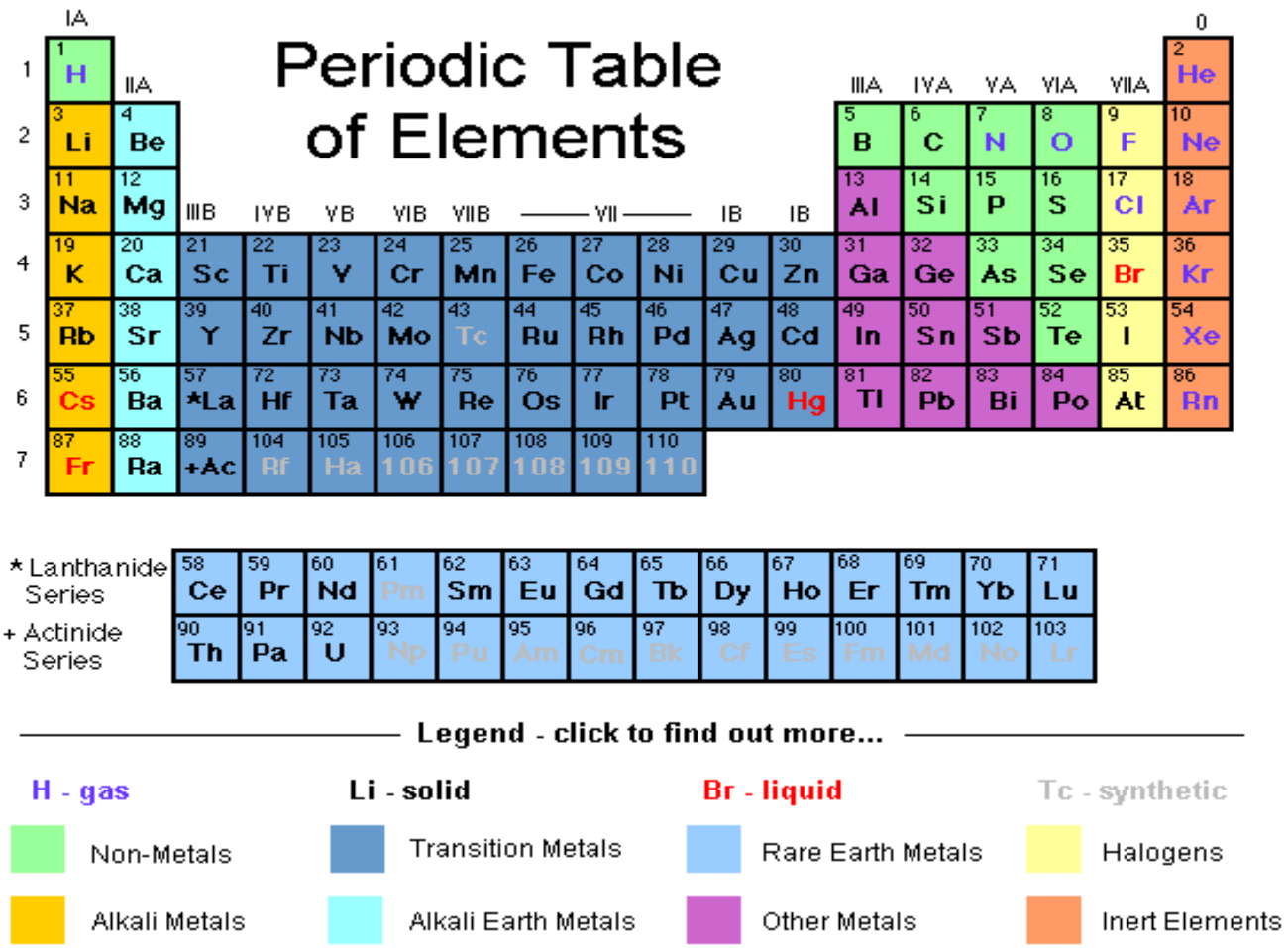

هناك صنفان من العناصر الانتقالية Transition elements او Transition metals وهي مرتبة حسب تركيبها الإلكتروني :

١- العناصر الانتقالية الأساسية (Transition elements) :

تمتاز بوجود عدد من الالكترونات لا يصل لحد التشبع في مستوى الطاقة الداخلي (d) وتنتهي بالتشكيل الالكتروني ($(n-1)\ d^{1-9}\ ns^2$) مع ملاحظة وجود إلكترونين في المدار ns غير ضرورياً ، وتسمى هذه المجموعة بعناصر "d-block elements" . (العناصر او ايوناتها التي تحتوي على غلاف d غير ممتلأ وبذلك يخرج من هذا التعريف عناصر الخارصين والكادميوم والزئبق لان غلافها الخارجي d يكون ممتلأ في كلا الحالتين الذرة وايوناتها) في نفس الوقت يمكن اعتبار هذه العناصر (الخارصين والكادميوم والزئبق) من العناصر الانتقالية وذلك لامتلاكها نفس خصائص العناصر الانتقالية

٢- -العناصر الانتقالية الداخلية (Inner Transition elements) :

سميت بهذا الاسم لأنها تقع ضمن متسلسلات العناصر الانتقالية الأساسية ويطلق عليها أيضا العناصر الأرضية النادرة ، وتتميز بأن الغلاف (f) غير مشبع بالإضافة إلى الغلاف (d) أيضاً غير مشبع وتنقسم إلى مجموعتين :

أ- مجموعة اللانثانيدات وتحتوي على مدار (4f) ممتلئ جزئيا أو كليا .

