الفصل الثالث

الفصل الثالث

٣ – مركبات اللانثانيدات The Lanthanides Compounds

لعل من المناسب قبل الحديث عن مركبات عناصر اللانثانيدات الإشارة إلى أن العناصر اللانثانية تقسم إلى مجموعتين: خفيفة وثقيلة، تسمى الأولى مجموعة السيريوم، وتعرف الأخرى بمجموعة اليتريوم كما سبقت الإشارة لذلك في الفصل الثاني.

٣ – ١ مجموعة السيريوم

تنسب هذه المجموعة لعنصر السيريوم لوجوده بنسبه عالية هي نسبة وجود العنصر في الطبيعة، وتضم المجموعة العناصر: (La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd) التي تشترك في الصفات التالية:

٣ – ١ – ١ القاعدية

تتميز مركبات هذه العناصر بأنها ذات قاعدية عالية مشابهة لقاعدية مركبات عنصري (Ca, Sr) القلويين الأرضيين، وتتضح في الصفتين التاليتين.

أ – سهولة امتصاص أكاسيدها لغاز ثاني أكسيد الكربون في الهواء.

ب – تفاعلها الشديد مع الماء المصحوب بانطلاق غاز الهيدروجين.

٣ – ١ – ٢ الذوبانية

سبقت الإشارة لذوبانية نترات بعض العناصر اللانثانية في كل من الماء وحمض النتروجين في الفصل الثاني (ص ٥٨).

٣ – ٢ مجموعة اليتريوم

تنسب هذه المجموعة لعنصر اليتريوم وهو– كما سبق أن أشير إليه– أحد العناصر الانتقالية المصنفة ضمن العناصر اللانثانية*. [(Y), Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu] التي تشترك في الخواص التالية:

٣ – ٢ – ١ القاعدية Basicity

توصف مركبات هذه العناصر بأنها قاعدية، وإن كانت قاعديتها أقل من قاعدية مركبات عناصر المجموعة الخفيفة، حيث تشبه في قاعديتها عنصر الألمونيوم.

٣ – ٢ – ٢ الذوبانية

سبقت الإشارة لدراسة ذوبانية بعض المركبات اللانثانية (الكربونات والأكسالات) في الماء والأحماض في الفصل الثاني (ص ٥٨).

٣ – ٣ الأملاح المزدوجة

هي مركبات ناتجة عن ازدواج أملاح اللانثانيدات مع بعض الأملاح الأخرى، ويستفاد من الأملاح المزدوجة في فصل اللانثانيدات بعملية البلورة الجزئية، ومن أمثلتها:

---

* انظر الفصل الأول.

٣ – ٣ – ١ النترات المزدوجة The double Nitrates

ومن أمثلة هذا النوع من الأملاح نترات اللانثانيدات المزدوجة مع نترات الأمونيوم وصيغتها:

$Ln(NO_3)_3 . 2\ NH_4\ NO_3 . 4\ H_2O$

كذلك نترات المعادن ثنائية التكافؤ المزدوجة مثل:

$Ln_2^{3+}M_3.(NO_3)_{12}.24H_2O$

حيث M المعدن الثنائي التكافؤ.

٣ – ٣ – ٢ الكبريتات المزدوجة The Double Sulphates

من أمثلة هذا النوع من الأملاح كبريتات الصوديوم المزدوجة مع كبريتات اللانثانيدات مثل: [$Ln_2\ (SO_4)_3 . 3Na_2\ SO_4 . 12H_2O$] .

٣ – ٣ – ٣ الكربونات المزدوجة The Double carbonates

أي كربونات اللانثانيدات المزدوجة مع كربونات عناصر أخرى مثل: كربونات الصوديوم المزدوجة ذات الصيغة:

$Ln_2(CO_3)_3.Na_2CO_3$

وقد استخدمت هذه الأملاح وغيرها في عملية فصل اللانثانيدات بعملية البلورة الجزئية، وعلى أي حال يلاحظ على هذه الأملاح أنها أيونية، وأن أيون اللانثانيد ثابت في حالات الأكسدة الأعلى من الثنائية كالثلاثية مثلاً أو الرباعية.

