعطي في الأمونيا أيونا أزرق من $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2]^{2-}$.

3- الكبريتيدات

تكون الكبريتيدات كلها سوداء ذات تركيب M_2S أي تكون ثابتة مع المعادن في حالة الأكسده الأحاديه مثل Cu_2S ويمكن الحصول عليها عند تسخين النحاس في بخار أو غاز H_2S ، فيتشكل Cu_2S على شكل راسب غروي لزج وفق التفاعل التالي:



كما يتشكل في المحلول المائي المركب $\text{Cu}^{\text{I}} \text{Cu}^{\text{II}} (\text{S}_2)\text{S}$. كما نحصل على كبريتيد الذهب (Au_2S) من تفاعل H_2S مع محلول مائي ليوديد الذهب (AuI) . كما يمكن تحضير المركب Au_2S_3 بإمرار H_2S خلال محلول بارد من AuCl_3 الإيثيري . ويختزل كبريتيد الذهب Au_2S_3 بسهولة إلى المعدن بإضافة الماء إليه .

4-الهاليدات

وجد أن الذهب هو العنصر الوحيد من هذه المجموعه الذي يستطيع أن يكون خماسي الهاليد . أما النحاس فهو الوحيد الذي يعطي ثنائي الهاليد بإستثناء AgF_2 . هذا وقد تمت جدولة هذه الهاليدات في الجدول التالي.

ويكون المركب فلوريد الذهب الخماسي (AuF_5) غير مستقر ، وهو على شكل مركب متضاعف (بوليمر) دايا مغناطيسي أحمر غامق نحصل عليه من تسخين $[\text{AuF}_6]$ مع $[\text{O}_2]$ تحت ضغط منخفض ، ثم تقطير الناتج على قطعه من الذهب كما في المعادله:



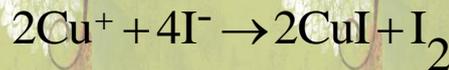
هاليدات عناصر المجموعه الأولى

حالة الأكسده	الفلوريدات	كلوريدات	برميدات	يوديدات
+3	AuF ₃	AuCl ₃	AuBr ₃	---
+2	CuF ₃	CuCl ₃	CuBr ₃	---
+1	---	CuCl ₃	CuBr	---
	AgF	AgCl	AgBr	CuI
	---	AuCl	---	AgI
				AuI

وتتواجد هاليدات الذهب الثلاثي في صورة متبلرة ثنائية الذره مثل الكلوريد Au₂Cl₆ والبروميد Au₂Br₆ الذي يذوب في حمض HCl وينتج الأيون [AuCl₄]⁻ والذي يتفاعل مع غاز الفلور لينتج ثالث فلوريد الذهب .

5- هاليدات النحاس الأحادي

يتم تحضير مركبات النحاس الأحادي من النوع CuCl , CuBr , CuI بسهولة ، إذ يحضر كلوريد النحاس CuCl من إختزال محلول النحاس الثنائي في حمض هيدروكلوريك مع فلز النحاس ، أو ثاني أكسيد الكبريت ويخفف المحلول الناتج بكميه كبيره من الماء فيترسب كلوريد النحاس الأحادي CuCl. و يترسب يوديد النحاس الأحادي عند إضافة أيونات اليوديد الى محاليل أملاح النحاس الثنائي:



وعند إضافة حمض HCl مركز على كلوريد النحاس الأحادي يتكون الأيونات التاليه:



أما فلوريد الفضة الأحادي AgF فيتكون من إذابة أكسيد الفضة (Ag₂O) في محلول حمض الهيدروفلوريك، وبتخفيف المحلول تترسب بلورات فلوريد الفضة AgF أما هاليدات الفضة الأخرى

فيمكن الحصول عليها من إضافة محلول الهاليد المناسبه X إلى محلول نترات الفضة $AgNO_3$ أو أي مركب للفضه الأحاديه . تتميز هاليدات الفضة بحساسيتها للضوء ،لذلك تستخدم في التصوير الفوتوغرافي .

وللذهب مركبات هالوجينية أحاديه مثل $AuCl$, $AuBr$ وهي تتشكل من تسخين هاليدات الذهب الثلاثيه إلى حوالي 150 درجة مئوية. أما AuI فيتشكل من تسخين الذهب واليود في درجة حراره عاليه. وتتفكك هذه الهاليدات جميعها وتعطى الفلز الحر .

حالة الأكسده الثلاثيه للذهب

تعتبر حالة الأكسده الثلاثيه للذهب أفضل حالة أكسده إذ يشبه أيون الذهب الثلاثي أيون البلاتين الثنائي (Pt^{III}) في تركيبه الإلكتروني ويتم الحصول على أيون الذهب الثلاثي بإذابة المركب Au_2Cl_6 بحمض HCl المركز وبعد تبخير HCl نحصل على المركب $HAuCl_4 \cdot 4H_2O$ وبذلك نحصل على الأيون $[AuCl_4]^-$.