ب- مجموعة الاكتينيدات وتحتوي على مدار (5f) ممتلئ جزئيا أو كليا .

ويطلق على هذه المجموعة بعناصر "f-block elements" .

اولا :- العناصر الانتقالية الأساسية (Transition elements) والتي تسمى "d-block elements" :

تعريف العنصر الانتقالي Definition of the transition element:

هو العنصر الذي يحتوي على المدار (d) أو (f) ممتلئ جزئيا بالالكترونات سواء في الحالة الذرية أو في أي حالة من حالات أكسدتها ، يعني ذلك أنه من الممكن معاملة فلزات العاملة (Coinage metal) النحاس والفضة والذهب باعتبارها فلزات انتقالية ، فأيون النحاس الثنائي الموجب له الترتيب الإلكتروني ($3d^9$) ويمتلك أيون الفضة الترتيب الإلكتروني ($4d^9$) وكذلك يمتلك أيون الذهب الثلاثي الموجب الترتيب الإلكتروني ($5d^8$) ، وبالرجوع إلى الجدول الدوري يمكن أن نتعرف على (58) عنصر يمكن اعتبارها عناصر انتقالية ، وتنقسم العناصر الانتقالية إلى ثلاثة مجاميع رئيسية (3d) و (4d) و (5d) .

العناصر الانتقالية الرئيسة

IIIB	IVB	VB	VIB	VIIB	VIIIB			IB	IIB
21 Sc $3d^1 4s^2$	22 Ti $3d^2 4s^2$	23 V $3d^3 4s^2$	24 Cr $3d^5 4s^1$	25 Mn $3d^5 4s^2$	26 Fe $3d^6 4s^2$	27 Co $3d^7 4s^2$	28 Ni $3d^8 4s^2$	29 Cu $3d^{10} 4s^1$	30 Zn $3d^{10} 4s^2$
39 Y $4d^1 5s^2$	40 Zr $4d^2 5s^2$	41 Nb $4d^4 5s^1$	42 Mo $4d^5 5s^1$	43 Tc $4d^5 5s^2$	44 Ru $4d^7 5s^1$	45 Rh $4d^8 5s^1$	46 Pd $4d^{10} 5s^0$	47 Ag $4d^{10} 5s^1$	48 Cd $4d^{10} 5s^2$
57 *La $5d^1 6s^2$	72 Hf $5d^2 6s^2$	73 Ta $5d^3 6s^2$	74 W $5d^4 6s^2$	75 Re $5d^5 6s^2$	76 Os $5d^6 6s^2$	77 Ir $5d^7 6s^2$	78 Pt $5d^9 6s^1$	79 Au $5d^{10} 6s^1$	80 Hg $5d^{10} 6s^2$
89 Ac** $6d^1 7s^2$	104 Rf $6d^2 7s^2$	105 Ha $6d^3 7s^2$	106 Sg $6d^4 7s^2$	107 Ns $6d^5 7s^2$	108 Hs $6d^6 7s^2$	109 Mt $6d^7 7s^2$	110 $6d^8 7s^2$	111 $6d^{10} 7s^1$	

نلاحظ ان الفرق في العدد الذري بين السلسلة الاولى والثانية يساوي (١٨) وبين الثانية والثالثة (٣٢) (باستثناء اللانثانيوم La)

أهمية العناصر الانتقالية The importance of transitional elements

تعزى أهميتها لقدرتها على تكوين معقدات ، ويرجع ذلك إلى أن هذه العناصر :

١- نصف قطرها صغير .

٢-شحنتها الموجبة عالية .

٣-لها مدارات فارغة ذات طاقة مناسبة لكي تستقبل أزواج الإلكترونات من المجموعات التناسقية .

الترتيب الالكتروني لعناصر المجموعة (d) العناصر الانتقالية

The Electronic configuration of group (d) elements Transition elements

للعناصر الانتقالية الأساسية لها التركيب الالكتروني العام ($(n-1)d^x \; nS^2$) حيث (x = 1- 9) غير أن طاقتي (S) و (d) متقاربتين جدا ولهذا قد يختلف الترتيب الإلكتروني عن ما سبق ذكره في حالة الاستقرار أي أن ليس من الضروري أن يكون هناك إلكترونان في الغلاف (S) ، ومن أهم أسباب ذلك زيادة طاقة الازدواج على الفرق بين طاقتي الأغلفة المذكورة ومن أمثلة ذلك التركيب الإلكتروني للكروم والنحاس في المتسلسلة الأولى :

Cu (29) = $[Ar]4S^1\ 3d^{10}$ Cr (24) = $[Ar]4S^1\ 3d^5$

وذلك لكون الأغلفة الممتلئة ونصف الممتلئة تكون أكثر استقرارا وعليه فإن هناك قوة دافعة أما لأخذ إلكترون من أحد الاوربتالات للحصول على غلاف ممتلئ أو نصف ممتلئ (حالة الكروم والنحاس) أو أن تبعد الإلكترون الزائد إلى اوربتال آخر له طاقة مشابهة للحصول على غلاف نصف ممتلئ كما في حالة الجادولينيوم (Gd) من مجموعة (f) حيث تركيبه الالكتروني ($4S^2\ 5d^1\ 4f^7$) .

