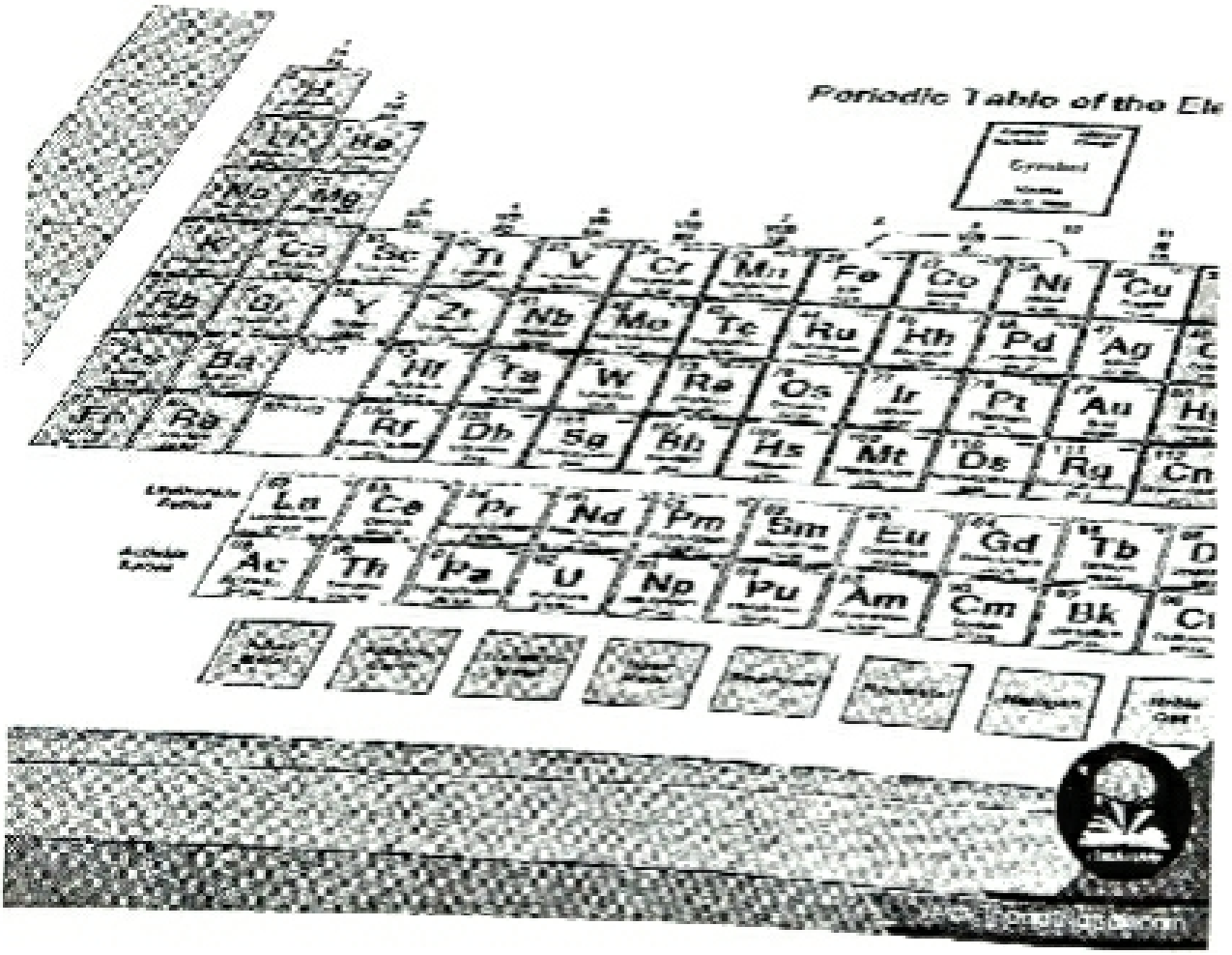
كيمياء العناصر الانتقالية

العملي



م. م. انوار طالب عبد الواحد

تجربة 1

التشخيص النوعي لمعقدات العناصر الانتقالية

1)الكشف عن الايونات الموجبة للعناصر الانتقالية

١- الكشف عن أيون الكروم ثلاثي التكافؤ:

في انبوبة اختبار اسحب 1 مل من النموذج، اضف اليه قطرات من قاعدة قوية (هيدروكسيد الصوديوم) ثم قطرات من بيروكسيد الهيدروجين وقطرات من كلوريد الباريوم، تكون راسب اصفر باهت دلالة على وجود أيون الكروم في المعقد.

