



كلية العلوم

القسم : الكيمياء

السنة : الرابعة

المادة : كيمياء لا عضوية ٤

المحاضرة : الثامنة / نظري

{{ مكتبة A to Z }}

مكتبة A to Z : Facebook Group

كلية العلوم ، كلية الصيدلة ، الهندسة التقنية

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

2025



جامعة طرطوس

كلية العلوم

قسم الكيمياء

الكيمياء اللاعضوية 4

القسم النظري

لطلاب السنة الرابعة

قسم الكيمياء

المحاضرة الثامنة

مدرس المقرر

د. تمارة شهرلي

للعام الدراسي

2025 - 2024

درجة الأكسدة (+3) لمجموعة الحديد

مركبات الحديد (III):

يعرف الكثير من مركبات الحديد الثلاثي Fe^{3+}

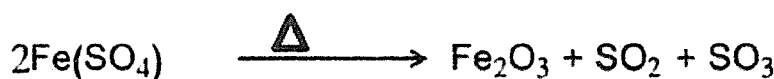
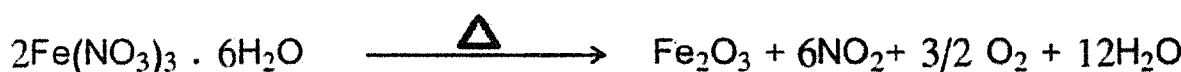
الشاردة Fe^{3+} (ذات التركيب الإلكتروني $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^5$) تحوي خمسة إلكترونات في مدارات 3d فهي بدون لون وثابتة وبارامغناطيسية وتُعدّ مؤكسد ضعيف وتشكل مع الشاردة SCN^- مركبا أحمر دموي $Fe(SCN)_3$ ، وكلما كان تركيز أيونات الهيدروجين في المحلول أكبر كانت الخاصية المؤكسدة لمركبات الحديد III في المحلول أقوى .

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

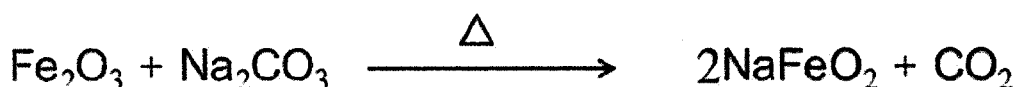


أكسيد الحديد Fe_2O_3 :

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



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





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

يحضر بإضافة هيدروكسيد معدن قلوي أو بإضافة كربونات معدن قلوي إلى محلول ملح الحديد

III فيتشكل راسب غروي هلامي بني - محمر ويفضل كتابته بشكل أوكسيد مميّه .



أوكسيد الحديد III المميّه صعب الانحلال في الماء لأنه بسهولة يشكل محلول غروي ،

يذوب بسرعة في الحموض الممددة ويعطي الأملاح الموافقة لشاردة $[\text{Fe(H}_2\text{O)}_6]^{3+}$.



ويذوب بدرجة أقل بكثير في الأسس القلوية ما عدا الأمونيا الدافئة .



أكسيد الحديد (II , III) : Fe_3O_4 :

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

تُعدّ مركبات الحديد (III) عديدة ومتنوعة وتحضر بأكسدة أملاح الحديدي ويمكن

أن تحدث الأكسدة بأوكسجين الهواء وسرعتها تابعة لتفاعل الوسط ، تنقص سرعة
الأكسدة عندما تزداد حموضة الوسط والعكس صحيح .

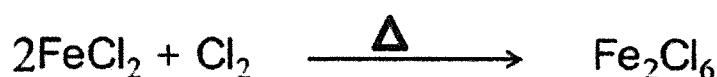
لذلك محلول FeSO_4 المحمض بحمض الكبريت لا يتأكسد بالهواء لفترة طويلة ،
فأملاح الحديد (II) تُعدّ مواد مرجعة يزداد نشاطها في الوسط القاعدي ويضعف في
الوسط الحمضي غير أنها تتأكسد بمؤكسدات قوية مثل KMnO_4 و Cl_2 و HNO_3
وذلك في الوسط الحمضي :



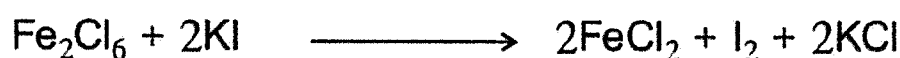
كلوريد الحديد (III) FeCl_3 :

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

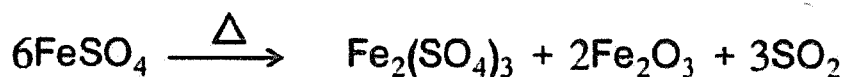


يُعدّ كلوريد الحديد مؤكسدا لكل من H_2S و KI و NH_4Cl وغيرهم .



سulfates الحديد (III) $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$:

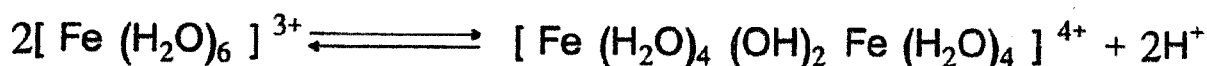
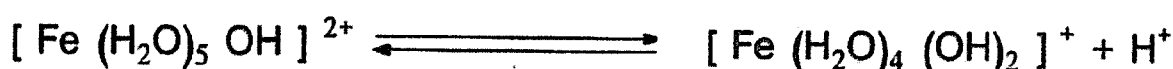
يحضر بتحميص FeSO_4 أو بأكسديتها بـ O_2 أو بتسخين البيريت مع NaCl في الهواء .



