كلية العلوم

القسم : **الكيمياء**

السنة : **الرابعة**

المادة : كيمياء لا عضوية ٤

المحاضرة : الثامنة/نظري/

{{ مكتبة A to Z }}

Facebook Group : مكتبة A to Z

2026

كلية العلوم ، كلية الصيدلة ، الهندسة التقنية

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 الثامنة

مدرس المقرر
د. تمارة شهرلي

العام الدراسي
2025

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 أحمرا دمويا $Fe(SCN)_3$ ، وكلما كان تركيز أيونات الهيدروجين في المحلول أكبر كانت الخاصية المؤكسدة لمركبات الحديد III في المحلول أقوى .

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

Tartous University - Faculty of Science

التفاعل : $Fe_2Cl_6 + 6H_2O \rightleftharpoons 2Fe(OH)_3 + 6HCl$

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 :

$$2Fe(NO_3)_3 \cdot 6H_2O \xrightarrow{\Delta} Fe_2O_3 + 6NO_2 + 3/2\ O_2 + 12H_2O$$

$$2Fe(SO_4) \xrightarrow{\Delta} Fe_2O_3 + SO_2 + SO_3$$

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

$$Fe_2O_3 + Na_2CO_3 \xrightarrow{\Delta} 2NaFeO_2 + CO_2$$

$$Fe_2O_3 + ZnO \longrightarrow Zn(FeO_2)_2$$

هيدروكسيد الحديد $Fe(OH)_3$ أو $Fe_2O_3 \cdot 3H_2O$:

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 مميه .

$$Fe_2Cl_6 + 6NaOH \longrightarrow 2Fe(OH)_3 + 6NaCl$$

$$Fe_2Cl_6 + 3Na_2CO_3 + 3H_2O \longrightarrow 2Fe(OH)_3 + 6NaCl + 3CO_2$$

أوكسيد الحديد III المميه صعب الانحلال في الماء لأنه بسهولة يشكل محلول غروي ، يذوب بسرعة في الحموض الممدة ويعطي الأملاح الموافقة لشاردة $[Fe(H_2O)_6]^{3+}$.

$$2Fe(OH)_3 + 6HCl \longrightarrow Fe_2Cl_6 + 6H_2O$$

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

$$Fe(OH)_3 + 3\ KOH \xrightarrow{\Delta} K_3[Fe(OH)_6]$$

Tartous University - Faculty of Science

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 أنهاتتأكسد بمؤكسدات قوية مثل $KMnO_4$ و Cl_2 و HNO_3 وذلك في الوسط الحمضي :

$$10FeSO_4 + 2KMnO_4 + 8H_2SO_4 \longrightarrow 5Fe_2(SO_4)_3 + K_2SO_4 + 2MnSO_4 + H_2O$$

كلوريد الحديد (III) $FeCl_3$:

يتبلور مع ٦ جزيئات ماء فتكتب صيغته بالشكل $[Fe(H_2O)_6]Cl_3$ وهو بلورات صفراء

يحضر من تفاعل الكلور مع $FeCl_2$ المنصهر عند الدرجة ٥٠٠

$$2FeCl_2 + Cl_2 \xrightarrow{\Delta} Fe_2Cl_6$$

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

Tartous University - Faculty of Science

$$Fe_2Cl_6 + 2KI \longrightarrow 2FeCl_2 + I_2 + 2KCl$$

$$Fe_2Cl_6 + H_2S \longrightarrow 2FeCl_2 + 2HCl + S$$

$$3Fe_2Cl_6 + 2NH_4Cl \longrightarrow 6FeCl_2 + 8HCl + N_2$$

سولفات الحديد (III) $Fe_2(SO_4)_3$:

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

$$6FeSO_4 \xrightarrow{\Delta} Fe_2(SO_4)_3 + 2Fe_2O_3 + 3SO_2$$

$$6FeSO_4 + 3/2\ O_2 \longrightarrow 2Fe_2(SO_4)_3 + Fe_2O_3$$

$$2FeS_2 + 2NaCl + 8O_2 \longrightarrow Fe_2(SO_4)_3 + Na_2SO_4 + Cl_2$$

تؤثر كبريتات الحديد بالتسخين على أكاسيد المعادن :

$$Fe_2(SO_4)_3 + 3CuO \longrightarrow Fe_2O_3 + 3CuSO_4$$

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

$$[\ Fe\ (H_2O)_6\ ]^{3+} \rightleftharpoons [\ Fe\ (H_2O)_5\ (OH)\ ]^{+2} + H^+$$

$$[\ Fe\ (H_2O)_5\ OH\ ]^{2+} \rightleftharpoons [\ Fe\ (H_2O)_4\ (OH)_2\ ]^{+} + H^+$$

$$2[\ Fe\ (H_2O)_6\ ]^{3+} \rightleftharpoons [\ Fe\ (H_2O)_4\ (OH)_2\ Fe\ (H_2O)_4\ ]^{4+} + 2H^+$$

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 $[\ Fe\ (C_2O_4)_3\ ]^{3-}$ ، 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 لتشكيل معقدات نشادرية ضعيف جدا .