٢- الكشف عن أيون الكوبلت ثنائي التكافؤ:

في انبوبة اختبار اسحب 1 مل من النموذج، اضف اليه على الجدار قطرات من محلول ثايوسيانات الامونيوم الكحولية، تكون حلقة زرقاء دلالة على وجود ايون الكوبلت ثنائي التكافؤ في المحلول.

٣- الكشف عن أيون الحديد ثنائي التكافؤ:

في انبوبة اختبار اسحب 1 مل من النموذج، اضف اليه قطرات من محلول 10,1- فينانثرولين، تكون محلول احمر دلالة على وجود أيون الحديد ثنائي التكافؤ في المعقد.

٤- الكشف عن أيون الحديد ثلاثي التكافؤ:

في انبوبة اختبار اسحب 1 مل من النموذج، اضف اليه قطرات من محلول ثايوسيانات الامونيوم المائية، تكون محلول احمر دموي دلالة على وجود أيون الحديد ثلاثي التكافؤ في المعقد.

٥- الكشف عن أيون النيكل ثنائي التكافؤ:

في انبوبة اختبار اسحب 1 مل من النموذج، اضف اليه قطرات من كاشف ثنائي مثيل كلايوكسيم، تكون راسب احمر وردي دلالة على وجود أيون النيكل ثنائي التكافؤ في المعقد.

٦- الكشف عن أيون النحاس ثنائي التكافؤ:

في انبوبة اختبار اسحب 1مل من النموذج، اضف اليه قطرات من محلول الامونيا المركزة، تكون محلول ازرق غامق دلالة على وجود أيون النحاس ثنائي التكافؤ في المعقد.

الأيون المراد الكشف عنه	لونه	الكاشف	لونه	الملاحظات	معادلة التفاعل
Cr^{3+}					
Mn^{2+}					
Fe^{2+}					
Fe^{3+}					
Co^{2+}					
Ni^{2+}					
Cu^{2+}					

الكشف عن الايونات السالبة والموجبة المرافقة:

١- الكشف عن أيون البوتاسيوم:

تضاف ٣ قطرات من كاشف كوبلتي نايتريت الصوديوم الى ١ مل من النموذج، تكون راسب اصفر يدل على وجود أيون البوتاسيوم

٢- الكشف عن أيون الامونيوم:

تضاف قطرات من قاعدة قوية الى المحلول الحاوي على ايونات الامونيوم ثم يسخن المحلول للسماح بتحرر غاز الامونيا. ويكشف عنه باستخدام ورقة دوار الشمس.

٣- الكشف عن الكاربونات:

تؤدي اضافة حامض الهيدروكلوريك المخفف الى تجزؤ الكاربونات وفوران محلولها نتيجة تصاعد غاز ثاني اوكسيد الكاربون.

٤- الكشف عن الكبريتات والبيكبريتات:

يتكون راسب ابيض غير قابل للذوبان في الحوامض القوية عند اضافة أيونات الباريوم Ba^{2+} مع التسخين الى محلول يحتوي على أيونات الكبريتات، اما عند وجود البيكبريتات فيتكون محلول ضبابي.

٥- الكشف عن النترات:

تضاف قطرات من المحلول المراد فحصه وقطرة من حامض الكبريتيك المركز الى بلورات قليلة من كبريتات الحديدوز، تكون حلقة بنية يدل على وجود ايون النترات.

