

1- المقدمة:

1-1 عنصر الكروم Chromium Element

1-1-1 تواريخه وتاريخه: Qeurremce and History

يوجد الكروم في القشرة الأرضية بنسبة (1.8-2.1%) يوجد بشكل كرومات الحديد ($FeCr_2O_4$) ويمكن الحصول على الكروم تجارياً بتسخين كرومات الحديد الخام في وجود الألمونيوم أو السليكون، عشوائياً نصف خام كرومات الحديد موجودة في جنوب أفريقيا وكازاخستان Kazakhstan والهند وتركيا. مما لا شك فيه أن الكروم مادة ثمينة ولكنها متركزة فقط في جنوب أفريقيا، كازاخستان تقريباً حوالي 15 مليون طن من منتجات الكروم في شكل خام كرومات الحديد وأنتج في عام 2000 وبلغ سعره 2.5 مليون دولار أمريكي.

مركبات الكروم نادرة وتم اكتشافها من قبل الروس وأنتجوا عينات للكروم في عام 1791 وجد العالم Johann Gottlob Lehmann معدن ذو لون برتقالي محمر في جبال الأورال وقام بتسمية رصاص سيبرين الأحمر وهو مكون من مركبات الرصاص والسيلينيوم ومركبات الحديد وكانت تعرف بمركبات الرصاص $PbCrO_4$. في عام 1770 زار العالم Procoite Simon Pallas نفس المكان الذي زاره Johann Gottlob Lehmann ووجد أن المعدن ذو اللون الأحمر الرصاصي له خواص ممتازة كصبغة للطلاء ، وصنعت مادة صفراء لامعة من معدن الـ Crocoite لها درجة لمعان لونية ممتازة.

وفي عام 1797 أحضر العالم Nicolas Louis Vauquelin عينة الـ Crocoite وحضر منها أكسيد الكروم CrO_3 وذلك بمفاعلة الـ Crocoite مع حمض الهيدروكلوريك، وفي عام 1798 اكتشف Vauquelin الكروم بعد عزله من أكسيد الكروم بعد تسخينه في فرن، وفي عام 1800 استخدم الكروم كمكون في الطلاء أما الآن فيستخدم بنسبة 85% في عمل السباك. يعتبر الكروم اسم أغريقي يأتي من كلمة Chroma وهي تعني اللون وذلك من المركبات الملونة التي صنعت منه.

1-1-2 موقعه في الجدول الدوري:

الكروم عنصر كيميائي في المجموعة الرابعة في سلاسل العناصر الإنتقالية d من الجدول الدوري، ويرمز له بالرمز Cr وله رقم ذري 24 وتركيبه الإلكتروني $3d^5 4s^1$

[Ar] . أعلى حالة أكسدة +6 يكون الكروم عامل مؤكسد قوي يختزل بسهولة +3 التي هي أثبت حالة أكسدة له، أما حالتنا الأكسدة +4 و +6 أما الكروم الثنائي +2 يعمل كعامل مختزل قوي يتأكسد للكروم +3.

3-1-1 الخواص الفيزيائية: Physical Properties

معدن قوي ذو لون رمادي له بريق وهو قاس سهل الانكسار مقاوم للغاية لعوامل التآكل الاعتيادية لأنه يشكل طبقة واقية وشفافة من Cr_2O_3 يذوب في الحوامض غير المؤكسدة مثل حامض HCl وحمض الكبريت المخفف حيث يشكل الكروم +2 ولكن لا يذوب في حمض النتريك وفي الحوامض المؤكسدة القوية.

الجدول (1-1) يوضح أهم الخواص الفيزيائية والذرية للعنصر

Atomic Properties: الخواص الذرية:

51.9961 amu	الوزن الذري Atomic Weight
190 pm	نصف القطر الذري Atomic Radius
127 pm	نصف القطر الإسهامي Valent Radius

Physical Properties الخواص الفيزيائية

7140 Kg/m ³	الكثافة Density
Solid صلب	حالة المادة State of Matter
2130 K	درجة الغليان Melting Point
2945 K	درجة الإنصهار Boiling Point
8.5	الصلابة (السلك) Hardness

الخواص المغناطيسية:

6.1x 7.23 m/mol ³	Molar Volume
344.3 kg/mol	Heat of Vaporization حرارة التبخر
16.9 kg/mol	Heat of Fusion حرارة الإنصهار
990 Pa 2130K	Vapor Pressure ضغط البخار
5940 m/s at 293.15k	Velocity Sound سرعة الصوت
450 j (KG,K)	Specific Heat Capacity سعة الحرارة النوعية
7.7x 106 m.amh	Electrical Conductivity الموصلية الكهربائية
93.7 w/(m.k)	Thermal Conductivity الموصلية الحرارية
65.9 kg/mol	الجهد الأيوني للمدار الأول
1590.6 kg/mol	الجهد الأيوني للمدار الثاني
2989 kg/mol	الجهد الأيوني للمدار الثالث
4743 kg/mol	الجهد الأيوني للمدار الرابع
67002 kg/mol	الجهد الأيوني للمدار الخامس
8744.9 kg/mol	الجهد الأيوني للمدار السادس

4-1-1 الخواص الكيميائية وأهم المركبات Chemical Properties

الكروم بالتسخين يتفاعل مع الأكسجين مكون Cr_2O_3 وبالمثل يتفاعل مع الهالوجينات مكون CrX_3 ويتفاعل مباشرة مع الكبريت مكون الكبريتيدات مع النيتروجين مكون النتريدات وتكون كلوريدات أحماض مشابهة ذات الصيغة CrO_2Cl .

