كلية العلوم

القسم : **الكيمياء**

السنة : **الرابعة**

المادة : كيمياء لا عضوية ٤

المحاضرة : الساسة/نظري/

{{ مكتبة A to Z }}

Facebook Group : مكتبة A to Z

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

جامعة طرطوس
كلية العلوم
قسم الكيمياء

الكيمياء اللاعضوية 4

القسم النظري

لطلاب السنة الرابعة

قسم الكيمياء

المحاضرة السادسة

مدرس المقرر
د. تمارة شهرلي

العام الدراسي
2024 - 2025

الصفات الكيميائية لمجموعة الحديد

الحديد

يُعدّ الحديدمن العناصر متوسطة الفعالية لكنه يصبح فعالاً جداً إذا كان مسحوقاً ، لا يتفاعل الحديد في حالته المتراصة النقية مع الهواء الجاف في درجة حرارة الغرفة على الرغم من أن الحديد المسحوق الناعم جداً يشتعل تلقائياً في الهواء . يتأكسد الحديد بسرعة في الهواء الرطب لتشكيل الأكسيد المميه $Fe_2O_3 . nH_2O$ وذلك بفعل H_2CO_3 و O_2 والأكسيد ذي الصيغة السابقة يعرف باسم الصدأ

$$2Fe + \frac{3}{2} O_2 + n\ H_2O \longrightarrow Fe_2O_3 .n\ H_2O$$

لا يشكل الصدأ طبقة واقية للمعدن لأنه مسامي و يتقشر بسهولة فهو لا يحمي المعدن من التآكل .ففي عملية تآكل الحديد يتم التفاعل الآتي :

Tartous University - Faculty of Science

$$Fe + 2H^+ \rightleftharpoons Fe^{2+} + H_2$$

يتسرع التفاعل إذا ارتبطت ذرات الهيدروجين الناتج . وهذا يحدث بوجود الأوكسجين المنحل في الماء فيتأكسد الحديد حتى Fe^{3+} مكونا Fe_2O_3 ويتأكسد الهيدروجين مكوناً الماء ويكون التفاعل الإجمالي هو :

$$4Fe + 2H_2O + 3O_2 \longrightarrow 2\ (Fe_2O_3 . H_2O)$$

فلحفظ الحديد من التآكل ينصح بطلائه بطبقة من الدهان الزيتي أو من معدن آخر مقاوم للتآكل مثل الزنك والقصدير إلا أن زوال قسم من الطبقة المعدنية الواقية يؤدي إلى تآكل طبقة الزنك بسرعة ومن ثم الحديد أو إلى تآكل الحديد مع بقاء طبقة القصدير وذلك بسبب تشكل الأبيال الكهربائية Fe – Zn أو Sn – Fe

يتحد الحديد مع أوكسجين الهواء في الدرجة 500° C مشكلا الأكسيد Fe_3O_4

وفي درجات أعلى يتشكل Fe_2O_3 حسب المعادلة :

$$3Fe + 2O_2 \xrightarrow{500^\circ C} Fe_3O_4$$

Fe + O2 ⟶ (≥ 500) Fe2O3

يتفاعل الحديد مع الهالوجينات بالتسخين مشكلاً FeX_3، أما في الشروط العادية فهو يتفاعل بدرجة تكاد لا تذكر سواء مع الهالوجينات أو الكبريت

$$2Fe + 3X_2 \xrightarrow{\Delta} 2FeX_3$$

((باستثناء اليود حيث يتشكل FeI_2 نظرا للقدرة المرجعة القوية لشاردة اليود))

يتحد الحديد مع الكبريت مشكلا FeS :

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

يتحد مع الكربون بدرجة أعلى من 1200°C ويشكل المحلول الصلبFe_3C ولا يكون Fe_3C ثابتاً إلا في الدرجة الأعلى من 750°C:

