

كلية العلوم

القسم : الكيمياء

السنة : الثالثة



٩



المادة : كيمياء لا عضوية ٣

المحاضرة : الرابعة / عملي /

{{{ A to Z مكتبة }}}}

Maktabat 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



الفصل الثامن

عناصر الفصيلة الثامنة B (VIII)

زمرة الحديد

١-٨ - مقدمة نظرية :

تضم الفصيلة الثامنة تسعه عناصر انتقالية يمكن تقسيمها إلى ثلاثة فئات ، كل فئة تحوي ثلاثة عناصر تدعى بالثلاثيات ، الثلاثية الأولى تضم الحديد Fe و الكوبالت 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 بزمرة المعادن البلاتينية .

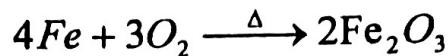
٢-٨ - الحديد

- 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) $Fe_2O_3 \cdot nH_2O$ وال الحديد الأحمر (الهيمايت) Fe_2O_3 وال الحديد المغناطيسي (الماغنتيت) Fe_3O_4 وال سيدريت $FeCO_3$ وغيرها.

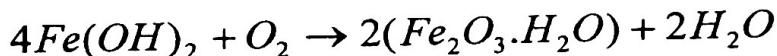
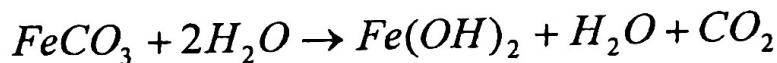
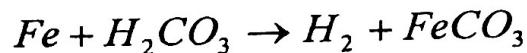
ويوجد الحديد في المواد الطبيعية. ويصادف من وقت لآخر حديد فطري من أصل أرضي أو كوني (النيازك). ويحتوي حديد النيازك عادة على شوائب كثيرة من الكوبالت والنيكل. ويعتبر الحديد أحد مكونات الهيموغلوبين.

- الخواص الكيميائية للحديد:

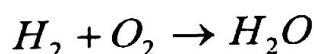
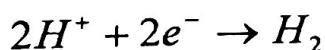
الحديد معدن ذو نشاط كيميائي متوسط فهو يصبح سلبياً في الهواء الجاف في الشروط الطبيعية لكنه يتآكسد بسهولة بالتسخين مشكلاً أكسيد الحديد (III) وفق المعادلة:



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

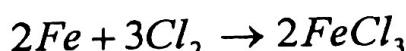


ويمكن تقديم تفسير مبسط لهذه العملية التالية كما يلى:

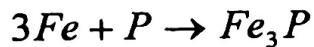
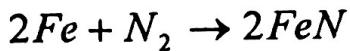
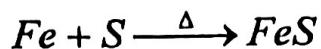
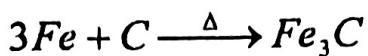


ولمنع هذه العملية يجب تجنب وجود الماء والأكسجين والشوائب وعملياً يتم ذلك بتغطية الحديد بطبقة من الزنك أو الرصاص الأحمر أو بمعاملته بحمض الفوسفور حيث تكون طبقة واقية من فوسفات الحديد.

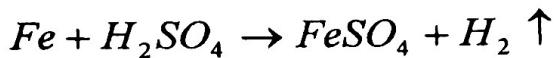
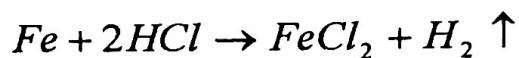
يتفاعل بسهولة مع الكلور مشكلاً كلوريد الحديد (III)



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

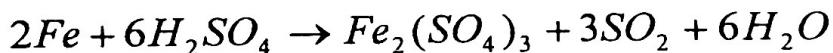


يتفاعل الحديد بسهولة مع الحموض المددة وبغياب الأكسجين مكوناً مركبات الحديد (II) :



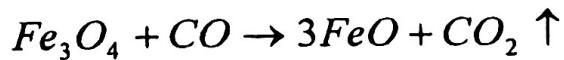
ويصبح الحديد عديم الفعالية مع HNO_3 و H_2SO_4 المركزين وبدرجة الحرارة العادية.

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

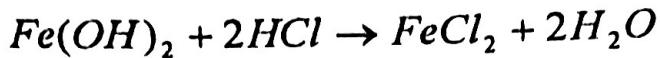


8-2-1- مركبات الحديد (II) :

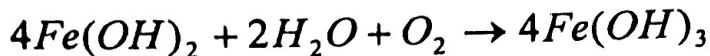
- أكسيد الحديد (II) FeO : مادة بلورية سوداء اللون لا تذوب في الماء والمحاليل القلوية وبلوراته ذات بنية مشابهة لبنية $NaCl$. ويتمتع هذا الأكسيد بخواص أساسية لذلك فهو يتفاعل مع الحموض ويحضر بالتسخين الشديد لأوكزارات الحديد متبعاً بالتربيد الشديد لمنع التأكسد والإرجاع الذاتي. ويحضر أيضاً عن طريق الإرجاع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



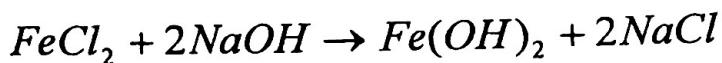
هيدروكسيد الحديد (II) $Fe(OH)_2$: راسب أبيض مصفر يتمتع بخواص أساسية واضحة وذلك من خلال تفاعلاته مع الحمض.