تحضر الهاليدات CrX_3 الالمائية بتأثير HBr . HCl . HF أو I_2 على المعدن في الدرجات الحرارية 600-700 درجة مئوية أو باختزال الهاليدات الثلاثية بالهيدروجين في الدرجات 500-600 درجة مئوية وأهم هذه الهاليدات هو الذي $CrCl_3$ يذوب في الماء لإعطاء محاليل أيونية زرقاء Cr^{+2} وأهم الهاليدات الثلاثية هو

الكلور البنفسجي - الأحمر، حضر CrCl بعدة طرق منها تأثير SOCl₂ على الكلوريد المائي بوجود CrCl₂ على شكل قشور.

يحضر الـ CrF₄ بتأثير الفلور على المعدن في حوال الدرجة 350 درجة مئوية بينما في المجال 350-500 بشكل الـ CrF₃ يشكل CrF₆ تحت ضغط قدرة 200 درجة مئوية 400 درجة مئوية.

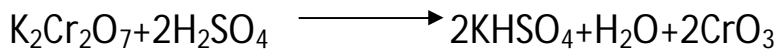
الأكاسيد الوحيدة ذات الأهمية هي CrO₃, CrO₂, CrO يشكل الأكسيد الأخضر Cr₂, Cr₃ باحراق المعدن في الأكسجين أو بالتفكك الحراري للأكسيد CrO₃ أو بثنائي كرومات الأمونيوم.

تشكل املاح الكروم +3 مع الهيدروكسيدات القلوية الراسب Cr₂O₃, NH₂O وهو راسب هلامي أخضر رمادي إلى أزرق رمادي ويشار عادة إلى هذا الراسب أو الأكسيد المائي إلى هيدروكسيد الكروم Cr(OH)₃ على الرغم ما يحويه من مقدار متغير من جزئيات الماء ويتسرب عند إضافة هيدروكسيد إلى محاليل املاح الكروم +3، يذوب Cr(OH)₃ على البارد في زيادة من الهيدروكسيد NaOH ويشكل محول أخضر يحوي كروميت الصوديوم NaCrO₃.



ولذا لابد من كل مرة نزيد فيها ترسيب Cr(OH)₃ ترسيباً كامل من غليان محاليله القلوية لمدة طويلة.

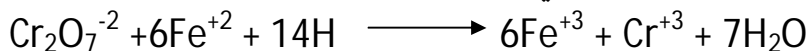
يمكن الحصول على CrO₃ على شكل راسب أحمر برتقالي عند إضافة حمض الكبريت إلى محاليل ثنائي كرومات الصوديوم أو البوتاسيوم المركزة.



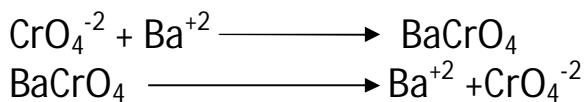
عند إضافة محلول النشادر إلى محاليل Cr⁺³ نحصل على رأسب Cr(OH)₃ وهو قليل الذوبان في النشادر ويشكل محلولاً بنفسجياً وردياً يحوي المعقد ³⁺[Cr(NH₃)₆] وعند الغليان يترسب Cr(OH)₃ ثانية في المحلول .

نختزل الأيونات Cr^{+3} التي Cr^{+2} توجد بالشكل $[Cr(H_2O)_6]^{2+}$ ومحاليلها ذات لون أزرق سماوي عند إضافة محلول Cr^{+2} إلى محلول مركز من خلات الصوديوم بشكل راسب أو محلول أحمر مؤلف من المعقدة الثنائي المركز $Cr_2(OOCCH_3)_4(H_2O)_2$ يكون الكروم II ثابتاً في هذا المعقد ولا يتأكسد بالهواء.

يمكن معايرة الحديد (II) مباشرة بواسطة ثنائي الكرومات في وسط حمض بحمض الكبريت باستعمال دليل مناسب من ثنائي فينيل بنزئدين -P- حمض السلفون.



وفي نقطة انتهاء التفاعل يتغير الدليل العديم اللون إلى الأزرق البنفسجي يتشكل راسب أصفر شاحب من كرومات الباريوم وهو غير ذائب في الماء أو في حمض الخل ولكنه ذائب في الحموضة اللاعضوية.



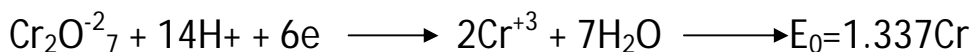
ففي وسط حمض قوي يحدث تفاعل.



وبما أن ثنائي الكرومات لجميع المعادن ذوابة فإن شاردة CrO_4^{-2} تقل في المحلول متحولة إلى شاردة ثنائي الكرومات، ويذوب بمقدار آخر من كرومات الباريوم حسب مبدأ لوشاتليه، وهكذا يستمر تشكل أيون CrO_4^{-2} وتحولها إلى CrO_7^{-2} في ذوبان جميع الرواسب، حمض الكروم تركيبته المقترحة H_2CrO_4 وحمض الكروم موجود في الطبيعة ولكن أيوناته وجدت في العديد من المركبات.

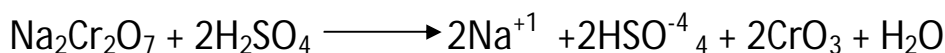
5-1-1 حالات الأكسدة:

يكون الكروم (IV) ثابتاً عندما يكون محاطاً بمرتبطات شديدة الكهرو سالبية ويوجد فقط على شكل مركبات أوكسجينية وهي مركبات مؤكسدة قوية. ثنائي الكرومات مهمة جداً في التحليل خاصة في محلول حمضي كما يظهر من جهد التفاعل.