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

Tartous University - Faculty of Science

يتحد مع الكربون بدرجة أعلى من 1200°C ويشكل المحلول الصلبFe_3C ولا يكون Fe_3C ثابتاً إلا في الدرجة الأعلى من 750°C:

$$3Fe + C \longrightarrow Fe_3C$$

أما مع أكسيد الكربون فيتفاعل الحديد ويشكل الكربونيل $Fe(CO)_5$ ويكون سائلاً أصفر في الدرجة العادية من الحرارة

يبدو أن الحديد لا يشكل نتريداً عند تسخينه في النتروجين ولكن عند تسخينه إلى الدرجة 500°C في غاز الامونيا يتشكل بسهولة Fe_2N :

$$2Fe + NH_3 \xrightarrow[\Delta]{400^\circ - 500^\circ C} Fe_2N + \frac{3}{2}H_2$$

يتفاعل كل من حمض كلور الماء وحمض الكبريت الممددين مع الحديد بسهولة وينطلق الهيدروجين ويتشكل كلوريد وكبريتات الحديدي على الترتيب :

$$Fe + 2HCl \xrightarrow{\Delta} FeCl_2 + H_2$$

$$Fe + H_2SO_4 \longrightarrow FeSO_4 + H_2$$

لا يمكن الحصول على أملاح الحديد الثنائي بصورة نقية إلا في معزل عن الهواء وذلك لأن Fe^{2+} تتأكسد بالهواء ولو ببطء .

يصبح الحديد عديم الفعالية مع H_2SO_4 و HNO_3 المركزين وبالدرجة العادية من الحرارة لكن بالتسخين يتأكسد الحديد وتنطلق الغازات المناسبة :

$$Fe + 4HNO_3 \xrightarrow{\Delta} Fe(NO_3)_3 + NO_2 + 2H_2O$$

$$2Fe + 6H_2SO_4 \xrightarrow{\Delta} Fe_2(SO_4)_3 + 3SO_2 + 6H_2O$$

Tartous University - Faculty of Science

يؤثر حمض الآزوت الممدد والبارد على الحديد مؤدياً إلى نترات الحديد

$$4Fe + 9HNO_3 \longrightarrow 4Fe(NO_3)_3 + 3H_2O + NO$$

عند معالجة الحديد بعوامل مؤكسدة قوية مثل حمض الآزوت المركز كثيراً أو محلول حمضي لثاني الكرومات يصبح غير فعال بسبب تشكل ظاهرة السلبية التي تعزى إلى تشكل غشاوة رقيقة وواقية من Fe_3O_4 أو بسبب تشكل طبقة واقية من النترات الممتزة على سطح المعدن ، يمكن لهذه الظاهرة السلبية أن تزول بملامسة الحديد بسلك رفيع من النحاس ليتشكل بيل ينشط التفاعل .

تؤثر محاليل الهيدروكسيدات القلوية الممدة والخالية من الهواء على الحديد بشكل ضئيل ، أما محلول هيدروكسيد الصوديوم المركز والحار فيؤثر على الحديد بشكل واضح حتى في حالة عدم وجود الهواء وتتشكل الشوارد $[Fe (OH)_6]^{4-}$ في المحلول .

يشكل الهيدروجين مع الحديد مركبات ذات تركيب متغير ، إذ يمتص الحديد الهيدروجين الذي يدخل في فجوات بلورة الحديد ويمكن للآزوت أن يسلك السلوك ذاته .

الكوبالت :

يكون الكوبالت أقل فعالية من الحديد ويظهر ذلك من كمونات الأكسدة والإرجاع النظامية للثنائيات الموافقة ($Fe^{2+}/ Fe = -0.440$ v) و ($Co^{2+}/Co = -0.277$ v)

فالكوبالت يذوب ببطء في الحموض اللاعضوية الممددة في الدرجات العادية من الحرارة فمثلاً يؤثر كل من HCl و H_2SO_4 الممددين على الكوبالت وتتشكل الشوارد المميهة الوردية للكوبالت (II) $[Co(H_2O)_6]^{2+}$

Tartous University - Faculty of Science

$$Co + 2H^+ \longrightarrow Co^{2+} + H_2$$

يؤثر حمض الآزوت الممدد على الكوبالت ويعطي الشاردة المميهة السابقة وتنطلق أكاسيد الآزوت .

$$3Co + 2NO_3^- + 8H^+ \longrightarrow 3Co^{2+} + 2NO + 4H_2O$$

أما حمض الآزوت المركز أو المؤكسدات الأخرى القوية مثل شاردة ثنائي الكرومات

أو فوق أكسيد الهيدروجين فتجعله غير فعال . ويعتقد أن السبب هو تشكل طبقة واقية تحول دون استمرار التفاعل .