تتأثر اللانثانيدات بقدر قليل بالماء مع ازدياد قابليتها للتميؤ كلما نقص الحجم وتكون مركب أيوني آخر وفق التفاعل التالي:

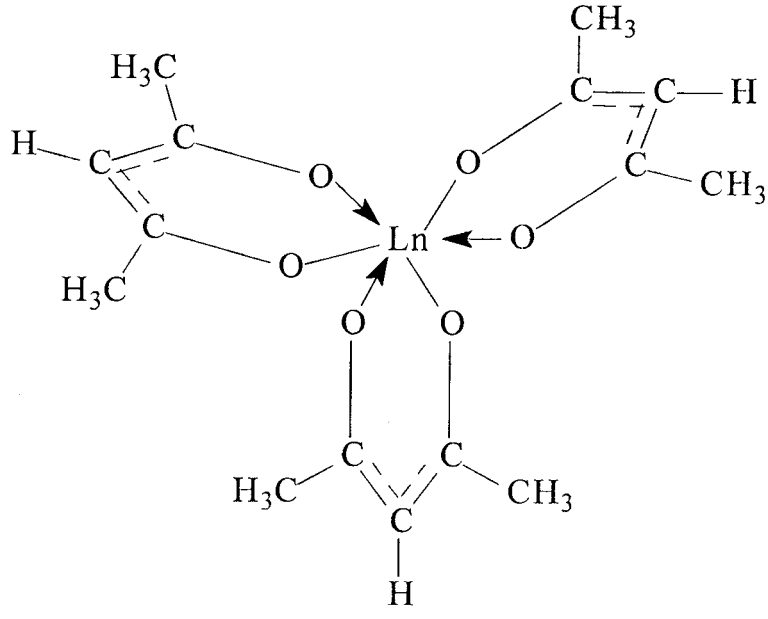
$$Ln(H_2O)_6^{3+} + H_2O \rightleftharpoons Ln(H_2O)_5(OH)^{2+} + H_3O^+ \qquad (1)$$

٣ – ٤ المركبات المعقدة The complex compounds

سبقت الإشارة إلى أن إلكترونات الغليف (4f) لا تشارك في تكوين الرابطة في المركبات اللانثانية، والواقع أن هناك استثناء لذلك في مركبات العناصر اللانثانية الثقيلة التي يستخدم فيها مدار (s) مع جميع مدارات (p, d) الفرعية لتكوين غلاف تكافؤ واحد (one valence shell) لذا فإن أعداد التناسق العالية تعني رتبة رابطة أقل، وكذلك الحال تستخدم إلكترونات (4f) في حالة تكوين الشكل المكعبي المنتظم (regular cube) بعدد تناسق منخفض للمعدن، وعند المقارنة بين الأيونات الثلاثية لكل من العناصر اللانثانية والانتقالية يلاحظ نقص قابلية أيونات اللانثانيدات الثلاثية التكافؤ (Ln^{3+}) لتكوين المركبات المعقدة عن مثيلاتها من أيونات العناصر الانتقالية مثل (Fe^{3+}, Cr^{3+}) التي تكون معقدات عديدة وبسهولة، وقد يعزى سبب الإحجام عن تكوين المعقدات لكبر حجم أيونات عناصر مجموعة السكانديوم وانخفاض السالبية الكهربائية لهذه العناصر التي بدورها تمنع إمكانية الارتباط التساهمي، ولقد اكتسبت المركبات ذات أعداد التناسق العالية مؤخراً أهمية كبيرة، فيما يلي أمثلة لبعض هذه المركبات بأعداد تناسق مختلفة:

٣ – ٤ – ١ عدد التناسق (6)

تكوِّن معظم العناصر اللانثانية مركبات معقدة بعدد التناسق (6)، ومن أمثلة هذا النوع من المعقدات (Lanthanumtriacetylacetone) أو $La(acac)_3$. ترتبط في هذا المعقد ذرة المعدن بذرة الأكسجين، وهي تعد من أقوى الذرات المانحة للإلكترونات، وتكوِّن رابطة تساهمية مع ذرة العنصر اللانثاني، وهذا أحد الأمثلة على المعقدات غير الذائبة في الماء (تذوب في المذيبات العضوية) ويمكن توضيح تركيب المعقد كما يلي:



ومن أمثلة المعقدات الذائبة في الماء تلك التي تكونها الأحماض الكربوكسيلية مثل: حمض الستريك $HOOC.CH_2(COH).(COH)CH_2COOH$ التي- أيضاً- تتكون مع المعقد المخلبي (EDTA). يستخدم هذا النوع من المركبات في فصل اللانثانيدات بطريقة التبادل الأيوني، وهناك أمثلة أخرى لمركبات عدد التناسق لذرتها المركزية يساوي (6) مثل ($YbSe, SmO, EuTe, YbI_2$)، والمركب $Ln(C_6H_5COCH = COC_6H_5)_3$ الذي يعبر عنه اختصاراً بـ $Ln(diket)_3$ والمركبين الأيونيين ($Ln\ X_6^{3-}$) حيث ($X = Cl, Br$) و $[Sc(NCS)_2(bipy)_2]^+$ الذي له الشكل الفراغي الثماني السطوح (octahedral) كما أن للمركب $Cs_2[CeCl_6]$ أيضاً الشكل الثماني الأوجه (السطوح) نفسه.

ومن أمثلة المركبات الأكتينية ذات العدد التناسقي (6) كل من $[UCl_6]^{2-}$ بعدد الأكسدة (+4) لعنصر اليورانيوم والمركب $[UF_6]^-$ بعدد الأكسدة (+5)، وكذلك المركب $U(acac)_3$ التي لها جميعاً الشكل الثماني السطوح.

٣ – ٤ – ٢ عدد التناسق (7)

هناك مجموعة من المركبات التي يكون عدد التناسق لعنصرها اللانثاني مساوياً لـــ (7)، ومن أمثلتها المركبات التالية:

$Y(C_6H_6CO\,CH=COCH_3)_3.H_2O$, La_2O_2S, $La(acac)_3.H_2O$

يعرف عدد من المركبات الأكتينية ذات الشكل الثماني السطوح بعدد التناسق (7) مثل المركب Li_4UO_5 حيث عدد الأكسدة لعنصر اليورانيوم يساوي (+6).

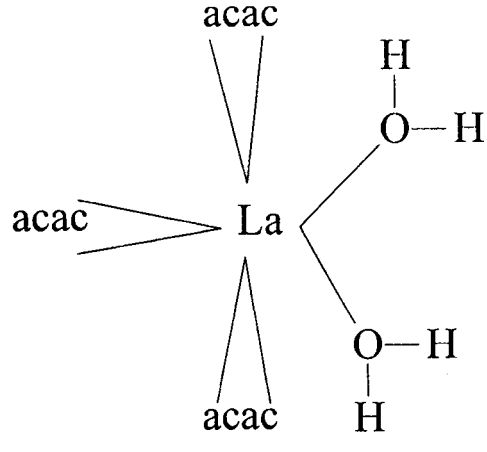
٣ – ٤ – ٣ عدد التناسق (8)

يوجد عدد من المركبات التي يكون فيها العنصر اللانثاني بعدد التناســـق (8) منها:

أ – المعقد

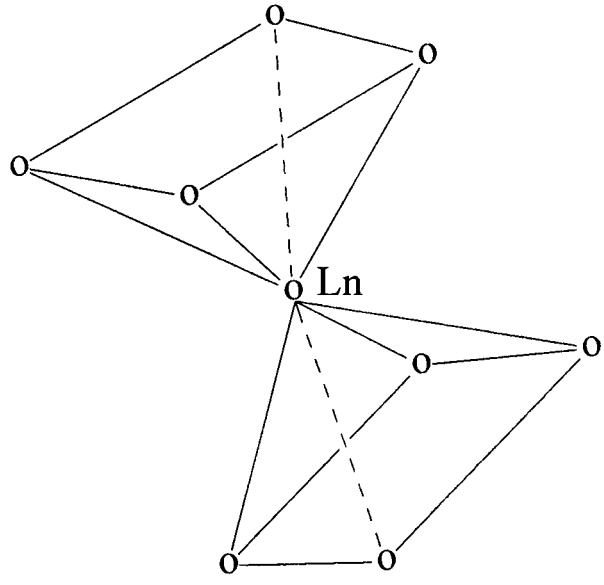
$La(acac)_3(H_2O)_2$

وتركيبه:



أما شكله الهندسي فموشور رباعي متعاكس منحرف (Square antiprismatic) وللمركب $(NH_4)_2$ [CeF_6] الشكل نفسه.

