



كلية العلوم

القسم : الكيمياء

السنة : الثالثة

المادة : لاعضوية ٣

المحاضرة : السادسة / عملي

{{ 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



الجليد والملح ثم رشح على قمع لباد زجاجي (اشطف الحوجلة بأقل كمية ممكنة من الماء البارد).

اطرح الرشاحة جانباً وحل البلورات الصفراء على قمع اللباد الزجاجي في كمية قليلة من الماء الساخن، ثم بلور الرشاحة الناتجة من جديد بالتبريد في الجليد والملح.

اغسل بلورات المعقد المتشكل على قمع بوختر بكمية صغيرة من الكحول الايتيلي ثم دعها تجف من آثار الكحول بالهواء.

8-4-النیکل

8-4-1 مقدمة نظرية:

يعتبر النيكل من العناصر القليلة الانتشار في الطبيعة وتبلغ نسبته في القشرة الأرضية (0.01 % كتلة) ويصادف في الطبيعة عادة مع النحاس في خاماته الكبريتيدية التي تعتبر خامات قيمة ومتعددة المعادن، فهي تحتوي إلى جانب النيكل، على النحاس والفضة والذهب والمعادن البلاتينية وبعض المعادن المتبعثرة والنادرة .

والنيكل معدن أبيض فضي وله شكلان تآصليان هما $\alpha - Ni$ السداسي والذي يوجد تحت الدرجة 250°م و $\beta - Ni$ ذو شبكة مكعبة متركزة الوجوه. كثافته 8.91 غ/سم³ ودرجة انصهاره 1455°م، وللنيكل التركيب الإلكتروني التالي $[Ar]3d^8 4s^2$ وتساوي درجة الأكسدة الأكثر تميزاً عند النيكل (+2) ويساوي عدد التنسيق الأكثر ثباتاً عند النيكل 4 (رباعي سطوح أو مربع) و 6 (ثمانى السطوح).

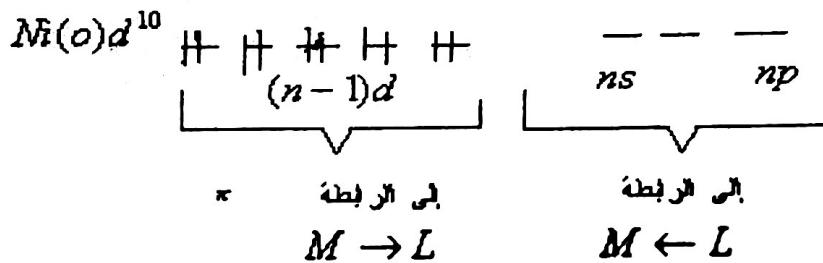
- الخواص الكيميائية للنیکل:

يختلف النيكل نوعاً ما عن الحديد والكوبالت بنشاطه الكيميائي. فهو يبدأ بالتفاعل مع الأكسجين في الدرجة 500°م ويتأكسد بسهولة (وبخاصة عندما يكون على شكل مسحوق) أثناء التسخين بالهالوجينات والكبريت والسيلينيوم والفوسفور والزرنيخ والأنتموان وغيرها، ويشكل (كغيره من العناصر d الأخرى) مع معظمها مركبات متغيرة التركيب وشبيهة بالمعادن. ويقع النيكل قبل الهيدروجين في سلسلة الإزاحة لذلك فهو يسلك سلوكاً مشابهاً لسلوك الحديد والكوبالت تجاه الحموض والقلويات.

يتميز النيكل بقدرة كبيرة على امتصاص الهيدروجين في الدرجات العالية من الحرارة لذلك يستخدم وسيطاً في تفاعلات الهدرجة. يتواجد النيكل (II) في المحاليل المائية التي لا تحوي عوامل قوية لتشكيل المعقدات على شكل شاردة خضراء سداسية الماء $[Ni(H_2O)_6]^{2+}$. وتوجد هذه الشاردة المعقدة أيضاً في عدد من أملاح النيكل $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O, NiSO_4 \cdot 6H_2O$.