عناصر الكتلة (d) السلاسل الانتقالية الأولى والثانية والثالثة :

العناصر الانتقالية الأساسية : وهى عناصر الفئة (d) وهذه العناصر جميع مستوياتها الرئيسية مكتملة ما عدا المستويين الرئيسيين الأخيرين وتشمل :

السلسلة الانتقالية الأولى (3d) :

تحتوي عناصر هذه المجموعة على المدار (3d) ممتلئ جزئيا وتبدأ عناصر هذه المجموعة بعنصر السكانديوم (Sc_{21}) الذي له التوزيع الالكتروني ($3d^24s^1$) ويعتبر هذا العنصر أخف عناصر هذه المجموعة وتحتوي العناصر التالية للسكانديوم على المدار (d) ممتلئ جزئيا ماعدا (عنصر النحاس أو أحد أيوناته وأيون السكانديوم) ، وتنتهي هذه المجموعة بعنصر الزنك (Zn_{30}) الذي له التوزيع الالكتروني ($3d^{10}4s^2$) ولا يحتوي هذا العنصر على المدار (d) ممتلئ جزئيا حتى أيوناته لا تحتوي على المدار (d) ممتلئ جزئيا .

السلسلة الانتقالية الثانية (4d) :

تحتوي عناصر هذه المجموعة على المدار (4d) ممتلئ جزئيا ، عناصر هذه المجموعة هي (Y , Zr , Nb , Mo , Tc , Ru , Rh , Pd , Ag) تشمل هذه العناصر على المدار 4d ممتلئ جزئيا ما عدا (Cd) الكادميوم وأيون (Ag) الفضة ، كما تشمل أحد أيوناتها التنشيطية على المدار (4d) مملئ جزئيا (كلهم ما عدا اليتريوم) ، مرة أخرى نجد عناصر لا تحتوي على امتلاء جزيء في المدار (d) ، حتى نصل إلى عنصر اللانثانيوم ذو التركيب الالكتروني في المدار الأخير ($6s^2\ 5d^1$) ، وبعد عنصر اللانثانيوم نلاحظ أن الإلكترونات لا تتجه لملئ المدار (5d) ولكننا نلاحظ أن الالكترونات تملى المدار (4f) حيث أنه أصبح أكثر استقرار من المدار (5d) وتشتمل هذه المجموعة من العناصر عنصر السيريوم (Ce_{58}) ($Xe_{54}\ 6s^2\ 4f^1\ 5d^1$) حتى عنصر اللوتيتيوم ($Lu_{71}$) ($Xe_{54}\ 6s^2\ 4f^{14}\ 5d^1$) ونظرا لأنها تأتي بعد عنصر اللانثانيوم فقد سميت باللانثانيدات وتسمى أيضا بالعناصر الأرضية النادرة للأسباب الآتية :

١-خامات هذه العناصر توجد على صورة أكاسيد وكلمة أكسيد تعني أرض (earth) ولذلك سميت أرضية .

٢-خامات هذه العناصر توجد مختلطة مع بعضها البعض وقد وجد العلماء صعوبات عديدة لفصل كل عنصر بصورة نقية عن باقي العناصر المختلطة به ولذلك سميت نادرة .

ولكن تسميتها بأنها عناصر نادرة غير دقيقة للأسباب الآتية :

١- خامات هذه العناصر ليست نادرة لأنها توجد في الطبيعة بنسبة أكبر من وجود كثير من العناصر المتوفرة مثل اليود والبزموث .

٢-يمكن حاليا فصل عناصر اللانثانيدات عن بعضها بسهولة بواسطة المبادلات الأيونية ولها نشاط كيميائي ومتشابهة إلى حد كبير في خواصها الكيميائية وتشبه في تفاعلاتها عنصر الكالسيوم وغالبا ثلاثية التكافؤ لأن إلكترونات التكافؤ فيها جميعا هي ($6s^2\ 5d^1$) كما يتضح من التفاعلات الآتية :

$$2Ce + 6H_2O \longrightarrow 2Ce(OH)_3 + 3H_2$$

$$Ce(OH)_3 + 3HCl \longrightarrow CeCl_3 + 3H_2O$$

السلسلة الانتقالية الثالثة (5d) :

تشتمل عناصر هذه المجموعة على المدار (5d) ممتلئ جزئيا وتبدأ بعنصر الهافنيوم (Hf) له التركيب الالكتروني ($6s^2\ 5d^2$) بعد ذلك يأتي (Ta , W , Re , Os , Ir , Pt , Au) كل من هذه العناصر أو أحد أيوناتها يحتوى على المدار (5d) ممتلئ جزئيا في العنصر المتعادل أو أحد أيوناته ما عدا الذهب في العنصر المتعادل . ونلاحظ بعد عنصر الزئبق لا يمكن مشاهدة فراغات في المدار (d) وهكذا حتى نصل إلى عنصر الأكتنيوم ذو التركيب الالكتروني ($7s^2\ 6d^1$) حيث تبدأ الإلكترونات في ملء المدار (5f) وتكوين مجموعة جديدة تحتوي على (14) عنصر تعرف بالاكتنيدات تبدأ بعنصر الثوريوم (Th_{90}) ($Rn_{86}\ 7s^2\ 5f^1\ 6d^1$) وتنتهي بعنصر اللورنسيوم Lw (Lw_{103}) ($Rn_{86}\ 7s^2\ 5f^{14}\ 6d^1$) ويلاحظ فيها ما يأتي :

١-عدد عناصرها (14) عنصر .

٢-تسمى الاكتينيدات بالعناصر المشعة لأن أنويتها غير مستقرة .

٣-يوجد في الطبيعة منها ثلاث عناصر فقط هي الثوريوم (Th_{90}) والبروتواكتنيوم (Pa_{91}) اليورانيوم (U_{92}) .

