



كلية العلوم

القسم : الكيمياء

السنة : الرابعة

المادة : كيمياء لا عضوية ٤

المحاضرة : السابعة/نظري/

{{ مكتبة A to Z }}

مكتبة A to Z : Facebook Group

كلية العلوم ، كلية الصيدلة ، الهندسة التقنية

8

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



جامعة طرس

كلية العلوم

قسم الكيمياء

الكيمياء اللاعضوية 4

القسم النظري

لطلاب السنة الرابعة

قسم الكيمياء

المحاضرة السابعة

مدرس المقرر

د. تمارة شهرلي

العام الدراسي

2024 - 2025

درجة الأكسدة (+2) لمجموعة الحديد

مركبات Ni(II) ، Co(II) ، Fe(II)

مركبات الحديد (II)

يوجد الكثير من مركبات الحديد ثنائي التكافؤ والتي فيها يكون الحديد (II) إما على شكل كاتيونات مثل: $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ و $[\text{Fe}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ أو على شكل أنيونات مثل: $[\text{Fe}(\text{OH})_6]^{4-}$ و $[\text{Fe}(\text{NO}_3)_6]^{4-}$ و $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ و $[\text{FeCl}_6]^{4-}$.

للشاردة $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ لون أخضر في المحاليل المائية لأملح الحديد (II) تحضر أملاح الحديد الثنائي بانحلال معدن الحديد أو الأكسيد أو الهيدروكسيد أو الكربونات أو سولفيد الحديد الثنائي في الحموض الممددة بمعزل عن الهواء .

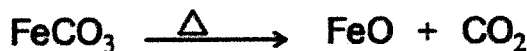
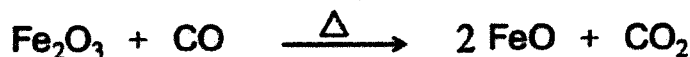
تظهر مركبات الحديد (II) خواص إرجاعية وهي غير ثابتة إذ تتحول إلى مركبات الحديد الثلاثي ، ففي الوسط القلوي يتشكل $\text{Fe}(\text{OH})_2$ والذي يتأكسد بسهولة إلى $\text{Fe}(\text{OH})_3$.

أما في الوسط الحمضي فمركبات الحديد الثنائي تتأكسد إلى مركبات الحديد الثلاثي فقط بوجود المؤكسدات القوية مثل: Cl_2 ، H_2O_2 ، HNO_3 ، $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ، KMnO_4

في المحاليل المائية يتغير لون مركبات الحديد (II) المتأكسدة إلى مركبات الحديد (III) من الأخضر إلى الأصفر أو البني .

أكسيد الحديد FeO :

يحضر من إرجاع أكسيد الحديد (III) Fe_2O_3 بأكسيد الكربون عند درجة حرارة 500°C أو بإرجاع Fe_2O_3 بالهيدروجين عند الدرجة 300° أو من تسخين الكربونات FeCO_3 في الدرجة $490^\circ - 590^\circ$.

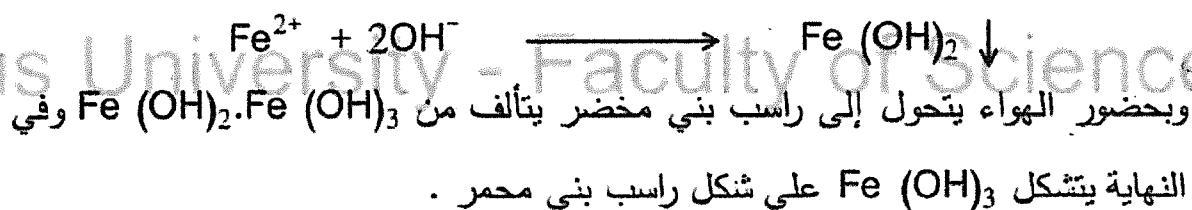


مركب FeO عبارة عن مسحوق بلوري أسود ، يتفكك في الماء بالتسخين حيث يتشكل Fe_2O_3 وينطلق الهيدروجين :



هيدروكسيد الحديد (II) $\text{Fe}(\text{OH})_2$:

راسب أبيض سرعان ما يغمق لونه بسرعة بوجود الهواء
يحضر من تفاعل محاليل املاح الحديد (II) مع هيدروكسيد قلوي بمعزل عن الهواء



لا يوجد ما يبرهن على صحة صيغة هيدروكسيد الحديد لذا تكتب صيغته عادة على هيئة أكسيد ممي $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$.