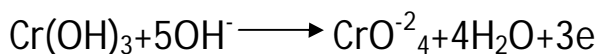


تعطي أملاح ثنائي الكرومات مع حمض الكبريت المركز بلورات حمراء H_2CrO_4 له الذي يذوب في الماء مشكلاً محلولاً حمضياً قوياً CrO_3 من الأوكسيد.

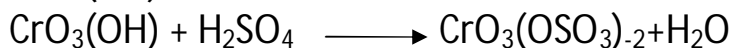
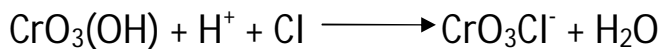
خواص مؤكسدة قوية، ويستعمل محلوله في المعامل لتنظيف الزجاج من الشحوم



المحاليل القلوية للكروم (III) تتأكسد بسهولة إلى الكروم (IV) كما يظهر الجهد القياسي للتفاعل.



عند إضافة أيونات موجبة تشكل كرومات غير ذائبة مثل $\text{Ag} + \text{Pb} + 2\text{Ba}$ تترسب الكرومات وليس ثنائي الكرومات، يضاف إلى ذلك إن الأصناف الموجودة تتوقف على طبيعة الحمض المستعمل والتوازنات المعطاة سابقاً. تنطبق فقط في حالة وجود HNO_3 و HClO_4 عند استعمال حمض الهيدروكلوريك تتحول HCrO_4^- تكتب $\text{CrO}_3(\text{OH})$ إلى أيون كلورو الكرومات، وفي حمض الكبريت تتشكل معقدات الكبريتاتو.



حالة الأوكسدة (III) للكروم هي الأثبت وأهم حالة له بصورة عامة، وبشكل خاص في المحاليل المائية، وبهذه الحالة الثالثة بشكل كروم الأوكسيد المتردد Cr_2O_3 الذي يذوب في الأحماض اللاعضوية مشكلاً الأيون الأرجواني السداسي الماء $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ يذوب في القلويات المركزة مشكلاً الكرومات التي يحتمل أن تكون صيغتها $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3-}$ محاليل الكروم (II) زرقاء صافية تحتوي الأيون الثماني الموجودة في الميه $[\text{Cr}(\text{OH})_6]^{2-}$ هذه المحاليل تتأكسد بسرعة وبشكل كمي مع الأوكسجين وفي حالة عدم وجود الهواء تتفاعل مع الماء وتطلق الهيدروجين، بشكل

الكروم الثنائي معقدات ثمانية الوجوده مثل مركب الهيدرازين المعتدل ومركب الخلات.

$[Cr(OCOCH_3)_2]_2 \cdot 2H_2O$ ومركبات الكروم الثنائية Cr^{+2} ذات صفة أيونية وتعتبر من أقوى المواد المختزلة الموجوده في المحاليل وتتأكسد بالهواء لـ Cr^{+3} بالرغم من أن حالة الأكسدة الثلاثية للكروم شديدة الثبات في المحاليل الحمضية ولا بد من حفظ محاليلها من تأثير الهواء ولكن فمحاليلها تتفكك بسرعة تختلف باختلاف الحموضة وطبيعة الأيونات الموجودة.

M_2CrO_4 M_4CrO_4 , M_2CrO_2 , M_3CrO_3 ولكن المركبات السوداء الزرقاء M_2CrO_4 المحتوي على Ba أو Sr هي المعروفة والمحددة جيداً حالة الأكسدة للكروم V غير معروفة جيداً في مركباته البسيطة يحضر الأوكسوفلوريد CrF_3 بشكل غير نقي بتأثير BrF_5 أو BrF_3 أو CrF_3 على CrO_3 أو $K_2Cr_2O_7$ ويحضر $CrOCl_3$ بتفاعل CrO_3 مع $SOCl_2$ ومن المعقدات نذكر $KCrOF_4$ ، $AgCrOF_4$ $M_2[CrOCl_5]$ حيث يمثل M معدن قلويًا .

لقد حضر عدة كرومات قلوية وقلوية ترابية وهي مواد صلبة خضراء غامضة ماصة للرطوبة وتحمله مع اختلال تناسب الكروم الى Cr^{+3} .

6-1-1 النظائر Isotopes

طبيعياً يوجد الكروم في ثلاثة نظائر مستمرة الكروم 54، 53، 52، والكروم 52 نسبة تواجده كبيرة 83.93% ، 19 نظير مشع تصف بوجود الكروم 50 وهو الأكثر استقراراً عمر نصفه 17 سنة، والكروم 51 عمر نصفه 27 يوم.

أما بقية النظائر المشبعة لا يتجاوز عمر النصف فيها 24 ساعة والغالبية عمر النصف لها دقيقه واحده ، الكروم 53 يتحلل إشعاعياً لينتج المنجنيز 53 ،تداخل نظائر الكروم والمنجنيز تدل على الألمونيوم 26 Al والرصاص 107 Pb التي تستخدم في نظائر البيع ،الاختلاف بين نسبة الكروم 53 والكروم 52 ونسبة المنجنيز والكروم تدل على وجود نسبة من المنجنيز التي تنتج في عملية التحقيق النووي التي تبدأ مباشرة باستخدام هذه النظائر في نظام البيع، مدى نظير الكروم بين

13 وحدة ذرية والكروم 67 وحدة ذرية التحليل الابتدائي يحدث بعد استقرار النسبة العالية.