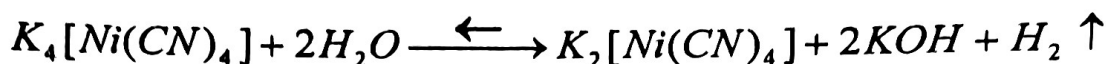
- مركبات النيكل (صفر):

تظهر درجة الأكسدة صفر عند النيكل في مركباته مع ليغاندات من النوع σ والمتقبل من النوع π : CO, PF_3, CN^- وهنا يكون رباعي السطوح هو البناء الموافق للمعقدات الحاوية على ليغاندات مجال قوي وعندما يكون التشكل الإلكتروني للذرة المركزية d^{10} . ويوافق هذا الوضع من وجهة نظر الروابط التكافؤية التهجين SP^3 للمدارات التكافؤية في الذرة المركزية.



يشكل النيكل وهو في درجة الأكسدة صفر مادة تدعى رباعي الكربونيل $Ni(CO)_4$ وهي سائل في الشروط العادية عديم اللون (درجة انصهاره - 19.3 م ودرجة غليانه 43م) ويحضر بفعل CO على مسحوق النيكل بين الدرجتين 60 و 80م. وعند الدرجة 180م يتفكك كربونيل النيكل الأمر الذي يستغل للحصول على نيكل نقي وفي عملية طلائه على المعادن. ومن ناحية أخرى يستعمل $Ni(CO)_4$ في الاصطناع العضوي (مادة حفازة). ويستفاد من سهولة تشكل $Ni(CO)_4$ لفصل النيكل عن الكوبالت، وذلك لأن الحصول على كربونيل الكوبالت يتطلب درجات أعلى وضغوطاً أكبر، أضف إلى ذلك أن تطايرية $Co(CO)_6$ أعلى من تطايرية $Ni(CO)_4$ وهذا ما يجعل تقطير مزيج منهما يؤمن درجة فصل عالية بين Ni و Co .

وقد تم الحصول على معقد سيانيدى للنيكل (صفر) هو $K_4[Ni(CN)_4]$ وهو محلول صلب، لونه أحمر ويعتبر مختزلاً قوياً يستطيع مثلاً طرد الهيدروجين من الماء.

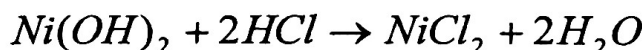


- مركبات النيكل (II) :

للشاردة Ni^{2+} تشكيل الكتروني هو d^8 ومعظم معقدات النيكل ذات بناء ثماني الوجوه وبارامغناطيسية. أما المعقدات الرباعية الوجوه للنيكل (II) فنادرة ونذكر منها $[NiCl_4]^{2-}$ و $[NiBr_4]^{2-}$ وغالباً ما يساوي 6 عدد تنسيق النيكل (II).

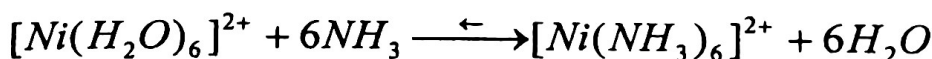
إن فالنيكل (II) يشبه في بناء مركباته معظم العناصر $3d$ الأخرى التي تكون درجة أكسدتها +2.

إن أكسيد النيكل (II) وهيدروكسيد النيكل (II) أخضرا اللون ويحضر NiO بالتفكك الحراري لهيدروكسيد ، أو كربونات أو نترات النيكل (II). ويحصل على الهيدروكسيد $Ni(OH)_2$ بفعل القلويات على محاليل مركبات النيكل (II) وهو يتكون عندئذ على شكل جل أخضر اللون يتبلور تدريجياً بعد مرور فترة قصيرة. ونشير هنا إلى أن NiO و $Ni(OH)_2$ لا يذوبان في الماء ولكنهما يتفاعلان بسهولة مع الحموض.



