كلية العلوم

القسم : **الكيمياء**

السنة : **الرابعة**

المادة : كيمياء لاعضوية٤

المحاضر :**الخامسة/نظري/**د.ثمارة شهرلي

{{ مكتبة A to Z }}

Facebook Group : مكتبة A to Z

2025

كلية العلوم ، كلية الصيدلة ، الهندسة التقنية

يمكنكم طلب المحاضرات برسالة نصية (SMS) أو عبر(What's app-Telegram)على الرقم 0931497960

جامعة طرطوس
كلية العلوم
قسم الكيمياء

الكيمياء اللاعضوية 4

القسم النظري
لطلاب السنة الرابعة
قسم الكيمياء

المحاضرة الخامسة

مدرس المقرر
د. تمارة شهرلي

العام الدراسي
2024 - 2025

المجموعة الثامنة VIII B

تتألف المجموعة الثامنة في سلسلة العناصر الانتقالية من ثلاث ثلاثيات أفقية :

الثلاثية الأولى	Ni	Co	Fe
الثلاثية الثانية	Pd	Rh	Ru
الثلاثية الثالثة	Pt	Ir	Os

نظرا لتشابه كل ثلاثية فيما بينها أفقيا أكثر من تشابهها عموديا ، صنفت عناصر هذه الفصيلة في ثلاث ثلاثيات أفقية .التشابه العمودي في هذه المجموعة موجود ولكنه ذو أهمية فقط في الثلاثيتين الثانية والثالثة لذا عند دراسة هذه العناصر تصنف في وحدتين تضم الأولى عناصر الثلاثية الانتقالية الأولى (حديد ، كوبالت ، نيكل) وتعرف بالثلاثية الانتقالية 3d أو بزمرة الحديد ، وتضم الثانية العناصر الستة الأخرى وهي (الروثيوم ،الروديوم ، البلاديوم)التي تقع في الدور الانتقالي الثاني و (الأوسميوم ، الايريديوم ، البلاتين) التي تقع في الدور الانتقالي الثالث،تتشابه العناصر الستة مع بعضها في خواصها وتشكل ما يعرف بزمرة المعادن البلاتينية .

Tartous University - Faculty of Science

تتميز البنية الإلكترونية الخارجية لهذه العناصر على النحو الآتي :

الثلاثية الأولى	Ni ($3d^8\ 4S^2$)	Co ($3d^7\ 4S^2$)	Fe ($3d^6\ 4S^2$)
الثلاثية الثانية	Pd ($4d^{10}5S^0$)	Rh ($4d^8\ 5S^1$)	Ru ($4d^7\ 5S^1$)
الثلاثية الثالثة	Pt ($4f^{14}\ 5d^9\ 6S^1$)	Ir ($4f^{14}\ 5d^7\ 6S^2$)	Os ($4f^{14}\ 5d^6\ 6S^2$)

وكما نلاحظ من التراكيب الإلكترونية التكافؤية فإن ذرات هذه العناصر تحوي في طبقتها الإلكترونية الخارجية إلكترونا أو إلكترونين أو لا تحوي أي إلكترون وتحوي في المدار d في الطبقة ما تحت الخارجية من 6 إلى 10 إلكترونات . تستطيع هذه العناصر نظرياً أن تأخذ درجات أكسدة من (1+) إلى (8+) غير أن درجات الأكسدة العليا لا تميز سوى (الروثنيوم والأوسميوم).

مثل FeO_4^{-2} شاردة الفيرات

يتميز الحديد بالتكافؤين (II) و(III) ويأخذ التكافؤ (VI) في حين يتميز الروثنيوم بالتكافؤين (IV) و (VI) والمركبات الأكثر استقراراً هي مركبات الروثنيوم (IV) . ويوجد الروثنيوم (VI) على شكل روثينات RuO_4^{2-} وهي تشبه المنغنات MnO_4^{2-} والفيرات FeO_4^{2-} . ويتميز الأوسميوم بالتكافؤات(IV) و(VI)وخاصة (VIII) .فالمركبات الأكثر استقرارا هي مركبات Os(VIII).