7-1-1 التطبيقات والاستخدامات Application

نتيجة لخواصه كمعدن مقاوم للتآكل يستعمل الكروم في السبائك المقاومة للصدأ أو التآكل مثل سبيكة الفولاذ الذي لا يصدأ Stainless Steel: كذلك ثاني كرومات البوتاسيوم عامل مؤكسد قوي وهو المادة المفضلة لغسل الأدوات الزجاجية في المعامل، والكروم وأكسيد الكروم يستخدم في الطلاء وفي الأصباغ وعمل الزجاجيات ويستخدم كعامل حافظ في عمليات الدباغة وصناعة البلاستيك ويستخدم في الصناعة كمادة ممغنطة.

8-1-1 الدور الحيوي الوظيفية البيولوجية Biological Role:

الكروم هو عنصر أساسي يتطلبه الجسم لعملية هدم السكر في الإنسان، نقص الكروم يؤدي نقص الأنسولين في الجسم، ليس كالعناصر الأخرى لا يرتبط بالبروتينات عند عمله داخل الأجسام الحية، لذلك أخذ الكروم في الطعام أمر غير مهم بالنسبة للإنسان.

أكد باحثون بريطانيون أن عنصر الكروم ينشط الإنزيمات الخاصة بتمثيل المواد الكربوهيدراتية كما ينشط صنع الأحماض الدهنية والكلسترول في الجسم، وأضاف أحد الباحثين أن هذا العنصر يتوافر بكثرة في زيت الذرة واللحوم والفواكه والخضروات والأطعمة البحرية ومياه الشرب.

9-1-1 التحذيرات Precaution

الكروم (VI) مركب سام إذا تم تناوله بالفم وأغلب مركبات الكروم حارقة للعين والجلد وغشاء العضلات، انفجار الكروم (VI) يؤدي إلى العمى ويؤدي إلى السرطان، وضعت منظمة الصحة العالمية عام 1985 حداً أعلى (0.05mg/l) لا يتعداه تركيز الكروم في مياه الشرب.

2-1 خام الكروميت FeCr2O4

1-2-1 النظام البلوري:

يتبلور المعدن من فصيلة المركب نظام سداسي الأوجه، البلورات عادة ثمانية الأوجه ولكنها نادرة ويوجد عادة في هيئة كتلية حبيبية أو منضغطة.

1-2-2 الخواص الفيزيائية:

الصلادة = 5.5، الوزن النوعي 4.6، البرق اللافلزي إلى نصف فلزي ولكنه عادة كبريق الزيت Pitchy، اللون أسود حديدي إلى أسود بني، الخشن بني داكن نصف شفاف.

1-2-3 التركيب الكيميائي

$FeCr_2O_3$ أكسيد الحديدوز 32% أكسيد الكروم 68% وقد يحل المغنيسيوم يحل الحديدوز والألمونيوم والحديدك محل الكروم ولكن نادراً ما يوجد الكروميت بهذا التركيب المثالي.

الكروميت من المعادن الشائعة في صخور البيريدوتيت والسرنتين الناتجة منها حيث انفصل الكروميت من المجمعاً عند بدء تبلورها ويعتقد أن رواسب كبيرة من الكروميت قد تكونت بهذه الطريقة، ويصاحب الكروميت معادن الأولفين والسرنتين والكوراندم. وأهم الدول المنتجة للكروميت روسيا وجنوب أفريقيا وتركيا والفلبين وكوريا واليابان، ويوجد الكروميت في جهات متفرقة من الصحراء الشرقية المصرية أهمها البرامية ورأس السلاطين حيث يوجد الكروميت في هيئة عدسات ضمن صخور السرنتين والشست التلكي التابعة حيث يوجد الكروميت في هيئة عدسات ضمن صخور السرنتين والشست التلكي التابعة لحقب البريكاميري.

يستعمل المعدن كمصدر لفلز الكروم الذي يستعمل في صناعة الصلب في تغطية الفلزات لحفظها ضد التآكل والصدأ، وتستعمل قوالب الكروميت في تطبين أفران صهر الفلزات وذلك لخواصها الحرارية والمتعادلة وتتكون هذه القوالب من خام الكروميت وقار الفحم Coal tar، أو في بعض الأحيان الكروميت المخلوط بالكاولين والبوكسيت أو مواد أخرى .

كما يستعمل الكروميت أيضاً في صناعة بعض أنواع البوهيات الخضراء والصفراء والبرتقالية والحمراء، أما مركب البيركرومات فإنها تستخدم في عمليات الصياغة ودبغ الجلود.

1-2-4 تكوينات خامات الكروميت:

تتصدر خامات الكروميت الأولية بمصاحبة الصخور فوق المافية في بيئتين مميزتين تسمى النوعية الأولى رواسب الكروميت الطباقية وتسمى النوعية الثانية رواسب الكروميت العدسية

1-4-2-1 خامات الكروميت الطباقية Stratiform Chromate Deposits

توجد هذه الرواسب مصاحبة للتدخلات المافية فوق المافية الطباقية وهي تجمعات هائلة الحجم من الصخور اللثوية التي تأخذ غالباً وضعاً طباقياً أفقياً، ويمتد إلى مئات الكيلومترات طولاً وعرضاً ويصل سمكاً إلى بضعة آلاف الأمتار وتتكون هذه المجمعات من الصخور النارية نتيجة صعود كميات هائلة من الصهارة البازلتية من وشائح الأرض وحقنها في صخور القشرة الأرضية ثم تبريدها ببطء فتتكون منها بلورات المعادن النارية تباعاً .