٦ الكشف عن الهاليدات:

يتم الكشف عن الهاليدات باضافة قطرات من محلول نترات الفضة الى ١ مل من النموذج المحمض بحامض النتريك المخفف(لمنع ترسب املاح الفضة مثل الفوسفات او الكاربونات)، ظهور راسب ابيض يدل على وجود أيون الكلوريد، بينما يدل ظهور راسب اصفر على وجود أيون البروميد ، ويظهر راسب بني عند وجود أيون الايوديد، ويصبح الراسب كثيف عند التسخين.

٧- الكشف عن الاوكزاليك:

يتكون حامض الاوكزاليك عند اضافة حامض الكبريتيك للنموذج، وهذا بدوره يختزل البرمنكنات الى ايون المنغنيز الثنائي وبوجود تركيز عالي من ايون الهيدروجين، ونتيجة لهذا الاختزال يتغير لون المحلول الارجواني الى عديم اللون.

٨- الكشف عن الكرومات:

يكشف عن الاوكسجين كليكاند مع الكروم على شكل كرومات حيث يتكون راسب اصفر من كرومات الباريوم يذوب في حامض الهيدروكلوريك المخفف عند اضافة قطرات من محلول كلوريد الباريوم للنموذج.

٩- الكشف عن الثايوسيانات:

يدل تكون محلول احمر دموي عند اضافة قطرات من نترات الحديديك الحامضية الى النموذج على وجود أيون الثايوسيانات.

الأيون المطلوب الكشف عنه	الكاشف	الملاحظات	المعادلة الكيميائية

الايزومرات الترابطية Linkage Isomerism

النظرية:

تعتبر الايزومرات الترابطية من الأنواع المهمة للايزومرات، وذات أهميته تزداد في الكيمياء اللاعضوية، يتعامل هذا النوع مع ليكاندات لها القدرة على التآصر من خلال نوع واحد من الذرات المانحة لإحدى الحالات، ولكنها ترتبط من خلال ذرة مختلفة في معقد آخر.

لقد هيأ كل من جورجنسن وفيرنر المثال الأول لهذا النوع من الايزومرات وتتلخص طريقة التحضير كالآتي:

$$[Co(NH_3)_5Cl]Cl_2 \xrightarrow{NH_4OH} HCl \longrightarrow NaNO_2 \longrightarrow Sol_n A$$

$Sol_n A \longrightarrow$ تبريد $\longrightarrow [(NH_3)_5CoONO]Cl_2$ أحمر

$Sol_n A \xrightarrow{\text{حامض}}$ Conc. HCl $\xrightarrow{\text{تسخين}} [(NH_3)_5CoNO_2]Cl_2$ أصفر

وقد اوضح كل من جورجنسن وفيرنر إن الاختلاف ينحصر في طريقة ارتباط مجموعة (NO_2) بذرة الكوبلت، ويعزى الى البنية المرتبطة من خلال ذرة النيتروجين (نيترو) اللون الأصفر للمعقد بينما يعزى اللون الاحمر للمعقد الى البنية المرتبطة من خلال ذرة الأوكسجين (نيتريتو).

