الفصل الأول

الفصل الأول

١ – مقدمـــة

١ – ١ تمهيد:

١ – ٢ اللانثانيدات والأكتنيدات The Lanthanides And Actinides

يقسم الجدول الدوري الحديث إلى مجموعات ودورات وقطاعات، والمجموعات (groups) خطوط رأسية ، وتنقسم هذه بدورها إلى مجموعتين فرعيتين هما (A, B) يقع في المجموعة الفرعية (A) جميع عناصر المجموعات الرئيسة ابتداءً من المجموعة الفرعية الأولى (IB) إلى المجموعة الفرعية الثامنة (VIII A)، بينما يقع في المجموعات الفرعية (B) من الأولى وحتى الثامنة جميع العناصر الانتقالية ومجموعتا عناصر اللانثانيدات والأكتنيدات. والتقسيم الثاني للجدول الدوري هو تقسيمه إلى دورات (Periods) وهي الخطوط الأفقية، ويقسم الجدول الدوري إلى سبع دورات يمثل بداية كل دورة غلاف الكتروني جديد، أما التقسيم الثالث والأخير للجدول فهو التقسيم إلى قطاعات (Blocks)، وهذه القطاعات هي (s, p, d, f). ويعنينا هنا القطاع (f) الذي يشغل بمجموعتي عناصر اللانثانيدات والأكتنيدات، ويمكن تجزئة هذا القطاع إلى صفين. يشغل الصف الأول منه مجموعة عناصر اللانثانيدات (The Lanthanides) وهي مجموعة مكونة من أربعة عشر عنصراً يمتلئ فيها تدريجياً الغليف (4f) بالإلكترونات، ويضاف لهذه المجموعة عنصر

اللانثانيوم (La) الواقع في القطاع (d) الذي تنسب إليه هذه المجموعة من العناصر، وعنصرا السكانديوم (Sc) واليتريوم (Y) اللذان يقعان في القطاع (d) لتكوِّن معاً العناصر اللانثانية. أما الصف الثاني من هذا القطاع فتشغله المجموعة الأخرى من العناصر وهي مجموعة الأكتنيدات (The Actinides)، وتضم هذه المجموعة أيضاً أربعة عشر عنصراً وهي العناصر التى يمتلئ فيها الغليف (5f)، وعنصر آخر هو الأكتينيوم (Ac) واقع في القطاع (d)، وهو العنصر الذي تنسب إليه هذه المجموعة من العناصر .

وعلى الرغم من أن اكتشاف العناصر اللانثانية والأكتينية يعود إلى أواخر القرن الثامن عشر الميلادي إلا أنها لم تنل الحظ الوافر من الدراسة والبحث إلا في النصف الثاني من القرن العشرين تقريباً، مثال ذلك الدراسات التي أجريت وتجرى الآن على المركبات العضو معدنية للعناصر الانتقالية الداخلية، ومن ناحية أخرى يطيب لبعض الكيميائيين الإشارة إلى العناصر اللانثانية والأكتينية بأنها غير متوقعة، وأنها مختلفة عن العناصر الأخرى. ويمكن القول أن عنصر اليورانيوم (U) اكتسب أهمية كبيرة مع بدء الحرب العالمية الثانية، وإن هذه الأهمية زادت لإمكانية استخدامه في صناعة الأسلحة النووية، ووقوداً نووياً.

تعود البدايات الأولى لاكتشاف عناصر اللانثانيدات إلى الربع الأخير من القرن الثامن عشر الميلادي وبالتحديد في سنة (1787) على يد أحد السويدين الذي اكتشف مادتين استخلص منهما خليطاً من الأكسيد وأطلق عليهما (Ytteria) و (Ceria) ولقد مر قرن كامل لكي تفصل كل العناصر اللانثانية ويتم التعرف عليها. وبتحليل هذه الأكاسيد وُجد أن أكسيد (Ceria) يحتوي على اللانثانيوم (La) وستة عناصر أخرى هي السيريوم (Ce)، والبراسيديميوم(Pr)، والنيوديميوم (Nd)، والساماريوم (Sm)، واليوربيوم (Eu)، والجادلينيوم (Gd). أما أكسيد (Ytteria) فوجد أنه يحتوي على

عناصر المجموعة الثالثه(IIIb)، وتضم السكانديوم (Sc)، واليتريوم (Y) بالإضافة لثمانية عناصر لانثانية هي: الجادلينيوم (Gd)، والتربيوم (Tb)، والديسبروزيوم (Dy)، والهولميوم (Ho)، والاربيوم (Er)، والثوليوم (Tm)، واليتيربيوم (Yb)، واللوتيتيوم (Lu)، ويستثنى من هذه المجموعة عنصر البروميثيوم (Pm) الذي لم يتم اكتشافه حتى عام (1947) عندما فُصل من النفايات الناتجة عن تفتت اليورانيوم .

