



كلية العلوم

القسم : الكيمياء

السنة : الرابعة

91

المادة : كيمياء لا عضوية

المحاضرة : الخامسة / عملى / د.باسل

A to Z مكتبة

Facebook Group : A to Z مكتبة



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 الرشاشة جانبأً وحل الببورات الصفراء على قمع اللباد الزجاجي في كمية قليلة من الماء الساخن، ثم بلور الرشاشة الناتجة من جديد بالتبريد في الجليد والملح. أغسل ببورات المعقد المتشكل على قمع بوخرن بكمية صغيرة من الكحول الایتيلي ثم دعها تجف من آثار الكحول بالهواء.

8-4-النيكل

1-4-8 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 α -Ni السداسي والذي يوجد تحت الدرجة 250°C و β -Ni ذو شبكة مكعبية متمركزة الوجه. كثافته 8.91 غ/سم³ ودرجة انصهاره 1455°C، وللنikel التركيب الإلكتروني التالي [Ar]3d⁸4s² وتساوي درجة الأكسدة الأكثر تميزاً عند النيكل (+2) ويساوي عدد التنسيق الأكثر ثباتاً عند النيكل 4 (رابعي سطوح أو مربع) و 6 (ثماني السطوح).

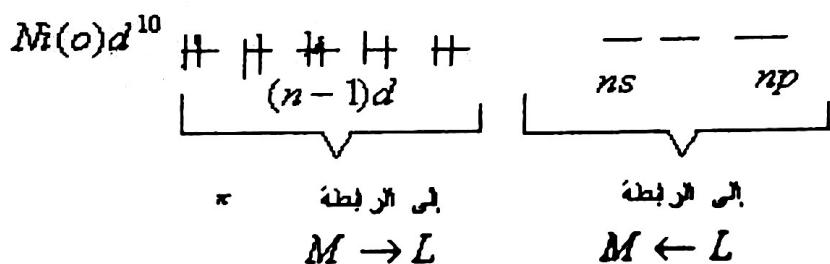
- الخواص الكيميائية للنيكل:

يختلف النيكل نوعاً ما عن الحديد والكوبالت بنشاطه الكيميائي. فهو يبدأ بالتفاعل مع الأكسجين في الدرجة 500°C 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 وسليطاً في تفاعلات الهدرة. 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 $\cdot Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O, NiSO_4 \cdot 6H_2O$

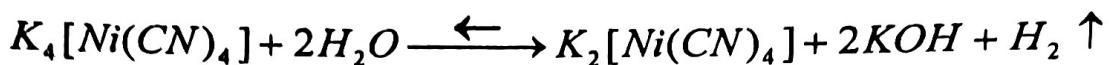
- مركبات النيكل (صفر) :

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



بنكلي 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 43°C) ويحضر بفعل CO على مسحوق النيكل بين الدرجتين 60 و 80°C. وعند الدرجة 180°C 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 تشكيل $Ni(CO)_4$ لفصل النيكل عن الكوبالت، وذلك لأن الحصول على كربونيل الكوبالت يتطلب درجات أعلى وضغوطاً أكبر، أضف إلى ذلك أن تطويرية $Co(CO)_4$ أعلى من تطويرية $Ni(CO)_4$ وهذا ما يجعل تقطير مزيج منها 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 مختزلًا قويًا يستطيع مثلًا طرد الهيدروجين من الماء.

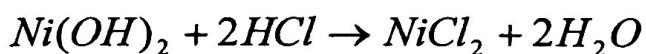


- مركبات النيكل (II) :

للشاردة Ni^{2+} تشكيل الكترونى هو d^8 ومعظم معقدات النيكل ذات بناء ثماني الوجوه وبأمامنطيسية. أما المعقدات الرابعة الوجوه للنيكل (II) فنادرة ونذكر منها $[NiBr_4]^{2-}$ و $[NiCl_4]^{2-}$ غالباً ما يساوى 6 عدد تنسيق النيكل (II).

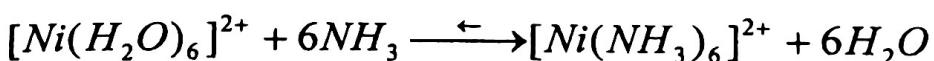
إذن فالنيكل (II) يشبه في بناء مركباته معظم العناصر $3d$ الأخرى التي تكون درجة أكسدتها $+2$.

إن أكسيد النيكل (II) وهيدروكسيد النيكل (II) أخضر اللون ويحضر NiO بالتفكك الحراري لهيدروكسيد ، أو كربونات أو نترات النيكل (II). ويحصل على الهيدروكسيد $Ni(OH)_2$ بفعل القلوبيات على محلاليل 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 الحمض.



