

كيمياء غير عضويه

العناصر
الانتقالية

رقم المقرر : كيم 3131

د / نجلاء الرد ادي

مجموعة الحديد ومعادن البلاتين

تشتمل هذه المجموعة على تسعة عناصر كما يلي:

| | | |
|--|---|---|
| Fe[Ar] 3d ⁶ 4s ² | Co[Ar] 3d ⁷ 4s ² | Ni[Ar] 3d ⁸ 4s ² |
| Ru[Kr] 4d ⁶ 5s ² | Rh[Kr] 4d ⁷ 5s ² | Pd[Kr] 4d ⁸ 5s ² |
| Os [Xe] 4f ¹⁴ 5d ⁶ 6s ² | Ir[Xe] 4f ¹⁴ 5d ⁷ 6s ² | Pt[Xe] 4f ¹⁴ 5d ⁸ 6s ² |

وتشتمل مجموعة البلاتين ستة عناصر هي الروثنيوم Ru والروديوم Rh والبلاديوم Pd والأوزميوم Os والاريديوم Ir والبلاتين Pt ويمكن دراستها كمجموعات رأسية ثلاثية مع التركيز على العنصر الأول من كل ثلاثية لأنه الأكثر وفرة في القشرة الأرضية كما يمكن دراسة مجموعة الحديد Ni, Co, Fe على حدة ومعادن البلاتين على حدة .

ثلاثي الحديد Ni, Co, Fe :-

تعتبر هذه المجموعة من أكثر المجموعات شيوعاً لأنها تضم عنصر الحديد الذي يستخدم في الصناعة المعروف لدى الإنسان منذ القدم. وفي العصر الحديث تم اختزال خام الحديد بفحم الكوك والحصول على منتج ذي خصائص جيدة وأما من الناحية البيولوجية فللحديد دور هام في نقل الأكسجين من الرئة إلى الجسم بالإضافة إلى عمليات حيوية أخرى كثيرة تحدث داخل جسم الإنسان والحيوان . وأما المركبات العضوية المعدنية فإن مترابك الفروسين هو أول مركب عضوي معدني تم اكتشافه وأدى إلى تطور علم الكيمياء العضوية المعدنية لعنصر الحديد .

خامات الحديد في الطبيعة :-

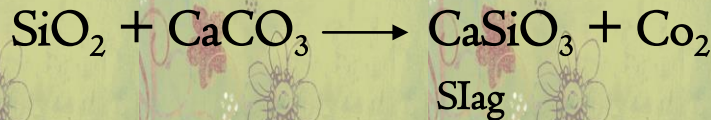
| | | | |
|------------------|-------------------|--------------------------------|--------------------------------|
| بايريت | سيدرريت | ماجنيثايت | هيماتايت |
| FeS ₂ | FeCO ₃ | Fe ₃ O ₄ | Fe ₂ O ₃ |

يعتبر الحديد هو المكون الرئيسي في قلب الأرض والمكون الرئيسي في أحجار نيازك السيدرايت كما يعتبر العنصر الرابع بعد عناصر Al , Si , O من حيث الوفرة في صخور القشرة الأرضية ويوجد في صورته أكسيد او كربونات او كبريتيد حيث يتم استخلاص الحديد منها.

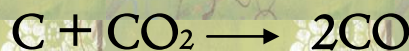
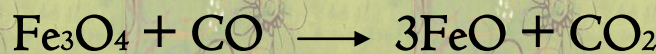
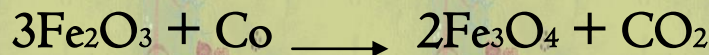
استخلاص الحديد :-

يتم في الفرن اللافح تحول خام الحديد إلى صلب بإختزاله بفحم الكوك بالإضافة إلى التخلص من الشوائب في صورته خبث وذلك بإضافة الحجر الجيري. وبعد ذلك يتم صب مصهور الحديد في قوالب خاصة. ويسمى هذا المنتج المحتوي على 2-4 % كربون "الحديد الزهر" الذي يتميز بالصلابة إلا أنه قابل للكسر وعند التخلص من الشوائب والكربون ينتج الحديد المطاوع النقي المتميز بالليونة، أما الحديد الصلب المحتوي على نسبة صغيرة من الكربون فيتميز برخص الثمن والصلابة أكثر من الحديد الزهر .

والآن تم تصنيع أفران لافحه ضخمة تنتج عشرة آلاف طن من الحديد يوميا وتبدأ العملية بإنزال شحنة خليط من خام هيماتايت مع فحم الكوك مع الحجر الجيري بينما يتم إمرار تيار هواء ساخن من أسفل إلى أعلى، وعند احتراق فحم الكوك تتولد حرارة شديدة حوالي 2000°C في المنطقة السفلى وحوالي 200°C في قمة الفرن اللافح، ويحدث إختزال لخام الحديد بينما تتحول الشوائب الرملية إلى خبث طبقا للتفاعلات التالية :

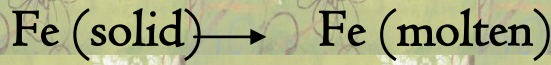


ويطفو مصهور الخبث فوق مصهور الحديد ويتم فصلها من خلال فتحات جانبيه في الجدران. ثم يشحن الفرن مره أخرى من فتحات أعلى الفرن وبذلك تستمر عملية الاستخلاص وفيما يلي مخلص التفاعلات التي تحدث في الفرن اللافح .