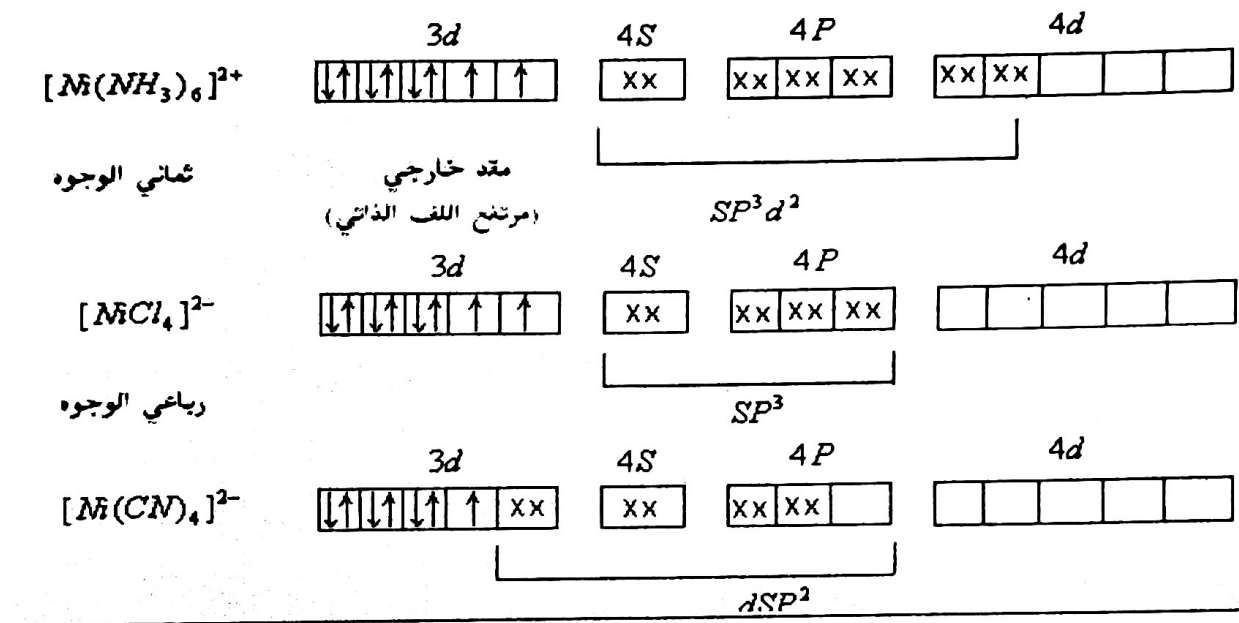
محلول اخضر راسب اخضر

يشكل النيكل (II) مع المرتبطات الحاوية على ذرات الأكسجين والآزوت المانحة معقدات ثابتة فعند إضافة محلول النشادر المركز إلى محاليل أملاح النيكل (II) فإنه يتشكل معقد النيكل النشادري الأزرق.



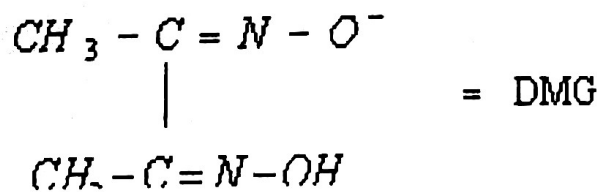
وعندما تقل نسبة NH_3 في المحلول يحدث تفاعل إزاحة جزئي بين الشادر والماء فيتشكل $[Ni(NH_3)_4(H_2O)_2]^{2+}$