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



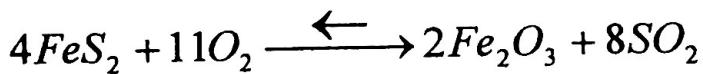
ويحضر هيدروكسيد الحديد (II) من تأثير المحاليل القلوية مثل هيدروكسيد الصوديوم على أملاح الحديد الثنائي:



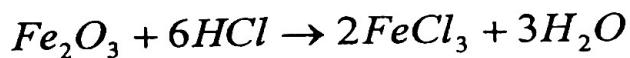
2-2-8 - مركبات الحديد (III):

- **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 الماء ، يتم الحصول عليه وفق المعادلة:

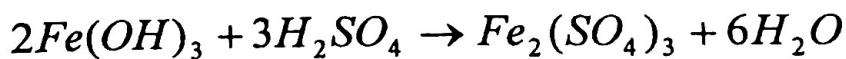


يتمتع Fe_2O_3 بخواص أساسية لذلك فهو يتفاعل مع الحمض:

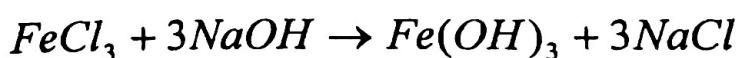


- **هيدروكسيد الحديد (III) $Fe(OH)_3$** :

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

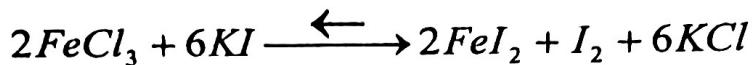


يحضر هيدروكسيد الحديد (III): من تأثير المحاليل القلوية على أملاح الحديد الثنائي:





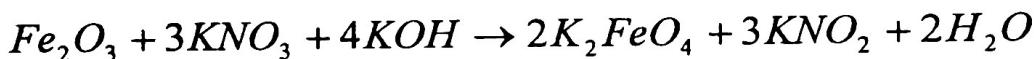
وبالنظر إلى الفعل المؤكسد للحديد (III) فإن يوديده وسيانيده غير ثابتين وتحت عملية أكسدة وإرجاع عندما يراد الحصول عليهما في المحاليل بواسطة تفاعلات التبادل:



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 يتتألف من FeS وكبريت غروي.

3-2-8 - مركبات الحديد (VI):

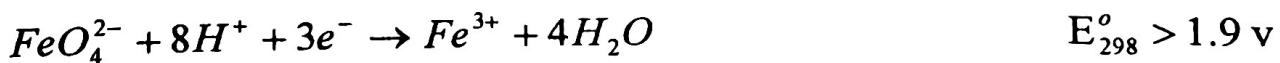
يأخذ الحديد درجة الأكسدة +6 في الأيونات رباعية السطوح مثل FeO_4^{2-} ، وتكون مشتقات هذه الأيونات بأكسدة ذرات الحديد أو مركباته (في درجات الأكسدة المنخفضة) في وسط شديد القلوية وأنباء التسخين:



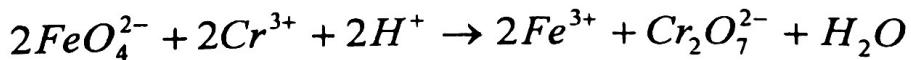
والأكسوأحيدات VI مواد بلورية لونها أحمر عادة. وبنيتها مماثلة لبنيّة الأكسوكرومات (VI) والأكسوكبريتات (VI) الموافقة وتشكل معها محاليل صلبة.

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

تنفكك الأكسوكرومات في المحاليل وعند التسخين الخفيف مطلاقة الأكسجين، وهي مؤكسدات قوية وتفوق في هذا المجال على الأكسومنغناط.



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

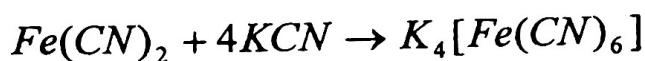
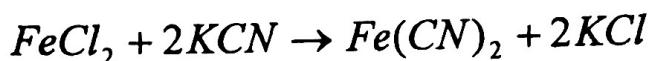


- معقدات الحديد:

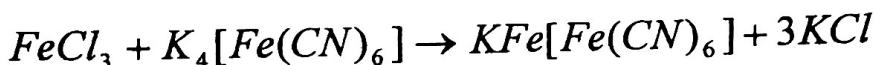
يبدى الحديد (II) و (III) ميلاً نحو تشكيل المعقدات، ومن المعقدات الأكثر ثباتاً وأهمية سداسي سيانوفرات (II) البوتاسيوم وسداسي سيانوفرات (III) البوتاسيوم.