١ – ٣ استخدامات اللانثانيدات

على الرغم من أن عناصر اللانثانيدات تمثل نسبة ليست بالقليلة (سدس مجموع عناصر الجدول الدوري) إلا أن الملاحظ قلة استخدامها للأغراض التجارية، ولعل ذلك يعزى لكلفتها العالية، ومن المجالات المعروفة للاستخدام في الوقت الحاضر تصنيع محاليل صلبة من كلوريد السيريوم المائي ($CeCl_3 . 6H_2O$) وعنصر لانثاني آخر يضاف بنسبة ضئيلة لزيادة قوة الماجنيسيوم وقدرته على مقاومة التآكل، والذي يستخدم في المحركات النفاثة (Jet Engines)، وتضاف المادة أيضاً لمعادن أخرى مثل: الألومنيوم المستخدم في صناعة الأسلاك الكهربائية (Electric Cables) وللنحاس عند تصنيع الموصلات (Conductors).
ويلخص الجدول (١ – ١) أهم استخدامات بعض المركبات اللانثانية.

جدول (١ – ١) أهم استخدامات بعض المركبات اللانثانية

المركب اللانثاني	مجال الاستخدام
$Ce(OH)_4$	مادة مؤكسدة
$(NH_4)_2[Ce(NO_3)_6]$	مادة مؤكسدة
Mischmetal	إضافتها لخليط المعدن غير الحديدية
$Y(Eu)VO_4$	صناعة التليفزيون الملون
Pr_2O_3	صناعة الخزف
NdO_3	سائل الليزر

١ – ٤ تسمية العناصر

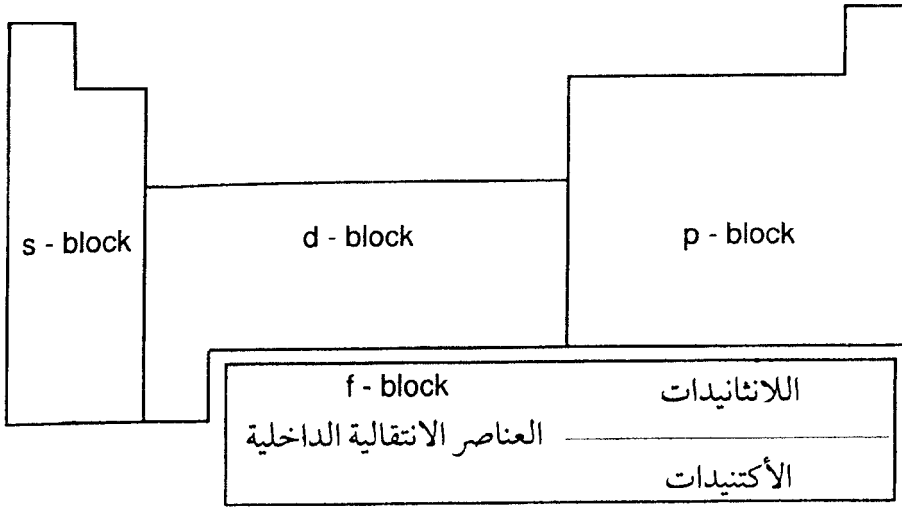
عُرفت العناصر اللانثانية بمجموعة من الأسماء منذ اكتشافها قبل قرنين تقريباً وهذه الأسماء هي:

١–٤–١ العناصر الأرضية النادرة The Rare Earth Elements

يطلق هذا الاسم لأن العناصر تم الحصول عليها أصلا على هيئة أكاسيد لمعادن نادرة نسبياً، ولأن كلمة (earth) كانت تطلق فيما مضى على الأكاسيد، ولا يـزال يستخدم هذا الاسم دلالة على ندرة العناصر اللانثانية ومصدرها.

١-٤-٢عناصر انتقالية من النوع(f) (f) Type Transition Elements

تعود التسمية هنا من ناحية لمشابهة هذه العناصر للعناصر الانتقالية في بعض الخواص الطبيعية والكيميائية، ولعل الأهم من ذلك الملء التدريجي للغلاف الرابع وبالتحديد للغليف (4f) بالإلكترونات بدلاً من الغليف (5d)، لامتلاء كل من الغليفين (5p و 5s) حيث يضاف إلكترون واحد لكل عنصر ابتداء من عنصر السيريوم (Ce) وانتهاءا بعنصر اللوتيتيوم (Lu)، ولعل هذه الإضافة التدريجية للإلكترونات في الغلاف الداخلي (Inner Shell) مسؤولة عن التشابه الكبير بين هذه العناصر والعناصر الانتقالية، ولهذا السبب فهناك من يطلق على هذه العناصر اسماً آخر هو العناصر الانتقالية الداخلية (Inner Transition Elements)، كما في شكل (١- ١) التالي:



شكل ١-١ تخطيط لقطاعات الجدول الدوري.