٤-باقي العناصر لا توجد في الطبيعة ولكنها تحضر صناعيا في المفاعلات الذرية ، ويمكن الحصول عليها بقذف أنوية العناصر الثقيلة بقذائف النيوترون أو بنويات عناصر خفيفة مثل الهليوم أو الكربون .

الخواص العامة للعناصر الانتقالية General characteristics of transitional elements:

اذا تعتمد الخواص الفيزيائية والكيميائية لعناصر المتسلسلات الانتقاليةُ على التوزيعُ الإلكترون للمجالين n s , (n –1)d ان وجود اوربتال (d) في هذه العناصر ادى الى ظهور صفات معينة ميزت هذه العناصر يمكن اجمالها بالنقاط التالية

١- التشابه في الصفات الكيميائية والفيزيائية chemical and physical properties بشكل افقي في السلاسل وليس بشكل عمودي كما هو الحال في العناصر الممثلة
٢- جميعها فلزات مثالية ، فهي صلبة وقوية وهذا يودي الى قوة الاصرة (فلز – فلز) وبتالي يؤدي الى ترتيبها في تراكيب او اشكال من نوع الرص المحكم لذلك تكون وقابليتها للتوصيل الحراري thermal conductivity والتوصيل الكهربائي electrical conductivity عالية ، كما ان لها درجات انصهار melting point ودرجات غليان boiling point مرتفعة .
٣- وجود فرق قليل في الطاقة بين الكترونات الغلاف ns والغلاف (n-1)d ادى الى امكانية اشتراك الكترونات هذين الغلافين في عملية التاصر ، ونتيجة لذلك فان العناصر الانتقالية تمتلك حالات تأكسدية متغيرة ومختلفة في مركباتها هناك بعض الاستثناءات لهذه القاعدة مثل الزنك والكادميوم .

٤- تكون سبائك مع بعضها البعض ومع الفلزات الأخرى .يمكن انتاج سبائك قوية ذات استخدامات صناعية مهمة مثل سبيكة الحديد المقاوم للصدأ وتسمى stainless steel وهي خليط من الحديد والكروم .
٥- أغلبها كهروموجيه غير أن قسما قليلا منها لا يتأثر بالأحماض البسيطة وذلك لانخفاض قيم جهود أقطابها .
٦- ايونات العناصر الانتقالية بشكل عام تحتوي على الكترونات منفردة unpaired electron مما يجعلها تتصف بخواص بارا مغناطسية وتكون معقدات ملونة

تتصف بقابلية ايوناتها على تكوين معقدات عالية الاستقرار وذلك لصغر حجم ايوناتها وشحنتها العالية اضافة الى امتلاكها اوربتالات فارغة تستوعب من خلالها المزدوجات الالكترونية القادمة من الليكاندات ، ونلاحظ الاستقرارية العالية للمعقدات العناصر الانتقالية بالمقارنة مع اللمعقدات المتكونة مع العناصر الممثلة وترجع الاستقرارية العالية الى وجود الغلاف d الذي يعتبر ذا عامل حجب ضعيف مما يؤدي الى امتلاكها (الايونات الانتقالية) لشحنة نووية عالية تمكنه من سحب الليكاندات بقوة تجاهه مما يزيد قوة التاصر بينهما وتكون عالية الاستقرارية . مركبات هذه الفلزات ملونة غالبا ويرجع ذلك إلى الانتقال الداخلي للإلكترونات داخل المدار (d) ، حيث أن هذا الانتقال يحتاج إلى طاقة بسيطة يمتصها من الضوء المرئي كما الحال في أملاح النحاس حيث أن هذه الأملاح تبدو زرقاء لأن الانتقال (d-d) يحتاج إلى طاقة بسيطة يستمدها من امتصاص اللون الأحمر وبالتالي الضوء المنتقل يحتوي على كمية أكبر من الألوان الأخرى غالبيتها الأزرق وبالتالي تبدو أملاح النحاس ملونة باللون الأزرق ، هذه الظاهرة لا تحدث في أملاح العناصر (s , p) حيث أن الالكترونات في هذه الأملاح لا تنتقل انتقالا داخليا أي (s-s) ، (p-p) إنما تنتقل إلى المدارات الخارجية وهذا يحتاج كمية طاقة كبيرة تمتص من المنطقة الفوق البنفسجية وهذه المنطقة غير ملونة وبالتالي فإن أملاح الـ (s , p) غير ملونة .

٧- تستخدم كعوامل مساعدة في التفاعلات المختبرية او الصناعية ومثال على ذلك في عمليات الهدرجة وتستخدم عناصر النيكل والبلاديوم كذلك في عمليات الاكسدة وايضا Pt ,V_2O_5 .

وعلى الرغم من الفوائد الكثيرة للعناصر الانتقالية في الصناعة والطب الا ان البعض منها ذات اثار مسرطنة شديدة كما هو الكروم السداسي والبعض الاخر مثل الزئبق ذات سمية عالية لجسم الانسان بسبب بقائها في الجسم حتى بعد عمليات الهضم ، فلو ان بعض الاسماك تناولت مواد حاوية على الزئبق ثم تناول الانسان هذه الاسماك فسوف تتراكم هذه الكميات في الجسم وتعمل بميكانيكة خاصة تؤدي اضطراب عمل البروتينات) وقد تؤدي الى الوفاة.