لا يتأثر الكوبالت بالهواء أو الماء في الدرجة العادية من الحرارة ولكنه يتأثر بأوكسجين الهواء بالتسخين ويشكل CoO وبزيادة التسخين حتى $400^\circ - 500^\circ$ C يتشكل الأكسيد

$$3Co + 2O_2 \xrightarrow{\Delta} Co_3O_4$$

كما أن الكوبالت المسخن للدرجة الحمراء يفكك بخار الماء ويطلق الهيدروجين ويتشكل CoO .

$$Co + H_2O \xrightarrow{400^\circ - 500^\circ C} CoO + H_2$$

يتفاعل مسحوق الكوبالت بالتسخين مع الهالوجينات (الكلور والبروم واليود) مشكلاً الهاليدات CoX_2 ويشكل مع الفلور الهاليد CoF_3 وقليلا من CoF_2 ويتفاعل الكوبالت بالتسخين مع الكبريت ويشكل CoS ومع الكربون فيتشكل Co_3C حيث يتفكك في درجات حرارة أعلى من درجة انصهار المعدن ، ولا يتحد الكوبالت مع الهيدروجين أو الآزوت .

Tartous University - Faculty of Science

يُعدّ الكوبالت بالنسبة للحموض أكثر استقراراً من الحديد وهو يتفاعل مع القلويات ، يتميز الكوبالت عن العناصر الأخرى بقدرته على تشكيل الشوارد والمركبات المعقدة.

النيكل :

لا يتأثر النيكل بالهواء أو الماء في الدرجات العادية من الحرارة لذا يستخدم في عمليات تلبيس المعادن كهربائياً ، ويصبح النيكل فعالاً عندما يكون مسحوقاً ناعماً وتزداد الفعالية بارتفاع درجة الحرارة .

النيكل أقل فعالية من الحديد ولكنه مشابه للكوبالت كما يظهر من كمونه القطبي القياسي ($Ni^{2+}/Ni = -0.24$ V) ($Fe^{2+}/Fe = -0.440$ v) وذلك مقارنة مع الحديد والكوبالت ($Co^{2+}/Co = -0.277$ v)

لا يتفاعل النيكل مع الأكسجين في درجات الحرارة العادية، ولكن بالتسخين يتفاعل معه ببطء مشكلا NiO وعند تسخين النيكل إلى الدرجة الحمراء يفكك بخار الماء ببطء ويتشكل NiO وينطلق الـ H_2 :

$$Ni + H_2O \xrightarrow{\Delta} NiO + H_2$$

يتحد النيكل مع الكبريت والهالوجينات كالآتي :

$$Ni + S \xrightarrow{\Delta} NiS$$

$$Ni + X_2 \xrightarrow{\Delta} NiX_2$$

ويذوب النيكل في حمض الآزوت الممدد لإعطاء محلول أخضر يحوي الشاردة المميهة $[Ni(H_2O)_6]^{2+}$ وكلما كان محلول الحمض ممدداً أكثر يتطلب انحلال النيكل حرارة أكثر ، أما حمض الآزوت المركز فيجعله غير فعال كما هو الحال في الحديد والكوبالت.

لا يتأثر النيكل بحمض كلور الماء و لا يتأثر النيكل بالقلويات .