ب – المعقد $Ce(acac)_4$ والمركب الأيوني $Yb(CF_3COCHCOCF_3)_4^-$، ولهذين المركبين الشكل الفراغي التالي:



رباعي متعاكس منحرف

ومن المركبات الأخرى من هذا النوع المعقد:

NH_4 [Pr (C_4H_3 S CO. CH = CO. $CF_3)_4$] H_2O

والمركب Gd_2S_3 الذي له الشكل الموشوري المثلثي الثنائي، وكذا المركب [Pr (TTA)$_4$ H_2O] (NH_4) حيث الرمز (TTA) للثينويل الثلاثي فلوروأسيتون وصيغته ($C_4H_3SCOCH_2$ $COCF_3$) أما الشكل الفراغي فهو ذو الاثني عشر سطحاً.

ومن أمثلة هذا النوع من المركبات الأكتينية كل من ($PuPr_3$) الذي له الشكل الموشوري المثلثي الثنائي، والمركبين (UF_3) و [$(Et_4N)_4U(NCS)_8$] اللذين لهما

الشكل المكعبي، وكذلك المركبين M_2UF_8 و $[Th(OX)_4]^{4-}$ اللذين لهما الشكل الاثني عشر سطحاً، أما المركب (ThI_4) فله الشكل الموشوري المربعي المتعاكس، وأخيراً هناك المركبان (UO_2) و (ThO_2).

٣ – ٤ – ٤ عدد التناسق (9)

من أمثلة المركبات التي عدد التناسق فيها للعنصر اللانثاني (9) كل من:

أ – المعقد $M^1[Ln(EDTA)].8H_2O$ حيث EDTA ترمز لليجاند Ethylenediaminetetraacetate.

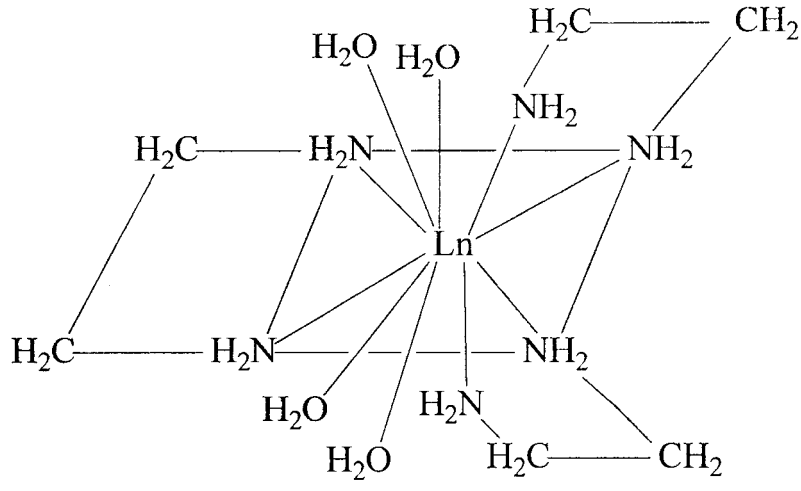
ب – المعقد $Nd(BrO_3)_3.9H_2O$. هذا المركب يحوي الأيون التناسقي $[Nd(H_2O)_9]$.

جـ – المعقد $[Nd(H_2O)_9]^{+3}$ لهذين المركبين الشكل الموشوري الثلاثي المنحرف.

د – المعقد $Ln(C_2H_5SO_4)_2.9H_2O$، ومن أمثلة المركبات الأكتينية المعقدة ذات العدد التناسقي (9) المركب (K_2Pa+5F_7) الذي يتميز بشكل البنية المعقدة، ومن الأمثلة الأخرى المركب (UCl_3)، والمركب ($AmCl_3$)، وكذلك $LaCl_3$ و $GdCl_3$.