<u>دراسة الخواص المميزة لعناصر السلسلة الانتقالية الأولى الفلزية :</u>

<u>1-الصفات المعدنية والتآكل والكهروموجية :</u>

الفلزات الانتقالية تقاوم التآكل فيما عدا الحديد وهذه الخاصية تجعل التيتانيوم مفيد جدا في الصناعة حيث يقاوم التآكل بشدة ولا سيما في مياه البحر كما يستخدم النيكل والكروم لطلاء الحديد والصلب أما صفة الكهروموجية فهي تقل بصفة عامة خلال المتسلسلة كلما اتجهنا من اليسار إلى اليمين (Sc⟶ Cu) وعلى ذلك فكثير منهم يذوب في الأحماض المعدنية مثل المنجنيز والكروم والحديد .

$$Fe + 2HCl \longrightarrow FeCl_2 + H_2$$

وقليل منهم لا يذوب في الأحماض غير المؤكسدة كالذهب والفضة والبلاتين والبلاديوم ولكنها تذوب في الماء الملكي –عبارة عن خليط من ثلاث حجوم من (HCl) وحجم من (HNO_3) حيث تتكون أيونات معقدة كلورية- .

$$Au^{+3} + 3NO_3 + 4Cl^- + 6H^+ \rightleftharpoons [AuCl_4]^- + 3H_2O + 3NO_2$$

٢ -جهد التأين Ionization potential :

هو سهولة انتزاع إليكترون من ذرات العناصر الانتقالية ، تكون وسيطة بين طاقات التأين لعناصر المجموعات s , (p) وتختلف قيم طاقات التأين الأولى للعناصر الانتقالية عن قيم طاقات التأين لليثيوم والكربون على التوالي . وهذا يوحي بأن العناصر الانتقالية أقل خاصية موجبة من عناصر المجموعة الأولى والثانية ، وقد تكون إما روابط أيونية أو تساهمية معتمدة على الظروف . وعموما فإن حالة التأكسد المنخفضة تكون أيونية ، وتكون حالات التأكسد المرتفعة تساهمية ، ويقل الميل لكي تكون ذات صفة أيونية كلما زادت أحجام الذرات .

٣-تعدد حالات الأكسدة Multiple oxidation cases:

إحدى الصفات المميزة للعناصر الانتقالية الأساسية هي قابليتها على إظهار عدة حالات تأكسد وتعتمد كل حالة على طبيعة العناصر المتحدة مع هذه الفلزات فتظهر أعلى حال تأكسد عندما تتفاعل هذه الفلزات مع الفلور أو الأكسجين أو مع كليهما لأن هذان العنصران هما أكثر العناصر كهروسالبيه ويمكن إعطاء تفسير لذلك على أساس قاعدة تعادل الشحن الكهربية فتكون اصرة بين فلز يحمل شحنة موجبة عالية وبين أيون الأكسيد أو الفلوريد السالب يساعد على التقليل من شحنة الفلز أما إذا تم انتقال كلي لإليكترون واحد من اللافلز (O_2^- ، F^- ، .....) إلى أيون الفلز فإن الفلز سيعاني اختزالا بينما يعاني اللافلز تأكسدا وعليه فلا يمكن لغير العناصر ذات الكهروسالبيه العالية الاتحاد مع الفلز والمحافظة على حالة تأكسده العالية ، ونلاحظ أن حالات التأكسد تزيد كلما اتجهنا من أعلى إلى أسفل في المجموعة الواحدة وتكون أكثر استقرار فعلى سبيل المثال في السلسلة الاولى يمتلك المنغنيز حالات اكسدة شائعة وهي +٢ في Mn^{+2} و+ ٤ في MnO_2 و +٧ في MnO_4^{-1} ويمكن ان تكون حالات اخرى غير شائعة منها (+٣، +٥، +٦) اما في الحديد فبالإمكان ملاحظة حالات الأكسدة (+٢ و+٣) حيث تكون اكثر شيوعا بينما تكون + ٤ نادرة ، وبصفة عامة نجد أن حالات التأكسد العالية (4+) فصاعد تكون أكثر ثباتاً في العناصر الانتقالية للمتسلسلات الثانية والثالثة عنها في المتسلسلة الأولى وهذا يرجع إلى زيادة حجم الذرات كلما اتجهنا إلى أسفل ، فإذا قارنا طاقات التأين لتكافؤات النيكل والبلاتين نجد أن الطاقة اللازمة لتكوين (Ni^{2+}) أقل من تلك اللازمة لتكوين (Pt^{2+}) وتلك اللازمة لتكوين (Ni^{4+}) أكبر من تلك اللازمة لتكوين (Pt^{4+}) وعلى ذلك فإن مركبات (Ni^{2+}) من الناحية الثرموديناميكية أكثر ثباتاً من مركبات (Pt^{2+}) بينما مركبات (Pt^{4+}) تكون أكثر ثباتاً من مركبات (Ni^{4+})

تبداء عناصر السلسلة الاولى بفقدان الكترونات ns ثم يتبعة فقدان من (n-1)d ويتم تسجيل اعلى حالة اكسدة +٧ كما ذكرنا سابقا في MnO_4^{-1} والكروم +٦ في CrO_4^{-2} وبعد المنغنيز يتوقف هذا النسق كما في الشكل

Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn
	+2	+2	+2	+2	+2	+2	+2	+2	+2
+3	+3	+3	+3	+3	+3	+3	+3	+3	
	+4	+4	+4	+4	+4	+4	+4		
	+5	+5	+5	+5	+5	+5			
			+6	+6	+6				
				+7					

حالات الاكسدة العالية مثل البرمنكنات MnO_4^{-1} و الدايكرومات CrO_4^{-2} (في المحيط الحامضي) تمتلك صفة العوامل المؤكسدة القوية .