١ – ٤ – ٣ اللانثانيدات The lanthanides

" اللانثيدات " هو الاسم الذي تعرف به هذه العناصر الآن، وهو مشتق من اسم العنصر الأول من العناصر اللانثانية، وهو عنصر اللانثانيوم ورمزه (La)، كما تعرف العناصر باسمين آخرين مشتقين من عنصر اللانثانيوم هما اللانثانونات، (The Lanthanons)، واللانثانويدات (The Lanthanoides).

١ – ٥ وجود العناصر

كما سبقت الإشارة إلى أن الأسماء المتعارف عليها للعناصر اللانثانية هي العناصر النادرة، ولعل من دلالة التسمية لهذا الاسم ضآلة الموجود منها في الطبيعة، والواقع أنه بمقارنة قيم وفرة هذه العناصر مع مثيلاتها لعناصر أخرى من مجموعات مختلفة، يلاحظ وفرة هذه العناصر كما يتضح ذلك من الجدول التالي:

جدول ١ – ٢ وفرة اللانثانيدات بالمقارنة لبعض العناصر الأخرى

اللانثانيدات			الوفرة بوحدة (ppm)		عناصر أخرى	
		العدد الذرى	اللانثانيدات	عناصر أخرى	العدد الذرى	
سكانديوم يتريوم	Sc Y	21 39	5 28	6 < 3	4 5	Be B
لانثانوم	La	57	18	46.3	7	N
سيريوم	Ce	58	46	23	27	Co
برازاديميوم	Pr	59	5.5	70	29	Cu
نيوديميوم	Nd	60	24	15	31	Ga
برميثيوم	Pm	61	4.5×10^{-20}	7	32	Ge
سماريوم	Sm	62	6.5	5	33	As
يوربيوم	Eu	63	1.0	1.62	35	Br
جادولينيوم	Gd	64	6.4	2.5-15	42	Mo
تربيوم	Tb	65	0.91	0.1	47	Ag
ديسبورزيوم	Dy	66	4.5	0.15	48	Cd
هوليوم	Ho	67	1.2	40	50	Sn
اربيوم	Er	68	3.0	1.0	51	Sb
ثوليوم	Tm	69	0.3	0.1	53	I
يتربوم	Yb	70	2.7	16	82	Pb
لوتيتيوم	Lu	71	0.8	0.2	83	Bi

ولهذه العناصر مصدران أساسيان هما المونازايت (Monazite) والباستنسايت (Bastnaesite) وكل منهما يحتوي على مجموعة من العناصر (جدول ١ – ٣) فالثاني مثلاً يستخدم إذا كان المراد الحصول على كميات قليلة جداً لتفادي التعامل مع عنصر الثوريوم المشع الموجود في المونازيت، والذي يتصف بدوره بأنه معدن صلب، ومقاوم للعوامل الجوية، ويوجد على الشواطئ، كما أنه (طمي) (Alluvial) مع معادن أخرى مثل: الزركون والذهب (Ilmenite Cassiterite)، ويبين جدول (١ – ٣) مصدر وتركيب بعض العناصر اللانثانية:

جدول ١ – ٣ أماكن وتراكيب بعض العناصر اللانثانية في خاماتها

المعدن	العنصر	التركيب	مكان وجوده
المونازيت	مجموعة السيريوم		
MPO_4		49-74 %	جنوب الهند
	Pr	5 %	البرازيل
	Nd	14 %	أستراليا
	Sm	2 %	ماليزيا
	مجموعة اليتريوم	1-4 %	
	Th	10 %	
الباستنسايت	مجموعة السيريوم	64 – 70 %	الولايات المتحدة
$MFCO_3$	مجموعة اليتريوم	1 %	الدول الاسكندنافية

١ – ٦ الأكتنيدات The Actinides

يعد عنصر اليورانيوم أول عنصر أكتيني يُكتشف، وقد تم ذلك سنة (1803) على يد العالم الألماني(Klaporth)، تلا ذلك أن اكتشف العالم السويدي برزيليوس (Berzelius) عنصر الثوريوم الذي تمكن من فصله باختزال رابع كلوريد الثوريوم باستخدام البوتاسيوم، وقد فتح بهذا الاكتشاف المجال للحصول على عنصر اليورانيوم سنة (1861) ثم بقية العناصر الأكتينية فيما بعد، ولعل مما يستحق الإشارة إليه هنا في موضوع الأكتنيدات أنه أمكن الحصول على مجموعة كبيرة من العناصر بتفاعلات نووية باستخدام عناصر أكتينية أو غير أكتينية أخرى، ومن أمثلة هذه التفاعلات:

$$^{238}_{92}U + {}^{1}n \rightarrow {}^{239}_{92}U + \gamma \qquad (1)$$

$$^{239}_{92}U \rightarrow {}^{239}_{93}Np + \beta^{-} \qquad (2)$$

$$^{239}_{92}U \rightarrow {}^{238}_{93}Np \rightarrow {}^{238}_{94}Pu + \beta^{-} \qquad (3)$$

$$^{237}_{93}Np \rightarrow {}^{233}_{91}Pa + {}^{4}_{2}He \qquad (4)$$

١ – ٦ – ١ استخدامات الأكتنيدات

تستخدم العناصر الأكتينية في المفاعلات النووية ذات الأغراض المتعددة، مثال ذلك: تحول الطاقة الإشعاعية إلى كهربائية، ومن أهم النظائر المستخدمة لهذه الأغراض البلوتونيوم ($^{238}_{94}Pu$) الذي عمر النصف له ($t_{1/2}$ = 86.4 year)

والأمريكيوم ($^{242}_{95}Am$) وعمر نصفه (433 year) وكذلك الكيوريوم ($^{242}_{96}Cm$) الذي له عمر النصف (162.5 day)، وعلى أي حال فإن الطاقة الناتجة عن هذه العناصر تتناسب عكسياً مع عمر النصف لكل عنصر. يوضح الجدول أدناه إنتاج النيترونات (n /sec) ويعطي مقارنة عكسية مع عمر النصف لبعض الأنوية الأكتينية:

جدول ١-٤ الأكتنيدات مصدر للنيترونات

المصدر	عمر النصف	إنتاج النيترون* (n/sec) لكل وحدة كوري
$^{239}Pu - Be$	2.4×10^4 year	2.0×10^6
$^{241}Am - Be$	433 year	2.0×10^6
$^{238}Pu - Be$	86.4 year	2.8×10^6
$^{244}Cm - Be$	18.1 year	3×10^6
^{252}Cf	2.65 year	4.4×10^6

وفيما يلي نورد بعض الأمثلة لتفاعلات نووية وقيم أعمار النصف لبعض النظائر†:

---

* تفاصيل أخرى في الفصل السادس.

† تفاصيل أخرى في الفصل السادس.

$$^{238}_{92}U \rightarrow {}^{234}_{90}Th + {}^{4}_{2}\alpha \qquad t_{\frac{1}{2}} = 4.51\times10^{9}\,y \qquad (5)$$

$$^{234}_{90}Th \rightarrow {}^{234}_{91}Pa + \beta^{-} \qquad t_{\frac{1}{2}} = 24.1\,d \qquad (6)$$

$$^{234}_{91}Pa \rightarrow {}^{234}_{92}U + \beta^{-} \qquad t_{\frac{1}{2}} = 6.75\,h \qquad (7)$$

$$^{230}_{90}Th \rightarrow {}^{226}_{88}Ra + {}^{4}_{2}\alpha \qquad t_{\frac{1}{2}} = 8\times10^{4}\,y \qquad (8)$$

١ – ٧ الخواص العامة للاثنائيدات والأكتنيدات

للاثنائيدات والأكتنيدات خواص عامة يمكن إجمالها فيما يأتي:

١ – وقوعهما في الدورتين السادسة والسابعة من الجدول الدوري وبالتحديد في القطاع (f).

٢ – يمتلئ كل من الغليف (4f و 5f) تدريجياً بالإلكترونات ويبدأ الملء بعنصري (Th, Ce) على الترتيب.

٣ – تكون جميع عناصر المجموعتين حالة الأكسدة الثلاثية وإضافة لهذه الحالة التأكسدية تكون بعض العناصر حالات أكسدة أخرى تمتاز بالثبات كالثنائية والرباعية*.

٤ – من المفترض أن يكون الترتيب الإلكتروني لهذه العناصر كما يلي:

$$nf^{0-14}\,(n+1)\,d^{0,1}\,(n+2)\,s^{2}$$

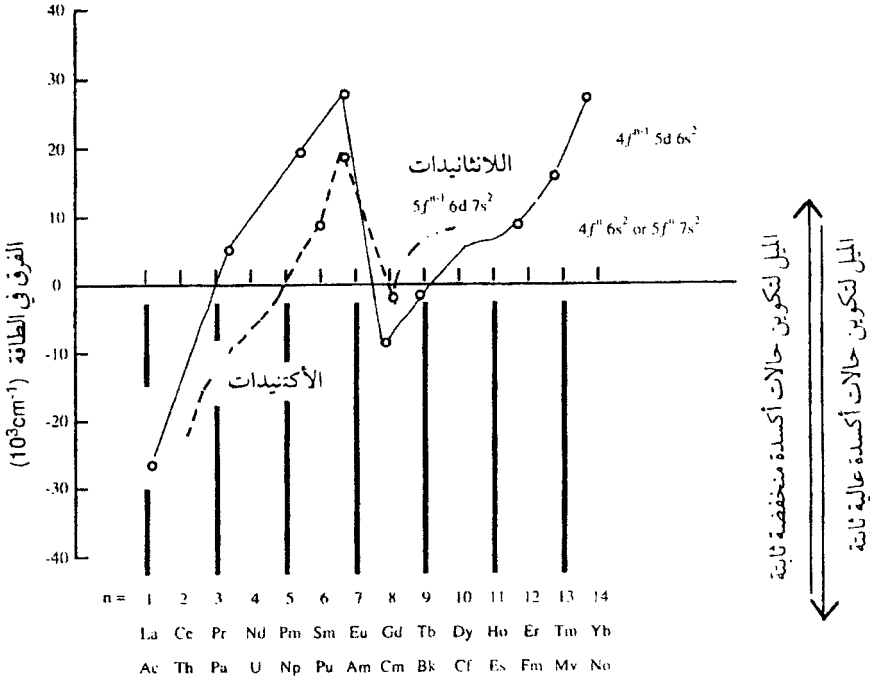
---

* سيتم مناقشة ذلك بالتفصيل في الفصل الثاني.

إلا أن الملاحظ اختلاف الترتيب الإلكتروني عن هذا التصور لبعض عناصر المجموعتين*.

٥ – تتشابه الخواص الكيميائية لمجموعتي اللانثانيدات والأكتنيدات بالقدر الذي ساعد على التنبؤ بصفات بعض العناصر الأكتينية المشعة المحضرة صناعياً من ناحية، ومن ناحية أخرى زاد ذلك من صعوبة فصل العناصر عن بعضها قبل اكتشاف الطرق الحديثة للفصل.

٦ – الطاقات النسبية للغليفات (4f, 5d) و(5f, 6d) متشابهة وحساسة للملء بالإلكترونات (شكل ١ – ٢):



شكل ١ ـ ٢ الطاقات النسبية التقريبية للتوزيعات الإلكترونية ($f^n s^2$ و $f^{n-1} d s$).

* سيتم مناقشة هذا بالتفصيل في الفصل الثاني.

يتضح من الشكل (١ – ٢) أن الحاجة لكمية من الطاقة للانتقال الإلكتروني من النوع (5f → 6d) أقل من تلك الطاقة المطلوبة للانتقال من النوع (4f →5d)؛ وذلك بالنسبة للعناصر في النصف الأول من السلسلتين، إلا أن النصف الثاني منها يتشابه ويتقارب أكثر.

كما أن الشكل يوضح التقارب في طاقة المدارات (5f, 6d, 7s, 7p) لعدد من عناصر الأكتنيدات (U, Np, Pu, Am) وطالما أنها تأتلف فراغياً، فإن الروابط المكونة يمكن أن تستخدم كل هذه المدارات أو جزءاً منها، وهذه الحقيقة تنعكس على مقدرة الأكتنيدات المتزايدة على تكوين المعقدات عكس الارتباط الأيوني للانثانيدات. ويعزى الفرق في كيمياء السلسلتين لاشتراك الكترونات (5f) في الهجين المكون للروابط التساهمية.

يشير هذا التقارب في مستوى طاقة المدارات إلى سهولة الانتقال الإلكتروني فيما بينهما (مثلاً 5f → 6d) لدرجة أن الطاقة المطلوبة لا تتعدى حدود طاقة الربط الكيميائية. وبالتالي فإن البنية الإلكترونية للعنصر الواحد لعدد أكسدة معين قد تختلف بين المركبات ومحاليلها وتعتمد على طبيعة الليجاند.

٧ – تتصف العناصر اللانثانية بنشاط كيميائي كبير وكهروموجبية عالية (الصفة الفلزية) فهي تتفاعل بشدة مع الماء مطلقة الهيدروجين، كما أنها تذوب في الأحماض عدا حمضي فلوريد الهيدروجين والفسفور لصعوبة ذوبان فلوريدات وفوسفات العناصر.