1- أكاسيد الذهب

يعتبر الأكسيد Au_2O_3 هو الأكسيد الوحيد المعروف كذلك يمكن الحصول على المركب $Au_2O_3 \cdot n H_2O$ بإضافة قاعده ما إلى $AuCl_4^-$ وهو عباره عن مركب بني يتحلل بالتسخين إلى H_2O , O_2 , Au .

2- هاليدات الذهب

يتم تحضير فلوريد الذهب الثلاثي بفلورة Au_2Cl_6 في درجة 300° م وهو مركب يتفكك إلى معدن الذهب في درجة 500° م أما الكلوريد والروميد فإنهما يكونان بلورات حمراء نحصل عليها من التفاعل المباشر بين الهالوجين و الذهب . ويعتبر أيون الكلوريد المعقد $[AuCl_4]^-$ من العوامل المؤكسده القويه حيث يختزل إلى فلز الذهب .

حالة الأكسدة الثنائية للنحاس

1- هاليدات النحاس

يعتبر فلوريد النحاس الثنائي (CuF_2) من المواد الصلبة المتميعة ، أما الكلوريد فيكون ذا لون أصفر والبروميد ذا لون أسود أما اليوديد فلا يمكن تحضيره بسبب إختزال Cu^{2+} بأيونات اليوديد .

2- هيدروكسيد النحاس

نحصل على هيدروكسيد النحاس الثنائي $[\text{Cu}(\text{OH})_2]$ الأزرق من إضافة محلول هيدروكسيد الفلز القاعدي على محلول النحاس الثنائي المائي وبتركه جانبا ، يزرق لونه أكثر حتى يصبح اللون أسود بالدرجة 30° بسبب فقده لجزيئات الماء وتحوله إلى أكسيد نحاس.

يسلك هيدروكسيد النحاس المركز سلوك المركبات المتردده معطيا محاليل زرقاء غامقه من هيدروكسيديات النحاسات (II) وفي الأمونيا يتكون الأيون الأزرق الغامق $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$.

3- نترات النحاس

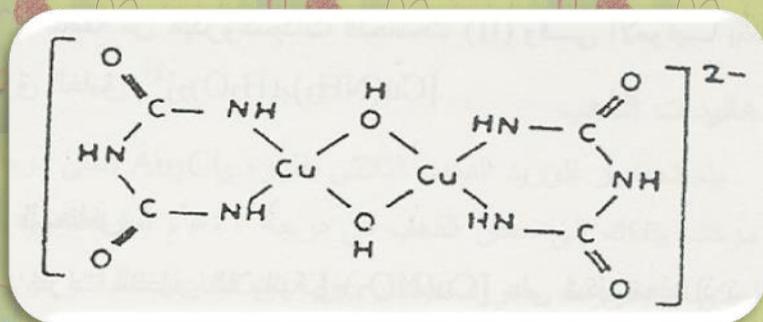
توجد نترات النحاس اللامائي $[\text{Cu}(\text{NO}_3)_2]$ على شكل معقد إذ ترتبط أيونات النحاس بشبكه لا نهائيه من أيونات النترات ويمكن أن تتسامى نترات النحاس تحت ضغط منخفض دون أن تتفكك وفي جزيئات $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ في حاله الغازيه يكون لذرات النحاس أعداد تناسقيه رباعيه مع ذرات الأكسجين في مجموعه النترات الثنائيه المخلب .

4- كبريتات النحاس

تحتوي كبريتات النحاس الثنائيه على خمسة جزيئات ماء ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) حيث يرتبط فيها النحاس مع أربعة جزيئات من الماء في مستو وتكتمل رباعيات الزوايا بذرتي أكسجين من أيونات الكبريتات . أما جزئ الماء الخامس فيتوسط المجموعه بواسطة الرابطه الهيدروجينيه.

تكون كبريتات النحاس اللامائية CuSO_4 بيضاء اللون وتنتج من تسخين كبريتات النحاس المائية . أما بلورات المركب $\text{CuSO}_4 \cdot 4\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ الأزرق فيمكن الحصول عليه من تشبع محلول الكبريتات بالأمونيا المركزه . ويكون للمركب شكل هرمي مربع القاعده.

تستخدم كبريتات النحاس علاجاً لحماية محاصيل البطاطس من الآفات الزراعيه وفي تنقية المياه وفي تحضير معظم مركبات النحاس . ويتفاعل مركب البيوريت $[\text{HN}(\text{CONH}_2)_2]$ في محلول قلوي مع كبريتات النحاس ، ليعطي مركباً بنفسجياً (Violet) كما يلي :



ويستخدم هذا التفاعل لإختبار وجود البيوريت المحتوي على رابطة بينتيد . فإضافة ماده غير معروفه إلى محلول هيدروكسيد الصوديوم المركز مع قليل من كبريتات النحاس يكشف لنا وجود البروتين أو أي مركب آخر يحوي رابطة بينتيديه ، وذلك عند ظهور اللون البنفسجي .