٣ – ٤ – ٥ عدد التناسق (10)

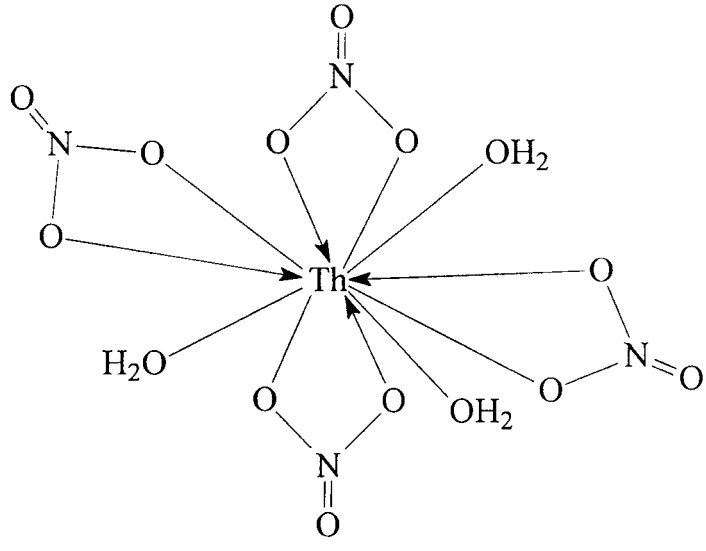
من أمثلة هذا النوع المعقد $Ce(NO_3)_5^{2-}$ حيث ترتبط مجموعة النترات بذرتي أكسجين (Bidentate)، ومن الأمثلة الأخرى لمركبات لها البنية المعقدة كل من: $[Ce(NO_3)_4(OPPh_3)_2]$ و $[La_2(CO_3)_3.8H_2O]$ بالإضافة لذلك هناك أمثلة أخرى لذرتها المركزية عدد التناسق (10)، مثال ذلك كل من المركب $[La(EDTA)_2.(H_2O)_6]$ والمركب $[La(bipyridy)_2(NO_3)_3]$. وأخيراً المركب $Ln(H_2O)_4EDTA.3H_2O$. للمركب الأخير التركيب التالي حيث يحتل EDTA ستة مواقع.



ترتبط ذرة المعدن بستة مواضع بـ (EDTA) وبأربعة مواضع بجزئيات الماء. توجد جزيئات الماء في جهة واحدة من عنصر (Ln) بينما توجد ذرتا النتروجين لمعقد (EDTA) في الاتجاه المضاد، أما ذرات الأكسجين الأربع وجزيء الماء فتوجد في أماكن وسط المستوى، وبالنسبة للمركب الأكتيني $K_4Th(OX)_4.2H_2O$ فله الشكل الموشوري المربعي الثنائي.

٣ – ٤ – ٦ عدد التناسق (11)

ترتبط في هذا المركب أربع مجموعات من النترات ثنائية المخلب وثلاثة من جزيئات الماء $[Th(NO_3)_4(H_2O)_3]$.



٣ – ٤ – ٧ عدد التناسق (12)

من مركبات هذا النوع كل من المعقدات:

$(NH_4)_2[Ce(NO_3)_6]$ و $La_2(SO_4)_3.9H_2O$ و $Ce_2Mg_3(NO_3)_{12}.24H_2O$ و $Ce(NO_3)_6^{3-}$ ولكلٍ الشكل العشريني السطوح المنحرف.

يلاحظ ثبات المعقدات التي يكونها السكانديوم لصغر حجمه مقارنه بالعناصر اللانثانية الأخرى، فنجد مثلاً أن المعقد $Sc(acac)_3$ يتسامى عند الدرجة (200°C) في حين تتكسر المعقدات الأخرى بالتسخين، ويمكننا استخدام هذه الخاصية لفصل اللانثانيدات عن الأكتنيدات؛ لأن الأخيرة تكوِّن معقدات أقل ثباتاً.

يمكن الإشارة هنا إلى أن العناصر الثقيلة مثل: عنصر الأكتنيوم (Ac) أقل ميلاً لتكوين المعقدات من العناصر الأخرى؛ ولهذا فإن اللانثانيدات يمكن أن تُستخلص في مذيبات عضوية مثل (tributyl phosphate) حيث يتكوَّن المعقد، بينما في حالة الأكتنيوم يستخلص بقدر أقل تحت هذه الظروف، ويعد المعقد

$[Th(NO_3)_6]^{-2}$ مثالاً لمركب أكتيني عدد تناسقه (12) وشكله عشريني السطوح غير المنتظم.