٨ – تتحد هذه العناصر مع اللامعادن مكونة مركبات ثابتة مع ملاحظة أن الفعالية تقل من عنصر (La) إلى (Lu) وتشبه في فعاليتها عند مفاعلتها مع اللامعادن، ومن أمثلة هذه التفاعلات:

$$(a)\qquad 2\,Ln + 3\,N_2 \longrightarrow 2\,Ln\,N_3 \qquad (9)$$

حيث ترمز Ln لعنصر لانثانى.

$$(b)\qquad 2\,Ln + 3H_2 \xrightarrow[\text{بطيء عند } <300^{\circ}C]{\text{سريع عند } >300^{\circ}C} 2\,Ln\,H_3 \qquad (10)$$

$$(c)\qquad 4\,Ln + 3O_2 \xrightarrow{\Delta} 2Ln_2\,O_3 \qquad (11)$$

٩ – تكون هذه العناصر أملاحاً ذائبة في المـــاء مثـــل النتريـــدات والكلوريـــدات والكبريتات، وأخرى شحيحة الذوبان مثل الفلوريدات والكربونات.

١٠ – يمكن الحصول على بعض هذه العناصر باختزال كلوريداتها أو فلوريـــداتها بمعدن البوتاسيوم:

$$LnX_3 \xrightarrow[(X = F, Cl)]{3K} Ln + 3KX \qquad (12)$$

Ln = (La _____ Gd)

يتم الحصول على العناصر اللانثانيـــة الخفيفـــة وهـــي(La → Gd) بـــاختزال كلوريداتها ($LnCl_3$) بعنصر الكالسيوم عند درجة حرارة تصل لـــ (1000 °C) أو أكثر. أما العناصر الثقيلـــة (Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb) فيـــتم الحصـــول عليهـــا باختزال فلوريداتها (LnF_3) لأن كلوريدات العناصر الثقيلة متطايرة.

ويحصل على (Pm) بـــاختزال الكلوريـــد ($PmCl_3$) باســـتخدام الليثيـــوم أمـــا الكلوريدات ($EuCl_3$, $SmCl_3$, $YbCl_3$) فتختزل إلى الحالة الثنائية ($EuCl_2$, $SmCl_2$,

($YbCl_2$). باستخدام الكالسيوم، ويمكن الحصول على العنصر باختزال الأكسيد (Ln_2O_3) باستخدام الليثيوم عند درجة حرارة عالية.

١ – ٨ مقارنة بين اللانثانيدات والعناصر الانتقالية

تتميز مجموعة العناصر اللانثانية بمجموعة من الخواص تميزها عن العناصر الأخرى في الجدول الدوري، ويمكن إجراء مقارنة بين مجموعة العناصر اللانثانية والعناصر الانتقالية في بعض الخواص المميزة لكل منهما تشمل:

١ – ٨ – ١ طاقة التأين

وهي الطاقة اللازمة لنزع إلكترون من الذرة بحالتها الغازية، وعند مقارنة قيم طاقات التأين الثلاث الأولى لكل من مجموعتي العناصر يلاحظ انخفاض هذه القيم لمجموعة العناصر اللانثانية، حيث تتراوح ما بين ($3500 - 4200 - J.mol^{-1}$) بالمقارنة لقيمتي طاقة التأين لعنصري الكروم والنحاس ($Cr, 5230\ kJ.\ mol^{-1}$) و ($Cu, 5640\ J.mol^{-1}$)، ويعزى انخفاض طاقة التأين الثالثة للعنصر اللانثاني عن العنصر الانتقالي لفقد الإلكترون الثالث من الغليف (4f) الموجود بعمق الذرة (المحجوب بإلكترونات كل من 5s, 5p)، ويوضح الجدول (١–٥) قيم طاقات التأين الثلاث الأولى للعناصر اللانثانية:

جدول ١-٥ بعض الخواص الأيونية للاثنائيدات

العنصر	الترتيب الإلكتروني			نصف القطر بوحدة (Å)	مجموع طاقات التأين الثلاث الأولى بـ
	M^{2+}	M^{3+}	M^{4+}	M^{3+}	$kJ/mol \times 10^3$
La	$5d^1$	$4f^0$		1.061	3.355
Ce	$4f^2$	$4f^1$	$4f^0$	1.034	3.324
Pr	$4f^3$	$4f^2$	$4f^1$	1.013	3.627
Nd	$4f^4$	$4f^3$	$4f^2$	0.995	3.694
Pm	–	$4f^4$	–	0.979	3.740
Sm	$4f^6$	$4f^5$	–	0.964	3.871
Eu	$4f^7$	$4f^6$	–	0.950	4.031
Gd	$4f^7$	$4f^7$	–	0.938	3.752
Tb	$4f^9$	$4f^8$	$4f^7$	0.923	3.786
Dy	$4f^{10}$	$4f^9$	$4f^8$	0.908	3.898
Ho	$4f^{11}$	$4f^{10}$	–	0.894	3.920
Er	$4f^{12}$	$4f^{11}$	–	0.881	3.930
Tm	$4f^{13}$	$4f^{12}$	–	0.869	4.0437
Yb	$4f^{14}$	$4f^{13}$	–	0.858	4.1934
Lu	–	$4f^{14}$	–	0.848	3.8855