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

Tartous University - Faculty of Science

يشكل الحديد الثلاثي مع شاردة السيانيد الشاردة المعقدة $[Fe(CN)_6]^{3-}$ وتعرف عادة بشاردة الفري سيانيد ، وهذه المعقدات منخفضة اللف وتحوي إلكتروناً فردياً واحداً .

وتتصف الشاردة $[Fe(CN)_6]^{3-}$ بسمية عالية بالمقارنة مع $[Fe(CN)_6]^{4-}$ وذلك لأنها تتفكك وتتفاعل بسرعة ، بينما الثانية تتفاعل ببطء .

يشكل محلول فري سيانيد البوتاسيوم مع شاردة الحديد Fe^{3+} راسباً بلون أزرق يدعى أزرق تورنبول صيغته $Fe_3 [Fe(CN)_6]_2$ والمستعمل للكشف عن شاردة Fe^{2+} :

$$Fe^{2+} + K_3[Fe^{III}(CN)_6] \longrightarrow K\,Fe [Fe(CN)_6] + 2K^+$$

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

Tartous University - Faculty of Science

: $Fe^{III}_4 [Fe^{II}(CN)_6]_3$

$$Fe^{3+} + K_4[Fe^{II}(CN)_6] \longrightarrow K\,Fe^{III} [Fe^{II}(CN)_6] + 3K^+$$

مركبات الكوبالت (III) :

أكسيد الكوبالت الثلاثي Co_2O_3 أكسيد ثابت لا ينحل في الماء ذو لون بني عاتم يحضر بتسخين بطيء للنترات $Co(NO_3)_2$ خلال الدرجة $180\ C^o$:

$$4Co(NO_3)_2 \xrightarrow{\triangle} 2Co_2O_3 + 8NO_2 + O_2$$

وهو مؤكسد قوي حيث يؤكسد حمض كلور الماء المركز حتى الكلور الحر :

$$6HCl + Co_2O_3 \longrightarrow 2CoCl_2 + 3H_2O + Cl_2$$

هيدروكسيد الكوبالت (III) أقل ثباتا من هيدروكسيد الحديد (III) ويحضر عادة بأكسدة $Co(OH)_2$ بمؤكسد قوي مثل NaOCl وفق التفاعل الآتي :

$$2Co(OH)_2 + NaOCl + H_2O \longrightarrow 2Co(OH)_3 + NaCl$$

لا ينتج من تفاعل هيدروكسيد الكوبالت الثلاثي مع الحموض أملاح الشاردة Co^{3+} وإنما أملاح الشاردة Co^{2+} إذ يحدث أكسدة وإرجاع :

$$4Co(OH)_3 + 4H_2SO_4 \longrightarrow 4CoSO_4 + 10H_2O + O_2$$

$$2Co(OH)_3 + 6HCl \longrightarrow 2CoCl_2 + Cl_2 + 6H_2O$$

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 .

Tartous University - Faculty of Science

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 وبالآتي فهي ديا مغناطيسية وتحوي ثلاثة أزواج إلكترونية في المدارات t_2g .

والمعقدان الخارجيان الوحيدان المعروفان هما $[CoF_6]^{3-}$ و $[Co(H_2O)F_3]$ وهما يتصفان بخواص بارا مغناطيسية تتفق ووجود أربعة إلكترونات فردية في كل منهما .

يشكل الكوبالت الثلاثي معقدات مختلفة بأنواع المرتبطات فهو ميال 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 وجزيئات 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 النشادر وكلوريد الأمونيوم وبحضور الفحم الفعال كوسيط ، وأكسجين الهواء

$$2CoCl_2 + 2NH_4Cl + 10NH_3 + H_2O \xrightarrow{O_2} 2[Co(NH_3)_6] Cl_3 + 2H_2O$$

Tartous University - Faculty of Science

مركبات زمرة الحديد بدرجة أكسدة (IV) :

أشهر مركبات الحديد بدرجة أكسدة (IV) هو فوق الفيريت $M^{II}_2 FeO_4$ وأهمها Sr_2FeO_4 ، Ba_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 :

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

انتهت المحاضرة

مكتبة A to Z