٣ – ٥ المركبات الحافزة

تستخدم الأكاسيد اللانثانية حوافز في عدد من التفاعلات، وتتفاوت الآراء حول تفسير قدرتها على الحفز، وهذه الآراء هي:

أ– القدرة الحفزية دالة للعدد الذري، والخاصية المغناطيسية.

ب– تعتمد قدرة المركب الحفزية على طاقة ربط ذرات الأكسجين بالمعدن.

جـ– تعتمد على البنية الإلكترونية للغليف (4f).

إذا أخذنا الاحتمال الأول فيعزى الحفز إلى عاملين:

أ – طاقة التبادل بين إلكترونات (4f).

ب – الجذب الإلكتروني بين إلكترونات الغلاف [Xe] و (4f).

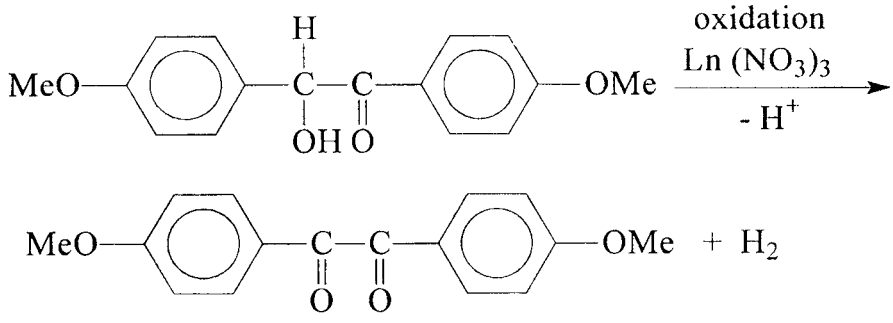
وترتيب الأكاسيد المستخدمة لأكسدة الميثان هو:

$$Sm_2O_3 > Tm_2O_3 > Eu_2O_3$$

	عدد الإلكترونات المفردة في 4f
$_{62}Sm^{3+}$	5
$_{63}Eu^{3+}$	6
$_{69}Tm^{3+}$	2

وقد يختلف هذا الترتيب لاختلاف مصدر وطريقة تحضير الأكسيد.

مثال لاستخدام مركب لانثاني (ملح) في عملية أكسدة:

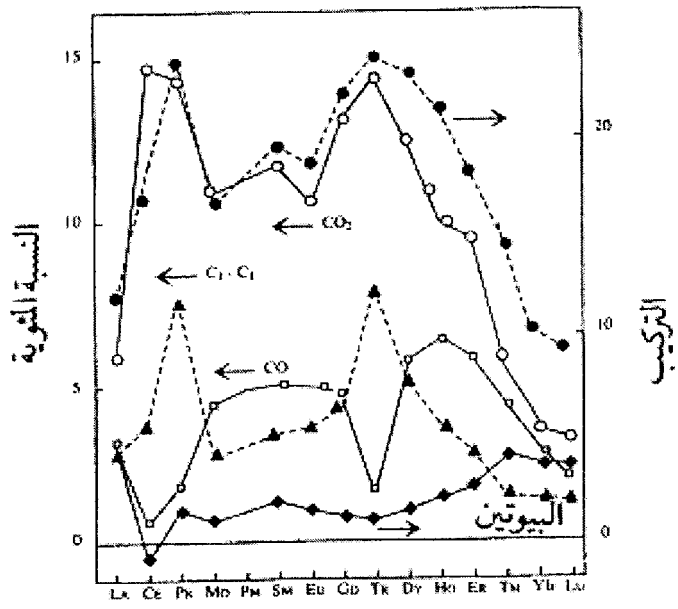


مثال آخر هاليد لانثاني

$$RCHO + MeOH \xrightarrow[HC(OMe)_3]{LnCl_3} RCH(OMe)_2 + H_2O$$

(Ln = La, Nd, Er, Yb)