هيدروكسيد الحديدي راسب مذبذب ضعيف الانحلال في الأسس لكنه ينحل بسهولة في الحموض المعدنية مشكلاً الملح المناسب ، كما وينحل في محلول هيدروكسيد الصوديوم المركز

كلوريد الحديد (II) FeCl_2 : يحضر الكلوريد اللامائي بإمرار HCl على معدن الحديد

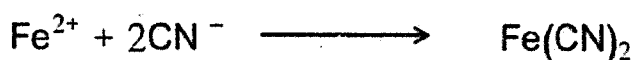


يتفاعل كلوريد الحديدي مع NH_3 بوجود تيار من CO_2 :



سيانيد الحديد (II) $\text{Fe}(\text{CN})_2$:

راسب بني مصفر يحضر بإضافة سيانيد معدن قلوي إلى محلول أملاح الحديد الثنائي حسب المعادلة :



وبإضافة المزيد من سيانيد البوتاسيوم KCN على سيانيد الحديد (II) $\text{Fe}(\text{CN})_2$ يتشكل

سداسي سيانوفرات (II) البوتاسيوم :



سولفيد الحديد (II) FeS :

يحضر سولفيد الحديد II من تفاعل مسحوق الحديد المسخن مع الكبريت



سulfates الحديد II : FeSO_4 :

يمكن الحصول على سulfates الحديدي بتحميص البيريت بين الدرجة $250^\circ\text{C} - 290^\circ\text{C}$



بتسخين FeSO_4 بالهواء نحصل على أكسيد الحديد III و SO_3 :



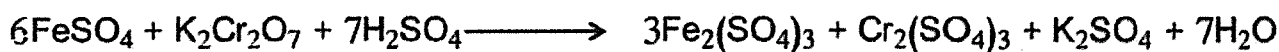
تتبلور كبريتات الحديدي مع سبع جزيئات من الماء $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$

تحفظ هيدرات كبريتات الحديدي في زجاجات غامقة محكمة الإغلاق كي لا تتأكسد

بأكسجين الهواء ، ومحلول كبريتات الحديدي المائي المحمضة بحمض الكبريت تبقى

ثابتة .

ترجع كبريتات الحديدي الكثير من المركبات كما في المعادلات الآتية :



كربونات الحديد (II) FeCO_3 :

وهي من الفلزات المنتشرة في الطبيعة وتحضر بإضافة محلول كربونات الصوديوم (أو بيكربونات)

على محلول ملح للحديد II وبغياب الهواء وعند الدرجة 80°C

أو من تسخين مزيج من FeSO_4 و Na_2CO_3 حتى الدرجة 150°C في انبوب مغلق خال من الهواء :



معقدات الحديد الثنائي :

يعرف للحديد الثنائي عدداً من المعقدات أغلبها ثمانية الوجوه وتكون ثابتة أكثر من

الأملاح العادية الموافقة لهذه الدرجة من الأكسدة ويمكن أكسدتها إلى معقدات الحديد .