وتترسب إلى القاع وتتجمع فيه على هيئة طبقات متتالية نتيجة تصنيف البلورات حسب ثقلها النوعي، وحيث أن الكروميت أول المعادن المتكونة من الصهارة عن تبريدها وأثقل هذه المعادن أيضاً فإنه يكون الطبقة السفلى دائماً في أي تجمع صخري ناري وقد تتكون عدة طبقات من الكروميت تفصل بينهما طبقات الصخور النارية الأخرى نتيجة الحقن المتتالي للصهارة على فترات زمنية متباعدة فتكون كلها محقونه طباقية من الكروميت في قاعها تغطيها صخور نارية أخرى قبل حقن الصهارة التالية وأروع مثل لهذا التتابع الناري الطباقية هو مجمع البرشفلر في الشمال الشرقي لدولة جنوب أفريقيا والذي وصف على أنه أروع تجمع للصخور النارية في العالم حيث يوجد على هيئة وعاء بيضاوي يبلغ طوله حوالي 500 كيلومتر وعرضه حوالي 100 كيلومتر وسمكه 5000 متر، ويوجد في جزئه الأسفل عدد من طبقات الكروميت التي تتميز بالانتظام الشديد، فقد امكن تتبع أحد هذه الطبقات لمسافة 65 كيلومتر بسمك ثابت يبلغ حوالي متر وتركيبها كيميائي ثابت للكروميت ويحتوي

برشفلر على احتياطي جيولوجي يقدر بحوالي 6300 مليون طن وهو يمثل حوالي 85% من الاحتياطي العالمي كما يوجد في زمبابوي، هنالك تجمع مشابه لبرشفلر يحتوي أيضاً على طبقات الكروميت تقدر احتياطياته الجيولوجية بحوالي 830 مليون طن ولذلك فتتحكم هاتان الدولتان في انتاج الكروميت إلى حد كبير فيهما تملكان حوالي 90% من احتياطي الكروميت العروف حتى الآن ويوجد أيضاً في مونتانا بأمريكا مشابه، ولكن أصغر حجم وليس به ركازات كما يوجد بالدرع العربي بالمملكة العربية السعودية ما يزيد عن 20 تجمعاً نارياً طباقياً ولكنها كلها من الحجم الصغير الذي لا يزيد عن بضعة كيلومترات طولاً وعرضاً ولا تحتوي على ركازات الكروميت ويبدو أن تكون هذه الخامات مرتبطة بالحجم المجهول للصحارة الأصلية.

2-4-2-1 خامات الكروميت العدسية (الكتلية) Potiform Ores

توجد على هيئة كتل غير منتظمة الشكل أو عدسية الشكل تتراوح كثيراً في أبعادها بضعة أمتار إلى عدة مئات من الأمتار، وهي لهذا أقل أهمية من الركازات الطباقية ولو أنها غالباً ما تكون من رتبة أعلى، ويصاحب هذه الخامات أيضاً صعوبة البحث عنها وتتبعها أثناء تعدينها لأنها دائماً ما تكون قد تعرضت إلى عمليات التشوه والطي المحفرة، ويعتقد أن معظم هذه الخامات قد تكون بمصاحبة تتابعات الأفيون التي تشكل أجزاء من القشرة المحيطة التي تموضعت على اليابسة نتيجة العمليات التكوينية المعقدة التي أدت إلى ظهور أجزاء من قاع المحيط على القارات، وأروع مثال لذلك تتابع الأفيولين في جبال عمان التي تمتد من سلطنة عمان إلى الإمارات العربية المتحدة، ويحتوي على بعض هذه الخامات ولكنها غير مستقلة في الوقت الحاضر، وتوجد خامات الكروميت الكتلية في كثير من الدول التي تقع على سلاسل الجبال الممتدة من الألب إلى الهملايا، مثل فيرلندا وتركيا والفلبين وإيران والباكستان والهند، كما توجد بعض هذه الخامات في الدرع العربي في كل من مصر والسودان والمملكة العربية السعودية.

1-2-5 أنواع خامات الكروميت وإستخداماته:

بالرغم من أن الكروم أكثر شيوعاً من بعض الفلزات الأخرى إلا أن مصدره ينحصر في معدن واحد فقط وهو الكروميت ولعل الكروم هو الفلز الوحيد الذي تعتبر خاماته ليست على أساس نسبته في الخام ككل، ولكن على أساس نسبة الفلز وبعض المكونات الأخرى في المعدن نفسه بغض النظر عن نسبة المعدن في الخام كله، ونحسب هذه المكونات على هيئة نسبة الأكسيد في المعدن ويمكن تقييم خامات الكروميت إلى النوعيات الثلاثة التالية على أساس التغيير في التركيب الكيميائي للمعدن في مصادره.

1-5-2-1 الخامات الفلزية Metallurifeal Ores

يشترط فيها ألا تقل نسبة أكسيد الكروم عن 48% وأن تكون نسبة الكروم إلى الحديد 1:3 أو أكثر، ولا تزيد نسبة السيلكون عن 8% ويستخدم هذا الخام لاستخلاص الكروم الذي يستخدم في إنتاج السبائك الحديدية الشديدة المقاومة للتآكل كما يستخدم الفلز في الطلاء الفلزي المقاوم للصدأ، وذو اللمعان الشديد مثل الأجزاء الفلزية للسيارات ويمثل هذا حوالي 60% من استخدامات الكروميت.