Tartous University - Faculty of Science

في زمرة الحديد نجد التكافؤ (III) ثابتاً للحديد ولكنه غير ثابت للكوبالت و يعرف للنيكل مركبات نادرة سريعة التفكك موافقة للتكافؤ (III) ، والتكافؤ (II)هو المميز للنيكل . إن ما ذكر عن تكافؤات زمرة الحديد ينطبق على المركبات البسيطة أما في حال تشكل معقدات فإن التكافؤ غير المميز في حالة المركبات البسيطة يصبح مميزاً في المركبات المعقدة . فتكافؤ الحديد (II) في معقداته أشد ثباتاً من تكافئه (III) والتكافؤ المستقر للكوبالت في معقداته هو التكافؤ (III) ويكون للنيكل التكافؤ (IV) في معقدات عديدة .

مجموعة الحديد

التركيب الإلكتروني لذرات الحديد والكوبالت والنيكل

الطبقات		K	L		M			N				التركيب التكافؤي
العناصر	Z	1S	2S	2P	3S	3P	3d	4S	4P	4d	4f	
Fe	26	2	2	6	2	6	6	2				$3d^6 4S^2$
Co	27	2	2	6	2	6	7	2				$3d^7 4S^2$
Ni	28	2	2	6	2	6	8	2				$3d^8 4S^2$

نلاحظ من الجدول أن ذرات هذه العناصر تملك في السوية الإلكترونية الخارجية 4S إلكترونين اثنين ويمكنها بسهولة التخلي عنهما في التفاعلات الكيميائية عند تشكيل المركبات وبالآتي تكون ثنائية التكافؤ أمافي حال تشكيل مركبات تكون فيها هذه العناصر ذات تكافؤات أعلى من اثنين فإن ذراتها تعطي إلكترونات من المدار 3d غير المشبع.

Tartous University - Faculty of Science

يعرف لكل من الحديد والكوبالت والنيكل عدد كبير من الأملاح البسيطة يكون فيها المعدن بدرجة أكسدة (+2) تكون الشرجبات ثنائية الشحنة ثابتة نسبياً في المحاليل المائية الحمضية ويتناقص ميلها للأكسدة من الحديد إلى النيكل كما يظهر من كمونات الأكسدة والإرجاع للثنائيتين Fe^{3+}/Fe^{2+} و Co^{3+}/Co^{2+} :

$$Fe^{2+} \rightleftharpoons Fe^{3+} + e^- \qquad E^o = -0.77\ v$$

$$Co^{2+} \rightleftharpoons Co^{3+} + e^- \qquad E^o = -1.82\ v$$

وخلافا لثبات حالة الأكسدة (II) في وسط حمضي فإن هذه الحالة (على شكل هيدروكسيد المعدن) تتأكسد بسهولة وبسرعة في وسط معتدل أو أساسي

$$Fe(OH)_2 + OH^- \rightleftharpoons Fe(OH)_3 + e^- \qquad E^\circ = +0.56\ v$$

$$Co(OH)_2 + OH^- \rightleftharpoons Co(OH)_3 + e^- \qquad E^\circ = -0.17\ v$$

$$Ni(OH)_2 + OH^- \rightleftharpoons Ni(OH)_3 + e^- \qquad E^\circ = -0.49\ v$$

تجدر الإشارة إلى أن تغيرات ثبات حالة الأكسدة (2+) في الوسط الأساسي يوازي الترتيب ذاته في الوسط الحمضي Ni (II) < Co (II) < Fe (II) أي إنّ النيكل (II) يقاوم فعل الأكسدة في الحالتين .

عناصر الحديد والكوبالت والنيكل تختلف عن العناصر التي تسبقها في السلسلة الانتقالية في عدم إمكانيتها على تشكيل شارسبات أكسجينية ثابتة مثل VO_3^{2-} و CrO_4^{2-} و MnO_4^{2-} فشاردة الفيرات FeO_4^{2-} غير ثابتة وهي عامل مؤكسد قوي ، وليس هناك شارسبات أكسجينية للكوبالت أو النيكل . يتضح من هذا ومن عدم ثبات حالات الأكسدة المرتفعة لهذه العناصر أن إلكترونات d تبدي ميلاً ضعيفاً لكي تسلك سلوك إلكترونات التكافؤ ولا سيما عندما تكون هذه المدارات أكثر من نصف مشبعة . ولكن صغر أنصاف الأقطار الشاردية للشرجبات M^{2+} و M^{3+} ووجود مدارات d غير مملوء يساعد على تشكيل معقدات .