تكون المركبات الحاوية على ايونات العناصر الانتقالية ذات الاعداد التاكسدية الواطئة مركبات ايونية مثلا $MnCl_2$ بينما تعتبر مركبات العناصر ذات اعداد التاكسدية العالية مثل MnO_4^{-1} مركبات ذات اواصر تساهمية Mn-O

ايونات العناصر الانتقالية ذات الغلاف d غير الممتلئ ممكن ان تمنح او تكتسب الكترونات وهذه الخاصية تعتبر هي الاساس في فعالية العوامل المساعدة

٤- تكوين المعقدات Complexity of Complexities :

تكون العناصر الانتقالية مركبات تناسقية عديدة وهذا على النقيض لعناصر المجموعة (s) والمجموعة (p) وهذا يرجع إلى صغر حجم الأيونات ، وارتفاع شحنتها ، وكذلك تحتوي على مدارات فارغة لها طاقة مناسبة تستقبل الاليكترونات من الليجندات المجموعات المعطية .

٥-الخواص الحفزية Catalytic properties:

بعض العناصر الانتقالية ومركباتها لها صفات حفزية ، وأهم هذه الفلزات هي الحديد والنيكل والبلاتين ، ومن المركبات أكسيد الفاناديوم (V_2O_5) ، في بعض الأحيان تكون هذه العناصر مركبات وسيطه غير ثابتة وفي حالات أخرى تكون أسطح هذه الفلزات نشطة جدا بحيث تصبح هي عامل حفز قوي .

٦-التركيب اللاتكافؤي :

أهم صفات العناصر الانتقالية هو تميزها بتكوين مركبات لا تكافؤية أي مركبات غير محددة التركيب والكميات وعلى سبيل المقال مركب أكسيد الحديد (II) (FeO) نلاحظ وجود خط فوق رمزه الكيميائي وذلك للدلالة على أن هذه الصيغة الكيماوية لا تعني إن نسبة أيونات الحديد الثنائي (II) إلى الأكسجين هي (1:1) فقد أثبتت التحاليل أن الصيغة تتراوح ما بين ($FeO_{0.94}$) إلى ($FeO_{0.98}$) معظم عناصر هذه المجموعة تظهر هذه الخاصية .

٧- الخاصية البارا مغناطيسية والدايا مغناطيسية :

تصنف المواد على اساس صفاتها المغناطيسية الى مواد دايامغناطيسية ومواد بارامغناطيسية ، فالمواد البارامغناطيسية تنجذب نحو المجال المغناطيسي القوي أي ان عينة من هذه المادة تتخذ موقعا موازيا للمجال المغناطيسي وسبب ذلك هو ان هذه المادة تسمح بنفوذ خطوط القوة المغناطيسية اكثر من الفراغ

ومعنى ذلك ان النفوذية فيها تساوي اكثر من وحدة واحدة بينما المادة الدايامغناطيسية فتبتعد عن المجال المغناطيسي وتتخذ موقعا بزاوية عمودية على المجال المغناطيسي والنفوذية في هذه المادة تساوي اقل من وحدة واحدة

تعد بعض المواد مغناطيسية ، فالفولاذ والحديد والكوبلت والنيكل والسبائك المغناطيسية هي مواد بارامغناطيسية لكن درجة المغناطيسية التي تمتلكها هي اكثر مما للمواد الاخرى يقال عن هذه المواد بانها فيرومغناطيسية

المادة الدايا الدايا مغناطيسية تكون جميع الكتروناتها مزدوجة بعكس المواد البارامغناطيسية حيث تمتلك الكترون منفرد وهذه الالكترونات المنفردة تعمل بمثابة مغناطيس صغير

وحين يوجد في مدار واحد الكترونان يقوم العزم المغناطيسي لاحدهما بالغاء العزم المغناطيسي للالكترون الاخر وبذلك فان العزم المغناطيسي لأيون معين يعتمد على عدد الالكترونات المنفردة وهو يساوي $n(n+2)$ هو عدد الالكترونات المنفردة

ويلاحظ لايون Fe^{+3} او Mn^{+2} عزم مغناطيسي محسوب من هذه الصيغة مقدارة 5.92Bm والقيمة التجريبية قريبة من هذا المقدار تتخذ القيم التجريبية للعزوم المغناطيسية طريقة لتقدير عدد الالكترونات المنفردة وهذه بدورها تساعد كثيرا في معرفة التراكيب الالكترونية

الفرق بين عناصر الكتلة (d) وعناصر الكتلة (f) :

١-طاقة التأين Ionization Energy:

هي الطاقة اللازمة لنزع إلكترون من الذرة بحالتها الغازية ، وعند مقارنة قيم طاقات التأين الثلاث الأولى لكل من مجموعتي العناصر نلاحظ انخفاض هذه القيم لعناصر الكتلة (f) عن العناصر الانتقالية ، ويعزى هذا الانخفاض إلى أن فقد الإلكترون الثالث من الغلاف (f) الموجود بعمق الذرة المحجوب بإلكترونات كل من (s , p) .

٢-حرارة التذرية Heat dissipation :

هي الحرارة اللازمة لتحطيم البلورات وهي مقياس لقوة الربط ما بين الذرات كما أنها مؤشر لقسوة المعدن أو ليونته . وعند مقارنة قيم حرارات التذرية لمجموعتي العناصر نجد أن لعناصر الكتلة (f) حرارات تذرية أقل ولعل هذا يعزى لكون إليكترونات العناصر الانتقالية تقع في الغلاف (d) وهذا يجعلها أقسى من عناصر اللانثانيدات والاكتينيدات التي تقع إلكتروناتها في الغلاف (f) .

