



كلية العلوم

القسم : الكيمياء

السنة : الرابعة

1

المادة : كيمياء لا عضوية ٤

المحاضرة : الثامنة/نظري/

A to Z مکتبہ

Facebook Group : A to Z مكتبة



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 الاعضوية 4

القسم النظري
لطلاب السنة الرابعة
قسم الكيمياء

المحاضرة الثامنة

مدرس المقرر
د. تمارة شهرلي

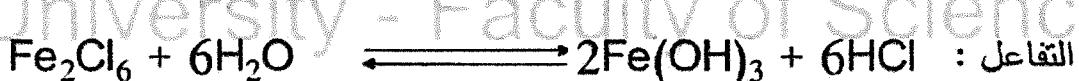
العام الدراسي
2024 - 2025

درجة الأكسدة (+3) لمجموعة الحديد

مركبات الحديد (III):

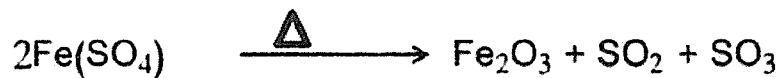
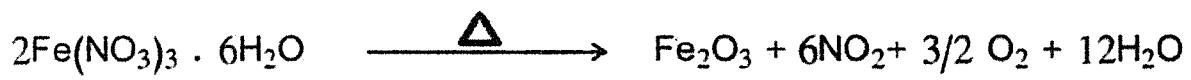
يعرف الكثير من مركبات الحديد الثلاثي Fe^{3+} الشاردة Fe^{3+} (ذات التركيب الإلكتروني $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^5$) تحوي خمسة إلكترونات في مدارات $3d$ فهي بدون لون وثابتة وبارامغناطيسية وتعُد مؤكسدة ضعيف وتشكل مع الشاردة SCN^- مركبا أحمرا دمويا $Fe(SCN)_3$ ، وكلما كان تركيز أيونات الهيدروجين في محلول أكبر كانت الخاصية المؤكسدة لمركبات الحديد III في محلول أقوى .

أملاح الحديد الثلاثي ثابتة في الهواء ، تتحلّم في الماء ومحاليلها المائية حمضية

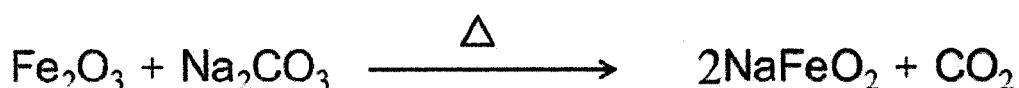


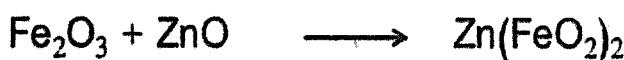
أكسيد الحديد : Fe_2O_3

يحضر بتفكك نترات الحديد III حرارياً أو بتفكك كبريتات الحديد (التي لشربها فعل مؤكسد) . يوجد هذا الأكسيد في الطبيعة على شكل فلز الهيماتيت :



ينحل الأكسيد Fe_2O_3 في الحموض مكوناً أملاح الشاردة Fe^{3+} ، يتمتع الأكسيد بخواص أساسية وأيضاً بخواص حمضية ضعيفة إذ يتحدّد بصهره مع كربونات الصوديوم أو أكاسيد المعادن القلوية مكوناً ملح الفيريت حسب المعادلات الآتية :



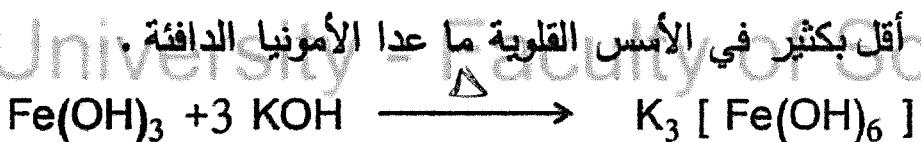
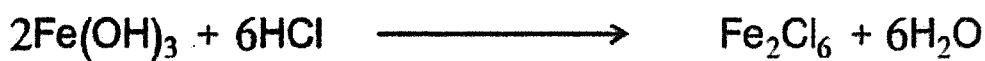


هيدروكسيد الحديد : $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ أو $\text{Fe}(\text{OH})_3$

يحضر بإضافة هيدروكسيد معدن قلوي أو بإضافة كربونات معدن قلوي إلى محلول ملح الحديد III فيتشكل راسب غروي هلاميبني - محمر ويفضل كتابته بشكل أوكسيد مميه .



