كلية العلوم

القسم :الكيمياء

السنة : الثالثة

المادة : كيمياء لا عضوية ٣

المحاضرة : الرابعة /عملي/

{{ مكتبة A to Z }}

Facebook Group : مكتبة A to Z

كلية العلوم ، كلية الصيدلة ، الهندسة التقنية

٥

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

الفصل الثامن

عناصرالفصيلة الثامنة (VIII) B

زمـــرة الحديـــد

8-1- مقدمة نظرية :

تضم الفصيلة الثامنة تسعة عناصر انتقالية يمكن تقسيمها إلى ثلاث فئات ، كل فئة تحوي ثلاثة عناصر تدعى بالثلاثيات ، الثلاثية الأولى تضم الحديد Fe و الكوبالـــت Co و النيكل Ni ، تقع هذه الثلاثية في الدور الرابع .

تضم الثلاثية الثانية العناصر : الروتينيوم Ru و الروديوم Rh و البلاديوم Pd ، تقع هذه الثلاثية في الدور الخامس .

تضم الثلاثية الثالثة العناصر : الأوسميوم Os و الإيريديوم Ir و البلاتين Pt ، تقع هذه الثلاثية في الدور السادس ..

تعرف الثلاثية الأولى بزمرة الحديد ، أما العناصر الستة الأخرى فتعرف بزمـــرة المعادن البلاتينية .

8-2- الحديـــــد

- وجوده في الطبيعة: يعتبر الحديد من العناصر الواسعة الانتشار في الطبيعة، حيث يأتي في المرتبة الرابعة بعد الألمنيوم وتبلغ نسبته في القشرة الأرضية 4.2 % وزناً ومن أهم خاماته الحديد البني (الليمونيت) $Fe_2O_3.nH_2O$ والحديد الأحمر (الهيماتيت) Fe_2O_3 والحديد المغناطيسي (الماغنتيت) Fe_3O_4 والسيدريت $FeCO_3$ وغيرها.

ويوجد الحديد في المواد الطبيعية. ويصادف من وقت لآخر حديد فطري من أصل أرضي أو كوني (النيازك). ويحتوي حديد النيازك عادة على شوائب كثيرة من الكوبالت والنيكل. ويعتبر الحديد أحد مكونات الهيموغلوبين.

- **الخواص الكيميائية للحديد:**

الحديد معدن ذو نشاط كيميائي متوسط فهو يصبح سلبياً في الهواء الجاف في الشروط الطبيعية لكنه يتأكسد بسهولة بالتسخين مشكلاً أكسيد الحديد (III) وفق المعادلة:

$$4Fe + 3O_2 \xrightarrow{\Delta} 2Fe_2O_3$$

كما يتأكسد الحديد بسهولة كبيرة في الهواء الرطب ويتغطى بطبقة من الصدأ تكون غير متماسكة ويمكن إزالتها أو تقشيرها وهكذا فإن السطح الجديد يتعرض بصورة أكبر للتفاعلات، وعملية صدأ الحديد ما هي إلا حالة خاصة من حالات التآكل ولها أهمية كبيرة :

$$CO_2 + H_2O \rightarrow CO_3^{2-} + 2H^+$$

$$Fe + H_2CO_3 \rightarrow H_2 + FeCO_3$$

$$FeCO_3 + 2H_2O \rightarrow Fe(OH)_2 + H_2O + CO_2$$

$$4Fe(OH)_2 + O_2 \rightarrow 2(Fe_2O_3.H_2O) + 2H_2O$$

ويمكن تقديم تفسير مبسط لهذه العملية التالية كما يلي:

$$Fe \rightarrow Fe^{2+} + 2e$$

$$2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2$$

$$H_2 + O_2 \rightarrow H_2O$$

ولمنع هذه العملية يجب تجنب وجود الماء والأكسجين والشوائب وعملياً يتم ذلك بتغطية الحديد بطبقة من الزنك أو الرصاص الأحمر أو بمعاملته بحمض الفوسفور حيث تتكون طبقة واقية من فوسفات الحديد.