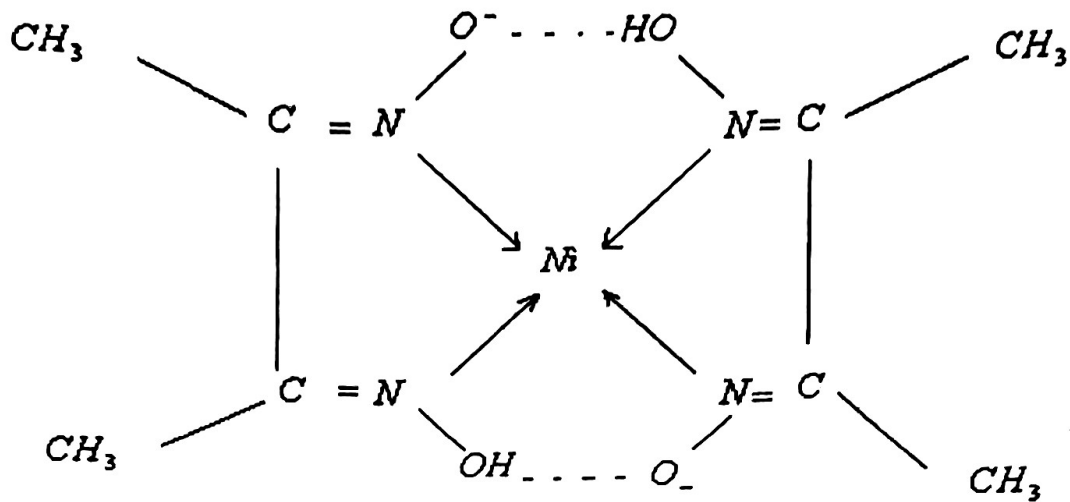
يشكل النيكل (II) بسهولة عدداً كبيراً من المعقدات التي لها الأشكال البنيوية الرئيسية التالية (ثمانى الوجوه، مربع مستو ورباعي الوجوه). وتوضح بنية هذه المعقدات اعتماداً على نظرية رابطة التكافؤ



ومن أمثلة المعقدات المربعة المستوية ذات المغناطيسية ديا للنيكل الثنائي نذكر

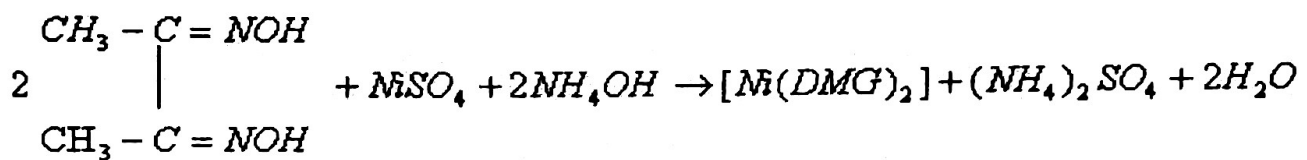
المعقد مثنى ميتيل غليوكسيماتو النيكل (II) $[Ni(DMG)_2]$ حيث





بنية المعقد مثني ثنائي غليوكسيماتو النيكل (II) $[Ni(DMG)_2]$

ويعين النيكل كيميائياً وكمياً بترسيبه بثنائي ميثيل غليوكسيم في محاليل أساسية خفيفة حيث يتشكل راسب أحمر وردي وهو معقد مذبلي:



هذا التفاعل يعرف بتفاعل جوكايف، ويساعد على فصل النيكل عن الكوبالت حيث أن الكوبالت لا يشكل راسباً مع هذا الكاشف. نستطيع أكسدة النيكل (II) إلى النيكل (III) بإضافة عدة نقاط من ماء البروم إلى هيدروكسيد النيكل (II) وبالتسخين يلاحظ أكسدة Ni^{2+} إلى Ni_2O_3 وفق المعادلة التالية:



8-4-2- العمل المخبري:

- المواد اللازمة :

