كلية العلوم

القسم :الكيمياء

السنة : الرابعة

المادة : كيمياء لا عضوية٤

المحاضرة : الرابعة /عملي/ د.باسل

{{ مكتبة A to Z }}

Facebook Group : مكتبة A to Z

كلية العلوم ، كلية الصيدلة ، الهندسة التقنية

٥

2026

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

8-3- الكوبالت

8-3-1- مقدمة نظرية:

- **وجوده في الطبيعة:** يعتبر الكوبالت من العناصر القليلة الانتشار في الطبيعة وتبلغ نسبته 4.10^{-3}% كتلة من القشرة الأرضية. ونادراً ما تصادف خامات الكوبالت وحده. وأكثر فلزاته انتشاراً الكوبالتيت $CoAsS$ والكوبالت السمالتيت $CoAs_2$ ويوجد الكوبالت في بعض فلزات النحاس والنيكل والفضة والحديد والمنغنيز وفي الفلزات المؤلفة من عدة معادن أيضاً. وتوجد منه في أجسام الكائنات الحية والنباتات.

والكوبالت معدن أبيض رمادي اللون قاسي درجة انصهاره 1492م ودرجة غليانه 2960م.

- **الخواص الكيميائية للكوبالت:**

يتأخر الكوبالت عن الحديد قليلاً في نشاطه الكيميائي وهو ثابت في الشروط الطبيعية والدليل على ذلك أنه يبدأ بالتأكسد بوساطة الأكسجين عند الدرجة 300م فقط. لا يتفاعل الكوبالت مع الهيدروجين والآزوت بالطريقة المباشرة. لكنه يتفاعل أثناء التسخين مع جميع اللامعادن تقريباً مكوناً كالحديد مركبات شبيهة بالأملاح $Co(Hal)_2$ ومركبات أخرى $(Co_2N\text{، }Co_2B\text{، }Co_3C)$ ينحل الكوبالت في الحموض الممددة ببطء.

$$Co + 2HCl \rightarrow CoCl_2 + H_2 \uparrow$$

$$3Co + 8HNO_3 \rightarrow 3Co(NO_3)_2 + 2NO + 4H_2O$$

وبالمقابل لا ينحل الكوبالت كالحديد في الحموض المؤكسدة المركزة ويعتقد أن السبب هو تشكل طبقة واقية تحول دون استمرار التفاعل. ويشكل الكوبالت مع بعض المعادن محاليل صلبة ومركبات سبيكية، وهذا يحدد الخواص الكيميائية والفيزيائية والخواص الميكانيكية لهذه السبائك، وتعتبر سبائك الكوبالت أكثر انتشاراً من غيرها ومعظمها مقاومة للحرارة. ونذكر على سبيل المثال سبيكة الفيتاليوم (65% Co و 28% Cr و3% Ni و 4% Mo) التي تصنع منها أجزاء المحركات النفاثة

والعنفات الغازية تحافظ على متانتها ولا تتعرض عملياً للتآكل الغازي حتى الدرجة 800-900م.

- مركبات الكوبالت(II):

تكون درجة الأكسدة +2 متميزة عند الكوبالت، ففي هذه الدرجة يكون له عددا تنسيق ثابتان هما 6 و 4 .

- أكسيد الكوبالت CoO (بلورات خضراء رمادية) يتكون بتفاعل عنصريه أو بالتفكك الحراري لـ $Co(OH)_2$ و $CoCO_3$ وتتكون الهاليدات $CoHal_2$ بتفاعل عنصريها أو بنزع الماء من البلورات المائية الموافقة وهي ذوابة في الماء (باستثناء CoF_2).

- هيدروكسيد الكوبالت $Co(OH)_2$ يوجد بشكلين أزرق ووردي ويتكون الشكل الأزرق بفعل القلويات على أملاح الكوبالت (II) على البارد، ويتحول $Co(OH)_2$ أثناء تسخينه إلى شكل وردي. وهو لا يذوب في الماء ويعتبر من الناحية الكيميائية، مثل CoO، مركباً أمفوتيرياً تغلب عليه الخواص الأساسية.

إن أكثر المعقدات الكاتيونية تميزاً عند الكوبالت (II) هي المعقدات المائية $[Co(H_2O)_6]^{2+}$ التي تكسب المحلول لوناً وردياً ساطعاً. ويظهر هذا اللون (بالإضافة إلى اللون الأحمر) عند البلورات المائية للكوبالت (II):

$Co(NO_3)_2.6H_2O$ ، $CoSO_4.6H_2O$ ، $CoSO_4.7H_2O$ وتتكون هذه المعقدات نتيجة تفاعل الكوبالت و CoO و $Co(OH)_2$ مع الحموض.