١ – ٨ – ٢ حرارة التذرية

هي الحرارة اللازمة لتحويل بلورات المعدن إلى ذرات غازية، وهي مقياس لقوة الربط بين الذرات، كما أنها مؤشر لقسوة المعدن أو ليونته. وعند مقارنة قيم حرارات التذرية لمجموعتي العناصر يتبين أن لعناصر اللانثانيدات حرارات تذرية أقل، ولعل هذا يعزى لوجود إلكترونات العناصر الانتقالية في الغليفات (nd) مما يجعلها أقسى من اللانثانيدات التي تقع إلكتروناتها في الغليف (4f)، ويبين الجدول ١–٦ قيم حرارات التذرية، أما جدول ١–٧ فيوضح حرارة التذرية، ودرجة الانصهار لعنصر اللانثانيوم مقارنة بعناصر أخرى:

جدول ١–٦ حرارات التذرية (ΔH^{o}_{f} لذرة واحدة في الحالة الغازية) بوحدة $kJ.\ mol^{-1}$

العنصر	حرارة التذرية	العنصر	حرارة التذرية
Ce	419	Tb	389
Pr	356	Dy	291
Nd	328	Ho	301
Pm	301	Er	317
Sm	207	Tm	232
Eu	178	Yb	152
Gd	398	Lu	376

جدول ١ – ٧ مقارنة قيم حرارة التذرية ودرجة الانصهار لعنصر اللانثانيوم مع بعض العناصر

العنصر	Re	W	Ta	Hf	Ba	Cs	La
حرارة التذرية $kJ.\ mol^{-1}$	779±8	849±13	782±6	611±17	182	79	423±6
درجة الانصهار ^{o}C	3150	3380	2997	2300	704	28.7	920

١ – ٨ – ٣ تكوين المركبات المعقدة

لكل من المجموعتين (الانتقالية واللانثانية) القدرة على تكوين المركبات المعقدة. والملاحظ تكون مثل هذه المركبات المعقدة للعناصر اللانثانية بشحنات موجبة عالية عند مقارنتها بتلك التي تكوّنها العناصر الانتقالية، وهي في هذه السمة أقرب ما تكون للعناصر القلوية منها للعناصر الانتقالية. وترتيب ميل الأيونات الرباعية والثلاثية والثنائية لعناصر اللانثانيدات لتكوين المركبات المعقدة هو:

$$(Ln^{4+} > Ln^{3+} > Ln^{2+})$$

والسبب هو أن أيون اللانثانيوم يميل لجذب الليجاند بقوة إلكتروستاتيكية. ومن أمثلة هذه المعقدات المعقد $[Ln(H_2O)_n]^{3+}$.

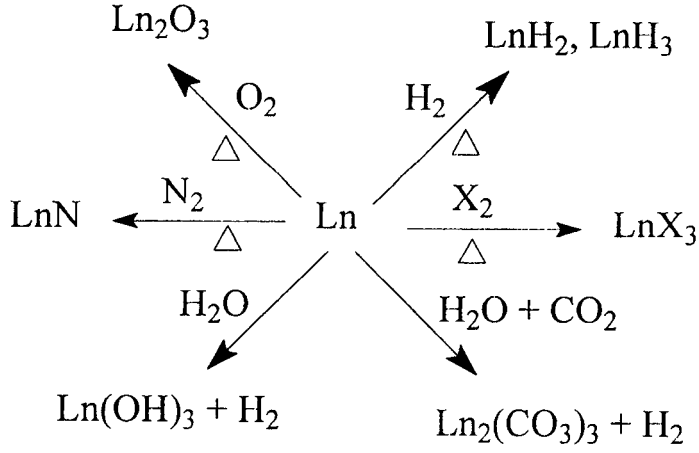
١ – ٨ – ٤ النشاط الكيميائي

تزداد فعالية العناصر اللانثانية عن العناصر الانتقالية، ويمكن اعتبار أن تفاعل العنصر اللانثاني مع الماء وانطلاق الهيدروجين دلالة على ازدياد نشاط العناصر اللانثانية مقارنة بالعناصر الانتقالية.

$$Ln + 3\,H_2O \longrightarrow Ln(OH)_3 + 1.5\,H_2O \qquad (13)$$

وتزداد هذه الفعالية مع ازدياد الوزن الذري تماماً كما هو الحال في مجموعات القطاع (s).

يوضح المخطط أدناه بعض هذه التفاعلات ، ويلاحظ التشابه مع تفاعلات مجموعات العناصر الواقعة في القطاع (s).



Δ = تسخين

ويوضح تكوين الهيدريدات بالتفاعل المباشر بين المعدن اللانثاني والهيدروجين الخاصية الانتقالية لهذه العناصر.