يتفاعل بسهولة مع الكلور مشكلاً كلوريد الحديد (III)

$$2Fe + 3Cl_2 \rightarrow 2FeCl_3$$

ويتفاعل الحديد مع جميع اللامعادن بالتسخين لاسيما عندما يكون على شكل حبيبات دقيقة.

$$3Fe + C \xrightarrow{\Delta} Fe_3C$$

$$Fe + S \xrightarrow{\Delta} FeS$$

$$2Fe + N_2 \rightarrow 2FeN$$

$$3Fe + P \rightarrow Fe_3P$$

يتفاعل الحديد بسهولة مع الحموض الممدة وبغياب الأكسجين مكوناً مركبات الحديد (II):

$$Fe + 2HCl \rightarrow FeCl_2 + H_2 \uparrow$$

$$Fe + H_2SO_4 \rightarrow FeSO_4 + H_2 \uparrow$$

ويصبح الحديد عديم الفعالية مع HNO_3 و H_2SO_4 المركزين وبدرجة الحرارة العادية.

لكن بالتسخين يتأكسد الحديد بوساطة هذين الحمضين ويتحول إلى الحديد الثلاثي:

$$Fe + 4HNO_3 \rightarrow Fe(NO_3)_3 + NO + 2H_2O$$

$$2Fe + 6H_2SO_4 \rightarrow Fe_2(SO_4)_3 + 3SO_2 + 6H_2O$$

8-2-1- مركبات الحديد (II):

- أكسيد الحديد (II) FeO: مادة بلورية سوداء اللون لا تذوب في الماء والمحاليل القلوية وبلوراته ذات بنية مشابهة لبنية $NaCl$. ويتمتع هذا الأكسيد بخواص أساسية لذلك فهو يتفاعل مع الحموض ويحضر بالتسخين الشديد لأوكزالات الحديدي متبوعاً بالتبريد الشديد لمنع التأكسد والإرجاع الذاتي. ويحضر أيضاً عن طريق الإرجاع الجزئي ل Fe_3O_4 بأول أكسيد الكربون:

$$Fe_3O_4 + CO \rightarrow 3FeO + CO_2 \uparrow$$

هيدروكسيد الحديد (II) $Fe(OH)_2$: راسب أبيض مصفر يتمتع بخواص أساسية واضحة وذلك من خلال تفاعله مع الحموض.

$$Fe(OH)_2 + 2HCl \rightarrow FeCl_2 + 2H_2O$$

يتأكسد بسهولة بأكسجين الهواء متحولاً إلى $Fe(OH)_3$ ذو اللون البني.

$$4Fe(OH)_2 + 2H_2O + O_2 \rightarrow 4Fe(OH)_3$$

ويحضر هيدروكسيد الحديد (II) من تأثير المحاليل القلوية مثل هيدوكسيد الصوديوم على أملاح الحديد الثنائي:

$$FeCl_2 + 2NaOH \rightarrow Fe(OH)_2 + 2NaCl$$

8-2-2- مركبات الحديد(III):

- **أكسيد الحديد** (III) Fe_2O_3:

هو مسحوق أحمر غامق اللون له ثلاثة أشكال بلورية ويشبه Al_2O_3 من حيث البنية. وهو قليل الذوبان في ا لماء ، يتم الحصول عليه وفق المعادلة:

$$4FeS_2 + 11O_2 \xleftarrow{\longrightarrow} 2Fe_2O_3 + 8SO_2$$

يتمتع Fe_2O_3 بخواص أساسية لذلك فهو يتفاعل مع الحموض:

$$Fe_2O_3 + 6HCl \rightarrow 2FeCl_3 + 3H_2O$$

- **هيدروكسيد الحديد** (III) $Fe(OH)_3$:

يتمتع بخواص أساسية ضعيفة وهو غير ذواب في الماء ولكنه يشكل داخل الماء محلولاً غروياً يتفاعل مع الحموض:

$$2Fe(OH)_3 + 3H_2SO_4 \rightarrow Fe_2(SO_4)_3 + 6H_2O$$

يحضر هيدروكسيد الحديد (III): من تأثير المحاليل القلوية على أملاح الحديد الثلاثي:

$$FeCl_3 + 3NaOH \rightarrow Fe(OH)_3 + 3NaCl$$

$$2FeCl_3 + 3Na_2CO_3 + 3H_2O \rightarrow 2Fe(OH)_3 + 6NaCl + 3CO_2$$

وبالنظر إلى الفعل المؤكسد للحديد (III) فإن يوديده وسيانيده غير ثابتين وتحدث عملية أكسدة وإرجاع عندما يراد الحصول عليهما في المحاليل بوساطة تفاعلات التبادل:

$$2FeCl_3 + 6KI \longleftrightarrow 2FeI_2 + I_2 + 6KCl$$

ولهذا السبب لا يمكن ترسيب Fe_2S_3 من محاليل أملاح الحديد الثلاثي (III) فعند إضافة H_2S أو أي كبريتيد آخر إلى محلول أملاح الحديد الثلاثي يتكون راسب يتألف من FeS وكبريت غروي.

8-2-3- مركبات الحديد (VI):

يأخذ الحديد درجة الأكسدة +6 في الأيونات رباعية السطوح مثل FeO_4^{2-}، وتتكون مشتقات هذه الأيونات بأكسدة ذرات الحديد أو مركباته (في درجات الأكسدة المنخفضة) في وسط شديد القلوية وأثناء التسخين:

$$Fe_2O_3 + 3KNO_3 + 4KOH \rightarrow 2K_2FeO_4 + 3KNO_2 + 2H_2O$$

والأكسوحديدات VI مواد بلورية لونها أحمر عادة. وبنيتها مماثلة لبنية الأكسوكرومات (VI) والأكسوكبريتات (VI) الموافقة وتشكل معها محاليل صلبة.

وعلى غرار الأكسوكرومات والأكسوكبريتات، فإن أكسوحديدات (VI) المعادن القلوية والكالسيوم ذوابة في الماء، أما أكسوحديدات (VI) الباريوم والسترونسيوم فغير ذوابة.

تتفكك الأكسوحديدات في المحاليل وعند التسخين الخفيف مطلقة الأكسجين، وهي مؤكسدات قوية وتتفوق في هذا المجال على الأكسومنغنات.

$$FeO_4^{2-} + 8H^+ + 3e^- \rightarrow Fe^{3+} + 4H_2O \qquad E^o_{298} > 1.9\,v$$

فهي مثلاً تؤكسد الكروم (III) إلى الكروم (VI):

$$2FeO_4^{2-} + 2Cr^{3+} + 2H^+ \rightarrow 2Fe^{3+} + Cr_2O_7^{2-} + H_2O$$

- **معقدات الحديد:**

يبدي الحديد (II) و (III) ميلاً نحو تشكيل المعقدات، ومن المعقدات الأكثر ثباتاً وأهمية سداسي سيانوفرات (II) البوتاسيوم وسداسي سيانوفرات (III) البوتاسيوم.

سداسي سيانوفرات (II) البوتاسيوم (فروسيانيد البوتاسيوم) $K_4[Fe(CN)_6]$:

ملح أحمر دموي. وهو يتشكل من تأثير زيادة من سيانيد البوتاسيوم على محلول الحديد الثنائي:

$$FeCl_2 + 2KCN \rightarrow Fe(CN)_2 + 2KCl$$

$$Fe(CN)_2 + 4KCN \rightarrow K_4[Fe(CN)_6]$$

من أهم استعمالات فروسيانيد البوتاسيوم هو الكشف عن شوارد الحديد الثلاثي حيث يتشكل ملح أزرق اللون يدعى أزرق بروسيا:

$$FeCl_3 + K_4[Fe(CN)_6] \rightarrow KFe[Fe(CN)_6] + 3KCl$$

أما سداسي سيانوفرات (III) البوتاسيوم (فري سيانيد البوتاسيوم) $K_3[Fe(CN)_6]$ الملح الأحمر الدموي، فإنه يتفاعل مع شوارد الحديد الثنائي مشكلاً ملحاً أزرق غامقاً يدعى أزرق تورنبول:

$$Fe^{II}Cl_2 + K_3[Fe^{III}(CN)_6] \rightarrow KFe^{II}[Fe^{III}(CN)_6] + 2KCl$$