المنطقة العليا

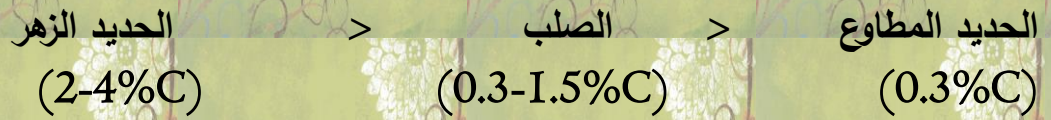
المنطقة الوسطى



المنطقة السفلى

ويمكن التخلص من شوائب الكبريت بإضافة فلز المنجنيز الذي يتحد معه مكونا MS يتجمع في الخبث المنصهر، ويستخدم مع خبث الحديد في رصف الطرق وتصنيع مواد البناء الخفيفة وفي العزل الحراري وتصنيع اسمنت حديدي.

ويمكن ترتيب أنواع الحديد الثلاثة حسب زيادة نسبة الكربون كما يلي:



ومن الجدير بالذكر أن عملية إختزال خام الحديد يسبقها عملية تحميص الخام بخلطه بهواء ساخن مما يؤدي إلى تجفيفه وطرده الغازات العالقة وتحويل الأكسيد FeO إلى الأكسيد Fe₂O₃. ثم يلي ذلك الإختزال في الفرن اللائح كما سبق . ويوجد نوعان من الحديد الزهر (المحتوى على كربون بنسبة كبيرة) وهما الحديد الزهر الأبيض والحديد الزهر الرمادي وفيما يلي مقارنة بينهما.

مقارنة الحديد الزهر الأبيض والرمادي:

| الحديد الزهر الرمادي | الحديد الزهر الأبيض | وجه المقارنة |
|------------------------|---|----------------|
| تبريد بطئ | تبريد سريع | تبريد المصهور |
| أقل قابلية للكسر | أكثر قابلية للكسر | قابلية الكسر |
| منفصل في صورة جرافيت | مرتبط بالحديد في صورة كبريد Fe ₃ C | الكربون |
| يذوب وينتج جرافيت أسود | يذوب وينتج H ₂ | الذوبان في HCL |

| | | |
|--|-------------|--|
| | وهيدروكربون | |
| | | |

الحديد الصلب:

في الحديد الصلب تتراوح نسبة الكربون فيه 0.3% إلى 1.5% وهي نسبة وسط بين الحديد المطاوع وبين الحديد الزهر وكذلك تكون خصائصه وسط فهو أكثر صلابة من الحديد المطاوع وأقل هشاشة من الحديد الزهر وتختلف الخصائص حسب سرعة تبريد الصلب الساخن. ويمكن الحصول عليه بطريقتين:

- أ- خفض نسبة الكربون في الحديد الزهر.
- ب- كربنة الحديد المطاوع.

وفيما يلي ثلاث طرق لإنتاج الحديد الصلب:

1- طريقة بيسيمار:

وفي هذه الطريقة يوضع مصهور الحديد الزهر في محول قلاب على شكل وعاء بيضاوي ويتم إمرار هواء ساخن من الفتحات الجانبية لأكسدة الكربون إلى غاز CO وأكسدة شوائب الفسفور والكبريت والسيليكون إلى خبث يتم فصله من فتحات جانبية ويستخدم كسماد وعندما تتناقص نسبة الكربون يتحول الحديد الزهر إلى حديد صلب بنسب متفاوتة حسب الطلب وحسب الغرض المطلوب.

2- طريقة الامتصاص Cementation

في هذه الطريقة يتم غمر قضبان الحديد المطاوع في مسحوق الفحم الحيواني في أفران درجة حرارتها تصل إلى 1200°C لمدة أسبوعين فيحدث إمتزاز وتغلغل لذرات الكربون أو جزئيات

غاز CO في قضبان الحديد وبذلك تزداد نسبة الكربون ثم يلي ذلك التبريد البطيء للقضبان للحصول على الحديد الصلب طبقاً للمواصفات المطلوبة.

3- طريقة الموقد المفتوح (سيمنس - مارتن)

وفي هذه الطريقة يستخدم موقد مفتوح مسطح ومبطن ببطانة حامضية أو قاعدية ويتم إمرار خليط غازي يسمى generator gas ويتكون من $2.5\%Co+4\%Co_2+60\%N_2$ ويمكن تعديل الطريقة لتلائم الحديد الزهر أو المطاوع أو خام الهيماتايت الذي يتم تسخينه في الموقد المفتوح كما يمكن إيقاف التفاعل في أي وقت حسب نوع الحديد الصلب المطلوب إنتاجه.

بعض استخدامات الحديد وأكاسيده:

- 1- يستخدم أكسيد الحديد $\gamma-Fe_2O_3$ الفرومغناطيسي في صناعة شرائط التسجيل الممغنطة .
- 2- يستخدم $\alpha-Fe_2O_3$ الهيماتايت في تحضير العقيق garnet المكون من $Ln_2O_3+Fe_2O_3$ والمستخدم كمرشح ميكرويف في جهاز الرادار (حيث Ln_2O_3 أكسيد لانثانيدات).
- 3- يستخدم أكسيد الحديد Fe_2O_3 في تحضير مادة لامعة تستخدم في مستحضرات التجميل .
- 4- يستخدم الأكسيد Fe_2O_3 مع الأكسيد MnO_2 في صقل أواني الفخار.
- 5- يستخدم الحديد في تصنيع سبيكة الفولاذ الصامد stainless steel الذي يقاوم التآكل.