المعقدات الأكثر ثباتاً للحديد الثنائي هي المعقدات السيانيديّة $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ المعروفة بالفروسيانيد

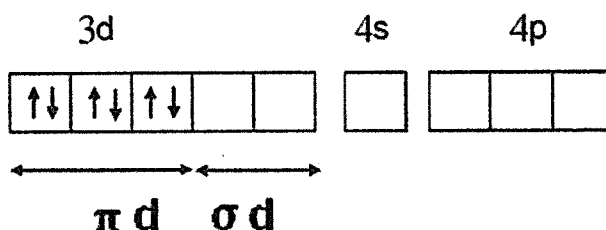
وهي تتكون بسهولة من انحلال الملح البسيط $\text{Fe}(\text{CN})_2$ الأصفر اللون الضارب إلى البني

في مزيد من محلول KCN مكونا ملح سداسي سيانوفرات (II) البوتاسيوم

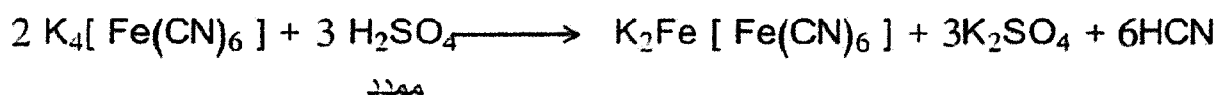
وتكون على شكل بلورات صفراء اللون :



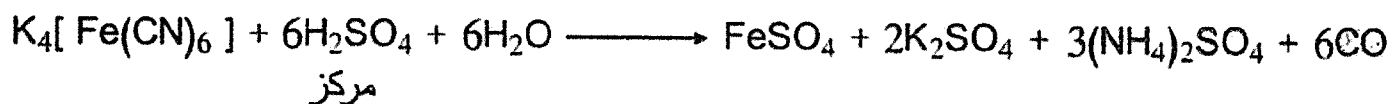
الشاردة المعقدة $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{2-}$ بنيتها الإلكترونية مستقرة وهي من الشكل :



يتفاعل فروسيانيد البوتاسيوم مع حمض الكبريت الممدد :



يتفكك المعقد $K_4[Fe(CN)_6]$ بتفاعله مع حمض الكبريت المركز حسب التفاعل الآتي:



الشاردة المعقدة $[Fe(CN)_6]^{4-}$ ثابتة جداً وهي تشكل مع بعض شوارد المعادن الثلاثية التكافؤ

معقدات غير منحلة خاصة مع الشاردة Fe^{3+} إذ يتشكل الملح $Fe_4[Fe(CN)_6]_3$

المعروف بأزرق بروسيا والمستخدم في الكيمياء التحليلية للكشف عن شاردة الحديد :



لا ينحل أزرق بروسيا في الماء والحموض وإنما يتفكك في الوسط القاعدي حسب التفاعل الشاردي الآتي :



الكوبالت (II) :

بالنسبة للكوبالت تكون حالة الأكسدة (+2) هي الثابتة في المحاليل المائية التي لا تحوي

مواداً تساعد على تشكيل معقدات .

ويتأكسد الكوبالت الثنائي بصعوبة بالغة كما يظهر من الكمون القطبي الآتي :



أما إذا كان المحلول يحوي مواداً تساعد على تشكيل معقدات ثابتة مع الكوبالت (III) مثل NH_3 فإن الكوبالت الثلاثي يزداد ثباتاً إلى حد كبير كما يظهر من الكمون القطبي الآتي:



يتأكسد الكوبالت الثنائي إلى الكوبالت الثلاثي في وسط أساسي ، يرجع الماء الكوبالت الثلاثي بسهولة في درجة الحرارة العادية ويمكن ملاحظة عدم ثبات الكوبالت الثلاثي غير الموجود في معقدات من قلة أملاحه البسيطة ومركباته الثنائية وذلك بخلاف الكوبالت الثنائي الذي يشكل العديد من هذه المركبات .