2-5-2-1 الخامات الحرارية Refractroy Ores

يشترط ألا تقل نسبة أكسيد الكروم عن 31% وأن يكون مجموع أكسيد الكروم والألمونيوم حوالي 58% وألا يزيد الحديد عن 12% والسيلكون عن 6% ويستخدم هذا الخام في إنتاج الطوب الحراري لتبطين الأفران ذات الحرارة العالية ويمثل حوالي 20% من استخدامات الكروميت.

3-5-2-1 الخامات الكيميائية Chemical Ores

يشترط فيها ألا تقل نسبة أكسيد الكروم عن 44% ولا تزيد نسبة السيلكون عن 5% وأن تكون النسبة بين الكروم والحديد حوالي 1.2% وتستخدم هذه الخامات في إنتاج المركبات الكيميائية المستخدمة في إنتاج الأصباغ والدهانات وفي دباغة الجلود وكموامل مؤكسدة وفي أغراض أخرى كما يستخدم أكسيد الكروم والمسحوق في التلميع وتشكل هذه الاستخدامات حوالي 20% أيضاً .

6-2-1 أماكن تواجده في السودان:

لقد بدأ العمل في تعدين هذا الخام منذ السبعينيات ويتم تصنيعه الآن في منطقة جبال الأنقسنا بولاية النيل الأزرق ويقدر الاحتياطي بحوالي 2 مليون طن ونسبة تركيزه إلى 48-60% في حالة الكروم عالي الجودة. وقد تمت اكتشافها جديدة في منطقة البحر الاحمر وجبال النوبة والولاية الشمالية وقد تمت في هذه المناطق عمليات مسح جيولوجي والتقيب عن الكروم وتم حفر المواقع المهمة لهذا الخام. والسودان يصدر خام الكروميت المستخرج من جبال الأنقسنا ولكن بكميات قليلة وهو من أجود خامات الكروميت ولها سمعة عالمية، كما يوجد حالياً مخزون من الكروم بالبلاد يقدر بحوالي 50 ألف طن.

الجدول (2-1)

يوضح التحليل الكيميائي ونسبة الكروم في أنواع خام نموذج الكروميت

النسبة	نموذج الكروميت
%51.22	Massive Ore
%31.21	Bended Ore

أيضاً تم إجراء تحليل بعض العينات بجبال النوبة ومنطقة Hamissana وجبال Rahib وكانت النتائج المتحصل عليها مجدولة في الآتي:

الجدول (3-1)

يوضح التركيب الكيميائي لخام الكروميت في منطقة Hamissana

النسبة المئوية	أنواع العينات
%12.7	50kg Poor Disse,inqted
%24.4	50kg Rich Disse,inqted
%24.0	50Kg Poor)Rich Disse,inqted
%26.6	50Kg Rich to Massive

جدول (4-1)

يوضح التركيب الكيميائي لخام الكروميت في جبل Rahib

النسبة المئوية	رقم العينة
%63.09	1

%62.68	2
%62.62	3

الجدول (5-1)

تم تحليل عينات من الكروميت من جبال النوبة بواسطة أشعة Xray fraction-(x.r.f)

النسبة المئوية	رقم العينة
%42.09	1
%48.32	2
%43.40	3
%48.35	4

1-2 الأجهزة والمواد Apparatus and Materials

Atomic Absorption

▪ جهاز الامتصاص الذري

Glass (Beaker-Pipette-Funnel-Conical-Flask-
Measuring Cylinder-Glass rod- Burette)

▪ زجاجيات

Sensitive balance

▪ ميزان حساس

Water bath

▪ حمام مائي

Benzen Flame

▪ موقد بنزين

Stand

▪ حامل

Filter Paper	▪ ورقة ترشيح
Sodium peroxide (Na_2O_2 -MWT=77.98-Co.	▪ بيروكسيد الصوديوم
British Drug House "LTD") Distilled water	▪ ماطر مقطر
Sulphuric acid (H_2SO_4 -M.WT= 98.08- con=98% - Co.LOBA CHEME)	▪ حمض الكبريتيك 2M
Almmonium ferrate (II) Sulphate (NH_4) So_4 . FeSO_4 , $6\text{H}_2\text{O}$ – M.WT =342.14- con	▪ كبريتات الألمونيوم الحديدية
Potassium dichromate ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ – M. WT = 296.15 – con 99% - CHEMIE)	▪ ثاني كرومات البوتاسيوم القياسي (0.017M)
Phosphoric acid (H_3PO_4 – M. WT = 98 – con = 85%)	▪ حمض الفسفوريك (1:1)
Diphenyl amine	▪ دليل ثنائي فينيل أمين
Ammonium carbonate (NH_4HCO_3 NH_2 COONH_4 – M. WT = 157.13 – Co. CDH)	▪ كربونات الأمونيوم
Ammonium solution (NH_3OH - M. WT = 35)	▪ محلول أمونيا (1:10)
Lead acetate ($\text{CH}_3 \text{COOO}$) $_2$ Pb – MWT = 225	▪ خلات الرصاص

أضيف 5 جرام من كربونات الأمونيوم وخلي السائل لمدة 30 دقيقة ثم أضيف 250سم³ من الماء المغلي وترك الراسب ليستقر .

أضيف 5 جرام من كربونات الأمونيوم وخلي السائل لمدة 30 دقيقة , وأضيف 250 سم³ من الماء المغلي وترك الراسب ليستقر,غسل الرشيح جيداً بالماء الساخن حتى يصبح خالياً من الكرومات.

بخر الرشيح حتى 200cm³ ثم برد ونقل إلى دورق حجمي سعة 250مل وأكمل بالماء المقطر إلى العلامة.