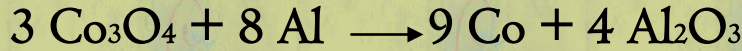
الكوبالت، وجوده وخاماته :-

يبلغ عنصر الكوبالت ppm 29 من القشرة الأرضية ويعتبر من حيث ترتيب الوفرة العنصر الثلاثين في القشرة الأرضية وأقل عناصر السلسلة الإنتقالية الأولى شيوعاً. ويوجد الكوبالت في الخامات التالية في أفريقيا وكندا وأستراليا وروسيا.

أسمالتايت $CoAs_2$ - كوبالتايت $CoAsS$ - لينايت Co_3S_4

استخلاص الكوبالت واستخداماته :-

يتم التخلص من بعض الشوائب بتحميم الخام ثم يلي ذلك إضافة حمض الكبريتيك إلى الخام حيث يذوب الكوبالت والحديد ثم يترسب الحديد باستخدام الجير بينما يترسب الكوبالت باستخدام هيبوكلوريت الصوديوم هكذا:

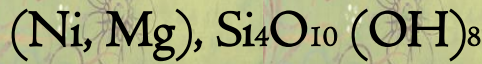


ويمكن الحصول على الكوبالت النقي بالتحليل الكهربائي لمحلول كبريتات الكوبالت CoSO_4 مع كبريتات الأمونيوم $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$.

يستخدم الكوبالت في إنتاج الكيماويات اللازمة لصناعة الخزف وإنتاج الصبغات الزرقاء المستخدمة في صناعة الحبر والبويات. ويستخدم الكوبالت كذلك في تصنيع المغناطيسيات الدائمة في سبيكة مشهورة تسمى أليكو (Al-Ni-Co) ذات قوة مغناطيسية أكبر من مغناطيس الحديد الصلب. وأما سبيكة ستيليت (W-Cr-Co) شديدة الصلابة فتستخدم في تصنيع بعض مركبات الكوبالت كعامل حفاز في تفاعلات الهدرجة في الكيمياء العضوية.

النكل وجوده وخاماته :-

يبلغ فلز النكل 99 ppm من القشرة الأرضية ويعتبر من حيث الوفرة العنصر الثاني والعشرين في القشرة الأرضية ويعتبر المعدن السابع بالنسبة لوفرة العناصر الإنتقالية ويوجد النكل في الخامات التالية:



جارنيرايت



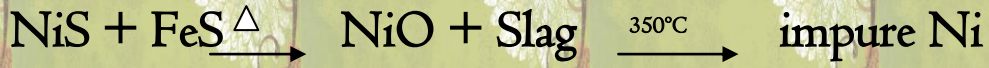
نيكل . فيراس . ليمونايت



بنتلاندايت

استخلاص النكل واستخدامه :-

يتم تركيز الخام بعملية الطفو ثم الفصل المغناطيسي من الشوائب غير المغناطيسية وينتج الخام المركز الذي يتعرض لعملية التحميص والانصهار لتقليل تركيز الكبريتيد والحديد حيث يتحول FeS إلى أكسيد ثم إلى سليكات حديد (خبث)



ويتم الحصول على نيكل نقي بالتحليل الكهربائي حيث يوضع أنود النيكل غير النقي أمام كاثود من النيكل النقي ويوضع بين القطبين محلول مائي والكتروليت NiSO_4 , NiCl_2 حيث يذوب النيكل في الأنود ويطرسب على الكاثود بنقاء يصل إلى 99.9%.

يستخدم النيكل في إنتاج الفولاذ الصامد **Stainless steel** وإنتاج سبيكة أليكو (Al-Ni-CO) المستخدمة في صناعة المغناطيسات الدائمة. وكذلك الفضة الألمانية المكونة من: $5-35\% \text{Zn} + 55-65\% \text{Cu} + 10-30\% \text{Ni}$ والتي تغطي بطبقة من الفضة وتستخدم في صناعة أدوات المائدة وأما العملة المعدنية فتتكون من النحاس بنسبة 80% والنيكل بنسبة 20% وأما النيكل كروم فيتكون من النيكل بنسبة 60% والكروم بنسبة 40%.

الخواص الفيزيائية لمجموعة الحديد :-

يضم الجدول التالي بعض الخواص الفيزيائية العامة لعناصر مجموعة الحديد Ni, Co, Fe والتي تتميز بتشابه خصائصها ويلاحظ أن ذرة الحديد أكبر حجماً وأقل كثافة من العنصرين الآخرين.

| Ni | Co | Fe | الخاصية |
|-------------------------|-------------------------|-------------------------|--------------------|
| 28 | 27 | 26 | العدد الذري |
| $[\text{Ar}] 3d^8 4s^2$ | $[\text{Ar}] 3d^7 4s^2$ | $[\text{Ar}] 3d^6 4s^2$ | التوزيع الإلكتروني |

| | | | |
|------|------|------|--------------------------|
| 1.8 | 1.8 | 1.8 | السالبية الكهربية |
| 124 | 125 | 172 | نصف قطر الذرة (pm) |
| 1455 | 1495 | 7.87 | درجة الانصهار |
| 8.91 | 8.90 | 7.87 | الكثافة |
| 17.2 | 16.3 | 13.8 | حرارة الانصهار KJ/mol |

عنصر الحديد

النشاط الكيميائي للحديد:-

يتميز الحديد بالنشاط الكيميائي وقابلية الذوبان في الأحماض لإنتاج أملاح الحديدوز، التأثر بالأحماض المؤكسدة مثل حمض النيتريك والكروميك.