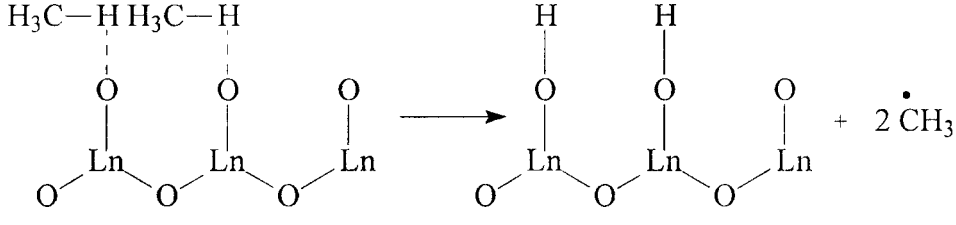
وقد برهنت الدراسة أن أكسيد اللانثانيوم La_2O_3 أقلها نشاطاً بينما Ce_2O_3 أكثرها نشاطاً حفزياً، ويقل النشاط بزيادة العدد الذري، من Ce إلى Gd ثم يزداد عند Tb ليبدأ بالنقص من بعده مع زيادة العدد الذري، وهذا ما يلاحظ مع منحنى الخاصية المغناطيسية التي يشغل القمة فيها عنصرا Pr، Dy ، انظر الشكلين (٣-١) و (٢-١٢).



شكل ٣–١ كميات النواتج من أكسدة البيوتان باستخدام الحوافز الأكسيدية للاثنانيدات مقارنة بالعدد الذري. (لاحظ وجه الشبه في المنحنيات مع منحنى المغناطيسية شكل ٢ – ١٢).

يتضح من هذا الرسم تشابه في المنحنيات بين علاقة العزم المغناطيسي لأيونات اللانثانيدات وعلاقة أكسدة البيوتين حيث نجد قمتين عند العنصرين (Pr) و (Dy) في كلا الرسمين.

وبخصوص ميكانيكية الحفز فقد اتضح من الأبحاث تحول الميثان إلى الجذر (CH_3) الذي يتجمع ليعطي (C_2H_6) كما يلي:



$$2\,\dot{C}H_3 \longrightarrow C_2H_6$$

أما أملاح اللانثانيدات فتلعب دوراً مهماً في عمليات الحفز وبالذات في أكسدة المركبات العضوية، فمثلاً تستخدم نترات العناصر (La, Sm, Eu, Tm, Yb) مـــواد حافزة.

وتستخدم الهاليدات أيضاً، مثال:

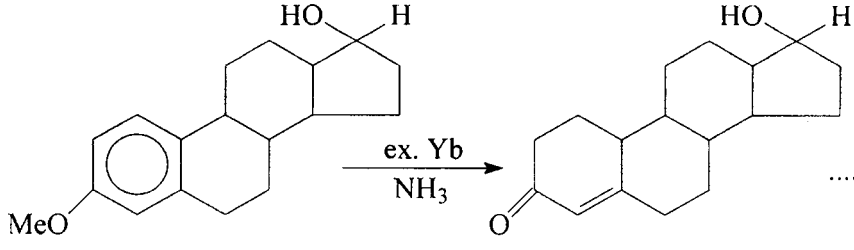
$$RCHO + MeOH \longrightarrow RCH(OMe)_2 \cdots\cdots \quad (2)$$

(Ln = La, Ce, Nd, Er, Yb)

كما يستفاد من الخاصية القلوية لهذه العناصر، وتستخدم محاليلها في النشادر اللامائي مواد مختزلة (وهذا يقارن بمحاليل العناصر القلوية في النشـــادر)، فمـــثلاً محلول (Yb) في النشادر:

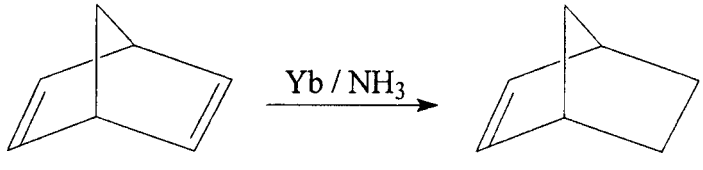
$$Yb^0 + X\ NH_3 \longrightarrow Yb^{2+} + 2e^-(NH_3)_X \cdots\cdots\cdots \quad (3)$$

يظل ثابتاً عند درجة حرارة (-33°C) لعدة ساعات، وهو يستخدم فـــي تحويـــل الكيتونات غير المشبعة لكيتونات مشبعة والألكينات إلى الكاينات:



.....(4)

كما لهذا المحلول المقدرة على اختزال اقتنائي (Selective) للـــروابط المضـــاعفة، مثال:



.....(5)