يتغير لون البلورات المائية للكوبالت (II) أثناء التسخين أو بفعل المواد النازعة للماء (مثل $CaCl_2$ والكحول وغيرها)، ويعود ذلك إلى تغير طبيعة التنسيق بين المرتبطات وظهور معقدات متعددة النوى. فمثلاً، يتغير تركيب البلورات المائية $CoCl_2$ ولونها أثناء التنسيق كما يلي:

$$CoCl_2.6H_2O \xrightarrow{49^\circ C} CoCl_2.4H_2O \xrightarrow{58^\circ C} CoCl_2.2H_2O \xrightarrow{90^\circ C} CoCl_2.H_2O \xrightarrow{140^\circ C} CoCl_2$$

أزرق سماوي أزرق بنفسجي زهري وردي

وعند إضافة الماء إلى $CoCl_2$ اللامائي تتكون البلورات المائية من جديد ويستعمل المحلول المائي لـ $CoCl_2$ في تحضير ورق خاص يستفاد منه لتعيين الرطوبة وذلك لأن هذا الورق أزرق اللون في وسط جاف ووردياً في وسط رطب.

يعزى تغير اللون عند البلورات المائية كما جاء أعلاه إلى تغيير طبيعة التنسيق بين الجزيئات H_2O والشوارد Cl^- حول ذرة الكوبالت (II) وبالتالي تغير قيمة Δ وتكون الوحدة البنوية عند كل من البلورات الوردية ($CoCl_2.6H_2O$ و $CoCl_2.4H_2O$)على شكل ثماني السطوح و البلورات البنفسجية الزرقاء ($CoCl_2.2H_2O$) عند البلورات الزرقاء ($CoCl_2.H_2O$ و $CoCl_2$) .

تستطيع الهاليدات اللامائية والثيوسيانات والكبريتات وغيرها من المشتقات الأخرى ضم جزيئات النشادر وتشكيل المعقد النشادري $[Co(NH_3)_6]^{2+}$ الذي يكون أكثر استقراراً من $[Fe(NH_3)_6]^{2+}$ ولكن مع ذلك فهي تتفكك في الماء وفق التفاعل:

$$[Co(NH_3)_6]Cl_2 + 2H_2O \longrightarrow\!\!\!\!\!\!\leftarrow Co(OH)_2 + 4NH_3 + 2NH_4Cl$$

ولهذا فإنها لا تتشكل في المحاليل إلا بوجود فائض كبير من النشادر وبوجود NH_4Cl.

تتأكسد نشادرات الكوبالت (II) في المحاليل بسهولة حتى بوساطة الأكسجين الجزيئي للهواء ويتم ذلك نتيجة تحولها إلى معقد منخفض السبين للكوبالت (II)

$$[Co(NH_3)_6]^{3+} + e^- \longrightarrow\!\!\!\!\!\!\leftarrow [Co(NH_3)_6]^{2+} \qquad E_{298} = 0.1v$$

$$4[Co(NH_3)_6]^{2+} + O_2 + 2H_2O \longrightarrow\!\!\!\!\!\!\leftarrow 4[Co(NH_3)_6]^{3+} + 4OH^-$$

$$[Co(NH_3)_6]^{2+} - e^- \rightarrow [Co(NH_3)_6]^{3+}$$

وللمعقدات الأيونية للكوبالت (II) بنية رباعية الوجوه عادة $[CoX_4]^{2-}$ ،

($X = Cl^-$ ، Br^- ،I^- ، $S\ CN^-$, OH^-) وهي ملونة بلون أزرق بنفسجي وتتكون من تفاعل مركبات الكوبالت (II) مع المركبات القلوية المماثلة لها، فمثلاً عند تسخين $Co(OH)_2$ مع القلويات المركزة يتكون $[Co(OH)_4]^{2-}$

$$2NaOH + Co(OH)_2 \longrightarrow\!\!\!\!\!\!\leftarrow\; Na_2[Co(OH)_4]$$

ويتكون $[CoCl_4]^{2-}$ أثناء تفاعل المحاليل المركزة لـ $CoCl_2$ مع حمض كلور الماء، هذا ويمكن في وجود هاليدات العناصر القلوية فصل $M_2^{+1}[CoCl_4]$ من محاليل $CoCl_2$ في حمض كلور الماء.

إن معظم مشتقات المعقدات الأيونية للكوبالت (II) أي الكوبالتات (II) $M_2^{+1}[CoHal_4]$ و $M_2^{+1}[Co(OH)_4]$ و $M_2[Co(SCN)_4]$ وغيرها ، تنسب من حيث الثبات إلى الأملاح الثنائية.