عنصر الحديد

النشاط الكيميائي للحديد:-

يتميز الحديد بالنشاط الكيميائي وقابلية الذوبان في الأحماض لإنتاج أملاح الحديدوز، التأثر بالأحماض المؤكسدة مثل حمض النيتريك والكروميك.

يتراوح عدد التأكسد الحديد من صفر إلى +6 في مركبات غير مستقره مثل $[\text{FeO}_4]^{2-}$ ونلاحظ في الجدول التالي أعداد التأكسد المختلفة للحديد وبعض المركبات المناظره وعدد التناسق.

أعداد التأكسد والشكل الجزيئي لبعض مركبات الحديد.

| عدد التأكسد | عدد التناسق | الشكل | مثال |
|-------------|---------------------|----------------------|--|
| 0 | 5 (d ⁸) | ثنائي الهرمية المثلى | $\text{Fe}(\text{CO})_5$ |
| 2 | 6 (d ⁶) | ثمانى الأوجه | $\text{Fe}(\text{bipy})_3$ |
| | 4 | رباعي الأوجه | FeCl_4^{2-} |
| | 6 | ثمانى الأوجه | $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ |
| | 10 | ساندوتش | $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ |
| 3 | 4 (d ⁵) | رباعي الأوجه | FeCl_4^- |

| | | | |
|---------------------|---|--------------|--|
| 4 (d ⁴) | 6 | ثمانى الأوجه | Fe(CN) ₆ ²⁺ |
| 6 (d ²) | | ثمانى الأوجه | [Fe(diar) ₂ Cl ₂] ²⁺ |
| | | رباعي الأوجه | [FeO ₄] ²⁻ |

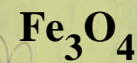
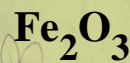
مركبات الحديد

1_ نيتريد الحديد

يستخدم نيتريد الحديد كعامل حفاز في تفاعل فيشار-ترويش لهدرجة مركبات الكربونيل . حيث يعتبر يعتبر أيون النيتريد N³⁻ مرافق جيد يعطي متراكبات مع العناصر الإنتقالية وهو مرافق مانح للإلكترونات باي في متراكبات النيتريدو.

2_ أكاسيد الحديد

للحديد ثلاثة أكاسيد هي:



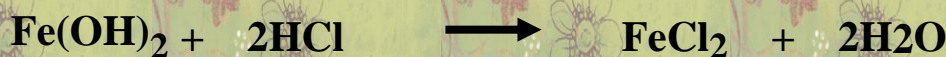
ويكون أكسيد الحديدوز ذا تكافؤ ثنائي ونحصل عليه من:

أ- تسخين معدن الحديد مع غاز الأوكسجين تحت ضغط منخفض.

ب- تسخين أكسالات الحديد الثنائي FeC₂O₄ بمعزل عن الأوكسجين.

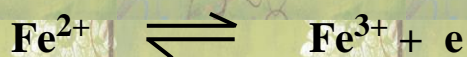
ويتأثر الأيون Fe²⁺ بالمحاليل القلوية حيث يترسب الهيدروكسيد Fe(OH)₂ القاعدي القابل للذوبان في الأحماض غير المؤكسدة.

ويتأثر الأيون Fe^{2+} بالمحاليل القلوية حيث يترسب الهيدروكسيد $Fe(OH)_2$ القاعدي القابل للذوبان في الأحماض غير المؤكسدة.

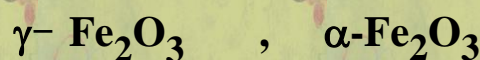


وفي وجود الأوكسجين يهتم لون الراسب حيث يتكون أكسيد الحديد البني. أما الأكسيد Fe_3O_4 فهو مزيج من FeO ، Fe_2O_3 ويتم تحضيره بأكسدة الأكسيد FeO أكسدة جزئية أو تسخين Fe_2O_3 إلى درجة أعلى من $1400^\circ C$ ويتواجد الأكسيد Fe_3O_4 في الطبيعة في خام المجناتيت أو حجر المغناطيس وهو مادة سوداء فرو مغناطيسية غير قابلة للذوبان.

يمكن تفسير قابلية Fe_3O_4 للتوصيل الكهربائي إلى الانتقال الإلكتروني بين الأيونين Fe^{2+} ، Fe^{3+} كما يلي:



ولأكسيد الحديد صورتين هما :

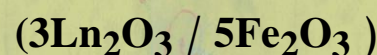


ويوجد الأكسيد ألفا في خام هيماتيت المستخدم في الأغراض التالية:

أ_ مصدر لإنتاج الحديد

ب_ صبغة مادة ملونه

ت_ العقيق الأحمر مع أكاسيد العناصر الأرضية النادرة



المستخدم كمرشح لموجات ميكرووف في أجهزة الرادار

د_ مادة لامعة في مستحضرات التجميل

أما أكسيد الحديد جاما $\gamma-Fe_2O_3$ الفرومغناطيسي فيستخدم كمادة مغناطيسية في صناعة

أشرطة التسجيل الممغنطة.