وتمتص هاليدات الحديد الثنائي اللامائية الأمونيا مكونة سلسلة من المعقدات مثل $[Fe(NH_3)_6]^{2+}$

8-2-4-العمل المخبري:

- **المواد اللازمة :**

حمض الآزوت الممدد و المركز – صفيحة حديد – سلفوسيانيد البوتاسيوم – سداسي سيانوفرات II البوتاسيوم – ملح مور – سداسي سيانوفراتIII البوتاسيوم –حمض كلور الماء الممدد – حمض كبريت ممدد و مركز – برادة حديد – مسمار حديد – برداغ – كبريتات النحاس – هيدروكسيد الصوديوم – كبريتيد أمونيوم – كربونات

الصوديوم – برمنغنات البوتاسيوم 0.1N – ثاني كرومات البوتاسيوم 0.1N – ماء أكسجيني 3% – كلوريد الحديد III – يوديد البوتاسيوم – محلول كبريتيت الصوديوم – محلول كبريتيد الهيدروجين – محلول كلوريد القصديري – حمض الحماض – أسيتون – حماضات البوتاسيوم – كبريتات الحديد – كلوريد الباريوم – أوكزالات البوتاسيوم – معدن التوتياء – محلول كلوريد الزئبق – أورتو حمض الفوسفور الممدد 2N – ماء البروم .

ملاحظة:

عند تفاعل سداسي سيانوفرات III البوتاسيوم $K_3[Fe(CN)_6]$ و $K_4[Fe(CN)_6]$ مع الحموض يتشكل HCN السام جداً لذلك يجب الحذر من سقوط الحموض في محاليل هذه المركبات.

– الكشف عن الحديد الثلاثي:

نقّط بوساطة قطارة 3 قطرات من حمض الآزوت الممدد فوق صفيحة من معدن الحديد وبعد دقيقتين فقط ، أضف قطرتين من حمض الآزوت المركز على الصفيحة ،ثم انتظر قليلاً وانقل هذا المحلول إلى انبوبي اختبار صغيرين، نقط في الأنبوب **الأول قطرتين من سلفوسيانيد البوتاسيوم** $KSCN$ أو الأمونيوم، وفي الأنبوب الثاني **قطرتين من سداسي سيانوفرات (II) البوتاسيوم** $K_4[Fe(CN)_6]$، يتلون المحلول في الأنبوب الأول باللون الأحمر الغامق وفي الأنبوب الثاني باللون الأزرق. اكتب معادلات التفاعل الحاصلة في كلا الأنبوبين.

– تأثير سداسي سيانوفرات(III) البوتاسيوم على شاردتي الحديد الثنائي و الثلاثي:

خذ أنبوبي اختبار ، ضع في الأنبوب الأول 1 مل من محلول كبريتات الحديدي و في الأنبوب الثاني ضع 1 مل من محلول كلوريد الحديد ثم أضف إلى كل من الأنبوبين 1 مل من محلول سداسي سيانوفرات (III) البوتاسيوم . لاحظ تشكل راسب أزرق تورنبول في الأنبوب الأول.اكتب لون واسم الناتج في الأنبوب الثاني ثم اكتب معادلات التفاعلات الحاصلة مبيناً العدد التساندي لكل معقد.

- تأثير سداسي سيانوفرات(II) البوتاسيوم على شاردتي الحديد الثلاثي و الثنائي:

خذ أنبوبي اختبار ، ضع في الأنبوب الأول 1 مل من محلول كلوريد الحديد و في الأنبوب الثاني 1 مل من محلول كبريتات الحديدي ، أضف إلى كل من الأنبوبين 1 مل من محلول سداسي سيانوفرات (II) البوتاسيوم (فرو سيانيد البوتاسيوم) .لاحظ تشكل راسب أزرق بروسيا في الأنبوب الأول ،سم المعقد المتشكل في الأنبوب الثاني و اذكر لونه . اكتب معادلات التفاعل الحاصلة بالشكلين الشاردي و الجزيئي .