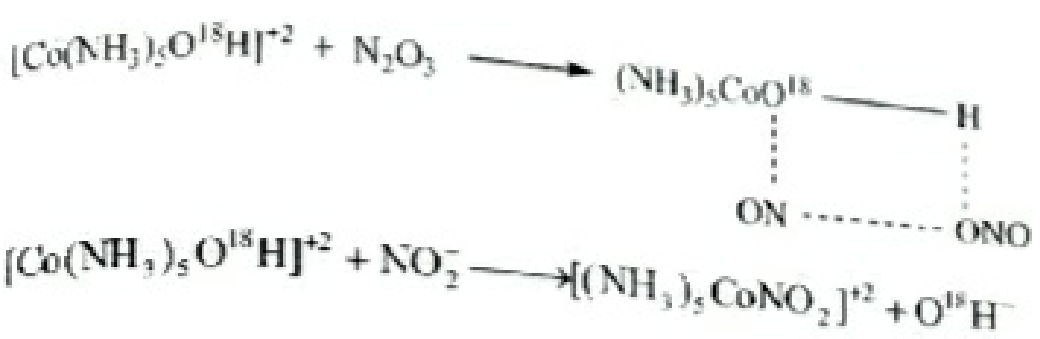
أجريت دراسات واسعة على هذا النظام، منها دراسة أوضحت أن الشكل الأحمر من المعقد أقل استقراراً من الشكل الأصفر، ويتحول ببطء إلى الشكل الأخير عند تركه لفترة من الزمن، أو يتحول بسرعة عند تسخينه أو إضافة محلول من حامض الهيدروكلوريك إليه وقد أوضح بيوتي Piutti أن أطياف امتصاص الشكلين متشابهة ولا يوجد بينها أي اختلاف ولكن ذلك رفض من قبل شيبتا Shibata الذي أوضح أن هذه الأطياف مختلفة تماماً عن بعضها. وقد تبين لباحثين آخرين تشابه نتائج حيود الأشعة السينية لمسحوق من التركيبين، حيث افترض ظهور اللون الأحمر المعقد النيتريتو المقترح بسبب وجود المواد الأولية غير المتفاعلة وبصورة خاصة $[Co(NH_3)_5Cl]Cl_2$ في الناتج.

أجريت تجارب أخرى لقياس سرعة التحول من الشكل الأحمر إلى الشكل الأصفر واتضح أن التفاعل من الرتبة الأولى First Order حيث تكون مثل هذه النتيجة متوقعة إذ تمثل التفاعل بإعادة الترتيب الجزيئي الداخلي من ناحية أخرى إذا كان المعقد الأحمر مادة أولية غير متفاعلة، تكون بشكل $[(NH_3)_5CoCl]Cl.NO_3$ فالمتوقع ان يكون التفاعل من الدرجة الثانية.

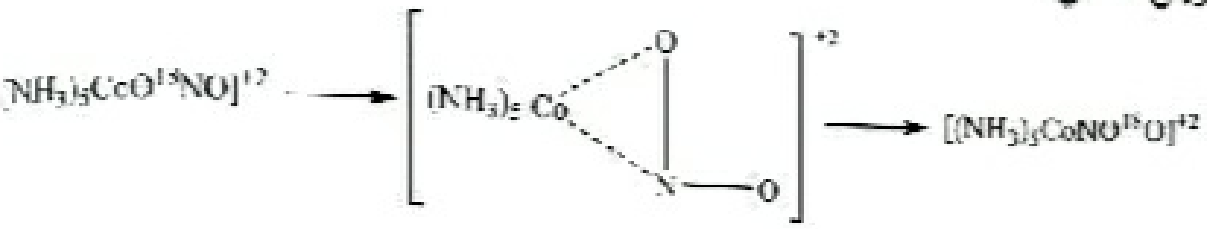
$$[Co(NH_3)_5Cl]^{+2} + NO_2^- \rightarrow [(NH_3)_5CoNO_2]^{+2} + Cl$$

$$\frac{-d[Co(NH_3)_5Cl]}{dt} = K[Co(NH_3)_5Cl]^{+2}[NO_2^-]$$

يعزى تكون معقد النيتريتو بدون حدوث انكسار آصرة فلز أوكسجين (Co-O) إذا استعمل نظير الأوكسجين (O^{18}) في المادة الأولية $[Co(NH_3)_5OH]^{+2}$ ووجد أن جميع ذرات (O^{18}) تبقى في المعقد وعلى هذا الأساس يفضل التفاعل الآتي:



يعمل التسخين على إعادة ترتيب معقد النيتريتو الذي يحتوي على (O^{18}) إلا أنه لا يحدث أي فقدان بذرات الأوكسجين (O^{18}) في حالة وجود زيادة من أيون النتريت مما يثبت فرضية كون التفاعل من الرتبة الأولى لإعادة الترتيب الجزيئي الداخلي.