Tartous University - Faculty of Science

وجود العناصر في الطبيعة واستحصالها

الحديد :

يُعدّ الحديد من العناصر الواسعة الانتشار فهو يأتي في المرتبة الثانية بين المعادن من حيث انتشاره في القشرة الأرضية بعد الألمنيوم وفي المرتبة الرابعة بين العناصر حيث يؤلف الحديد 4.2 % من القشرة الأرضية وزنا . ويعتقد أن جوف الأرض يتألف بصورة رئيسة من الحديد والنيكل كما أنه ينتشر في النظام الشمسي ودليل ذلك وجود العديد من النيازك الحديدية .للحديد أهمية اقتصادية بالغة حيث يصل الإنتاج العالمي منه سنوياً مئتي مليون طن .

إن أهم فلزات الحديد هي السيدريت $FeCO_3$ حيث نسبة الحديد في هذا الفلز أكثر من 48.2 % والمغنيتيت Fe_3O_4 (أكسيد الحديد المغناطيسي) وهو الفلز الطبيعي الأكثر غنى بالحديد 72.4 % في الحالة النقية ولكن إرجاعه لا يتم بسهولة ، والهيماتيت Fe_2O_3 وهو أكسيد لا مائي نسبة الحديد فيه 70 % وشكله أحمر اللون غير متبلور والليمونيت $Fe_2O_3 . H_2O$ وهو أكسيد مائي حيث نسبة الحديد في هذا الفلز 60 % ولونه يتغير من الأسود إلى الأصفر .والبيريت FeS_2 وهو يستعمل في صناعة حمض الكبريت وليس في استحصال الحديد وذلك لتأثير الكبريت السيىء على الفولاذ . وأيضاً حديد الخردة حيث تشكل خردة الحديد بأشكالها المتنوعة أهمية كبيرة لإنتاج الفونت (حديد الصب) في الفرن العالي .

- يستحصل الحديد بإرجاع أكاسيده بواسطة الكربون في الفرن العالي ويمكن الحصول عليه نقياً بطرق عدة مثل التفكك الحراري لخماسي كربونيل الحديد $Fe(CO)_5$ أو إرجاع FeO النقي بالهيدروجين (يحضر FeO بالتفكك الحراري لأكزالات أو كربونات الحديدي) أو بالتحليل الكهربائي لمحاليل الحديد

Tartous University - Faculty of Science

الكوبالت:

الكوبالت أقل انتشاراً من الحديد وهو يؤلف حوالي 0.004 % من القشرة الأرضية وفي الغالب يوجد في الطبيعة في بعض الفلزات النحاسية النيكلية والفضية والحديدية والمنغنيزية وأهم فلزاته السمالتيت $CoAs_2$ والكوبالتيت CoAsS ، كما يوجد في الأجسام الحية (الحيوانية والنباتية) .

- يقوم مبدأ استحصال الكوبالت على صهر فلز الكوبالتيت الذي يرافقه كبريتيد الحديد FeS مع نتريت الصوديوم $NaNO_2$ وكربونات الصوديوم Na_2CO_3 وبوجود الهواء بحيث يتأكسد قسم من FeS إلى Fe_2O_3 والزرنيخ إلى الزرنيخات Na_3AsO_4 ، ويبقى كبريتيد الكوبالت والقسم الأخر من FeS .