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

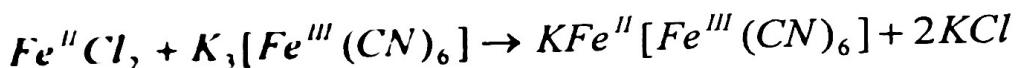
ملح أحمر دموي. وهو يتشكل من تأثير زيادة من سيانيد البوتاسيوم على محلول الحديد الثنائي:



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



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



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

4-2-8- العمل المخبري:

- المواد اللازمة :

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

الصوديوم - برمونغات البوتاسيوم $0.1N$ - ثالثي كرومات البوتاسيوم $0.1N$ - ماء أكسجيني 3% - كلوريد الحديد III - يوديد البوتاسيوم - محلول كبريتات الصوديوم - محلول كبريتيد الهيدروجين - محلول كلوريد القصدير - حمض الحماض - أسيتون - حماسات البوتاسيوم - كبريتات الحديد - كلوريد الباريوم - أوكلزات البوتاسيوم - معدن التوتيناء - محلول كلوريد الزئبق - أورتو حمض الفوسفور الممدد $2N$ - ماء البروم .

ملاحظة:

عند تفاعل سداسي سيانوفرات III البوتاسيوم $[Fe(CN)_6]^{4-}$ و $K_3[Fe(CN)_6]$ مع الحموض يتشكل HCN السام جداً لذلك يجب الحذر من سقوط الحموض في محاليل هذه المركبات.

- الكشف عن الحديد الثلاثي:

نقط بواسطة 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 محلول إلى أنبوب اختبار صغيرين، نقط في الأنابيب الأول قطرتين من سلفوسيانيد البوتاسيوم $KSCN$ أو الأمونيوم، وفي الأنابيب الثاني قطرتين من سداسي سيانوفرات (II) البوتاسيوم $[Fe(CN)_6]^{4-}$ ، يتلون محلول في الأنابيب الأول باللون الأحمر الغامق وفي الأنابيب الثاني باللون الأزرق. اكتب معادلات التفاعل الحاصلة في كلا الأنابيبين.

- تأثير سداسي سيانوفرات (III) البوتاسيوم على شارديتى الحديد الثنائى و الثالثى:

خذ أنبوب اختبار ، ضع في الأنابيب الأول 1 مل من محلول كبريتات الحديدى و في الأنابيب الثاني ضع 1 مل من محلول كلوريد الحديد ثم أضف إلى كل من الأنابيبين 1 مل من محلول سداسي سيانوفرات (III) البوتاسيوم . لاحظ تشكيل راسب أزرق تورنبول في الأنابيب الأول. اكتب لون واسم الناتج في الأنابيب الثاني ثم اكتب معادلات التفاعلات الحاصلة مبيناً العدد التساندى لكل معقد.

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

خذ أنبوب اختبار ، ضع في الأنابيب الأول 1 مل من محلول كلوريد الحديد و في الأنابيب الثاني 1 مل من محلول كبريتات الحديد ، أضف إلى كل من الأنابيبين 1 مل من محلول سداسي سيانوفرات (II) البوتاسيوم (فرو سيانيد البوتاسيوم) لاحظ تشكيل راسب أزرق بروسيا في الأنابيب الأول ، اسم المعقد المتشكل في الأنابيب الثاني و اذكر لونه . اكتب معادلات التفاعل الحاصلة بالشكلين الشاردي و الجزيئي .

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

خذ أنبوب اختبار وضع في الأنابيب الأول 1 مل من محلول كلوريد الحديد و في الأنابيب الثاني ضع 1 مل من محلول كبريتات الحديد ، أضف إلى كل من الأنابيبين 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 تيوسيانات 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 الأنابيب بلطف، فسر الظاهرة الحاصلة، ثم اكتب معادلة التفاعل الحاصلة.

ويتحقق تمام الإرجاع بأخذ قطرة بطرف قضيب زجاجي من المحلول وفحصها فيما إذا 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 الذهري دليلاً على تمام الإرجاع.

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

- تحضير معدن ثانوي فوسفاتوفرات (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 إلى محلول الآخر 2 مل أورتو حمض الفوسفور الممدد ($2N$) لاحظ تغير لون محلول. اكتب معادلة التفاعل مع العلم أنه تتشكل الشاردة المعقدة $[Fe(PO_4)_2]^{3-}$ عديمة اللون.

- تحضير رباعي أكسوفرات (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 2-3 قطرة من البروم. سخن الأنبوب بحذر فيتلون محلول باللون البنفسجي - المحمر للفرات. اسكب محلول الناتج في بيشر مع كمية من الماء المقطر ثم أضف عدة قطرات من محلول كلوريد الباريوم. ما هو الراسب المتشكل؟

اكتبه 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.