وتتفكك الأيونات $[CoX_4]^{2-}$ عادة أثناء تمديد المحاليل. ويستعان بتفاعل تشكل تيوسيانات الكوبالتات (II) الزرقاء:

$$2KSCN + Co(SCN)_2 \longrightarrow\!\!\!\!\!\!\leftarrow\; K_2[Co(SCN)_4]$$

في الكيمياء التحليلية للكشف عن الكوبالت (II) ويتفكك المعقد $K_2[Co(SCN)_4]$ أثناء التمديد الشديد بالماء ويصبح لون المحلول عندئذ ورديا نتيجة ظهور الأيونات $[Co(H_2O)_6]^{2+}$:

$$[Co(SCN)_4]^{2-} + 6H_2O \longrightarrow\!\!\!\!\!\!\leftarrow [Co(H_2O)_6]^{2+} + 4SCN^-$$

وهذه الأيونات الثمانية السطوح عبارة عن معقدات مرتفعة السبين وذات تشكيل إلكتروني من الشكل:

$$[\sigma]^{12}[\pi_d]^5[\sigma_d^*]^2$$

أما المعقدات المنخفضة السبين وذات التشكيل الإلكتروني $[\sigma]^{12}[\pi_d]^6[\sigma_d^*]^1$ فليست واردة عند الكوبالت (II) وهي مرجعات قوية.

ويعزى سبب ذلك إلى أن قيمة Δ الكبيرة تجعل سوية طاقة المدار σ^* عالية جداً. ولهذا السبب يفصل الإلكترون عن المدار σ^* بسهولة وتتكون عندئذ معقدات منخفضة السبين للكوبالت (II)

$$[Co(CN)_6]^{4-} - e^- \rightarrow [Co(CN)_6]^{3-}$$

وعلى العكس من ذلك فإن قيمة Δ منخفضة عند المعقدات المرتفعة السبين، كما أن الفرق بين سويتي طاقة المدارين σ^* و π ليس كبيراً. ولهذا لا يتأكسد المعقد المرتفع السبين إلا بالمؤكسدات القوية جداً:

$$2K_4CoF_6 + F_2 \longrightarrow 2KF + 2K_3CoF_6$$

$$[CoF_6]^{4-} - e^- \rightarrow [CoF_6]^{3-}$$

- مركبات الكوبالت (III):

لا يعطي الكوبالت (III) أملاحاً ومركبات ثابتة، وله أكسيد Co_3O_4 ثابت نسبياً وبني اللون وهو أكسيد مختلط من CoO و Co_2O_3 ويحضر بتسخين $Co(NO_3)_2$ بحذر ويعتبر مؤكسداً قوياً. وتعتبر المعقدات المائية للكوبالت (III) غير ثابتة لأنها مؤكسدات قوية:

$$[Co(H_2O)_6]^{3+} + e^- \longrightarrow [Co(H_2O)_6]^{2+} \qquad E_{298} = 1.81v$$

وتؤكسد الأيونات $[Co(H_2O)_6]^{3+}$ الماء أيضاً ولهذا ينطلق الأكسجين أثناء تفاعل Co_3O_4 مع الحموض:

$$2CoO.Co_2O_3 + 12H^+ + 30H_2O \longrightarrow 6[Co(H_2O)_6]^{2+} + O_2$$

إن أكسدة مركبات الكوبالت الثنائي أصعب من أكسدة مركبات الحديد الثنائي فإن هيدروكسيد الكوبالت (II) يتأكسد بالهواء إلى هيدروكسيد الكوبالت (III) ، لتسريع عملية تفاعل الأكسدة يضاف مؤكسدات قوية :

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

$$2Co(OH)_2 + KBrO + H_2O \rightarrow 2Co(OH)_3 + KBr$$

لا تتشكل أملاح الكوبالت (III) عند تفاعل هيدروكسيد الكوبالت (III) مع كل من حمض كلور الماء و حمض الكبريت ، إنما ينطلق الكلور أثناء تفاعله مع حمض كلور الماء المركزو يتشكل ملح الكوبالت (II) وفق المعاداة :.