يشوى الناتج مرة ثانية في الهواء بوجود السيليكا SiO_2 فيتحول الكوبالت إلى Co_3O_4 ويشكل SiO_2 خبثاً يمكن التخلص منه مع الشوائب مثل مركبات الحديد والزرنيخ . يستحصل الكوبالت من الأكسيد الناتج بإرجاعه بالألمنيوم أو الكربون أو الهيدروجين ،

النيكل :

عنصر النيكل قليل الانتشار وهو يشكل حوالي % 0.02 من القشرة الأرضية ويكون في الطبيعة مرافقا للزرنيخ والأنتموان والكبريت كما في NiS ، NiSb ، NiAs ، ويوجد النيكل بكمية كبيرة في فلزات كبريتيدات النحاس والنيكل وهي تُعدّ مواد أولية غنية بالمعادن المتعددة وإلى جانب النيكل تحتوي على النحاس والفضة والذهب والمعادن البلاتينية . يوجد النيكل مخلوطاً مع الحديد في العديد من النيازك كما ويعتقد أن الحديد والنيكل هما العنصران الرئيسان اللذان يشكلان نواة الكرة الأرضية .ويُعدّ أهم مصدر للنيكل هو البنتلانديت : $NiS.2FeS$

Tartous University - Faculty of Science

★لاستحصال النيكل يسخن البنتلانديت($NiS.2FeS$) في الهواء بوجود السيأتيكا SiO_2تتحد السيأتيكا مع Fe_2O_3 الناتج مشكلة سيأتيكات الحديد على شكل خبث يمكن التخلص منه ويبقى NiO الذي يرجع بغاز Co

ولا يكون النيكل الناتج نقياً وإنما يكون مشوباً بأكسيد الحديد الثلاثي المتبقي . ويقوم مبدأ تنقية النيكل على تشكيل وتفكيك كربونيل النيكل الغازي $Ni(CO)_4$ حيث يمرر أحادي أكسيد الكربون فوق النيكل المشوب في درجة حرارة C^o 80 – 60 ثم يمرر الغاز الذي يحوي قليلاً من رباعي الكربونيل على كرات نيكل صغيرة مسخنة للدرجة 200 – 180 C^o فيتفكك ويترسب النيكل على الكرات ويعاد COللاتحاد مع النيكل المشوب وهكذا ....

الصفات الفيزيائية لعناصر مجموعة الحديد

الحديد :

يتصف الحديد النقي بلون أبيض لماع ينصهر عند الدرجة 1535 درجة مئوية وهو معدن طري قابل للطرق ، وللحديد أشكال عدة بلورية حسب درجة الحرارة

الحرارة العادية (حتى 770 درجة مئوية) يكون الحديد في الحالة البلورية المستقرة

وتتأثر صفات الحديد الفيزيائية بمختلف الشوائب وخاصة الكربون وبالمعالجة الحرارية أيضاً .

يُعدّ الحديد أساس الصناعة فيستعمل لصنع معظم الأجهزة والآلات سواء بشكل فولاذ أو بشكل مختلف الخلائط مع المعادن واللامعادن الأخرى .

الكوبالت :

الكوبالت معدن قاسي وأقسى من الحديد وهو معدن أبيض لماع مع مسحة رمادية

يتمتع بمغناطيسية حديدية وله شكلين متآصلين

Tartous University-Faculty of Science

يستعمل الكوبالت في كثير من الخلائط ليكسبها قساوة ومقاومة للحرارة ، ويستعمل في الخلائط الموجهة لتصنيع المغانط الدائمة .

النيكل :

النيكل معدن فضي اللون ، يشكل النيكل شكلين متآصلين

ويتمتع النيكل بمغناطيسية حديدية وهو قابل للسحب والطرق وعالي الناقلية للحرارة والكهرباء .

يشكل النيكل خلائط مهمة مع كثير من المعادن خاصة مع الفولاذ والنحاس فيزيد من قساوتها للتآكل وتماسكها .

يدخل النيكل مع الفولاذ لتشكيل خليطة مقاومة للتآكل تستخدم في صناعة الأجهزة الكيماوية الضخمة ، كما ويدخل في تفاعلات الهدرجة كوسيط ويشكل مع الكروم خليطة النيكروم (Ni 60% ، Cr 40%)المتحملة للحرارة والمقاومة للأكسدة ، وتستخدم في صنع أسلاك أجهزة التكييف والتبريد والمدافئ الكهربائية والأفران .

انتهت المحاضرة

مكتبة A to Z