أوكسيد الحديد III المميه صعب الانحلال في الماء لأنه بسهولة يشكل محلول غروي ، يذوب بسرعة في الحموض الممدة ويعطي الأملاح الموافقة لشاردة $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$.



أكسيد الحديد (II , III) : Fe_3O_4

يوجد في الطبيعة على شكل بلورات ثمانية الوجوه سوداء في فلز المغنتيت يمكن تحضير هذا الأكسيد بحرق Fe_2O_3 فوق الدرجة 400 وهو أكسيد مختلط يحوي الحديد II والحديد III

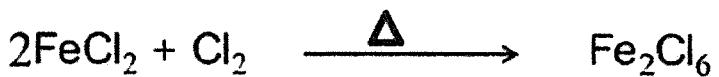
تعدّ مركبات الحديد (III) عديدة ومتعددة وتحضر بأكسدة أملاح الحديدي ويمكن أن تحدث الأكسدة بأوكسجين الهواء وسرعتها تابعة لتفاعل الوسط ، تقصّ سرعة الأكسدة عندما ترداد حموضة الوسط والعكس صحيح .

لذلك محلول FeSO_4 المحمض بحمض الكبريت لا يتآكسد بالهواء لفترة طويلة ، فالملاح الحديد (II) تُعدّ مواد مرجعية يزداد نشاطها في الوسط القاعدي ويضعف في الوسط الحمضي غير أنها تآكسد بمؤكسدات قوية مثل KMnO_4 و Cl_2 و HNO_3 وذلك في الوسط الحمضي :

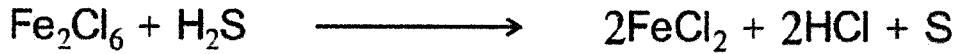
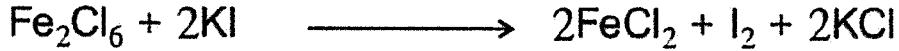


كلوريد الحديد (III) :

يتبلور مع 6 جزيئات ماء فتكتب صيغته بالشكل $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$ وهو بلورات صفراء يحضر من تفاعل الكلور مع FeCl_2 المنصهر عند الدرجة ٥٠٠

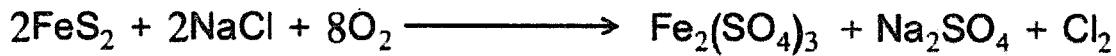
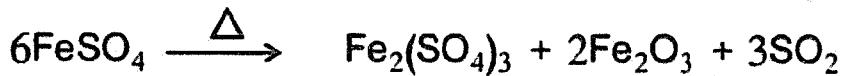


يُعدّ كلوريد الحديد مؤكسداً لكل من KI و H_2S و NH_4Cl وغيرهم .

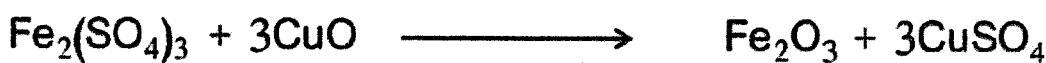


سولفاتات الحديد (III) :

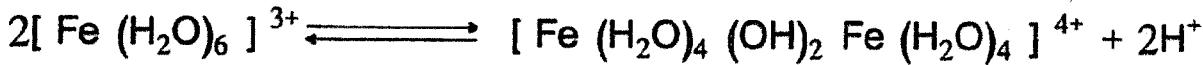
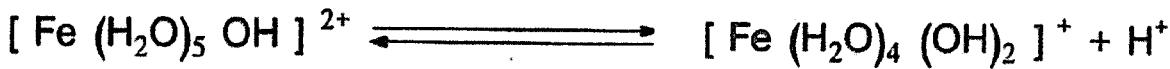
يحضر بتحميس FeSO_4 أو بآكسدتها بـ O_2 أو بتنقح البيريت مع NaCl في الهواء .