٣-تكوين المركبات المعقدة Composition of complex compounds:

لكل من المجموعتين القدرة على تكوين المركبات المعقدة ، لكن الملاحظ تكون المركبات المعقدة لعناصر الكتلة (f) بشحنات موجبة عالية عند مقارنتها بتلك التي تكونها العناصر الانتقالية ، وترتيب ميل الأيونات الرباعية والثلاثية والثنائية لعناصر الانثانيدات لتكون المركبات المعقدة هو :

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

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

٤-النشاط الكيميائي Chemical activity:

تزداد فعالية عناصر الكتلة (f) عن العناصر الانتقالية ، ويمكن اعتبار تفاعل عنصر الانثانيوم مع الماء وانطلاق الهيدروجين دلالة على ازدياد نشاط عناصر الكتلة (f) مقارنة بالعناصر الانتقالية :

$$2Ln + 3H_2O \longrightarrow Ln_2O_3 + 3H_2$$

وتزداد هذه الفعالية مع ازدياد الوزن الذري تماما كما هو الحال في عناصر (s) .

٥- الخواص المغناطيسية Magnetic properties:

تختلف الخواص المغناطيسية لأيونات عناصر الكتلة (f) عن أيونات العناصر الانتقالية (d) ويظهر هذا الاختلاف عند رسم العلاقة بين الاستجابة المغناطيسية وعدد الإليكترونات في كل من الغلافين (d) و (f) فأيونات العناصر الانتقالية تزداد استجابتها المغناطيسية بزيادة عدد الاليكترونات المفردة في الغلاف (d) أما استجابة عناصر الكتلة (f) فمرتبطة بكيفية تحرك الإلكترونات في المدارات الفرعية للغلاف (f) وبالحجب الحاصل لإلكترونات هذا الغلاف لوجوده في عمق الذرة مما أبعده عن المؤثرات الخارجية .

٦- الخواص الطيفية Spectral properties:

يتضح عند مقارنة أطياف الامتصاص للأيونات الثلاثية لكل من العناصر الانتقالية وعناصر الكتلة (f) أن هناك اختلافا في حدة الامتصاص بين هذه الأيونات ، والملاحظ أن أطياف الامتصاص لأيونات عناصر الكتلة (f) أكثر حدة من أطياف العناصر الانتقالية ولعل هذا يعزى إلى لحجب إلكترونات الغلاف (f) بإلكترونات (s , p) .

الفرق بين عناصر السلسلة الانتقالية الأولى وعناصر كتلتي (s , p) :

تسمى العناصر الانتقالية أو عناصر المجموعة (d) بذلك الاسم ، نظرا لموقعها المتوسط في الجدول الدوري بين عناصر المجموعة (s) وعناصر المجموعة (p) وكذلك لأن خواصها تعتبر انتقالية بين عناصر المجموعة (s) الفلزية وذات النشاط العالي والتي تكون مركبات من الطراز الأيوني وبين عناصر المجموعة (p) والتي تكون غالبيتها تساهمية ، وفي المجموعة (d) فإن الأغلفة الإليكترونية الداخلية تتمدد من ثمانية إلى ثمانية عشرة بإضافة إلكترونات (d) .

ونظرا لأن الأغلفة الإلكترونية الداخلية لجميع هذه العناصر تتمدد مما يؤدي إلى التنبؤ بأن كثير من خواصها الفيزيائية والكيميائية تكون متشابهة ، وهكذا فإن جميع العناصر الانتقالية عبارة عن فلزات.

١- انصاف الاقطار الذرية Atomic radius

يتناقص نصف القطر للعناصر من اليسار إلى اليمين خلال الدورة في سلسلة العناصر الانتقالية حتى قرب النهاية فنجد إن الحجم يزداد قليلا وذلك بسبب انه إذا اتجهنا من اليسار إلى اليمين فإن العدد الذري يزداد فإن الشحنات الموجبة المضافة توضع في النواة وبالتالي تضاف مدارات إلكترونية إضافية . وتحجب المدارات الإليكترونية بصورة غير كاملة شحنة النواة . حجب إلكترونات (d) أقل كفاءة عن إليكترونات (p) والتي بالتالي أقل من إلكترونات (s) ، ولذا فإن شحنة النواة تجذب الإلكترونات الخارجية أكثر ويحدث تقلص في الحجم .

وذرات العناصر الانتقالية أصغر حجما من عناصر المجموعة الأولى والثانية في نفس الدورة وهذا يعزى إلى أن قوة حجب المدار (d) و إلى إضافة الإليكترونات إلى الغلاف (d) الداخلي أكثر من إضافتها إلى الغلاف الخارجي للذرة .