تؤثر كبريتات الحديد بالتسخين على أكاسيد المعادن :



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



معقدات الحديد (III) :

إن معظم معقدات الحديد (III) ثمانية الوجوه ، كما وتعرف بعض المعقدات رباعية الوجوه 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 تتساند فيها المرتبطات عن طريق الأوكسجين أكثر شيوعا من المعقدات التي تتساند فيها المرتبطات عن طريق ذرات الآزوت .

إن إضافة النشادر إلى ملح الحديد (III) حتى ولو بحضور كلوريد الأمونيوم يترسب فقط هيدروكسيد الحديد المميه . وهذا يعني أن ميلها لتشكل معقدات نشادرية ضعيف جدا .

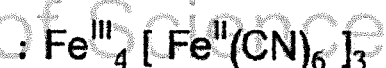
يشكل الحديد (III) مع شوارد SCN^- معقدات وهي عبارة عن بلورات حمراء قائمة تحضر من تفاعل KSCN مع محلول أملاح الشاردة Fe^{3+} ، تتحل هذه البلورات جيدا في الماء مكونة محلولاً ذو لون أحمر دموي يحوي $\text{Fe}(\text{SCN})_3$ ويمكن بواسطة المعقد السابق (ثيوسيانات الحديد) الكشف كيميا وكما عن شاردة الحديد Fe^{3+}

يشكل الحديد الثلاثي مع شاردة السيانييد الشاردة المعقدة $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ وتعرف عادة بشاردة الفري سيانييد ، وهذه المعقدات منخفضة اللف وتحتوي إلكترونات فردية واحداً . وتتصف الشاردة $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ بسمية عالية بالمقارنة مع $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ وذلك لأنها تتفكك وتتفاعل بسرعة ، بينما الثانية تتفاعل ببطء .

يشكل محلول فري سيانييد البوتاسيوم مع شاردة الحديد Fe^{3+} راسباً بلون أزرق يدعى أزرق تورنبول صيغته $\text{Fe}_3 [\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$ والمستعمل للكشف عن شاردة Fe^{2+} :



أيضاً إن معالجة محلول Fe^{3+} بواسطة فروسيانييد البوتاسيوم (سداسي سيانوفرات (II) البوتاسيوم) يؤدي إلى تشكل راسب أزرق يعرف بأزرق بروسيا وصيغته :



مركبات الكوبالت (III) :

أكسيد الكوبالت الثلاثي Co_2O_3 أكسيد ثابت لا ينحل في الماء ذو لون بني عاتم يحضر بتسخين بطيء للنترات $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ خلال الدرجة 180°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 Co(OH)_2 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) :

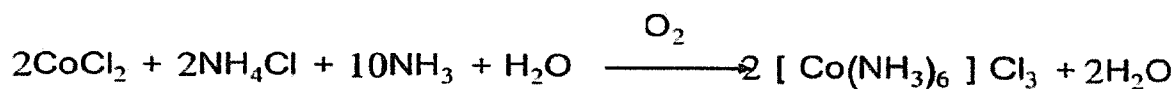
يشكل الكوبالت (III) معقدات متنوعة وكلها تقريباً ذات عدد تساندي مساو لـ 6 وذات-بنية ثمانية الوجوه ، جميع هذه المعقدات داخلية تستخدم فيها ذرة الكوبالت المركزية المدارات الهجينة d^2sp^3 للارتباط بالمرتبطات وبالاتي فهي ديا مغناطيسية وتحتوي ثلاثة أزواج إلكترونية في المدارات t_2g .

والمعقدان الخارجيان الوحيدان المعروفان هما $[\text{CoF}_6]^{3-}$ و $[\text{Co(H}_2\text{O)}_6]^{3+}$ وهما يتصفان بخواص بارامغناطيسية تتفق بوجود أربعة إلكترونات فردية في كل منهما .

يشكل الكوبالت الثلاثي معقدات مختلفة بأنواع المرتبطات فهو ميل نحو المرتبطات النتروجينية ويشكل معها معقدات ثابتة وغالبية معقداته تحوي الأمونيا والأمينات مثل الإيتلين داي أمين ، ومجموعات النترو والشاردة SCN^- المرتبطة عن طريق النتروجين بالإضافة إلى شوارد الهاليدات وجزئيات الماء .

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

يحضر المعقد $[Co(NH_3)_6]Cl_3$ بأكسدة محلول كلوريد الكوبالتي الحاوي النشار وكلوريد الأمونيوم وبحضور الفحم الفعال كوسيط ، وأكسجين الهواء



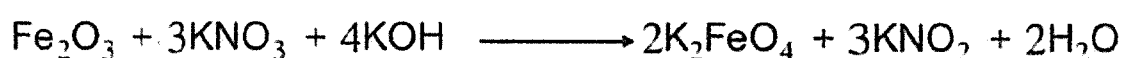
مركبات زمرة الحديد بدرجة أكسدة (IV) :

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

تعرف بضع مركبات فقط للكوبالت (IV)

إن مركبات النيكل (IV) نادرة جدا 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