3-2 طريقة التحليل الحجمي للعينة:

سحب من المحلول المحضر بعد التحريك جيداً 5cm³ بالماصة وأضيف بالماصة 15cm³ من محلول كبريتات الألمونيوم الحديدية (II) (0.1M) وأضيف

15ml من محلول الكبريتيك (2M) و 5 من حمض الفسفوريك (1:1) وثلاث نقاط من دليل ثنائي فينيل، وعوير الفائض من الحديد (II) مع محلول قياسي من كرومات البوتاسيوم القياسي ذو التركيز (0.017M) حتى تحول لون المحلول من الأخضر إلى البنفسجي الأحمر. سجل الحجم المأخوذ من السحاحة وكررت العملية مرتين وحسب متوسط الحجم وأجريت الحسابات.

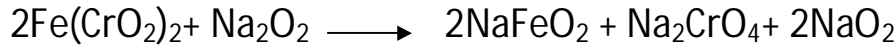
4-2 طريقة التحليل الوزني:

أخذت 50cm³ من المحلول وسخن للغليان وتمت معادلة الوسط بإضافة هيدروكسيد الأمونيوم ثم أضيف من السحاحة محلول خلاص الرصاص نقطة نقطة مع التحريك المستمر حتى أصبح محلول خلاص الرصاص فائض بصورة طفيفة، وضع الكأس في حمام مائي حتى تكون الراسب وأستقر، واختبر اكتمال الترسيب بإضافة نقاط من العامل المرسيب.

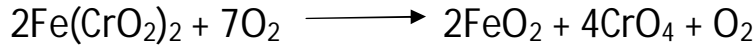
ترك ليبرد ثم رشح من خلال ورقة ترشيح وغسل بالماء الساخن ثم جفف ووزن وأجريت الحسابات.

2-2 المعالجة الكيميائية لخام الكروميت Chemiecal Processing for Chromate

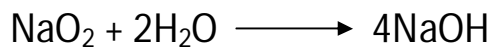
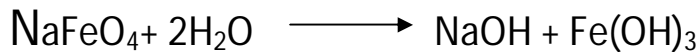
خام الكروميت يتم تحويله إلى محلول بصهره مع بيروكسيد الصوديوم.



Or

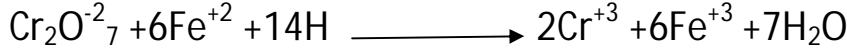
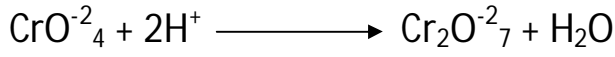


وعندما يتم غسل المصهور بالماء فإن كرومات الصوديوم تذوب والحديد يترسي على هيئة هيدروكسيد الحديد (II).



والفائض من البيروكسيد يتفكك بتسخين المحلول القلوي، الراسب يتم ترشيحه بعد تخفيف المحلول، الرشيح يتم تحميضه بحمض الهيدروكلوريك ويتم إضافة كمية

معلومة من محلول كبريتات الأمونيوم الحديد (II) بزيادة ويتم معايرة الفائض من كبريتات الأمونيوم الحديدية بثنائي كرومات البوتاسيوم القياسية.



الطريقة:

وزنت بدقة حوالي 0.5g من بكرة خام الكروميت الناعمة جداً في بوتقة أضيف CM³ من النيكل وأضيف 4g من بيروكسيد الصوديوم وخلط جيداً بساق زجاجي رفيع، أزيلت أي بكرة تلتصق بالساق الزجاجي عن طريق تدوير الساق الزجاجية في حوالي 1.5 جرام من بيروكسيد الصوديوم ثم إضافته إلى البوتقة، غطيت البوتقة وسخنت في دولاب الأبخرة بهدوء على لهب خفيف حتى أصبحت الكتلة ذاتية تماماً (حوالي 15 دقيقة) ترك المصهور لمدة 15 دقيقة إضافية أخرى في درجة خفيفة، وعندما تكونت الكتلة الأصلية أضيفت 4g أخرى من بيروكسيد الصوديوم وصهر في درجة حرارة خفيفة لمدة 15 دقيقة أخرى، تركت البوتقة لتبرد في كأس سعته 250ml به قليل من الماء المقطر، غطي الكأس بزجاجة لمدة ساعة أضيف قليل من الماء المقطر الساخن، وبعد استقرار التفاعل العنيف أخرجت البوتقة وغسلت جيداً وأضف الغسيل لنفس الكأس.

2-5 طريقة التقدير بجهاز الامتصاص الذري:

حدد الطول الموجي المستخدم ويتبع ذلك لمبة الكاثود المناسبة (357.9nm) وحددت درجة حرارة الوقود المستخدم (air-acetylene=2300c) حضرت المحاليل القياسية من نفس العنصر المراد تقديره وذلك بتركيز مختلفة (1-5 mg/1 - 3 mg/1 - 1mg/1 -) ثم قدرت الامتصاصية للعينة بالكثافة الضوئية وحسبت النسبة المئوية للعنصر.

2-6 الحسابات:

2-6-1 حسابات التحليلي الحجمي

$$\frac{V_b \times M_b}{b} = \frac{V_a \times M_a}{a}$$

Ma =

مولارية ثاني كرومات البوتاسيوم القياسية

Va = حجم ثاني كرومات البوتاسيوم القياسية
a = عدد مولات ثاني كورمات البوتاسيوم القياسية
Mb = مولارية كبريتات الأمونيوم الحديدية.
Vb = حجم كبريتات الأمونيوم الحديدية.
b = عدد مولات كبريتات الأمونيوم الحديدية.