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

في حين ينطلق الأكسجين من تفاعله مع حمض الكبريت وفق المعادلة التالية :

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

يشكل الكوبالت (III) ببنيته الإلكترونية ($3d^6$) الكثير من المعقدات ثمانية الوجوه مرتفعة اللف الذاتي – منخفضة اللف الذاتي حسب نوع المرتبطة فإذا كانت المرتبطة قوية تشكلت شاردة معقدة منخفضة اللف الذاتي ذات بنية فراغية ثمانية الوجوه ونمط التهجين يكون d^2sP^3 (معقداً داخلياً). وإذا كانت المرتبطة ضعيفة تشكلت شاردة معقدة مرتفعة اللف الذاتي ذات بنية فراغية ثمانية الوجوه ونمط التهجين يكون SP^3d^2 (معقداً خارجياً).

8-3-2- العمل المخبري:

- المواد اللازمة :

محلول كلوريد الكوبالت II – هيدروكسيد البوتاسيوم أو الصوديوم 2N 10% – محلول كبريتيد الهيدروجين – محلول كبريتيد الأمونيوم – حمض كلور الماء ممدد و مركز – محلول كربونات الصوديوم الحامضية المشبعة – أوكزالات الصوديوم – كلوريد الكوبالت اللامائي (صلب) – محلول كلوريد كوبالت مركز – محلول هيدرو فوسفات الصوديوم – محلول تيوسيانات الأمونيوم – نترات كوبالت II (صلب) – مسحوق أكسيد كوبالت III – ماء البروم – ماء أكسجيني 3% – كحول إيتيلي – إيتر – كربونات الأمونيوم – هيدروكسيد أمونيوم مركزة – يوديد بوتاسيوم صلب – محلول تيو كبريتات الصوديوم – فحم فعال – كربونات الكوبالت – حمض الحماض –حمض خل ثلجي – كلوريد الأمونيوم – كلوريد كلورو بنتا أممين كوبالت III – نتريت صوديوم .

- تحضير معدن الكوبالت:

أ- ضع في أنبوب اختبار حوالي 0.5 غ من حماضات الكوبالت CoC_2O_4، سخن على النار حتى التفكك التام لهذا الملح.

ب- اسكب في أنبوب اختبار حوالي 10 قطرات من حمض كلور الماء وفي أنبوب آخر الحجم نفسه من حمض الكبريت، ثم أضف إلى كل من الأنبوبين قليلاً من مسحوق الكوبالت (سخن قليلاً إن لزم الأمر) كيف يصبح لون المحلول؟ ماذا يتشكل؟ اكتب معادلة التفاعل اللازمة.

ماذا يحصل فيما إذا تفاعلت هذه المعادن مع حمض الآزوت المركز؟ لماذا تزيح هذه المعادن الهيدروجين من حمض كلور الماء وحمض الكبريت؟

- **تحضير هيدروكسيد الكوبالت (II):**

خذ ثلاثة أنابيب اختبار وضع في كل منها 1 مل من محلول كلوريد الكوبالت (II) ثم أضف إليه 1مل من محلول هيدروكسيد البوتاسيوم تركيزه 10%. ما لون الراسب المتشكل فيكل من الأنابيب الثلاثة ؟ أضف إلى الراسب في الأنبوب الأول محلولاً من حمض كلور الماء الممدد وسخن، كيف يتغير لون الراسب؟ حرك الأنبوب الثاني في الهواء بمحرك زجاجي، وبعد مرور فترة من الزمن لاحظ أكسدة هيدروكسيد الكوبالت (II) بأكسجين الهواء، أضف إلى الأنبوب الثالث كمية من محلول النشادر المركز حتى تشكل المعقد النشادري للكوبالت . اكتب معادلات التفاعل الحاصلة.

- **تحضير أملاح الكوبالت II القليلة الانحلال :**

آ - تحضير كبريتيد الكوبالت (II). خذ أنبوبي اختبار وضع في كل منهما 1 مل من محلول أحد أملاح الكوبالت (II)، أضف إلى الأنبوب الأول 1 مل من محلول H_2S وإلى الأنبوب الثاني 1 مل من محلول $(NH_4)_2S$. في أي من الأنبوبين يتشكل راسب؟ أضف إلى الأنبوب الذي يتشكل فيه راسب حمض كلور الماء الممدد. ماذا يحدث؟ اكتب معادلات التفاعل الحاصلة وسجل ملاحظاتك.

ب - تحضير كربونات الكوبالت (II):

خذ أنبوب اختبار وضع فيه 0.5 مل من محلول كلوريد الكوبالت (II) ثم أضف إليه 1 مل من محلول مشبع من كربونات الصوديوم الحامضية، لاحظ تشكل راسب ما الراسب؟ وما لونه؟ اكتب معادلة تشكل كربونات الكوبالت.