تأثير كبريتات الحديد بالتسخين على أكسيد المعادن :



إن ما يميز الحديد (III) في محلول مائي ميله للحلمة أو تشكيل معقدات ، والحلمة تكافئ التفكك الحمضي للشاردة المائية :



معقدات الحديد (III) :

إن معظم معقدات الحديد (III) ثمانية الوجه ، كما وتعرف بعض المعقدات رباعية الوجه يميل الحديد (III) بشكل كبير نحو المرتبطات التي ترتبط عن طريق الأوكسجين مثل

شوارد الفوسفات والاكزالات فمع الاكزالات يتشكل المعقد $[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$ ، وهذه المعقدات تساند فيها المرتبطات عن طريق الأوكسجين أكثر شيوعا من المعقدات التي تساند فيها المرتبطات عن طريق ذرات الأزوت .

إن إضافة النشار إلى ملح الحديد (III) حتى ولو بحضور كلوريد الأمونيوم يتربّس فقط هيدروكسيد الحديد المميه . وهذا يعني أن ميلها لتشكيل معقدات نشادية ضعيف جدا .

يشكل الحديد (III) مع شوارد SCN^- معقدات وهي عبارة عن بلورات حمراء قاتمة تحضر من تفاعل KSCN مع محلول أملاح الشاردة Fe^{3+} ، تتحل هذه البلورات جيدا في الماء مكونة محلولا ذو لون أحمر دموي يحوي $\text{Fe}(\text{SCN})_3$ ويمكن بواسطه المعقد السابق (ثيوسيانات الحديد) الكشف كيفيا وكيفيا عن شاردة الحديد Fe^{3+}

يشكل الحديد الثلاثي مع شاردة السيانيد الشاردة المعقدة $^{3-} [Fe(CN)_6]$ وتعرف عادة

بشاردة الفري سيانيد ، وهذه المعقدات منخفضة اللف وتحوي إلكتروناً فريباً واحداً .

وتتصف الشاردة $^{3-} [Fe(CN)_6]$ بسمية عالية بالمقارنة مع $^{4-} [Fe(CN)_6]$ وذلك

لأنها تتفكك وتتفاعل بسرعة ، بينما الثانية تتفاعل ببطء .

يشكل محلول فري سيانيد البوتاسيوم مع شاردة الحديد $^{3+} Fe$ راسبأً بلون أزرق يدعى

أزرق تورنيلو صيغته $Fe_3 [Fe(CN)_6]$ المستعمل للكشف عن شاردة $^{2+} Fe$:



أيضاً إن معالجة محلول Fe^{3+} بواسطة فروسيانيد البوتاسيوم (سداسي سيانوفرات (II)

البوتاسيوم) يؤدي إلى تشكيل راسب أزرق يعرف بأزرق بروسيا وصيغته :

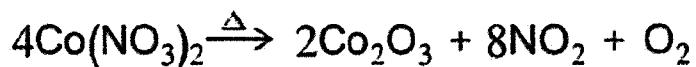
Tartous University - Faculty of Science



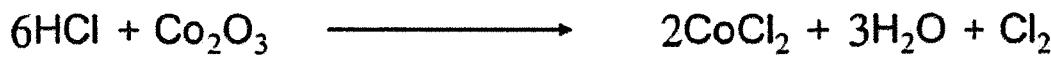
مركبات الكوبالت (III) :

أكسيد الكوبالت الثلاثي Co_2O_3 أكسيد ثابت لا ينحل في الماء ذو لونبني عاتم يحضر

بتسخين بطيء للنترات $Co(NO_3)_2$ خلال الدرجة $180^{\circ}C$:



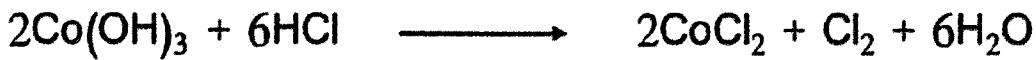
وهو مؤكسد قوي حيث يؤكسد حمض كلور الماء المركز حتى الكلور الحر :