Tartous University - Faculty of Science

يتفاعل مع أكسيد الكربون CO في حوالي الدرجة $60C^{\circ}$ لتشكيل $Ni(CO)_4$ الذي يلعب دورا مهماً في تنقية النيكل خلال تعدينه .

$$Ni + 4CO \longrightarrow Ni(CO)_4$$

يستخدم النيكل وسيطا في تفاعلات الهدرجة وذلك لأنه يتميز بقدرة هائلة على امتصاص الهيدروجين في الدرجات العالية من الحرارة . فكل حجم من النيكل المسحوق الناعم يمتص في الدرجة $25^{\circ}C$ (415) حجماً من الهيدروجين .

يستعمل النيكل في صناعة الأجهزة الكيماوية الضخمة حيث يدخل مع الفولاذ لتشكيل خليطة مقاومة للتآكل . وكما يستعمل في تفاعلات الهدرجة كوسيط ويستعمل كمعدن مقاوم لفعل الأسس القوية . يشكل مع الكروم خليطة النيكروم (Ni 60% , Cr 40%) المتحملة للحرارة والمقاومة للأكسدة ، وتستعمل في صنع أسلاك أجهزة التكييف والتبريد والمدافئ الكهربائية والأفران .

درجات أكسدة عناصر مجموعة الحديد:

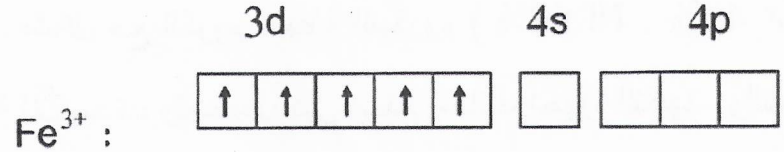
لعناصر زمرة الحديد في معظم مركباتها درجات أكسدة (2+) و(3+) ، للحديد مركبات بسيطة متنوعة توافق هاتين الدرجتين، وحالة الأكسدة (2+) في الوسط الحمضي بطيئة التحول إلى حالة الأكسدة (3+) بينما مركبات الكوبالت البسيطة الموافقة لدرجة الأكسدة (3+) غير ثابتة ، أما النيكل فلا يعرف له مركبات بسيطة بدرجة الأكسدة (3+) إلا في أكسيده وفي معقدات نادرة . هنا نستطيع أن نقول إن ثبات درجة الأكسدة (3+) يتناقص من الحديد إلى النيكل . وللحديد مركبات توافق درجة الأكسدة (6+)أيضاً ويكون في هذه الحالة مؤكسداً قوياً ، كما تعرف للكوبالت مركبات معقدة توافق درجة الأكسدة (1+) ، وللنيكل معقدات توافق درجة الأكسدة (4+) .

درجة الأكسدة (2+) للحديد هي المميزة عند تشكل شوارد معقدة وتوافقها معقدات أكثر ثباتاً مما في حالة الأكسدة (3+) فالشاردة المعقدة $[Fe(CN)_6]^{4-}$ أكثر ثباتاً من الشاردة المعقدة $[Fe(CN)_6]^{3-}$، وتكون معقدات الكوبالت (III) أثبت من معقدات الكوبالت (II) ، وتفقد شاردة الكوبالت (3+) خواصها المؤكسدة ، أما النيكل فتوجد كواشف معقدة له تسهل أكسدته في المحاليل من درجة الأكسدة (2+) إلى درجة الأكسدة (4+) ببعض المؤكسدات كالماء الأوكسجيني والأوزون .

Tartous University - Faculty of Science

إن ميل عناصر زمرة الحديد وهي في الحالة المعقدة إلى أخذ درجة الأكسدة غير المميزة للشوارد البسيطة يعلل بازدياد استقرار البنية الإلكترونية الخارجية لذرة العنصر أو شاردته عند تماثلها مع البنية الإلكترونية لغاز خامل ، أي عند إشباعها بثنائيات إلكترونية يبلغ عددها عدد الثنائيات الإلكترونية الخارجية في ذرة غاز خامل .