- مسحوق النيكل - حمض كلور الماء ممدد - حمض كبريت ممدد - ملح نيكل II -
- محلول كبريتيد الهيدروجين - محلول كبريتيد الأمونيوم - محلول هيدرو كربونات الصوديوم المشبعة - هيدرو فوسفات الصوديوم - محلول أكزالات الصوديوم مشبع
- هيدروكسيد صوديوم 10% - ماء البروم - ملح كبريتات النيكل - ملح ثنائي

كرومات البوتاسيوم - حمض خل ثلجي - خلاص الأمونيوم - نترت الصوديوم -
محلول نشادر 20% - فوق كلورات البوتاسيوم - ملح سيانيد البوتاسيوم - ملح
كلوريد النيكل سداسي الماء - دي ميتيل غليوكسيم

- تأثير الحموض على النيكل:

خذ في أنبوب اختبار 2 مل من حمض كلور الماء وفي أنبوب آخر الحجم نفسه
من حمض الكبريت، ثم أضف إلى كل من الأنبوبين قليلاً من مسحوق النيكل. سخن
قليلاً إذا لزم الأمر ولاحظ تغير لون المحلول. واكتب معادلة التفاعل.

- تحضير هيدروكسيد النيكل (II) :

خذ أنبوبي اختبار و ضع في كل منهما 1 مل من محلول أحد أملاح النيكل (II)
ثم أضف إليهما 1 مل من محلول هيدروكسيد الصوديوم (10%) ، ما لون الراسب
المتشكل في كلا الأنبوبين ؟ أضف إلى الأنبوب الأول 1 مل من محلول حمض كلور
الماء ، لاحظ انحلال الراسب ، أضف إلى الأنبوب الثاني محلول النشادر المركز
حتى انحلال الراسب و تشكل معقد النيكل النشادري الأزرق . اكتب معادلات التفاعل
الحاصلة .

- تحضير أملاح النيكل (II) الضعيفة الانحلال:

آ - خذ أنبوبي اختبار وضع في كل منهما 1 مل من محلول أحد أملاح النيكل (II) ثم
أضف إلى الأول 2 مل من محلول كبريتيد الهيدروجين وإلى الثاني 2 مل من محلول
كبريتيد الأمونيوم .

في أي الأنبوبين يتشكل راسب؟ أضف إلى الراسب المتشكل 1 مل من حمض
كلور الماء الممدد ماذا يحدث؟ اكتب معادلات التفاعلات الحاصلة.

ب - خذ أنبوب اختبار وضع فيه 1 مل من محلول أحد أملاح النيكل (II) ثم أضف
إليه 1 مل من محلول مشبع لهيدرو كربونات الصوديوم "كربونات الصوديوم
الحامضية" ماذا يتشكل؟ وما هو لون الراسب؟ اكتب معادلة التفاعل.

ج -خذ أنبوب اختبار وضع فيه 1 مل من محلول أحد أملاح النيكل (II) المنحل ثم أضف إليه قليلاً من هيدرو فوسفات الصوديوم. ما هو لون الراسب المتشكل؟ اكتب معادلة التفاعل.

د - خذ أنبوب اختبار وضع فيه 1 مل من محلول أحد أملاح النيكل (II) ثم أضف إليه 0.5 مل من محلول أوكزالات الصوديوم المشبع. لاحظ تشكل راسب ملون. اذكر اسم هذا الراسب واكتب معادلة التفاعل.

- تحضير هيدروكسيد النيكل (III) :

خذ أنبوب اختبار وضع فيه 1 مل من محلول أحد أملاح النيكل (II) ثم أضف إليه 2 مل من محلول هيدروكسيد الصوديوم 10%. و 10 قطرات من ماء البروم، لاحظ تشكل راسب، ما لونه؟ ثم اكتب معادلة التفاعل.