$\frac{V \times M}{1000}$ عدد مولات كبريتات الأمونيوم الحديدية الكلية

M = مولارية كبريتات الأمونيوم الحديدية.
V = حجم ثاني كرومات البوتاسيوم القياسي من السحاحة.

عدد مولات ثاني كرومات البوتاسيوم القياسية المتفاعلة مع كبريتات الأمونيوم

$n = V \times M$ الفائض

M = مولارية ثاني كرومات البوتاسيوم القياسي

V = حجم ثاني كرومات البوتاسيوم القياسي من السحاحة.

6n = عدد مولات الحديد الفائضة.

عدد مولات ثاني كرومات البوتاسيوم القياسي المتفاعلة من كبريتات الأمونيوم
الفائض.

n =

عدد المولات المتفاعلة مع العينة.

X = الكلية - الفائضة.

C = X = عدد المولات ثاني كرومات البوتاسيوم للعينة

وزن الكروم في العينة = $CxM.Wt (Cr)^{+3}$

نسبة الكروم في العينة = $\frac{100x\text{الوزن}}{\text{وزن العينة}}$

النسبة المئوية للكروم في العينة = $\left(\frac{\text{وزن الراسب} \times \text{العامل المرسب} \times 100}{\text{وزن العينة}} \right) \%$

3-6-2 حسابات التحليل الآلي (الامتصاص الذري):

النسبة المئوية للكروم في العينة = $(Vx A \times 100) \%$.

A = الامتصاصية

V = الحجم

Wt = وزن العينة

1-3 النتائج:

النسبة المئوية	الحجوم المأخوذة	عدد التجارب	نوع التحليل	الطريقة المستخدمة
%40.30	10	2	أكسدة واختزال	التحليل الحجمي
%39.85	50	1	الترسيب	التحليل الوزني
%51.00	10	1	امتصاص ذري	التحليل الآلي

2-3 المناقشة والتوصيات:

بعد الإنتهاء من التجارب العلمية الخاصة بالبحث والمتمثلة في عمل التحليل الحجمي والوزني بالإضافة إلى التحليل الآلي لعينة خام الكروم المتحصل عليها من صخور جبال الانفسنا بواسطة الهيئة القومية للأبحاث الجيولوجية، تم الحصول على عدة نتائج للتحليل ويعزي هذا الاختلاف لاختيار طرق أخر.

وكانت النتائج المتحصل عليها كما هي مجدولة في الفترة السابقة وهي كما يلي:

التحليل الحجمي (40.30%) التحليل الوزني (39.85%)، التحليل الآلي (51.00%)، وقد راعينا في كل ترجمة الدقة وأجراء العمليات الحسابية المناسبة.

حسب ما هو موضح فإن أعلى نسبة تقدير تم الحصول عليها كانت باستخدام طريقة التحليل الوزني والتي تستطيع أن تتنافس الطرق الأخرى على أساس زمن التشغيل العفلي، ، وهي لا تحتاج للتفرغ الكامل أثناء إجراء عمليات التحليل المختلفة وبين أداء الكثير من العمليات الأخرى أثناء عملية الترشيح أو التجفيف أو الحرق هذا بإضافة إلى أنها لا تحتاج إلى أي مجهود لإجراء المقايسة أو المعاينة وعلى أساس صحة النتائج والدقة تستطيع طريقة التحليل الوزني أن تتنافس جميع طرق التحليل، والنتائج تتأثر كثيراً بمشاكل التلوث التي تصاحب عملية الترسيب كذلك الخطأ في التداول والنقل التي تعاني منها هذه الطريقة مما يفضل استخدامها لتحليل العناصر التي توجد بكميات كبيرة في العينة (30%) أما بالنسبة للعناصر التي توجد بكميات صغيرة تقل عن (1%) فلا يفضل استخدامها.

أما بالنسبة للتحليل الحجمي فإن قياس حجم سائل معين يكون أسرع بكثير من وزن مادة في طريقة التحليل الوزني خاصة عند توفر دلائل جيدة كما أنها قد تكون بمستوى دقة الطرق الوزنية نفسها. ولذلك يفضل استخدام التحليل الآلي لما يتميز به من سرعة وسهولة ودقة بالإضافة إلى حساسيتها العالية، بالرغم من أنه قد تحدث أخطاء نتيجة لإنحرافات كيميائية (التركيز ، PH،.....).

نوصي بتعيين معدن الكروم واستغلاله في السودان لاستخداماته الواسعة.

3-3 المراجع Reference

- 1- Concise Inorganic chemistry . Forth Edition. JD.LEE. senior lecturer in inorganic chemistry, Loughbrough University of Technology.
- 2- Advanced Inorganic Chemistry. Comprehensive text F. ALBERT cotton Robert A. Welch Distinguished Professor of Chemistry Texas A and M University college station. Teexas . USA and Geoffery Wilkinson sir Edward Frankland Professor of inorganic chemistry . Imperial collage of Science and Technology University of London . England forth edition
- 3- Chemistry of the Elements N.N. Green Wood and A Eamshaw. Department of inorganic and structure chemistry University of leed S.UK.
4. أ.د. إبراهيم زامل الزامل ، الكيمياء التحليلية (التحليل الآلي) 1998م-1419هـ الطبعة الثالثة، دار الخريجي للنشر والتوزيع.
5. بروفيسور - ابراهيم مضوي بابكر - علم المعادن (الكتاب الثاني) 2004م-1425هـ شركة مطابع السودان للعملة المحدودة.
6. د.محمد عبد المعطي - الكيمياء اللاعضوية ،-مطابع دار الفكر - بيروت.

B