فالبنية الإلكترونية لشاردة الحديد البسيطة Fe^{3+}تأخذ الشكل



ففي الشاردة المعقدة ذات المغناطيسية الطردية FeX_6 (حيث X شاردة أو جزيء مرتبط يقوم بدور المانح) تصبح البنية كما يأتي :

3d

↑↓	↑↓	↑	xx	xx	xx	xx	xx	xx

يتبين في البنية وجود إلكترون عازب في d فلو تزاوج هذا الإلكترون مع إلكترون آخر بإرجاع الحديد (III) إلى الحديد (II) تصبح هذه البنية أكثر استقرارا .

مركبات Fe (0) ، Co (0) ، Ni (0) :

يشكل الحديد مركبات على مبدأ (المانح – الآخذ) فمثلا يتشكل خماسي كربونيل الحديد $Fe(CO)_5$ عند تسخين مسحوق الحديد في تيار CO عند الدرجة $160^\circ - 200^\circ$ C والضغط 100 atm :

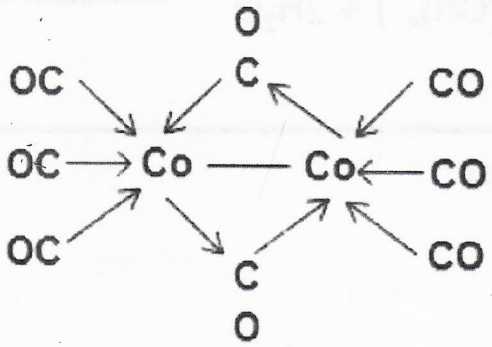
$$Fe + 5CO \longrightarrow Fe(CO)_5$$

ينحل في البنزول والإيتر ولا ينحل في الماء ، $Fe(CO)_5$ – سائل أصفر طيار

بنيته : هرم مثلثي مضاعف وهو يوافق البنية الهجينة dsp^3 للمدارات σ لذرة الحديد :

3d					4s	4p		
↑↓	↑↓	↑↓	↑↓					
CO	CO	CO	CO	CO				

~~بالنسبة للكوبالت (0) يعرف له مركبات الكاربونيل وأبسطها $Co_2(CO)_8$ وهو مركب~~ ذو نواتين



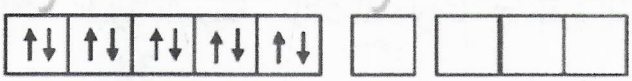
Tartous University - Faculty of Science

تشكل كل ذرة من ذرات الكوبالت في ثماني كربونيل الكوبالت ست روابط من النوع σ حيث تكون على الشكل الآتي : أربع روابط تساندية ناتجة من منح جزئيات CO أربعة أزواج إلكترونية لذرة الكوبالت والرابطة الخامسة تتشكل عند مشاركة أحد مدارات d لذرة الكوبالت بثنائية إلكترونية مع المدار الشاغر π لجزيئة CO ، وتتشكل الرابطة السادسة بين ذرتي الكوبالت من مشاركة كل ذرة كوبالت بإلكترون .

يعرف للنيكل (0) رباعي كربونيل النيكل $Ni(CO)_4$ وهو سائل عديم اللون ، درجة انصهاره 19.3° C وغليانه 43° C ويحضر بتأثير CO على مسحوق النيكل خلال الدرجة 60° – 80° C ويتفكك عند الدرجة 180° C . يستعمل رباعي كربونيل النيكل لاستحصال النيكل المعدني وطلي المعادن به ، ويستخدم في الاصطناع العضوي كوسيط

البنية الفراغية لمركبات Ni(0) توافق غالباً بنية رباعي الوجوه ذي التهجين sp^3

Tartous University Faculty of Science



تم استحصال السيانيدات من أجل Ni(0) وهي $K_4[Ni(CN)_4]$ (مركبات صفراء صلبة) وذلك بإرجاع $K_2[Ni(CN)_4]$ بالبوتاسيوم في النشادر السائل . وهذا المركب السيانيدي مرجع قوي فهو يستطيع طرد الهيدروجين من الماء :

$$K_4[Ni(CN)_4] + 2H_2O \longrightarrow K_2[Ni(CN)_4] + 2KOH + H_2$$

انتهت المحاضرة

مكتبة A to Z