١-٨-٥ الخواص المغناطيسية*

تختلف الخواص المغناطيسية لأيونات العناصر اللانثانية عن أيونات العناصر الانتقالية، ويظهر هذا الاختلاف عند رسم العلاقة بين الاستجابة المغناطيسية (Magnetic Susceptebility) وعدد الإلكترونات في كل من الغليفين (f, d)، فأيونات العناصر الانتقالية تزداد استجابتها المغناطيسية بزيادة عدد الإلكترونات المفردة في الغليف (d)، أما أيونات العناصر اللانثانية فتتأثر الاستجابة بكيفية تحرك الإلكترونات في المدارات الفرعية للغليف (4f)، وبالحجب الحاصل لإلكترونات هذا الغليف لوجوده في عمق الذرة مما أبعده عن المؤثرات الخارجية.

١ - ٨ - ٦ الخواص الطيفية*

يتضح عند مقارنة أطياف الامتصاص للأيونات الثلاثية لكل من العناصر الانتقالية واللانثانيدات أن هناك اختلافاً في حدة الامتصاص بين هذه الأيونات، والملاحظ أن أطياف الامتصاص لأيونات العناصر اللانثانية أكثر حدة من تلك لأيونات العناصر الانتقالية، ولعل ذلك يعزى لحجب إلكترونات الغليف (4f) بإلكترونات (5s, 5p).

---

* تفاصيل أخرى في الفصل الثاني.

١ – ٩ مقارنة اللانثانيدات بالعناصر القلوية الأرضية*

ستقتصر المقارنة هنا بين عنصري اليوروبيوم (Eu) واليتيربيوم (Yb) اللانثانيين، وعنصري الكالسيوم (Ca) والإسترانشيوم (Sr) القلويين الأرضيين في النقاط التالية:

١ – ٩ – ١ أنصاف الأقطار الذرية والأيونية

يلاحظ تقارب أنصاف أقطار هذه العناصر الأربعة بوحدة الانجستروم (Å) مما يبرر وجود الشبه بين العناصر الأربعة:

Eu	2.04
Yb	1.92

Sr	2.15
Ca	1.97

كما يلاحظ أيضاً تقارب أنصاف أقطار الأيونات ثنائية الأكسدة لهذه العناصر الأربعة :

Eu^{2+}	1.12 Å
Yb^{2+}	0.94 Å

Sr^{2+}	1.13 Å
Ca^{2+}	0.99 Å

١ – ٩ – ٢ الكثافة

للعنصرين اللانثانيين (Eu , Yb) كثافة أعلى من العنصرين القلويين الأرضيين (Ca , Sr) بوحدة g/cm^3:

---

* تفاصيل أخرى في الفصل الثاني.

Eu 5.26	Ca 1.55
Yb 6.98	Sr 2.6

١ – ٩ – ٣ حرارة التذرية

تقل قيم حرارة التذرية للعنصرين اللانثانيين عن العنصرين القلويين الأرضيين، ويعزى هذا لوجود إلكترونات العناصر اللانثانية في الغليف (4f).

Eu	178	$kJ\cdot mol^{-1}$
Yb	152	$kJ\cdot mol^{-1}$

١ – ٩ – ٤ حالة الأكسدة الثنائية

تكون العناصر الأربعة (Yb, Eu, Ca, Sr) حالة الأكسدة الثنائية الثابتة، ويعزى هذا الثبات للترتيب الإلكتروني المميز لهذه العناصر، وهو ترتيب الغاز النبيل لعنصري (Ca, Sr) القلويين الأرضيين، أما بالنسبة للعنصرين اللانثانيين فترتيبهما المميز بالثبات يُعزى لنصف امتلاء الغليف (4f) في عنصر (Eu) وامتلائه في (Yb):

$_{20}Ca^{2+}$ $_{18}[Ar]\ 4s^0$

$_{38}Sr^{2+}$ $_{18}[Ar]\ 3d^{10}\ 4s^2\ 4P^6\ 5S^0$

$_{63}Eu^{2+}$ $_{54}[Xe]\ 4f^7\ 6s^0$

$_{70}Yb^{2+}$ $_{54}[Xe]\ 4f^{14}\ 6s^0$

١ – ٩ – ٥ الذوبان في النشادر السائل

تذوب كل العناصر الأربعة (Yb, Eu, Ca, Sr) في النشادر السائل مكونة محلولاً إلكتروليتياً جيد التوصيل للتيار الكهربائي؛ مما يؤهلها لتكون مواد مختزلة قوية، وذات فائدة في الكيمياء التحضيرية*.

* انظر كتاب "المدخل إلى كيمياء المحاليل اللامائية" مرجع رقم (١٠).