3 هاليدات الحديد

يمكن الحصول عليها بالتفاعل المباشر بين الحديد الساخن وغاز الهالوجين لتكوين الهاليدات

MX_3 اللامائية في حالة مستقرة ماعدا اليوديد FeI_3 غير المستقر بسبب تضاد خاصيتين

هما:

أ_ الخاصية المؤكسدة لأيون الحديد Fe^{3+}

ب_ الخاصية المختزلة لأيون اليوديد I^-

ويترتب على ذلك تفكك المركب FeI_3 إلى $FeI_2 + I_2$ تفككا تلقائياً.
أما الهاليدات الأخرى FeX_3 فتتفكك عند تسخينها بشدة بمعزل عن الأكسجين

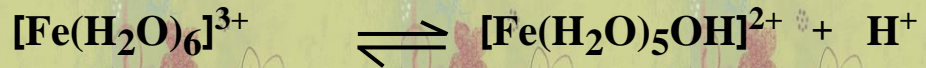


ويستخدم كلوريد الحديدك مع معدن النحاس في تصنيع الدوائر الكهربائية المطبوعة . كما يستخدم كمادة مخثرة في معالجة مياه الشرب حيث يترسب الهيدروكسيد الذي يساعد على إمتزاز الشوائب العالقة لتنقية المياه.

4. متراكبات الحديد الثلاثي :

تتميز متراكبات الحديدك بأن بعضها ذات لف مغزلي منخفض $(t_2g)^5$ مثل الكاتيون $[Fe(H_2O)_6]^{3+}$. وإما الأملاح $Fe_2(SO_4)_3 \cdot M_2SO_4 \cdot 24H_2O$ فتسمى أملاح الشب وأما أملاح الكبريتات المائية $Fe_2(SO_4)_3 \cdot nH_2O$ فإنها تستخدم كمواد مخثرة في معالجة مياه الشرب ومعالجة مياه الصرف الصحي والصناعي.

تتمياً أملاح الحديدك في الماء كما يلي:



ويمكن تجنب حدوث التميؤ بحفظ محاليل الحديدك محمضة عند رقم PH منخفض. أما المترابك $[Fe(phen)_3]^{2+}$ فهو أكثر ثباتاً وأقل قابلية للتميؤ من المترابك $[Fe(phen)_3]^{3+}$ الذي يتمياً في المحلول والذرة المانحة في هذا المرافق ذرة نيتروجين.

تعطي المرافقات المحتوية على أكسجين مثل الفينول متراكبات ملونة ثابتة تحتوي الرابطة $Fe^{3+}-O$ ويستخدم هذا اللون كاختبار متميز للحديدك ولمركبات الفينول . أما مترابك الأكسالات $[Fe(C_2O_4)_3]^{2-}$ فإنه شديد التأثير بالضوء حيث يتأكسد أيون الأكسالات لأنه عامل

مختزل ويختزل أيون الحديد لأنه عامل مؤكسد وينتج المركب FeC_2O_4 بسبب تضاد خاصيتي التأكسد والإختزال.

يعطي أيون الحديد مع الثيوسيانات المتراكب $[Fe(SCN)(H_2O)_5]^{2+}$ ذو اللون الأحمر الدموي المستخدم في الكشف عن أيون Fe^{3+} في التحليل الوصفي .
وحسب نظرية المجال البلوري نجد أن المتراكب ثماني الأوجه يكون ذا لف عالي إذا كانت طاقة انفصام المدارات Δ_o أصغر من P (طاقة ازدواج الإلكترونات) والعكس بالعكس . إلا أنه في حالة المتراكب ثيوكرباميت الحديدك $[Fe(S_2CNR_2)_3]$ الذي تم تحضيره عام 1931 بواسطة العالم Cambi فإن :
 $P = \Delta_o$

وتسمى هذه الحالة المتميزة تقاطع لف عالي / لف منخفض . ويكون العزم المغناطيسي للمتراكب صغيرا عند درجات الحرارة المنخفضة ويناظر التركيب الإلكتروني $(t_2g)^5$ وعند زيادة درجة الحرارة يزيد العزم المغناطيسي المقاس بسبب إثارة الجزيئات إثارة حرارية ويتحول ترتيب اللف المغزلي المنخفض $(t_2g)^5$ إلى ترتيب لف مغزلي عالي $(t_2g)^3$
 $(eg)^2$. وسوف يأتي في الباب الثاني الحديث عن البارامغناطيسية غير المعتمدة على درجة الحرارة (TIP) كما في متراكبات الكوبالت $[Co(H_2O)_6]^{3+}$ بسبب استقرار التوزيع الإلكتروني $(t_2g)^4 (eg)^2$.