وعند الهبوط خلال مجموعة من عناصر المجموعات الرئيسية (s , p) فإن حجم يزداد نظرا لوجود أغلفة إلكترونية إضافية اما العناصر الانتقالية فتظهر العناصر في المجموع الأولى من عناصر الركن (d)(العناصر الانتقالية) الازدياد المتوقع في الحجم من (Sc ⟵ Y ⟵ La) ولكن في المجموعة الثانية فإنه يوجد زيادة في نصف القطر من (0.1 Å – 0.2 Å) بين العنصر الأول والثاني ، ولكن توجد زيادة ضئيلة بين العنصر الثاني والثالث . ويتوسط عنصر اللانثانيوم والهافنيوم أربعة عشر عنصرا حيث يعبأ الغلاف (4f) الثاني قبل الأخير ، ويوجد تناقض منتظم في الحجم لعناصر اللانثانيدات من السيزيوم إلى اللوتيتيوم والذي يطلق عليه **الانكماش اللانثانيدي** (lanthanides contraction) وإن الانكماش اللانثانيدي يلغي بالضبط الزيادة العادية في الحجم ، عند الهبوط خلال المجموعة . ونظرا لأن العنصرين الثاني والثالث في المجموعة لهما نفس أنصاف الأقطار وأيضا لهما نفس الطاقات الشبكية ، وطاقات الذوبان وطاقات التأين ، فإن الفرق في الخواص بين العنصر الأول والثاني في مجموعة ما سيكون بالتالي أكبر من الفرق بين العنصرين الثاني والثالث ، وتأثير ظاهرة الانكماش اللانثانيدي تبدأ في التلاشي ، كلما اتجهنا يمينا في عناصر المجموعة (d) .

٢-الكثافة Density :

الأحجام الذرية للعناصر الانتقالية صغيرة ، بالمقارنة بعناصر المجموعة الأولى والثانية المجاورة ، نظرا لأن المدارات الداخلية تصبح ممثلة ولأن الزيادة في شحنة النواة تجذب الإلكترونات إلى الداخل . وبالتالي فإن كثافة العناصر الانتقالية تكون كبيرة ، وفي الحقيقة فإن كثافة الاسكانديوم تبلغ (3.5 جم / سم^3) في حين تبلغ (4.5 جم/سم^3) لكل من (Ti و Y) وهذه العناصر هي الوحيدة التي لها كثافة أقل من (5 جم / سم^3) .

٣- درجات الانصهار والغليان Melting and boiling degrees :

درجات الانصهار والغليان للعناصر الانتقالية عموما عالية جدا ، وتعتبر عناصر (Zn , Cd , Hg) مستثناة نظرا لامتلاء المدار (d) ، بصرف النظر عن هذه العناصر الثلاثة ، وعنصر اللانثانيوم والفضة والتي لها درجات انصهار تبلغ (920 - 961) م° على التوالي ، فإن جميع العناصر الأخرى تنصهر فوق (1000) م° وهذا على نقيض عناصر المجموعة (s) والتي ينصهر فيها الليثيوم عند (181) م° ، والسيزيوم عند درجة (29) م° .

٤- طاقات التأين Ionization Energy:

إن سهولة انتزاع إلكترون من ذرات العناصر الانتقالية (بمعنى جهد التأين) تكون وسيطة بين طاقات التأين لعناصر المجموعات (s , p) وتختلف قيم طاقات التأين الأولى على مدى واسع من (541) كيلو جول / مول لعنصر اللانثانيوم إلى (1007) كيلو جول / مول في عنصر الزئبق ، وهذه القيم يمكن مقارنتها مع قيم الليثيوم والكربون على التوالي ، وهذا قد يوحي بأن العناصر الانتقالية أقل خاصية موجبة من عناصر المجموعة الأولى والثانية ، وقد تكون إما رابطة أيونية أو تساهمية معتمدة على الظروف ، وعموما فإن حالات التأكسد المنخفضة تكون أيونية ، وتكون حالات التأكسد المرتفعة تساهمية ، ويقل الميل لكي تكون ذات صفة أيونية كلما زاد حجم الذرة . بصورة عامة تزداد طاقة التاين ابتداء من Sc الى Ni يفسر هذا الازدياد على اساس ازدياد الشحنة المؤثرة للنواة بنفس الاتجاه ومعنى ذلك ازدياد القوة التي تمسك الالكترون المراد ازالة ابتداء من Sc الى Ni

٥- اللون Color :

عادة ما تكون المركبات الأيونية والتساهمية للعناصر الانتقالية مميزة بألوانها وعلى النقيض من مركبات عناصر المجموعات (s , p) والتي تكون غالبيتها بيضاء . ويرتبط اللون بمقدرة الإليكترون على الانتقال من مستوى طاقة إلى مستوى طاقة آخر ، ويحصل على كمية الطاقة الملائمة لذلك من امتصاص الضوء ذي طول موجي مميز .

والمدارات (d) ليست كلها متساوية في الطاقة . وفي حالة العناصر الانتقالية والتي يكون فيها المدار (d) ممتلئا جزئيا فإنه من الممكن انتقال إلكترون ، خلال مستويات الطاقة للمدار (d) . وهذا الانتقال يقابل فرقا صغيرا في الطاقة ، وهكذا فإن الضوء سوف يمتص في المنطقة المرئية . ولو امتص الضوء الأحمر مثلا فإن الضوء المشع يحتوي على ألوان الطيف الأخرى ، وبالأخص الأزرق وعلى هذا فإن المركب يظهر ذا لون أزرق مثل (Cu^{2+}) . وتظهر بعض المركبات للعناصر الانتقالية بيضاء اللون مثل ($ZnSO_4$) و(TiO_2)

وفي هذه المركبات فإنه من المستحيل انتقال الإلكترونات خلال المدار (d) في أيون (Zn^{2+}) نظرا لأن مدار (d) ممتلئ ، في حين أن المدار (d) في (Ti^{2+}) يكون فارغ . ولا توجد انتقالات من النوع (d-d) في حال عناصر المجموعات (s , p) إذ إن الطاقة اللازمة لانتقال إلكترون من المدار (d) إلى مستوى طاقة أعلى أكبر بكثير ، وهذه تقابل تماما لطاقة الضوء الفوق البنفسجي ، ولذا فإن المركب لا يظهر ملونا بالنسبة للعين .