حالة الأكسده الأحاديه

النحاس الأحادي:

يتحول النحاس الأحادي في المحلول المائي إلى نحاس ثنائي بسبب عدم الإستقرار كما يلي :



وقد أوضحت الدراسات وجود الأيونات الثنائيه والأحاديه للنحاس معاً $[\text{Cu}^I], [\text{Cu}^{II}]$ ويمكن تثبيت حالة أكسده النحاس الأحاديه بإدخاله في مركبات قليله الإنحلال أو معقدات شكل رباعي الأوجه مثل $[\text{Cu}(\text{L-L})_2]^+$, $[\text{Cu}(\text{CN})_4]^{3-}$, $[\text{Cu}(\text{py})_4]^+$ وكما في $\text{K}[\text{Cu}(\text{CN})_2]$ التي تكون في

الحاله الصلبه ذات شكل مثلث مستو مثل $[Cu(CN)_2]^-$ الذي يكون على شكل سلسله متضاعفه (متبلمره).

ومن أهم متراكبات النحاس الأحادي المتبلمره المتراكب $[CuXPR_3]_4$ حيث X هاليد والمتراكب المتبلمر لا يحتوي رابطة فلزيه M-M بين ذرتي النحاس . كما توجد متراكبات تحتوي على مجموعه مركبتو مثل $[Cu_4(SPh)_6]^{2-}$ ومتراكبات تحتوي على فوسفيت مثل $[Cu_4OCl_6(OPPh)_4]^{4-}$.

الفضه الأحاديه:

تعتبر درجة أكسدة الفضة الأحاديه (+1) أكثر درجات أكسدة الفضة إستقرارا ، حيث تكون الفضة أملاحا مع معظم الأيونات السالبه ، وذلك لميل أيون الفضة الأحادي (AgI) للإرتباط بالأكسجين ، ومعظم هذه الأملاح لا تذوب في الماء وتتكون في المحلول المائي الأيونات $[Ag(H_2O)_2]^+$.

يعتبر عدد التناسق السائد للفضه الأحاديه هو 2 في حين يكون عدد تناسق النحاس 4 وتكون الفضة الأحاديه عدداً من المعقدات الخطيه مع مرتبطات تحوي ذرات مانحه مثل S,P,N ويعود ذوبان مركبات كلوريد الفضة (AgCl) إلى تشكيل الأيون المعقد $[Ag(NH_3)_2]^+$.

يتشكل الأيون المتضاعف (المتبلمر) $[M(CN)_2]^-$ عند معالجة الفلز بواسطة السانيد (حيث تشير M إلى كل من الذهب والفضه) إذ يشكل سيانيد الفضة (AgCN) مبلمرا خطيا بالشكل $(Ag-C\equiv N \rightarrow Ag-C\equiv N \rightarrow)$ أما في حالة المركب AgSCN فلا يكون خطياً بسبب التهجين SP^3 الذي يجبر المركب على أخذ الشكل المتعرج . ولأنها لاتستطيع تكوين معقدات مستويه فإنها تكون معقدات ذات شكل رباعي الوجوه المنتظم ، كما في الأيون المعقد من النوع $[Ag(L-L)_2]^+$. حيث L-L تشير إلى مرتبطات متعادلته غير مشحونه .

الذهب الأحادي :

يمكن الحصول على متراكب الذهب الأحادي ذو الشكل الخطي عندما يختزل الفوسفين PR_3 أيون الذهب الثلاثي في وجود ايثانول .



ويمكن كذلك الحصول على كلوريد الذهب الأحادي AuCl من تسخين المركب Au_2Cl_6 إلى درجة 160 م°.

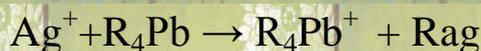
المركبات العضو معدنية لعناصر مجموعة النحاس:

يمكن الحصول على مركبات النحاس الأليفاتية والأروماتية بتأثير LiR أو كاشف جرينيارد في هاليدات النحاس الأحادي كما يلي :



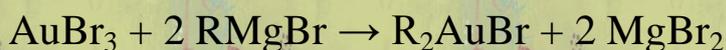
حيث يكون المركب CuMe متضاعفا (مبلمر) صلبا ينفجر عند تركه ليحفظ في الهواء.

أما المركب CuPh أبيض ومتبلماً وأكثر استقراراً ، ولكنه يتأثر بالهواء والرطوبة . تكون مركبات الفضة الألكيلية والأروماتية غير مستقرة حرارياً ، ويتم تحضيرها بمعاملة AgNO_3 مع رباعي الأريل والأكيل للرصااص:



أما الذهب فإنه يشبه البلاتين في تكوينه لعدد من روابط سيجمما σ ، ويتفاعل مع كاشف

جرينيارد ليعطي مركبا صلبا عديم اللون من R_2AuX كما يلي :



لايذوب هذا الناتج في الماء ولكنه يذوب في المذيبات العضوية وهو عبارة عن مركب ثنائي الذره المعدنيه إذ يشكل أيون الهالوجين جسرا كما يلي :