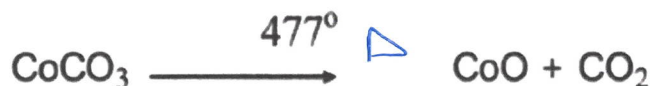
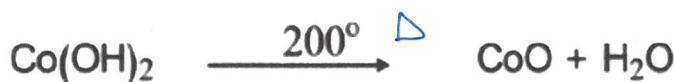
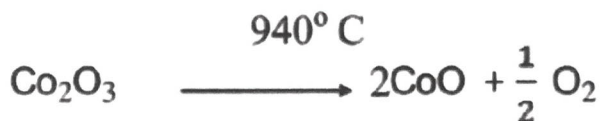
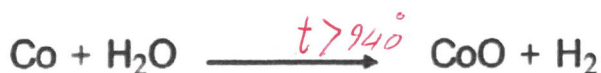
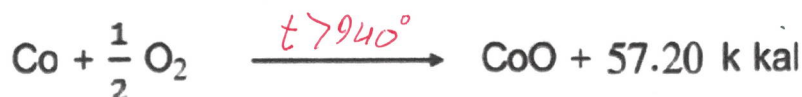
أكسيد الكوبالت الثنائي CoO :

يمكن الحصول على أكسيد الكوبالت الثنائي CoO (الأخضر الزيتوني) بتأثير

الأوكسجين أو بخار الماء في درجة حرارة مرتفعة $\downarrow$ (أعلى من 940°C وذلك لكي لا

يتشكل Co_3O_4) أو بتحطيم Co_2O_3 خلال درجة حرارة أعلى من 940°C .

ويمكن تحضير الأكسيد أيضاً بالتفكك الحراري للكربونات أو الهيدروكسيد وفق المعادلات :

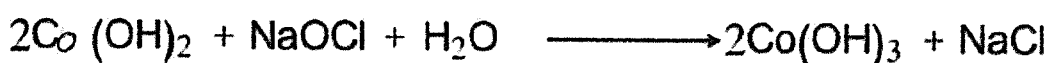
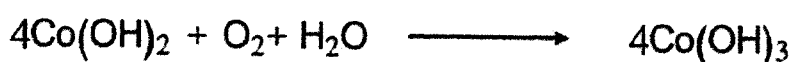


لا ينحل CoO في الماء ولا في محاليل الأسس القلوية .

هيدروكسيد الكوبالت الثنائي Co(OH)_2

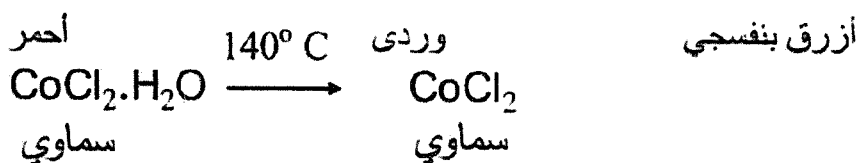
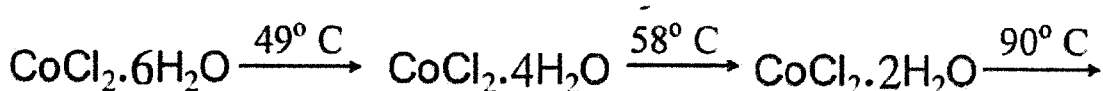
يحضر بتأثير الأسس القوية على محاليل الكوبالت الثنائي وهو راسب أزرق أو وردي تبعاً لشروط التفاعل وإن الشكل الوردي هو الثابت بشكل دائم .

يتأثر بأكسجين الهواء ببطء متحولاً إلى Co(OH)_3 بني اللون ويتسرع التفاعل بوجود مؤكسد قوي مثل ماء جافيل والماء الأوكسجيني :



أملاح الكوبالت الثنائي جميعها معروفة وهي تحضر عادة بتفاعل هيدروكسيد الكوبالت الثنائي مع الحمض المناسب أو بتفاعلات الاستبدال لجميع الأملاح المميّهة إما حمراء

أو وردية ويكون فيها الكوبالت الثنائي متسانداً في نظام ثنائي الوجه .
في كثير من هذه الأملاح توجد الشوارد $[\text{Co(H}_2\text{O)}_6]^{2+}$. فمثلاً الملح $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ وردي اللون بتسخينه أو بتأثير مركب ماص للماء يتغير لون الشاردة $[\text{Co(H}_2\text{O)}_6]^{2+}$ المرتبط بتغير طبيعة تساند المرتبطات .