وأخيراً يمكن إزاحة ذرة الأوكسجين (O^{18}) بواسطة النطاق الماني القاعدي لايزومر النيترو.

$$[(NH_3)_5CoNOO^{18}]^{+2} + OH^- \rightarrow [(NH_3)_5CoOH]^{+2} + O^{18}NO^-$$

حيث تتفق هذه التجارب مع الفرضية الأصلية لجورجنسن وفيرنر.

اسم التجربة: تحضير معقد كلورو خماسي الأمين كوبلت (III)، $[Co(NH_3)_5Cl]Cl_2$

المواد الكيميائية:

- كلوريد الكوبلت المائي $CoCl_2.6H_2O$
- بيروكسيد الهيدروجين H_2O_2 (30%)
- كلوريد الأمونيوم NH_4Cl
- حامض الهيدروكلوريك المركز HCl
- الأمونيا المركزة NH_4OH

طريقة العمل:

١- أضف 5 غم من كلوريد الأمونيوم الى 30 سم^3 من الأمونيا المركزة مع المزج المستمر في وعاء مناسب للتفاعل.

٢- اثناء المزج اضف 10 غم من كلوريد الكوبلت المائي على دفعات صغيرة.

٣- اضف ببطء (تفاعل باعث للحرارة) مع التحريك المستمر 8 سم^3 من (30%) بيروكسيد الهيدروجين الى الناتج البني المتكون. اذا حصل فوران شديد اوقف الاضافة بشكل وقتي.

٤- بعد انتهاء الفوران اضف 30 سم^3 من حامض الهيدروكلوريك المركز وعلى دفعات صغيرة (2 سم^3) في كل دفعة

٥- سخن مزيج التفاعل الى درجة حرارة 55-65 درجة مئوية لمدة 15 دقيقة للسماح باستبدال لجزيئات الماء في المعقد المائي للكوبلت.

٦- أضف 25 سم^3 من الماء المقطر إلى المحلول. برد الى درجة حرارة الغرفة رشح المحلول واغسل الراسب 3 مرات بالماء المقطر البارد للتخلص من معقد الاكواكوبلت غير المتفاعل ومرتين بكمية قليلة من الكحول البارد واتركه ليجف الى المختبر التالي.

اسم التجربة: تحضير معقد النيتريتو خماسي الأمين كوبلت(III) $[Co(NH_3)_5ONO]^{+2}$

المواد الكيميائية:

- معقد الكلورو خماسي الأمين كوبلت(III) $[Co(NH_3)_5Cl]Cl_2$
- الأمونيا (الوزن النوعي =٠,٨٨٠) NH_3
- حامض الهيدروكلوريك 2M ، 6M
- نتريت الصوديوم $NaNO_2$
- كحول الإثيل C_2H_5OH

طريقة العمل:

١- أذب مع الرج والتسخين 2غم من معقد الكلورو خماسي الأمين كوبلت(III) في مزيج ساخن من 3.2 سم^3 من محلول الامونيا المركزة و30 سم^3 ماء مقطر.

٢- في حالة تكون راسب بني غامق او اسود من اوكسيد الكوبلت رشح للتخلص عنه.

٢- برد الراشح الرائق و اضف قطرات من 2M مولاري حمض الهيدروكلوريك إلى حتى تعادل المحلول.

٣- اضف 2 غم من نتريت الصوديوم وسخن المحلول الناتج تسخيناً هادئاً حتى يذوب الراسب الأحمر المتكون في المحلول.

٤- برد المحلول، و اضف بعناية 2 سم^3 من حمض الهيدروكلوريك 6M مع التحريك المستمر.

٥- برد المحلول الناتج في الثلج لمدة ساعة ورشح الراسب الاحمر الوردي واغسله بكمية قليلة من الماء المقطر البارد ثم بالكحول واتركه يجف في الهواء.

اسم التجربة: تحضير معقد النيترو خماسي الأمين كوبلت(III) $[Co(NH_3)_5(NO_2)]^{+2}$

المواد الكيميائية:

- معقد الكلورو خماسي الأمين كوبلت(III).
- أمونيا 2M.
- حامض الهيدروكلوريك 4M.
- نتريت الصوديوم $NaNO_2$.
- كحول الإثيل C_2H_5OH.