- اصطناع بعض معقدات النيكل :

آ - تحضير معقد ثنائي نيترو رباعي أممين النيكل (II) $[Ni(NH_3)_4(NO_2)_2]$

حل 1 غ من كبريتات النيكل $NiSO_4 \cdot 7H_2O$ في أقل كمية ممكنة من الماء وحل في وعاء آخر 1 غ من ثاني كربونات البوتاسيوم في أقل كمية ممكنة من الماء أيضاً. امزج المحلولين واغل المزيج على النار حتى يتوقف التفاعل. رشح الناتج. اغسل الراسب بالماء الحار بصورة دقيقة. انقل الراسب إلى بيشر ثم حل 0.5 مل من حمض الخل الثلجي في 1 مل ماء وأضفه إلى الراسب السابق. سخن على حمام مائي حتى انحلال جميع كربونات النيكل، وحل أي راسب يتشكل عندما يبرد المحلول بإضافة كمية قليلة من حمض الخل، احفظ المحلول.

حل 5 غ من خلاات الأمونيوم و 3 غ من نترت الصوديوم في أقل كمية ممكنة من الماء. سخن الناتج قليلاً. رشح إن لزم الأمر. امزج محلول خلاات النيكل الذي حصلت عليه سابقاً مع المحلول الأخير وأضف إليه 3 مل من ماءات الأمونيوم المركزة. حرك السائل واتركه يهدأ حتى تترسب البلورات. اترك المحلول فترة من الزمن ثم أبن الراسب. اغسل الراسب بالكحول واترك البلورات تجف.

ب - تحضير معقد فوق كلورات سداسي أممين النيكل (II) :

خذ أنبوب اختبار وضع فيه 1 مل من محلول كبريتات أو كلوريد النيكل وأضف إليه تدريجياً محلول النشادر (20%) حتى انحلال الراسب المتشكل، ثم أضف إلى المحلول الناتج 1 مل من محلول فوق كلورات البوتاسيوم أو الصوديوم. لاحظ تشكل راسب قليل الاتحلال وما لون الراسب المتشكل؟

ج - تحضير رباعي سيانونيكلات (II) البوتاسيوم :

حل 6 غ من كبريتات النيكل $NiSO_4 \cdot 6H_2O$ في 20 مل من الماء، ثم حل 5 غ من سيانيد البوتاسيوم في 8 مل ماء. أضف ببطء مع التحريك محلول سيانيد البوتاسيوم إلى محلول كبريتات النيكل (II). رشح الراسب المتشكل واغسله بالماء ما هذا الراسب؟ حل الراسب السابق في محلول مؤلف عن 3 غ سيانيد البوتاسيوم 5 مل ماء. بخر المحلول الأحمر إلى نصف حجمه تقريباً، برد المحلول رشح البلورات الصفراء البرتقالية. جفف بتيار من الهواء. اكتب معادلات التفاعل الحاصلة.

د - تحضير كلوريد هكسا أممين النيكل (II) :

حل 9 غ من كلوريد النيكل سداسي الماء في 15 مل من ماء دافئ ثم رشح للتخلص من الشوائب غير المنحلة. أضف 20 مل من محلول الأمونيا المركزة ببطء إلى المحلول مع التحريك السريع حتى ذوبان راسب هيدروكسيد النيكل الأخضر. دع المحلول يهدأ في درجة حرارة الغرفة مدة نصف ساعة ثم اجمع بلورات سداسي أممين النيكل (II) بالترشيح على قمع بوخنر. اغسل الراسب بحوالي 35 مل من محلول الأمونيا المركز وبعد ذلك اغسله بالأسيتون ثم دعه يجف في درجة حرارة الغرفة.

هـ - الكشف النوعي لشوارد النيكل Ni^{2+} (تفاعل جوكايف) :

خذ أنبوب اختبار وضع فيه 1 مل من الماء ثم أضف إليه نصف مل من محلول أحد أملاح النيكل (II) ثم أضف نصف مل من محلول الأمونيا المركزة. وبضع



مكتبة
A to Z