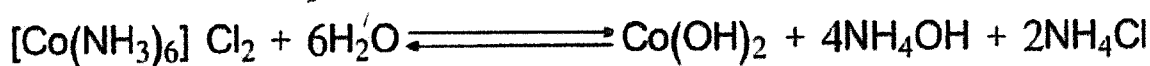


معقدات الكوبالت (II) ، d^7 :

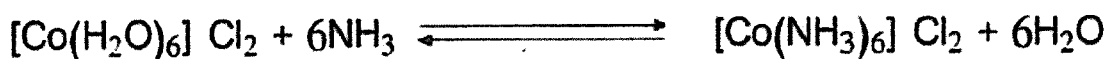
يشكل الكوبالت الثنائي معقدات متعددة منها رباعية الوجوه وثمانية الوجوه ويوجد بعض المعقدات ذات البنية المربعة . لشاردة الكوبالت Co^{2+} ميل شديد لتشكل معقدات رباعية الوجوه أكثر من أي شاردة معدن انتقالي . وبما أن الفروق طفيفة في ثبات المعقدات رباعية الوجوه وثمانية الوجوه فيمكن مصادفة البنيتين الفراغيتين معا وبأن واحد ، ففي محلول مائي يلاحظ وجود الشوارد ثمانية الوجوه $[Co(H_2O)_6]^{2+}$ مع قليل من الشوارد رباعية الوجوه $[Co(H_2O)_4]^{2+}$

بسبب ثبات معقدات Co^{2+} الرباعية الوجوه البنية الإلكترونية $t_2g^3 e_g^4$ وهي مرتفعة اللف سواء كان مجال المرتبطات ضعيفا أم قويا وتحتوي ثلاثة إلكترونات فردية .

من المعقدات الثابتة للكوبالت الثنائي المعقدات النشارية وهي أكثر استقراراً من المعقدات النشارية للحديد الثنائي ومع هذا تتفكك بالماء وتحمله بدرجات متفاوتة وفق التفاعل :



لهذا يتم استحصالها في المحاليل بوجود كمية زائدة من النشادر :

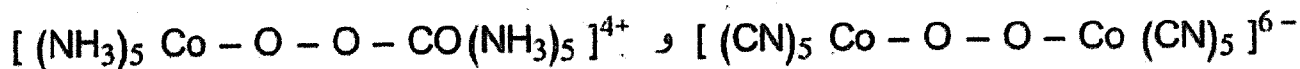


الشوارد المعقدة $[Co(NH_3)_6]^{2+}$ و $[Co(CN)_6]^{4-}$ تتأكسد بسهولة بواسطة الأوكسجين لإعطاء معقدات الكوبالت الثلاثي :



تتم عملية الأكسدة عادة بوجود الكربون الفعال كوسيط ، وفي حالة عدم وجوده تتشكل

مركبات جسرية ثنائية الكوبالت مثل :



في معقدات الكوبالت الثنائي الثمانية الوجوه ومرتفعة السبين مثل الشوارد $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$

و $[\text{CoF}_6]^{4-}$ يكون التركيب الإلكتروني من الشكل $t_{2g}^5 e_g^2$ حيث يوجد ثلاث

إلكترونات فردية .

أما المعقدات المنخفضة السبين مثل $[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]^{4-}$ و $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{4-}$ يكون التركيب

الإلكتروني من $t_{2g}^6 e_g^1$ حيث يوجد إلكترون فردي واحد .