متراكبات الحديد الثنائي:

يوجد المتراكب $[Fe(H_2O)_6]^{2+}$ في المحاليل المائية لأملاح الحديدوز وفي الحالة الصلبة $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ وفي ملح موهر $(NH_4)_2SO_4 \cdot FeSO_4 \cdot 6H_2O$ المستخدم في التحليل الحجمي كمادة مختزلة قياسية . وتعتمد قابلية أملاح الحديدوز للتأكسد على نوع الأنيون المرتبط Cl^- , F^- , CN^- , $C_2O_4^{2-}$, EDTA , وكذلك على الرقم PH فالمحاليل الحمضية تقاوم التأكسد على عكس المحاليل القلوية والمتعادلة التي تتأكسد بسهولة.

ويستخدم المتراكب الفينانثرولين $[Fe(phen)_3]^{2+}$ الأحمر اللون كدليل (Ferrouin) في معايرات تفاعلات الأكسدة والإختزال لأنه عندما يتأكسد إلى $[Fe(phen)_3]^{3+}$ يتغير اللون تغيرا واضحا إلى اللون الأزرق . أما المتراكب $K_4[Fe(CN)_6]$ فيتفاعل مع أيون الحديدك ويتكون

راسب ازرق بروسيا يستخدم في صناعة الحبر ، البويات والطباعة ويعزى هذا اللون الداكن إلى انتقال الشحنة (C.T.) من أيون الحديدوز إلى أيون الحديدك ($Fe^{2+} \leftarrow Fe^{3+}$).

المركبات العضو معدنية للحديد :

يعتبر إكتشاف مركب الفيروسين $[Fe(C_5H_5)_2]$ في الخمسينات إكتشافا مهما في علم الكيمياء العضو معدنية . ويتكون من أيون حديدوز وجزئين سيكلوبنتادايين وله ثبات حراري حتى درجة حرارة $500^\circ C$ وهو دايا مغناطيسي ويمنح كل أيون من $C_5H_5^-$ ثلاثة أزواج إلكترونية يستقبلها أيون الحديدوز في مدارات مهجنة d^2sp^3 وهذا يفسر كون المتراكب دايا مغناطيسيا وهو مركب ساندوتش حيث تكون حلقتي _ سيكلوبنتادايين متوازيين وبينهما أيون الحديدوز في وضع إكليبيد D_{5h} كما في الشكل التالي :



عنصر الكوبالت

النشاط الكيميائي للكوبالت

لعنصر الكوبالت نشاطا اقل من نشاط عنصر الحديد فلا يتأثر بأكسجين الهواء في درجات الحرارة المنخفضة وعندما يتم تسخينه يتأكسد إلى Co_3O_4 ثم إلى CoO ويذوب الكوبالت في حمض H_2SO_4 , HCl ولكن حمض النتريك HNO_3 يؤدي إلى إصابة المعدن بالخمول أو السلبية $Passivity$ كما يتفاعل الكوبالت الساخن مع الهالوجين واللافلزات . ونلاحظ في الجدول

التالي أعداد تأكسد الكوبالت وبعض المركبات

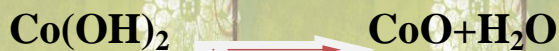
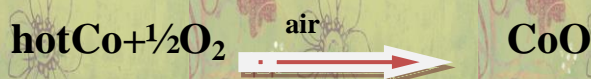
بعض مركبات الكوبالت وأعداد التأكسد 0

| عدد التأكسد | عدد التناسق | الشكل | مثال |
|-------------|-------------|--------------|---------------------|
| 0 | 6 | ثماني الأوجه | $Co_2(CO)_8$ |
| 1 | 6 | ثماني الأوجه | $[Co(bipy)_3]^+$ |
| 2 | 4 | مربع مستو | $Co(phthalo)$ |
| | 4 | رباعي الأوجه | $[CoCl_4]^{2-}$ |
| | 6 | ثماني الأوجه | $[Co(H_2O)_6]^{2+}$ |
| 3 | | ثماني الأوجه | $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ |
| 4 | 6 | ثماني الأوجه | $[CoF_6]^{2-}$ |

مركبات الكوبالت

1-الكوبالت

الأكسيد الوحيد لفلز الكوبالت هو CoO ثنائي التكافؤ ويتكون بتسخين الفلز في الهواء أو تسخين الهيدروكسيد أو الكربونات بمعزل عن الهواء



ويعتبر CoO ثابتا حتى درجة 600م أما عند رفع درجة الحرارة فإنه يتحول الى الأكسيد Co₃O₄ الأسود المحتوي على الأيونين Co³⁺, Co²⁺



أما الهيدروكسيد Co(OH)₂ فإنه يتأكسد إلى المركب CoO(OH)

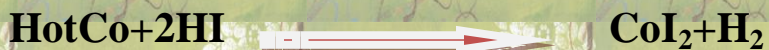


2- هاليدات الكوبالت

توجد الهاليدات في صورة ثاني هاليد الكوبالت CoX₂ وثالث فلوريد

الكوبالت CoF₃ الذي يعتبر عاملا مؤكسدا يتكون من تفاعل غاز F₂ مع

كلوريد الكوبالت الثنائي CoCl₂



وتسمى هذه الطرق بالطرق الجافة التي تعطي أملاحا لامائية تذوب في الماء لتعطي محاليل حمراء تحتوي الأيون [Co(H₂O)₆]²⁺ ويستخدم كلوريد الكوبالت اللامائي كدليل كاشف في السيلكاجيل فيكون لونه أزرق وعند تعرضه إلى الرطوبة يتلون باللون الأحمر للملح المائي 0

3- مترابكات الكوبالت الثلاثي:

يكون لهذه المترابكات شكل ثماني الأوجه وتكون دايا مغناطيسية لأن حالة التأكسد الثلاثية

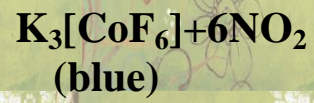
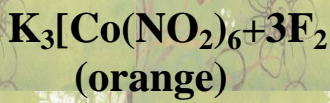
تستقر في المجال البللوري القوي أما المترابك [Co(H₂O)₆]³⁺ فإنه غير مستقر وقابل للأختزال

إلى المترابك [Co(H₂O)₆]²⁺ ثنائي التكافؤ في الوسط المائي 0

وهناك عامل آخر يؤثر على استقرار حالة التأكسد الثلاثية وهو الجهد E^0 للأيونين Co^{3+}/Co^{2+} مما يدل على سهولة تأكسد المترابك $[Co(NH_3)_6]^{2+}$ وصعوبة تأكسد المترابك $[Co(H_2O)_6]^{2+}$

وتتم عملية الأكسدة بإمرار تيار هواء أو إضافة محلول فوق أكسيد الهيدروجين إلى الخليط المائي $(NH_3+NH_4X+CoX_2)$

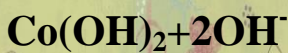
ويتحد الأيون NO_2^- مع الأيون Co^{2+} وينتج مترابك معروف يسمى كوبالتي نيتريت الصوديوم $Na_3[Co(NO_2)_6]$ يستخدم في التحليل الوزني لأيون البوتاسيوم حيث يترسب $[K_3[Co(NO_2)_6]]$ الذي يمكن أن يتفاعل مع غاز الفلور:



والمترابك الناتج هو المترابك الوحيد البارا مغناطيسي المحتوي على التوزيع الإلكتروني $(t_{2g})^4(eg)^2$ أما مترابكات الأمونيا ومترابكات السيانيد فهي دايا مغناطيسية مستقرة 0-4 مترابكات الكوبالت الثنائي:

يعطي الكوبالت الثنائي مترابك مع أيونات الخلات له الصيغة الجزيئية $(CH_3COO)_2Co \cdot 4H_2O$

ويعتبر الهيدروكسيد $Co(OH)_4^{2-}$ مركبا مترددا يذوب في المحلول القلوي المركز وينتج المترابك الأزرق $Co(OH)_4^{2-}$:



وأما تأكسد مترابكات Co^{2+} إلى Co^{3+} فلا يحدث إلا في وجود مرافقات قوية وعند رقم pH كبير أي في وسط قلوي فإذا كان الوسط حمضيا والمرافقات ضعيفة فإن مترابكات Co^{2+} تكون ثابتة

بالنسبة للتأكسد وتكون ذات لف مغزلي عالي حيث الترتيب الإلكتروني $(t_{2g})^5(eg)^2$ أما في المجال البللوري القوي يكون اللف المغزلي منخفضا والترتيب الإلكتروني $(t_{2g})^6(eg)^1$

تتفاعل المرافقات الثنائية المحتوية على نتروجين مثل اثيلين ثنائي الأمين (en)- ثنائي

البيريدين (bipy)- فينانثرولين (phen) مع أيون الكوبالت الثنائي وتتكون مترابكات ثمانية الأوجه مثل $[Co(en)_3]^{2+}$ وهي مستقرة بالنسبة للتأكسد . وأما في

المتراكب [Co(EDTA)(H₂O)] فإن عدد التناسق يكون 6 وليس 7 بسبب عدم اشتراك إحدى ذرات EDTA في التناسق مع أيون الكوبالت الثنائي 0
 بعض مترابكات الأيون يكون لها شكل رباعي الأوجه مثل المتراكب $[(CH_3COO)_4Co]^{2-}$ والمتراكب $[CoX_4]^{2-}$ حيث $X=OH, SCN, Cl, Br, I^-$ وتتميز المترابكات ذات الشكل رباعي الأوجه مثل $[CoCl_4]^{2-}$ بلونها الأزرق على عكس مترابكات ثماني الأوجه مثل المتراكب المائي ذا اللون الأحمر ويعتبر هذا التغير في اللون بين المتراكب المائي واللامائي هو الفكرة في استخدام الحبر السري 0

عنصر النيكل

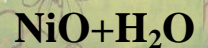
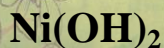
النشاط الكيميائي للنيكل

يتميز فلز النيكل بمقاومته للتآكل في الهواء ولكن عند تسخينه يفقد لمعانه ويعتبر مسحوقه قابلاً للاشتعال التلقائي في الهواء ويتفاعل المعدن الساخن مع اللافلزات والهالوجينات ويمكن إذابته في الأحماض المعدنية ما عدا حمض النتريك المركز الذي يؤدي إلى سلبيته (passivity) بسبب تكوين طبقة أكسيد على سطح المعدن تحميه وتحول بينه وبين الوسط المحيط كما يتميز النيكل والبالاديوم والبلاتين بقابلية امتصاص غاز الهيدروجين على سطح المعدن بدرجة تعتمد على ضغط الغاز ودرجة الحرارة ويرمز لهذا النظام بالرمز ويعتبر عدد التأكسد +2 هو عدد التأكسد الشائع للنيكل وفي الوسط المائي يتواجد أيون النيكل في مترابك مائي ثماني الأوجه بالإضافة إلى أشكال أخرى للمترابكات مثل رباعي الأوجه والمربع والمستوي وبذلك يكون لأيون النيكل عددي تناسق هما 4,6