ج – تحضير أوكزالات الكوبالت:

خذ أنبوب اختبار وضع فيه 1 مل من محلول كلوريد الكوبالت (II) ثم أضف إليه محلول أوكزالات الصوديوم، لاحظ تشكل راسب من أوكزالات الكوبالت واكتب معادلة التفاعل الحاصلة.

د – تحضير أورتوفوسفات الكوبالت (II)

خذ أنبوب اختبار وضع فيه 1 مل من محلول أحد أملاح الكوبالت (II) ثم أضف إليه حوالي 1 مل من محلول هيدروفوسفات الصوديوم، لاحظ تشكل راسب، اكتب صيغة الراسب المتشكل وسجل لونه. ثم تأكد من انحلالية هذا الملح في كل من محلول حمض الخل ومحلول الأمونيا. واكتب التفاعلات الكيميائية الحاصلة.

– إماهة شوارد الكوبالت (II):

آ– خذ أنبوب اختبار وضع فيه عدة بلورات من ملح كلوريد الكوبالت اللامائي، ثم أضف إليه 1 مل ماء، خض الأنبوب لكي ينحل الملح، ما لون المحلول؟ أضف 0.5 مل من حمض كلور الماء المركز. كيف يتغير اللون ولماذا؟

ب – خذ أنبوب اختبار وضع فيه 1 مل من محلول مشبع من كلوريد الكوبالت (II)، ثم أضف إليه عدة بلورات من كلوريد البوتاسيوم اللامائي، ماذا يحدث وكيف يتغير اللون ولماذا؟

ج – خذ أنبوب اختبار وضع فيه 1 مل من محلول كلوريد الكوبالت (II) المشبع، ثم أضف إليه 2–3 مل من الايتانول، ماذا يحدث؟ سجل ملاحظاتك.

– التفاعل النوعي للكوبالت:

خذ أنبوب اختبار وضع فيه 5–10 نقاط من محلول مشبع لكلوريد الكوبالت (II)، ثم أضف أولاً 2 مل من مزيج الايتانول والايتر ومن ثم 5 نقاط من محلول تيوسانات الأمونيوم. رج المزيج جيداً، ثم لاحظ تلون الطبقة العلوية باللون الأزرق دلالة على تشكل المعقد $[Co(NCS)_4]^{2-}$ ثم أضف تدريجياً إلى الأنبوب 2–3 مل من الماء

المقطر، فيتغير اللون إلى اللون الأحمر الوردي (بسبب تفكك المعقد السابق). اكتب معادلات تفاعل تشكل رباعي تيوساناتوكوبالتات (II) الأمونيوم.

- تحضير أكسيد الكوبالت (III) ودراسة خواصه:

ضع عدة بلورات من نترات الكوبالت (II) في بوتقة خزفية، ثم سخن على لهب حتى انتهاء انطلاق الغاز الغامق. ثم سجل ملاحظاتك.

بعد تبريد الجفنة ضع مسحوق أكسيد الكوبالت (III) في أنبوب اختبار ثم أضف إليه 0.5 مل من حمض كلور الماء المركز ، ما لون الغاز المنطلق ، اكتب معادلات التفاعل الحاصلة .

- تحضير هيدروكسيد الكوبالت (III) :

خذ أنبوبي اختبار وضع في كل منهما 1 مل من محلول أحد أملاح الكوبالت (II)، ثم أضف إلى الأنبوب الأول ماء البروم وإلى الأنبوب الثاني محلولاً من الماء الأكسجيني (3%). ثم أضف إلى كلا الأنبوبين 0.5 مل من محلول هيدروكسيد الصوديوم (10%). ما الراسب المتشكل في كلا الأنبوبين؟ وما لونه؟ اكتب معادلات التفاعل.

- اصطناع بعض معقدات الكوبالت:

آ - تحضير هكسانترو كوبالتات (III) البوتاسيوم :

ضع في أنبوب اختبار 2 مل من محلول كلوريد الكوبالت و أضف إليه 4 مل من محلول حمض الخل 2N ثم أضف 5 مل من محلول نتريت البوتاسيوم ، سخن المزيج . ما لون الغاز المنطلق أثناء التفاعل ؟ ما الراسب المتشكل و ما لونه ؟ اكتب معادلات التفاعل الحاصل .

ب - تحضير معقد سلفوسيانيد كوبالتي الأمونيوم:

ضع في أنبوب اختبار 1 مل من محلول مشبع لأحد أملاح الكوبالت (II) ثم أضف إليه 5-6 قطرات من محلول سلفوسيانيد الأمونيوم، ثم أضف قطرتين من مزيج الكحول الإيتيلي مع الإيتر ولاحظ لون المحلول الحاصل في طبقة الإيتر