تُعدّ المعقدات المنخفضة اللف للكوبالت الثنائي مرجعات قوية وسبب ذلك القيمة الكبيرة

لمقدار الانشطار Δ (بحدود 33000 cm^{-1}) لمستوى الطاقة حيث يقع المدار المعاكس

للربط (σ^*) بعيدا عن المدار غير الرابط $(d\pi)$ لهذا ينفصل الإلكترون الموجود في

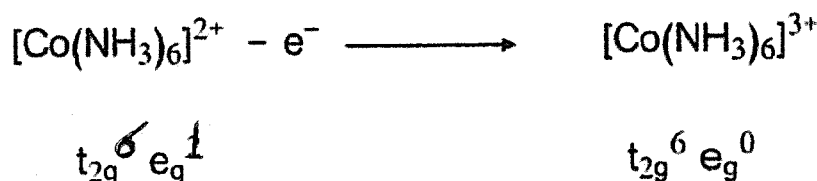
المدار المعاكس للربط σ^* بسهولة :



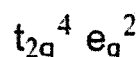
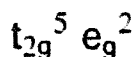
من هذا نجد أن الشاردتين المعقدتين $[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]^{4-}$ و $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{4-}$ تتأكسدان

بسهولة بأكسجين الهواء الجزيئي . وعلى حساب الانتقال إلى المعقد المنخفض اللف نجد

أن $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ يتأكسد بسهولة إلى $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$



أما المعقدات المرتفعة اللف فتتميز بقيمة منخفضة لـ Δ_o (حوالي 9000cm^{-1}) لأن الفرق بالطاقة بين المدار المعاكس للربط والمدار الغير رابط صغير لهذا يتم تأكسدها بالمؤكسدات القوية فقط :

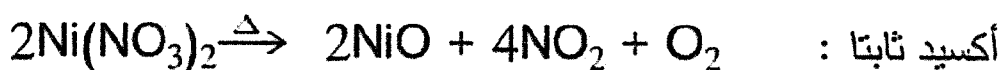


أن المعقدات الثمانية الوجوه تكون عادة وريدية أو أرجوانية خفيفة أما المعقدات الرباعية الوجوه فزرقاء شديدة

مركبات النيكل (II) :

يشكل النيكل الأكسيد NiO وهو جسم صلب أخضر اللون . يحضر من التفكك الحراري

القوي وبمعزل عن الهواء لكريونات أو نترات أو هيدروكسيد النيكل ، ويعد أكسيد النيكل



يتصف أكسيد النيكل NiO بصفات أساسية ، فهو لا ينحل في الماء ولكنه ينحل بسرعة

في الحموض وينتج الملح الموافق لدرجة الأكسدة (+2)

يمكن ترسيب هيدروكسيد النيكل $\text{Ni}(\text{OH})_2$ بإضافة هيدروكسيد معدن قلوي إلى المحاليل

المائية لأملح النيكل ، فيترسب على شكل كتلة هلامية خضراء اللون تتحول إلى الشكل

البلوري مع الزمن . ويتصف هيدروكسيد النيكل بصفات أساسية فهو ينحل بسرعة في

الحموض معطياً محلول النيكل (II) الأخضر اللون :



يترسب كبريتيد النيكل NiS الأسود عند إضافة شوارد الكبريتيد إلى المحاليل المائية لشوارد النيكل (II) .

هاليدات النيكل الأربعة معروفة وهي بنية في الحالة اللامائية ، يحضر فلوريد النيكل NiF_2 بتسخين الملح المضاعف $(\text{NH}_4)_2\text{NiF}_4$ أما بقية الهاليدات فتحضر بالتفاعل المباشر بين المعدن والهالوجين .

معقدات النيكل (II) : (d^8)

يشكل النيكل الثنائي عدداً كبيراً من المعقدات بأعداد التساند 6 ، 4 بحيث توافق توضع الروابط في بنية فراغية ثمانية الوجوه ومربع مستوي ورباعية الوجوه ، إن معقدات النيكل (II) الثمانية الوجوه بارا مغناطيسية لأنها تحوي إلكترونين فرديين سواء أكان مجال المرتبطات قوياً أم ضعيفاً ، بينما المستوية المربعة ديا مغناطيسية .