مركبات النيكل

1-أكاسيد النيكل

من الصعب الحصول على الأكسيد NiO بتسخين النيكل مع الأكسجين لأن التفاعل يكون غير كامل ولكن يمكن تحضيره بتسخين Ni(OH)₂ أو الكربونات أو النترات :



والأكسيد الناتج قاعدي يذوب في الأحماض ولا يذوب في القلويات

2- هاليد النيكل

لعنصر النيكل نوع واحد هو ثاني الهاليد: NiF_2 , NiCl_2 , NiBr_2 , NiI_2 ويمكن الحصول

عليها بالتفاعل المباشر بين النيكل والهالوجين المناظر



وتذوب هاليدات النيكل في الماء ويتكون مترابك أيوني $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ هو يتبلور في الحالة الصلبة

أما الطريقة الأخرى لتحضير محاليل هاليد النيكل فهي ذوبان الهيدروكسيد $\text{Ni}(\text{OH})_2$ في

حمض HX المناظر



أما فلوريد النيكل فيتم تحضيره من تفاعل ملح كلوريد النيكل مع غاز الفلور كما يلي:



3- مترابكات النيكل

تحظى مترابكات النيكل الثنائي باهتمام كبير في مجال الكيمياء الفراغية والكيمياء الحركية فكل

أملاح النيكل تعطي في الوسط المائي المترابك الكاتيوني $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$

ذا اللون الأخضر المعروف للمحاليل وتتكون مترابكات ذات شكل ثماني الأوجه نتيجة إحلل

مرافقات مثل: NH_3 , Phen , en , NO_2^- , DMSO

حيث DMSO : ثنائي ميثيل أكسيد الكبريت NO^- نيتريت en اثيلين ثنائي الأمين

phen فينا نثولين NH نشادر acac أستيل أسيتون تحل محل جزيئات الماء في

المترابك $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ ويكون المترابك الناتج بارامغناطيسي له عزم مغناطيسي يساوي

حوالي 3.2BM ويشير الى أن مدارات d تحتوي على إلكترونين منفردين حيث :

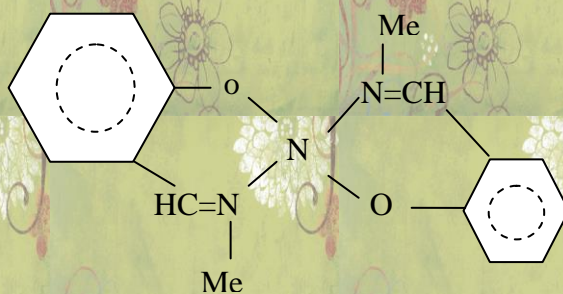
$$\mu = \sqrt{n(n+2)}$$

وعند تبريد المترابك البارامغناطيسي إلى -268°C يزيد العزم المغناطيسي بسبب الخاصة الفرو

مغناطيسية بسبب اصطفااف الكترونات الذرات المتجاورة في الحالة الصلبة

ونستعرض في هذه الفقرة المترابكات ذات شكل المربع المستوي ومن أمثلة المترابكات

| | |
|--|-------------------------------|
| $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ | رباعي سيانو نيكليت |
| $[\text{Ni}(\text{Me}_6\text{-acac})_2]$ | ثنائي أيزو بيوتال ثنائي كيتون |
| $[\text{Ni}(\text{Me.Salicyl})_2]$ | N-ميثيل ساليسالد امين |



متراكب النيكل مع N-ميثيل ساليسالد امين

أما المتراكبات ذات شكل رباعي الأوجه فهي أقل من المتراكبات ذات الشكل المربع وذات لون أخضر ومن أشهر أمثلتها :

ويرمز الرمز L إلى فوسفين PR_3 أو أرسين AsR_3 أو فوسفيت OPR_3 أو أرسنيت $OAsR_3$

وتتميز متراكبات النيكل ثمانية الأوجه ورباعية الأوجه بأنها بارا مغناطيسية بسبب وجود

الالكترونين منفردين ففي النوع الأول يكون التوزيع الإلكتروني $0 (t_{2g})^6 (e_g)^2$

وفي النوع الثاني يكون التوزيع $(eg)^4 (t_{2g})^4$ أما المتراكبات ذات شكل المربع المستوي تكون

دايا مغناطيسية ويمكن تفسير ذلك بالرجوع إلى نظرية المجال البلوري حيث تتوزع الإلكترونات

الثمانية في أربعة مدارات والخامس يكون فارغا:

$$(d_{xz})^2, (d_{zx})^2, (d_z)^2, (d_{xy})^2, (d_{x-y})^2$$

وبذلك يكون متراكب المربع المستوي دايا مغناطيسيا لعدم وجود إلكترون منفرد في أيون النيكل

وتكون هذه المتراكبات مستقرة أكثر من رباعي الأوجه وثمانية الأوجه لأن الإلكترونات تشغل

مدارات منخفضة الطاقة خصوصا عندما يكون المرافق قويا مثل أيون السيانيد فيكون المتراكب

$[Ni(CN)_4]^{2-}$ مربع مستو وليس رباعي الأوجه .