محلول أخضر راسب أخضر

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

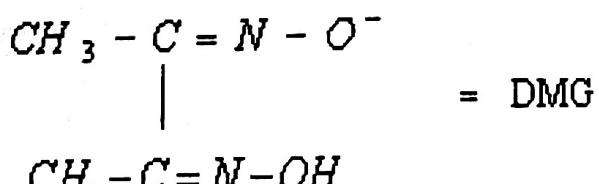


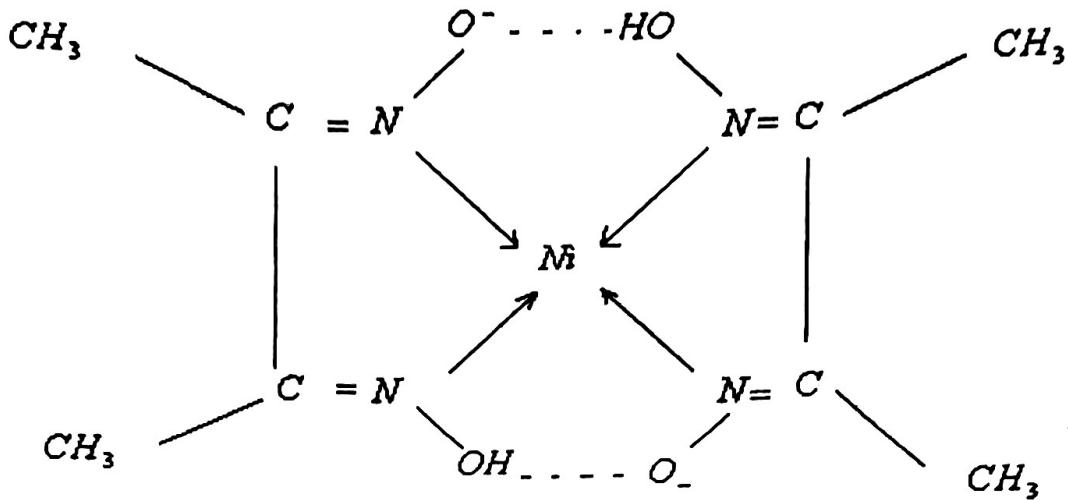
وعندما تقل نسبة NH_3 في المحلول يحدث تفاعل إزاحة جزئي بين النشادر والماء فيتشكل $[Ni(NH_3)_4(H_2O)_2]^{2+}$

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

$[M(NH_3)_6]^{2+}$	3d 	4s 	4P 	4d
ثمانى الوجوه	مقد خارجي (مرتفع اللف الذاتي)			
$[MCl_4]^{2-}$	3d 	4s 	4P 	4d
رباعي الوجوه			$SP^3 d^2$	
$[M(CN)_6]^{2-}$	3d 	4s 	4P 	4d
			SP^3	
				dSP^2

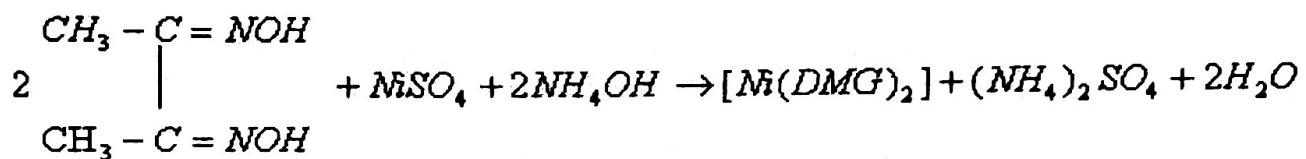
ومن أمثلة المعقّدات المربعة المستوية ذات المغناطيسية ديا للنيكل الثنائي ذكر المعدق مثنى ميتيل غليوكسيمانو النيكل (II) حيث $[Ni(DMG)_2]$





بنية المعقد مشتى شائي غليوكسيماتو النيكل (II) $[Ni(DMG)_2]$

ويعلن النيكل كييفياً وكاماً بترسيبه بثنائي ميتيل غليوكسيم في محليل أساسية خفيفة حيث يتشكل راسب أحمر وردي وهو معدن مخلبي:



هذا التفاعل يعرف بتفاعل جوكايف، ويساعد على فصل النيكل عن الكوبالت حيث أن الكوبالت لا يشكل راسباً مع هذا الكافر. 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:



4-4-2- العمل المخبري:

- المواد اللازمة :

مسحوق النيكل - حمض كلور الماء مدد - حمض كبريت مدد - ملح نيكيل 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 ثاني

كرومات البوتاسيوم - حمض خل ثلاثي - خلات الأمونيوم - نتريت الصوديوم - محلول نشادر 20% - فوق كلورات البوتاسيوم - ملح سيانيد البوتاسيوم - ملح كلوريد النikel سداسي الماء - دي ميتيل غليوكسيم

- تأثير الحموض على النikel:

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 النikel. سخن قليلاً إذا لزم الأمر ولاحظ تغير لون محلول. واكتب معادلة التفاعل.

- تحضير هيدروكسيد النikel (II) :

خذ أنبوب اختبار وضع في كل منها 1 مل من محلول أحد أملاح النikel (II) ثم أضف إلىهما 1 مل متن 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 وتشكل معقد النikel النشادي الأزرق . اكتب معادلات التفاعل الحاصلة .

- تحضير أملاح النikel (II) الضعيفة الانحلال:

آ - خذ أنبوب اختبار وضع في كل منها 1 مل من محلول أحد أملاح النikel (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 النikel (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 هيدروفوسفات 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 أوكيزالات الصوديوم المشبع. لاحظ تشكيل راسب ملون. اذكر اسم هذا الراسب واكتبه 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 تشكيل راسب، ما لونه؟ ثم اكتب معادلة التفاعل.

- اصطناع بعض معقدات النيكل :

آ - تحضير معقد ثنائي نترو رباعي أم敏 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. أغسل 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 انحل جميع كربونات النيكل، وحل أي راسب يتشكل عندما يبرد محلول بإضافة كمية قليلة من حمض الخل، احفظ المحلول.

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