من المعقدات الثمانية الوجوه للنيكل (II) المعقدات النشاردية وهي ذات لون أزرق شديد تتشكل بسهولة خلال تفاعل NiCl_2 الصلب مع النشار :



يفيد تشكل المعقدات النشاردية السابقة بفصل النيكل من الفلزات بالطريقة التعدينية الهيدروجينية .

إن أغلب معقدات النيكل (II) الرباعية التساند مربعة الشكل وهذه نتيجة طبيعية للتركيب الإلكتروني d^8 وذلك لأن مجموعة المرتبطات الواقعة في المستوي XOY المربع تزيد من طاقة المدار $d_{x^2-y^2}$. وتحتل عندئذ الإلكترونات الثمانية المدارات الأخرى d_{xz} ، d_{yz} ، d_{xy} ، d_{z^2} ويبقى المدار $d_{x^2-y^2}$ فارغا حيث يستعمل في جملة المدارات الهجينة dsp^2 في تشكيل المربع أما في المعقدات الرباعية الوجوه فلا يمكن بقاء أحد مدارات d فارغا ،

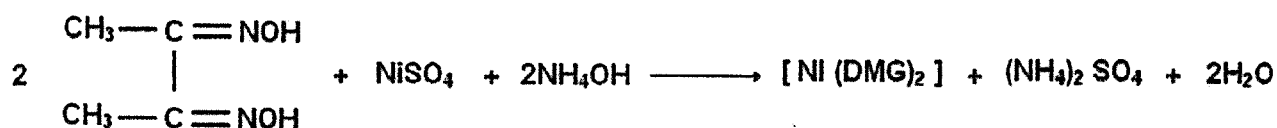
نظرا لأن المدارين $d_{x^2-y^2}$ و d_{z^2} يتمتعان بسوية طاقة متماثلة وكذلك تتمتع المدارات الثلاثة الأخرى الباقية بسوية طاقة متماثلة فيما بينها . وتستخدم الذرة المركزية عندئذ جملة المدارات الهجينة sp^3 .

معقدات النيكل (II) المربعة ديا مغناطيسية دوما وهي غالبا حمراء أو صفراء أو بنية وذلك نتيجة لوجود عصابة امتصاص متوسطة الشدة (امتصاصيتها المولارية حوالي 60 في المجال $(1600 - 2200 \text{ cm}^{-1})$)

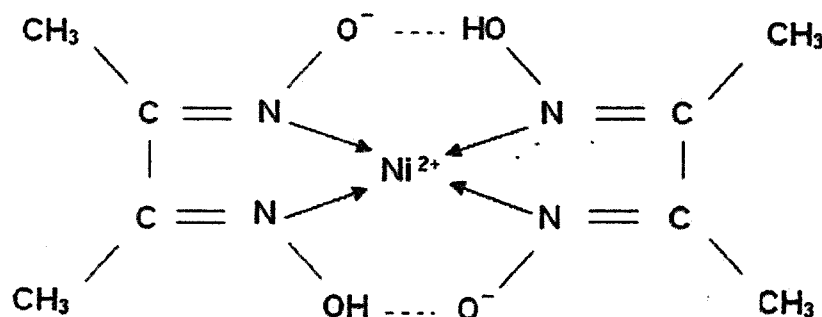
من معقدات النيكل (II) المربعة النموذجية نذكر الشاردة $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ الصفراء و $[\text{Ni}(\text{DMG})_2]$ الأحمر . فالشاردة المعقدة $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ الصفراء تتشكل من تأثير السيانييدات الأساسية على أملاح النيكل الثنائي :



أما معقد مثني ثنائي ميتل غليو كسيماتو النيكل (II) فيحضر من التفاعل



يعرف هذا التفاعل بتفاعل جو كايفف ويساعد على فصل النيكل عن الكوبالت حيث الكوبالت لا يشكل راسبا مع ثنائي ميتل غليو كسيم .



بنية المعقد مثني ثنائي ميتل غليو كسيماتو النيكل (II) $[\text{Ni}(\text{DMG})_2]$

انتهت المحاضرة



مكتبة
A to Z