هيدروكسيد الكوبالت (III) أقل ثباتاً من هيدروكسيد الحديد (III) ويحضر عادة بأكسدة بمؤكسد قوي مثل NaOCl وفق التفاعل الآتي :



لا ينتج من تفاعل هيدروكسيد الكوبالت الثلاثي مع الحموض أملاح الشاردة Co^{3+} وإنما أملاح الشاردة Co^{2+} إذ يحدث أكسدة وإرجاع :



أملاح الكوبالت (III) البسيطة ليست ثابتة في المحاليل إذ ترجع بسهولة إلى أملاح الكوبالت (II) . فهي ذات صفات مؤكسدة قوية إلا أنه بوجود مرتبطات تكون معقدات لها يستقر التكافؤ الثلاثي للكوبالت الذي يشكل طائفة متنوعة من المعقدات التي تمتاز بثباتها الشديد .

معقدات الكوبالت (III) :

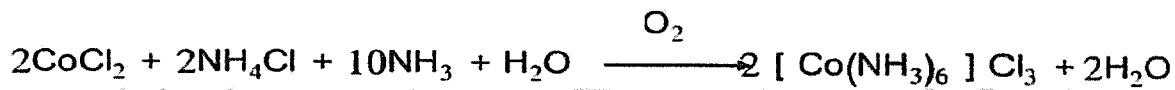
يشكل الكوبالت (III) معقدات متنوعة وكلها تقريباً ذات عدد تساندي مساو لـ 6 وذات بنية ثمانية الوجوه ، جميع هذه المعقدات داخلية تستخد فيها ذرة الكوبالت المركزية المدارارات الهجينة d^2sp^3 للارتباط بالمرتبطات وبالآتي فهي ديا مغناطيسية وتحوي ثلاثة أزواج إلكترونية في المدارات t_{2g}^6 .

والمعقدان الخارجيان الوحيدان المعروfan هما $[\text{CoF}_6]^{3-}$ و $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})\text{F}_3]$ وهما يتصفان بخواص بارا مغناطيسية تتفق وجود أربعة إلكترونات فردية في كل منهما .

يشكل الكوبالت الثلاثي معقدات مختلفة بأنواع المرتبطات فهو مثال نحو المرتبطات التتروجينية ويشكل معها معقدات ثابتة وغالبية معقداته تحوي الأمونيا والأمينات مثل الإيتيلين داي أمين ، ومجموعات النترو والشاردة SCN^- المرتبطة عن طريق التتروجين بالإضافة إلى شوارد الهايدرات وجزئيات الماء .

تحضر هذه المعقدات بصورة عامة بأكسدة الشاردة CO^{2+} الممبيهة في محلول وذلك بوجود المرتبطات اللازمة . وتنتمي الأكسدة عادة بواسطة الأوكسجين الجزيئي أو فوق أوكسيد الهيدروجين وغالباً بوجود وسيط مثل الكربون الفعال .

تحضر المعقد $\text{Co}(\text{NH}_3)_6 \text{Cl}_3$ [بأكسدة محلول كلوريد الكوبالتى الحاوي الشادر وكلوريد الأمونيوم وبحضار الفحم الفعال ك وسيط ، وأكسجين الهواء



مركبات زمرة الحديد بدرجة أكسدة (IV) :

أشهر مركبات الحديد بدرجة أكسدة (IV) هو فوق الفيريت FeO_4^{2-} M^{2+} وأهمها Ba_2FeO_4 ، Sr_2FeO_4

تعرف بعض مركبات فقط للكوبالت (IV) إن مركبات النikel (IV) نادرة جداً وقليلة الثبات مركبات الحديد (VI) :

مركبات الحديد (VI) هي المركبات الموافقة لأملاح شاردة الفيرات FeO_4^{2-} وهي رباعية الوجوه وارجوانية حمراء ، من أشهر هذه المركبات K_2FeO_4 يحضر بصهر أكسيد الحديد مع مؤكسد قوي في وسط شديد القلوية :



انتهت المحاضرة



مكتبة
A to Z