طريقة العمل:

١- أذب 1.5 غم من معقد الكلورو خماسي الأمين كوبلت(III) في 20 سم^3 من 2M أمونيا وسخن على الحمام المائي حتى يذوب المعقد.

٢- برد المحلول وحمضه باستعمال 4M حامض الهيدروكلوريك إلى pH=4

٣- أضف 2 غم من نتريت الصوديوم وسخن المحلول الناتج تسخيناً هادئاً حتى يذوب الراسب الأحمر المتكون في المحلول.

٤- برد المحلول، وأضف بعناية 20 سم^3 من حامض الهيدروكلوريك المركز مع التحريك المستمر.

٥- برد المحلول الناتج في الثلج ورشح البلورات الصفراء البنية واغسلها بكمية قليلة من الكحول.

تحضير المعقد بطريقة اخرى:

يمكن تحضر معقد النيترو خماسي الأمين كوبلت(III) ابتداءا من معقد النيتريتو خماسي الأمين كوبلت(III) الذي يكون غير مستقر يمكن تحويله بسهونه الى معقد النيترو المستقر بسهونة وكالاتي:

١- اضف قطرات قليلة من محلول الامونيا الى ١٠ مل ماء مقطر مسخن الى درجة الغليان

٢- اضف ١ غرام من معقد النيتريتو خماسي الأمين كوبلت(III) ، برد المحلول واضف ١٠ مل من حامض الهيدروكلوريك المركز ، اجمع بلورات المعقد الناتج بالترشيح بعد تبريد المحلول في الثلج.

٣- اغسل الراسب بالكحول وجففه في الهواء.

قياس الأشعة تحت الحمراء:

١- قم بقياس طيف الأشعة تحت الحمراء لمعقدات الكلورو والنيترو والنيتريتو لملاح محضرة حديثاً (معقد النيتريتو).

٢- فسر أطياف امتصاص الأشعة تحت الحمراء لهذه المعقدات وشخص حزم امتصاص مجموعة النيترو والنيتريتو.

أسئلة وتمارين:

س١: حضر محلول ذو تركيز 2M أمونيا في قنينة حجمية سعة 100سم٣.

س٢: حضر محلول ذو تركيز 4M حامض الهيدروكلوريك في قنينة حجمية سعة 100 سم٣.

س٣: ما هو العدد التأكسدي للكوبلت في معقدات النيترو والنيتريتو؟ وما هو رمز الحالة له.

س٤: ما سبب ظهور اللون الأصفر لمعقد النيترو، واللون الأحمر لمعقد النيتريتو؟

س٥: ارسم الشكل الهندسي لكل من المعقدات التالية:

أ- معقد النيترو. ب- معقد الكلورو.

جـ- معقد النيتريتو. د- المعقد المائي.

س٦: سخن كل من معقد النيترو ومعقد النيتريتو في درجة حرارة ١٥٠°م لمدة ساعتين:

أ- ما هي التغيرات التي تطرأ على كل منهما؟

ب- أي المعقدين أكثر استقراراً؟

جـ- هل هناك تغيير في طيف امتصاص الأشعة تحت الحمراء؟ وضح ذلك.

س٧: في تحضير معقد الكلورو خماسي الأمين كوبلت(III). وضح النقاط التالية:

أ- استعمال بيروكسيد الهيدروجين.

ب- أكمل ووازن التفاعلات التالية:

$$CoCl_2 + NH_4Cl + 2NH_3 + H_2O_2 \rightarrow$$

$$[Co(NH_3)_5(H_2O)]Cl_3 + HCl \rightarrow$$

س٩: أعط أمثلة لايزومرات ترابطية تحتوي على ليكاندات غير مجموعة النترايت السالبة.

س١٠: تعتبر عملية تحول معقد النيتريتو إلى معقد النيترو، إعادة ترتيب جزيئي داخلي للمعقد. وضح ذلك.

س١١: ارسم كل الايزومرات المحتملة للأيون المعقد $[Co(NH_3)_4(NO_2)_2]$.