- تأثير تيوسيانات البوتاسيوم أو الأمونيوم على شارتي الحديد الثلاثي و الثنائي :

خذ أنبوبي اختبار وضع في الأنبوب الأول 1 مل من محلول كلوريد الحديد و في الأنبوب الثاني ضع 1 مل من محلول كبريتات الحديدي ، أضف إلى كل من الأنبوبين 1 مل من محلول تيوسيانات البوتاسيوم أو الأمونيوم . ما لون كل من المحلولين الناتجين . اكتب معادلات التفاعلات الحاصلة بالشكلين الشاردي و الجزيئي.

- تأثير الحموض على الحديد:

-خذ ثلاثة أنابيب وضع في الأول 2 مل من حمض كلور الماء المدد وفي الثاني 2 مل من حمض الكبريت المدد وفي الثالث 2 مل من حمض الآزوت المدد. ثم أضف إلى كل من الأنابيب الثلاثة قليلاً من برادة الحديد (قطعة صغيرة من الحديد) لاحظ ماذا يحدث؟ أضف إلى كل من الأنابيب السابقة نصف مل من محلول تيوسبانات البوتاسيوم حدد في أي الأنابيب السابقة يتشكل الحديد الثلاثي، اكتب معادلات التفاعل الحاصلة.

- ضع في أنبوب اختبار 1 مل من حمض الكبريت المركز وقليلاً من مسحوق الحديد، هل يحدث تفاعل ؟ ثم سخن محتويات الأنبوب بلطف، فسر الظاهرة الحاصلة، ثم اكتب معادلة التفاعل الحاصلة.

ويفحص تمام الإرجاع بأخذ قطرة بطرف قضيب زجاجي من المحلول وفحصها فيما إذ لونت ورقة ترشيح مبللة بالسلفوسيانيد فإذا لم يحصل تلون للحال دل ذلك على تمام الإرجاع. هذا الكشف حساس جداً بالنسبة لشوارد الحديد حيث يمكن قبول تلون خفيف جداً باللون الزهري دليلاً على تمام الإرجاع.

رشح واغسل الحوجلة المخروطية والمعدن المتبقي ثلاث مرات بوساطة حمض الكبريت الممدد وأضف الغسالة إلى الرشاحة. عاير بوساطة محلول فوق برمنغنات البوتاسيوم 0.1 نظامي ،تحفظ ملغمة التوتياء في محلول الماء وحمض الكبريت لاستعمالات أخرى .

- **تحضير معقد ثنائي فوسفا توفرات (III) الأمونيوم:**

ضع في أنبوب اختبار 2-3 مل من محلول كلوريد الحديد (III) ثم أضف إليه 1 مل من محلول تيوسيانات الأمونيوم (0.01N). أضف الى المحلول الآخر 2 مل أورتو حمض الفوسفور الممدد (2N) لاحظ تغير لون المحلول. اكتب معادلة التفاعل مع العلم أنه تتشكل الشاردة المعقدة $[Fe(PO_4)_2]^{-3}$ عديمة اللون.

- **تحضير رباعي أكسوفرّات (VI) الباريوم** $Ba[FeO_4]$

ضع في أنبوب اختبار 4 مل من محلول هيدروكسيد الصوديوم أو البوتاسيوم المركز. ثم أضف إليه حوالي 1 مل من محلول كلوريد الحديد (III) ثم أضف 1-2 قطرة من البروم. سخن الأنبوب بحذر فيتلون المحلول باللون البنفسجي – المحمر للفرّات. اسكب المحلول الناتج في بيشر مع كمية من الماء المقطر ثم أضف عدة قطرات من محلول كلوريد الباريوم. ما هو الراسب المتشكل؟

اكتب معادلات التفاعلات الحاصلة ؟

- أكسدة كلوريد الحديد (II) إلى الحديد (III) بوساطة البروم في وسط قلوي.
- تشكل ملح قليل الانحلال وهو فرات الباريوم.
- إن شاردة الفرات ثابتة في المحاليل القلوية فقط. اكتب معادلة تفككها في الوسط الحمضي.